



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES BENI
MELLAL



Centre d'études doctorales « Science et Techniques »
Formation doctorale « Ressources Naturelles, Environnement et santé »

THESE

Présentée par

Hamza OURRADI

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat National

Spécialité : Biologie

Option : Biochimie-bioénergie

**Valorisation innovante alimentaire, cosmétique et énergétique des noyaux
de dattes (*Phoenix dactylifera* L.) Marocaines dans un contexte
d'économie circulaire**

Soutenue le 14 Juillet 2022 devant la commission d'examen :

Pr Aziz HASSIB	Faculté des Sciences et Techniques, USMS, Béni Mellal	Président
Pr Aaziz OUATMANE	Faculté des Sciences et Techniques, USMS, Béni Mellal	Rapporteur
Pr Hind MOUHANNI	Faculté Polydisciplinaire, UIZ, Taroudant	Rapporteur
Pr Mostafa ELLOUALI	Faculté des Sciences et Techniques, USMS, Béni Mellal	Rapporteur
Pr Issam FORSAL	Ecole Supérieure de technologie USMS, Béni Mellal	Examineur
Pr Hafida HANINE	Faculté des Sciences et Techniques, USMS, Béni Mellal	Directeur de thèse
Pr. Said ENNAHLI	Ecole Nationale d'Agriculture Meknès (ENAM)	Co-directeur de thèse
Pr. Hassan ELBARI	Faculté des Sciences, UIT, Kénitra (FSK)	Co-Encadrant de thèse

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçoit à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit.

Honneur mon défunt oncle

Ssi OURRADI Ahmed, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie, de bonheur et persévérance celui qui s'est toujours veillé à ma réussite, que dieu te garde dans son vaste paradis, à toi mon oncle.

Mon frère Soufiane OURRADI

Mon jumeau, en témoignage de ma reconnaissance envers le soutien, les sacrifices et les efforts qu'il a fait pour ma réussite.

Mes cousins et cousines

Qui n'ont cessé d'être pour moi un exemple de persévérance, de courage et de générosité. Je me permets aujourd'hui de vous présenter ma grande reconnaissance.

Toutes Ma famille

Mes amis

Mes encadrants

Tous ceux ou celles qui me sont chers

Tous mes enseignants tout au long de mes études

Tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail

Remerciement

Je tiens à remercier en premier lieu ALLAH, le Tout Puissant de m'avoir donné courage et santé pour achever ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame Hafida HANINE, qui m'a permis de relever le défi du Doctorat en achevant ce travail dans de bonnes conditions, fut ma directrice de thèse qui a fort aimablement accepté de diriger mon travail. Ses conseils, sa gentillesse et ses grandes connaissances scientifiques m'ont aidé à réaliser ce travail.

Ce travail de recherche a été effectué au sein de laboratoire Génie industriel et ingénierie des surface, équipe bioprocédés et bio-interfaces de la faculté des sciences et techniques (F.S.T) Béni Mellal (Maroc) et au laboratoire des systèmes Electroniques, du Traitement de l'Information, de la Mécanique et de l'Energétique, équipe des Energie Renouvelables et Matériaux de la Faculté des Sciences (F.S) Kénitra (Maroc). A cet effet, je remercie Monsieur **Hassan LATRACHE**, responsable de l'équipe Bioprocédés et Bio-interfaces et Monsieur **Hassan ELBARI** responsable de l'équipe énergies renouvelables et matériaux de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires et pour la confiance qu'ils m'ont accordés.

J'adresse mes sincères remerciements à mes co-directeurs de thèse Monsieur **Saïd ENNAHLI**, Enseignant-Chercheur au Département d'Arboriculture-Viticulture à l'Ecole Nationale d'Agriculture de Meknès (ENA) Meknès et Monsieur **Hassan ELBARI**, Enseignant-Chercheur au Département physique à la Faculté des Sciences (FS) Kénitra. Pour leur encadrement, leur disponibilité, ses conseils et ses directives qu'ils m'ont prodigués tout au long de mon travail.

J'exprime un grand merci à Monsieur **Abderraouf ELANTARI** de l'INRA de Marrakech, pour l'effort fourni pour analyser les huiles, ainsi mes vifs remerciements aillent à monsieur **Manuel VIUDA MARTOS** et madame **Francisca HERNADEZ** de l'université Miguel Hernández pour l'effort fourni pour faire les profils en composés phénoliques.

Mes chaleureux remerciements vont à mon père **Mohamed OURRADI** qui m'a fait profiter de sa longue expérience en matière de conception et maintenance des équipements. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance pour les services déployés

Une mention particulière pour **Hajar RIZKI** et **Halima LAMANI**, pour ses encouragements et son soutien moral.

Une pensée particulière va à ma mère « **Aicha JAMHARI** » et Mon père « **Mohamed OURRADI** ». Je serai toujours reconnaissante pour votre soutien, amour et encouragements tout au long de mon cursus ainsi que lors de la réalisation de cette thèse.

Mes pensées aussi vont à **Soufiane OURRADI**, **Ghizlane NEJJAR** et mes cousins pour leurs amour et soutien.

Je tiens à remercier chaque personne de ma famille qui m'a aidé de prêt ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, mes remerciements vont aussi à tous les enseignants et les administrateurs de la FST de Béni Mellal qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Fiche représentative de la thèse

Nom et prénom de l'auteur : Hamza OURRADI

Intitulé de la thèse : La valorisation alimentaire et non-alimentaires des noyaux de dattes

Directeur de thèse : Hafida HANINE, Professeur de l'enseignement supérieur

Co-encadrants: Hassan ELBARI, Said ENNAHLI

Formation doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et Santé

Directeur CED : Pr Said MELLIANI

Responsable de formation : Pr. Abdelmajid ZYAD

Institution : Faculté des science et technique, Béni Mellal

Laboratoire :

Période de réalisation des travaux :

Les travaux de thèse ont été réalisés dans :

- Laboratoire Génie Industriel et Ingénierie des Surfaces : Equipe Bioprocédés et Bio-Interface. Faculté des Science et Technique Béni Mellal (FSTBM).
- Laboratoire : Des Systèmes Electroniques, du Traitement de l'Information, de la Mécanique et de l'Energétique : Equipe Energie Renouvelables et Matériaux. Faculté des Sciences Kénitra (FSK).

Publications et communications

ARTICLES

○ Articles publiés

- **Hamza Ourradi, Said Ennahli, Manuel Viuda Martos, Francisca Hernadez, Chiara Dilorenzo, Lahcen Hssaini, Abderraouf Elantari and Hafida Hanine. (2021).** Proximate composition of polyphenolic, phytochemical, antioxidant activity content, and lipid profiles of date palm seeds oils (*Phoenix dactylifera* L.). *J. Sci. Food Agric.* 6: 1-10. <https://doi.org/10.1016/J.JAFR.2021.100217>.

- **Hamza OURRADI, Said ENNAHLI, Lahcen HSSAINI, Manuel VIUDA MARTOS, Francisca HERNADEZ and Hafida HANINE.(2022).** Date seeds (*Phoenix dactylifera*. L.) in Morocco: Phenolic profiling and *in vitro* antioxidant potency..*Trop. J. Nat. Prod. Res.* 6(4): 563-571. <https://doi.org/10.26538/tjnpr/v6i4.17>

- **Hamza OURRADI, Nabila LAHBOUBI, Sanae HABCHI, Hafida HANINE and Hassan EL BARI.** Methane production from date seed cake (*Phoenix dactylifera* L.) using mesophilic fed-batch anaerobic digestion. *Clean was. Syst. J.* 2 : 100009. <https://doi.org/10.1016/j.clwas.2022.100009>.

- **Boubekraoui, H., Forsal, I., Ourradi, H., Elkhotfi, Y., & Hanin, H. (2020).** Effect of dates extracts as environmentally friendly corrosion inhibitor for carbon steel in 1M HCL solution. *Anal. Bioanal. Electrochem.* 12(6): 828-840.

COMMUNICATIONS

○ Orales

- **Hamza OURRADI, Said ENNAHLI and Hafida HANINE (2020).** Phytochemical screening, biochemical characterization, antioxidant propriety, and antimicrobial activity of four date seed (*Phoenix dactylifera* L.) extracts au 3^{eme} congrès international Biotech 2020 à FES.

- **Hamza OURRADI, Said ENNAHLI and Hafida HANINE (2021).** Date seeds (*Phoenix dactylifera* L.) an excellent source of antibacterial and antifungal molecules. *International congress SUSTAINABLE AGRICULTURE: TOOLS AND INNOVATION "AGRINOV"* Faculty of sciences and Technics-USMS, Béni Mellal

○ **Affichées**

- **Hamza OURRADI, Said ENNAHLI, Ossama KODAD, Hajar RIZKI, Hanane ESSALHI et Hafida HANINE (2018).** Caractérisation biochimique de quatre variétés des dattes Marocaines. *Journées Pratiques Francophones de Sciences Analytiques (JPFSA2018)*.

- **Hamza OURRADI, Said ENNAHLI, Ossama KODAD, Hajar RIZKI, Hanane ESSALHI and Hafida HANINE (2019).** Effet of irradiation on the biochemical quality and microbial load of powdred dates. *Colloque international sur la recherche agroalimentaire (CIAGRO2019)*.

- **Hamza OURRADI, Said ENNAHLI and Hafida HANINE (2019).** Biochemical characterization and antioxidant activity of four date seed varieties (*Phoenix dactylifera L.*) from southern Morocco, *Congrè international santé humaine et ressources oasiennes (SHRNO 2019, FST ERRACHIDIA)*.

- **Hamza OURRADI, Hajar RIZKI, Mourad ELGOULLI, Said ENNAHLI and Hafida HANINE (2019).** Antifungal activity of date seed oils (*Phoenix dactylifera L*) against the fungus *Fusarium oxysporum*, *Congrès international de l'association marocaine de microbiologie (BIOMIODS2019)*

Résumé

Actuellement, les co-produits lignocellulosiques ont acquis un intérêt croissant en raison de leur richesse en composés fonctionnelles et bioactives avec une valeur nutritionnelle élevée. Les noyaux de dattes (*Phoenix dactylifera* L) sont l'un des co-produits lignocelluloses précieux résultant de la consommation directe ou après transformation technologique et biotechnologique de la pulpe en produisant la confiture, le jus, la pâte et le sirop. Cette biomasse est largement disponible au Maroc car il est l'un des pays producteurs des dattes malgré ça leur exploitation et valorisation reste très limitée. C'est dans ce cadre que s'inscrit la présente étude avec trois principaux objectifs dont le premier est l'élaboration d'une fiche technique des sous-produits des noyaux de dattes (poudre et huile) à travers une caractérisation physicochimique et biochimique. Les résultats obtenus montrent que la poudre est une source importante en fibres alimentaires, en minéraux (potassium, magnésium et calcium) et en composés polyphénols. L'huile extraite des noyaux de dattes a montré des potentialités physicochimiques importantes et une richesse en molécules bioactives dont les polyphénols, les flavonoïdes et les caroténoïdes. La composition en acide gras déterminée par CPG montre la prédominance des acides gras saturés et mono-insaturés. De plus, le profil en composés phénoliques par HPLC-DAD pour les deux fractions mentionne l'identification quantitative de l'acide *p*-coumarique, l'acide protocatéchique, la rutine, l'acide caféique, la quercétine, l'acide gallique, le kaempferol, l'acide chlorogénique et l'acide vanillique pour la poudre et l'hydroxytyrosol, l'acide protocatéchique, le tyrosol, l'acide gallique, l'acide caféique, l'oleuropéine pour l'huile.

Le deuxième objectif, il a visé l'étude des activités biologiques pour la mise en évidence des potentialités pharmaceutiques et médicinales de la poudre et de l'huile. Les résultats ont montré l'aptitude des extraits de la poudre et de l'huile à neutraliser les radicaux libres selon plusieurs mécanismes d'action. De plus, les tests de pouvoir antimicrobien ont montré l'efficacité des extraits de la poudre à inhiber la croissance des bactéries (*E. coli*, *C. freundii*, *Salmonella sp*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *B. subtilis*, *E. faecalis*) et des champignons (*Botrytis cinerea* et *Fusarium oxysporum*) pathogènes en raison de leur richesse en composés phénoliques notamment l'acide vanillique, l'acide caféique, l'acide férulique et l'acide gallique. Toutefois, l'absence des effets cytotoxiques des extraits, augmente d'avantage la valeur et l'intérêt à exploiter ceux-ci dans le domaine biomédical et pharmaceutique.

Quant au troisième objectif, il s'agit d'une exploitation des tourteaux des noyaux de dattes pour la production du bio-méthane par digestion anaérobie et assurer en conséquence une valorisation globale de ce coproduit moyennant la digestion anaérobie en mode fed-batch. Les résultats de suivi des paramètres physicochimiques à savoir le pH, l'alcalinité et les acides gras volatiles (AGV) ont montré une excellente stabilité du processus avec un coefficient de rendement de 173,01Nml /g SV et une biodégradabilité de 36%. Les résultats obtenus à partir des modèles cinétiques ont montré que le modèle Transference modifié est le plus approprié qui permet de prédire la production expérimentale du méthane à partir des tourteaux des noyaux de dattes.

Mots clés : Noyaux de dattes, (*Phoenix dactylifera* L), composés nutritionnels, composés phénoliques, activités biologiques, cytotoxicité, biométhane.

Abstract

Currently, interest in lignocellulosic co-products is rising as a result of their richness in bioactive and functional compounds with high nutritional value. Date seeds (*Phoenix dactylifera* L.) are one of the valuable lignocellulose co-products, which are derived from either direct consumption or after undergoing technological and biotechnological transformation of pulp to make jam, juice, pate, and syrup.

Morocco is among the top producers of date seed biomass, because it is considered one of the producing countries of dates. However, date seeds valorization is still very limited. Therefore, our study aimed at physicochemical and biochemical characterization of the by-products of date seeds (oil and powder). Results indicate that the powder is a considerable source of minerals (potassium, magnesium, and calcium), polyphenol compounds, and dietary fibers. Date seeds oil exhibited higher amounts of bioactive molecules like polyphenols, flavonoids, and carotenoids. Saturated and monounsaturated fatty acids were the most dominant fatty acids when profiled via gas chromatography. In addition, the phenolic compounds profile performed by HPLC-DAD for both fractions allowed us the quantitative identification of *p*-coumaric acid, protocatechic acid, rutin, caffeic acid, quercetin, gallic acid, kaempferol, chlorogenic acid, and vanillic acid for the powder and hydroxytyrosol, protocatechic acid, tyrosol, gallic acid, caffeic acid, oleuropein for the oil.

The second objective aimed to investigate biological processes in order to highlight the powder and oil's medicinal and pharmaceutical potentials. According to a number of mechanisms of action, the results demonstrated the ability of the powder and oil extracts to neutralize free radicals. Additionally, due to their abundance in phenolic compounds like vanillic acid, caffeic acid, ferulic acid, and gallic acid, antimicrobial potency tests demonstrated the effectiveness of the powder extracts in inhibition of key pathogenic bacteria (*E. coli*, *C. freundii*, *Salmonella sp.*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *B. subtilis*, and *E. faecalis*) and fungi (*Botrytis cinerea* and *Fusarium oxysporum*). The value and interest in using the extracts in the biomedical and pharmaceutical fields are raised by the fact that they do not exhibit any cytotoxic effects.

The third objective was to use the date seeds cake to produce bio-methane through anaerobic digestion and, as a result, to ensure that this co-product can be well valorized. The results of the physicochemical parameters monitoring such as pH, alkalinity and volatile fatty acids (VFA) showed excellent process stability with a yield coefficient of 173.01Nml /g SV and a biodegradability of 36%.

According to the kinetic model the results showed that the modified Transference model is the most accurate to predict the experimental methane production from date seeds cake.

Keywords: Date seeds, (*Phoenix dactylifera* L), nutritional compounds, phenolic compounds, biological activity, cytotoxicity, biomet

الملخص

في الوقت الحالي اكتسبت المخلفات الينوسيليلوزية إهتماما متزايدا بفضل غناها بالمركبات الوظيفية و الحيوية و كذا قيمتها الغذائية العالية و من بين هذه المخلفات الينوسيليلوزية نجد نواة الثمر (فينيكس/داكتيليفيرا ل) الناتجة عن الاستهلاك المباشر أو الغير مباشر لللب عن طريق التحويل التكنولوجي و البيوتكنولوجي لللب لإنتاج المشقات كالمربي , العصير , المعجنات , و الشراب . هذه الكتلة الحيوية متاحة على نطاق واسع في المغرب لأنه من بين البلدان المتجة للثمر لكن يبقى استغلالها و تثمينا محدودا جدا . في هذا السياق فإن هذه الدراسة تشمل ثلاث محاور رئيسة أولها يهدف لتوصيف فزيائي و كيميائي و بيوكيميائي شامل للمسحوق و الزيت لثمانية أنواع من نواة الثمر المغربية من أجل تطوير ورقة تقنية حول المكونات الرئيسية لهذه الكتلة الحيوية , من خلال النتائج المحصل عليها تبين أن مسحوق نواة الثمر مصدر ممتاز للألياف الغذائية و المعادن (الكالسيوم و البوتاسيوم و المغنيزيوم) و البوليفينول.

وقد مكنت الدراسة التي أجريه على الزيت المستخلصة من مسحوق نواة الثمر من استنتاج مميزاته الفيزيوكيميائية و البيوكيميائية و ثرائه بالجزئيات الحيوية من قبيل البوليفينول و الفلافونويد و الكاروتينويد أيضا الأحماض الدهنية التي تم توصيفها عن طريق كروماتوغرافيا بالمرحلة الغازية و التي بينت غلبة الأحماض الدهنية المشبعة و الاحادية الغير مشبعة .

توصيف الجزئيات الفينولية عن طريق كروماتوغرافيا السائلة عالية الاداء خلصت الى هيمنة حمض الكوماريك و حمض البروتوكاتيشيك و الروتين و حمض الكافيبك و حمض الكالك و الكمابيرول و حمض الكلوروجينيك و حمض الفانيليك في المسحوق من جهة أخرى تبين هيمنت كل من الهيدروكسيستيروزول و حمض البروتوكاتيشيك و التيروزول على مستوى زيت نواة الثمر .

يهدف المحور الثاني من هذه الدراسة الذي أنجز على النشاط البيولوجي لإظهار المميزات الصيدلانية و الغذائية للمسحوق و الزيت عن طريق نجاعة مستخلصات الزيت ضد الاجهاد التأكسدي بواسطة عدم ميكانيزمات بإضافة الى ذلك بينت نتائج النشاط البيولوجي ضد البكتيريات و الفطلايات السامة عن فعالية المستخلصات في منع نموها و تكاثرها بفضل غناها بالمركبات المضادة للجراثيم و من بين أهمها حمض الفانيليك و حمض الكافيبك و حمض الفيليريك و حمض الكالك , غياب اثر السمية الخلوية لهذه المستخلصات يرفع من قيمة توظيفها في عدة منتجات طبية و صيدلانية و تجميلية .

يهدف المحور الثالث في استغلال مخلفات عملية استخراج الزيت في انتاج الطاقة المتجددة عن طريق الهضم اللاهوائي كحل بديل يرفع من درجة استغلال هذه الكتلة الحيوية بينت النتائج نجاعة الهضم اللاهوائي في انتاج الطاقة المتجددة بمعامل مردود مهم و تحلل بيولوجي 36 بالمئة من جهة أخرى بين التتبع حركية الانتاج التجريبي للبيوميتان على ملائمة نموذج (Transference modifié) مع النتائج التجريبية لإنتاج الميتان من مخلفات استخراج زيت نواة الثمر .

الكلمات المفتاحية : نواة الثمر (فينيكس/داكتيليفيرا ل)، مركبات غذائية، مكونات البوليفينول، النشاط البيولوجي، السمية الخلوية، البيوميتان.

Liste des abréviations

Abs	: Absorbance
ABTS	: Acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique)
ACP	: Analyse en composé principale
AGIS	: Acides gras insaturés
AGMIS	: Acides gras monoinsaturés
AGPIS	: Acides gras polyinsaturés
AGS	: Acides gras saturés
AGV	: Acides gras volatils
Alc	: Alcalinité
ANOVA	: Analyse de la variance
BHT	: Butylhydroxytoluène
Bj	: Boufgous
BK	: Bouslikhane
BMH	: Bouillon Muller Hinton
Bs	: Bousthami
C/N	: Carbone/azote
CLSI	: Clinical and Laboratory Standards Institute
CMI	: Concentration minimal inhibitrice
COI	: Conseil oléicole international
CPG	: Chromatographie phase gazeuse
CSTR	: Continuous stirred-tank reactor continuous stirred
DA	: Digestion anaérobie
DMSO	: Diméthyle sulfoxyde
DPPH	: 2,2-diphényl 1-picrylhydrazyle
EAA	: Equivalent acide ascorbique
EAG	: Equivalent acide gallique
EAT	: Equivalent acide tannique
EIA	: Energy Information Administration
E-Q-3G	: Equivalent Quercetin-3-Glucoside
ER	: Equivalent rutine

ERO	: Espèces réactives d'oxygène
FAOSTAT	: Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database
FRAP	: Ferric Reducing Antioxidant Power
HPLC-DAD	: High-Performance Liquid Chromatography- Diode Array Detector
IA	: Indice d'acidité
IC ₅₀	: Concentration qui inhibe 50% des radicaux libres
ICP	: Inductively Coupled Plasma
II	: Indice iode
IP	: Indice de peroxyde
IS	: Indice de saponification
Kha	: Khalt a
Khz	: Khalt z
La	: Lassian
MAPM	: Ministère de l'Agriculture et de la Pêche Maritime
Méq	: Milliéquivalent
Mj	: Majhoul
MS	: Matière sèche
NmL	: Normale millilitre
NTK	: Azote Total Kjeldahl
ONU	: Organisation des nation unies
PDA	: Potatoe-Dextro-Agar
PMV	: Plan Maroc Vert
SM	: Solides minérales
ST	: Solides totales
SV	: Solides volatiles
Td	: Tadmamt
TIR	: Temps d'Induction au test Rancimat
TIR	: Temps d'induction au test Rancimat

Liste des figures

Figure 1: Plante du palmier dattier (<i>Phoenix dactylifera</i> L.) (Munier., 1973).....	7
Figure 2: Anatomie et la morphologie de la datte et le noyaux (Munier., 1973).....	7
Figure 3: Répartition géographique (a) et les portions des surfaces cultivés par continent (b) du palmier dattier dans le monde (Hadrami et Hadrami., 2009).	8
Figure 4: Principaux producteurs mondiaux des dattes (<i>Phoenix dactylifera</i> L.) (FAOSTAT, 2019)	9
Figure 5: Evolution de la production et la superficie cultivée au Maroc (FAOSTAT, 2019). 10	
Figure 6: Huile extraite des noyaux de dattes (Abdul Afiq et al., 2013)	16
Figure 7: Structure chimique du β -carotène (Şeker Karatoprak., 2021).....	20
Figure 8: Structure chimique des tocophérols (Wang., 2008)	21
Figure 9: Classification des composés phénoliques (Gan et al., 2018).	23
Figure 10: Structure des acides hydroxy-benzoïques	25
Figure 11: Structure des acides hydroxy-cinnamiques	25
Figure 12: Structure de base des flavonoïdes	26
Figure 13: Structure de base des anthocyanes	27
Figure 14: Structure de base des flavonols.	28
Figure 15: Structure chimique des alcools phénoliques de l'huile des noyaux de dattes (Hydroxyterosol et le Tyrosol).....	30
Figure 16: Structure chimique des acides phénoliques (Acide protocatéchique, gallique et caféïque) contenus dans l'huile des noyaux de dattes	30
Figure 17: Schématisation des différentes étapes de la méthanisation et leurs produits (Gourdon, 2002).....	40
Figure 18: Efficience de la digestion anaérobie en fonction de la température.....	42
Figure 19: Présentation de la zone d'échantillonnage	46
Figure 20: Broyeur à Marteau et son schéma	47
Figure 21: Cultivars des noyaux de dattes (<i>Phoenix dactylifera</i> L), leurs poudres et leurs huiles.	48
Figure 22: Tourteau résiduel de l'extraction d'huile.....	67
Figure 23: Schéma du dispositif expérimental.....	68
Figure 24: Dispositif expérimental.....	69
Figure 25: Courbe typique de la production de méthane.....	73
Figure 26 : Taux d'humidité (%) des huit cultivars des noyaux de dattes analysés	77
Figure 27: Taux de la matière organique (%) et cendre (%) des huit cultivars des noyaux de dattes.	78
Figure 28: Teneur en protéines des huit cultivars de noyaux de dattes.	78
Figure 29: Teneur en sucres solubles totaux et réducteurs des huit cultivars de noyaux de dattes.	79
Figure 30: Teneur en matière grasse des huit cultivars de noyaux de dattes	80
Figure 31: Teneur en fibres alimentaires des huit cultivars de noyaux de dattes	81
Figure 32: Rendement d'extraction des composés phénoliques	81
Figure 33: Teneur en polyphénols totaux des huit cultivars de noyaux de dattes	82
Figure 34: Teneur en tannins condensés des huit cultivars de noyaux de dattes	83
Figure 35: Teneur en flavonoïdes totaux des huit cultivars de noyaux de dattes	84
Figure 36: Teneur en anthocyanes et flavonols dans les huit cultivars de noyaux de dattes	85

Figure 37: Chromatogramme HPLC-DAD des composés phénoliques contenus dans le cultivar Lassian	88
Figure 38: Somme de la teneur en composés phénoliques pour chaque cultivar étudié.....	89
Figure 39: Teneur en caroténoïdes dans les huit huiles issues des noyaux de dattes	92
Figure 40: Teneur en polyphénols et flavonoïdes totaux des huiles des noyaux de dattes.....	93
Figure 41: Chromatogramme des acides gras obtenus par CPG d'huile extraite du cultivar Lassian	95
Figure 42: Chromatogramme HPLC-DAD des principaux composés phénoliques présents dans l'huile extraite du cultivar Lassian.....	98
Figure 43: Somme de la teneur en composés phénoliques pour chaque huile issue des cultivars de noyaux de datte.	99
Figure 44 : AntibioGramme des extraits de noyaux de dattes	109
Figure 45: Diagramme de dispersion des composantes principales (100 % de la variance totale) pour les extraits de la poudre des noyaux de dattes en se basant sur le diamètre d'inhibition.	109
Figure 46: Activité hémolytique des extraits de noyaux de dattes à différentes concentrations (mg/ml)	118
Figure 47 : Variation du pH et alcalinité au cours du processus de digestion anaérobie	120
Figure 48: Variation du rapport AGV/Alc au cours du processus de digestion anaérobie....	122
Figure 49: Variation de la production du méthane en (NmL) en fonction de la charge ajoutée et le temps.	123
Figure 50: Variation du volume cumulé de méthane produit en fonction des charges ajoutées (g SV/L) au cours de l'expérience.....	124
Figure 51: Variation de la charge éliminée en fonction de la charge ajoutée au cours de l'expérience.	126
Figure 52: Variation de la production du biométhane expérimental et théorique en fonction du temps	128

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principaux éléments minéraux des noyaux de dattes.....	14
Tableau 2: Teneur en protéines présente dans les noyaux de dattes (Phoenix dactylifera L.)	14
Tableau 3: Teneur en sucres présente dans les noyaux de dattes (Phoenix dactylifera L.)	15
Tableau 4: Profil en acides gras contenus dans l'huile des noyaux de dattes (Phoenix dactylifera L).....	19
Tableau 5: Souches bactériennes testées.....	63
Tableau 6: Sensibilité des souches vis-à-vis aux extraits selon leur diamètre d'inhibition	64
Tableau 7: Modèles utilisés pour la modélisation de la cinétique de production du méthane et leurs formes modifiées.....	74
Tableau 8: Teneur en minéraux des huit cultivars des noyaux de dattes.....	86
Tableau 9: Teneur en composés phénoliques ($\mu\text{g/g}$) de la poudre des noyaux de dattes.	89
Tableau 10: indices de qualités des huiles des noyaux de dattes.....	90
Tableau 11: composition en acides gras (%) de l'huile des noyaux de dattes.	96
Tableau 12: Teneur en composés phénoliques ($\mu\text{g/g}$ huile) des huiles extraites des noyaux de dattes.	99
Tableau 13: Valeurs d'IC ₅₀ et les teneurs en antioxydants des extraits des noyaux de dattes	100
Tableau 14 : Valeurs d'IC ₅₀ et les teneurs en antioxydants des extraits des noyaux de dattes par la méthode FRAP.....	102
Tableau 15: Pourcentage d'inhibition de la peroxydation des lipides des extraits des noyaux de dattes par le test de blanchiment du β -carotène.	103
Tableau 16: Coefficients de corrélation en utilisant le test de Pearson entre l'activité antioxydante par les différentes méthodes (DPPH, ABTS, FRAP et β -carotène) et les composés phytochimiques (polyphénols, tannins condensés, flavonoids, acides phénoliques simple ..	104
Tableau 17: Valeurs d'IC ₅₀ et les teneurs en antioxydants des huiles des noyaux de dattes.	106
Tableau 18: Diamètres des zones d'inhibition des extraits des noyaux et l'huile sur des bactéries de référence.....	108
Tableau 19: Sensibilité des souches vis-à-vis des extraits de la poudre des noyaux des dattes et l'huile.	108
Tableau 20: Diamètres des zones d'inhibition des antibiotiques sur des souches de référence	110
Tableau 21: Concentration minimale inhibitrice en mg/ml des extraits de noyaux de dattes	111
Tableau 22: Degré de la sensibilité des souches vis-à-vis des standards.....	113
Tableau 23 : activité antifongique in vitro des extraits des noyaux de dattes après 7 jours d'incubation sur Botrytis cinerea.	115
Tableau 24 : Activité antifongique in vitro des extraits des noyaux de dattes après 7 jours d'incubation sur Fusarium oxysporum.	116
Tableau 25 : Pourcentage d'inhibition de la croissance des champignons sous l'effet des extraits de la poudre des noyaux des dattes.	116
Tableau 26: Résultats de la caractérisation physicochimique de l'inoculum et le substrat. ..	119
Tableau 27: Paramètres cinétiques des courbes de production cumulative moyenne de méthane	128

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Revue bibliographique	4
I. Palmier dattier (<i>Phoenix dactylifera</i> L.) et leurs techniques de transformation.....	5
I.1. Palmier dattier (<i>Phoenix dactylifera</i> L.).....	5
I.1.1. Historique sur le palmier dattier	5
I.1.2. Description de l'espèce.....	5
I.1.3. Distribution géographique de l'espèce	8
I.1.4. Potentiel de la production des dattes à l'échelle internationale et nationale	8
I.2. Technologie de transformation des dattes (<i>Phoenix dactylifera</i> L.).....	10
I.3. Composition chimique et nutritionnelle de la poudre et l'huile des noyaux de dattes (<i>Phoenix dactylifera</i> L.)	11
I.3.1. Poudre des noyaux de dattes (<i>Phoenix dactylifera</i> L.).....	11
I.3.2. Huile des noyaux de dattes (<i>Phoenix dactylifera</i> L.)	15
II. Composés phénoliques et activité biologiques	21
II.1. Composés phénoliques	21
II.1.1. Classification des composés phénoliques.....	22
II.1.2. Composés phénoliques de la poudre des noyaux de dattes	24
II.1.3. Composés phénoliques de l'huile des noyaux de dattes.....	29
II.2. Activités biologiques	30
II.2.1. Activité antioxydante.....	31
II.2.2. Activité antimicrobienne	35
III. Valorisation énergétique des coproduits	38
III.1. Principes généraux de la biométhanisation	39
III.3. Facteurs de contrôle de méthanisation	41
III.3.2. Inhibiteurs de la méthanisation.....	43
Chapitre II : Matériel et méthodes	45
I. Stratégie d'échantillonnage	46
II. Techniques de préparation des échantillons	46
III. Méthodes instrumentales d'analyse.....	49
III.1. Protocoles des analyses physicochimiques des sous-produits des noyaux de dattes (<i>Phoenix dactylifera</i> L.)	49
III.2. Protocoles des analyses biochimiques des sous-produits des noyaux de dattes (<i>Phoenix dactylifera</i> L.).....	52

III.3. Protocoles des analyses chromatographiques et spectroscopiques des sous-produits des noyaux de dattes (<i>Phoenix dactelifera</i> L.)	58
III.4. Protocol d'identification des activités biologiques des sous-produits des noyaux de dattes (<i>Phoenix dactelifera</i> L.)	60
III.4.1. Activité antioxydante.....	60
III.4.2. Activité antimicrobienne	62
III.4.3. Activité hémolytique (pouvoir cytotoxique)	65
IV. Procédés de valorisation bioénergétique des noyaux de dattes (Tourteaux) par méthanisation	67
IV.1. Préparation du substrat pour de méthanisation et l'origine d'inoculum.....	67
IV.2. Méthodes des analyses des paramètres de contrôle du procédé de biométhanisation..	71
IV.3. Modélisation mathématique des résultats empiriques de la biométhanisation.....	73
Chapitre III : Résultats et discussions	75
I. Caractérisation quantitative des sous-produits des noyaux de dattes (<i>Phoenix dactelifera</i> L.).....	76
I.1. Profil compositionnel de la poudre des noyaux de dattes (<i>Phoenix dactelifera</i> L.).....	76
I.1.1. Analyses physicochimiques.....	76
I.1.2. Analyses physicochimiques.....	78
I.1.3. Analyses spectroscopiques et chromatographiques.....	86
I.2. Profil compositionnel et propriétés technologique de l'huile des noyaux de dattes (<i>Phoenix dactelifera</i> L.)	90
I.2.1. Analyses physicochimiques.....	90
I.2.2. Analyses biochimiques	91
I.2.3. Analyses chromatographiques.....	93
II. Identification des activités biologiques des sous-produits des noyaux de dattes (<i>Phoenix dactelifera</i> L.).....	100
II.1. Détermination de l'activité antioxydante des extraits de la poudre des noyaux de dattes (<i>Phoenix dactelifera</i> L.)	100
II.2. Détermination de l'activité antioxydante des extraits de l'huile des noyaux de dattes (<i>Phoenix dactelifera</i> L.)	106
II.3. Détermination de l'activité antimicrobienne des extraits de la poudre et l'huile des noyaux de dattes (<i>Phoenix dactelifera</i> L.)	107
II.4. Détermination de l'activité hémolytique des extraits de la poudre et l'huile des noyaux de dattes (<i>Phoenix dactelifera</i> L.)	117
III. Valorisation bioénergétique des noyaux de dattes par méthanisation : cas des tourteaux.....	119
III.1. Caractérisation du substrat et inoculum	119

III.2. Paramètres de contrôle du procédé de biométhanisation	119
III.3. Modélisation mathématique des résultats empiriques de la biométhanisation.....	126
Conclusion générale	130
Perspectives	132
Références	133

Introduction générale

Le palmier dattier ou dattier (*Phoenix dactylifera*L) est une plante largement cultivée pour ces fruits : les dattes. La zone géographique de sa culture s'étendant de l'Afrique du Nord à l'Asie du sud-ouest (Zaid et de Wet., 2002). Dans l'agriculture oasienne mondiale cette plante est vitale à l'écosystème oasien, elle domine essentiellement les arbres fruitiers qui poussent généralement à son ombre favorisant le développement des cultures sous-jacentes qui couvrent des cultures fougères et maraichères (Gros-Balthazard et al., 2013, Elhoumaizi et al., 2002). Par conséquent, la culture du palmier dattier présente un intérêt vital pour les habitats de ces régions tant sur le plan culturel et socio-économique que sur le plan écologique (Sedra., 2015).

Au Maroc, la phoeniculteur est concentrée surtout dans la zone oasienne du sud, principalement le long des vallées du Ziz ou du Tafilalet (Errachidia) et de la vallée du Drâa (Ouarzazate, Zagora, etc.) (Hasnaoui et al. 2011; Sedra., 2015). Vu les rôles cruciaux du palmier dattier, le Maroc depuis 1986 a lancé de nombreux programmes de développement et des actions gouvernementales qui visent à structurer et améliorer le secteur phoenicole. Ces efforts ont été renforcés en 2009 par le lancement du Plan Maroc Vert (PMV) sous la tutelle du Ministère de l'Agriculture et de la Pêche Maritime (MAPM) qui a désigné cette culture comme prioritaire pour donner un nouvel élan à l'économie agricole dans les zones oasiennes (Sedra., 2015). Ce qui a abouti à une nette amélioration du secteur à travers l'augmentation de la production annuelle allant de 84 580 tonnes en 2009 à 101537 tonnes en 2019 (FAOSTAT., 2019). Une partie de cette production est commercialisée directement après triage et conditionnement surtout les variétés à grande valeur marchante telles que *Majhoul*, *Boufgous*, *Bouslikhan*, *Bousthami*, *Aziza*, *Aguellid*, *Bouskri* grâce à leurs caractéristiques nutritionnelles et organoleptiques (Hasnaoui et al., 2011; Dimo et al., 2014) tandis qu'une grande partie constituée des écarts de triage et des variétés non-identifiées dites "Khalt" (48,2% de la production nationale) (Sedra., 2015) subissent des transformations technologiques et biotechnologiques afin d'améliorer leur valeur marchante en produisant du jus, confiture, vinaigre et patte. Par conséquent un co-produit lignocellulosique constituant entre 6,10 à 14,4 % du poids de la datte (Habib et Ibrahim 2009; Herch et al 2014) est généré en grande quantité. En se basant sur la production en 2019 selon FAOSTAT, (2019) (101 537 tonnes) environ 6 194 à 14 621 tonnes de noyaux de dattes ont été générés en tenant compte de la consommation directe et après transformation. Cette énorme quantité sera par la suite jetée dans l'environnement sous forme de déchet en absence d'une stratégie pratique de valorisation.

Par ailleurs, ces coproduits ont commencé actuellement d'acquérir une importance croissante, car ils représentent des gisements inépuisables de molécules hautement valorisables ce qui les positionnent au centre d'intérêt des travaux de valorisation en les incorporant dans des préparations alimentaires, en fabriquant des produits biosourcés ou en les utilisant pour la production de la bioénergie (Banaszewska et al., 2014; Eloutassi et al., 2014; Strøm-Andersen., 2020). Dans ce contexte les noyaux de dattes (*Phoenix dactylifera* L) comptent parmi les coproduits lignocellulosiques jouissent d'une richesse très diversifiée en molécules nutritives et fonctionnelles hautement valorisables telles que la lignine, l'hémicellulose et la cellulose, ainsi ils constituent une mine en composés bioactifs tels que les polyphénols, les tannins et les flavonoïdes. Également, ils contiennent certains composés indispensables comme les fibres diététiques et certains minéraux offrant un large éventail d'effets bénéfiques pour la santé, de plus des protéines, sucres solubles, lipides et vitamines (Besbes et al., 2004a; Rahman et al., 2007; Al-Farsi et Lee., 2008; Habib et Ibrahim, 2009; Nehdi et al., 2010; Bouhlali et al., 2017). C'est pour ces raisons que les noyaux de dattes ont fait l'objet des travaux de valorisation en produisant du café non-caféique (Rahman et al., 2007) et de la pâte de dattes enrichie (Al-Farsi et Lee., 2014) afin d'en tirer profit nutritionnellement.

La poudre des noyaux de dattes est dotée d'une fraction phénolique très importante représente environ 2 à 5% de leur poids sec (Bouhlali et al., 2017). Ces molécules sont rapportées essentiellement impliquées dans la défense contre le stress oxydatif (Asensi et al., 2011) qui représente un déséquilibre entre la production des espèces réactives et l'activité de défense antioxydante, cet état est associé à beaucoup des maladies chroniques telles que les maladies cardiovasculaires, diabètes, cancers et les maladies neurodégénératives (Vladimir-Knežević et al., 2011). En outre, ces composés ont suscité ces dernières années un intérêt croissant en raison de leurs précieuses activités biologiques (Saranraj et al., 2019). Ainsi que l'utilisation des molécules synthétiques est associée toujours à des risques toxicologiques potentiels (cancérogène) (Caleja et al., 2017). les molécules bioactives sont donc une alternative intéressante en raison de leurs effets bénéfiques pour la santé humaine avec moins d'effets secondaires (Sundar et al., 2017). En s'appuyant sur cette vision, les noyaux de dattes ont été ciblés par plusieurs chercheurs, les résultats furent la découverte d'un large éventail d'activités biologiques telles que l'activité antioxydante (Bouhlali et al., 2017), antibactérienne et anticancéreuse (Sundar et al., 2017).

L'huile issue des noyaux de dattes est un sous-produit qui a connu ces dernières années un intérêt croissant en raison de leur richesse en molécules potentiellement bioactives en l'occurrence la vitamine E, polyphénols et les caroténoïdes (Besbes et al., 2004a, Besbes et al., 2004c, Laghouiter et al., 2018). Ces constituants sont rapportés capables de neutraliser les radicaux libres, d'inhiber la croissance microbienne et la diminution des risques de maladies cardiovasculaire et certains cancers (Pandey et Rizvi., 2009; Vladimir-Knežević et al., 2011). L'huile des noyaux de dattes appartient à la famille d'oléique-laurique dont son profil en acide gras est caractérisé par la dominance des acides gras saturés et monoinsaturés d'où tire sa stabilité oxydative et son aptitude à la conservation (Besbes et al., 2004a, Besbes et al., 2004c). Pour ces raisons, l'huile des noyaux de dattes pourrait être valorisée sous forme de crème, savon et de shampoing (Laghouiter et al., 2018).

Par ailleurs, les noyaux de dattes est une biomasse lignocellulosique biodisponible, renouvelable et riche en matière organique (Sawatdeenarunat et al., 2015; Martínez-Gutiérrez., 2018) à cet effet, elle constitue une matière de base prometteuse pour la production des produits biosourcés ou la production de la bioénergie (Chandra et al., 2012). C'est pourquoi plusieurs travaux de recherches ont été consacrés pour les valoriser sous forme de charbon actif (Girgis et El-Hendawy, 2002; Banat et al., 2003) ou par la production du biogaz (Al-Turki et Al-Yahya 2004; Radeef et Merabtene 2016).

Dans ce contexte, la présente thèse est inscrite dans une vision stratégique d'achever les travaux d'amélioration et reconstruction de la filière en contribuant à la valorisation des noyaux de dattes fruit à travers trois objectifs complémentaires et qui font appel à plusieurs approches :

- 1) La caractérisation quantitative des produits succédanés des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.) afin de désigner les voies convenables de la valorisation de cette biomasse dans un contexte industriel (cosmétique, pharmaceutique, alimentaire ou métallurgique).
- 2) L'identification des activités biologiques des produits succédanés des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.) afin de mettre en évidence l'intérêt à la valorisation de cette biomasse et de proposer un nouvel ingrédient promoteur aux industries de bioproduits.
- 3) La valorisation bioénergétique des noyaux de dattes par méthanisation : cas des tourteaux. Afin d'instaurer une valorisation globale qui répond aux principes généraux de l'économie circulaire.

Chapitre I : Revue bibliographique

I. Palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) et leurs techniques de transformation

I.1. Palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.)

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L) est une composante essentielle de l'écosystème oasien du monde grâce à sa capacité de s'adapter aux conditions climatiques tempérées ainsi grâce à sa morphologie, il favorise d'autres cultures sous-jacentes (Gros-Balthazard et al., 2013; Elhoumaizi et al., 2002).

I.1.1. Historique sur le palmier dattier

Le palmier dattier est une culture pérenne connue depuis la plus haute antiquité, son apparition remonterait, en effet au début du Néolithique (Munier 1953), Les vestiges archéologiques retrouvés attestent que la culture du palmier dattier s'est localisée depuis l'antiquité dans des aires géographiques englobant le sud-ouest de l'Iran, Elam des Anciens, l'Irak, l'ancienne Mésopotamie, la Syrie-Palestine (Tengberg, 2012; Munier, 1981).

A travers, les époques historiques, la culture du palmier dattier a joué des rôles centraux dans les zones arides et semi-arides en créant des conditions climatiques locales plus fraîches et humides qui favorise d'autres cultures comme les céréales, de plus elles fournissent des fruits très nutritives consommés frais, sèche ou transformés en certains sous-produits (Pâte, Sirop, farine etc...). La valorisation des parties non-comestibles du palmier dattier remonte à des civilisations très anciennes, qui ont exploité les troncs dans la construction tandis que les feuilles ont été servies comme couverture des toits.

I.1.2. Description de l'espèce

a) Plante

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L) (Figure 1) est une angiosperme monocotylédone de la famille des *Arecaceae*, Le genre *Phoenix* est classé dans la sous-famille des *Coryphineae*, il comporte un stipe pouvant atteindre une hauteur de 20 à 30 m, porte des feuilles ou palmes (*Djerids*) entre 4 à 7 mètres de longueur. L'espèce est dioïque porte des inflorescences mâle (*Dokkar*) donnant du pollen et femelle (*Nakhla*) produisant des fruits. La fleur femelle se compose de trois carpelles indépendants dont l'un se développe pour générer le fruit (dattes) (Munier., 1973; Peyron., 2000).

b) Fruit

La datte est le fruit de palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L) (Figure 2). C'est une baie contenant une seule graine appelée noyaux qui se caractérise par une consistance dure. La datte

a généralement une forme allongée ou arrondie, constituée d'un mésocarpe charnu protégé par un péricarpe ou enveloppe cellulosique fine appelé peau et endocarpe de texture fibreux parcheminé qui entoure la partie non-comestible le noyau (Munier., 1973; Espiard., 2002).

Les caractéristiques morphologiques de la datte (poids, longueur et couleur) sont fortement influencées par le profil variétal, dont la taille de fruit pouvant atteindre entre 2 à 8 cm de longueur avec un poids de 2 à 8 (Djerbi., 1994). De plus, sa couleur varie du jaune plus ou moins clair, jaune ambré translucide, brun plus au moins prononcé, rouge ou noir. En revanche, sa consistance est également variable et liée à la dureté de la partie comestible de la datte (chair), il permet de classifier les dattes en fruit molle, demi-molle ou dur (sèche) (Munier 1973; Djerbi., 1994).

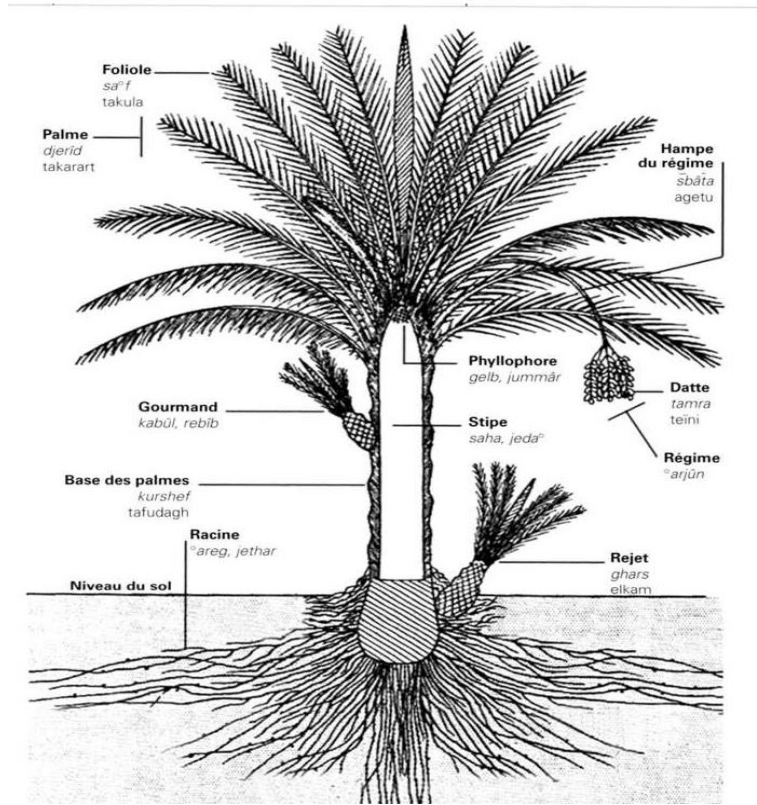


Figure 1: Plante du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) (Munier., 1973)

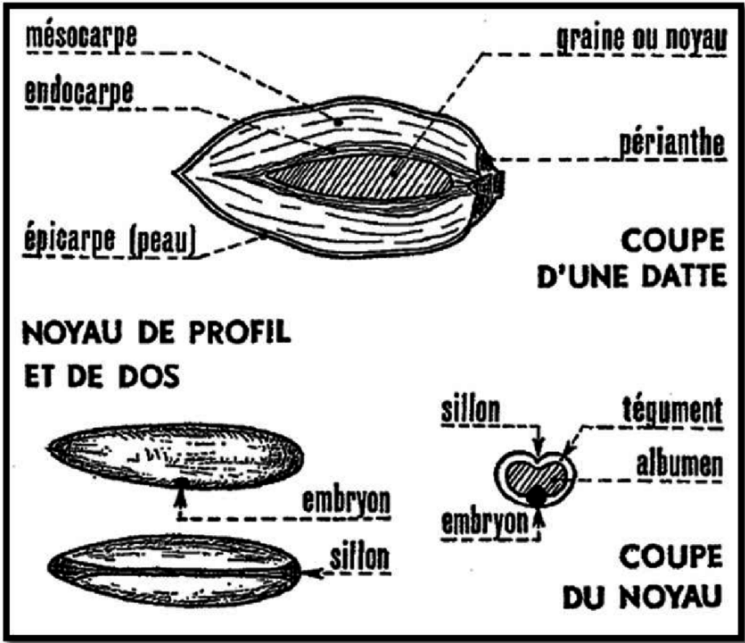


Figure 2: Anatomie et la morphologie de la datte et le noyaux (Munier., 1973)

I.1.3. Distribution géographique de l'espèce

Les régions désertiques (Chao et Krueger., 2007). L'aire géographique potentiel de sa culture s'étend depuis l'Indus à l'est jusqu'à l'Atlantique à l'ouest couvrant le Moyen-Orient, le nord d'Afrique, le Sahara et le sud de l'Espagne. Particulièrement, sa culture est concentrée en Afrique méditerranéenne et au Moyen-Orient (Munier., 1973; Hadrami., 2009). Aujourd'hui, le palmier dattier n'est plus restreint seulement aux zones traditionnelles de sa culture. En effet, au cours des derniers siècles il a été introduit dans tous les continents, particulièrement en Amérique (en XVIII^e siècle) et en Australie (en XIX^e siècle) (Figure 3) (Gros-Balthazard et al., 2013) où il fait l'objet d'une culture commerciale qui génère des revenus très importants.

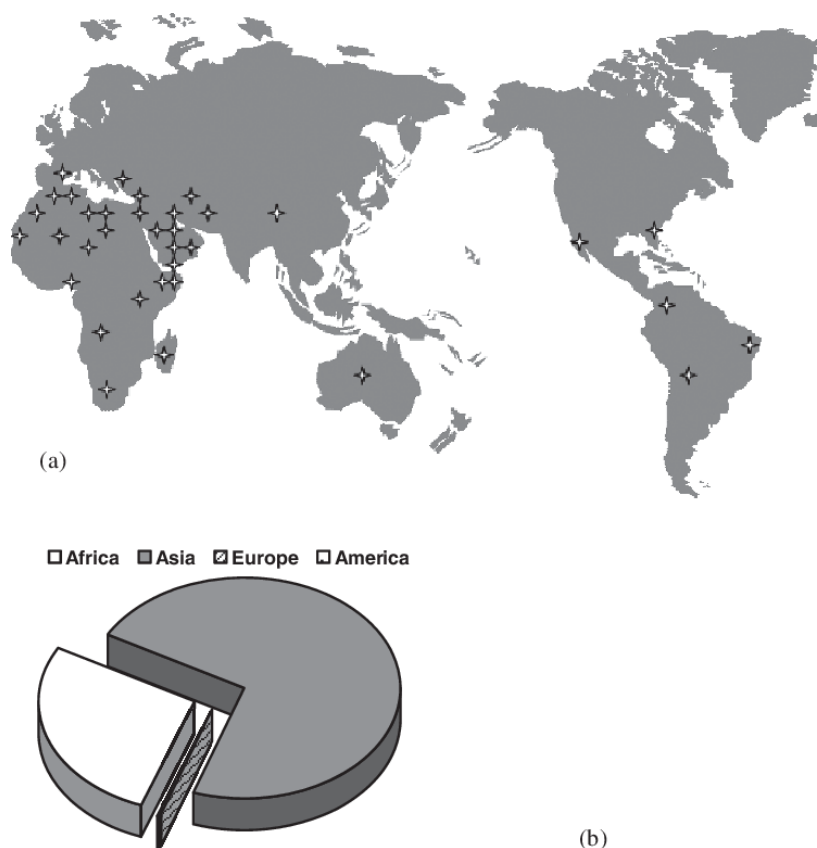


Figure 3: Répartition géographique (a) et les portions des surfaces cultivées par continent (b) du palmier dattier dans le monde (Hadrami et Hadrami., 2009).

I.1.4. Potentiel de la production des dattes à l'échelle internationale et nationale

a) Echelle internationale

La production mondiale et l'évolution des superficies consacrées pour la culture du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) ont été ascendantes entre la période allant de 1961 à 2019. En 1961 la production n'a été que 1 852 592 tonnes avec une superficie limitée à 240

972 hectares. Actuellement, une superficie estimée de 1 381 434 hectares a été dédiée pour la culture du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L) qui génère une production mondiale estimée d'environ 9 075 446 tonnes par année dont la partie la plus importante est assurée par l'Asie (5,1 millions de tonnes) et l'Afrique (3,8 millions de tonnes) tandis que l'Amérique et l'Europe ne produisent que 68 448 tonnes et 15 061 tonnes, respectivement. La performance de l'Asie et l'Afrique est obtenu en raison du large étendu des surfaces cultivées dont l'Asie en représente 930 467 hectares et l'Afrique 442 338 hectares, tandis que les superficies à l'Amérique et l'Europe sont estimées de 8 144 hectares et 947 hectares, respectivement (FAOSTAT, 2019).

Les données les plus récentes selon FAO, sur les principaux producteurs mondiaux des dattes (Figure 4); l'Égypte est le premier producteur mondial avec 1,60 millions tonnes qui représente environ 17.67% de la production mondiale, suivi par l'Arabie Saoudite (1,54 millions, 16,97%), l'Iran (1,30 millions, 14,41%), l'Algérie (1,13 millions, 12,52%), l'Irak (0,63 millions, 7,04%), le Pakistan (0,48 millions, 5,32%), le Soudan (0,43 millions, 4,83%), l'Oman (0,37 millions, 4.11%), l'Émirats Arabes Unis (0,32 millions, 3,56%), et la Tunisie (0,28 millions, 3,18%) (FAOSTAT, 2019).

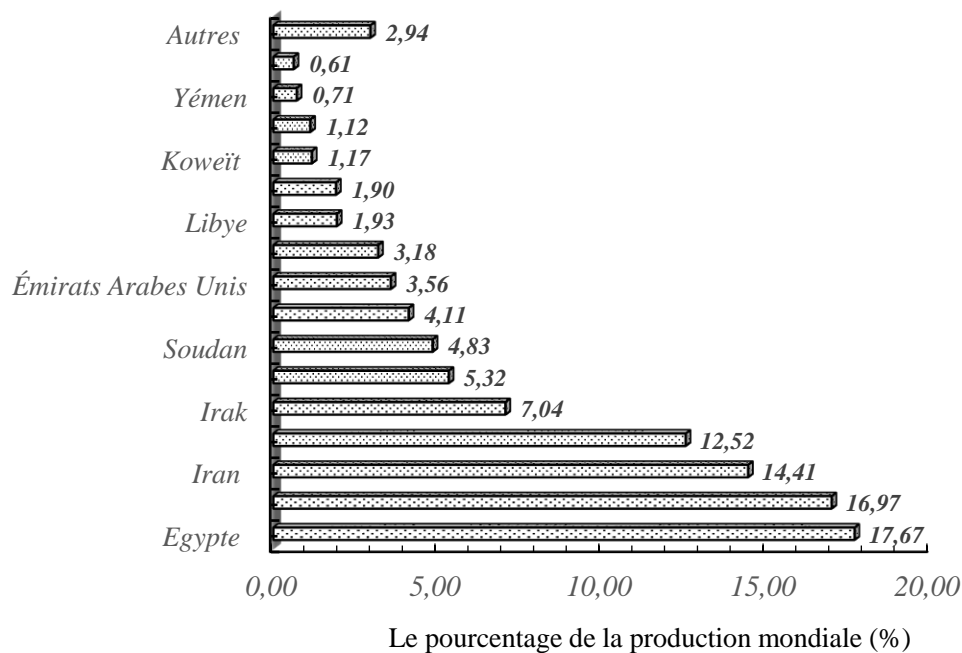


Figure 4: Principaux producteurs mondiaux des dattes (*Phoenix dactylifera* L) (FAOSTAT, 2019)

b) Echelle nationale

Le Maroc compte parmi les pays producteurs des dattes, les statistiques actuelles montrent que le Maroc occupe le 14^{émé} rang au niveau mondial et le 4^{émé} rang en Afrique, quant

à la production est estimée de 101 537 tonnes s'étalant sur une superficie oasisienne de 59 613 hectares (FAOSTAT, 2019). La zone principale de culture et de commercialisation est concentrée dans les régions présahariennes et sahariennes au sud du Maroc, en particulier dans les provinces de Ouarzazate (vallée du Drâa), Errachidia (vallées du Tafilalet et du Ziz) et de Tata (Bani) représentent à elles seules près de 90 % du total des palmiers (Sedra., 2015).

Le Maroc depuis les années 1980 a adopté une politique de restructuration du secteur phoenicicole. En effet, la véritable réforme n'a commencé qu'après le lancement du plant "Maroc vert" en 2008, dont l'objectif était de mettre à niveau le secteur dattier, en appuyant sur l'accroissement des quantités produites tout en produisant des dattes de bonne qualité, très compétitives aussi bien sur le marché national qu'international (Sedra., 2015). C'est ce qui ressort clairement à partir de la nette amélioration des quantités produites et l'extension des superficies cultivées (Figure 5) (FAOSTAT, 2019).

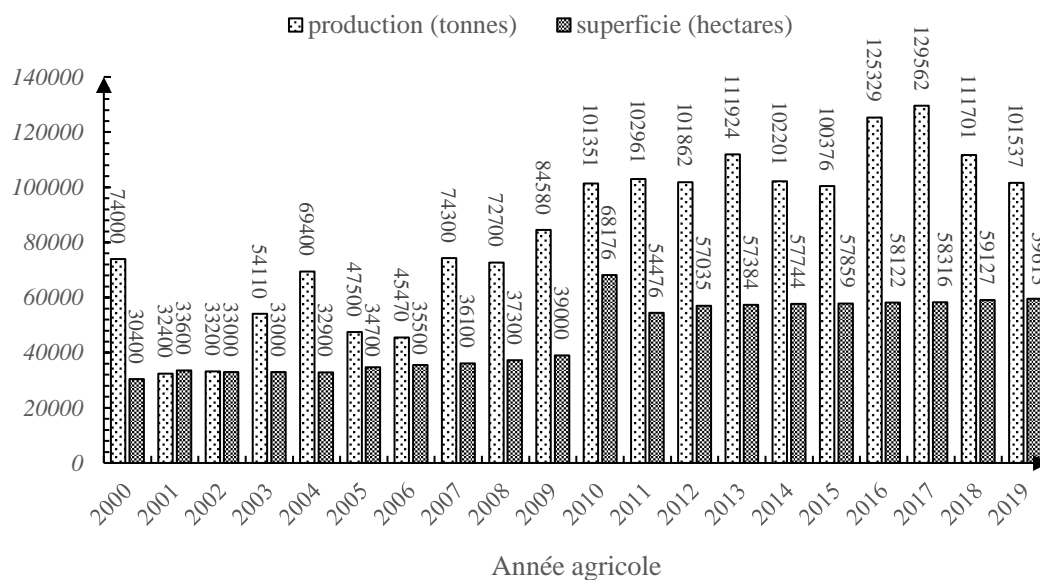


Figure 5: Evolution de la production et la superficie cultivée au Maroc (FAOSTAT, 2019).

I.2. Technologie de transformation des dattes (*Phoenix dactylifera* L)

Les dattes (*Phoenix dactylifera* L) comptent parmi les fruits les plus indispensables dans le régime alimentaire humain. En raison, de leurs richesses en sucres et nutriments de bases très essentiels pour le corps humain.

Les pays producteurs de ce fruit dont appartient le Maroc, se confortent chaque année de récolte à la perte d'une grande portion de production, constituée généralement des dattes abimées ou endommagées ainsi que les variétés à faible valeur commerciale (40% de la

production nationale). Pour remédier à ce problème, la transformation des dattes en certains sous-produits s'est avérée une bonne conduite de valorisation, en produisant du jus, sirop, pâte et confiture à grande valeur commerciale (Hasnaoui et al., 2011; Dimo., 2014; Ben Yahmed et al., 2021). En effet, les activités de transformation sont accompagnées généralement à la génération d'une grande quantité des sous-produits tels que les noyaux de dattes qui constituent environ 10 à 15% du poids total de la datte, ce qui résulte effectivement une perte en biomasse, s'ils ne sont pas adéquatement valorisés.

I.3. Composition chimique et nutritionnelle de la poudre et l'huile des noyaux de dattes (*Phoenix dactylifera* L.)

I.3.1. Poudre des noyaux de dattes (*Phoenix dactylifera* L.)

Les noyaux de dattes (*Phoenix dactylifera* L.) constituent la partie non-comestibles des dattes. Dans les dernières années cette biomasse était au centre d'intérêt des chercheurs, puisqu'elle est largement disponibles avec un coût très faible ainsi qu'elle dispose d'un large éventail de molécules et éléments hautement valorisables (Besbes et al., 2004a; Rahman et al., 2007; Al-Farsi et Lee., 2008; Habib et Ibrahim., 2009; Nehdi et al., 2010; Bouhlali et al., 2017; Yahmed et al., 2021).

a) Polysaccharides pariétaux

Les noyaux de dattes (*Phoenix dactylifera* L) sont dotés d'une consistance très rigide et structure complexe due à l'établissement de nombreuses liaisons covalentes et non-covalentes entre leurs constituants majeurs qui sont la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (Usmani et al., 2017; Gérard et Marguerite., 2017).

b) Cellulose

La cellulose est un homopolymère composé essentiellement d'unités D-glucopyranose reliées entre elles par des liaisons β (1-4) glycosidiques, cette composition est quasiment reportée d'être la même quelle que soit la nature de la biomasse. Les molécules de la cellulose s'organisent selon une structure linéaire ayant une très grande tendance à établir des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires, de plus les microfibrilles résultent du rassemblement des chaînes de cellulose représentant des régions cristallines à haute organisation structurale, tandis les régions amorphes sont moins organisées, les microfibrilles seront réunies par la suite pour former les fibrilles formant à leur tour les fibres de cellulose, en raison de cette structure, la cellulose établie une résistance forte aux parois cellulaires (Philippe et al., 2008; Bajpai.,

2016). Les travaux menés par Gérard et Marguerite., (2017) mentionnent que les noyaux de dattes renferment environ 12,84 % de cellulose.

c) Hémicelluloses

En plus de la cellulose, un autre type de polysaccharides nommé les hémicelluloses sont présentés dans la composition des noyaux de dattes avec une teneur de 43,48 % (Gérard et Marguerite., 2017). Les hémicelluloses n'ayant pas une structure homogène comme la cellulose, ceci est principalement due aux différents types de sucres impliqués dans ses chaînes assez courtes, tels que les pentoses (arabinose, rhamnose et xylose), les hexoses (galactose, mannose et glucose) et les acides uroniques (acides D-galacturonique, D-glucuronique et 4-Ométhylglucuronique). La chaîne principale des hémicelluloses est généralement constituée d'un homopolymère ou d'un hétéropolymère avec des branches courtes reliées par des liaisons β (1,3) glycosidiques ou parfois β (1,4) glycosidiques (Sjöström., 1993; Philippe., et al., 2008; Bajpai, 2016).

L'analyse de la fraction hémicellulosique de la poudre des noyaux de dattes par CPG (Chromatographie en Phase Gazeuse) montre que le mannose est le sucre dominant suivi par le galactose et le glucose, ce qui fournit aux noyaux une consistance dure qui résiste au concassage (Gérard et Marguerite, 2017). Le principal type d'hémicellulose chez les noyaux de dattes (*Phoenix dactylifera* L) est le glucomannane (Omar Ishrud et al., 2001; Gérard et Marguerite., 2017).

d) Lignine

La lignine est un polymère de nature non-glucidique de structure très complexe, principalement aromatique tridimensionnelle totalement amorphe (Peng et al., 2014). Elle confère aux parois cellulaires une imperméabilité et résistance contre la dégradation biologique et les attaques microbiennes (Philippe et al., 2008; Bajpai., 2016), chez les noyaux de dattes la lignine constitue environ 6,42 % (Gérard et Marguerite, 2017). En outre, la lignine est considérée comme la colle, dans laquelle la cellulose et les hémicelluloses sont incrustées (Bajpai., 2016). En effet, la lignine a une tendance d'établir des liaisons entre pratiquement la cellulose et tous les constituants d'hémicelluloses qui sont de nature ester ou éther, ces dernières sont beaucoup plus abondantes et stables alors que les liaisons d'ester se rompent facilement par des traitements chimiques (Sjöström., 1993; Philippe et al., 2008).

e) Fibres

Les fibres alimentaires comptent parmi les types des molécules les plus abondantes dans la composition chimique des noyaux de dattes puisqu'ils appartiennent à la catégorie de biomasse lignocellulosique. Les fibres représentent des molécules indigérables par les mammifères en raison de leur résistance aux enzymes du tube digestif de ceux-ci (Bach Knudsen 2001). Néanmoins, ils sont très indispensables dans l'alimentation humaine vu qu'ils ont un large éventail de bienfaits, en particulier sur l'activité et la composition du microbiome. En effet, une alimentation riche en fibres alimentaires peut réduire fortement les risques de constipation, d'obésité (Boctor., 2020) et de diabète (Almana and Mahmoud., 1994). Les fibres alimentaires peuvent être classifiés en deux catégories : soluble (Substance pectiques) et insoluble (Cellulose, hémicellulose et lignine). Les noyaux de dattes contiennent les deux catégories avec une teneur plus importante de fibres insolubles (53%) (Abdul Afiq et al., 2013).

f) Minéraux

Les noyaux de dattes sont également une source importante et diversifiée en minéraux (Tableau 1), leur profil minéral peut être partagé en deux grande catégories : catégorie des macroéléments dont le potassium est le plus abondant (261 - 254 mg/g), suivi par le phosphore (49,15 - 130 mg/kg), magnésium, calcium et sodium, en plus d'une catégorie des microéléments dont le Fer représente la teneur la plus élevée (24,8 à 37,7 mg/kg), suivi par zinc (8,48 – 14,18 mg/kg) Mn et Cu (Besbes et al., 2004a; Rahman et al., 2007; Habib et al., 2009) (Tableau 1). Ces éléments sont très importants dans la nutrition humaine dont leur carence est à l'origine de diverses maladies qui peuvent se manifester de plusieurs façons. En effet, le potassium est un élément qui participe à la régulation de la pression osmotique, la conduction de l'influx nerveux, la contraction musculaire, en particulier le muscle cardiaque. Le phosphore est un constituant important de l'adénosine triphosphate (ATP) et de l'acide nucléique, il est également essentiel à l'équilibre acide-base et à la formation des os. Le calcium est aussi essentiel pour le développement osseux et le fonctionnement normal des nerfs et des muscles. Comme ces minéraux le fer participe à la formation des globules rouges et au transport de l'oxygène (Soetan et al., 2010).

Tableau 1 : Principaux éléments minéraux des noyaux de dattes

Origine	Elément (mg/100g)								
	Na	k	Ca	Fe	Cu	Mg	Mn	Zn	P
Maroc ¹	10,32	261	33,85	2,25	-	55,05	-	-	49,15
Arabie saudi ²	16,5	254,1	19,17	2,13	0,53	78,94	0,61	0,15	130
Émirats arabes unis ³	11,3	207,7	23,7	3,15	0,35	74,25	0,95	1,3	128,4

Na : Sodium, K : Potassium, Ca : Calcium, Fe : Fer, Cu : Cuivre, Mg : magnésium, Mn : Manganèse, Zn : Zinc, P : Phosphore.

¹Besbes et al., (2004a), ²Rahman et al., (2007), ³Habib et al, (2009)

g) Protéines

Les protéines sont aussi présentes dans les noyaux de dattes (Tableau 2) dont les teneurs sont rapportées d'être comparable avec ceux de la partie comestible du fruit (pulpe) (2,22 – 5,02%) (AL-Farsi et Lee., 2014). La fraction protéique est constituée d'une partie insoluble et d'autre composés essentiellement albumine, globuline, prolamine et glutéline (Hamada et al., 2002). De plus, les noyaux de dattes possèdent des concentrations plus ou moins faibles. Toutefois, on y trouve des acides aminés essentiels très importants pour la nutrition humaine telle que la lysine, isoleucine, leucine, méthionine, thréonine, valine et phénylalanine. (Bouaziz et al., 2008, AL-Farsi et Lee., 2014). Bouaziz et al., (2008) ont montré que les noyaux de dattes sont une source précieuse d'acide glutamique (Glu) (0,96 – 1,07 mg/g), arginine (Arg) (0,53 – 0,63 mg/g), acide aspartique (Asp) (0,42 – 0,48 mg/g), leucine (Leu)(0,30 – 0,33 mg/g), lysine (Lys)(0,26 – 0,28 mg/g), alanine (Ala) (0,23 – 0,25 mg/g), glycine (Gly)(0,24 – 0,27 mg/g), et valine (Val)(0,24 – 0,26 mg/g). Selon AL-Farsi et Lee., (2014) les noyaux de dattes sont une source importante d'acides aminés sulfurés, ces derniers, sont plus abondants dans les noyaux de dattes que d'autre graines comme les graines de soja, d'arachides et de coton.

Tableau 2: Teneur en protéines présente dans les noyaux de dattes (*Phoenix dactylifera* L.)

Auteur	Origine	Teneur en protéines (g/100g)
Besbes et al., (2004a)	Tunisie	5,17 – 5,56
Rahman et al., (2007)	Arabie Saudi	6,79
Safi et al., (2008)	Tunisie	5,31
Bouhlali et al., (2017)	Maroc	4,31 – 6,14

h) Sucres solubles

Les noyaux de dattes contiennent en moyenne 6,02 à 9,54% de sucres solubles (Tableau 3) incluant une proportion en sucres réducteurs (6,63%) et oligosaccharides tel que le saccharose (1,49%) Safi et al., (2008). Au contraire, de la partie comestible de fruit dont les sucres solubles représentent environ 60%, principalement composé de saccharose, glucose et fructose (Abdurrhman et Akasha 2014).

Tableau 3: Teneur en sucres présente dans les noyaux de dattes (*Phoenix dactylifera* L.)

Auteur	Origine	Teneur en sucres totaux (g/100g)
Safi et al., (2008)	Tunisie	8,12
Bouhlali et al., (2017)	Maroc	8,70 – 9,54
Khalid et al., (2016)	Arabie Saudi	6,02 – 7,41

I.3.2. Huile des noyaux de dattes (*Phoenix dactylifera* L.)

Les huiles sont constituées essentiellement d'une grande variété de constituants qui s'associent dans une structure complexe. Cependant, elles n'ont pas une composition fixe, mais souvent elles dépendent de plusieurs facteurs génétiques et culturelles. De point de vue compositionnel, les triglycérides sont les composés majoritaires (95-99%), ils sont des esters d'acides gras (90 – 95%) et un alcool le glycérol (3-5%), d'autres constituants sont également présents en faible quantités: des lipides de structure complexe à caractère polaire tels que les phospholipides (0,1 – 3%). De plus, des composés mineurs dits insaponifiables de nature non glycéridique (0,1 – 3%) y inclus principalement les stérols et les tocophérols. Ils peuvent également contenir des caroténoïdes, des alcools terpéniques, du squalènes et des composés phénoliques (Lecerf., 2011; Pag., 2012; Cuvelier et Maillard., 2012).

Les noyaux de dattes sont une source précieuse d'huile. En générale la teneur en huile varie entre 5,09 et 12,67% (Al-Farsi et al. 2007; Besbes et al., 2004a). Selon Bouhlali et al., (2017) la fraction saponifiable varie entre 98 et 99%. De plus, en se basant sur le profil en acide gras, l'huile des noyaux de dattes appartient à la famille d'oléique-laurique avec la dominance des acides gras saturés (Besbes et al., 2004a). En revanche, la fraction insaponifiable bien que mineure quantitativement (0,62 – 1,10%) peut-être nutritionnellement majeure puisqu'elle comporte des vitamines liposolubles (tocophérols) (Laghouiter et al., 2018), des caroténoïdes (Habib et al., 2013) et des composés phénoliques (Besbes et al., 2004c), Ces composés ne

contribuent pas seulement aux propriétés des huiles mais également à leurs propriétés organoleptiques (goût et couleur) (Lecerf., 2011).

a) **Propriétés physicochimiques**

➤ **Densité**

La densité correspond au rapport de la masse volumique d'une substance sur la masse volumique d'eau (substance de référence pour les liquides) à la même température. La densité d'huile des noyaux de dattes est estimée à 0,911 - 0,9174 (Abdalla et al et al., 2012).

➤ **Viscosité**

La viscosité est un paramètre rhéologique qui mesure la résistance d'huile à l'écoulement, en se référant à la littérature, la viscosité d'huile des noyaux de dattes varie entre 18,30 et 49 mPa.s (Besbes et al., 2004a) qui semble inférieure aux valeurs rapportées sur l'huile d'olive (60 mPa.s). Selon Besbes et al., (2004a), plus la composition d'huile est riche en acides gras insaturés plus sa viscosité est élevée, ainsi d'autres auteurs ont signalé que la viscosité est directement liée à la présence des acides gras à courtes chaînes (Geller et Goodrum., 2000).

➤ **Couleur**

La plupart des travaux scientifiques confirment que la couleur caractéristique des huiles des noyaux de dattes est jaunâtre vert pâle (Besbes et al., 2004a, Saafi et al., 2008) (Figure 6). En revanche, d'autres auteurs mentionnent une couleur jaune-brune (Geller et Goodrum 2000, Herch et al 2014). Selon Besbes et al., (2004a) l'huile des noyaux de dattes est jaune plus foncée que l'huile de soja, palm, tournesol et d'olive. Cela peut être justifié par la présence d'une quantité importante des caroténoïdes (Saafi et al., 2008).



Figure 6: Huile extraite des noyaux de dattes (Abdul Afiq et al., 2013)

➤ **Absorption UV**

Les huiles possèdent le caractère d'absorber en dehors du spectre du visible. En effet, selon Besbes et al., (2004a) l'huile des noyaux de dattes absorbe dans les l'UV-A (320 – 420

nm), UV-B (290 – 320 nm) et UV-C (100 – 290 nm). Notamment l'huile des noyaux de dattes pourrait offrir une protection importante contre ces rayonnements, particulièrement les UV-A et UV-B qui sont responsables du stress oxydatif cutané. Cela ouvre les voies de valorisation de cette huile afin de formuler des crèmes protectrices (Besbes et al., 2004a). En revanche, dans la gamme des UV (290-400 nm) la transmission optique de l'huile des noyaux de dattes est similaire aux préparations à base de dioxyde de titane largement utilisé comme agent de protection solaire contre les UV-A et les UV-B (Oomah et al., 2000).

➤ **Indice d'iode**

L'indice d'iode permet d'estimer le degré d'insaturation d'une huile, il correspond à la quantité en g de diiode (I_2) qui se fixe par les doubles liaisons des acides gras contenues dans 100g d'huile. Plus l'indice d'iode est élevé, plus l'insaturation est importante et plus l'huile est très sensible à l'oxydation (Sanders., 2003). L'huile des noyaux de dattes se caractérise par des valeurs basses d'indice d'iode qui varient entre 54,60 – 59,27 g I_2 /100g d'huile (Herch et al., 2014), 45,40 – 58,02 g I_2 /100g d'huile (Bouhlali et al., 2017) et 44,1 – 45,5 g I_2 /100g d'huile (Besbes et al., 2004a).

➤ **Indice de saponification**

L'indice de saponification est la masse en mg d'hydroxyde de potassium nécessaire pour saponifier 1g de corps gras, elle concerne tous les acides gras contenues dans l'huile (libres et estérifiés). En effet, l'indice de saponification dépend de la masse moléculaire et la concentration des acides gras présents dans l'huile. De plus, il est largement utilisé pour déterminer la masse moléculaire des huiles (Bart et al., 2010), il a été évalué pour l'huile des noyaux de dattes dont les valeurs ont été de l'ordre de 190 – 198 mg KOH/g d'huile (Herch et al., 2014), 202,33 – 222,74 mg KOH/g d'huile (Bouhlali et al., 2017) et 191,3 mg KOH/g d'huile (Nehdi et al., 2010).

➤ **Indice d'acidité**

L'indice d'acide est le paramètre qualitatif le plus représentatif du vieillissement d'huile, elle est exprimée en masse d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser la totalité des acides gras libres dans 1 g d'huile. Plus l'indice d'acidité est élevé plus la concentration en acides gras est très importante, à cause de l'hydrolyse enzymatique ou non-enzymatique de l'huile ce qui influe directement sur la stabilité et la durée de conservation. La norme EN 14104 : 2003 a établi une limite de à 0,5 mg KOH/g pour les huiles (Onu et Mbohwa., 2021).

➤ **Indice de peroxyde**

L'indice de peroxyde est un paramètre de qualité qui fournit des informations sur l'état d'oxydation et la stabilité de l'huile en évaluant les réactions de rancissement qui se sont produites, il est exprimé en milliéquivalent de O₂ sur 1 kg d'huile (Gordon., 2004). Le Commission Oléicole International (COI) (2011) recommande un indice de peroxyde maximal de 20 Méq O₂/Kg d'huile.

➤ **Stabilité oxydative**

La stabilité oxydative est un paramètre très utile pour estimer la susceptibilité d'une huile à s'oxyder d'une manière dégénérative, ce qui altère principalement sa qualité. Le test de Rancimat est la méthode officielle de la détermination de la stabilité oxydative qui consiste à prématurément vieillir une huile par une décomposition thermique (98°C) (stress oxydatif). Le TIR (temps d'induction au test Rancimat) correspond au temps en heures pendant lequel l'huile résiste à ce stress oxydatif (RAHMANI Mohammed., 2007). Besbes et al., 2004b ont conclu que le TIR de l'huile des noyaux de dattes varie de 33 à 45h ce qui signifie une stabilité oxydative élevée comparablement à l'huile de tournesol (7,7h) ce qui est dû essentiellement à leur faible teneur en acides gras polyinsaturés. En effet, une forte corrélation a été établie entre le rapport oléique/linoléique et la teneur des polyphénols et tocophérols avec la stabilité oxydative. La contribution des polyphénols a été estimée d'environ 51% dans la stabilité oxydation (Ramón Aparicio et al., 1999).

➤ **Teneur en insaponifiable**

La fraction insaponifiable est minoritaire, elle regroupe essentiellement des molécules qui ne réagissent pas avec une base pour donner du savon. En outre, la fraction insaponifiable est constituée généralement des polyphénols, des vitamines liposolubles (ex : tocophérols), des caroténoïdes et des stérols (Ramón Aparicio et al., 1999). Cette fraction est estimée à 0,62% - 1,10% (Bouhlali et al., 2017) et 5,40 – 6,28% (Herch et al 2014) pour l'huile des noyaux de dattes.

b) Composition chimique

➤ **Composition en acides gras**

Les huiles végétales pourraient être regroupées en plusieurs catégories selon le type de leurs acides gras majoritaires (Lecerf., 2011). En effet, l'huile des noyaux de dattes appartient à la catégorie oléique car l'acide oléique est le plus dominant, il représente environ 41 à 48% des acides gras totaux. Plusieurs auteurs ont confirmé que l'huile des noyaux de dattes est très

riche en acides gras saturés et monoinsaturés qui représentent une fraction de 60 à 65% (Besbes et al., 2004a, Saafi et al., 2008, Bouhlali et al., 2017) (Tableau 4). L'huile des noyaux de dattes possède moins d'insaturation par conséquent elle résiste mieux au stress oxydatif (Besbes et al., 2004a). En outre, l'acide gras oléique est bien connu pour ses effets bénéfiques sur la santé du fait qu'il est cardioprotecteur (Mishra et al., 2019), prévient contre le cancer (Cao et Wang., 2016), et diminue le taux de mauvais cholestérol dans le sang (Liang et Liao, 1992) ainsi qu'il contribue à la saveur d'huile (Hossain et al. 2014).

Tableau 4: Profil en acides gras contenus dans l'huile des noyaux de dattes (*Phoenix dactylifera* L).

	Besbes et al., 2004a	Saafi et al.	Bouhlali et al.,
	Tunisie	Tunisie	Maroc
Acide laurique C _{12:0}	5,81 – 17,8	17,39	14,28 - 16,74
Acide myristique C _{14:0}	3,12 – 9,84	10,06	10,23 – 14,28
Acide palmitique C _{16:0}	10,9 – 15	10,20	9,82 – 10,91
Acide palmitoléique C _{16:1} (ω-7)	0,11 – 1,52	0,59	0,05 – 0,09
Acide stéarique C _{18:0}	3 - 5,67	3,06	2,28 – 3,73
Acide oléique C _{18:1} (ω-9)	41,3 – 47,7	47,66	44,92 – 48,38
Acide linoléique C _{18:2} (ω-6)	12,2 – 21	10,54	8,30 – 9,02
Acide linoléique C _{18:3} (ω-3)	0,81 – 1,68	0,46	0,09 – 0,21
Acide gras saturés (AGS)	27 – 44,3	40,71	42,79 – 46,03
Acide gras monoinsaturés (AGMI)	41,45 – 49,2	48,25	45,30 – 48,84
Acide gras Polyinsaturés (AGPI)	14 – 21,8	11,00	8,39 – 9,17
AGMI/ AGPI	2,25 – 2,9	4,38	4,82 – 5,32
AGIS/ AGS	1,60 – 2,05	1,45	1,25 – 1,26

AGIS : acides gras insaturés.

➤ Caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des pigments largement abondants dans les huiles végétales. Actuellement, ces composés tiennent une importance élevée en raison de leurs propriétés bioactives (antioxydante) en neutralisant les radicaux libres (May., 1994; Kiokias et Gordon., 2004). En outre, les caroténoïdes sont rapportés d'être responsables de la couleur jaune foncé d'huile des noyaux de dattes (Saafi et al., 2008). Selon Herch et al., (2014) leur teneur en

caroténoïdes est estimée de 5,37 à 7,50 mg/kg tandis que Habib et al., 2013 montrent des valeurs supérieures qui varient entre 11,8 mg et 26,8 mg/kg avec une dominance du β -carotène (Figure 7), ce dernier est un antioxydant puissant intervenant efficacement dans le piégeage d'oxygène singulet (Padmanabhan et Paliyath., 2015).

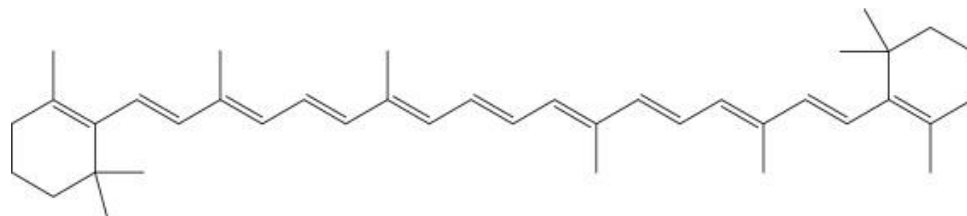
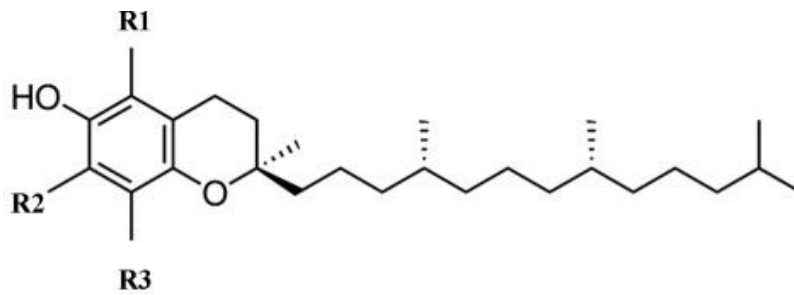


Figure 7: Structure chimique du β -carotène (Şeker Karatoprak., 2021).

➤ Tocophérols

Les tocophérols sont des éléments essentiels dans la nutrition humaine, ils désignent un ensemble de molécules liposolubles connus sous le nom générique ‘vitamine E’. Les huiles végétales sont une source importante de ces composés dont les principaux stéréo-isomères sont α , β , γ , et δ (Figure 8). En particulier, α -tocophérols sont les plus abondants et les plus actives grâce à leurs capacités à piéger les radicaux libres résultant du stress oxydatif. L'intérêt majeur de ces composés réside dans leur capacité à renforcer la stabilité oxydative d'huile ainsi qu'à réduire le risque des maladies cardiovasculaires et certains cancers. Pour cela ils pourraient être exploités dans des applications alimentaires, médicinales et cosmétiques (Rucker et al., 2008; Dunn et al., 2016).

L'huile des noyaux de dattes est une source précieuse des tocophérols puisqu'elle contient environ de 30 mg équivalent α -tocophérols /100g d'huile (Besbes et al., 2004c) et 32 – 74 mg équivalent α -tocophérols/100g d'huile dont α -tocophérols sont les plus dominants (70,17%) tandis que les stéréo-isomères β et γ sont en petite portion (29,83%) (Laghouiter et al., 2018).



	R1	R2	R3
α -tocophérols	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
β -tocophérols	-CH ₃	-H	-CH ₃
γ -tocophérols	-H	-CH ₃	-CH ₃
δ -tocophérols	-H	-H	-CH ₃

Figure 8: Structure chimique des tocophérols (Wang., 2008)

II. Composés phénoliques et activité biologiques

II.1. Composés phénoliques

Les composés phénoliques désignent un groupe de métabolites secondaires synthétisés exclusivement dans le règne végétal. En outre, leur teneur et leur répartition sont fortement dépendants de l'espèce, des organes et de stade physiologique des plantes (Pandey et Rizvi., 2009; Luna-Guevara et al. 2018). Les composés phénoliques sont synthétisés essentiellement par deux voies : de l'acide shikimique et des phénylpropanoïdes. De plus, jusqu'à présent environ de 10 000 composés phénoliques sont identifiés (De la Rosa et al., 2018).

Les composés phénoliques sont classés auparavant comme étant des métabolites secondaires car leurs fonctions n'étaient pas parfaitement claires dans les organismes qui les produisent. Actuellement, leur importance dans le règne végétal a bien été identifiée en intervenant dans plusieurs processus physiologiques et interactions. En effet, ils contribuent au développement des plantes en participant dans la biosynthèse de la lignine et des pigments, ils sont également impliqués dans le mécanisme de défense contre les effets nocifs de la lumière UV, les herbivores, les microorganismes pathogènes de l'environnement grâce à leurs propriétés bioactives. De plus, ils interviennent dans le processus de pollinisation. Par conséquent, les métabolites secondaires assurent l'adaptation et la survie des plantes dans leurs environnement (Bhattacharya et al., 2010).

Les composés phénoliques peuvent être regroupés en 5 principaux familles : les acides phénoliques (comprennent les acides hydroxy-benzoïques et hydroxy-cinnamiques), les

flavonoïdes, les stilbènes, les tanins et les lignanes. Ceux-ci sont des éléments importants chez les végétaux, ils possèdent une remarquable activité antioxydante ainsi qu'ils contribuent à la stabilité de la couleurs, l'odeur, la saveur et l'astringence (De la Rosa et al. 2018).

Vers la fin du 20^{ème} siècle, les composés phénoliques font l'objet d'un intérêt scientifique croissant en raison de leurs bienfaits sur la santé humaine grâce à leurs variables activités biologiques à savoirs le pouvoir antioxydant, anti-inflammatoire et antibactérien (Saranraj et al., 2019). En effet, les scientifiques suggèrent qu'une alimentation riche en composés phénoliques peut prévenir au développement des cancers, des maladies cardiovasculaires, des maladies neurodégénératives et du diabète (Pandey et Rizvi., 2009).

II.1.1. Classification des composés phénoliques

Les composés phénoliques sont un groupe très vaste de substances chimiques comprenant au moins un noyau aromatique (benzène) et un ou plusieurs groupements hydroxyles, en plus d'autres constituants. Selon leur structure, les composés phénoliques vont des molécules simples telles que les acides phénoliques à des composés polymérisés ou hautement polymérisés dans le cas des tannins (Lin et al., 2016). Les composés phénoliques peuvent être regroupés en plusieurs classes, notamment les acides phénoliques, les flavonoïdes, les tannins, les stilbènes, les lignanes, les saponines et les phytostérols dont les plus importants sont : les flavonoïdes, les acides phénoliques et les tannins (Figure 9) (De la Rosa et al., 2018).

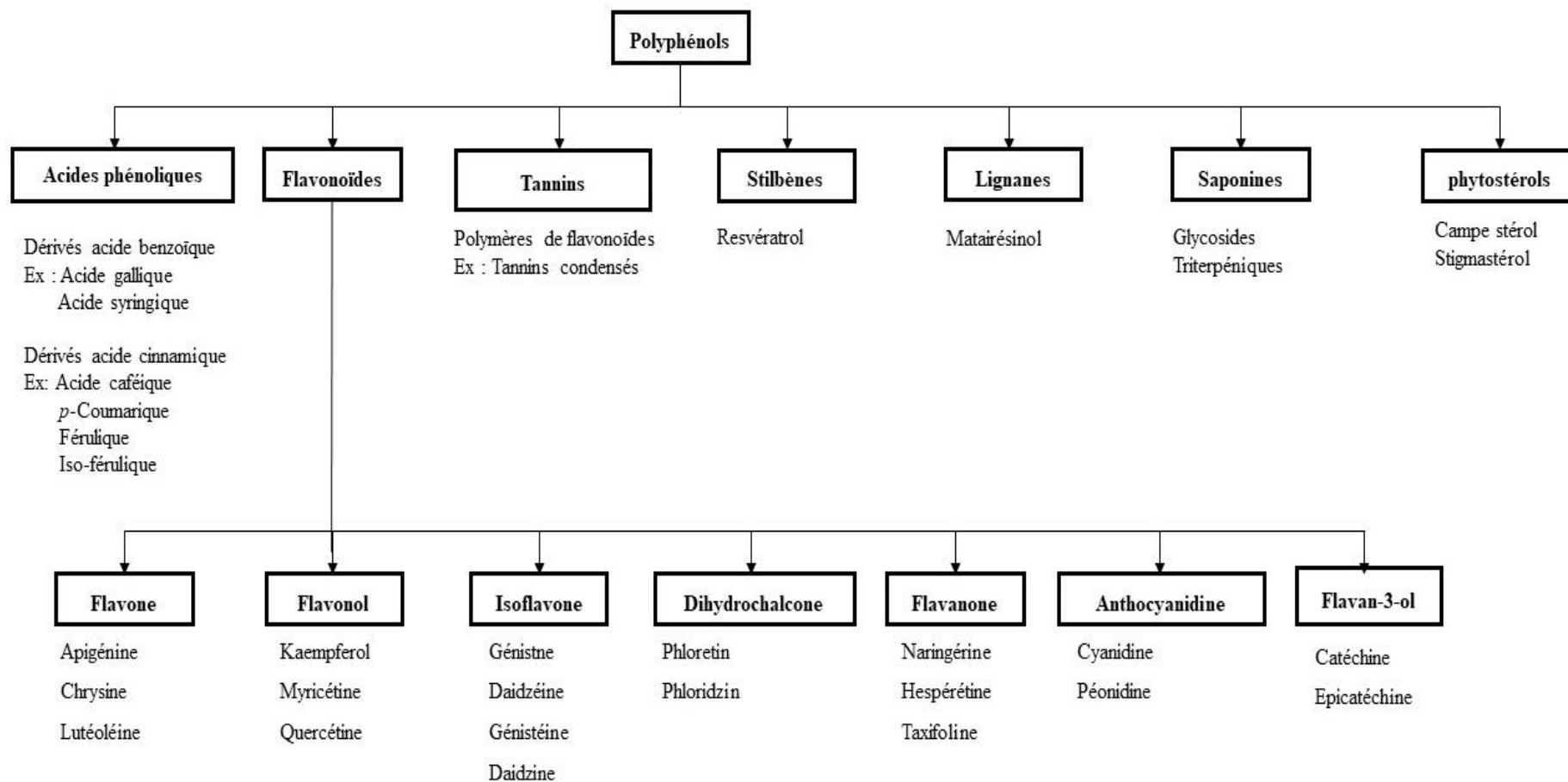


Figure 9: Classification des composés phénoliques (Gan et al., 2018).

II.1.2. Composés phénoliques de la poudre des noyaux de dattes

Les noyaux de dattes sont une excellente source des composés phénoliques, ils représentent environ 2 à 5% de leurs matière sèche (Bouhlali et al. 2017). Ces composés fournissent aux noyaux de dattes un large éventail d'activités biologiques telles que l'activité antioxydant (Bouhlali et al. 2017) antibactérienne et anticancéreuse etc.... (Sundar et al. 2017) également ces composés sont à l'origine de la pigmentation ainsi du goût de l'astringence et de l'amertume caractérisant les noyaux de dattes (de la Rosa et al., 2018).

a) Acides phénoliques et leurs dérivés

Les acides phénoliques constituent une classe importante de métabolites secondaires existants dans les aliments d'origine végétal, ce terme est attribué aux composés organiques possédants au moins une fonction hydroxyle phénolique et carboxylique. Dans la plante les acides phénoliques remplissent plusieurs rôles, ils interviennent dans les processus physiologiques comme la floraison, la germination ainsi qu'ils représentent le substrat en amont des voies de biosynthèses de la lignine et les flavonoïdes (Weidner et al., 1996). Également, ils jouent des rôles structurels en associant les polysaccharides et les molécules non-glucidiques telles que la lignine (Iiyama et al., 1990). Les acides phénoliques possèdent des propriétés antioxydantes puissantes en neutralisant les radicaux libres responsables de l'apparition de plusieurs maladies (cancer, maladies cardiovasculaires, les maladies liés au vieillissement). On distingue deux principaux sous classes d'acides phénoliques, les acides hydroxy-benzoïques et les acides cinnamiques (Ignat et al., 2011).

➤ Acides hydroxy-benzoïques

Ils sont les dérivés de l'acide benzoïque dont la structure de base est constituée d'un squelette de type C₆-C₁. En outre, leurs structures chimiques varient selon le degré d'hydroxylation et la méthylation du cycle phénolique aromatique (Ignat et al., 2011) (Figure 10). Ces composés sont très communs et très répandus aussi bien chez les gymnospermes que chez les angiospermes, ils se trouvent sous formes libres ou combinés à l'état d'hétéroside ou d'ester (Bruneton., 1999). Les principaux acides hydroxy-benzoïques identifiés dans les noyaux de dattes saoudites sont : l'acide syringique (20,48 mg/100g), l'acide salicylique (7,84 mg/100g), l'acide protocatéchique (6,67 mg/100g), l'acide vanillique (0,07 mg/100g) et l'acide benzoïque (0,13 mg/100g) (El-Rahman et al., 2017).

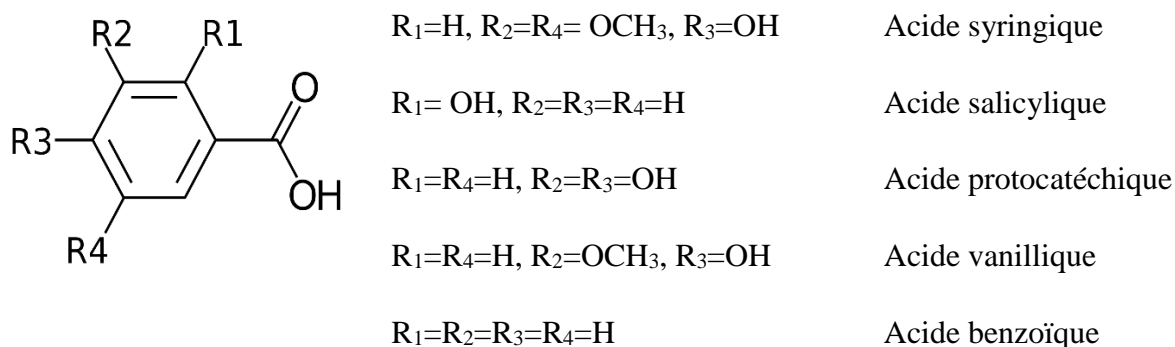


Figure 10: Structure des acides hydroxy-benzoïques

➤ Acides hydroxy-cinnamiques

Les acides hydroxycinnamiques sont des dérivés de l'acide cinnamique dont la structure de base est essentiellement de type C₆-C₃. La variation de leurs structures dépend du degré de l'hydroxylation du cycle benzénique (Figure 11). Ils se présentent généralement sous forme combinées avec d'autres molécules telles que les protéines, la lignine ou la cellulose ainsi ils établissent des liaisons esters avec le glucose, les acides tartriques, maliques et quiniques (Macheix et al 2005; Ignat et Popa 2011). Dans les noyaux de dattes saoudites les principaux acides cinnamiques retrouvés sont: l'acide férulique (7,68 mg/100g), l'acide cinnamique (3,51 mg/100g), l'acide *p*-Coumarique(1,00 mg/100g) et l'acide caféique (0,51 mg/100g) (El-Rahman et al., 2017).

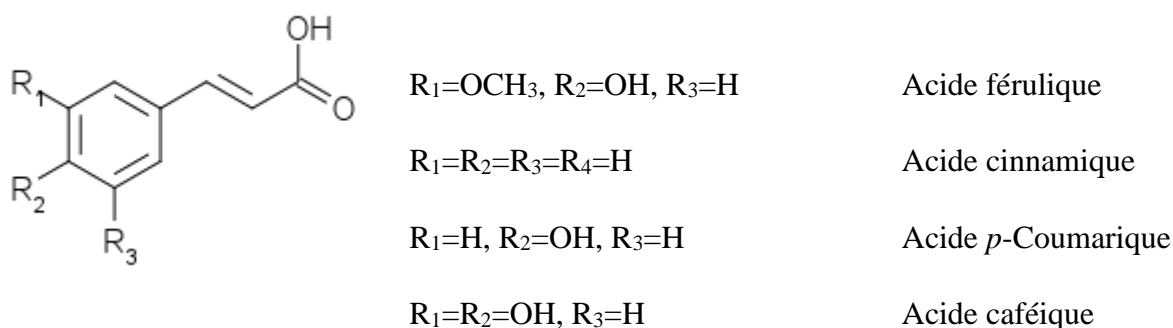


Figure 11: Structure des acides hydroxy-cinnamiques

b) Flavonoïdes

Le terme flavonoïde vient du mot latin *Flavus* qui signifie la couleur jaune. Les flavonoïdes englobent une très vaste gamme de molécules naturelles appartenant à la famille des polyphénols qui sont très répandus dans le règne végétal, généralement les flavonoïdes se trouvent à l'état d'hétéroside dissous dans les vacuoles cellulaires ou comme élément constrictif d'un type particulier de plaste (chromoplastes) (Guignard., 1996). En outre, ils interviennent dans la pigmentation des plantes au-delà des caroténoïdes, bétalaines et la chlorophylle également ils assurent des rôles

primordiaux en défendant contre le rayonnement UV, les herbivores et les attaques microbiennes (Korkina et Afanas'Ev., 1996).

De nos jours, les flavonoïdes sont désormais des composés indispensables rentrants dans plusieurs applications nutraceutiques, pharmaceutiques, médicinales et cosmétiques grâce à leurs propriétés antioxydantes, antibactérienne, anti-inflammatoires, antimutagènes et anticancérigènes (Panche et al., 2016).

De point de vue structurelle, les flavonoïdes possèdent un squelette commun à 15 atomes de carbones (C₆-C₃-C₆) correspondant à la structure du diphenylpropane, composé d'un hétérocycle central (type pyrane) (C) et de deux noyaux aromatiques (A et B) (Figure 12) (Panche et al., 2016). Selon la structure chimique notamment le degré d'oxydation du noyau pyrane C ainsi le nombre et le type de substituant (groupement hydroxyles, méthoxyle et autres) sur les noyaux A et B, les flavonoïdes peuvent-être divisés en huit principaux classes : flavonone, flavone, flavonol, flavan-3-ol, anthocyanidine, dihydrochalcone et isoflavone (Gan et al. 2018).

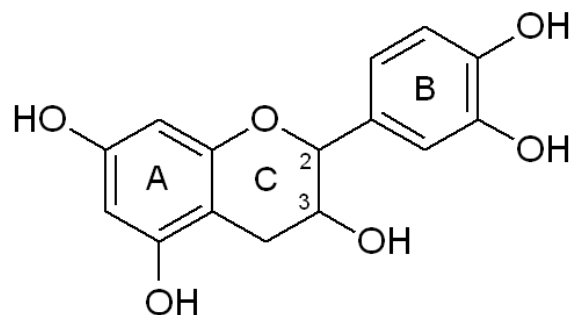


Figure 12: Structure de base des flavonoïdes

Chez les végétaux supérieurs les flavonoïdes sont présents dans toutes les parties : feuilles, fleurs, fruits, tiges, racines pollens et graines (Koeset al 1994). Notamment les noyaux de dattes sont rapportés riches en flavonoïdes totaux. Ils représentent environ 1,224 à 1,844 g équivalent rutine/100g (Bouhlali et al. 2017) et 0,652 mg équivalent Quercétine /100g (Djaoudene et al. 2019) dont les principaux composés selon Djaoudene et al., (2019) sont les flavanols (211 - 336mg EQ3G/100g) et les anthocyanes (64 - 126mg EQ3G/100g).

➤ **Anthocyanes**

Les anthocyanes sont un sous-groupe des flavonoïdes dont la structure de base se caractérise par un noyau 'Flavon' glycosyl généralement en position 3 (Figure 13). La famille des anthocyanes englobe divers pigments hydrosolubles qui se différencient par le degré de méthylation, d'hydroxylation, également par le nombre, la nature et la position des oses liés à la molécule de

base. Ces molécules sont des pigments responsables de la coloration rouge, orange, rose, bleu ou mauve des plantes, ainsi elles sont capables d'absorber la lumière visible (Brouillard, R., 1986).

Toutefois, Djaoudene et al., (2019) ont détecté les anthocyanes dans les noyaux de dattes dont la teneur varie de 64 – 126 mg EQ3G/100g. Les anthocyanes présentent un large éventail d'activités biologiques, notamment antioxydantes, anti-inflammatoires et antimicrobiennes. En effet, une alimentation riche en anthocyane réduit le risque d'atteindre certains types de cancer en raison de leurs effets antiprolifératifs, pro-apoptotiques et anti-angiogéniques (Villaño et al., 2015).

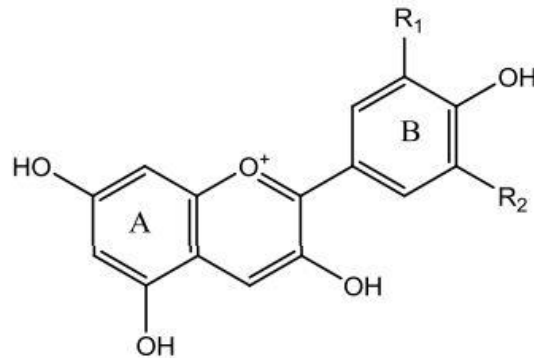


Figure 13: Structure de base des anthocyanes

➤ Flavonols

Les Flavonols (hydroxy-3-lavone) se caractérisent par la même structure de base des flavonoïdes (C₆-C₃-C₆) avec la présence d'un groupement hydroxyle en position 3 ainsi d'un carbonyle en position 4 (Figure 14). En plus, les Flavonols existent dans la cellule principalement sous des formes glycosylées. En outre, ces composés sont très répandus dans l'alimentation dont le Kaempferol (OH en 4',5',7) et quercétine (OH en 3',4',5,7) sont les plus représentatifs de cette famille. Le Kaempferol est identifié dans les noyaux de dattes (14,878 mg/100g) (Abd El-Rahman et Al-Mulhem 2017). Le Kaempferol est un composé bioactif qui renforce la défense antioxydante de l'organisme contre les radicaux libres permettant une réduction du risque d'atteindre des maladies chroniques notamment le cancer. En effet les épidémiologistes approuvent une corrélation négative significative entre la consommation du Kaempferol et le développement de cancer (Chen et Chen., 2013).

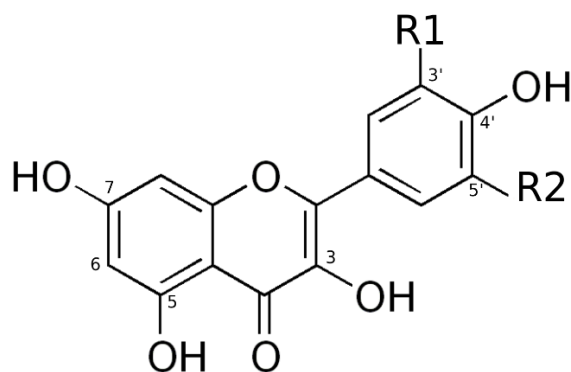


Figure 14: Structure de base des flavonols.

c) Tannins

Les tannins constituent une classe importante des composés phénoliques solubles dans l'eau, ces composés font partie intégrante de notre alimentation (thé, divers fruits...), ils sont caractérisés par une structure complexe dont la masse molaire varie de 500 à 3000 Da. En outre, ils sont formés essentiellement des unités répétitives monomériques qui diffèrent selon leurs centres asymétriques. Les tannins sont très répandus dans le règne végétal, ils sont localisés dans l'écorce, les fruits et les feuilles, ils ont un rôle essentiel au niveau du goût et couleur ainsi qu'ils confèrent aux parois cellulaires la rigidité, l'insolubilité et l'indigestibilité ce qui les rendent une excellente barrière contre les attaques de divers agents pathogènes. On distingue, selon leurs propriétés et la nature des polyphénols qui les constituent, deux types de tannins : les tannins condensés et les tannins hydrolysables (Abubakar et al., 2019; Bhattacharya., 2019).

➤ Tannins condensés

Les tannins condensés appelés également des procyanidines sont très répandus dans le règne végétal, ils sont responsables du goût astringent des fruits et boissons (Manach et al., 2004). Les tannins condensés ont une masse moléculaire élevée provenant de la polymérisation d'unités flavan-3-ols hydroxylé en position 3 en dimère, oligomère ou polymère. Les tannins condensés sont notamment différents en fonction de type d'unité de base, types de liaison, des positions et orientations. Les flavan-3-ols les plus fréquents dans la structure des tannins condensés sont l'épicatéchine, la catéchine, la épigallocatechine et gallocatechine (Manach et al., 2004). Les tannins condensés sont plus abondants dans les noyaux de dattes selon El-Mergawi et al., (2016) leur teneur varie de 3,050 - 5,206 g/100g tandis que El-Rahman et al., (2017) mentionnent une teneur de 1,565g/100g.

➤ Tannins hydrolysables

Les tannins hydrolysables sont des Oligo ou polyester d'un glucide généralement le D-glucose et un nombre divers d'acides phénoliques soit l'acide ellagique dans le cas des éllagitanins et

gallique dans celui des gallotannins. De plus, comme leur nom l'indique, ces composés sont facilement hydrolysables par un traitement basique ou acide ainsi sous l'action enzymatique et l'eau chaude (Vermerris et Nicholson., 2006).

II.1.3. Composés phénoliques de l'huile des noyaux de dattes

Les composés phénoliques sont des composés chimiques mineurs appartenant à la fraction insaponifiable de l'huile. Les composés phénoliques dans l'huile se trouvent sous forme simple ou complexe. En outre, ces composés remplissent des rôles vitaux dans les huiles en assurant la stabilité grâce à leurs propriétés antioxydantes qui permettent de piéger les radicaux libres ainsi de chélater les métaux (Besbes, et al., 2004a; Besbes, et al., 2004b). De même, ils sont responsables des caractéristiques organoleptiques des huiles en contribuant dans le goût piquant, de l'astringence, de l'amertume (Brenes et al. 2002). De nos jours, les composés phénoliques sont au centre d'intérêt de plusieurs études scientifiques grâce à leurs bienfaits nutritionnels pour la santé (Laghouiter et al. 2018; Xuan et al., 2018; Boukouada et al., 2014).

La teneur en composés phénoliques varie d'une huile à l'autre quantitativement et qualitativement, ces composés représentent des marqueurs de qualités nutritionnelles et pharmaceutiques c'est pourquoi certaines huiles ont une importance majeure que d'autres. L'huile des noyaux de dattes est une source précieuse des composés phénoliques représentant environ 312 – 347 mg/100g d'huile (Herch et al. 2014) et 22,31–52,81 mg/100g d'huile (Besbes, et al. 2004c). De même, les flavonoïdes font également partie des composés phénoliques de l'huile des noyaux de dattes dont les teneurs varient de 41 à 52 mg/100g d'huile (Herch et al., 2014).

La classification des composés phénoliques s'effectue généralement en se basant sur la nature et le nombre des substituants greffés sur les noyaux aromatiques. En particulier, l'huile des noyaux de dattes est caractérisée par la présence de deux catégories des phénols simples : la classe des alcools phénoliques dont les composés majoritaires sont l'Hydroxytyrosol (6,94 – 10,22%) et le Tyrosol (4,80 – 8,10%) (Figure 15), qui sont des dérivés de l'hydrolyse du ligstroside et l'oleuropéine également la classe des acides phénoliques tels que l'acide Protocatéchique (4,26 – 9,62%), l'acide gallique (2,48 – 4,11%) et l'acide caféique (1,30 – 4,95%) (Concepción et al. 2002; Besbes, et al. 2004c) (Figure 16).

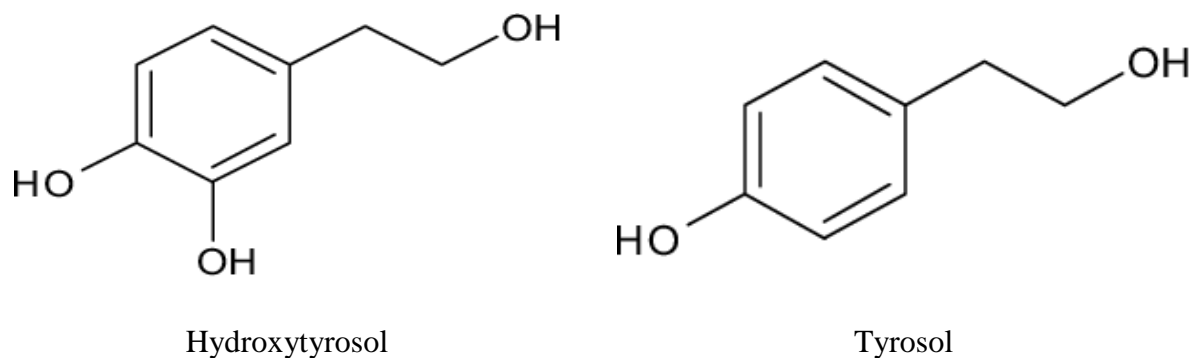


Figure 15: Structure chimique des alcools phénoliques de l'huile des noyaux de dattes (Hydroxytyrosol et le Tyrosol)

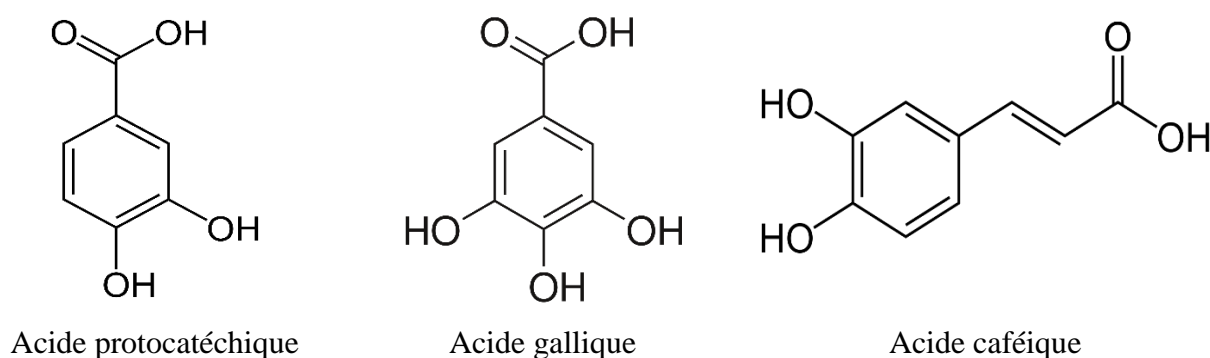


Figure 16: Structure chimique des acides phénoliques (Acide protocatéchique, gallique et caféique) contenus dans l'huile des noyaux de dattes

Ces composés possèdent des propriétés bioactives puissantes grâce à la présence des groupements hydroxyles greffés sur les noyaux aromatiques. Ces propriétés sont dues au transfert d'hydrogène, l'inhibition enzymatique et la chélation des métaux (Rice-Evans et Paganga 1997; Besbes, et al. 2004b; Kadri et al., 2013).

II.2. Activités biologiques

Ces dernières années, les molécules bioactives naturelles ont acquis une importance croissante en raison de leurs propriétés thérapeutiques et médicinales. En plus, l'usage intensif des molécules synthétiques engendre des effets secondaires indésirables sur la santé humaine pour remédier à ce problème, les chercheurs de diverses spécialités se sont focalisés sur des substances naturelles extraites à partir des plantes médicinales. En développant des méthodes adéquates d'extraction, d'identification et de quantification en plus de l'étude de leurs principales activités (Lagurre et al., 2007; Al-Farsi et Lee 2008; Fraga et al. 2010; Azmir et al. 2013; Abd El-Rahman et Al-Mulhem 2017; Caleja et al. 2017; Marc et al. 2020).

II.2.1. Activité antioxydante

L'activité antioxydante d'un composé soit naturel ou synthétique correspond à sa capacité de retarder ou de prévenir l'oxydation. Ces composés peuvent neutraliser les radicaux libres impliqués dans la dégradation cellulaire ce qui favorise une vie active et saine (Halliwell et Gutteridge 2015). Les radicaux libres s'agissent des espèces chimiques atomes ou molécules contenant un électron non-apparié. Cet état de déséquilibre n'est que transitoire ainsi qu'il se comble en acceptant un électron ou en transférant cet électron libre sur une autre molécule. Ces espèces radicalaires sont les sous-produits de plusieurs phénomènes biologiques qui se déroulent dans notre organisme (Gutteridge et Halliwell., 1993). Les radicaux libres sont instables et hautement réactives, dans certaines situations leur augmentation engendre un déséquilibre au niveau du processus de production et la destruction de ces espèces entraîne un stress oxydatif qui est fortement associé à beaucoup de maladies chroniques telles que les maladies cardiovasculaires, diabète, cancers et les maladies neurodégénératives (Vladimir-Kneževic et al., 2011) en raison de la capacité des radicaux libres à engendrer des lésions au niveau des cellules et des organes (Gutteridge et Halliwell 1993; Lagurre et al., 2007). En outre, ce déséquilibre peut avoir lieu à cause des autres facteurs exogènes notamment les polluants présents dans l'air, les rayons ultraviolets de soleil, les exercices excessifs et les aliments qu'on consomme (Faviern., 2003). En effet, dans le domaine alimentaire l'oxydation des aliments peut générer des composés hautement toxiques et réactifs (lipoperoxyradicaux, malondialdéhyde...) qui représentent au-delà de l'altération des qualités nutritionnelles (perte des vitamines et acides gras essentiels) et gustative (rancissement) un danger réel pour le consommateur (Lagurre et al., 2007). Pour remédier à ça, l'organisme se dispose de tout un arsenal de défense antioxydant. Parmi eux, le système enzymatique notamment les glutathions peroxydase, les catalases, les superoxydesdismutases et les thiorédoxines, ces derniers sont les plus efficaces dans la détoxification des espèces réactives de l'oxygène (ERO). Quant aux systèmes antioxydants non enzymatiques regroupent la bilirubine, les hormones sexuelles et l'acide lipoïque. En outre, de nombreuses études aujourd'hui ont mentionné que les systèmes de défense antioxydants doivent être soutenus par des antioxydants exogènes apportés par l'alimentation afin d'améliorer la lutte contre les maladies associées au stress oxydative (Pincemail et Defraigne 2004; Lagurre et al., 2007).

II.2.2.1. Classification des antioxydants selon leur mécanisme d'action

En tenant compte le mécanisme d'action, les antioxydants peuvent agir selon deux principaux modes notamment la prévention de la formation de radicaux libres ou la neutralisation des radicaux libres oxygénés. Alors que la complémentarité entre ces deux systèmes de défense vont permettre à

l'organisme d'éliminer ou remédier les molécules endommagées (Faviern., 2003; Lagurre et al., 2007).

a) Antioxydants primaires

Appelés également piègeurs des radicaux libres ou briseurs de chaîne, ce genre d'antioxydants s'agissent des inhibiteurs des réactions d'initiation et propagation de l'oxydation en transformant les radicaux libres en une forme inactive. Les antioxydants piègeurs des radicaux libres généralement les polyphénols (AH) sont capables d'apporter un atome d'hydrogène au radical libre et le convertir en une forme stable et non-radicalaire. En plus, les antioxydants de ce type interviennent souvent à l'atténuation des radicaux libres peroxydés (ROO^{*}) (Frankel et Meyer 2000; Huang et al 2005).

b) Antioxydants secondaires ou preventifs

Comme son nom l'indique, ils sont impliqués dans l'inhibition des facteurs initiateurs l'oxydation, ce genre d'antioxydants englobe une gamme très large de molécules actives qui peuvent chélater des métaux pro-oxydatives, piéger la molécule d'oxygène, désactiver l'oxygène singulet ainsi qu'inhiber les enzymes pro-oxydatives (Faviern., 2003; Lagurre et al., 2007).

En outre, certaines molécules antioxydantes peuvent agir en combinant le mode d'action piègeur des radicaux libres et préventif de l'oxydation par exemple l'acide ascorbique qui piège les radicaux libres et désactive l'oxygène singulet. Également, il a été mentionné que les flavonoïdes sont à la fois des chélateurs de métaux et piègeurs de radicaux libres (Miller et al. 1996).

II.2.2.2. Classification des antioxydants selon leur nature structurelle

En se basant sur l'origine des antioxydants, nous pouvons distinguer deux types, ceux synthétiques et autres naturels (acide ascorbique, tocophérol, bêta-carotène). Leur intérêt réside dans leur capacité de maintenir la stabilité des produits alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques en évitant leur dégradation et prolongement de leur durée de vie (Moure et al. 2000) .

Actuellement, des études toxicologiques ont montré que certains antioxydants synthétiques représentent une source de danger pour les consommateurs (Caleja et al. 2017). Pour cette raison, les antioxydants naturels provenant des plantes médicinales ont fait l'objet de plusieurs études afin d'étudier leur pouvoir bioactif et leur effet sur l'organisme humain (Abd El-Rahman et Al-Mulhem 2017;Caleja et al. 2017;Marc et al. 2020).

a) Antioxydants naturels

Les antioxydants naturels peuvent se diviser en deux groupes enzymatiques (la catalase, la superoxyde dismutase, la glutathion réductase) et non-enzymatiques y compris les substances exogènes non synthétisées par l'organisme et doivent être apportées par l'alimentation (les oligoéléments, polyphénols, vitamines).

➤ **Vitamine C**

Appelée également l'acide ascorbique est un antioxydant hydrosoluble. Il intervient dans le piégeage de OH^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$ ainsi qu'il semble capable de réduire les peroxyradicaux (Belyakov et al 1995; Lagurre et al., 2007). En outre, la vitamine C a été rapportée capable de rentrer en synergie avec le tocophérol en intervenant dans la régénération (réduction) du radical tocophéroxyl ($\alpha\text{-TO}^\bullet$) dérivé du tocophérol ce qui accroît et renforce la protection antiradicalaire (Jacques et al 1995).

➤ **Vitamine E**

La vitamine E ou tocophérol est un antioxydant liposoluble puissant, ce caractère lui permet de se fixer sur la membrane des cellules en inhibant l'atteinte des radicaux libres de leur cible (Lagurre et al., 2007).

➤ **β -carotène**

Le β -carotène fait partie des caroténoïdes, en état actuel ce composé compte parmi les antioxydants naturels les plus puissants car il intervient efficacement dans le piégeage des radicaux libres en particulier l'oxygène singulet (Lagurre et al., 2007). Également, grâce à sa structure, il présente un effet protecteur contre les radiations solaires (UV-A et UV-B) (Stahl et Sies., 2012).

➤ **Oligoéléments**

Les oligoéléments en particulier le manganèse, le cuivre, le zinc, le fer et le sélénium sont des cofacteurs essentiels dans la défense anti-oxydative car ils sont nécessaires pour le maintien de l'activité catalytique des enzymes antioxydants. (Kuppusamy et al. 2005; Blandine Garait., 2006; Favier., 2003).

➤ **Composés phénoliques**

Les composés phénoliques ont acquis ces dernières années un intérêt croissant en raison de leurs effets bénéfiques pour la santé humaine. En particulier, ils protègent et inhibent l'oxydation et sa propagation selon plusieurs mécanismes d'action en brisant la chaîne d'oxydation ou en chélatant les facteurs pro-oxydatifs (Moure et al., 2000; Lagurre et al., 2007).

b) Antioxydants synthétiques

Les antioxydants obtenus par voies de synthèse sont largement utilisés dans le domaine alimentaire, pharmaceutique et cosmétique par ce qu'ils sont très efficaces et assurent une protection contre la dégradation et la perte des bienfaits des produits. Les antioxydants synthétiques les plus utilisés sont butylhydroxytoluène (BHT), butylhydroxyanisole (BHA), gallate propylée (PG) et tétrabutylhydroquinone (TBHQ). Malgré leur efficacité, leur sécurité est fortement discutée car ils provoquent certains effets toxiques pour l'organisme (Barlow., 1990; Caleja et al., 2017).

II.2.2.3. Méthode d'évaluation de l'activité antioxydante

L'activité antioxydante d'un composé correspond à sa capacité de retarder ou de prévenir l'oxydation. Plusieurs méthodes ont été développées pour évaluer le pouvoir antioxydant des substances actives *in vitro* et *in vivo*. La plupart des méthodes utilisent des systèmes capables de produire des radicaux libres comme les peroxydes ROO• (méthode d'ORAC : Oxygen Radical Absorbance Capacity), les radicaux ABTS• (sel d'ammonium de l'acide 2,2'-azinobis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonique) (Re et al., 1999), les radicaux DPPH• (diphényl-picrylhydrazyle) (Bondet et Berset., 1997) ainsi que les ions ferriques (méthode FRAP : Ferric ion Reducing Antioxidant Power) (Benzie et Strain., 1996). En outre, certaines méthodes se basent essentiellement sur l'évaluation du pouvoir préventifs d'oxydation en présence des radicaux libres comme la méthode blanchiment de β -carotène (Dapkevicius et al., 1998). Compte tenu de la complexité du processus d'oxydation, les mécanismes d'action des composés antioxydants et leurs caractères qui peuvent être à la fois hydrophiles et hydrophobes, aucune méthode seule ne peut donner une vision globale sur le pouvoir antioxydant, d'où vient l'intérêt de combiner les résultats de plusieurs méthodes complémentaires afin d'avoir une indication claire sur cette activité.

a) Méthode DPPH

La molécule DPPH• est un radical stable possédant un électron célibataire qui se délocalise autour de la molécule en empêchant sa polymérisation. Cette délocalisation est responsable de la couleur violette foncée qu'il possède. Bien que la capacité antioxydante désigne la capacité d'une molécule active à fixer des radicaux libres, donc arrêter la propagation de la réaction en chaîne. En effet, les molécules actives (antioxydantes) sont capables de libérer des atomes d'hydrogène (cinétique rapide de certaines acides et dérivées phénoliques) ou des électrons (cinétique lente des dérivées glycosylés et des anthocyanes) en réduisant le radical DPPH•. Suite à ces réactions l'intensité de la couleur violette se diminue laissant apparaître une couleur pâle du groupement picryl, l'absorbance est suivie par spectrophotométrie UV visible à 517 nm. Le pourcentage

d'inhibition correspond au pourcentage des radicaux libres DPPH• qui ont été inhibés par les antioxydants. Il est proportionnel à la concentration en ceux-ci (Huang et al., 2005).

b) Méthode ABTS

Dans la méthode ABTS, l'activité antioxydante est évaluée par la capacité des molécules actives à inhiber le radical libre ABTS•, obtenu à partir de l'ABTS (sel d'ammonium de l'acide 2,2'-azinobis-(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)) par contact avec un oxydant (persulfate de potassium) (Re et al., 1999), une coloration bleu-vert est développée avec une absorbance maximale à 734 nm. De plus, le radical ABTS• en présence des composés antioxydants (donneur de H•) conduit à la formation de ABTS⁺ et à la décoloration de la solution bleu-vert, cette dernière est inversement proportionnelle à la concentration en antioxydants (Miller et Rice-Evans 1997).

c) Méthode FRAP

La méthode FRAP (Ferric ion Reducing Antioxidant Power) est utilisée pour évaluer la capacité antioxydante à réduire un complexe tripyridyltriazine ferrique [(Fe (III)-TPTZ)₂] en un complexe tripyridyltriazine ferreux [(Fe (II)-TPTZ)₂] par l'intervention d'un antioxydant (AH) dans un milieu acide (pH=3,6) afin d'assurer la solubilisation du fer. Suite à cette réaction une coloration bleue se développe avec un maximum d'absorption à 593 nm dont l'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration des antioxydants dans le milieu (Benzie & Strain 1996).

d) Méthode β-carotène

La méthode test de blanchiment du β-carotène évalue en général la capacité d'une molécule active à inhiber l'oxydation du β-carotène par les composés organiques et les hydro-peroxydes conjugués diène provenant de l'oxydation de l'acide linoléique (Dapkevicius et al., 1998). En présence des antioxydants la cinétique de blanchiment (décoloration) du β-carotène est retardée alors que l'intensité de la décoloration mesurée à 490 nm est proportionnelle à la teneur et l'efficacité de ces molécules présentes dans l'extrait (Boros et al., 2010).

II.2.2. Activité antimicrobienne

Par définition un antimicrobien est une substance qui possède un pouvoir de tuer ou de ralentir la croissance des microorganismes (bactéries ou moisissures). Certains microorganismes sont connus par leurs effets néfastes sur la santé et sur la nourriture provoquant l'apparition de plusieurs pathologies qui sont considérées comme l'un des problèmes majeurs de la santé publique. Dans le contexte actuel la multi-résistance des microorganismes et la cytotoxicité des antibiotiques à des doses élevées exige l'intégration des molécules naturelles issues des extraits de plantes dans le

domaine thérapeutique. Dans cette perspective, plusieurs travaux de recherches ont été focalisés sur l'étude de l'activité antimicrobienne des composés phénoliques (Sundar et al., 2017 ; Alugaili et al., 2019 ; Abuelgassim et al., 2020).

II.2.2.1. Mécanisme antimicrobien des polyphénols

Compte tenu de la complexité structurale des composés phénoliques, les mécanismes antimicrobiens sont encore loin d'être entièrement connus, les polyphénols sont un groupe contenant un large éventail de molécules qui varient des plus simples à des plus complexes composés. Toutefois, selon la littérature, les acides phénoliques simples ont des mécanismes d'action relativement bien précis au contraire des composés phénoliques complexes dont les cibles cellulaires sont multivariées (Cushnie et Lamb 2005).

a) Intercalation dans la membrane microbienne

La membrane est la première barrière des cellules microbiennes, pour cela sa double couche phospholipidique est la première cible des composés phénoliques. Certains composés ont le pouvoir de s'insérer dans la membrane en créant un espace entre les chaînes d'acides gras des phospholipides. La membrane est alors fluidifiée, perméabilisée et son rôle structurel est perturbé. Parmi les conséquences majeures de la perméabilisation de la membrane sont les fuites des ions (Ultee et al., 2002) ce qui peut conduire à la perte de gradient ionique et par la suite la chute de la force motrice essentielle à la synthèse d'ATP. Également, il a été démontré que certains composés phénoliques notamment les acides phénoliques simples (Borges et al., 2013) et flavan-3-ols (épicatechine), (Ikigai et al. 1993) les tannins (Campoy et Adrio., 2017) peuvent provoquer une fuite de contenu cytoplasmique. Par exemple, l'acide férulique et l'acide gallique peuvent s'insérer dans la membrane cytoplasmique en induisant des ruptures locales sous forme des pores et donc une fuite des constituants intracellulaires (Borges et al., 2013).

L'insérence des composés phénoliques dans la membrane peut influencer négativement le fonctionnement des protéines membranaires notamment les enzymes telle que l'ATPase ce qui conduit à une perturbation des processus vitaux de la cellule et l'éventuelle mort de celle-ci (Ultee et al., 2002).

b) Pénétration des composés phénoliques à l'intérieur de cytoplasme

En fonction des caractéristiques structurales et physicochimiques, certains composés phénoliques peuvent atteindre l'intérieur de la cellule microbienne en traversant la membrane ce qui conduit à une série de phénomènes.

➤ **Acidification du cytoplasme**

Certains acides phénoliques sont capables d’agir en tant qu’acide faible en libérant des protons après qu’ils traversent la membrane et atteignent le cytoplasme. C’est pourquoi le cytoplasme est acidifié en entraînant une perturbation et un dysfonctionnement cellulaire (Naïtali et al 2017). En effet, une étude réalisée sur un acide phénolique non-dissocié le carvacrol a montré que la forme non-dissociée de cet acide traverse la membrane et une fois sur le cytoplasme libère des protons du groupement hydroxyle, par la suite l’acide recouvre son état non-dissocié en fixant un ion (potassium ou autre cation) puis il traverse à nouveau la membrane vers le milieu extérieur où le cation serait libéré et remplacé par un proton (Ultee et al., 2002).

➤ **Perturbation du métabolisme**

Les composés phénoliques sont rapportés capables de perturber le métabolisme microbien. Notamment, les flavonoïdes sont des inhibiteurs de la synthèse des acides nucléiques ainsi qu’ils perturbent le métabolisme énergétique (Aboody et Mickymaray., 2020). En effet, il a été montré que les flavonoïdes inhibent certaines enzymes intervenantes dans la synthèse d’ADN (la dihydrofolate réductase et topoisomérase) (Bernard et al., 1997) et des enzymes de métabolisme énergétique telles que l’ATP synthétase (Chinnam et al., 2010) et l’enzyme NADH-cytochrome C réductase (Haraguchi et al., 1998).

c) **Autres effets indirects des composés phénoliques**

➤ **Atténuation de virulence microbienne**

Il a été rapporté que certains composés phénoliques pourraient atténuer la virulence des microorganismes pathogènes en neutralisant les toxines secrétées par ces microorganismes ou en agissant directement sur la sécrétion des facteurs de virulence (Cushnie et Lamb 2005). Ces propriétés pourraient être exploitées dans le domaine alimentaire pour maîtriser la sécurité des denrées alimentaires et dans le domaine thérapeutique.

➤ **Chélation des métaux**

Certains composés phénoliques possèdent une capacité à chélater des métaux ce qui pourrait être un effet antimicrobien indirect de ces composés en raison des rôles centraux des métaux tels que le cuivre et le zinc comme micronutriments dans la croissance des microorganismes (Daglia., 2012).

III. Valorisation énergétique des coproduits

L'accroissement démographique a connu depuis le siècle dernier une évolution exceptionnelle. De plus, selon les prévisionnistes de l'ONU la population mondiale sera doublée d'ici 2050. Toutefois, Cet essor démographique sera éventuellement accompagné par une intensification de l'activité humaine induisant une augmentation de la demande en ressources énergétiques ce qui représente un défi majeur aux pays d'instaurer des stratégies efficaces pour assurer la sécurité énergétique aux populations soit par la gestion optimale des ressources naturelles non-renouvelables ou de chercher des ressources alternatives renouvelables.

EIA, (2013) déclare qu'environ de 85% de la demande en énergie est assurée par les ressources naturelles fossiles néanmoins, ces dernières ne sont pas seulement non-renouvelables mais également elles présentent des effets nocifs pour l'environnement à cause de l'émission des gaz à effet de serre. Pour cela les énergies vertes renouvelables apparaissent comme étant des alternatives prometteuses capables de couvrir la demande en énergies en minimisant la pollution de l'environnement.

Les déchets organiques résultants de l'activité humaine, agricole ou industrielle constituent une ressource renouvelable qui pourrait être transformée en énergie, ce qui constitue une démarche prometteuse sur le plan énergétique en assurant une forme d'énergie verte renouvelable ainsi que sur le plan environnemental en transformant une sorte de problème à une source de richesse (Chandra et al., 2012).

Les déchets lignocellulosiques résultants des activités agricoles et de transformation des parties comestibles des fruits acquissent aussi un intérêt croissant des experts et scientifiques puisqu'ils sont riches en molécules organiques, ils sont considérés comme ressources renouvelables ainsi que pour leurs biodisponibilités. (Sawatdeenarunat et al., 2015; Martínez-Gutiérrez., 2018).

Les noyaux de dattes représentent la partie non-comestible des dattes, ils sont de nature structurale lignocellulosique rejetés sous forme de déchet en grande quantité après la transformation technologique ou biotechnologique de la partie comestible, ils sont notamment rapportés riches en molécules organiques telles que les carbohydrates (64 - 58%), l'hémicelluloses (43,48%), cellulose (12,84%), lignine (6,42%), Sucres solubles (6,02 - 9,54%) lipides (5.662–6.972%) et protéines (4.309–6.144%) (Besbes et al., 2004a;Gérard & Marguerite, 2017;Bouhlali et al., 2017). C'est pourquoi plusieurs travaux de recherches ont été consacrés pour les valoriser sous forme de charbon

actif (Girgis et El-Hendawy, 2002; Banat et al., 2003) ou par la production du biogaz (Al-Turki and Al-Yahya 2004; Radeef and Merabtene 2016).

Le biogaz résulte généralement de la dégradation de la matière organique biodégradable, il s'agit d'un mélange majoritairement composé de méthane, dioxyde de carbone et d'autres constituants minoritaires. Du fait qu'il est combustible, il pourrait être valorisé après des étapes d'épuration en produisant de l'électricité et de la chaleur (Gerardi, 2003; Szewczyk & Bukowski, 2008; Brennan & Owende, 2010; Chandra et al., 2012).

III.1. Principes généraux de la biométhanisation

La biométhanisation ou encore appelée digestion anaérobie est un processus biologique naturel de transformation de la matière organique en absence d'oxygène. La transformation de la matière organique sous l'action de diverses populations microbiennes aboutit à la production du biogaz et digestat. Le biogaz est composé principalement du méthane (CH₄) (50 - 70%), dioxyde de carbone (CO₂) et d'eau (H₂O) ainsi que certains composés en trace (H₂S, N₂ et NH₃). Le biogaz est un gaz combustible qui pourrait être valorisé sous forme d'électricité et chaleur après certaines étapes de traitement tandis que le digestat pourrait être exploité dans le domaine agricole comme engrais (Holm-Nielsen et al., 2009; Martínez-Gutiérrez., 2018).

III.2. Description du procédé de biométhanisation

La biométhanisation ou encore appelée digestion anaérobie se déroule successivement en quatre principales étapes : l'hydrolyse, l'acidogénèse, acitogénèse et la méthanogène (Figure 17) dont chacune se caractérise par une population microbienne qui lui est spécifique. En outre, les extrants produites dans chaque étape représentent les intrants de l'étape suivante de telle façon les molécules organiques complexes se métabolisent jusqu'à leur transformation en CH₄ et CO₂ (Figure 17) (Mao et al., 2015; Chandra et al., 2012)

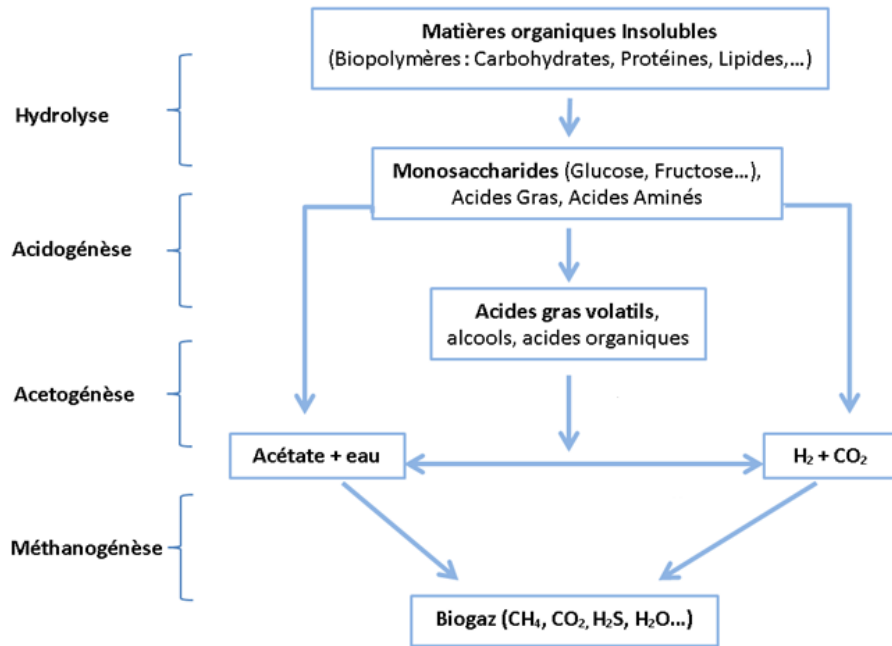


Figure 17: Schématisation des différentes étapes de la méthanisation et leurs produits (Gourdon, 2002).

III.2.1. Hydrolyse

Les polymères qui constituent la matière organique sont de nature structurelle complexe, ils ne pourraient être décomposés ou dégradés sauf par intervention des microorganismes dits hydrolytiques. En effet, lors de cette étape ces microorganismes secrètent des enzymes extracellulaires capables de dégrader les macromolécules à longues chaînes (polysaccharides, lipides, protéines) en monomères et dimères (sucres simples, acides aminés, acides gras et acide organiques) qui seront diffusés par la suite à l'intérieur des microorganismes acidogènes où ils subissent la fermentation (Gerardi, 2003; Szewczyk et Bukowski, 2008; Brennan et Owende, 2010; Chandra et al., 2012).

L'étape d'hydrolyse est une étape déterminante dont sa durée dépend principalement de la nature structurelle des substrats, certaines d'entre eux nécessitent une durée plus au moins longue en raison de leur structure complexe comme les biomasses lignocellulosiques. En outre, des prétraitements supplémentaires physiques, chimiques et biologiques pourraient améliorer l'accessibilité des enzymes microbiennes aux molécules biodégradables (Harmsen et al., 2010).

III.2.2. Acidogénèse

L'acidogénèse est une étape de fermentation lors de laquelle les monomères issus de l'hydrolyse vont être métabolisés à l'intérieur des cellules des microorganismes acidogènes en produisant des acides gras volatiles (AGV) (acétate, propionate, butyrate, iso butyrate, valérate et iso valérate), des acides organiques (lactate et propionate), des alcools (éthanol et glycérol), dioxyde

de carbone (CO₂) et dihydrogène (H₂) notamment la concentration de ces composés dépend principalement de la composition du substrat de départ. L'acidogénèse module les conditions d'anaérobiose et pH propices au développement des microorganismes de l'étape suivante (acidogénèse). En effet, une accumulation des AGV due à une activité métabolique rapide des acidogènes peut causer une chute rapide du pH ce qui inhibe les étapes suivantes (Gerardi, 2003; Szewczyk et Bukowski, 2008; Brennan et Owende, 2010; Chandra et al., 2012). Un dosage de la teneur en AGV doit être effectué continuellement afin de garantir la pérennité du processus de méthanisation (Hertel et al., 2015a) De même, la désamination des acides aminés génère de l'ammoniac. Des concentrations élevées en ce composé pourrait inhiber le processus de la digestion anaérobie (Park et Kim 2014)

III.2.3. Acétogénèse

Les composés issus de l'acidogénèse seront transformés lors de cette étape en acétate, CO₂ et H₂ qui représentent les substrats de base appropriés pour la formation de méthane. Cette transformation est assurée par des bactéries anaérobies strictes (Stams et al., 2006). Elles sont capables d'oxyder les acides organiques ce qui engendre la formation d'acétate ainsi qu'une quantité importante de H₂ et CO₂. En outre, la réaction est thermodynamiquement lente et soumise aux problèmes d'inhibition liées à la production d'une quantité excessive en H₂ (Lokshina and Vavilin 1999).

III.2.4. Méthanogénèse

La méthanogénèse est l'étape terminale du processus de la digestion anaérobie lors de laquelle les produits de l'étape précédente tels que l'acétate est converti en méthane et CO₂ en parallèles de la consommation de H₂/CO₂ pour former notamment le méthane et le H₂O. Ces conversions seront réalisées selon deux voies métaboliques celle acétotrophe et hydrogénotrophe sous l'action de deux groupes *archaea* méthanogènes (Gerardi, 2003; Szewczyk & Bukowski, 2008; Brennan & Owende, 2010; Chandra et al., 2012).

III.3. Facteurs de contrôle de méthanisation

III.3.1. Facteurs d'influence

a) Température

Le processus de la digestion anaérobie est influencé considérablement par la température opérationnelle à l'intérieur du digesteur, elle agit sur la cinétique enzymatique, la durée de fermentation et la stabilité ce qui exige une bonne maîtrise de ce paramètre. Généralement, la digestion anaérobie peut se dérouler sous trois gammes de température : psychrophile (0 – 20°C),

mésophile (20 – 42 °C) et thermophile (42 – 75°C) (Serrano et al., 2014). L'augmentation de l'efficacité du processus de méthanisation est étroitement liée à l'élévation de la température, néanmoins cette croissance n'est pas linéaire mais présente certaines zones idéales de température (Figure 18) sur laquelle le processus de la digestion anaérobie est très efficace. Cette efficacité est déduite à partir de la performance de dégradation du substrat, la production du biogaz et le taux de croissance des microorganismes qui se double pour chaque augmentation de la température de 10°C jusqu'à la température optimale (Bernet et al., 2008).

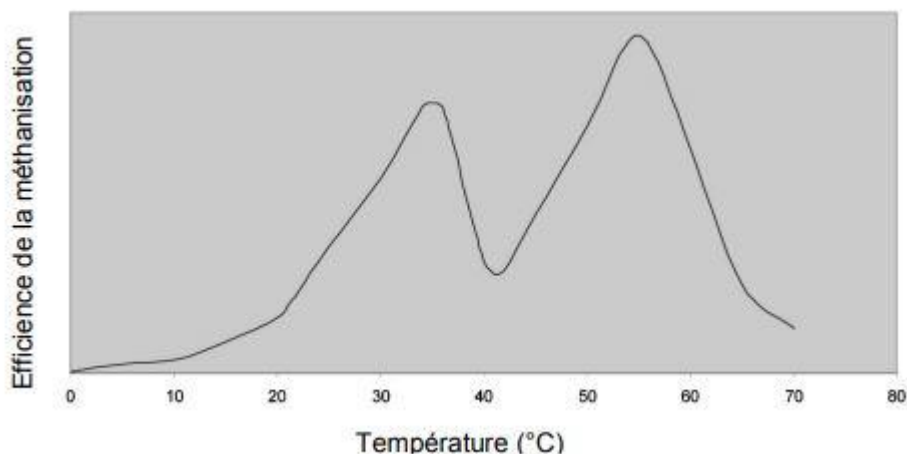


Figure 18: Efficacité de la digestion anaérobie en fonction de la température

b) pH et alcalinité

Le potentiel d'hydrogène pH compte parmi les paramètres les plus importants dans le processus de méthanisation, un suivi périodique de sa variation est primordial afin de s'assurer du bon fonctionnement de digesteur. Notamment un pH stable durant la digestion anaérobie signifie que le système fonctionne en équilibre et la méthanisation est performante (Bernet et al., 2008).

Le pH conditionne d'une manière significative le développement du consortium microbien impliqué dans le processus de la digestion anaérobie en fonction des optimums de pH de chaque espèce. En effet, Les microorganismes impliqués dans la méthanogenèse exigent une plage de pH bien spécifique entre 6,5 et 7,2, tandis que ceux intervenant dans les étapes fermentaires sont moins sensibles aux variations de pH, ils acceptent des valeurs allant de 4 à 8,5 (Appels et al. 2008). D'une manière générale, le pH optimal de la digestion anaérobie est rapporté entre 7 et 7,5 (O'Flaherty et al. 1998).

Le processus de méthanisation est une séquence de réactions dont chacune résulte des substrats intermédiaires qui peuvent varier le pH du milieu. Ces modifications présentent une source

de déséquilibre du processus. Par exemple, une surproduction des AGV au cours des phases initiales par les microorganismes acidogènes engendre une augmentation de la teneur en ions d'hydrogène ce qui mène une baisse de pH et conséquemment une inhibition de la méthanogénèse (Ostrem, K., 2004). Également quand la bioconversion des acides en méthane est affaiblie leur accumulation dans le milieu mène à une chute de pH qui sera accompagnée par un ralentissement d'acidogénèse et une inhibition de la production de biogaz (Eckenfelder J. W. 2000).

En outre, la pérennité du processus de la digestion anaérobie implique la présence d'une capacité autorégulatrice des variations de pH grâce au pouvoir tampon du contenu de réacteur qui fournit une capacité tampon suffisante afin de neutraliser le pH et le maintenir à une plage de 6,5 à 7,5 favorable à la méthanogénèse. Notamment la réaction entre les ions hydroxydes et le gaz carbonique dissous dans la phase aqueuse forme les ions bicarbonates ce qui tend à neutraliser le pH. De plus, la stabilité du pH pourrait être assurée par les bactéries méthanogènes consommatrices d'hydrogène qui favorise une faisabilité thermodynamique des réactions (Mata-alvarez et al., 2002). Dans le but d'affiner le processus de la digestion anaérobie le suivi de pH et le pouvoir tampon du réacteur doit être réalisé périodiquement, des corrections d'acidité pourrait être additionnés (Hilkiah et al., 2008).

III.3.2. Inhibiteurs de la méthanisation

a) Acides gras volatils (AGV)

Les acides gras volatils représentent des composés intermédiaires dans le process de la digestion anaérobie, ils sont produits au cours de l'étape d'acidogénèse par l'intervention des microorganismes acidogènes. Une augmentation rapide de la teneur de ces composés entraîne un changement brutal du pH ce qui déstabilise le processus de méthanisation. Généralement, l'accumulation des AGV ne se produit que lorsque la vitesse de leur formation dépasse largement celle de leur bioconversion en précurseurs de la méthanogène. Il a été montré que la baisse de pH influence directement l'activité métabolique des microorganismes méthanogènes qui sont très sensibles à la variation de ce paramètre (Chen et al 2008; Bernet., et al 2008)

b) Ammoniacque

L'ammoniac est l'un des nutriments essentiels qui contribuent à la survie du consortium microbien. L'ammoniac est toutefois signalé toxique et peut inhiber les réactions de méthanisation à des concentrations élevées. La dégradation de la matière organique riche en azote telles que les protéines est la source principale d'ammoniac dans le digesteur (Hansen et al., 1998). Généralement, dans ceci l'azote existe sous forme d'azote organique, nitrite, nitrate, ammoniac libre (NH₃) et

ammonium (NH_4^+). L'équilibre entre NH_4^+ et NH_3 dépend du pH à l'intérieur du digesteur, les ions d'ammonium seront majoritaires à pH acide (concentration en H^+ très élevée). Il a été notamment montré que l'ammoniac libre (NH_3) est plus toxique (Sung et Liu 2003). Sa toxicité réside dans le fait qu'ils sont capables de pénétrer à l'intérieur des cellules microbiennes et déstabiliser les pompes à proton et potassium, également il a été signalé qu'à des concentrations de l'ordre de 150-200 mg/l est capable d'avoir un effet inhibiteur sur les microorganismes méthanogènes tandis que l'ammonium (NH_4^+) à 3000 à 5000 mg/l est nécessaire pour avoir le même effet (Appels et al., 2008; Calli et al. 2005). Particulièrement, les archées méthanogènes et acétoclastiques sont davantage plus sensibles à la présence d'ammoniac que d'autres microorganismes (Augustos et Von Sperling., 2005; Hansen et Ahring., 1998). De plus, le développement des sous composés ammoniacaux peut favoriser des voies métaboliques préjudiciables au processus de méthanisation. Le développement de certaines flores spéciales représente la source de compétition pour le substrat dans le réacteur (Jetten et al. 2001).

Chapitre II : Matériel et méthodes

Dans ce travail nous avons mené une réflexion scientifique de recherche basée sur la valorisation globale de toutes les formes de ce sous-produit (noyaux de dattes) ; poudre, huile et tourteaux. Pour atteindre les objectifs principaux de ce travail, tout d’abord nous avons fait une caractérisation biochimique et nutritionnelle de la poudre et l’huile des noyaux de dattes. Ensuite une évaluation de leurs activités biologiques (antioxydante, antibactérienne et antifongique) et afin d’atteindre une valorisation globale, le résidu de l’extraction d’huile (tourteaux) a fait l’objet d’une étude bioénergétique en produisant du biométhane.

I. Stratégie d’échantillonnage

10 kg de Huit cultivars des dattes ont été collectés dans deux sites des provinces de Ouarzazate et Errachidia au titre de l’année agricole 2018 (Figure 19). La sélection des échantillons a été basée sur la réputation et disponibilité des variétés. Les variétés *Majhoul (Mj)*, *Boufgous (Bg)*, *Lassian (La)*, *Tadmamt (Td)* et *Khalt (Kha)* proviennent d’Arfoud et ses régions tandis que *Bouslikhan (Bs)* et *khalt (Khz)* proviennent de Zagora.

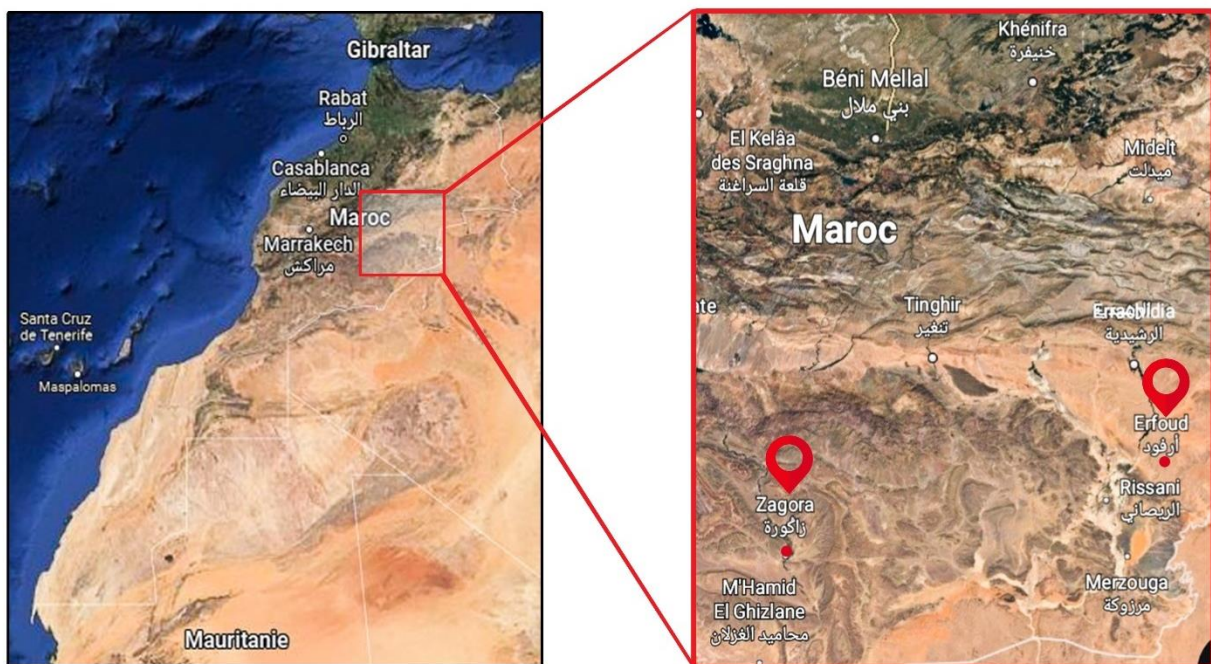
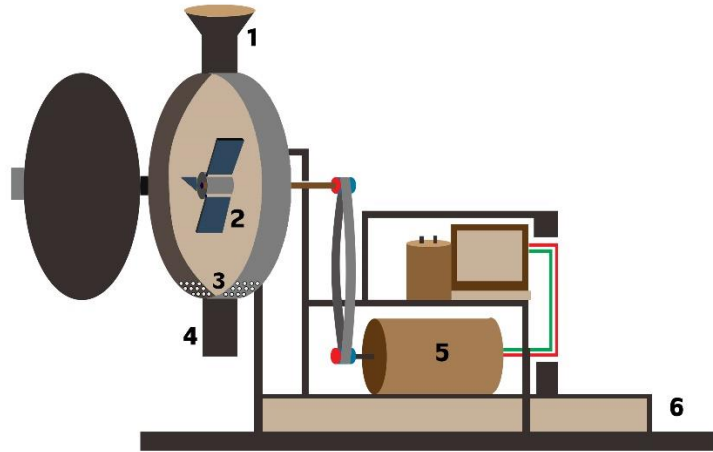


Figure 19: Présentation de la zone d’échantillonnage

II. Techniques de préparation des échantillons

Les cultivars de dattes ont été dénoyautées et les noyaux obtenus ont été lavés par l’eau distillée tiède et par la suite séchés à 35°C pendant 48h, puis finement broyés à l’aide d’un broyeur à marteau (Figure 20) conçu localement dans notre laboratoire. Finalement, la poudre (Figure 21)

est emballée dans des sachets et conservée à 4°C au réfrigérateur jusqu'à analyse (Besbes et al., 2005).



- | | | | | | |
|-----|----------------------|-----|----------|-----|--|
| 1 : | Entrée d'échantillon | 2 : | Marteaux | 3 : | Grille (avec une maille de diamètre adapté à la granulométrie désirée) |
| 4 : | Sortie de la poudre | 5 : | Moteur | 6 : | Support |

Figure 20: Broyeur à Marteau et son schéma



Figure 21: Cultivars des noyaux de dattes (*Phoenix dactylifera* L), leurs poudres et leurs huiles.

III. Méthodes instrumentales d'analyse

III.1. Protocoles des analyses physicochimiques des sous-produits des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.)

Les analyses physico-chimiques ont été réalisées au laboratoire Génie industriel et ingénierie des surface, équipe bioprocédés et bio-interfaces de la Faculté des Sciences et Techniques (F.S.T) Béni Mellal (Maroc).

III.1.1. Poudre des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.)

a) Humidité

L'humidité a été estimée par dessiccation de la poudre des noyaux de dattes (5g) dans une étuve maintenue à une température de 105°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant (AFROR NF V03-40).

L'humidité est calculée selon la formule suivante

$$\text{Humidité (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{P} \times 100$$

Avec :

m_1 : masse de la boîte de pétri + la poudre des noyaux de dattes (g)

m_2 : masse après l'étuvage (g)

P : Prise d'essai (g)

b) Teneur en cendre (AFNOR : NF V 05-113, 1972)

La teneur en cendre a été déterminée par minéralisation de 2 grammes de la poudre des noyaux de dattes dans un four à moufle pendant 8h.

La teneur en cendre est déterminée selon la formule suivante :

$$\text{Teneur en cendre (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{P} \times 100$$

Avec :

m_1 : Masse après la minéralisation de la poudre (2 g)

m_2 : Masse de creuset vide (g)

P : Prise d'essai (g)

III.1.2. Huile des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.)

a) Préparation des huiles

L'huile a été extraite à partir de la poudre des noyaux de datte (Figure 21) par la méthode d'extraction continue au moyen de l'appareil de Soxhlet pendant 8h en utilisant l'éther de pétrole comme solvant d'extraction. Après l'évaporation totale du solvant, l'huile (Figure 21) a été conservée dans des tubes opaques à 4°C jusqu'à analyse.

b) Indice de qualité

➤ Indice d'acidité

L'indice d'acidité des huiles des noyaux de dattes est estimé selon la méthode décrite par la norme NFT 60-204 (1985). Le protocole expérimental consiste à solubiliser 5g d'huile dans un mélange d'éthanol et éther diéthylique (50/50) préalablement neutralisé. Après l'homogénéisation et l'ajout de 3 gouttes de l'indicateur coloré phénolphtaléine, le tout est titré par la solution alcoolique d'hydroxyde de sodium de normalité 0,1N.

L'indice d'acidité est déterminé par la formule suivante :

$$\text{Indice d'acidité (mg KOH/g)} = \frac{V \times N \times 56,1}{m}$$

Avec

N : Normalité de la solution alcoolique de KOH

V : Volume de la solution alcoolique de KOH versé (ml)

m : Masse de la prise d'essai d'huile (g)

56,1 : Masse molaire de KOH (g/mol)

➤ Indice de peroxyde

La détermination de l'indice de peroxyde a été réalisée conformément à la norme NFT 60-220. (1995) dont le mode d'opérateur consiste à peser une prise d'essai d'huile (2g) dans un erlenmeyer de 250 ml (protégé de la lumière) auquel 15 ml d'acide acétique et 10 ml de chloroforme sont ajoutés. Après homogénéisation, 1ml de solution d'iodure de potassium saturée est additionnée. Le mélange est agité pendant 1min est incubé à l'obscurité pendant 5 min. 75 ml d'eau distillée sont ajoutés rigoureusement pour arrêter la réaction. En présence d'empois d'amidon, le tout est titré par le thiosulfate de sodium (0,01N). Dans les mêmes conditions un blanc sans huile a été réalisé.

L'indice de peroxyde est exprimé en méq O₂/Kg huile et déterminé selon la formule suivante :

$$\text{Indice de peroxyde (méq O}_2\text{/Kg)} = \frac{(V - V_0) \times N \times 1000}{m}$$

Avec

V₀ : Volume de la solution thiosulfate de sodium versé (ml) dans l'essai à blanc

V : Volume de la solution thiosulfate de sodium versé (ml) dans l'essai

N : Normalité de la solution thiosulfate de sodium (0,01N)

m : Masse de la prise d'essai d'huile (g)

➤ **Indice d'iode**

L'indice d'iode est déterminé conformément à la norme NFT 60-203 (1968) dont le protocole expérimental consiste à introduire environ 0,1 g d'huile dans une erlenmeyer. Cette prise d'essai est solubilisée par 10 ml du mélange (cyclohexane-acide acétique), puis 12,5 ml de réactif de Wijs (9g ICl₃ et 9g I₂ dans l'acide acétique) sont ajoutés. Après l'avoir agité et bouché, l'erlenmeyer est incubé à l'obscurité pendant 1h. Au bout de ce temps, 2 ml d'iodure de potassium à 10% et 15 ml d'eau distillée sont additionnés. Quant au titrage, il est effectué en utilisant une solution de thiosulfate de sodium (0,1 mol/L) qui sera versée jusqu'à l'obtention d'une couleur jaune due à la disparition d'iode, après avoir ajouté quelques gouttes de solution d'amidon (à 0,5%), le titrage est poursuivi jusqu'à la disparition de la couleur bleue. Dans les mêmes conditions, un blanc sans huile est a été réalisé.

L'indice d'iode est déterminé en utilisant la formule suivante :

$$\text{Indice d'iode (g I}_2\text{/100g)} = \frac{(V - V_0) \times C \times 253,80}{10 \times m}$$

Avec :

V₀ : Volume de la solution thiosulfate de sodium versé (ml) dans l'essai à blanc

V : Volume de la solution thiosulfate de sodium versé (ml) dans la détermination

C : Concentration de la solution thiosulfate de sodium (mol/l)

m : Masse de la prise d'essai d'huile (g)

253,80 : Masse molaire de I₂ (g/mol)

➤ **Indice de saponification**

L'indice de saponification est déterminé selon le protocole décrit dans la norme NFT 60-206. (1990) ; Une prise d'essai de 0,5g de l'huile est introduite dans un ballon rodé en y ajoutant 12,5 ml de la solution alcoolique de KOH à 1N. Ensuite, le réfrigérant à reflux est relié au ballon puis le

mélange est porté à ébullition pendant une heure. En présence de phénolphtaléine la titration a été effectuée par HCl 1N jusqu'à l'équilibre. Dans les mêmes conditions un test à blanc est réalisé.

L'indice de saponification est déterminé en exploitant la formule suivante :

$$\text{Indice de saponification (mg KOH /g)} = \frac{(V - V_0) \times C \times 56,1}{m}$$

Avec :

- V₀: Volume de la solution HCl versé (ml) dans l'essai à blanc
- V : Volume de la solution HCl versé (ml) dans la détermination
- C : Concentration de la solution HCl (mol/l)
- m : Masse de la prise d'essai d'huile (g)

➤ Coefficients d'extinction spécifique

Les coefficients d'extinction spécifique sont évalués conformément au protocole décrit par le Conseil Oléicole International (2011) qui consiste à la solubilisation d'une prise d'essai d'huile (0,25g) dans un volume de 25 ml de cyclohexane. Après homogénéisation. La lecture de la densité optique est effectuée à deux longueurs d'onde 232 et 270 nm à l'aide d'un spectrophotomètre (JASCO V-630). L'extinction spécifique K est déterminée par la formule suivante :

$$K = \frac{Abs(\lambda)}{C \times L}$$

Avec :

- K : Coefficient d'extinction spécifique
- Abs(λ) : Absorbance à la longueur d'onde 232 ou 270 nm
- C : Concentration de la solution en g/100ml
- L : Longueur de la cuve (1 cm)

III.2. Protocoles des analyses biochimiques des sous-produits des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.)

Les analyses biochimiques ont été réalisées au laboratoire Génie industriel et ingénierie des surface, équipe bioprocédés et bio-interfaces de la Faculté des Sciences et Techniques (F.S.T) Béni Mellal (Maroc).

III.2.1. Poudre des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.)

a) Teneur en protéines (NF-V 03-050, 1970)

La teneur en protéines a été estimée selon la méthode de Kjeldahl. Une prise d'essai de 1g de la poudre fine des noyaux de dattes est introduite dans un matras, après l'addition du catalyseur

(Sulfate de cuivre et potassium), 15 ml d'acide sulfurique concentré a été ajouté. Ensuite un chauffage progressif des matras a été appliqué : d'abord une attaque à froid jusqu'à l'apparition d'une vapeur blanche d'anhydride sulfurique puis une attaque à chaud pendant 5 à 6h jusqu'à ce que la solution devienne limpide. Après avoir refroidi et complété cette solution à 100 ml avec d'eau distillée, 20 ml de la soude à 35% a été additionné au matras puis le mélange a été distillé en utilisant un distillateur semi-automatique. Lors de cette étape il y a dégagement de l'ammoniaque qui sera par la suite condensé puis retenu dans la solution d'acide borique de concentration 25% contenant un indicateur coloré (mélange de rouge de méthyle et bleu de méthylène). En parallèle, dans les mêmes conditions un témoin sans échantillon a été réalisé

La teneur en azote totale est calculée selon la formule suivante :

$$\text{Teneur en azote totale (NTK)(\%)} = \frac{C_{H_2SO_4} \times (V_e - V_t) \times 1,4}{P}$$

Avec

$C_{H_2SO_4}$: Concentration de H_2SO_4 en mol/L

V_e : Volume en ml versé dans le titrage du témoin

V_t : Volume en ml versé dans le titrage d'échantillon

P : Prise d'essai (g)

La teneur en protéines est déduite en multipliant le taux en azote totale (%) par le facteur 6,25

$$\text{Teneur en protéines (\%)} = \text{Teneur en azote totale (\%)} \times 6,25$$

b) Teneur en sucres solubles

➤ **Extraction des sucres solubles**

L'extraction des sucres a été effectuée selon la méthode décrite par Babu et al. (2002). L'extraction consiste à broyer 1 g de la poudre des noyaux de dattes dans 5 ml d'éthanol à 80% puis le mélange est introduit dans des tubes adéquats à la centrifugation. Ensuite la centrifugation est effectuée à 2000 tr/min pendant 40 min. Le surnageant est récupéré.

➤ **Sucres solubles totaux**

La teneur en sucres totaux a été estimée selon la méthode Dubois. Le principe de cette méthode repose sur la réaction entre le phénol et les oses préalablement déshydratés en présence d'acide sulfurique concentré, cette réaction développe une coloration jaune-orange dont l'intensité dépend

de la concentration en oses dans l'échantillon. La densité optique a été mesurée à 490 nm (Dubois et al., 1965).

Pour le dosage, 1 ml de la solution alcoolique préalablement préparé est additionné à 0,5 ml de phénol (5%) et à 5 ml d'acide sulfurique concentré (95-98%). Après une homogénéisation douce, le mélange est incubé dans un bain marie pendant 20 min à température ambiante, la densité optique est mesurée à 490 nm à l'aide d'un spectrophotomètre (JASCO V-630). Les teneurs sont exprimées en g équivalent Glucose/100 g.

➤ **Sucres réducteurs**

Le dosage des sucres réducteurs nécessite une élimination préalable des substances réductrices non glucidiques qui peuvent influencer le dosage. Pour ce faire, le traitement consiste dans un premier temps d'ajouter 0,5 de $ZnSO_4$ (5%) à 4 ml d'échantillon puis ajouter un volume de 0,5 ml de $Ba(OH)_2$ à 0,3N, par la suite le mélange est laissé pendant 10 min. Quand le temps est écoulé, le précipité est éliminé par filtration (Teixeira et al. 2012).

Le dosage a été effectué selon le Protocole décrit par Garriga et al. (2017); 1 ml d'échantillon préalablement déféqué est mélangé avec 1 ml du réactif DNS (1,6 g de soude, 1 g d'acide di-nitro-3,5 salicylique, 30 g de tartrate double de sodium et potassium solubilisés dans 100 ml d'eau distillée, la solution est conservée à l'abri de la lumière). Ensuite le mélange est homogénéisé puis porté à 100°C pendant 10 min dans un bain marie. Au bout de cet intervalle de temps, le mélange est refroidi et par la suite 10 ml d'eau distillée a été ajouté pour arrêter la réaction. La densité optique est mesurée à 540 nm à l'aide d'un spectrophotomètre (JASCO V-630). Les teneurs en sucres réducteurs sont exprimées en g équivalent Glucose/100 g d'échantillon.

c) **Teneur en matière grasse**

La teneur en matière est estimée selon la norme NF EN ISO 734-1 en 2000 ; une prise d'essai de 50 g est introduite dans une cartouche de papier filtre et placée à l'intérieur de l'appareil Soxhlet puis environ 180 ml d'éther de pétrole ont été versés dans un ballon de 250 ml préalablement séché. Le ballon est chauffé jusqu'à l'épuisement total de matière grasse. Après l'élimination totale de solvant d'extraction au moyen du rota-vapeur, le ballon contenant le résidu huileux a été séché et pesé.

La teneur en matière grasse est estimée selon la formule suivant

$$\text{Teneur en matière grasse (\%)} = \frac{P_1 - P_2}{P} \times 100$$

Avec :

P₁ : Poids du ballon + le résidu huileux

P₂ : Poids du ballon vide

P : Prise d'essai (g)

d) Teneur en fibres alimentaires

La teneur en fibres alimentaires est déterminée selon la méthode Weende (AOAC 978.10-1979 (1996)) ; 5 g de la poudre des noyaux de dattes préalablement séchés sont introduits dans un ballon de 250 ml, ensuite 100 ml d'acide sulfurique (1,25%) sont d'additionnés, en reliant le ballon au réfrigérant à reflux, le mélange est porté à ébullition pendant 30 minutes en présence de quelques gouttes du n-octanol (antimousse). Quand le temps est écoulé le mélange a été filtré. Le résidu obtenu est lavé avec de l'eau distillée chaude. Puis il a subi le même traitement en utilisant l'hydroxyde de sodium (1,25%) pendant 45 min. De même, après filtration, le résidu obtenu a été lavé avec l'eau distillée puis avec 25 ml d'acétone. Ensuite, le résidu a été séché à 105°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant et incinéré à 550°C au moyen d'un four à moufle pendant 8h.

La teneur en fibre alimentaires est estimée selon la formule suivante :

$$\text{Teneur en fibres alimentaires (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100$$

Avec :

m₁ : Masse du résidu après séchage à 105°C

m₂ : Masse du résidu après incinération à 550°C

m : Masse d'échantillon (g)

e) Teneur en composés phénoliques

➤ Préparation des extraits

L'extraction a pour objectif de libérer les composés phénoliques présents dans les structures vacuolaires des tissus végétaux par diffusion. Pour ce faire, l'extraction a été effectuée selon le protocole décrit par El-Mergawi et al., (2016); une prise d'essai de 1g de la poudre des noyaux de dattes a été macéré sous agitation magnétique dans 250 ml d'acétone (70%) pendant 12h à température ambiante. Après centrifugation pendant 20 min à 5000×g le surnageant a été récupéré.

Cette opération a été répétée sur le culot. Ensuite, les surnageants ont été collectés et évaporés au moyen de rota-vapeur. Les extraits secs sont conservés à 4°C jusqu'à analyses.

➤ **Teneur en polyphénols totaux**

Le dosage des polyphénols totaux a été effectué selon la méthode Folin-ciocalteau (Singleton et Rossi., 1965) en suivant le protocole développé par Al-Farsi et Lee, (2008); 1 ml d'extrait et 1 ml de Folin-ciocalteau ont été introduits dans un tube à essai. Après 5 min, 10 ml de carbonate de sodium (7%) ont été additionnés. Après avoir ajusté le volume à 25 ml par l'eau distillée, le mélange est agité puis incubé pendant 1h à température ambiante. L'absorbance est lue à 750 nm. La teneur en composés phénoliques est exprimée en g équivalent acide gallique /100g.

➤ **Teneur en tannins condensés**

La teneur en tannins condensés a été déterminée selon le protocole décrit par Bajaj et Devsharma, (1977); 1 ml d'extrait est mélangé avec 75 ml eau distillée. Auquel 5 ml de Folin-Denis et 10 ml de la solution carbonate de sodium saturé ont été ajoutés. Après incubation pendant 30 min à l'obscurité à température ambiante, l'absorbance a été déterminée à 760 et la teneur en tannins condensés est exprimée en g équivalent acide tannique/ 100g.

➤ **Teneur en flavonoïdes**

Le dosage des flavonoïdes a été effectué selon la méthode de chlorure aluminium décrite par Brighente et al., (2007) dont le protocole expérimental consiste à mélanger 1 ml d'extrait avec 1ml de chlorure d'aluminium (2% préparé dans le méthanol). L'absorbance est lue à 430 nm après incubation pendant 40 min à l'obscurité à température ambiante. La teneur en flavonoïdes a été exprimée en g équivalent Rutine/100g.

➤ **Teneur en anthocyanes et flavonols**

La teneur en anthocyanines et flavonols a été mesurée selon le protocole décrit par Yoshitama et al., (1992); 1 g de la poudre des noyaux de dattes a été mélangé avec 10 ml de méthanol acidifié (méthanol/0,1N HCl). Après agitation, une incubation pendant 12h a été faite. Ensuite. Un échantillon de 1900 µl du surnageant a été mélangé avec 1900 µl de méthanol acidifié (méthanol/0,1N HCl) puis l'absorbance a été lue à 530 nm et à 360 nm pour les anthocyanes et les flavonols, respectivement. La teneur en anthocyanes et flavonols a été exprimée en mg équivalent Quercetin-3-Glucoside/100g en utilisant les coefficients d'extinction $\epsilon = 38000 \text{ L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ et $20000 \text{ L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$, respectivement.

III.2.2. Huile des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.)

a) Préparation des extraits

La préparation des extraits de l'huile a été effectuée selon la méthode décrite par Negro et al., (2019). Il s'agit d'une extraction liquide-liquide qui consiste à solubiliser 1g d'huile dans 2 ml d'hexane auquel 5 ml de la solution aqueuse de méthanol (80%) est ajoutés. Après une agitation pendant 10 minutes, le mélange est centrifugé à $5500 \times g$ pendant 20 min. Quand le temps est écoulé, la phase méthanolique (le surnageant) est récupérée. Cette opération est répétée trois fois afin d'assurer un épuisement total de l'huile. A la fin, les phases méthanoliques ont été combinées et évaporées au moyen de rota-vapeur. Les extraits secs ont été dissous dans le méthanol et conservés à 4°C jusqu'à analyse.

b) Teneur en polyphénols

La teneur en polyphénols totaux a été déterminée selon la méthode Folin-Ciocalteu décrite par Salvador et al. (2001); 0,1 ml d'extrait méthanolique a été mélangé avec 0,5 ml de réactif Folin-Ciocalteu. Après agitation et incubation à température ambiante pendant 5 min, 1 ml de carbonate de sodium 35% (p/v) et 5 ml d'eau distillée ont été ajoutés. Ensuite, l'incubation a été faite à température ambiante dans l'obscurité. L'absorbance a été mesurée à 725 nm, la teneur en polyphénols totaux a été exprimée en g équivalent d'acide gallique par 100 g d'huile.

c) Teneur en flavonoïdes

La teneur en flavonoïdes totaux a été mesurée selon la méthode du chlorure d'aluminium décrite par Brighente et al., (2007); brièvement, 1 ml d'extrait méthanolique a été mélangé avec 1 ml de la solution d' $AlCl_3$ (2% préparée dans du méthanol (p/v)), après 40 minutes d'incubation dans l'obscurité à température ambiante, l'absorbance a été mesurée à 430 nm. La teneur totale en flavonoïdes a été exprimée en g d'équivalent de Rutine pour 100 g d'huile.

d) Teneur en caroténoïdes

Le dosage des caroténoïdes contenus dans l'huile des noyaux de datte est déterminé selon la méthode colorimétrique décrite par Isabel et al., (1991) ; 0,6g d'huile est solubilisé dans 2 ml de cyclohexane, après agitation, la lecture de la densité optique est faite à 470 nm à l'aide d'un spectrophotomètre (JASCO V-630). La teneur en caroténoïdes est exprimée en mg/Kg d'huile en exploitant la formule suivante.

$$\text{caroténoïdes} \left(\frac{\text{mg}}{\text{Kg}} \right) = \frac{A_{470} \times 106}{E_0 \times 100 \times d}$$

A_{470} : Absorbance à la longueur d'onde 470 nm

E_0 : Extinction spécifique de la lutéine qui est le composé majoritaire de la fraction caroténoïde

d : Longueur de la cuve (1 cm)

III.3. Protocoles des analyses chromatographiques et spectroscopiques des sous-produits des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.)

III.3.1. Poudre des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.)

a) Profil en éléments minéraux par ICP

Les cendres obtenues ont été dissoutes dans 1 ml d'acide chlorhydrique auquel 10 ml d'eau distillée ont été additionnées. Afin d'assurer une dissolution complète des cendres, le mélange a été chauffé dans un bain marie bouillant. Ensuite, le volume a été ajusté à 100 ml dans une fiole jaugée. En parallèle, un blanc a été réalisé dans les mêmes conditions. Les éléments minéraux quantifiés dans les noyaux de dattes par l'ICP (Ultima Jobin Yvon) sont les suivants : Zinc (Zn), Manganèse (Mn), Magnésium (Mg), Calcium (Ca), Sodium (Na) et potassium (K).

b) Profil en composés phénoliques par HPLC-DAD

La chromatographie liquide à haute performance équipée d'un détecteur à barrette de diodes (HPLC Hewlett-Packard série 1200 (Woldbronn, Allemagne)) a été utilisée pour déterminer les composés phénoliques majeurs présents dans les noyaux de dattes selon le protocole décrit par Zheng et Wang., (2001) avec une légère modification. Les échantillons ont été préparés en dissolvant un extrait de 0,02 g dans 2,0 ml de méthanol à 50 % grade HPLC puis les faire passer à travers un filtre de 0,45- μm avant de les injecter dans une colonne C_{18} en phase inverse (longueur de 250 mm, diamètre interne de 4,6 mm, taille des particules de 5 μm , Sigma-Aldrich Canada Ltd. (Oakville, ON, Canada) avec une colonne de garde. La phase mobile est constituée d'acétonitrile (A) et d'eau acidifiée contenant 2,5 % d'acide formique (B). Le gradient était le suivant : 0 min, 5% A ; 10 min, 15% A ; 30 min, 25% A ; 35 min, 30% A ; 50 min, 55% A ; 55 min, 90% A ; 57 min, 100% A, puis maintenu pendant 10 min avant de revenir aux conditions initiales. Le débit était de 1,0 ml/min et les longueurs d'onde de détection étaient de 280, 350 et 380 nm. Une méthode de standard externe utilisant des composés authentiques a été utilisée pour confirmer les composés identifiés. L'identification des acides phénoliques a été réalisée en comparant les spectres

d'absorption UV et les temps de rétention de chaque composé avec ceux des standards purs injectés dans les mêmes conditions.

Les quantités des différents composés phénoliques ont été exprimées en $\mu\text{g/g}$ poudre des noyaux de dattes en se basant sur les surfaces des pics et en comparant avec celles des standards (acide caféique, acide protocatéchique, Rutine, acide gallique, acide chlorogénique, l'acide férulique, l'acide p-coumarique, l'acide vanillique, Kaempferol, et quercétine) en utilisant une courbe de calibration externe. Le logiciel Empower 2 (Waters, Espagne) a été utilisé pour le traitement des données.

III.3.2. Huile des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.)

a) Profil en acide gras par CPG

Les esters méthyliques d'acide gras (EMAG) ont été préparés par la méthode de transestérification alcaline à froid avec une solution méthanolique d'hydroxyde de potassium puis extraits par n-heptane selon la méthode standard EU. La détermination du profil des acides gras a été réalisée au moyen d'une chromatographie à phase gazeuse (CPG) Varian CP 3380, équipée d'une colonne capillaire (CP-Wax 52 CB L=30 m ; $\Phi= 0,25$ mm ; FT= 0,20 mm), d'un injecteur split/splitless équipé d'un auto-échantillonneur CP-8400 et d'un détecteur FID. La température de l'injecteur et du détecteur a été maintenue à 220, 230 et 180°C/min, respectivement. L'hydrogène a été utilisé comme gaz porteur à une pression interne de 110 kPa. La température du four a été réglée à 70°C pendant les 4 premières minutes, augmentée à 110°C à une vitesse de 8°C/min, puis maintenue à 170°C à 5°C/min pendant 10 minutes, enfin la température a été augmentée à 250°C à une vitesse de 4°C/min et maintenue pendant 15 min supplémentaires. Le volume injecté est de 1 ml avec un rapport split de 1:50. Les résultats sont exprimés en pourcentage relatif de chaque acide gras, calculé par la normalisation interne de la surface du pic chromatographique. Les esters méthyliques d'acides gras (C₄-C₂₀, EMAG Mix 37) ont été utilisés en mélange comme standard de référence pour l'étalonnage et l'identification des EMAG par leurs temps de rétention.

b) Profil en composés phénoliques par HPLC-DAD

La chromatographie liquide haute performance équipée d'un détecteur à barrette de diodes (HPLC Hewlett-Packard série 1200 (Woldbronn, Allemagne)) a été utilisée pour mesurer les principaux acides phénoliques présents dans l'huile des noyaux de datte selon la méthode décrite par Genskowsky et al. (2015). En bref, les échantillons ont été préparés en dissolvant 0,02 g d'huile dans 2 ml de méthanol à 50% grade-HPLC. Ensuite le mélange est passé à travers un filtre de 0,45 μm avant d'être injectés dans une colonne C₁₈ en phase inverse 18, 25 \times 0,4 cm, 5 cm avec une taille

de particule de Teknokroma, (Barcelone, Espagne). Les phases mobiles étaient composées d'acide formique dans l'eau (1:99, v/v) comme solvant A et d'acétonitrile comme solvant B. Le débit était de 1,0 ml/min et les longueurs d'onde de détection étaient de 280, 320, 360 et 520 nm. L'identification des acides phénoliques a été réalisée en comparant les spectres d'absorption UV et les temps de rétention de chaque composé avec ceux des standards purs injectés dans les mêmes conditions. Les quantités des différents composés phénoliques ont été exprimées en µg/g d'huile en se basant sur les surfaces des pics et en les comparant avec celles des standards (acide caféique, acide protocatéchique, acide gallique, hydroxytyrosol, oleuropéine, et tyrosol) en utilisant une courbe de calibration. Le logiciel Empower 2 (Waters, Espagne) a été utilisé pour le traitement des données.

III.4. Protocol d'identification des activités biologiques des sous-produits des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.)

L'identification des activités biologiques a été réalisée au sein du laboratoire Génie Industriel et Ingénierie des Surface, équipe Bioprocédés et Bio-interfaces de la Faculté des Sciences et Techniques (F.S.T) Béni Mellal (Maroc).

III.4.1. Activité antioxydante

a) Piégeage des radicaux libres par la méthode DPPH

La mesure du pouvoir anti-radicalaire ou l'effet « scavenger » sur le radical libre DPPH' a été effectuée selon le protocole décrit par Bondet and Berset (1997), qui consiste à mettre 3,5 ml de DPPH (0,1 mM) préparée dans le méthanol et 0,5 ml d'extrait dans un tube à essai. Après agitation, le mélange a été incubé à l'obscurité pendant 30 min et l'absorbance a été lue à 515 nm.

Le pourcentage d'inhibition est calculé selon la formule suivante :

$$\text{Pourcentage d'inhibition (\%)} = \frac{Ab_{515 \text{ nm}} \text{ contrôle} - Ab_{515 \text{ nm}} \text{ échantillon}}{Ab_{515 \text{ nm}} \text{ contrôle}} \times 100$$

Avec :

$Ab_{515 \text{ nm}} \text{ contrôle}$: l'absorbance du contrôle à 515 nm

$Ab_{515 \text{ nm}} \text{ échantillon}$: l'absorbance de l'échantillon à 515 nm

A partir des pourcentages d'inhibition à différentes concentrations du Trolox, la teneur en antioxydants a été exprimée en mmol équivalent Trolox/100g.

L'IC₅₀ est défini comme étant la concentration qui provoque une diminution de la concentration initiale de DPPH' à 50%.

b) Piégeage des radicaux libres par méthodes ABTS

Pour le protocole expérimental la méthode décrite par Re et al., (1999) a été utilisée ; la préparation de la solution ABTS* consiste à mélanger une solution persulfate de potassium (2.45 mM) et d'ABTS (7 mM). Après agitation de ceux-ci une incubation à l'obscurité pendant 12h a été faite. Par la suite la solution est diluée dans le méthanol afin d'ajuster son absorbance à $0,734 \pm 0,02$ nm. Ensuite un volume de 25 μ l d'extrait est mélangé avec 2000 μ l de la solution ABTS. Après agitation, une incubation à l'obscurité pendant 5 min a été effectuée. L'absorbance a été lue à 734 nm et le pourcentage d'inhibition a été estimé selon la formule suivante :

$$\text{Pourcentage d'inhibition (\%)} = \frac{\text{Ab}_{734 \text{ nm contrôle}} - \text{Ab}_{734 \text{ nm échantillon}}}{\text{Ab}_{734 \text{ nm contrôle}}} \times 100$$

Avec :

Abs_{734 nm contrôle} : l'absorbance du contrôle à 734 nm

Abs_{734 nm échantillon} : l'absorbance de l'échantillon à 734 nm

A partir des pourcentages d'inhibition à différente concentration du Trolox, la teneur en antioxydants a été exprimée en mmol équivalent Trolox/100g.

IC₅₀ la concentration d'extrait qui neutralise 50% des radicaux libres d'ABTS.

c) Réduction du Fer par la méthode FRAP

Le protocole expérimental consiste à mettre dans un tube à essai 100 μ L d'extrait avec 3000 μ L de la solution TPTZ (400 mM préparé dans HCl 40 mM) et la solution FeCl₃ (20 mM). Après agitation le mélange est incubé pendant 30 min à une température 37°C. L'absorbance est lue à 593 nm. La concentration en antioxydants capable à réduire le complexe ferrique en complexe ferreux est estimée en mmol équivalent Fe²⁺ /100g en utilisant une gamme étalon avec une solution aqueuse de sulfate de fer heptahydraté (FeSO₄-7H₂O) (Benzie et Strain., 1996).

$$\text{Pourcentage d'inhibition (\%)} = \frac{\text{Ab}_{593 \text{ nm échantillon}} - \text{Ab}_{593 \text{ nm contrôle}}}{\text{Ab}_{593 \text{ nm contrôle}}} \times 100$$

Avec :

Abs_{593 nm contrôle} : l'absorbance du contrôle à 734 nm

Abs_{593 nm échantillon} : l'absorbance de l'échantillon à 734 nm

d) Test de blanchiment du β -carotène

Le teste de blanchiment est réalisé selon la méthode décrite par Boros et al., (2010). Tout d'abord une émulsion a été préparée en mélangeant 0,5 mg β -carotène, 1 ml chloroforme, 25 μ l

acide linoléique et 200 mg Tween 20, par la suite le volume a été ajusté à 100 ml par l'eau distillée. Après agitation, 2,5 ml de celle-ci a été mélangé dans un tube à essai avec 0,5 d'extrait. Après agitation, une incubation à l'obscurité dans un bain marie réglé à 50°C pendant 2h a été faite. L'absorbance a été mesurée après et avant le traitement thermique à 490 nm.

$$\text{Pourcentage d'inhibition (\%)} = \frac{Ab_{490 \text{ nm après 2 h}}}{Ab_{490 \text{ nm initiale}}} \times 100$$

Avec :

$Ab_{490 \text{ nm après 2h}}$: l'absorbance à 490 nm après 2h

$Ab_{490 \text{ nm initiale}}$: l'absorbance initiale à 490 nm

III.4.2. Activité antimicrobienne

a) Préparation des extraits

1 g de la poudre des noyaux de dattes a été introduite dans un erlenmeyer opaque, à laquelle 250 ml de solvant (l'acétone 70%, le méthanol 80%, l'éthanol et l'eau distillée) ont été ajoutés. Après une macération de 24h à température ambiante le mélange a été centrifugé à 5500×g pendant 20 min. A la fin de la centrifugation, le surnageant a été récupéré puis évaporé au moyen d'un rota-vapeur. Ensuite une évaporation à sec a été faite dans un bain marie maintenu à 35°C.

Les résidus obtenus sont solubilisés dans le diméthyle sulfoxyde (DMSO) (El-Mergawi et al., 2016). Parallèlement, des solutions de standards (acides phénoliques) ont été préparés dans un mélange contenant 400 µl DMSO et 600 µl d'acétone à 25% préparé dans l'eau distillé (Elisha et al., 2017). Les solutions d'antibiotiques ont été préparées dans l'eau distillée stérile.

b) Souches testées

Les bactériens utilisées dans cette étude sont des bactéries de références (Tableau 5), elles proviennent du laboratoire Génie Industriel et Ingénierie des Surface, équipe Bioprocédés et Bio-Interfaces, FST Béni Mellal. Ces bactéries sont des souches pathogènes, impliquées fréquemment dans de la contamination et altération des denrées alimentaires.

Les souches fongiques utilisées sont *Botrytis cinerea* responsable de la pourriture des fruits et *Fusarium oxysporum* agent causal de la maladie Bayoude qui attaque le palmier dattier.

Tableau 5: Souches bactériennes testées

Souches bactériennes	Gram	Références
<i>Escherichia coli</i>	Négatif	CIP 54127
<i>Citrobacter freundii</i>	Négatif	ATCC 8090
<i>Salmonella sp</i>	Négatif	CCMMB 17
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	Négatif	ATCC 13883
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Négatif	ATCC 7951
<i>Staphylococcus aureus</i>	Positif	ATCC25923
<i>Bacillus subtilis</i>	Positif	ATCC 315
<i>Enterococcus faecalis</i>	Positif	ATCC 19433

III.4.2.1. Activité antibactérienne (Manandhar et al., 2019)

L'activité antibactérienne des extraits des noyaux de dattes a été évaluée par :

- Méthode des puits : diffusion sur gélose Muller Hinton : détermination de la sensibilité des bactéries aux extraits, aux standards (acides phénoliques) et aux antibiotiques.
- Méthode de la micro-dilution : détermination de la CMI (concentration minimal inhibitrice) sur microplaque des extraits.

a) Méthode des puits (Manandhar et al., 2019)

➤ Préparation de la suspension bactérienne

Après avoir réactivé les bactéries à tester par repiquage dans une gélose nutritive et incubé à 37°C pendant 24h, l'inoculum a été préparé à partir des colonies jeunes en phase exponentielle et ajusté à 10^8 bactéries/ml (Do entre 0,080 et 0,100) par la lecture de la densité optique à 625 nm. La concentration finale de la suspension bactérienne est fixée à 10^6 bactéries/ml par dilution ($1/100^{\text{ème}}$) de l'inoculum au moyen de l'eau physiologique stérile (0,9% NaCl).

➤ Ensemencement

Les boîtes de pétri sont coulées par le milieu de culture Muller Hinton Agar. Après solidification, l'étalement de la suspension bactérienne a été effectué par écouvillonnage (10^6 bactéries/ml). Ensuite les boîtes sont maintenues dans la zone stérile pendant 1h.

➤ **Préparation des puits et dépôt des extraits**

Sur des boîtes préalablement ensemencées, des puits de 5 mm ont été creusés à l'aide des pipettes pasteurs stériles puis rempli par 20 µl d'extrait, de standard (acides phénoliques) ou antibiotique.

➤ **Incubation**

L'incubation des boîtes a été effectuée à 37°C pendant 24h et par la suite les diamètres d'inhibition ont été mesurés au moyen d'un pied à coulisse numérique.

➤ **Expression des résultats**

Les résultats sont exprimés par le diamètre d'inhibition de la zone d'inhibition (mm). Selon sa longueur, les bactéries peuvent être symbolisées par des signes qui désignent le degré de sensibilité (Ponce et al., 2003) (Tableau 6).

Tableau 6: Sensibilité des souches vis-à-vis aux extraits selon leur diamètre d'inhibition

Sensibilité	Symbole	Diamètre
Non sensible	(-)	< 8 mm
Sensible	(+)	compris entre 9 et 14 mm
Très sensible	(++)	compris entre 15 et 19 mm
Extrêmement sensible	(+++)	diamètre > 20mm

b) Méthode de la micro-dilution sur microplaque

La méthode utilisée a été décrite par CLSI (2006), dont le principe repose sur la capacité des bactéries à montrer une croissance visible à l'œil nu, dans une série de dilutions d'antibiotique.

La concentration minimale inhibitrice (CMI) désigne la concentration la plus faible de la substance antibactérienne qui inhibe la croissance des bactéries.

La préparation de la suspension bactérienne pour la méthode de la micro-dilution est la même que pour la méthode de diffusion en puits sauf que la concentration finale est ajustée à 10^7 bactérie/ml par la dilution de l'inoculum (10^8 bactérie/ml) à $1/10^{\text{ème}}$ par l'eau physiologique stérile.

➤ **Préparation de la plaque**

La préparation de la plaque consiste à mettre un volume de 200 µl du bouillant Muller Hinton dans tous les puits de la colonne 12 afin de contrôler la stérilité du milieu. Ensuite 100 µl du BMH dans tous les puits de la colonne 11 auxquels 100 µl de la suspension sont ajoutés afin de contrôler la croissance. Par la suite, 100 µl du BMH sont mis dans tous les puits qui restent sauf ceux de la

ligne A dans lesquels 200 µl de l'extrait pur ou DMSO sont additionnés. Ensuite 100 µl du puits A₁ sont prélevés et passés dans le puits B₁ puis aux C₁ ainsi de suite jusqu'à puits H₁ de façon à obtenir des dilutions en cascade de demi en demi. La même procédure a été faite pour les colonnes de 2 à 10. Par la suite 100 µl de la suspension bactérienne sont ajoutés dans tous les puits sauf ceux de la colonne 11 et 12.

➤ **Incubation et lecture**

Les plaques ont été scellées et incubées à 37°C pendant 24h. La concentration minimale inhibitrice a été déterminée comme étant la concentration la plus faible dans les puits qui ne montre aucun trouble à l'œil nu.

III.4.2.2. Activité antifongique

a) Préculture des souches fongiques

Les champignons ont été réactivés par culture sur le milieu PDA (Potatoe Dextrose Agar) pendant 7 jours à une température 25°C avant le test.

b) Méthode cylindrique

L'étude de la sensibilité des champignons vis-à-vis aux extraits a été évaluée selon la méthode dite méthode de cylindre qui consiste à mettre les extraits à tester à différentes concentrations en contact direct avec le milieu encore liquide. Après solidification du milieu un disque mycélien de 6 mm de diamètre est disposé au centre de la boîte de pétri. Après une incubation pendant 7 jours à une température 25°C. Dans les mêmes conditions un témoin sans extraits est réalisé. Après l'incubation le diamètre mycélien moyen est mesuré en millimètre afin de déterminer le pourcentage d'inhibition (Astiti et Suprapta., 2012).

$$\text{Pourcentage d'inhibition (\%)} = \frac{D_{\text{témoin}} - D}{D_{\text{témoin}}} \times 100$$

Avec :

D : Diamètre moyen du disque mycélien dans la boîte contenant l'extrait

D_{témoin} : Diamètre moyen du disque mycélien dans la boîte témoin

III.4.3. Activité hémolytique (pouvoir cytotoxique)

Les extraits de plantes représentent une excellente source de molécules bioactives générant d'un large éventail d'activités biologique très bénéfiques pour la santé humaine tel que l'activité antioxydante, anti-inflammatoire, antibactérienne etc... Ces substances peuvent néanmoins provoquer des effets indésirables (cytotoxicité) (Zohra et Fawzia., 2014). Dans cette partie, la

toxicité des extraits des noyaux de dattes a été évaluée en étudiant leur pouvoir à induire l'hémolyse des érythrocytes *in vitro*.

➤ **Préparation de la suspension érythrocytaire**

La préparation de la suspension érythrocytaire consiste à centrifuger le sang fraîchement prélevé sur un tube hépariné à 5000 tour/min pendant 5 min. Après l'élimination du surnageant, le culot a été lavé deux fois en utilisant le tampon phosphate de sodum salé (PBS) à 10 mM pH= 7,4. Ensuite, le culot contenant les globules rouges est suspendues dans le PBS à raison de 4000 cellules/ml (500 µl ml sont solubilisé dans 9,5 ml PBS).

➤ **Préparation des extraits**

Des concentrations qui varient de 20 mg/ml à 1,25 mg/ml de chaque extrait des noyaux de dattes ont été préparées dans le tampon phosphate de sodum salé à 10 mM pH= 7,4.

➤ **Mesure de la fuite de l'hémoglobine**

La mesure de la fuite de l'hémoglobine a été faite selon le protocole décrit par Lee et al., (2002); 10µl d'extrait ont été introduits dans un tube à hémolyse avec 1 ml de la suspension érythrocytaire. Par la même procédure un témoin négatif contenant DMSO (10%) ainsi qu'un témoin positif (100% hémolyse) contenant 10µl de Triton X-100 (20%) ont été fait. Après une agitation adéquate au moyen d'un vortex le mélange a été incubé à 37°C pendant 2h. Ensuite les tubes sont centrifugés à 4000 tours/min pendant 10 min. Le surnageant a été exploité pour suivre la fuite de l'hémoglobine par la mesure de l'absorbance à 548 nm au moyen de spectrophotomètre.

Le pourcentage d'hémolyse pour chaque échantillon est déterminé par la formule suivante :

$$\text{Hémolyse (\%)} = \frac{D_{\text{échantillon}} - D_{\text{témoin négative}}}{D_{\text{témoin positif}} - D_{\text{témoin}}} \times 100$$

Avec :

$D_{\text{échantillon}}$: Densité optique à 548 nm de l'hémolyse d'extrait testé

$D_{\text{témoin négatif}}$: Densité optique à 548 nm de l'hémolyse de DMSO (10%)

$D_{\text{témoin positif}}$: Densité optique à 548 nm de l'hémolyse total par Triton X-100

IV. Procédés de valorisation bioénergétique des noyaux de dattes (Tourteaux) par méthanisation

Les essais de méthanisation ont été réalisés au laboratoire des systèmes Electroniques du Traitement de l'Information, de la Mécanique et de l'Energétique, équipe des Energie Renouvelables et Matériaux accrédité à la faculté des sciences Ibn Tofail Kénitra. Cette partie est une étude complémentaire des travaux sur la valorisation de l'huile des noyaux de dattes.

IV.1. Préparation du substrat pour de méthanisation et l'origine d'inoculum

Le procédé d'extraction d'huile à partir des huit cultivars des noyaux de dattes par solvant (éther de pétrole) pendant 8h au moyen du Soxhlet génère un résidu solide (tourteaux) (figure 22). Les tourteaux résiduels ont été collectés et conservés à 4°C jusqu'à analyse.



Figure 22: Tourteau résiduel de l'extraction d'huile.

L'inoculation est l'étape initiale du processus de la digestion anaérobie. Elle consiste à utiliser un inoculum riche en bactéries qui vont intervenir dans la dégradation de la matière organique dont dispose le substrat (tourteaux). Dans notre expérience l'inoculum est obtenu à partir d'un digesteur anaérobie mésophile qui traite les boues d'une station d'épuration à Marrakech, Maroc.

a) Dispositif expérimental du digesteur

La digestion anaérobie (DA) des tourteaux a été effectuée en utilisant un bioréacteur (à l'échelle laboratoire) de type CSTR du volume 1L (Figure 23 et 24). Ce bioréacteur est équipé de trois principaux orifices dont le premier est consacré pour alimenter le digesteur par des charges liquides, également le deuxième pour les charges solides ainsi que la ventilation du biogaz et le troisième a pour objectif de prélever des échantillons afin d'effectuer les analyses de suivi de la performance du système. Le contenu du bioréacteur est soumis à une agitation magnétique continue

pendant le processus de méthanisation également il est maintenu à une température mésophile (37°C) au moyen d'un thermostat. Le mode d'alimentation est fed-batch. Le volume produit pour chaque charge est mesuré par la méthode du déplacement de liquide en utilisant un réservoir de Boyle-Mariotte (gazomètre) connecté au digesteur. Afin d'éliminer le CO₂ émis durant le processus de bioconversion, un barboteur hermétiquement fermé contenant une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 6N est raccordé entre le digesteur et le gazomètre. Ce qui permet un piégeage de CO₂ et évacuation seule de CH₄. Alors que le volume de méthane produit est équivalent au volume d'eau déplacé qui va être par la suite recueilli et mesuré par une éprouvette graduée.

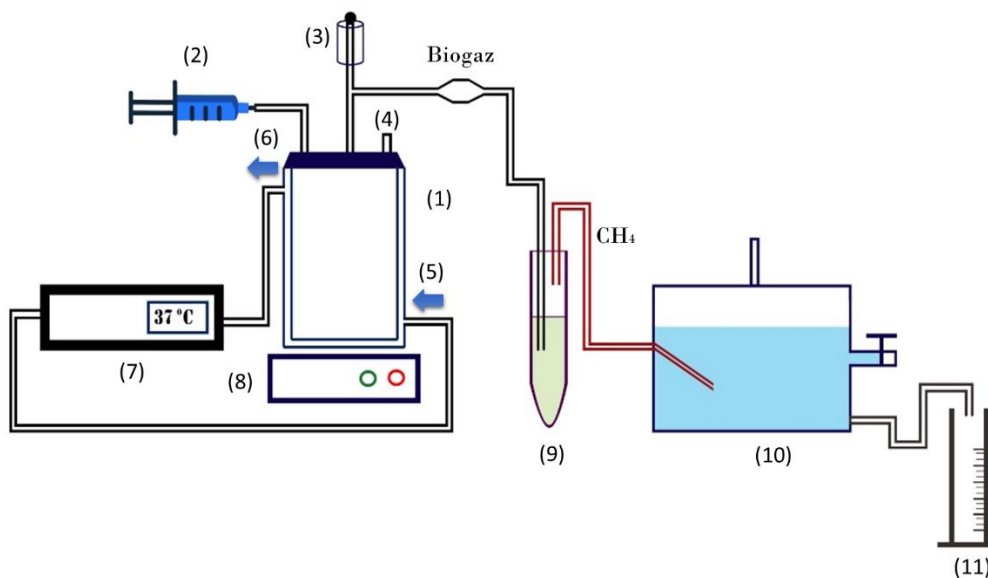


Figure 23: Schéma du dispositif expérimental

- (1) Digesteur
- (2) Orifice d'alimentation (substrat liquide)
- (3) Orifice d'alimentation (substrat liquide) et ventilation du biogaz
- (4) Orifice de prélèvement des échantillons
- (5) Entrée d'eau (37°C)
- (6) Sortie d'eau (37°C)
- (7) Thermostat
- (8) Agitateur magnétique
- (9) Barboteur contenant la solution NaOH 6N
- (10) Gazomètre
- (11) Eprouvette graduée



Figure 24: Dispositif expérimental

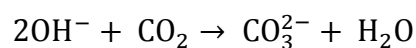
➤ **Système de séparation du biogaz**

Le passage du biogaz à travers le barboteur préalablement rempli par une solution NaOH de concentration 6N permet l'élimination par absorption du CO₂ selon une réaction de neutralisation à la soude et en parallèle l'évacuation du CH₄ vers le gazomètre (Kordylewski et al., 2013).

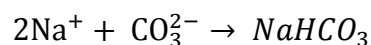
L'hydroxyde de sodium est une base forte, elle se dissocie totalement dans un milieu aqueux en libérant des ions OH⁻ selon la réaction suivante :



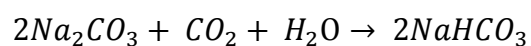
Le dioxyde de carbone qui existe dans le biogaz se dissout et réagit avec les ions OH⁻ pour former CO₃²⁻ selon la réaction suivante :



De même, les ions de sodium réagissent avec CO₃²⁻ et se précipitent sous forme de carbonate de sodium (ou cristaux de soude) selon la réaction suivante :



En fin, le carbonate de sodium génère du bicarbonate de sodium (sel) suivant la réaction :



➤ **Système de mesure du méthane**

Le volume du méthane est mesuré par la méthode du déplacement de liquide (eau) au moyen d'un gazomètre de capacité de 1L. Après l'élimination de CO₂ et évacuation de CH₄. Le volume de ce dernier déplace un volume d'eau qui est recueilli dans une éprouvette graduée puis mesuré en ml. De ce fait, le volume de méthane produit correspond au volume d'eau déplacé. Le volume en méthane est ensuite normalisé en tenant compte de l'effet de la température ambiante, pression atmosphérique et de la vapeur d'eau au moment de la mesure. Les résultats obtenus sont exprimés dans des conditions normale (0°C et 760 mm Hg) (Altaş., 2009).

Un suivi de la température durant la digestion anaérobie est réalisé par un thermomètre, la pression est admise comme constante le long du processus et est égale la pression atmosphérique.

A l'état normal :

$$P_N \times V_N = n \times R \times T_N$$

Avec

$$K = \frac{P_N \times V_N}{T_N}$$

Aux conditions ambiantes :

$$P_R \times V_R = n \times R \times T_R$$

Avec

$$K = \frac{P_R \times V_R}{T_R}$$

Alors

$$\frac{P_N \times V_N}{T_N} = \frac{P_R \times V_R}{T_R}$$

La relation obtenue est donc :

$$V_N = V_R \times \frac{(P_{atm} - P_v)}{P_N} \times \frac{T_N}{T_R}$$

Avec :

V_N Volume normale de méthane (0°C, 1 atm) (Nml)

V_R Volume réel de méthane (ml)

P_N Pression dans les conditions normale (0°C, 1atm)

P_R Pression réelle aux conditions expérimentales (mbar)

P_{atm} Pression atmosphérique en mmHg

P_v Tension de la vapeur à température ambiante mmHg

T_N Température dans les conditions normales (0°C et 760 mm Hg)

T_R Température réelle aux conditions expérimentales (°C)

IV.2. Méthodes des analyses des paramètres de contrôle du procédé de biométhanisation

a) Potentiel d'hydrogène (pH)

Le potentiel d'hydrogène a été mesuré au moyen d'un pH-mètre équipé d'une électrode en verre pour déterminer la valeur numérique du pH et une sonde pour mesurer la température. Les deux sont plongées dans un volume approprié de l'échantillon à analyser avec une agitation magnétique. Le pH-mètre est préalablement calibré avec des solutions tampon de pH 4,00 ; 7,00 et 9,21.

b) Alcalinité

L'alcalinité ou pouvoir tampon est la mesure de la capacité d'un bioréacteur (digesteur) à résister aux chutes brusques du pH lors du processus de la digestion anaérobie en neutralisant les acides. Elle est assurée par les ions carbonates, bicarbonates et hydroxydes ainsi qu'elle est exprimée mg équivalent carbonate de sodium (CaCO₃) par litre. Sa détermination consiste à mettre dans un bêcher 10 ml d'échantillons auquel une solution de H₂SO₄ (0,1N) a été versé lentement au moyen d'une burette jusqu'à l'obtention d'un pH de l'ordre de 4,5.

L'alcalinité est calculée selon la formule suivante :

$$\text{Alcalinité (mg CaCO}_3\text{/L)} = \frac{V_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} \times N_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} \times 50 \times 1000}{V_E}$$

Avec :

V_{H₂SO₄} : Volume en ml d'H₂SO₄ qui ramène l'échantillon au pH =4,5

N_{H₂SO₄} : Normalité d'H₂SO₄

50 : Poids équivalent de CaCO₃

V_E : Volume d'échantillon prélevé en ml.

c) Acide gras volatils (AGV)

La teneur en acide gras volatils a été mesurée selon le protocole décrit par Mota et al., (2015); 10 ml d'échantillon sont introduits dans un bécher de 100 ml, sous agitation continue une solution de H₂SO₄ (0,1N) a été versée lentement au moyen d'une burette jusqu'à l'obtention d'un pH de l'ordre de 3,5. Ensuite le mélange a été introduit dans un matras et distillé au moyen d'un distillateur Kjeldahl dont le cycle est répété deux fois afin d'obtenir un volume de l'ordre de 250ml. Puis en présence de la phénolphtaléine la solution obtenue a été titrée par NaOH de normalité 0,1N. La

teneur en acides gras volatils est exprimée en mg équivalent acide acétique par litre en utilisant la formule suivante :

$$\text{Teneur en AGV (mg CH}_3\text{COOH/L)} = \frac{V_{(\text{NaOH})} \times N_{(\text{NaOH})} \times 60 \times 1000}{V_E}$$

Avec :

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: Volume en ml d'NaOH à l'équilibre

$N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: Normalité de NaOH

60 : poids moléculaire d'acide acétique (g/mol)

V_E : Volume d'échantillon prélevé en ml.

d) Paramètres d'efficacité

➤ Teneur en matière sèche ou solides totaux (ST)

Les solides totaux regroupent les solides organiques et inorganiques présents dans le substrat. La détermination des solides totaux consiste à mettre 5 g d'échantillon dans un creuset préalablement nettoyé, séché et pesé (m_0). Ensuite un séchage à 105°C pendant 24h a été effectué dans un four à moufle. Après refroidissement le creuset est pesé à l'aide d'une balance de précision (m_1).

La teneur en solides totale est obtenue en utilisant la formule suivante :

$$\text{Teneur en ST} \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right) = \frac{m_1 - m_0}{m_E} \times 1000$$

Avec :

m_0 : masse du creuset en g

m_1 : masse d'échantillon et creuset en g après séchage à 105°C pendant 24h

m_E : masse de la prise d'essai en g

➤ Teneur en matière minérale ou solides minéraux (SM)

Le creuset avec résidu séché à 105°C pendant 24h a été utilisé pour déterminer la teneur en solides minéraux qui consiste à incinérer l'échantillon dans un four à moufle à 550°C pendant 3h. La teneur en solides minéraux est obtenue en utilisant la formule suivante :

$$\text{Teneur en SM} \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right) = \frac{m_2 - m_0}{m_E} \times 1000$$

Avec :

m_0 : masse du creuset vide en g

m_1 : masse d'échantillon et creuset en g après incinération à 550°C pendant 3h

m_E : masse de la prise d'essai en g

➤ **Teneur en solides volatiles (SV)**

La teneur en solides volatiles qui désigne la quantité en matière organique présente dans le substrat est déduite par la différence de la teneur en solides totaux et minérales. La formule suivante permet de calculer la teneur en solide volatils :

$$\text{Teneu en SV} \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right) = ST - SM$$

Avec :

ST : Teneur en solides totaux en g/Kg

SM : Teneur en solides minéraux en g/Kg

IV.3. Modélisation mathématique des résultats empiriques de la biométhanisation

La modélisation de la digestion anaérobie permet la prédiction de la production du méthane. Dans la littérature plusieurs modèles sigmoïdaux ont été établies telle que le modèle Gompertz et Transference modifié (Zhang et al., 2021). Ces modèles ne décrivent que le nombre d'organismes et n'incluent pas la consommation de substrat. En revanche la courbe de croissance bactérienne représente un processus d'évolution de la population microbienne avec une phase de retard (λ) juste après $t = 0$ suivie d'une phase exponentielle dont le taux de croissance est maximal (μ_m) puis d'une phase de saturation avec un taux de croissance maximal (A) (figure 25) (Fujikawa et al., Morozumi 2004). De même, les courbes des rendements cumulatifs de méthane au stade initial (production lente de méthane), au stade intermédiaire (production rapide de méthane, c'est-à-dire la période de pointe) et au stade ultérieur (production lente de méthane et stabilisation) ce qui correspond à une courbe sigmoïdale (Tian et al., 2019).

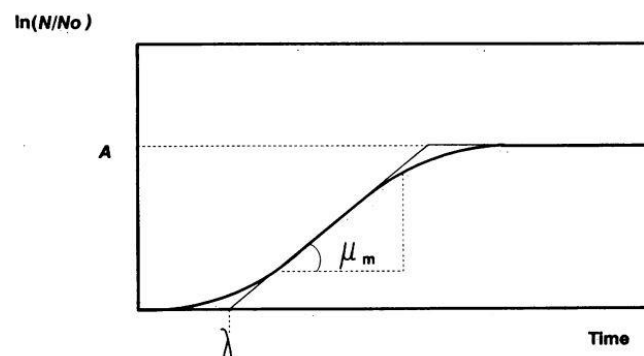


Figure 25: Courbe typique de la production de méthane

La modélisation de la cinétique de production du méthane à partir des noyaux de dattes en mode fed-batch a été effectuée en exploitant deux modèles sigmoïdaux : Gompertz et Transference modifié.

Tableau 7: Modèles utilisés pour la modélisation de la cinétique de production du méthane et leurs formes modifiées.

Modèle	Equation modifiée
Transference	$y = \frac{A}{[1 + \exp(\frac{4\mu_m}{A}(\lambda - t) + 2)]}$
Gompertz	$y = A \exp\{-\exp[\frac{\mu_m \cdot e}{A}(\lambda - t) + 1]\}$

Y : production cumulative spécifique de méthane (ml CH₄/g SV), A : potentiel maximal de production spécifique de méthane (ml CH₄/g SV), μ_m : Taux de production spécifique de méthane, (ml CH₄/g SV), λ : phase de latence (Jours), t : temps de séjour (jours).

Chapitre III : Résultats et discussions

I. Caractérisation quantitative des sous-produits des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.)

Les noyaux de dattes sont une biomasse largement disponible au Maroc grâce au patrimoine phoenicicole très diversifié est riche alors que la valorisation est une nécessité afin d'augmenter le niveau de rentabilité des ressources naturelles disponibles néanmoins cette valorisation ne peut être adéquatement réalisée sans avoir une fiche technique très détaillée sur les caractéristiques physicochimiques, biochimiques et nutritionnelles de cette biomasse. Dans ce chapitre une caractérisation par fractionnement de la biomasse a été adoptée. En caractérisant la poudre et l'huile des 8 cultivars des noyaux de dattes. Les principales analyses physicochimiques et biochimiques effectuées sur la poudre sont l'humidité, la teneur en cendre, le profil en éléments minéraux, la teneur en protéines, la teneur en sucres solubles (totaux et réducteurs), la teneur en matière grasse, la teneur en polyphénols, la teneur en tannins condensés, la teneur en flavonoïdes, la teneur en anthocyanes et en flavonols avec notamment des analyses plus poussées par HPLC-DAD visant la détermination du profil en acides phénoliques ce qui pourra désigner les voies prometteuses de la valorisation de cette biomasse. De plus la deuxième partie de ce chapitre est dédiée principalement à l'étude physicochimique et biochimique de l'huile extraite des noyaux de dattes en se focalisant sur les caractéristiques physicochimiques par évaluation des indices de qualité (indice d'acidité, indice de peroxyde, indice d'iode, indice de saponification et coefficients d'extinction), sur les principaux métabolites secondaires de la fraction insaponifiables (polyphénols, flavonoïdes et caroténoïdes) et dans une optique d'approfondir l'étude sur cette huile le profil en acides gras et acides phénoliques ont été réalisés en utilisant CPG et HPLC-DAD.

I.1. Profil compositionnel de la poudre des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.)

I.1.1. Analyses physicochimiques

a) Humidité

La teneur en eau ou humidité fait partie des paramètres les plus importants à mesurer qui donne des renseignements sur la stabilité des produits vis-à-vis aux facteurs d'altération durant la conservation (Pomeranz et Meloan., 1994). Les résultats analytiques sont exprimés en pourcentage (g/100g poudre de noyaux de dattes) et illustrés dans la figure 26.

D'après les résultats obtenus, le taux d'humidité des noyaux de datte varie entre 4,70 à 11,40%. Les taux les plus élevés sont ceux des cultivars *Tadmamt* ($11,4\% \pm 1,97$) et *Khalt a* ($11,2\% \pm 1,13$) tandis que *Lassian* représente le taux le plus faible ($4,69\% \pm 0,14$). Ces résultats sont en concordance avec ceux rapportés par Bouhlali et al., (2017) avec des valeurs qui varient de 4,55 à

8,26%, à l'exception des cultivars *Majhoul*, *Khalt a* et *Tadmamt*. De plus, nos résultats sont supérieurs aux valeurs obtenus par Al-Farsi et al. (2007) (3,14 – 4,40%).

La teneur en eau des noyaux de dattes est similaire avec l'avoine (8.5-9.8%) (Hertel et al. 2015b), graine de soja (8.13%) (Bayero et al. 2020) et blé (10.76%) (Hailu Kassegn 2018a). Ces aliments se caractérisent par une faible teneur en eau, par conséquent ils ont une meilleure aptitude à la conservation pendant une longue durée (Pomeranz and Meloan 1994).

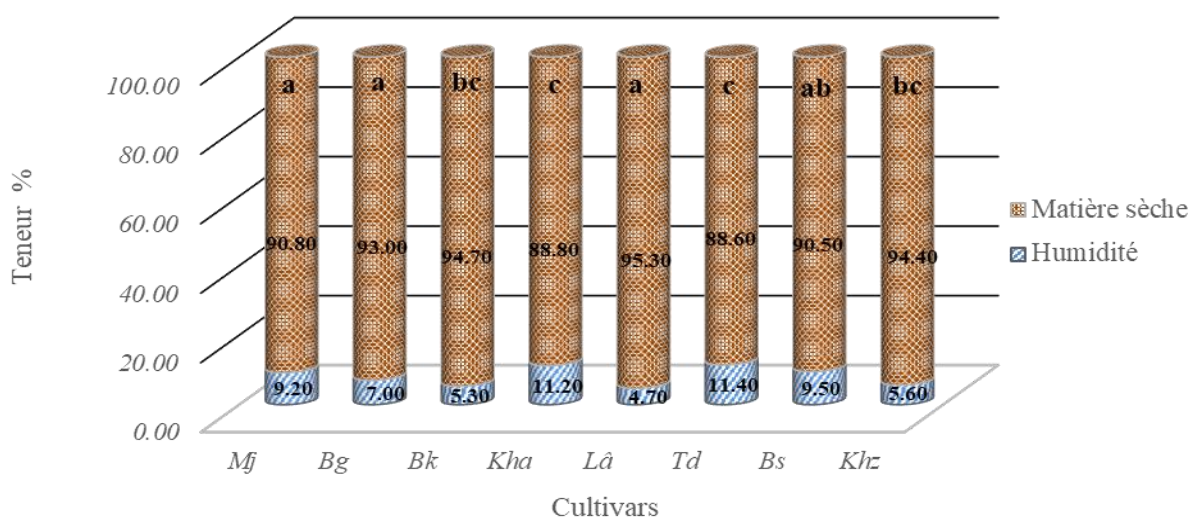


Figure 26 : Taux d'humidité (%) des huit cultivars des noyaux de dattes analysés

*Les valeurs ayant une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% ($P < 0,05$)

b) Teneur en cendres

La teneur en cendre est la quantité totale des minéraux présente dans l'aliment, sa détermination est critère de qualité nutritionnelle. En effet, la présence de certains minéraux avec des concentrations importantes est très essentielle pour la santé humaine. Les teneurs en cendres des noyaux de dattes des huit cultivars sont mentionnées dans la figure 27. Les résultats montrent une différence significative entre les cultivars étudiés dont les teneurs se situent entre $0,62 \pm 0,04$ et $1,27 \pm 0,10$. Les valeurs obtenues sont tout à fait en conformité avec ceux trouvées par plusieurs auteurs : Hamada et al., (2002) (1,00 – 1,80 %), Bouhlali et al., (2017) (1,10 – 1,30%), Juhaimi et al (2012) (1,03 – 1,26 %) et Besbes et al. (2004a) (1,12 – 1,15 %). Ces valeurs sont comparables à celles d'avoine (1,20 – 1,30%) (Hertel et al., 2015b).

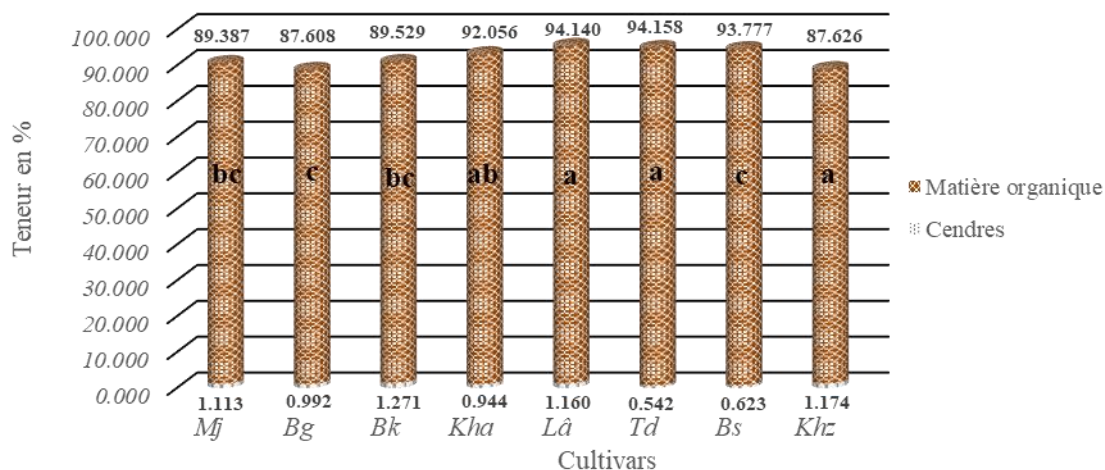


Figure 27: Taux de la matière organique (%) et cendre (%) des huit cultivars des noyaux de dattes.

*Les valeurs ayant une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% ($P < 0,05$)

I.1.2. Analyses physicochimiques

a) Teneur en protéines

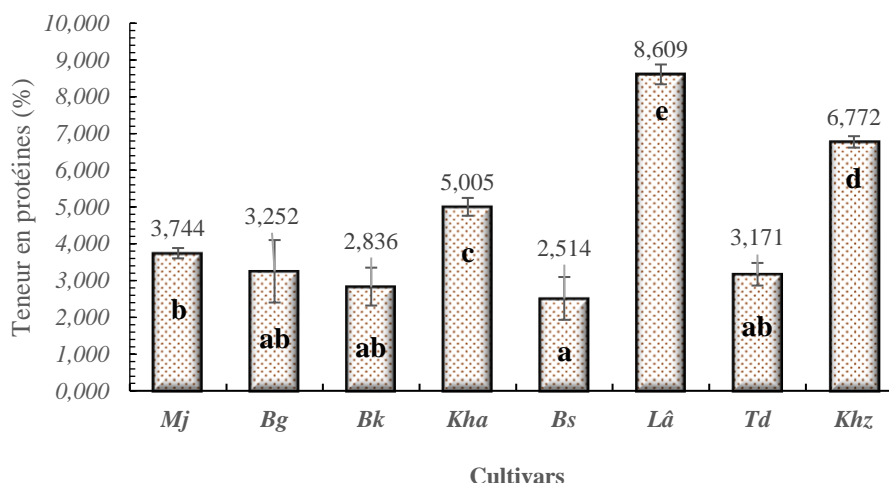


Figure 28: Teneur en protéines des huit cultivars de noyaux de dattes.

*Les valeurs ayant une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% ($P < 0,05$)

Les protéines sont des éléments nutritifs très importants dans la nutrition humaine, elles sont notamment évaluées pour déterminer la valeur nutritionnelle d'un aliment, la teneur en protéines des cultivars étudiées (Figure 28) s'étend de $2,51 \pm 0,58$ à $8,61 \pm 0,27$. L'ANOVA montre une différence significative à 0,05 entre les cultivars étudiés. Les teneurs en protéines sont presque dans la gamme de celles rapportées par Bouhlali et al., (2017) ($4,309-6,144\%$) à l'exception des cultivars *Bousthami* ($2,51 \pm 0,58$) et *Bouslikhan* ($2,83 \pm 0,51$) qui se concordent avec les valeurs mentionnées par Al-Farsi et al., (2007) ($2,29 - 3,92\%$) ainsi que le taux en protéines du cultivar *Lassian* ($8,608 \pm 0,269$) est presque proche à celui rapporté par Rahman et al., (2007) ($7,08\%$). Comparativement à

d'autres produits alimentaires, les noyaux de dattes renferment un taux de protéine compatible avec celui de blé (Hailu Kassegn et al., 2018a) (8,5%). Toutefois, il est faible par rapport à l'avoine (11,90 – 15,80%) (Hertel et al. 2015b), au sésame (22,00%) (Hailu Kassegn et al., 2018b) et au soja (39.24%) (Bayero et al., 2020).

b) Teneur en sucres solubles (sures totaux et réducteur)

Les résultats analytiques des sucres solubles totaux et réducteurs sont exprimés en g/100g et sont résumés dans la figure 29.

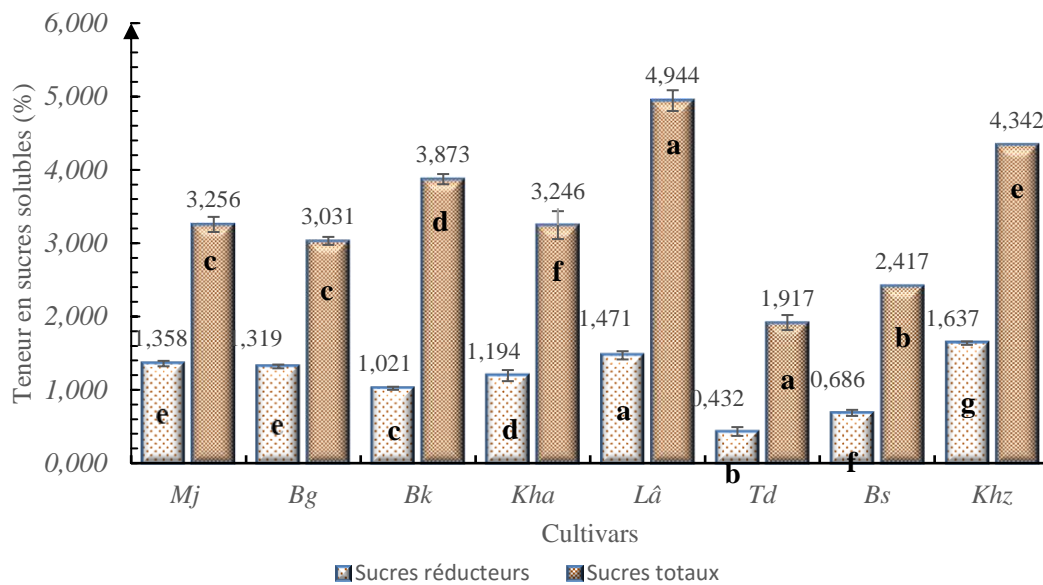


Figure 29: Teneur en sucres solubles totaux et réducteurs des huit cultivars de noyaux de dattes.

*Les valeurs ayant une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% (P<0,05)

Les sucres solubles tiennent une place importante dans l'alimentation humaine, ils présentent la source d'énergie pour les organismes vivants. La composition nutritionnelle des noyaux de dattes inclue deux portions de sucres solubles réducteurs et non-réducteurs (Safi et al., 2008). Selon nos résultats les cultivars étudiés (Figure 29) présentent une teneur en sucres totaux de l'ordre de 1,92 ± 0,10 et 4,94 ± 0,14 ainsi qu'une teneur en sucres réducteurs varie de 0,43 ± 0,06 à 1,636 ± 0,02. Ces valeurs présentent une différence significative à 0,05 entre les cultivars évalués. Par rapport à d'autres auteurs, nos résultats en taux en sucres totaux sont inférieurs à ceux mentionnés par Besbes et al., (2004a) (5,17 – 5,56%), Rahman et al., (2007) (6,79%) et (Saafi et al., 2008) (8,12%) néanmoins les cultivars *Lassian* et *khalt z* sont dans la gamme des taux rapportés par Bouhlali et al. (2017) (4,31 – 6,14%) sur des cultivars marocains. De plus, les teneurs en sucres obtenus sont inférieures à ceux obtenus par (Saafi et al., 2008) (6.63%) chez des cultivars tunisiens. Cette différence est probablement due aux méthodes d'extraction et de dosage des sucres. D'une manière

générale, les noyaux de dattes sont pauvres en sucres par rapport à la partie comestible de fruit dont les sucres solubles représentent environ 60% (Abdurhman et Akasha., 2014).

c) Teneur en matière grasse

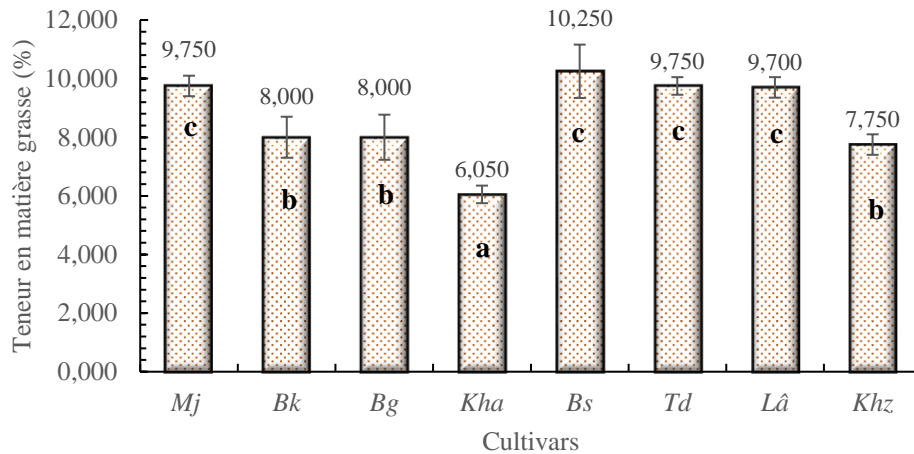


Figure 30: Teneur en matière grasse des huit cultivars de noyaux de dattes

*Les valeurs ayant une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% ($P < 0,05$)

Les résultats en matière grasse sont mentionnés dans la figure 30. L'ANOVA montre une différence significative à 0,05 entre cultivars étudiés dont la teneur en matière grasse est comprise entre $6,05 \pm 0,30$ et $10,25 \pm 0,91\%$ avec une valeur moyenne de l'ordre de 8,150 %. Ces teneurs se concordent avec celles rapportées par Joardder et Islam., (2012) (7 – 10%) sur des cultivars Bangladais tandis qu'elles sont légèrement supérieures à celles déclarées par Bouhlali et al., (2017) (4,31 – 6,14%) chez des cultivars marocains, ainsi que Besbes et al., (2004a) ont mentionné des teneurs légèrement supérieures varient de 10,19 à 12,67% chez des cultivars tunisiens. Cette différence pourrait probablement due au type solvant et la méthode d'extraction adopté (Kasote et Deshmukh., 2011).

d) Teneur en fibres alimentaires

Les fibres sont des composés glucidiques d'origine végétale, elles représentent la fraction indigérable en raison de leur résistance aux enzymes du tube digestif (Bach Knudsen., 2001) ainsi, la teneur en ces composés est un critère de qualité nutritionnelle d'aliment puisqu'elles fournissent un large éventail de bienfaits (Boctor., 2020). Les noyaux de dattes est une excellente source en fibres vu qu'ils appartiennent à la catégorie de la biomasse lignocellulosique (Al-Farsi et al., 2007). Selon nos résultats (Figure 31), la teneur en fibres des noyaux de dattes est comprise entre $11,61 \pm 0,29$ et $21,86 \pm 0,95\%$. L'ANOVA montre une différence significative à 0,05 entre les cultivars étudiés. Ces résultats rejoignent ceux de Bouhlali et al., (2017) avec des valeurs varient de 15,84 à

19,90%. Alors que les noyaux de dattes est une source précieuse de fibres comparablement avec l'avoine (6,70 – 10,30%) (Hertel et al., 2015b), le blé (7,30%) (Hailu Kassegn., 2018a), le soja (6,84%) (Bayero et al., 2020) et le sésame (3,50%) (Hailu Kassegn 2018b). C'est pourquoi la poudre des noyaux de dattes représente un ingrédient potentiel à intégrer dans des formulations alimentaires car les fibres alimentaires réduisent significativement les risques de constipation, d'obésité (Boctor., 2020) et de diabète (Almana et Mahmoud., 1994).

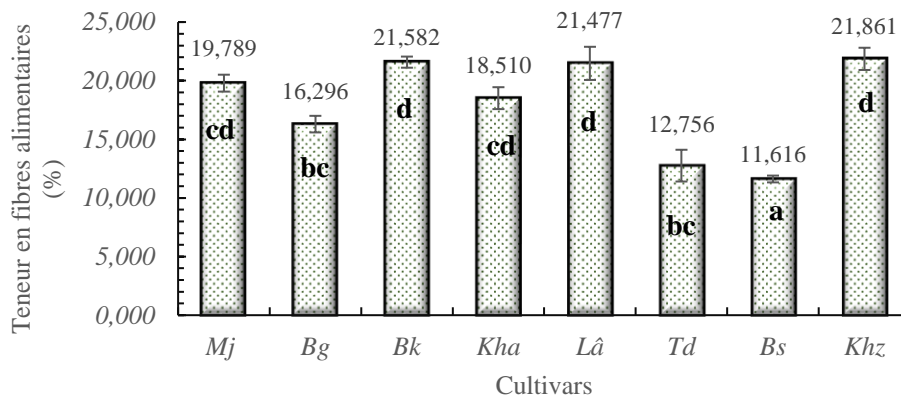


Figure 31: Teneur en fibres alimentaires des huit cultivars de noyaux de dattes

*Les valeurs ayant une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% ($P < 0,05$)

e) Teneur en composés phénoliques

➤ Rendement d'extraction

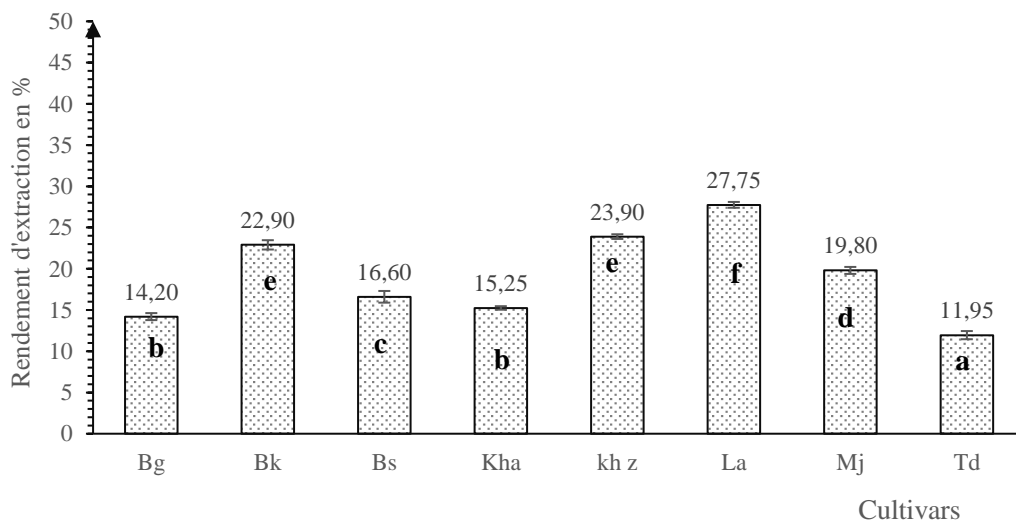


Figure 32: Rendement d'extraction des composés phénoliques

*Les valeurs ayant une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% ($P < 0,05$)

➤ Polyphénols totaux

Les composés phénoliques sont des métabolites qui se distribuent d'une manière différente dans tous les organes des plantes (racines, tiges et noyaux), ils interviennent dans plusieurs interactions de défense des plantes grâce à leurs propriétés bioactives. En effet, ces composés présentent un intérêt croissant dans l'alimentation humaine en raison de leurs propriétés bioactives. Pour cette raison les co-produits tels que les noyaux de dattes ont fait l'objet de plusieurs études visant à les utiliser comme sources de molécules bioactives.

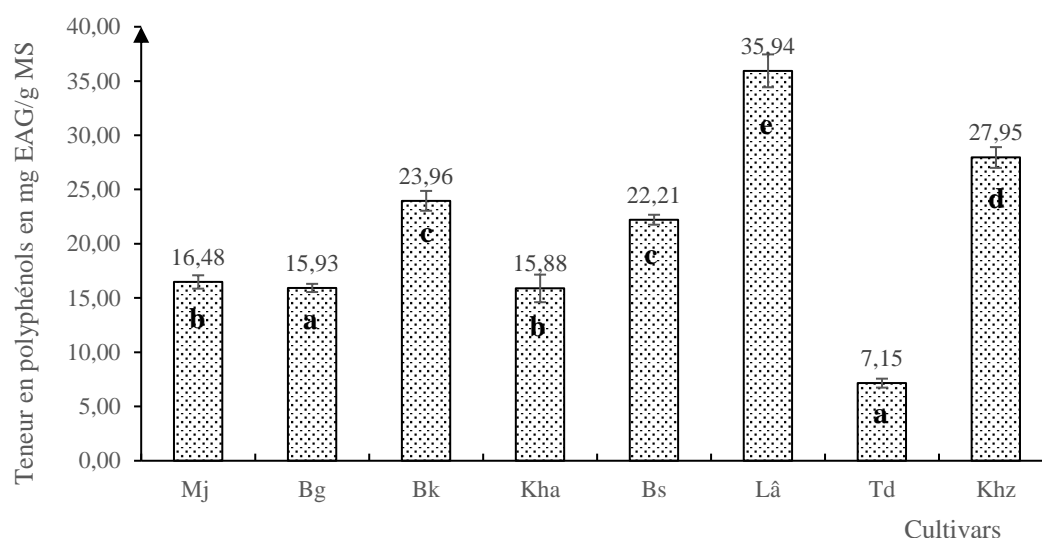


Figure 33: Teneur en polyphénols totaux des huit cultivars de noyaux de dattes

*Les valeurs ayant une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% ($P < 0,05$)

Les résultats d'analyse quantitative des polyphénols totaux par la méthode Folin-ciocalteu sont mentionnés dans la figure 33, une différence significative à 0,05 a été identifiée entre les cultivars étudiés dont les teneurs s'étendent de $7,21 \pm 0,77$ à $35,94 \pm 1,52$ mg EAG/g MS, avec une valeur moyenne d'ordre de 2,15 g EAG/g. En plus, les teneurs élevées en polyphénols obtenues dans notre étude confirment celles rapportés par Bouhlali et al., (2017) (27,0 – 53,4 mg EAG/g MS) et Mistrello et al. (2014) (20,60 à 2,9,80 mg EAG/g MS) sur des cultivars marocains et tunisiens, respectivement. De plus, Abd-El-Rahman et Al-Mulhem., (2017) ont rapportés une teneur de l'ordre de 7,15 mg EAG/g MS qui est en concordance avec celle obtenue pour le cultivar *Tadmamt*. ainsi que le type du cultivar, le choix de solvant et les conditions d'extraction influencent considérablement la teneur en composés phénoliques.

En comparaison avec la partie comestible de fruit (pulpe) (0,94 – 1,98 mg EAG/g MS) (Al Juhaimi et Özcan., 2014), les noyaux de dattes contiennent plus de composés phénoliques, également ils représentent une excellente source en ceux-ci que les céréales tels que le blé (0,25 mg EAG/g) (Hailu Kasseg., 2018a) et l’avoine (0,25 mg EAG/g) (Ruslan et Fidrianny., 2018), ainsi que les graines par exemple le sésame (0,016g GAE/g) (Călinoiu et Vodnar., 2020) et les noyaux notamment ceux d’avocat (7,00 mg EAG /g) (Vinha et al., 2013).

➤ Teneur en tannins condensés

Les teneurs en tannins condensés exprimées en g équivalent acide tannique sont résumées dans la figure 34.

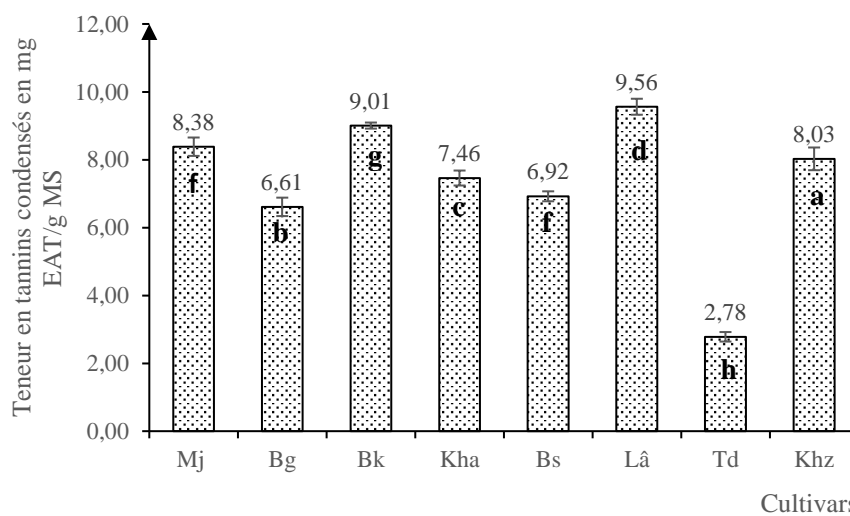


Figure 34: Teneur en tannins condensés des huit cultivars de noyaux de dattes

*Les valeurs ayant une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% ($P < 0,05$)

Les tannins condensés ou encore les procyanidines font partie des composés phénoliques, ils sont responsables du goût astringent des fruits. D’après les résultats obtenus (figure 34), les noyaux de dattes renferment une quantité importante en ces composés variant entre $2,78 \pm 0,14$ et $9,56 \pm 0,23$ mg EAT/g MS avec une différence significative de 0,05 entre les cultivars étudiés dont la teneur moyenne est de 6,20 mg EAT/g. Ces valeurs sont inférieures à ceux rapportées par El-Mergawi et el (2016) (30,50 – 52,10 mg/g MS) et Abd El-Rahman et Al-Mulhem (2017) (15,70 mg/g MS). Cette différence est probablement due au choix de solvant, mode d’extraction et le degré de polymérisation des tannins. Les teneurs en tannins déterminées dans notre étude sur des cultivars marocains reste comparable avec celles des pepins de raisin (54,00 mg/g) (Ahn et al., 2002) et largement inférieures à celle de thé (37,00 mg/g) (Savolainen., 1992). Des études épidémiologiques suggèrent que les tannins sont très utiles voire efficaces dans le traitement des inflammations et des

blessures de la peau et que la consommation de tanins peut prévenir l'apparition de maladies chroniques (Sieniawska., 2015). Il a été rapporté également que les tanins grâce à leurs propriétés d'interaction exercent des activités biologiques diverses (antioxydante, antimicrobienne, antivirale) dans le tractus gastro-intestinal (Serrano et al., 2009) c'est pourquoi un régime alimentaire riche en poudre des noyaux de dattes peut avoir des effets bénéfiques sur la santé.

➤ Teneur en flavonoïdes

Les résultats analytiques des flavonoïdes contenus dans les huit cultivars des noyaux de dattes sont mentionnés dans la figure 35.

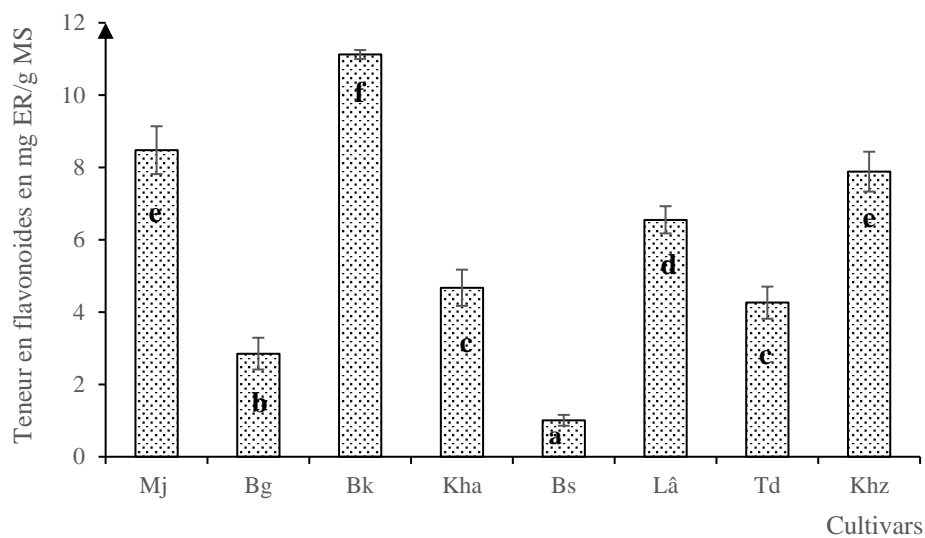


Figure 35: Teneur en flavonoïdes totaux des huit cultivars de noyaux de dattes

*Les valeurs ayant une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% ($P < 0,05$)

Les flavonoïdes sont également des métabolites secondaires appartenant à la famille des polyphénols. Ces molécules interviennent dans la pigmentation des végétaux au-delà des caroténoïdes et chlorophylle ainsi qu'elles disposent d'un large éventail de propriétés bioactives.

Selon les résultats quantitatifs obtenus par la méthode de chlorure d'aluminium, les huit cultivars des noyaux de dattes se disposent d'une richesse en flavonoïdes dont les teneurs varient de $1,01 \pm 0,12$ à $11,12 \pm 0,12$ mg RE/g MS avec une valeur moyenne de 6,00 mg ER/g MS, l'ANOVA montre une différence significative à 0,05 entre les cultivars étudiés. En plus, nos résultats sont inférieurs à ceux rapportés par Bouhlali et al., (2017) (12,20 – 18,40 mg RE/g MS) et leur valeur moyenne est presque similaire à celle mentionnée par Djaoudene et al., (2019) (6,50 mg RE/g MS).

D'après les résultats présents les noyaux de dattes contiennent une quantité importante de flavonoïdes par rapport aux graines de sésame (0,13 – 0,14 mg/g) (Rizki et al., 2014) et les noyaux d'avocat (0,21 mg/g) (Moreira et Barreira., 2013). Les flavonoïdes présentent un intérêt nutritionnel et pharmaceutique très important en raison de leurs propriétés antioxydantes, antibactériennes et anti-inflammatoires (Panche et al., 2016).

➤ Teneur en anthocyanes et flavonols

Les anthocyanes et flavonols sont des pigments qui font partie de la famille des flavonoïdes, les résultats de notre étude montrent la présence de ces composés dans les cultivars des noyaux de dattes étudiés, ils sont mentionnés dans la figure 36.

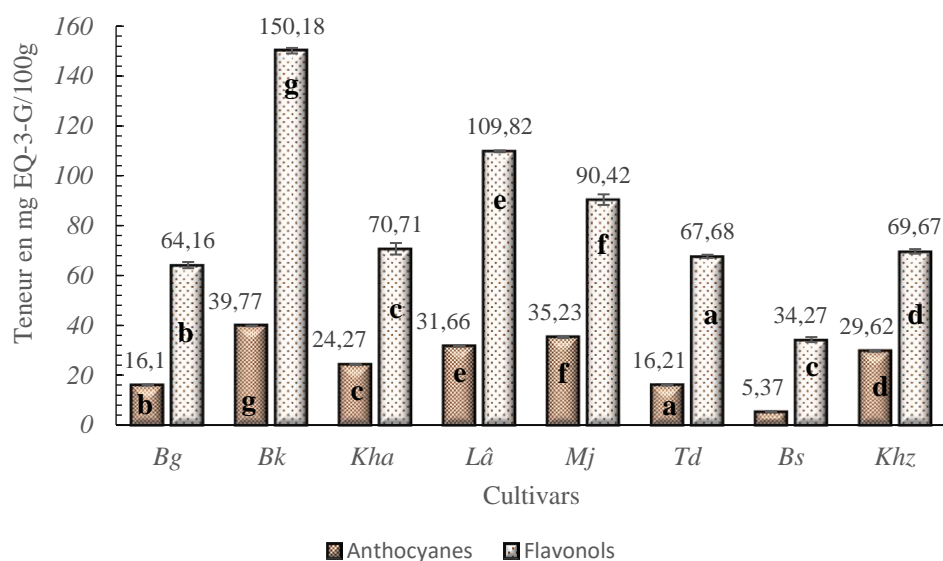


Figure 36: Teneur en anthocyanes et flavonols dans les huit cultivars de noyaux de dattes

*Les valeurs ayant une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% ($P < 0,05$)

L'analyse quantitative des anthocyanes et des flavonols (Figure 36) montre que les huit cultivars étudiés présentent des teneurs s'étendant de $5,37 \pm 0,08$ à $39,77 \pm 0,12$ mg EQ-3-G/100g et $34,27 \pm 1,01$ à $150,18 \pm 1,11$ mg EQ-3-G/100g, respectivement avec une différence significative à 0,05 entre les cultivars étudiés. En plus, les noyaux de dattes referment plus de flavonols que les anthocyanes. Djaoudene et al., (2019) ont mentionné des teneurs élevés qui varient de 64 à 126 mg EQ-3-G/100g pour les anthocyanes et de 211 à 336 mg EQ-3-G/100g pour les flavonols. Ce qui est probablement lié à l'effet de cultivars. En outre, ces pigments sont des colorants alimentaires naturels dont la toxicité est faible ou nulle qui peuvent être consommés sans danger même à des doses plus élevées que les colorants synthétiques (Bridle et al., 1997). Les anthocyanes présentent

une valeur ajoutée aux aliments grâce à leurs propriétés bioactives qui contribuent à la prévention des maladies chroniques (Khoo et al., 2017).

I.1.3. Analyses spectroscopiques et chromatographiques

a) Profil en éléments minéraux par ICP

Les résultats analytiques des macro et microéléments des huit cultivars des noyaux de dattes : Zinc (Zn), Manganèse (Mn), Magnésium (Mg), Calcium (Ca), Sodium (Na) et potassium (K) sont résumés dans le tableau 8.

Tableau 8: Teneur en minéraux des huit cultivars des noyaux de dattes

Cultivars	Elément (mg/100g)					
	K	Na	Ca	Mg	Mn	Zn
<i>Mj</i>	573,88	17,02	97,76	128,74	10,85	1,91
<i>Bg</i>	511,90	16,64	90,14	71,73	8,44	1,26
<i>Bk</i>	703,90	18,64	147,63	130,22	12,84	0,89
<i>Kha</i>	467,13	7,65	96,78	84,96	2,63	0,35
<i>Bs</i>	321,52	7,42	38,48	62,69	1,08	0,15
<i>Lâ</i>	624,20	19,93	149,99	116,65	4,04	0,38
<i>Td</i>	258,31	13,26	61,41	38,24	6,38	0,37
<i>Khz</i>	632,62	15,13	117,59	161,63	3,04	0,70

Les résultats obtenus (Tableau 8) montrent que les noyaux de dattes sont une source importante et diversifiée en éléments minéraux. Les teneurs moyennes obtenues sont de l'ordre de 258,31 – 703,90 mg/100g pour le potassium, 38,24 – 161,63 mg/100g pour le magnésium, 38,48 – 149,99 mg/100g pour le calcium, 7,42 – 19,93 mg/100g pour le sodium, 1,08 – 12,84 mg/100g pour le manganèse et 0,15 – 1,91 mg/100g pour le zinc. Ces valeurs corroborant ceux rapportées par Bouhlali et al., (2017) sur des cultivars de noyaux de dattes marocaines et sont supérieures à ceux mentionnées par Besbes et al., (2004a) dans une étude effectuée sur des cultivars tunisiens. En plus, selon nos résultats les noyaux de dattes marocaines sont une excellente source de potassium suivi par magnésium et calcium qui présentent des rôles très bénéfiques pour la santé humaine. En se basant sur nos résultats la consommation de 100g de la poudre des noyaux de dattes pourrait fournir entre 5,49 - 14% de potassium, 12,33 – 52,13% de magnésium et 1,53 – 5,99% de calcium du besoin journalier recommandé dans l'étude de Trumbo et al. (2002). Cette importance nutritionnelle en minéraux est encourageante pour les industries alimentaires de formuler des produits diététiques à base de la poudre des noyaux de dattes.

b) Profil en acides phénoliques par HPLC-DAD

Les principaux composés phénoliques contenus dans la poudre des huit cultivars des noyaux de dattes ont été identifiés sur la base de leurs temps de rétention et de leurs spectres d'absorbance. La figure (37) montre les pics identifiés dans le chromatogramme HPLC-DAD. La somme de la teneur en acides phénoliques pour chaque cultivar est résumée dans la figure (38) tandis que la teneur de chaque composé phénolique ($\mu\text{g/g}$) dans la poudre des noyaux de dattes (Tableau 9).

Notre étude sur le profil en composés phénoliques a été réalisée pour la première fois sur les cultivars de noyaux de dattes marocains. L'analyse des chromatogrammes HPLC-DAD-ESI-MS montre une composition similaire pour l'ensemble des cultivars avec l'identification quantitative de dix principaux composés phénoliques (Tableau 9) dont quatre acides hydroxy-cinnamiques (acide caféique, chlorogénique, férulique et *p*-coumarique), trois acides hydroxy-benzoïques (acide gallique, protocatéchique et vanillique) et trois flavonoïdes (Rutine, Kaempferol et quercitrine). De plus les noyaux de dattes marocaines présentent une excellente source en acide *p*-coumarique (123,89 – 228,96 $\mu\text{g/g}$), suivi par l'acide protocatéchique (126,14 – 164,52 $\mu\text{g/g}$), Rutine (55,69 – 94,25 $\mu\text{g/g}$), l'acide caféique (41,48 – 76,96 $\mu\text{g/g}$), quercine (19,04 – 47,56 $\mu\text{g/g}$) et l'acide gallique (12,32 -16,98 $\mu\text{g/g}$) tandis que le Kaempferol (4,58 – 13,74 $\mu\text{g/g}$), l'acide chlorogénique (4,13 – 12,56 $\mu\text{g/g}$) et l'acide vanillique (4,13 – 9,74 $\mu\text{g/g}$) représentent les composés mineurs. L'ANOVA montre que la teneur en composés phénolique se différencie significativement à 0,05 entre les cultivars étudiés. En plus, la somme de la teneur en acide phénoliques se situe entre 456,97 et 585,83 $\mu\text{g/g}$ (Figure 38) dont le cultivar *Lassian* présente la valeur la plus élevée (585,83 $\mu\text{g/g}$) tandis que *Tadmamt* montre la teneur la plus faible (456,97 $\mu\text{g/g}$). En outre, le profil en acide phénolique est analogue à celui des cultivars Omanais avec la prédominance d'acide protocatéchique (700,6 $\mu\text{g/g}$) suivi par l'acide caféique (582,3 $\mu\text{g/g}$), l'acide férulique (184,3 $\mu\text{g/g}$) et l'acide gallique (139,6 $\mu\text{g/g}$) ainsi que la présence d'un autre acide (*p*-hydroxycinnamique) (Al-Farsi et Lee., 2008). De plus, notre profil en composé flavonoïdes est comparable avec celui de El-Mergawi et al., (2016) avec la présence de trois autres composés : lutéoléine, Naringérine et isorhamnétine et l'absence de rutine. De même Abd El-Rahman et Al-Mulhem., (2017) ont rapporté un profil similaire avec toutefois l'identification de nouveaux composés qui n'existent pas dans nos échantillons tels que l'acide syringique, l'acide salicylique, acide cinnamique, résorcinol et acide benzoïque.

La composition de la fraction phénolique présente un intérêt nutritionnel et pharmaceutique très important grâce aux propriétés bioactives dont elle dispose.

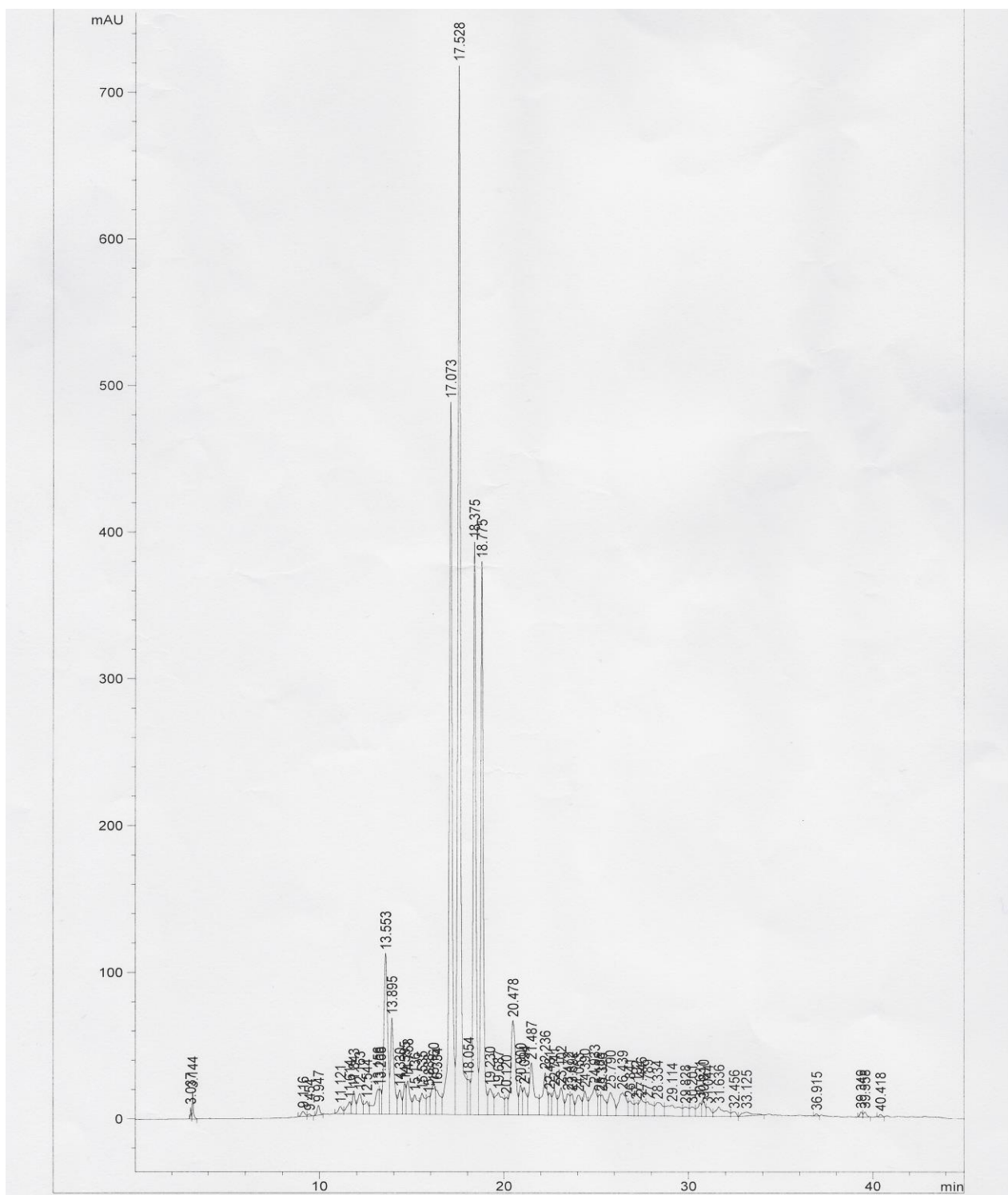


Figure 37: Chromatogramme HPLC-DAD des composés phénoliques contenus dans le cultivar Lassic

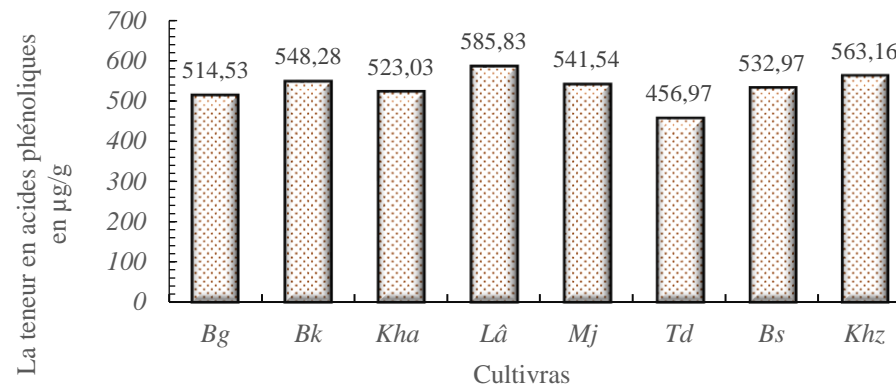


Figure 38: Somme de la teneur en composés phénoliques pour chaque cultivar étudié.

Tableau 9: Teneur en composés phénoliques (µg/g) de la poudre des noyaux de dattes.

Cultivar	Acide gallique	Acide caféique	Acide Chlorogénique	Acide Protocatéchique	Acide Férulique	Acide <i>p</i> -coumarique	Acide vanillique	Rutine	Kaempferol	Quercétine
<i>Majhoul</i>	15,69 ±0,25 ^c	63,36±0,52 ^b	8,32±0,09 ^b	148,96±1,59 ^d	4,12±0,04 ^c	185,95±2,98 ^c	6,58±0,03 ^c	82,56±0,15 ^b	6,96±0,09 ^c	19,04±0,17 ^g
<i>Bouslikhan</i>	16,89±0,17 ^b	58,45±0,87 ^d	4,13±0,07 ^f	155,69±1,63 ^b	4,18±0,05 ^c	174,21±1,18 ^d	6,99±0,08 ^d	94,25±0,25 ^a	8,48±0,12 ^d	25,01±0,09 ^f
<i>Boufgous</i>	14,56±0,14 ^c	69,36±0,41 ^a	7,96±0,12 ^c	151,22±2,45 ^c	5,21±0,04 ^b	155,83±1,32 ^f	7,18±0,07 ^d	63,41±0,09 ^f	9,28±0,10 ^c	30,52±0,15 ^e
<i>Khalt a</i>	18,63±0,08 ^a	41,48±0,56 ^f	5,61±0,08 ^e	126,14±1,36 ^g	4,89±0,08 ^c	228,96±1,28 ^a	N.D.	71,27±0,17 ^d	4,58±0,18 ^g	21,47±0,21 ^h
<i>khalt z</i>	12,32±0,17 ^g	53,17±0,15 ^e	6,87±0,12 ^d	135,96±0,98 ^e	3,14±0,11 ^f	210,99±1,04 ^b	7,96±0,06 ^c	82,14±0,24 ^b	13,74±0,14 ^a	36,87±0,08 ^d
<i>Lassian</i>	15,17±0,21 ^{cd}	76,96±0,32 ^a	12,56±0,04 ^a	164,52±0,97 ^a	6,05±0,06 ^a	189,12±3,28 ^c	4,13±0,04 ^g	75,24±0,18 ^c	11,56±0,06 ^b	30,52±0,13 ^e
<i>Bousthami</i>	16,98±0,18 ^b	57,23±0,84 ^d	8,62±0,13 ^b	149,15±1,39 ^d	5,29±0,14 ^b	163,25±1,12 ^e	9,74±0,07 ^a	70,12±0,15 ^e	5,03±0,17 ^g	47,56±0,17 ^a
<i>Tadmam</i>	13,69±0,09 ^f	61,14±0,66 ^c	6,66±0,14 ^d	134,51±1,34 ^f	4,79±0,09 ^{cd}	123,89±2,44 ^g	5,32±0,04 ^f	55,69±0,17 ^g	6,07±0,08 ^f	45,21±0,21 ^b

I.2. Profil compositionnel et propriétés technologique de l'huile des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.)

I.2.1. Analyses physicochimiques

a) Indices de qualité

Les indices de qualité (indice d'acidité, indice de saponification, indice d'iode, indice de peroxyde et coefficients d'extinction) des huit huiles issues des cultivars de noyaux de dattes sont résumés dans le tableau 10. Des différences significatives ($p < 0,05$) ont été observées entre les huiles étudiées.

Tableau 10: indices de qualités des huiles des noyaux de dattes

Cultivars	IA mg KOH/g	IS mg KOH/g	II g I ₂ /100 g	IP meq O ₂ /Kg	Coefficients d'extinction	
					K ₂₃₂	K ₂₇₀
Mj	1,54 ± 0,14 ^{ab}	226,27±1,62 ^a	49,07± 0,37 ^{abc}	6,85 ± 0,05 ^a	0,68 ± 0,04 ^b	0,45 ± 0,03 ^{ab}
Bg	1,75 ± 0,31 ^{abc}	243,1±5,84 ^b	46,11±1,47 ^a	6,93 ± 0,25 ^{ab}	0,52 ± 0,06 ^a	0,40 ± 0,07 ^a
Bk	2,45 ± 0,35 ^{cd}	250,58±3,24 ^b	49,7± 0,97 ^{bcd}	6,80 ± 0,10 ^a	0,62 ± 0,08 ^b	0,52 ± 0,04 ^b
Kha a	2,57 ± 0,70 ^c	247,72±8,82 ^b	48,01± 1,32 ^{abc}	7,20 ± 0,12 ^c	0,54 ± 0,02 ^a	0,45 ± 0,04 ^{ab}
Lâ	1,75 ± 0,35 ^{abc}	225,34±4,28 ^a	51,82± 1,60 ^c	6,835 ± 0,25 ^a	0,53 ± 0,05 ^a	0,50 ± 0,02 ^b
Td	2,10 ± 0,70 ^{bcd}	228,14±7,06 ^a	46,95± 2,54 ^{ab}	7,1 ± 0,22 ^c	0,61 ± 0,04 ^b	0,50 ± 0,03 ^b
Bs	2,50 ± 0,29 ^c	246,84±5,61 ^b	50,34±0,73 ^{cd}	6,96 ± 0,13 ^{ab}	0,48 ± 0,04 ^a	0,41 ± 0,04 ^a
kha z	1,05 ± 0,35 ^a	227,21±2,80 ^a	50,76± 1,27 ^{cd}	6,95 ± 0,15 ^{ab}	0,69 ± 0,01 ^b	0,51 ± 0,07 ^b

*Les valeurs ayant une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% ($P < 0,05$), IA : indice d'acidité, IS : indice de peroxyde, II : indice d'iode, IP : indice de saponification, K₂₃₂ : extinction à 232, K₂₇₀ : extinction à 270.

L'indice d'acidité est un paramètre quantitatif qui donne des renseignements sur la stabilité d'une huile ainsi que son aptitude à la consommation humaine (Nyam et al. 2009). Selon les résultats obtenus, les huiles des noyaux de dattes sont caractérisées par des valeurs d'indice d'acidité comprises entre $1,05 \pm 0,35$ et $2,57 \pm 0,70$ mg KOH/g. Ces valeurs indiquent une teneur faible en acides gras libres ce qui montre une meilleure stabilité des huiles durant le procédé d'extraction (Herch et al 2014), également ces valeurs montrent que ces huiles sont comestibles et pourraient être conservées pendant une longue durée (Nyam et al., 2009). Nos résultats sont comparables à ceux rapportés par Herch et al., (2014) ($1,81 \pm 0,03$ mg KOH/g) et Bouhlali et al., (2017) ($0,28 \pm 0,14$ to $1,10 \pm 0,10$ mg KOH/g) sur des huiles de noyaux de dattes marocaines et tunisienne, respectivement.

Indice de peroxyde exprimé en milliéquivalent de O₂ sur 1 kg d'huile. il fournit des informations sur l'état d'oxydation et la stabilité de celle-ci (Gordon 2004). La présente étude

montre des valeurs se situant entre $6,80 \pm 0,10$ et $7,2 \pm 0,12$ Meq O₂/kg, ces valeurs respectent la limite préconisée par le Commission Oléicole International (COI) (2011) qui exige des valeurs inférieures à 20 Méq O₂/Kg d'huile. Ce qui est probablement due à la stabilité oxydative des huiles des noyaux de dattes (Besbes et al., 2004b).

Les coefficients d'extinction sont largement évalués afin de déterminer l'état d'oxydation des huiles. Plus son extinction à 232 nm est importante plus l'huile est peroxydée de même plus son extinction est élevé à 270 nm plus l'huile contient des produits d'oxydation secondaire (Gharby et al., 2011). Les résultats des coefficients d'extinction K_{232} et K_{270} de nos huiles varient de $0,48 \pm 0,037$ à $0,69 \pm 0,015$ et de $0,40 \pm 0,068$ à $0,52 \pm 0,038$, respectivement. Les valeurs d'extinction à 232 nm respectent la limite permise par le Commission Oléicole International (COI) (2011) ($K_{232} \leq 2,50$) tandis que celles à 270 excèdent la limite préconisée ($K_{232} \leq 0,22$).

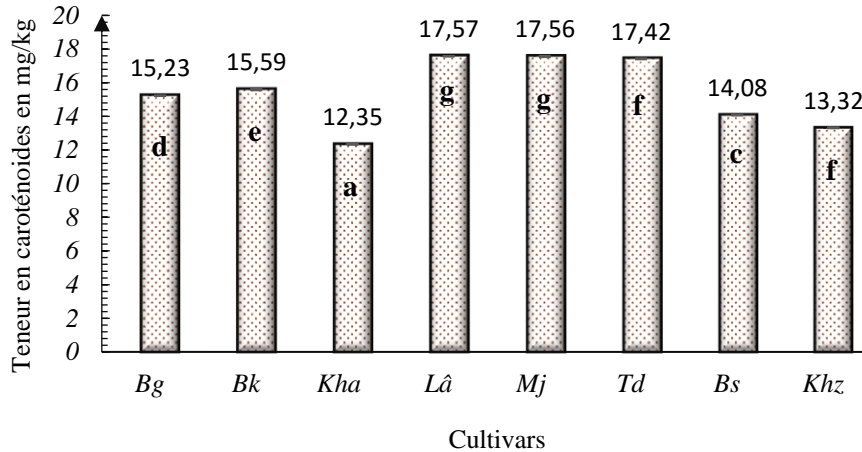
L'indice de saponification est largement utilisé pour déterminer la masse moléculaire des huiles (Bart et al., 2010). Elle est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone des acides gras présents dans les huiles (Nyam et al., 2009). Les résultats obtenus montrent que les huiles des noyaux présentent des valeurs de l'ordre de $225,34 \pm 4,28$ et $250,58 \pm 3,24$ mg KOH/g. ces valeurs rejoignent celles mentionnées par Bouhlali et al., (2017) ($202,33 \pm 1,15 - 222,74 \pm 1,10$ mg KOH/g) et supérieurs à celles obtenues par Herch et al., (2014) ($190 \pm 1,44 - 198 \pm 1,68$ mg KOH/g). Il a été rapporté que plus l'indice de saponification est élevé plus l'huile est adéquate pour la fabrication de produits dérivés tels que le savon et le shampoing (Akbar et al., 2009).

L'inde d'iode est un paramètre qui renseigne sur le degré d'insaturation d'une huile (Sanders., 2003). Dans la présente étude l'indice d'iode se situe entre $46,11 \pm 1,47$ et $51,82 \pm 1,60$ g I₂/100 g d'huile. Ces valeurs sont dans la gamme des valeurs rapportées par Bouhlali et al., (2017) ($45,40 \pm 1,06 - 58,02 \pm 2,16$ g iodine/100 g) et presque proches à celles mentionnées par Herch et al (2014) ($55,13 \pm 0,30 - 59,27 \pm 0,32$ g iodine/100 g). Alors que l'huile issue des noyaux de dattes est caractérisée par un faible indice d'iode due à la prédominance des acides gras saturés et monoinsaturés, ce qui lui confère une meilleure stabilité oxydative et une excellente aptitude à la conservation pendant une longue durée.

I.2.2. Analyses biochimiques

a) Teneur en caroténoïdes

Les teneurs en caroténoïdes exprimés en mg/kg des huiles de noyaux de dattes étudiées sont présentés dans la figure 39.



Les valeurs ayant une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% ($P < 0,05$)

Figure 39: Teneur en caroténoïdes dans les huit huiles issues des noyaux de dattes

En se basant sur les teneurs en caroténoïdes (Figure 39), l'ANOVA montre une différence significative entre les huiles étudiées dont les valeurs s'étendent de $12,35 \pm 0,03$ à $17,57 \pm 0,02$ mg/kg, ces résultats sont supérieurs à ceux rapportées par Herch et al., (2014) ($5,37$ à $7,50$ mg/kg) tandis que Habib et al., (2013) ont montré des valeurs supérieures variant entre $11,8$ mg et $26,8$ mg/kg. Il est à noter que les huiles des noyaux de dattes sont une source précieuse de caroténoïdes par rapport à d'autres huiles communément utilisées dans le domaine cosmétique et alimentaire, telles que l'huile de colza (*Brassica napus* L.) ($1,7 \pm 0,10$ mg/kg), de lin (*linum usitatissimum* L.) ($0,7 \pm 0,10$ mg/kg), de tournesol (*Helianthus annuus* L.) ($0,1 \pm 0,00$ mg/kg), de raisin (*vitis vinifera* L.) ($0,2 \pm 0,10$ mg/kg) et l'huile d'olive (*Olea europaea* L.) ($6,9 \pm 0,10$ mg/kg) (Tuberoso et al. 2007). De plus, il a été rapporté que le β -carotène est le caroténoïde majoritaire dans l'huile des noyaux de dattes (Habib et al., 2013). Ces pigments sont responsables de sa couleur jaunâtre vert pâle (Herch et al., 2014 ; Besbes et al., 2004a). Selon les travaux de Besbes et al., (2004a) il est apparu que la formulation des crèmes protectrices à partir de l'huile des noyaux de dattes est une voie prometteuse d'innovation car ces huiles absorbent mieux dans l'UV-A (320 – 420 nm) grâce aux teneurs importantes en caroténoïdes dont elles disposent.

b) Teneur en polyphénols et flavonoïdes totaux

La quantification des polyphénols par la méthode Folin-ciocalteu a montré une différence significative à 0,05 entre les huiles étudiées dont les valeurs sont comprises entre $58,04 \pm 0,30$ et $181,03 \pm 0,75$ mg EAG/100 g d'huile. Ces résultats sont supérieurs à ceux obtenus par (Besbes et al. 2004c) ($22,3$ – $52,8$ mg/100 g) qui attribuent aux cultivars tunisiens. Il est apparu que l'huile des noyaux de dattes est une source précieuse en composés phénoliques par rapport à l'huile des graines

de soja (*Glycine max* L) ($1,48 \pm 0,05$ mg /100g) et l'huile de colza (*Brassica napus* L.) ($1,20 \pm 0,03$ mg/100g) (Siger et al 2008).

Sur la base des résultats (Figure 40), l'analyse des flavonoïdes par la méthode chlorure aluminium a montré des teneurs varient de $22,81 \pm 0,08$ à $53,41 \pm 0,72$ mg ER/100 g huile avec une différence significative à 0,05 entre les huiles évaluées. D'après les présent résultats, l'huile des noyaux de dattes contient une importante quantité de flavonoïdes par rapport à l'huile des graines de soja (*Glycine max* L) (3 mg ER/100 g) et l'huile de raisin (*Vitis vinifera* L) (10 mg ER/100 g) (Siger., et al 2008).

Ces métabolites secondaires sont responsables de l'odeur, la flaveur et la stabilité oxydative des l'huile des noyaux de datte (Besbes et al., 2005).

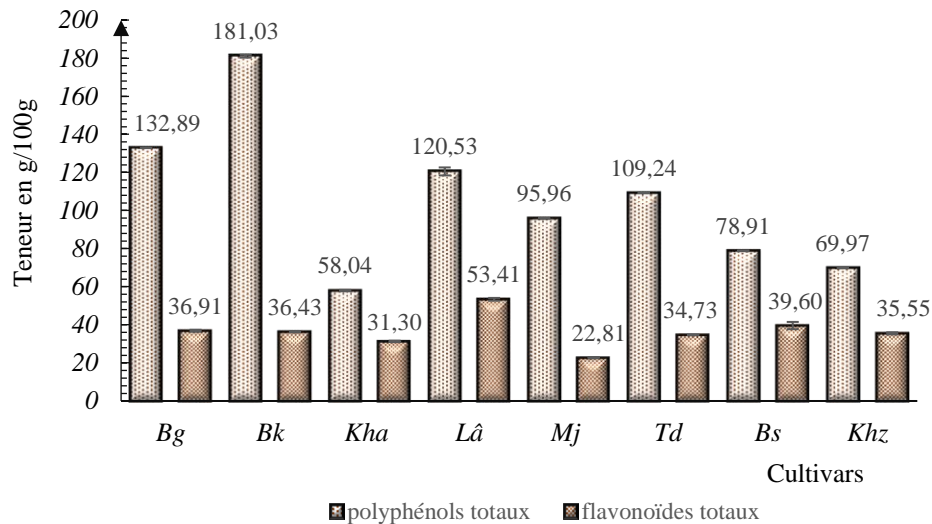


Figure 40: Teneur en polyphénols et flavonoïdes totaux des huiles des noyaux de dattes

I.2.3. Analyses chromatographiques

a) Profil en acides gras

L'analyse quantitative par CPG des principaux acides gras présents dans les huiles issues des huit cultivars de noyaux de dattes sont résumés dans le tableau 11. Le chromatogramme obtenu pour les esters méthylique d'acides gras d'huile issue du cultivar *Lassian* est présenté dans la figure 41.

L'analyse des chromatogrammes montre que les huit huiles présentent des profils similaires, ce qui signifie qu'elles ont la même composition en acides gras, toutefois elles se différencient toutes de même par leurs teneurs car les surfaces des pics sont différentes. Selon les données résumées dans le tableau 11, 13 acides gras ont été identifiés dont l'acide oléique (38,67 – 44,38%) et l'acide

laurique (C_{12:0}) (21,72 – 26,66%) sont les plus dominants. En outre, selon le degré d'insaturation, l'acide oléique (38,67 – 44,38%) et l'acide linoléique (6,25 – 8,24%) présentent les acides gras insaturés dominants. De plus, la fraction des acides gras saturés est constituée de l'acide myristique (C_{14:0}) (11,26 – 13,04%), l'acide palmitique (C_{16:0}) (9,65 – 11,38%) et l'acide stéarique (C_{18:0}) (3,06 – 3,32%). En revanche, l'acide caprique (C_{10:0}) (0,49 – 0,71%), l'acide arachidique (C_{20:0}), l'acide pentadécanoïque (C_{15:0}), l'acide palmitoléique (C_{16:1}), l'acide margarique (C_{17:0}), l'acide eicosénoïque (C_{20:1}) et linoléique (C_{18:3}) constituent les composés mineurs. Les résultats présents rejoignent ceux rapportés par Laghouiter et al., (2018), Bouhlali et al., (2017) et Besbes et al., (2004a) sur des huiles provenant des cultivars de noyaux de dattes algériens, marocains et tunisienne, respectivement. D'une manière générale, la composition de nos huiles montre une prédominance de la fraction d'acides gras saturés (AGS) (47,88 – 54,13%) suivie par celle d'acide gras monoinsaturé (38,38 – 44,43%) puis celle d'acide gras polyinsaturés (6,34 – 8,27%). Il est à noter que l'huile des noyaux de dattes fait partie de la catégorie oleique-laurique en raison de la dominance de ces deux acides dans tous les huiles évaluées. De plus, la valeur du rapport AGIS/AGS (acides gras insaturés/acide gras saturés) se situe entre 0,92 et 1,18% alors que ces huiles disposent d'une meilleure stabilité oxydative, ce qui pourrait prolonger sa période de conservation (Besbes et al 2005). De plus, l'huile des noyaux des dattes est une excellente source d'oméga 9 (acide oléique) qui possède une excellente stabilité oxydative, ainsi que la synergie entre l'acide oléique et le tocophérol améliore significativement le pouvoir antioxydant (Hernandez et al., 2015). Il a été notamment rapporté qu'une alimentation riche en acide oléique protège contre les maladies cardiovasculaire (Hernandez et al., 2015). Également, l'acide laurique représente un intérêt potentiel dans l'industrie alimentaire et cosmétique grâce à sa stabilité oxydative et sa capacité à former une émulsion stable (Arkcoll., 1988).

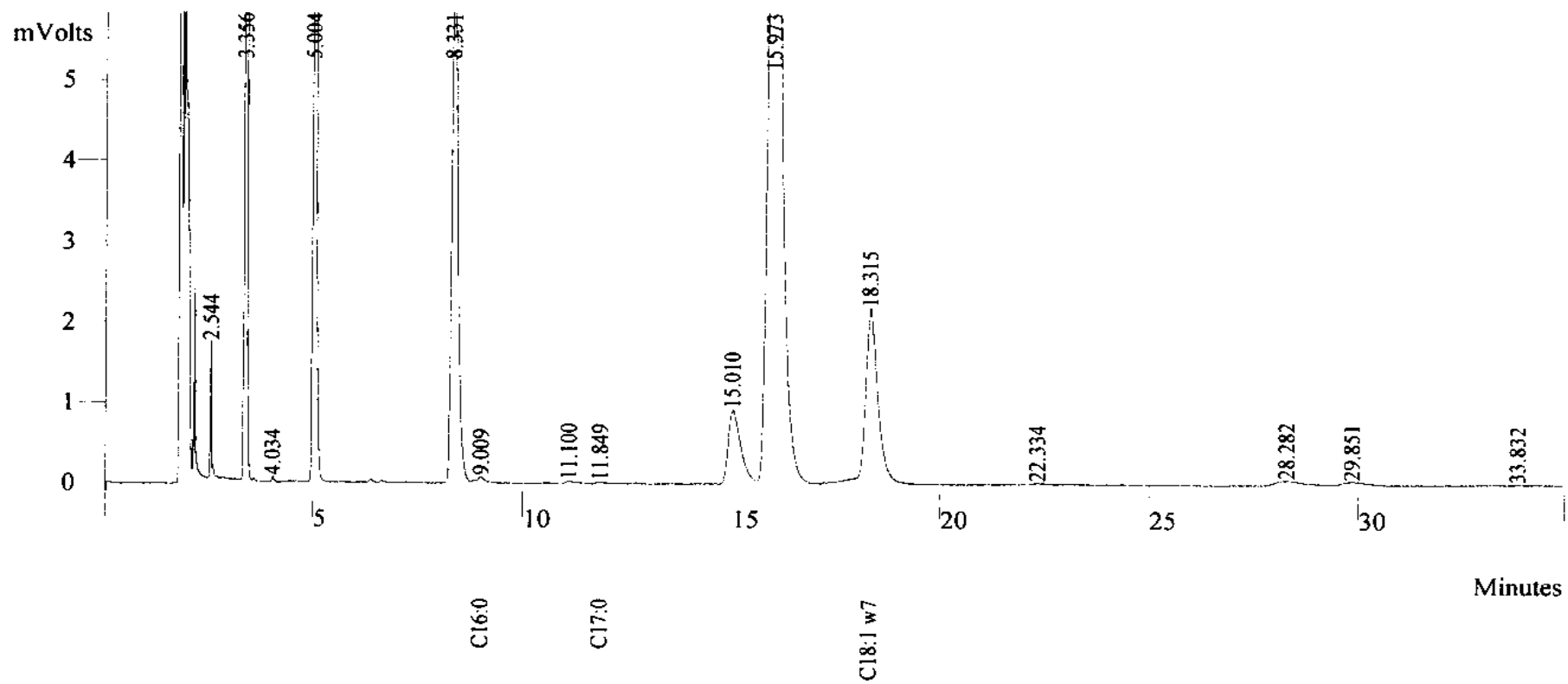


Figure 41: Chromatogramme des acides gras obtenus par CPG d'huile extraite du cultivar *Lassian*

Tableau 11: composition en acides gras (%) de l'huile des noyaux de dattes.

	<i>Boufgous</i>	<i>Bouslikhan</i>	<i>Bousthami</i>	<i>Khalt a</i>	<i>khalt z</i>	<i>Lassian</i>	<i>Majhoul</i>	<i>Tadmamt</i>
Acide caprique C _{10:0}	0,63	0,51	0,60	0,64	0,59	0,49	0,58	0,71
Acide laurique C _{12:0}	26,66	21,72	24,10	24,33	24,02	22,18	24,70	25,48
Acide myristique C _{14:0}	13,04	11,39	11,62	11,71	11,26	11,28	11,65	11,72
Acide pentadécanoïque C _{15:0}	0,05		0,03	0,04	0,05	0,04	0,03	0,04
Acide palmitique C _{16:0}	10,33	11,38	10,38	10,77	10,37	10,38	9,65	10,72
Acide palmitoléique C _{16:1}	0,03	0,06	0,09	0,08	0,05	0,06	0,05	0,05
Acide margarique C _{17:0}	0,03	0,08	0,05	-	0,02	0,03	0,06	-
Acide stéarique C _{18:0}	3,32	3,28	3,24	3,12	3,20	3,27	3,25	3,06
Acide oléique C _{18:1}	38,67	42,91	42,05	42,33	42,06	44,38	41,65	41,32
Acide linoléique C _{18:2}	7,05	7,96	7,29	6,25	7,58	7,68	8,24	6,72
Acide linolénique C _{18:3}	0,07	-	0,09	-	-	-	0,02	-
Acide arachidique C _{20:0}	0,07	0,28	0,29	0,33	0,22	0,22	0,03	0,04
Acide eicosénoïque C _{20:1}	0,10	0,26	0,14	0,31	0,14	-	-	0,14
AGS	54,13	48,63	50,31	50,94	49,74	47,88	49,95	51,77
AGIS	45,87	51,30	49,60	48,97	49,86	52,12	50,01	48,22
AGMIS	38,83	43,34	42,31	42,72	42,28	44,43	41,77	41,51
AGPIS	7,05	8,03	7,29	6,34	7,58	7,68	8,27	6,72
AGMIS / AGPIS	5,51	5,39	5,81	6,74	5,58	5,78	5,05	6,18
AGS / AGIS	1,18	0,95	1,01	1,04	1,00	0,92	1,00	1,07

AGS : acides gras saturés, AGIS : acides gras insaturés, AGMIS : acides gras monoinsaturés, AGPIS : acides gras polyinsaturés

b) Profil en acides phénoliques par HPLC-DAD

Les principaux composés phénoliques contenus dans les huiles des noyaux de dattes marocains ont été identifiés selon leurs temps de rétention et de leurs spectres d'absorbance. La figure 42 résume la somme des acides phénoliques pour chaque cultivar. La figure 43 présente les pics identifiés dans le chromatogramme HPLC-DAD d'huile issue des noyaux de cultivars *Lassian*, tandis que la teneur en composés phénoliques pour chaque huile est mentionnée dans le tableau 12.

La présente étude attribuant sur les huit huiles de noyaux de dattes est la première de son genre au Maroc. L'analyse des chromatogrammes HPLC-DAD des huiles issues des différents cultivars montre des profils similaires, ce qui signifie qu'elles ont la même composition en acides phénoliques néanmoins leurs teneurs sont significativement différentes à 0,05 par le type du cultivar. Pour l'ensemble des échantillons nous constatons l'identification quantitative de six principaux composés phénoliques (tableau 12) dont l'hydroxytyrosol ($38,63 \pm 0,14 - 37,41 \pm 0,07 \mu\text{g/g}$ huile) est le composé majoritaire suivi par l'acide protocatéchique ($35,21 \pm 0,07$ à $14,47 \pm 0,09 \mu\text{g/g}$ huile), le tyrosol ($14,36 \pm 0,08 - 21,23 \pm 0,12 \mu\text{g/g}$ huile), l'acide gallique ($7,37 \pm 0,04 - 17,68 \pm 0,09 \mu\text{g/g}$ huile), l'acide caféique ($3,21 \pm 0,11 - 7,09 \pm 0,12 \mu\text{g/g}$ huile) et l'oleuropéine ($1,37 \pm 0,02 - 7,27 \pm 0,05 \mu\text{g/g}$ huile). En plus, la somme de la teneur en acide phénoliques se situe entre 79,42 et 108,15 $\mu\text{g/g}$ (Figure 43) dont l'huile issue de cultivar *Lassian* présente la valeur la plus élevée (108,15 $\mu\text{g/g}$) tandis que *Tadmamt* montre la teneur la plus faible (79,42 $\mu\text{g/g}$). La littérature fait état que l'huile des noyaux de dattes contient entre 22,30 et 52,80 $\mu\text{g/g}$ de composés phénoliques (Besbes et al., 2004c) ce qui est inférieur à nos résultats. Le profil en composés phénoliques obtenu dans la présente étude est similaire avec celui mentionné par Besbes et al., (2004c), toutefois ces auteurs ont noté de plus la présence de l'acide *p*-coumarique également Hamza et al., (2021) ont mentionné d'avantage la présence de *p*-coumarique, acide férulique et l'acide syringique. Selon Hamza., et al (2021) le profil en composés phénoliques est largement influencé par le choix de solvant et le mode d'extraction des huiles ce qui pourrait expliquer les différences trouvées avec la littérature. Ces composés sont au centre d'intérêt grâce à leurs propriétés bioactives puissantes dues au transfert d'hydrogène, l'inhibition enzymatique et la chélation des métaux (Rice-Evans et Paganga., 1997; Besbes et al., 2004b; Kadri et al., 2013).

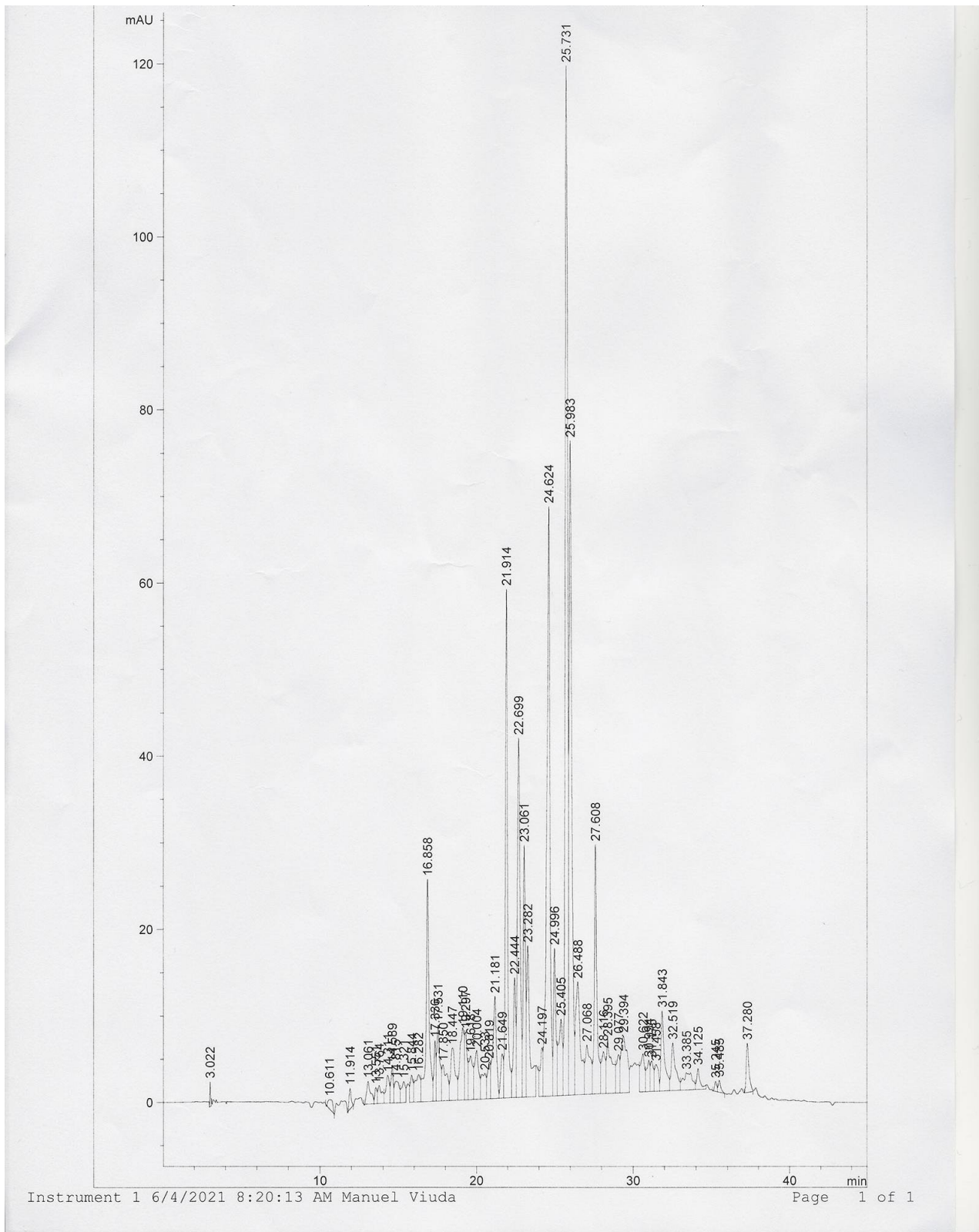


Figure 42: Chromatogramme HPLC-DAD des principaux composés phénoliques présents dans l'huile extraite du cultivar Lassic

Tableau 12: Teneur en composés phénoliques ($\mu\text{g/g}$ huile) des huiles extraites des noyaux de dattes.

Cultivars	Acide gallique	Hydroxytyrosol	Tyrosol	Acide protocatéchique	Caffeic acid	Oleuropein
<i>Boufgous</i>	$17,68 \pm 0,09^a$	$34,56 \pm 0,04^d$	$15,24 \pm 0,03^f$	$31,89 \pm 0,17^b$	$5,53 \pm 0,06^d$	$2,28 \pm 0,08^f$
<i>Bouslikhan</i>	$13,58 \pm 0,15^c$	$38,63 \pm 0,14^a$	$18,63 \pm 0,09^c$	$27,00 \pm 0,15^d$	$6,01 \pm 0,08^c$	$3,47 \pm 0,03^e$
<i>Bousthami</i>	$8,58 \pm 0,09^e$	$33,69 \pm 0,17^c$	$15,63 \pm 0,09^e$	$25,96 \pm 0,08^e$	$4,74 \pm 0,09^e$	$4,29 \pm 0,04^c$
<i>Khalt a</i>	$7,63 \pm 0,07^f$	$37,41 \pm 0,07^b$	$14,57 \pm 0,07^g$	$14,47 \pm 0,09^h$	$4,87 \pm 0,06^e$	$5,69 \pm 0,04^b$
<i>khalt z</i>	$9,92 \pm 0,07^d$	$34,32 \pm 0,03^d$	$16,96 \pm 0,11^d$	$17,85 \pm 0,13^g$	$4,74 \pm 0,09^e$	$7,27 \pm 0,05^a$
<i>Lassian</i>	$9,87 \pm 0,11^d$	$30,36 \pm 0,21^g$	$20,14 \pm 0,10^b$	$35,21 \pm 0,07^a$	$7,09 \pm 0,12^a$	$5,48 \pm 0,07^b$
<i>Majhoul</i>	$7,37 \pm 0,04^f$	$35,96 \pm 0,09^c$	$14,36 \pm 0,08^g$	$24,52 \pm 0,14^f$	$3,21 \pm 0,11^f$	$1,37 \pm 0,02^g$
<i>Tadmamt</i>	$14,52 \pm 0,12^b$	$32,35 \pm 0,29^f$	$21,23 \pm 0,12^a$	$27,96 \pm 0,12^c$	$6,58 \pm 0,12^b$	$3,25 \pm 0,04^e$

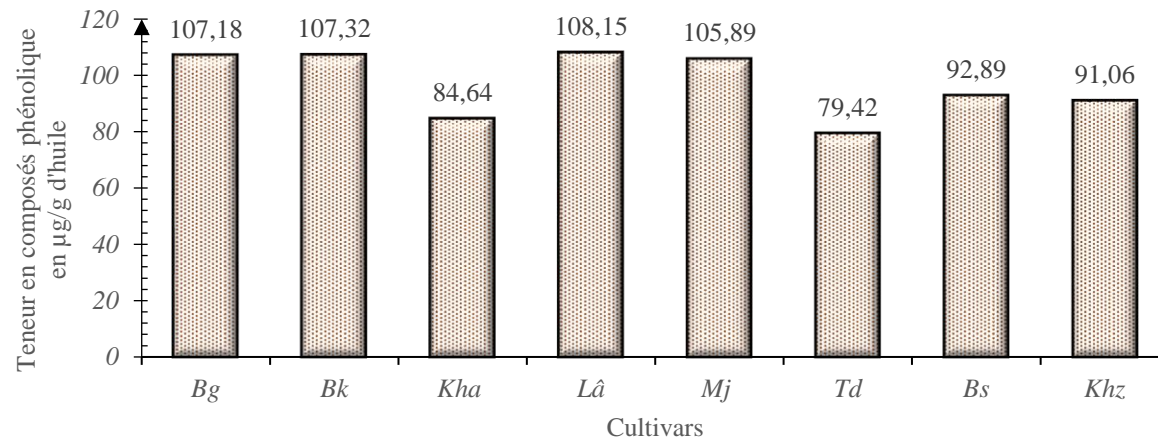


Figure 43: Somme de la teneur en composés phénoliques pour chaque huile issue des cultivars de noyaux de datte.

II. Identification des activités biologiques des sous-produits des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.)

Il ressort à partir des résultats du chapitre précédent que la poudre et l'huile des noyaux de dattes est une précieuse source en métaboliques secondaires qui jouissent des propriétés bioactives diverses. L'étude des activités biologiques s'est avérée intéressante afin de déterminer les potentialités de cette biomasse. Pour ce faire, nous étudions dans une première partie la capacité des extraits de la poudre et huile à neutraliser les radicaux libres par quatre méthodes DPPH, ABTS, FRAP et β -carotène. Dans une deuxième partie nous évaluons l'activité antimicrobienne des extraits en comparaison avec des antibiotiques et des standards phénoliques en se basant sur le profil HPLC-DAD de la poudre des noyaux de dattes. La troisième partie est dédiée à l'étude de la cytotoxicité des extraits des noyaux de dattes ce qui pourra désigner les voies prometteuses de la valorisation de cette biomasse dans le domaine alimentaire, pharmaceutique et cosmétique.

II.1. Détermination de l'activité antioxydante des extraits de la poudre des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.)

a) Piégeage des radicaux libres par la méthode DPPH et ABTS

Les résultats de l'activité antioxydante *in vitro* des extraits de la poudre des noyaux de dattes évaluée par les deux méthodes de piégeage des radicaux libres DPPH et ABTS sont résumés dans le tableau 13.

Tableau 13: Valeurs d'IC₅₀ et les teneurs en antioxydants des extraits des noyaux de dattes

Cultivars	IC ₅₀ (μg/ml)		Antioxydants mmol ET /100g	
	DPPH	ABTS	DPPH	ABTS
<i>Mj</i>	183,37 ± 1,42 ^c	53,48 ± 0,92 ^b	10,00 ± 0,14 ^e	19,95 ± 0,31 ^e
<i>Bg</i>	193,45 ± 1,76 ^e	60,69 ± 0,07 ^d	6,26 ± 0,07 ^b	14,08 ± 0,24 ^b
<i>Bk</i>	182,29 ± 0,05 ^{bc}	52,69 ± 1,48 ^b	10,38 ± 0,17 ^f	27,49 ± 0,12 ^f
<i>Kha</i>	189,65 ± 0,81 ^d	56,56 ± 1,41 ^c	6,91 ± 0,08 ^c	15,46 ± 0,15 ^c
<i>Lâ</i>	180,48 ± 1,07 ^{ab}	52,55 ± 1,77 ^b	11,30 ± 0,18 ^g	28,12 ± 0,25 ^g
<i>Td</i>	235,72 ± 1,44 ^f	68,21 ± 1,98 ^e	5,25 ± 0,03 ^a	14,88 ± 0,16 ^a
<i>Bs</i>	189,47 ± 1,54 ^d	55,35 ± 1,84 ^c	8,12 ± 0,13 ^d	16,94 ± 0,21 ^d
<i>khz</i>	179,66 ± 0,33 ^a	48,55 ± 0,64 ^a	12,02 ± 0,12 ^h	33,26 ± 0,31 ^h

ET équivalent Trolox, Les valeurs ayant une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% (P<0,05)

L'activité antioxydante des extraits de la poudre des noyaux de dattes a été évaluée en utilisant deux tests DPPH et ABTS couramment utilisés pour étudier la capacité des molécules bioactives (antioxydants) à piéger les radicaux libres.

Pour le test DPPH, le piégeage du radical organique DPPH• par les antioxydants se traduit par une décoloration de la solution violette du DPPH dont le degré de celle-ci est proportionnel au

pouvoir antiradicalaire des antioxydants présents dans l'extrait. Dans cette étude nous avons calculé les IC₅₀ qui correspondent à la concentration d'extrait en µg/ml capable d'inhiber 50% des radicaux libres et également la teneur en antioxydants qui est exprimée en mmol équivalent Trolox/100g. Les résultats d'activité antioxydante par la méthode DPPH des extraits issus des huit cultivars des noyaux de dattes sont significativement différents à 0,05. Les valeurs IC₅₀ se situent entre 180,48 ± 1,07 et 235,72 ± 1,44µg/ml en parallèle les teneurs en antioxydants tout en se référant à un standard (antioxydant synthétique) varient entre 5,25 ± 0,03 et 12,02 ± 0,12 mmol équivalent Trolox/100g. La valeur d'IC₅₀ est inversement proportionnelle au pouvoir antiradicalaire, plus cette valeur est faible plus la molécule possède une meilleure capacité à piéger les radicaux libres. Nos résultats sont en accord avec les valeurs obtenus par Bouhlali et al., (2017) (122 - 166 µg/ml) sur des cultivars marocains et inférieur à ceux de Djaoudene et al., (2019) (41,72 – 68,90 µg/ml) chez des cultivars algériens.

Bien que la méthode de piégeage des radicaux libres DPPH est communément utilisée pour estimer le pouvoir antiradicalaire des molécules bioactives hydrophiles et lipophiles toutefois cette méthode est fortement influencée par l'encombrement stérique des macromolécules à haut poids moléculaire et par le pH, pour cela un test complémentaire par la méthode ABTS est couramment utilisé pour confirmer le mécanisme d'action ou lorsqu'il y a des interférences possibles à 515 nm (Brand-Williams et al., 1995).

Les résultats obtenus auparavant ont été confirmés par la méthode ABTS dont les résultats ont montré un pouvoir puissant des antioxydants présents dans les extraits acétoniques à piéger le radical ABTS' qui se diffère significativement à 0,05 d'un cultivar à l'autre. Selon nos résultats les valeurs IC₅₀ se situent entre 52,69 ± 1,48 et 68,21 ± 1,98µg/ml avec une teneur en antioxydants s'étendant entre 48,38 ± 0,54 et 68,21 ± 1,41 mmol équivalent Trolox/100g. Nos résultats sont inférieurs à ceux de Djaoudene et al., (2019) sur des cultivars algériens dont les valeurs IC₅₀ se situent entre 13,80 et 32,31 µg/ml. La différence entre les résultats de la présente étude et ceux de la littérature peut être due à l'effet de cultivar, la méthode d'extraction, le choix de solvant et la composition phénolique.

Le pouvoir antiradicalaire confirmé par les méthodes DPPH et ABTS suggèrent que les noyaux de dattes sont une excellente source d'antioxydants qui sont capables de neutraliser les radicaux libres. Sur la lumière de nos résultats, il ressort que les valeurs obtenues par la méthode ABTS sont plus important que celles de DPPH car le mécanisme réactionnel de la méthode ABTS repose généralement sur un transfert des protons et électrons tandis que celui de DPPH se base

seulement sur un transfert des électrons (Brand-Williams et al., 1995; Osman et al., 2006). Il est à noter que les antioxydants caractérisant les noyaux de dattes peuvent agir à la fois par le don de proton et d'électron. Alors que les extraits des noyaux de dattes peuvent être exploités en tant qu'agent thérapeutique naturel pour le traitement de pathologies résultantes du stress oxydatif.

b) Pouvoir réducteur de Fer par la méthode FRAP

Les résultats de test de réduction de Fer par la méthode FRAP sont résumés dans le tableau 14 dont les valeurs sont d'exprimées en mmol équivalent $Fe^{2+}/100g$.

Tableau 14 : Valeurs d'IC₅₀ et les teneurs en antioxydants des extraits des noyaux de dattes par la méthode FRAP.

Cultivars	IC ₅₀ (μg/ml)	Antioxydants en mmol équivalent $Fe^{2+} /100g$
<i>Mj</i>	92,05 ± 7,42 ^b	79,78 ± 1,32 ^d
<i>Bg</i>	120,30 ± 2,26 ^c	57,21 ± 2,23 ^b
<i>Bk</i>	87,50 ± 2,69 ^b	88,21 ± 0,60 ^f
<i>Kha</i>	119,90 ± 6,93 ^c	64,41 ± 0,66 ^c
<i>Lâ</i>	74,55 ± 2,19 ^a	117,39 ± 1,36 ^g
<i>Td</i>	122,15 ± 2,47 ^c	31,01 ± 1,27 ^e
<i>Bs</i>	90,70 ± 2,21 ^b	83,18 ± 2,67 ^a
<i>khz</i>	77,00 ± 1,84 ^a	88,86 ± 1,65 ^f

ET équivalent Trolox, Les valeurs ayant une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% (P<0,05)

La méthode FRAP est couramment utilisée pour évaluer la capacité antioxydante des molécules hydrophiles présentes dans les extraits de plante en réduisant considérablement les ions ferreux en fer par le mécanisme réactionnel de transfert d'électrons. Il est à signaler que plus la couleur bleue de la solution FRAP est intense plus le pouvoir réducteur de l'extrait est grand (Benzie et Strain 1996; Ou et al., 2002). Le test FRAP confirme clairement les résultats obtenus auparavant par la méthode DPPH et ABTS ainsi qu'il a mis en évidence une capacité antioxydante puissante de toutes les extraits acétoniques issus des huit cultivars de noyaux de dattes avec une différence significative à 0,05. De plus, les valeurs IC₅₀ varient de 74,55 ± 2,19 à 122,15 ± 2,47 μg/ml et la teneur en antioxydants est comprise entre 31,01 ± 1,27 et 117,39 ± 1,65 mmol équivalent $Fe^{2+} /100g$. La littérature a fait état de ce que les noyaux de dattes algériens contiennent des teneurs supérieures en antioxydants qui oscillent entre 145 à 316 mmol équivalent $Fe^{2+} /100g$ en utilisant la même méthode (Djaoudene et al., 2019). Cette différence par rapport à nos résultats peut être expliquée par l'effet de cultivars, méthode d'extraction et au choix de solvant. En revanche, le pouvoir réducteur de nos extraits a été également confirmé par Bouhlali et al., (2017) qui ont rapporté des teneurs qui se situent entre 10,97 et 22,86 mmol équivalent Trolox /100 g en se référant au standard Trolox

c) Test de blanchiment du β -carotène

Les résultats du test de blanchiment du β -carotène sont affichés dans le tableau 15. Les résultats sont exprimés en pourcentage d'inhibition (%).

Tableau 15: Pourcentage d'inhibition de la peroxydation des lipides des extraits des noyaux de dattes par le test de blanchiment du β -carotène.

Cultivars	Pourcentage d'inhibition de la peroxydation des lipides (%)
<i>Mj</i>	36,13 \pm 1,45 ^a
<i>Bg</i>	44,63 \pm 2,18 ^b
<i>Bk</i>	67,88 \pm 1,86 ^f
<i>Kha</i>	54,53 \pm 2,17 ^d
<i>Lâ</i>	54,95 \pm 1,66 ^d
<i>Td</i>	64,76 \pm 1,79 ^e
<i>Bs</i>	48,42 \pm 2,82 ^c
<i>khz</i>	64,06 \pm 2,09 ^e

Les valeurs ayant une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% ($P < 0,05$).

Le test blanchiment est fréquemment utilisé pour la mise en évidence de la capacité des molécules bioactives à inhiber la peroxydation de lipides. Dans ce test les produits de la décomposition de l'acide linoléique génèrent des radicaux libres hautement réactionnels qui vont oxyder le β -carotène ce qui sera traduit par sa décoloration. En présence des antioxydants dans l'extrait, l'oxydation du β -carotène est retardée (Boros et al., 2010). Alors que le degré de décoloration est inversement proportionnel au pouvoir antioxydant des molécules. Les résultats de la présente étude montrent que tous les extraits issus des noyaux de dattes sont capables d'inhiber l'oxydation du β -carotène dont les pourcentages d'inhibition varient de 44,63 \pm 2,18 à 67,88 \pm 1,86 %. Ces valeurs se diffèrent significativement à 0,05 d'un cultivar à l'autre. En se basant sur le pourcentage d'inhibition (%) les cultivars sont classés comme suit *Bouslikhan* > *Tadmamt* > *khalt z* > *Lassian* > *Khalt a* > *Bousthami* > *Boufgous* > *Majhoul*. Les extraits des noyaux de dattes exercent une activité de neutralisation des radicaux libres par l'intermédiaire d'un mécanisme briseur de chaîne qui consiste le plus souvent à céder un radical hydrogène (H^{\bullet}) aux lipoperoxyradicaux propagateurs (LOO^{\bullet}), ce qui engendre l'interruption de la réaction de propagation radicalaire de l'oxydation (Laguerre et al., 2007).

d) Test de corrélation

Tableau 16: Coefficients de corrélation en utilisant le test de Pearson entre l'activité antioxydante par les différentes méthodes (DPPH, ABTS, FRAP et β -carotène) et les composés phytochimiques (polyphénols, tannins condensés, flavonoids, acides phénoliques simple

	Tn	PT	Flv	Anth	Flvols	DPPH	DPPH IC ₅₀	ABTS	ABTS IC ₅₀	FRAP	β - Carotène	AG	AC	ACh	APr	AF	Ap-C	AV	Rut	Kae	Qer	
Tn	1																					
PT	0.834*	1																				
Flv	0.530	0.324	1																			
Anth	0.626	0.387	0.962 **	1																		
Flvols	0.516	0.362	0.865 **	0.868**	1																	
DPPH	0.831*	0.841**	0.672	0.674	0.487	1																
DPPH IC ₅₀	-	-0.747*	-	-0.478	-0.311	-0.766*	1															
ABTS	0.704	0.810*	0.693	0.657	0.526	0.934**	-0.607	1														
ABTS IC ₅₀	-	-0.801*	-	-0.550	-0.326	-	0.928**	-0.804*	1													
FRAP	0.670	0.659	0.079	0.041	0.006	0.634	-0.745*	0.461	-0.772*	1												
β - Carotène	0.910**	0.956**	0.400	0.476	0.418	0.877**	-	0.751*	-	-	1											
AG	0.240	-0.064	-	-0.009	0.128	-0.192	-0.246	-0.364	-0.063	-0.063	0.152	1										
AC	0.110	0.326	0.016	0.079	0.245	0.167	-0.006	0.132	0.082	0.082	-0.172	-0.390	1									
ACh	0.227	0.505	-	-0.138	-0.167	0.249	-0.182	0.112	-0.132	-0.132	-0.189	-0.209	0.718*	1								
APr	0.507	0.590	0.215	0.253	0.477	0.435	-0.408	0.331	-0.295	-0.295	0.219	-0.010	0.827*	0.559	1							
AF	-0.069	0.115	-	-0.403	-0.111	-0.358	0.146	-0.428	0.355	0.355	-0.548	0.361	0.487	0.615	0.430	1						
Ap-C	0.693	0.463	0.318	0.446	0.126	0.524	-0.720*	0.438	-0.733*	-0.733*	0.656	0.312	-0.484	-0.041	-0.239	-0.267	1					
AV	0.028	-0.082	-	-0.445	-0.503	-0.025	-0.258	-0.095	-0.246	-0.172	0.123	0.231	-0.704	-0.378	-0.284	-0.347	0.120	1				
Rut	0.809*	0.555	0.826 *	0.787*	0.694	0.812*	-0.761*	0.731*	-0.830*	-0.830*	0.970**	0.190	-0.107	-0.232	0.339	-0.485	0.511	0.139	1			
Kae	0.480	0.673	0.427	0.437	0.301	0.693	-0.418	0.824*	-0.532	-0.532	0.376	-0.701	0.410	0.304	0.345	-0.287	0.220	-0.243	0.346	1		
Qer	-0.556	-0.082	-	-0.736*	-0.573	-0.264	0.515	-0.129	0.362	0.362	-0.622	-0.403	0.080	0.152	-0.090	0.140	-0.573	0.323	-	-0.020	1	
			0.585																0.532			

PT : polyphénols totaux, Tn : tannins condensés, Flv : flavonoides totaux, anth : anthocyanes, Flvol : flavonols, IC₅₀ DPPH : valeur IC₅₀ par la méthode DPPH, IC₅₀ ABTS : valeur IC₅₀ par la méthode ABTS, β -Car: β -Carotène. AG: Acide Gallique, AC: Acide Caféique, ACh: Acide Chlorogénique, APr: Acide Protocatéchine, AF :Acide férulique, Ap-Ca: Acide p-Coumarique, AV: Acide Vanillique, Rut: Rutine, Kae; Kaempferol, Qer; Quercétine.

*Corrélation significative à 0,05, ** Corrélation significative à 0,01.

Afin d'établir d'éventuelle relation entre les composés bioactives et les propriétés antioxydante des extraits des noyaux de dattes révélées dans la présente étude une analyse de corrélation bivariée en utilisant le coefficient de Pearson à deux niveaux 0,05 et 0,01 a été réalisée. Les coefficients de corrélation sont donnés dans le tableau 16. D'après les résultats obtenus une corrélation fortement significative a été établie entre la teneur en polyphénols totaux et l'activité antioxydante obtenue par les quatre méthodes. De plus, une corrélation fortement significative à 0,01 a été remarquée entre en tannins condensés et les valeurs IC₅₀ obtenues par méthode DPPH ($r = -0,961^{**}$) et ABTS ($r = -0,916^{**}$). La valeur négative des coefficients de corrélation pourrait être justifiée par la relation inversement proportionnelle de la valeur d'IC₅₀ et le pouvoir antioxydant. Tandis qu'une corrélation positive fortement significative ($r = 0,910^{**}$) a été établie entre la teneur en tannins condensés et la méthode de blanchiment de β -carotène. De même, la teneur en polyphénols totaux corrèle négativement et significativement à 0,05 avec les valeurs IC₅₀ DPPH ($r = -0,747^*$) et à 0,01 avec les valeurs IC₅₀ ABTS, tandis qu'une corrélation significativement positive ($r = 0,956$) a été remarquée entre la teneur en polyphénols et la méthode de blanchiment de β -carotène. D'une manière générale, les acides phénoliques et les flavonoïdes simples identifiés et quantifiés par HPLC-DAD telles que la rutine, le kaempferol et l'acide p-coumarique ont montré une corrélation significative avec le pouvoir de piégeage des radicaux libres basé sur les essais DPPH et ABTS ainsi que la méthode de blanchiment de β -carotène. En effet, il est à noter que la Rutine corrèle significativement avec l'activité antioxydante obtenu via les tests DPPH, IC₅₀ ABTS et β -Carotène dont les coefficients de corrélations sont de l'ordre de $r = 0,812^*$, $r = -0,830^*$ et $r = 0,970^{**}$ respectivement. En outre, une corrélation positive significative a été établie entre le Kaempferol et le test ABTS ($r = 0,824^*$). De même, l'acide p-coumarique a présenté une corrélation négativement significative avec la IC₅₀ en utilisant le test DPPH. D'une manière globale les résultats de matrice de corrélation conduit d'approuver que les composés phénoliques offrent une excellente capacité antioxydante en agissant selon plusieurs mécanismes actions en particulier, le piégeage des radicaux libres, ainsi que l'inhibition des radicaux libres d'atteindre leurs cibles.

Nos résultats sont comparables avec ceux rapportés par Bouhlali et al., (2017) qui ont montré une corrélation significative entre l'activité phénolique totale et l'activité antioxydante dont les valeurs étaient $r = 0,998$, $r = 0,915$ et $r = -0,856$ en utilisant ABTS, FRAP et IC₅₀ DPPH, respectivement. Selon la littérature, les acides phénoliques et les flavonoïdes simples pourraient être considérés comme les principaux antioxydants. En outre, étant donné que les composés phénoliques comprennent un (acides phénoliques) ou plusieurs (polyphénols) cycles aromatiques et présentent

des groupes hydroxyles attachés, leurs structures induisent un piégeage efficace des radicaux libres (Kadri et al. 2011;Minatel et al., 2017).

Il a été rapporté que les composés phénoliques piègent les radicaux en réduisant les ROS/RNS, tels que $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$, $\text{NO}\cdot$ or OONO ce qui intervient dans la prévention des dommages des molécules ou la formation de plus des ROS fortement réactifs (Perron et Brumaghim., 2009).

II.2. Détermination de l'activité antioxydante des extraits de l'huile des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.)

a) Piégeage des radicaux libres par la méthode DPPH et ABTS

Les résultats de l'activité antioxydante *in vitro* des huiles extraites à partir de huit cultivars des noyaux de dattes évaluées par les deux méthodes de piégeage des radicaux libres DPPH et ABTS sont affichés dans le tableau 17.

Tableau 17: Valeurs d'IC₅₀ et les teneurs en antioxydants des huiles des noyaux de dattes

Cultivars	IC ₅₀ (mg/ml)		Antioxydants mmol EAA /100g	
	DPPH	ABTS	DPPH	ABTS
<i>Bg</i>	0,32 ± 0,01 ^a	1,42 ± 0,02 ^a	47,37 ± 1,05 ^g	8,83 ± 0,08 ^g
<i>Bk</i>	0,87 ± 0,02 ^a	2,32 ± 0,03 ^d	47,12 ± 0,17 ^g	7,77 ± 0,10 ^e
<i>Kha</i>	2,96 ± 0,07 ^c	2,47 ± 0,04 ^e	17,28 ± 1,06 ^a	7,58 ± 0,77 ^d
<i>Lâ</i>	2,82 ± 0,72 ^c	1,97 ± 0,04 ^b	22,25 ± 0,63 ^b	8,77 ± 0,11 ^g
<i>Mj</i>	1,60 ± 0,09 ^b	2,72 ± 0,05 ^f	42,85 ± 0,31 ^f	7,19 ± 0,09 ^c
<i>Td</i>	2,11 ± 0,61 ^b	2,84 ± 0,12 ^g	37,17 ± 0,38 ^e	6,85 ± 0,11 ^b
<i>Bs</i>	2,78 ± 0,15 ^c	2,21 ± 0,02 ^c	28,43 ± 0,66 ^c	8,38 ± 0,13 ^f
<i>khz</i>	2,66 ± 0,05 ^c	3,00 ± 0,01 ^h	34,23 ± 0,39 ^d	3,10 ± 0,28 ^a
<i>Aa</i>	0,003	0,008		
<i>BHT</i>	0,024	0,025		

Aa : acide ascorbique, BHT : Hydroxytoluène butylé, EAA : équivalent acide ascorbique, Les valeurs ayant une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% (P<0,05).

Les deux méthodes DPPH et ABTS sont capables d'évaluer à la fois le pouvoir antiradicalaire des molécules hydrophiles et lipophile (Brand-Williams et al., 1995; Osman et al., 2006). Sur la lumière les résultats mentionnés dans le tableau 17 tous les extraits d'huiles des noyaux de dattes sont capables de piéger les radicaux libres DPPH \cdot et ABTS \cdot .

Pour la méthode DPPH, les valeurs d'IC₅₀ s'étendent de 0,32 ± 0,02 à 2,96 ± 0,08 mg/ml avec une teneur en antioxydants qui varie entre 17,28 ± 1,06 et 47,37 ± 1,05 mmol EAA/100g. Une différence significative a été remarquée entre les huiles testées. Lorsque la valeur IC₅₀ est faible, la capacité antioxydante est très importante. L'huile du cultivars *Boufgous* (0.32 ± 0.01 mg/ml) possède le pouvoir antiradicalaire le plus puissant tandis que l'huile de *Khalt a* présente le pouvoir le plus faible.

Nos résultats d'IC₅₀ sont en accord avec les valeurs rapporté par Boukouada et al., (2014) (0,64 – 1,27 mg/ml) ainsi qu'ils sont très importants que ceux déclarée par Laghouiter et al., (2018) (46,42 – 77,58 mg/ml).

Il est à signaler que le pouvoir antiradicalaire des huiles des noyaux de dattes est comparable à d'autres huiles communément utilisées dans le domaine cosmétique et alimentaire telle que l'huile de tournesol (*Helianthus annus L.*) (0,2 mg/ml), de soja (*Glycine max L.*) (0,36 mg/ml), de raisin (*vitis vinifera L.*) (0,6 mg/ml) et l'huile de sésame (*Sesamum indicum L.*) (0,5 mg/ml).

Le pouvoir antiradicalaire des antioxydants naturels contenus dans l'huile est clairement confirmé par la méthode ABTS dont les valeurs d'IC₅₀ oscillent entre $1,42 \pm 0,02$ et $3,00 \pm 0,01$ mg/ml avec des teneurs en antioxydants qui varient entre $3,10 \pm 0,28$ et $8,83 \pm 0,08$. L'ANOVA montre une différence significative entre les huiles étudiées. En se basant sur les valeurs IC₅₀ les huiles sont classées comme suit huile de *Boufgous* > *Lassian* > *Bousthami* > *Bouslikhan* > *Khalt a* > *Majhoul* > *Tadmamt* > *Khalt z.*

Une différence en termes de pouvoir antiradicalaire a été observée pour les deux méthodes utilisées. En effet, La méthode DPPH donne des résultats très intéressants que celle de ABTS surtout dans l'analyse quantitative des antioxydants ce qui peut être dû au mécanisme d'action et aux propriétés réactionnels de chaque méthode. Il est à signaler que les huiles des noyaux de dattes agissent efficacement sur le piégeage des radicaux libres. Laghouiter et al., (2018) ont montré que cette propriété est due à la présence des tocophérols (Laguerre et al., 2007).

II.3. Détermination de l'activité antimicrobienne des extraits de la poudre et l'huile des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera L.*)

II.3.1. Activité antibactérienne

a) Teste de sensibilité

Dans la présente étude, nous avons évalué l'activité antibactérienne des quatre extraits de la poudre des noyaux de dattes sur huit souches bactériennes : Cinq Gram (+) et trois Gram (-), qui interviennent le plus souvent dans la contamination des denrées alimentaires. L'intérêt de cette partie a été d'évaluer le pouvoir antibactérien qui révèle la sensibilité des bactéries vis-à-vis aux molécules présentes dans les extraits des noyaux de dattes en utilisant la méthode des puits : diffusion sur gélose Muller Hinton. La sensibilité des bactéries à un extrait se manifeste par l'apparition d'une zone d'inhibition claire autour du puits (Figure 44). D'une manière générale les extraits des noyaux de dattes exercent un pouvoir très notable sur toutes les souches testées à

l'exception de l'extrait aqueux (tableau 18 et 19). De plus, le spectre d'activité antibactérienne de ces extraits en se basant sur la nature de la paroi bactérienne montre qu'il y a autant de bactéries Gram négative que Gram positive qui sont sensibles au pouvoir antibactériens des extraits testés. En ce qui concerne l'huile brute et son extrait méthanolique, aucune inhibition n'est observée sur les souches testées à l'exception des bactéries Gram positives *Enterococcus faecalis* et *Bacillus subtilis* qui ont présenté une sensibilité vis-à-vis à l'huile brute.

Tableau 18: Diamètres des zones d'inhibition des extraits des noyaux et l'huile sur des bactéries de référence

Bactéries	Gram	Diamètre d'inhibition (mm)					
		AcONE	MeOH	EtOH	Aq	EMH B	HD
<i>E.coli</i>	Négatif	21,68±0,45 ^b	20,68±0,31 ^{ab}	20,50±0,04 ^a	-	-	-
<i>C.freundii</i>	Négatif	13,08±0,07 ^b	13,65±0,07 ^b	11,37±0,57 ^a	-	-	-
<i>Salmonella sp</i>	Négatif	13,62±0,02 ^b	13,77±0,52 ^b	11,92±0,26 ^a	-	-	-
<i>K. pneumoniae</i>	Négatif	16,00±0,52 ^c	13,78±0,02 ^b	11,52±0,02 ^a	-	-	-
<i>P.aeruginosa</i>	Négatif	12,25±0,16 ^a	12,28±0,21 ^a	11,90±0,33 ^a	-	-	-
<i>S. aureus</i>	Positif	11,75±0,12 ^b	12,95±0,02 ^c	11,23±0,05 ^a	-	-	-
<i>B. subtilis</i>	Positif	13,53±0,51 ^a	13,67±0,37 ^a	13,33±0,47 ^a	-	-	8,77±0,36 ^a
<i>E. faecalis</i>	Positif	13,15±0,07 ^a	13,30±0,14 ^a	12,85±0,73 ^a	-	-	8,96±0,27 ^a

(-): Absence d'activité antibactérienne, AcONE : Extrait acétonique, EtOH : Extrait éthanolique, MeOH : Extrait méthanolique, Aq : Extrait aqueux, EMH B : Extrait méthanolique de l'huile brute, HD : huile solubilisée dans le DMSO 10%.

Tableau 19: Sensibilité des souches vis-à-vis des extraits de la poudre des noyaux des dattes et l'huile.

Bactéries	GRAM	AcONE	EtOH	MeOH	Aq	EMH B	HD
<i>E. coli</i>	Négatif	+++	+++	+++	-	-	-
<i>C. freundii</i>	Négatif	+	+	+	-	-	-
<i>Salmonella sp</i>	Négatif	+	+	+	-	-	-
<i>K. pneumoniae</i>	Négatif	++	+	+	-	-	-
<i>P. aeruginosa</i>	Négatif	+	+	+	-	-	-
<i>S. aureus</i>	Positif	+	+	+	-	-	-
<i>B. subtilis</i>	Positif	+	+	+	-	-	-
<i>E. faecalis</i>	Positif	+	+	+	-	-	-

(-) Non sensible, (+) sensible, (++) très sensible, (+++) extrêmes sensible. AcONE : Extrait acétonique, EtOH : Extrait éthanolique, MeOH : Extrait méthanolique, Aq : Extrait aqueux, EMH B : Extrait méthanolique de l'huile brute, HD : huile solubilisée dans le DMSO.

L'analyse de variance (ANOVA) montre que le pouvoir antibactérien est influencé significativement à 0,05 par le type de solvant pour *C.freundii*, *Salmonella sp*, *K. pneumoniae* et *S. aureus* tandis qu'aucune différence significative à 0,05 n'est observée pour *E. coli*, *P. aeruginosa*, *B. subtilis* et *E. faecalis*.

En se basant sur le diamètre de la zone d'inhibition (mm), les bactéries peuvent être symbolisées par des signes qui désignent le degré de sensibilité (Ponce et al., 2003). Nous constatons d'après nos résultats que toutes les bactéries testées sont sensibles aux extraits acétonique,

méthanolique et éthanolique. Néanmoins *E. coli* est extrêmement sensible à ceux-ci tandis que *K. pneumoniae* est davantage très sensible à l'extrait acétonique.

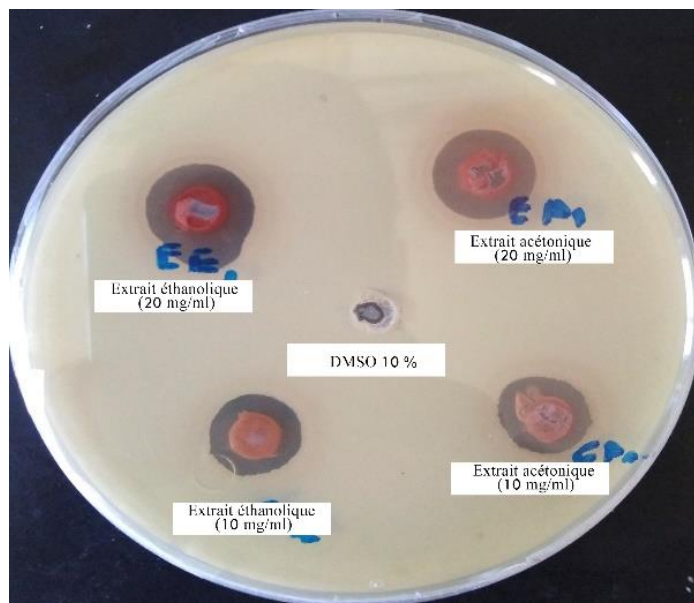


Figure 44 : Antibiogramme des extraits de noyaux de dattes

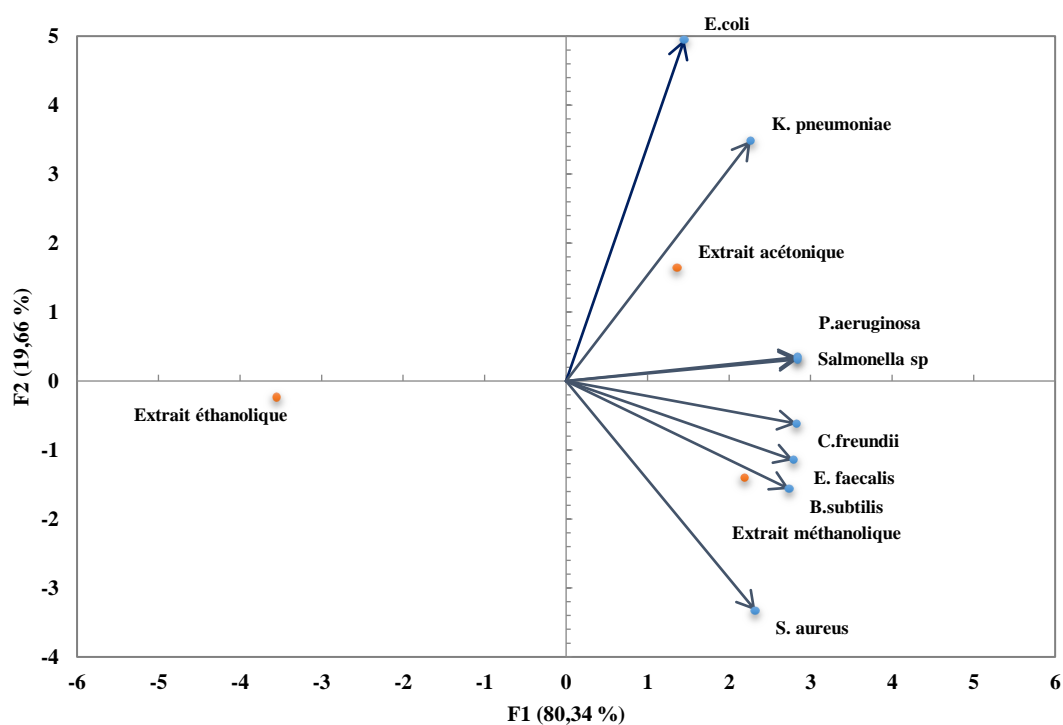


Figure 45: Diagramme de dispersion des composantes principales (100 % de la variance totale) pour les extraits de la poudre des noyaux de dattes en se basant sur le diamètre d'inhibition.

D'après les résultats des tableaux 18, 19 et l'analyse en composé principale (ACP) (Figure 45) nous constatons que les extraits acétoniques et méthanoliques ont d'avantage un pouvoir antibactérien plus puissant que l'extrait éthanolique pour toutes les souches testées. En effet, l'*E. coli*

et *K. pneumoniae* montrent une sensibilité très importante face à l'extrait acétonique avec des diamètres d'inhibition de l'ordre de $21,68 \pm 0,45$ et $16,00 \pm 0,52$ mm, respectivement. En outre, les deux extraits se manifestent d'une manière identique sur les deux souches *Salmonella sp* et *K. pneumoniae*. En revanche, la bactérie Gram (-) (*C. freundii*) et les deux bactéries Gram (+) *B. subtilis* et *E. faecalis* ont d'avantage une sensibilité non significative face à l'extrait méthanolique à l'exception de la bactérie Gram (+) *S. aureus*.

Tableau 20: Diamètres des zones d'inhibition des antibiotiques sur des souches de référence

Bactérie	Gram	Diamètre d'inhibition (mm)		
		ER	GM	MT
<i>E. coli</i>	Négatif	$15,10 \pm 0,10$	$31,13 \pm 0,57$	$16,80 \pm 0,26$
<i>C. freundii</i>	Négatif	-	$28,23 \pm 2,73$	$16,17 \pm 1,24$
<i>Salmonella sp</i>	Négatif	-	$42,47 \pm 0,60$	$44,23 \pm 2,81$
<i>K. pneumoniae</i>	Négatif	-	$40,20 \pm 3,37$	$28,80 \pm 1,56$
<i>P. aeruginosa</i>	Négatif	-	$33,43 \pm 0,37$	$38,73 \pm 0,15$
<i>S. aureus</i>	Positif	-	$28,10 \pm 1,96$	$23,63 \pm 3,00$
<i>B. subtilis</i>	Positif	$38,20 \pm 0,75$	$22,13 \pm 2,15$	$38,31 \pm 0,22$
<i>E. faecalis</i>	Positif	$14,73 \pm 1,34$	$29,40 \pm 0,50$	$14,90 \pm 1,34$

ER : Erythromycine, GM : Gentamycine, MT : Métronidazole.

Afin d'établir une comparaison entre le pouvoir antibactérien des extraits naturels des noyaux et les antibiotiques synthétiques communément utilisés, Erythromycine, Gentamycine et Métronidazole ont été testées dans les mêmes conditions sur les huit souches bactériennes. Les résultats montrent un effet antibactérien très puissant de Gentamycine et Métronidazole sur toutes les bactéries testées (Tableau 20). Néanmoins, le spectre d'activité de l'érythromycine est limité seulement sur l'*E. coli*, *B. subtilis* et *E. faecalis* avec des diamètres d'inhibition de l'ordre de $15,10$, $38,20 \pm 0,75$ et $14,73 \pm 1,34$ mm, respectivement. En comparant les diamètres d'inhibition des antibiotiques avec ceux de nos extraits nous pouvons remarquer que les extraits acétoniques et méthanoliques ont une activité antibactérienne très importante sur les souches *C. freundii*, *Salmonella sp*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa* et *S. aureus* qui présentent clairement une résistance vis-à-vis au Erythromycine tandis qu'il est presque similaire sur la bactérie *E. faecalis*.

Les résultats de la présente étude ont été confirmés auparavant par plusieurs travaux de recherches ; Sundar et al., (2017) ont démontré une sensibilité plus marquante de l'*Escherichia coli* (MTCC : 1687) et *Bacillus cereus* (MTCC : 0430) face à l'extrait acétonique avec une absence d'activité de l'extrait chloroformique. En effet, l'identification des principaux composés phytochimiques par CPG montre que l'extrait acétonique est riche en composés aliphatiques ce qui a inhibé considérablement la croissance bactérienne. De même, Abuelgassim et al., (2020) ont mené une étude comparative de sensibilité de trois bactéries Gram - (*E. coli*, *Salmonella sp*, *P.*

aeruginosa) et trois Gram + (*S. aureus*, *B. subtilis*, *E. faecalis*) vis-à-vis aux extraits méthanoliques des noyaux de dattes. Leurs résultats montrent que la nature de la paroi bactérienne module considérablement le pouvoir antibactérien. En effet, les extraits ont agi plus efficacement sur les Gram positives que les Gram négatives. Au contraire, les travaux de Alugaili et al., (2019) ont démontré que les Gram négatives sont très sensibles aux extraits éthanoliques que les Gram positives. La présente différence est probablement due aux types de solvant, méthode d'extraction et l'effet de cultivar.

b) Concentration minimale inhibitrice (CMI)

La détermination de la concentration minimale inhibitrice est un critère très important pour mieux évaluer le potentiel antibactérien d'une molécule, plus la valeur de la CMI est faible plus elle présente un pouvoir antibactérien puissant. Lorsqu'une molécule agit à faible dose elle ouvre une voie prometteuse de valorisation comme des conservateurs dans un aliment ou dans des préparations thérapeutiques.

Les souches bactériennes sensibles aux extraits des noyaux de dattes ont été retenues pour déterminer leur degré de sensibilité via la détermination de leur CMI (Tableau 21). En se basant sur la lecture de la plaque Elisa nous observons une diminution progressive de l'intensité de trouble dans les puits au fur et à mesure que les concentrations des extraits augmentaient. Cette diminution est attribuée aux molécules antibactériennes présentes dans les extraits.

Tableau 21: Concentration minimale inhibitrice en mg/ml des extraits de noyaux de dattes

Bactéries	GRAM	CMI (concentration minimale inhibitrice) en mg/ml		
		AcONE	MeOH	EtOH
<i>E. coli</i>	Négatif	0,78	0,78	1,56
<i>C. freundii</i>	Négatif	3,13	1,56	6,25
<i>Salmonella sp</i>	Négatif	1,56	1,56	3,13
<i>K. pneumoniae</i>	Négatif	1,56	3,13	3,13
<i>P. aeruginosa</i>	Négatif	3,13	3,13	6,25
<i>S. aureus</i>	Positif	1,56	1,56	3,13
<i>B. subtilis</i>	Positif	1,56	1,56	3,13
<i>E. faecalis</i>	Positif	1,56	1,56	3,13

AcONE : Extrait acétonique, EtOH : Extrait éthanolique, MeOH : Extrait méthanolique

Selon les résultats obtenus, l'*E. coli* montre les valeurs de CMI les plus faibles de l'ordre de 0,78 mg/ml. De plus, les valeurs de CMI s'étendent entre 0,78 à 3,13 mg/ml, 0,78 à 3,13 mg/ml et 1,56 à 6,25mg/ml pour l'extrait acétonique, méthanolique et éthanolique, respectivement. Les bactéries Gram + présentent des valeurs similaires (1,56 mg/ml) pour l'extrait acétonique et méthanolique. Il ressort que le pouvoir antibactérien dépend de la composition, la concentration

d'extrait et la bactérie cible. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par Abuelgassim et al., (2020) sur des extraits méthanoliques qui varient entre 0,50 et 2,50 mg/ml.

Selon Abuelgassim et al (2020), le potentiel antibactérien des extraits des noyaux de dattes peut être attribué essentiellement aux composés majoritaires tels que les composés phénoliques surtout les flavonoïdes et les tannins.

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer le pouvoir antibactérien des tanins (Hee et al., 1993) ont mentionné la capacité de ces composés à établir des interactions avec la paroi bactérienne en induisant un changement morphologique de celle-ci par la formation d'un complexe de protéine. De plus, les tannins peuvent agir sur les enzymes bactériennes en formant une liaison avec celles-ci, ce qui résulte un ralentissement dans leur activité (Kato et al., 2017). D'autre part le pouvoir antibactérien des tanins peut se manifester par une déstabilisation de la membrane cytoplasmique. En effet, l'action bactéricide des catéchines a été attribuée à leur pouvoir d'endommager la membrane bactérienne (Ikigai et al., 1993). L'action des tanins peut également agir d'une manière directe sur le métabolisme bactérien par chélation des cations en réduisant leur disponibilité pour les bactéries, par l'inhibition de la phosphorylation oxydative et par la privation de substrats très importantes pour la croissance bactérienne (Ikigai et al., 1993; Smith et Mackie., 2005).

Il a été rapporté que les flavonoïdes disposent également d'un pouvoir antibactérien très puissant en raison de leur capacité d'inhibition de la synthèse des acides nucléiques, inhibition de la fonction de la membrane cytoplasmique, inhibition du métabolisme énergétique, inhibition de l'attachement et de la formation de biofilms, altération de la perméabilité de la membrane et atténuation de la pathogénicité (Xie et al., 2015). Ce potentiel antibactérien est dû essentiellement au groupement hydroxyle présent sur le cycle aromatique des flavonoïdes. En outre il a été rapporté que le degré d'hydroxylation influence significativement l'activité antibactériennes des flavonoïdes (Echeverría et al., 2017).

c) Test de sensibilité des bactéries aux standards (composés phénoliques)

Les molécules bioactives contenues dans les noyaux de dattes se manifestent d'une manière très efficace vis-à-vis aux bactéries, la littérature a fait état à ce que cette activité est due essentiellement aux composés phénoliques (Abuelgassim et al., 2020) grâce à sa capacité d'établir des liaisons avec le pathogène en induisant une perturbation de sa croissance, une atténuation de sa pathogénie voire même sa mort (Xie et al., 2015). Une étude complémentaire vise à étudier plus profondément les composés responsables d'activité antibactérienne a été faite en se basant sur le profil HPLC-DAD. Pour ce faire, trois acides hydroxycinnamiques (acide caféique, chlorogénique,

férulique) et trois acides hydroxy-benzoïques (acide gallique, protocatéchique et vanillique) en plus du résorcinol et de l'acide syringique identifiés dans les noyaux de dattes par El-Rahman et Al-Mulhem., (2017) ont été retenus individuellement pour étudier leur potentiel antibactérien vis-à-vis aux mêmes bactéries.

Tableau 22: Degré de la sensibilité des souches vis-à-vis des standards

Bactéries	GRAM	Av	As	Ac	R	APC	Acf	F	G
<i>E coli</i>	Négatif	+	-	-	+	+	+	+	+
<i>C freundii</i>	Négatif	++	+	-	-	+	-	++	-
<i>Salmonella sp</i>	Négatif	++	++	-	+	++	+	++	+
<i>K pneumoniae</i>	Négatif	++	-	-	-	-	+	-	+
<i>P aeruginosa</i>	Négatif	++	+	-	-	+	+	+	+
<i>S aureus</i>	Positif	+	+	-	-	-	+	++	-
<i>B subtilis</i>	Positif	++	++	-	++	-	+	++	+
<i>E faecalis</i>	Positif	+	+	-	-	-	+	+	+

(-) Non sensible, (+) sensible, (++) très sensible, (+++) extrêmes sensible, Av : acide vanillique, As : acide syringique, Ac : acide chlorogénique, R : Résorcinol, APC : acide protocatéchique, Acf : Acide caféique, F : Férulique, G : Gallique, (-) : Absence d'activité antibactérienne.

Il ressort à partir des résultats de test de sensibilité des souches vis-à-vis aux standards (Tableau 22) que tous les composés phénoliques ont induit un pouvoir antibactérien à l'exception de l'acide chlorogénique. Ce pouvoir est influencé clairement selon le type de bactérie. Il est à signaler que l'acide vanillique possède le spectre d'activité le plus large surtout sur *C freundii*, *Salmonella sp*, *K pneumoniae*, *P aeruginosa* et *B subtilis* tandis que *E coli*, *S aureus* et *E faecalis* sont moins sensibles à ceci. De même, l'acide férulique a montré une activité similaire sur toutes les bactéries testées à l'exception de *K pneumoniae* avec une activité marquante sur *C freundii*, *Salmonella sp* et *K pneumoniae*. De plus, l'acide syringique est actif sur six souches (*S aureus*, *E faecalis*, *C freundii*, *Salmonella sp*, *P aeruginosa* et *B subtilis*) avec une absence d'activité sur *K pneumoniae* et *E. coli*. En outre, l'acide caféique a exercé une inhibition de la croissance bactérienne sur toutes les souches à l'exception *C freundii*. En revanche, l'*E coli*, *E faecalis*, *Salmonella sp*, *K pneumoniae*, *P aeruginosa* et *B subtilis* sont sensibles à l'acide gallique tandis que *C freundii* et *S aureus* sont résistantes.

D'une manière générale, le pouvoir antibactérien des extraits des noyaux de dattes pourrait être dû aux composés phénoliques. Selon la littérature l'activité antibactérienne est attribuée principalement aux groupements hydroxyles qui caractérisent ces molécules (Echeverría et al., 2017). En particulier, l'efficacité antibactérienne des composés phénoliques dépend fortement au nombre et à la position des groupements OH (Griffin et al., 2005). En plus de la longueur et du type des groupement alkyle (Dorman et al., 2000), ainsi que de la présence des fonctions aldéhyde

(Bouarab-Chibane et al., 2019). D'autres auteurs ont déclaré que le caractère lipophilique de ces composés détermine significativement leur efficacité, plus ils sont lipophiles plus ils ont une tendance à établir des interactions avec la membrane bactérienne (Sikkema et al 1995; Echeverría et al., 2017).

II.3.2. Activité antifongique

L'activité antifongique des extraits des noyaux de dattes a été évaluée selon la méthode de cylindre sur deux champignons pathogènes le *Fusarium oxysporum* qui induise le flétrissement ou la pourriture des racines de plantes (Fravel, Olivain et al., 2003) et le *Botrytis cinerea* agent causale de la pourriture grise des fruits (Boddy., 2016). L'étude expérimentale (tableau 23, 24, 25) a montré que les extraits des noyaux de dattes présentent un effet antifongique très notable sur les deux champignons testés à l'exception de l'extrait aqueux qui n'a montré aucun effet.

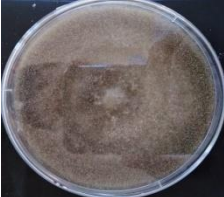



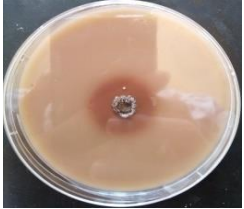
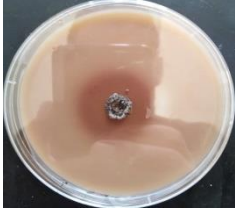
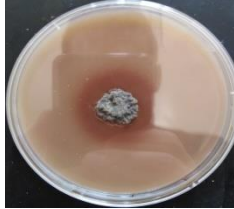
L'extrait acétonique, méthanolique et éthanolique ont réduit d'une manière significative la croissance radiale du *Botrytis cinerea* et *Fusarium oxysporum* surtout à la concentration 10 mg/ml. D'une manière générale l'extrait acétonique et méthanolique sont plus actives sur les deux champignons par rapport à l'extrait éthanolique. De plus, nous pouvons remarquer que le diamètre de la croissance diminue avec l'augmentation de la concentration d'extrait. En effet, les extraits des noyaux de dattes ont totalement inhibé la croissance du *Botrytis cinerea* à 10 mg/ml tandis que la concentration 5 mg/ml a induit une inhibition qui varie de 81,73 à 88,28% par rapport au témoin. En revanche, les extraits ont également montré un effet inhibiteur de croissance du *Fusarium oxysporum* varie de 60,75 à 63,35% à 10 mg/ml et de 19,65 à 28,55% à 5 mg/ml par rapport au témoin.

Le résultat d'analyse de variance (ANOVA) (Tableau 25) ne montre aucune différence significative à 0,05 entre le pourcentage d'inhibition de la croissance du *Fusarium oxysporum* à 10 mg/ml et le type d'extrait, tandis qu'à 5 mg/ml le pourcentage d'inhibition est influencé significativement à 0,05 par le type d'extrait. D'autre part, le pouvoir antifongique de l'extrait méthanolique et acétonique vis-à-vis au *Botrytis cinereane* ne présente aucune différence significative à 0,05.

Il ressort d'après les résultats que les noyaux de dattes sont dotés d'une richesse en molécules antifongiques qui peuvent retarder ou inhiber la croissance des champignons pathogènes. Il est à noter que les concentrations élevées sont plus fongicides qu'inhibitrices de croissance. La variabilité de l'activité antifongique obtenue est probablement due à la concentration et aux profils chimiques des extraits. Selon la littérature, le pouvoir antifongique a été justifié par la présence de certains





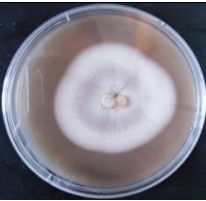

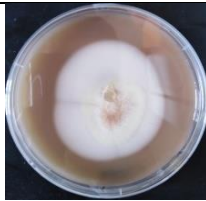
métabolites secondaires tels que les tanins et les flavonoïdes (Carvalho et al., 2018; Simonetti et al., 2020). Ces molécules possèdent un large spectre d'activité antifongique et sont naturellement présentes dans les noyaux de dattes. Le mécanisme d'action de ces molécules est basé sur leur pouvoir à établir des liaisons à l'ergostérol membranaire du champignon ce qui conduit à la formation des pores impliquant la perte du contenu intracellulaire (Kobayashi et al., 1995; Campoy et Adrio., 2017). Également ces molécules sont rapportées capables d'inactiver les enzymes fongiques (Ahmad et al., 2015). Il a été rapporté que les tannins agissent aussi bien en se fixant sur les structure de la membrane fongique et provoquant des altérations de la perméabilité ce qui conduit à la fuite des constituants intracellulaires (Ahmad et al., 2015). De plus, il a été montré que les flavonoïdes ont un pouvoir antifongique très puissant dont les mécanismes sont basés sur la perturbation de la membrane plasmique, l'induction d'un dysfonctionnement mitochondrial, l'inhibition de la formation de la paroi cellulaire, l'inhibition de la division cellulaire et l'inhibition de la synthèse des ARN et des protéines (Aboody et Mickymaray., 2020).

Tableau 23 : activité antifongique in vitro des extraits des noyaux de dattes après 7 jours d'incubation sur *Botrytis cinerea*.

		AcONE	MeOH	EtOH	Aqueux
Concentration d'extrait en mg/ml	Témoin				
	10				-
	5				-

AcONE : Extrait acétonique, EtOH : Extrait éthanologique, MeOH : Extrait méthanolique, Aq : Extrait aqueux.

Tableau 24 : Activité antifongique *in vitro* des extraits des noyaux de dattes après 7 jours d'incubation sur *Fusarium oxysporum*.

		AcONE	EtOH	MeOH	Aqueux
Concentration d'extrait en mg/ml	Témoin				
	10				-
	5				-

AcONE : Extrait acétonique, EtOH : Extrait éthanolique, MeOH : Extrait méthanolique, Aq : Extrait aqueux.

Tableau 25 : Pourcentage d'inhibition de la croissance des champignons sous l'effet des extraits de la poudre des noyaux des dattes.

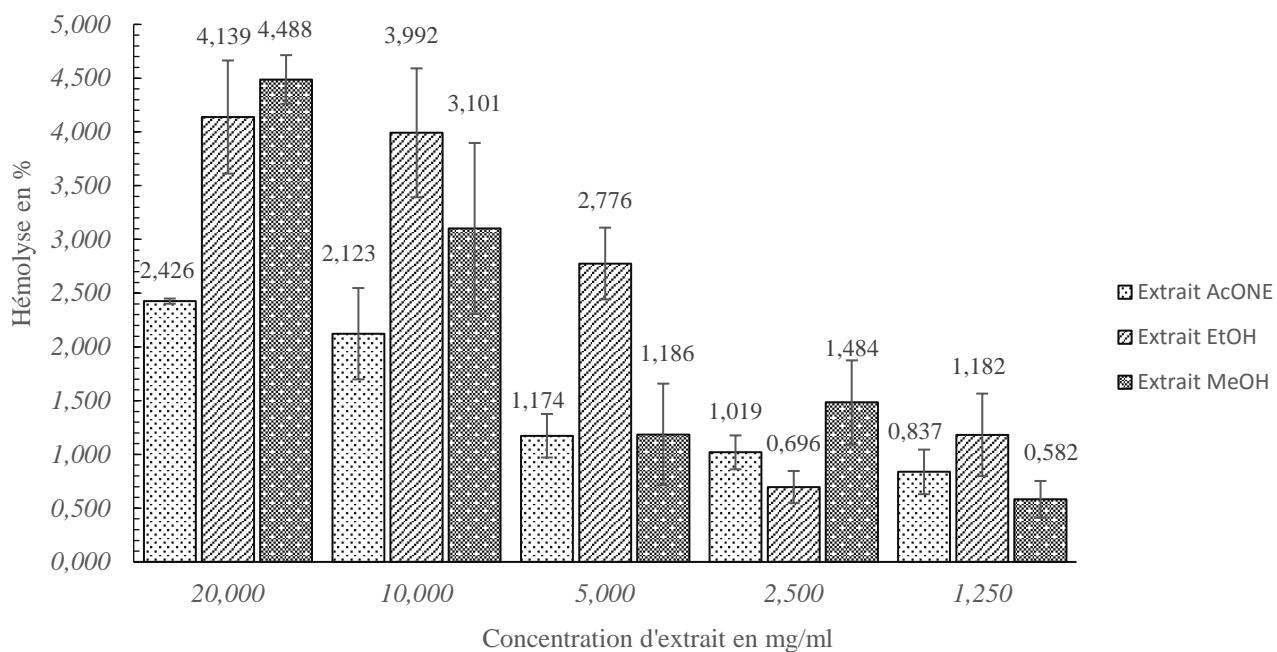
Champignons	Concentration mg/ml	Inhibition (%)			
		AcONE	EtOH	MeOH	Aq
<i>Botrytis cinerea</i>	10	100	100	100	0
	5	88,28±1,38 ^a	81,46±2,32 ^b	87,73±2,23 ^a	0
<i>Fusarium oxysporum</i>	10	63,35±3,16 ^a	60,75±3,71 ^a	62,13±2,96 ^a	0
	5	28,55±5,79 ^a	19,65±5,95 ^{ab}	22,60±3,65 ^b	0

AcONE : Extrait acétonique, EtOH : Extrait éthanolique, MeOH : Extrait méthanolique, Aq : Extrait aqueux.

II.4. Détermination de l'activité hémolytique des extraits de la poudre et l'huile des noyaux de dattes (*Phoenix dactelifera* L.)

Les molécules bioactives présentes dans les extraits de plantes malgré leur pouvoir antioxydant et antibactérien peuvent notamment provoquer des effets toxiques envers les cellules humaines ce qui déprécie l'intérêt à les exploiter dans le domaine alimentaire, biomédical et pharmaceutique. Alors que l'étude de la cytotoxicité est une étape déterminante dans les voies de valorisation de ces composés en étudiant leur aptitude à attaquer la membrane des érythrocytes. Le modèle érythrocytaire est très utile puisqu'il donne des indications directes sur la toxicité des formulations injectables ainsi qu'une indication générale sur la toxicité membranaire. Dans cette partie nous étudions la toxicité des extraits des noyaux de dattes en se basant sur l'activité hémolytique de chaque extrait. L'hémolyse est due à la destruction des globules rouges par la lyse de la bicouche lipidique de la membrane.

Les résultats *in vitro* de l'activité hémolytique des extraits des noyaux de dattes sont mentionnés dans la figure 46. Seuls les extraits qui ont présenté des activités biologiques très intéressante (activité antioxydante, antibactérien et antifongique) sont retenus pour cette étude. Le pourcentage d'hémolyse pour chaque concentration et extrait a été estimé par rapport à l'hémolyse de la suspension érythrocytaire par le Triton X-100 (20%). D'après l'ANOVA il ressort que l'activité hémolytique est significativement dépendante de la concentration d'extrait acétonique et éthanolique au contraire de celle de l'extrait méthanolique qui n'a présenté aucune dépendance à la concentration. De plus selon la figure 46, l'extrait acétonique a induit moins d'hémolyse pour les concentrations 20, 10 et 5 mg/ml par rapport aux autres extraits. D'une manière générale les extraits des noyaux à la plus haute dose 20 mg/ml ont montré une faible activité hémolytique ce qui est probablement due à l'absence de l'effet toxique. En effet, selon la norme ISO/TR 7405-1984 les molécules ayant un taux d'hémolyse inférieur strictement à 5% sont considérées comme non cytotoxiques. En revanche, les composés phénoliques présents dans les extraits de plantes sont sans au contraire capables de s'incorporer dans la couche hydrophile externe des érythrocytes (Bonarska-Kujawa et al., 2011). Il semble que cette incorporation constitue un bouclier protecteur des cellules vis-à-vis des molécules agressives exogène (Louerrad et al., 2016). Les résultats de la présente partie montrent clairement que les extraits des noyaux de datte sont dotés des activités biologiques très notables avec moins d'effet toxique sur les cellules.



AcONE : Extrait acétonique, EtOH : Extrait éthanolique, MeOH : Extrait méthanolique

Figure 46: Activité hémolytique des extraits de noyaux de dattes à différentes concentrations (mg/ml)

III. Valorisation bioénergétique des noyaux de dattes par méthanisation : cas des tourteaux.

La valorisation optimale d'un déchet nécessite l'implantation d'une économie circulaire qui prévoit l'exploitation globale de tous les sous-produits du déchet. Dans cette vision stratégique s'inscrit le présent chapitre, qui vise à étudier la faisabilité de produire du biométhane à partir des tourteaux résiduels du procédé de l'extraction d'huile. Ce qui va contribuer à la production d'une énergie verte, propre et renouvelable ainsi que le digestat résiduel du procédé de méthanisation pourrait être exploité comme biofertilisant dans le domaine agricole.

Le potentiel méthanogène des tourteaux a été estimé selon la méthode de la digestion anaérobie fed-batch en utilisant le dispositif expérimental CSTR (Continuous stirred-tank reactor continuous stirred). La digestion anaérobie soumettait continuellement à des variations physicochimiques qui peuvent influencer négativement la production du méthane alors un suivi des paramètres de stabilité (pH, alcalinité, acides gras volatiles) est très primordial. D'autre part, les paramètres d'efficacité du procédé sont également nécessaires à évaluer tels que le volume cumulé de méthane, la biodégradabilité et taux de charge organique. Ces paramètres ont été évalués pour chaque charge. De plus, la prédiction de la production du biométhane à partir des tourteaux en utilisant des modèles cinétiques sigmoïdale.

III.1. Caractérisation du substrat et inoculum

La digestion anaérobie consiste à mettre en contact dans une enceinte fermée (digesteur) le déchet et l'inoculum. Une caractérisation préliminaire est nécessaire pour déterminer les caractéristiques physicochimiques de chacun d'eux. Les résultats de cette caractérisation physicochimique de l'inoculum et de substrat sont résumés dans le tableau 26.

Tableau 26: Résultats de la caractérisation physicochimique de l'inoculum et le substrat.

Paramètres	Inoculum	Substrat
pH	7,70 ± 0,10	5,66 ± 0,15
ST (g/kg)	16,09 ± 0,13	900,17 ± 2,60
Humidité (g/kg)	983,91 ± 0,13	99,83 ± 2,60
SV (g/kg)	10,48 ± 0,14	841,03 ± 2,29
SV (ST %)	65,157 ± 0,41	93,434 ± 0,22

ST: solide total, SV: solide volatile

D'après les résultats du tableau 26, il ressort que les tourteaux de noyaux de dattes disposent d'une richesse importante en matière organique dont la valeur est de 841,03 ± 2,29 g/kg qui constitue environ 93,43% de la matière sèche.

III.2. Paramètres de contrôle du procédé de biométhanisation

III.2.1. Paramètre de stabilité

Le processus de méthanisation est une séquence de réactions dont chacune résulte des substances qui peuvent influencer négative la production du biométhane le suivi périodique du potentiel d'hydrogène, le pouvoir tampon (alcalinité) et la teneur des AGV est très important pour s'assurer que le processus fonctionne en équilibre et la méthanisation est performante (Bernet et al 2008). Ces paramètres ont été évalués le long du processus de méthanisation pour chaque charge ajoutée au digesteur.

a) Evolution du pH et alcalinité

L'évolution du pH et alcalinité au cours du processus de méthanisation est mentionnée dans la figure 47.

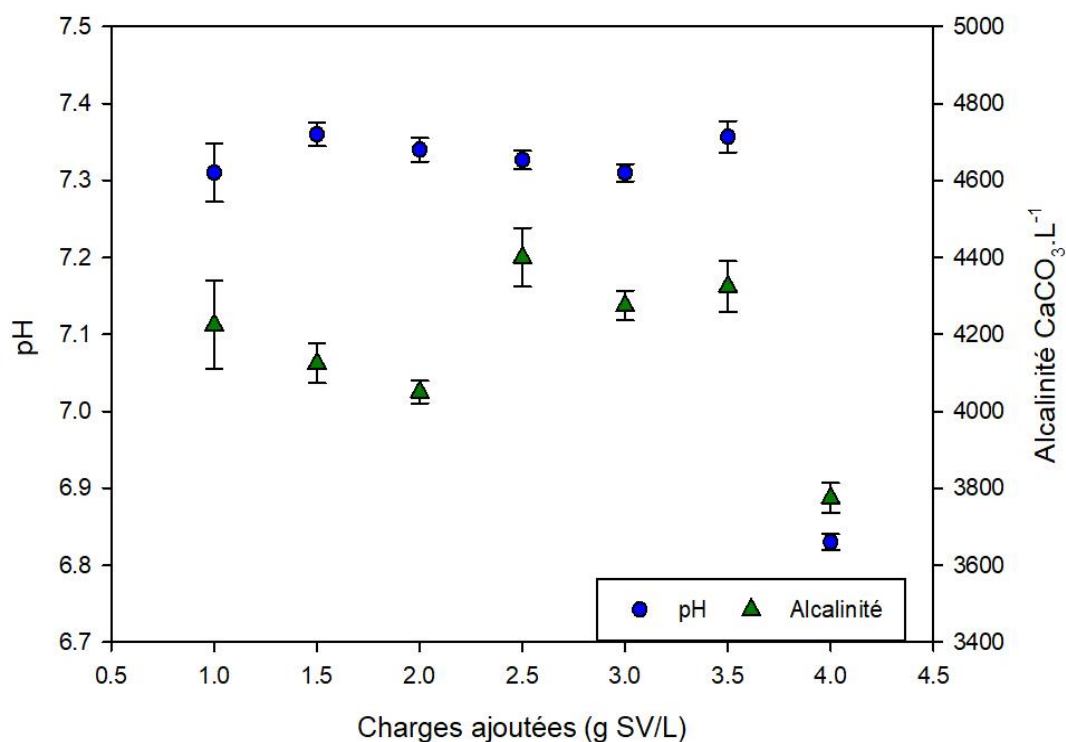


Figure 47 : Variation du pH et alcalinité au cours du processus de digestion anaérobie

Les résultats obtenus au long du processus de la digestion anaérobie (figure 47) montrent que la valeur de pH en fonction des charges ajoutées varie entre 6,82 et 7,36 ce qui signifie que le système fonctionne en équilibre sous les conditions optimales de la digestion anaérobie (entre 6,50 et 8,50) (Li et al., 2011; Lahboubi et al., 2020), alors qu'il n'y a pas besoin de faire des corrections de pH. La fluctuation du pH affecte considérablement la stabilité et la performance du processus de méthanisation. En effet, Chandra et al., (2012) ont rapporté que les méthanogènes sont très sensibles aux variations du pH que les bactéries fermentaires. De plus, les charges de 1 à 3,5 g SV/L ont démontré une meilleure stabilité du pH dont les valeurs s'étendent de 7,31 à 7,36. Ces valeurs

s'intègrent dans la plage optimale de la digestion anaérobie (7 - 7,5) (O'Flaherty et al. 1998). Afin d'avoir plus de données sur la stabilité du digesteur, l'alcalinité ($\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) a été évaluée après chaque charge. Ce paramètre mesure le pouvoir autorégulateur du contenu de réacteur qui fournit une capacité tampon suffisante afin de neutraliser le pH et le maintenir à une plage de 6,5 à 7,5 favorable à la méthanogenèse (Hawkes et al., 1994). Durant toute l'expérience l'alcalinité en fonction des charges ajoutées a montré une plage acceptable entre 3775 et 4400 $\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. Ces valeurs sont incluses dans la gamme d'alcalinité (2000 - 5000 $\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) qui est rapportée capable de fournir un pouvoir tampon suffisamment efficace permettant de maintenir le pH dans la plage optimale de la digestion anaérobie malgré l'augmentation de la teneur des acides gras volatils (AGV) à l'intérieur du digesteur (Raposo et al., 2012).

D'après les résultats de la variation du pH et d'alcalinité, la performance du processus de la digestion anaérobie a été démontrée, ce qui revient au pouvoir tampon du réacteur qui a résisté le long de l'expérience aux éventuelles variations du pH.

b) Evolution du rapport AGV/Alc

L'évolution du rapport AGV/alc au cours du processus de méthanisation est mentionnée dans la figure 48.

Les AGV (acides gras volatils) comptent parmi les inhibiteurs majeurs de la digestion anaérobie, une augmentation rapide de la teneur de ces composés entraîne une chute brutale du pH, ce qui déstabilise le processus de méthanisation induisant son arrêt. Pour cela la teneur en AGV a été évaluée pour chaque charge ajoutée le long du processus de digestion anaérobie. D'après les résultats obtenus la teneur en AGV varie entre 666 à 792 mg équivalent acide acétique/L en fonction des charges ajoutées. Selon la littérature le rapport AGV/Alc permet d'estimer l'efficacité du pouvoir tampon du réacteur (Calabrò et al., 2018). En effet, une capacité tampon suffisamment élevée permet une autorégulation du pH malgré une production excessive des AGV. Les résultats mentionnés dans la figure 48 montrent que le ratio AGV/Alc varie entre 0,12 to 0,18. Selon la littérature la valeur du rapport AGV/Alc ne doit pas excéder 0,40 pour un bon fonctionnement du digesteur (Calabrò et al., 2018). Le présent résultat confirme celui du pH et d'alcalinité ce qui montre que la digestion anaérobie a été faite dans des conditions optimales permettant de générer une excellente biodégradabilité du substrat et un bon rendement en biométhane.

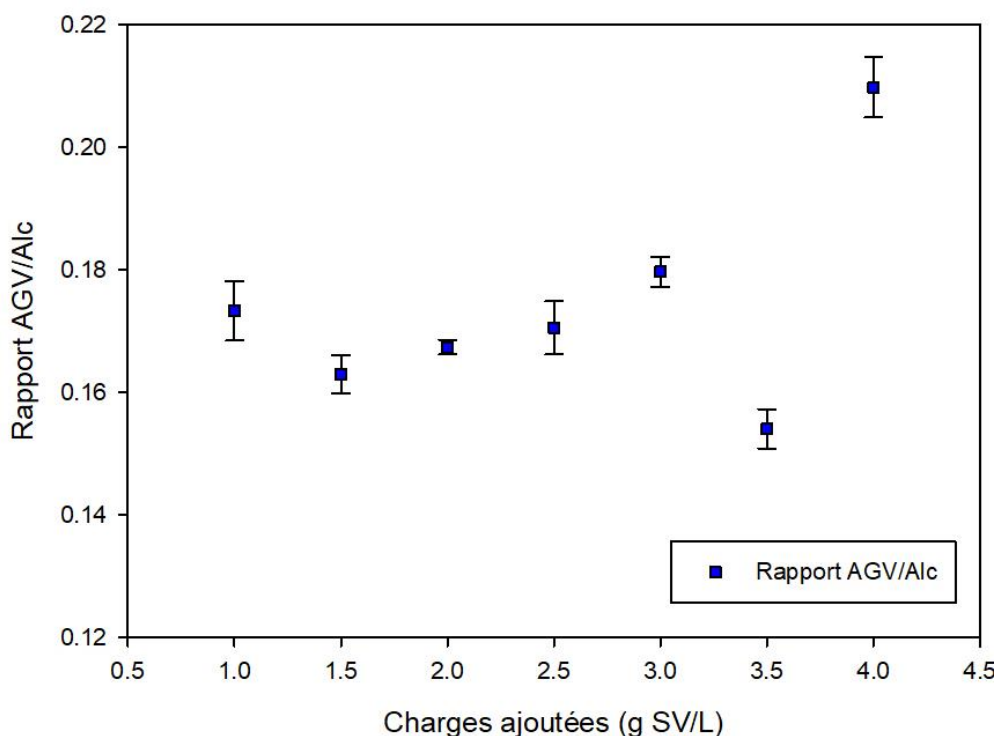


Figure 48: Variation du rapport AGV/Alc au cours du processus de digestion anaérobie

III.2.2. Paramètre d'efficacité

a) Production expérimentale de méthane

Le volume expérimental cumulatif du méthane en NmL a été mesuré en fonction de temps pour chaque charge ajoutée. L'alimentation du digesteur a été faite en augmentant la charge en solide volatile progressivement afin d'obtenir celle qui donne le meilleur rendement en biométhane. La figure 49 résume les résultats obtenus.

D'une manière générale, l'évolution de la production du biométhane en fonction du temps suit la même allure pour toutes les charges. Elle est caractérisée par une phase de latence dans laquelle la production de méthane est faible ce qui pourrait être expliqué par la quantité élevée en acides gras volatils produits au cours de l'étape d'hydrolyse et d'acidogénèse ce qui provoque une baisse du pH (Brennan et Owende, 2010; Chandra et al., 2012, El Gnaoui et al., 2020). De plus, la phase suivante est marquée par une production maximale du méthane grâce à une meilleure adaptation des microorganismes au substrat et neutralisation du pH (7-7,5) via la conversion des acides gras volatils et de l'acide acétique en CH_4 et CO_2 sous l'action des méthanogènes acétolactiques (Lahboubi et al., 2020, El Gnaoui et al., 2020), puis une phase de ralentissement et en fin une phase stationnaire où la production s'arrête ce qui signifie que la matière organique biodégradable devient moins disponible pour les microorganismes. De plus, nous pouvons remarquer que la production en

biométhane augmente considérablement en augmentant la charge du substrat. Ce comportement pourrait être expliqué par le fait que les petites charges présentent une faible quantité en matière organique biodégradable qui se convertit rapidement en biométhane. En revanche, l'augmentation de la charge résulte un état de saturation où toutes les bactéries sont activées. D'après la figure 49, il a été remarqué que lorsqu'on augmente la charge de 1g SV/L à 3,5 g SV/L la production en biométhane augmente proportionnellement, elle passe de 85,76 NmL à 484,66 NmL, respectivement. Néanmoins une baisse de production a été remarquée pour la charge 4g SV avec un volume cumulé de 310,65 NmL ce qui pourrait être due à la chute de la valeur de pH (6,83) et d'alcalinité (3775 mg CaCO₃/L) avec une augmentation de la teneur en acide gras volatils (792 mg équivalent acide acétique/L) ce qui induit un déséquilibre dans la bioconversion des molécules organiques en CH₄ en influençant l'activité métabolique des méthanogènes qui exigent une plage de pH de 7 à 7,5 (O'Flaherty et al., 1998). Également, cette diminution pourrait être expliquée par la surcharge en substrat (Lahboubi et al., 2020), En effet, il a été rapporté que l'incorporation d'une charge excessive en substrat dans le digesteur peut favoriser le développement sélectif des bactéries des étapes premières du processus de méthanisation en raison de leur temps de génération courte (Xavier Goux et al., 2015). Ceci favorise une production accrue des acides gras volatils résultants de la dégradation de la matière organique, ce qui mène à une baisse de pH induisant une inhibition des archées méthanogènes (Chandra et al., 2012; Mao et al., 2017).

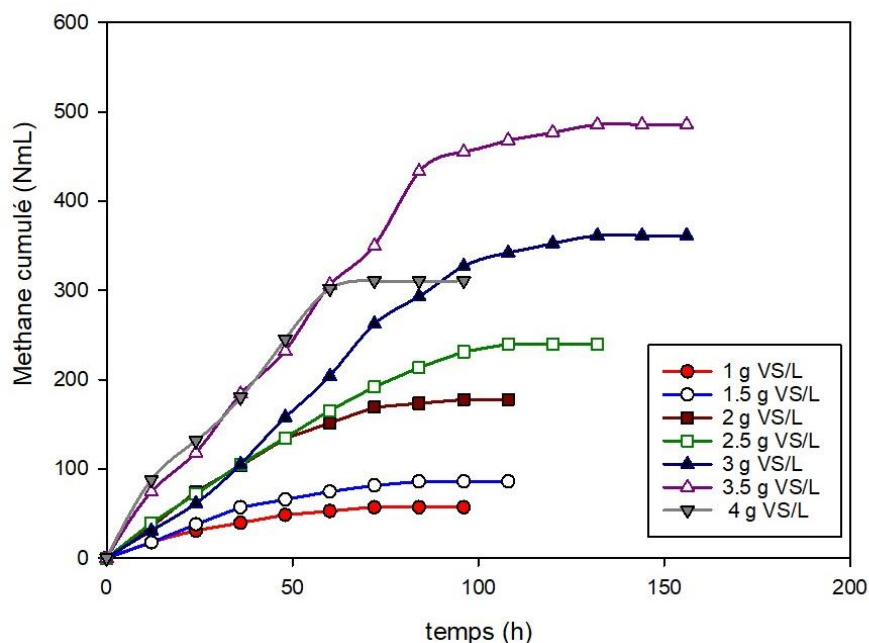


Figure 49: Variation de la production du méthane en (NmL) en fonction de la charge ajoutée et le temps.

b) Coefficient de rendement du méthane

Le coefficient de rendement en méthane (Y_{CH_4}) correspond à la pente de la ligne de régression établie entre le volume de méthane expérimental cumulé en fonction des charges ajoutées. Les résultats sont mentionnés dans la figure 50.

Nous pouvons constater que le volume cumulé en méthane augmente proportionnellement avec l'augmentation de la charge en solide volatile dans le digesteur. La régression linéaire a été faite afin d'ajuster le volume de méthane en fonction des charges ajoutées à partir de 1 à 3,5 g SV/L. Selon les résultats de la figure 49 et 50 nous constatons que la charge 3,5 g SV/L a présenté le potentiel méthanogène maximal en comparaison avec toutes les charges ajoutées. D'après la figure 49, le rendement en biométhane du substrat est de 173,01 NmL/g avec un coefficient de régression 0,9658 en se basant sur la pente de la régression. Ces résultats sont comparables avec ceux des travaux scientifiques sur des substrats à caractère structurel similaires (lignocellulosique) à notre substrat notamment Lahboubi et al., (2020) ont montré que le rendement en biométhane des déchets de palmiers dattiers est de 118,5 NmL/g SV. De plus, l'étude visant la bioconversion des tourteaux de tournesol en biométhane a montré un potentiel de l'ordre de 95 mL CH₄/g SV.

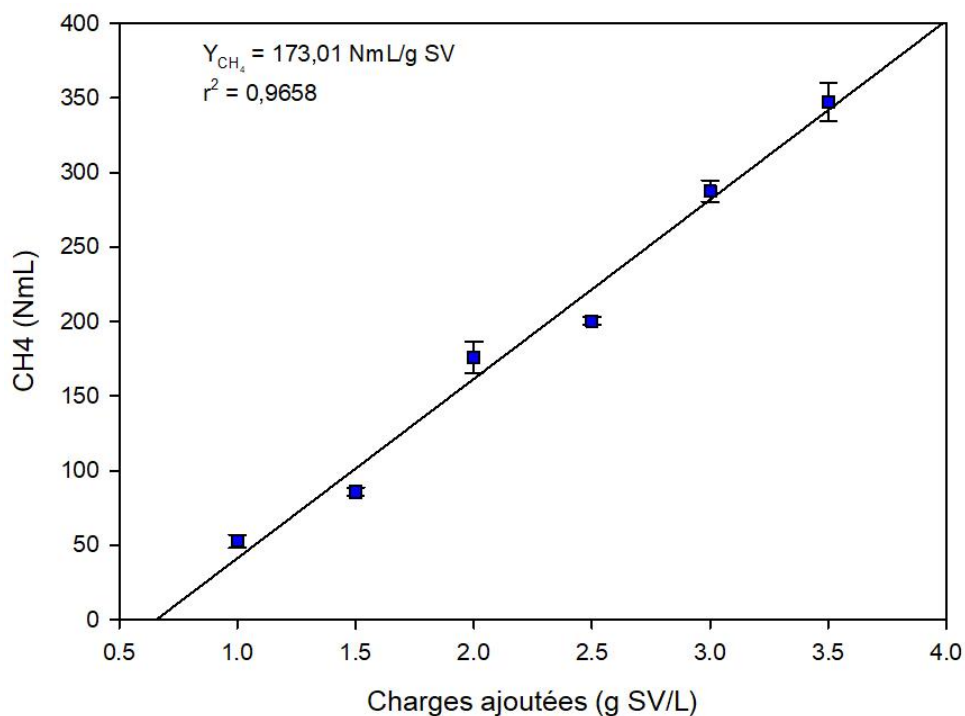


Figure 50: Variation du volume cumulé de méthane produit en fonction des charges ajoutées (g SV/L) au cours de l'expérience

c) Biodégradabilité

La biodégradabilité du substrat désigne la fraction de la matière organique qui a été transformée en biométhane. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 51.

La biodégradabilité est un paramètre d'efficacité du processus de la digestion anaérobie plus la valeur de biodégradabilité est grande plus les microorganismes ont une accessibilité facile au substrat. Ce paramètre peut être déduit à partir de la proportion de la charge éliminée dans la charge ajoutée. D'après la figure 50 l'augmentation de la charge dans le digesteur se coïncide significativement avec une augmentation de la charge éliminée et une hausse dans la production du biométhane. De plus, la biodégradabilité est déduite à partir de la pente de régression linéaire des deux variables (la charge ajoutée et la charge éliminée). Dans notre cas la bioconversion de la matière organique en biométhane a pu atteindre $0,36 \text{ g SV}_{\text{éliminé}}/\text{g SV}_{\text{ajouté}}$. Cela veut dire que la biodégradabilité des tourteaux des noyaux de dattes au cours du processus de la digestion anaérobie est de l'ordre de 36%. En revanche, 68% reste inaccessible au microorganisme. Notre résultat est proche à celui rapporté par Lahboubi et al. (2020) sur les déchets du palmier dattier qui ont montré une biodégradabilité de l'ordre de 39% cela pourrait être justifié par la nature lignocellulosique des deux substrats. Il a été rapporté dans la littérature que la lignine accroît considérablement la résistance à la biodégradabilité de la biomasse (Liew et Li., 2012) en empêchant l'accès des enzymes microbiennes aux cellulose et hémicellulose qui sont facilement biodégradables (Liu et al. 2015). En outre, la biodégradabilité ne dépend pas seulement de la teneur en lignine mais également de l'origine et les caractéristiques structurelles de la biomasse (Tong et McCarty 1990). En revanche, une autre étude a suggéré que le degré de la cristallisation de la cellulose pourrait avoir un effet négatif sur la biodégradabilité (Xu et al., 2014).

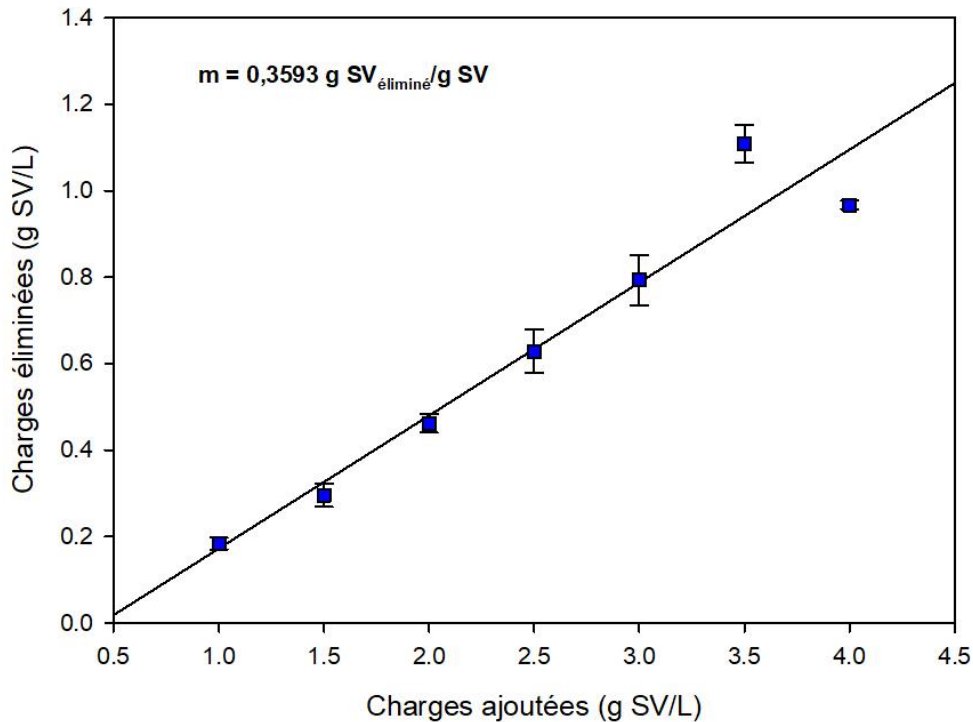


Figure 51: Variation de la charge éliminée en fonction de la charge ajoutée au cours de l'expérience.

III.3. Modélisation mathématique des résultats empiriques de la biométhanisation

La modélisation de la cinétique de production de méthane (CH_4) est un moyen pratique de prédiction qui aboutit à une compréhension très profonde et fine du procédé ultime de la production de méthane dans les conditions normales. Dans cette partie nous abordons l'application des modèles et la description des paramètres cinétiques de la production de méthane au cours du processus de la digestion anaérobie des tourteaux des noyaux de dattes. Deux modèles cinétiques modifiés (Gompertz et Transference modifié) ont été adoptés afin d'évaluer leur applicabilité sur les résultats expérimentaux. La figure 52 résume l'étude comparative de la cinétique de production de méthane expérimentale et théorique via les deux modèles (Gompertz et Transference modifié).

La charge 3,5 g SV/L est la seule retenue dans l'étude de la cinétique car elle a abouti à une production optimale de méthane.

Les résultats mentionnés dans la figure 52 montrent clairement une évolution de la production de méthane (CH_4) en fonction de temps grâce à l'adaptation du consortium microbien au substrat et la performance du digesteur conduisant à une dégradation optimale de la matière organique qui a été transformée en méthane pendant 3 jours. Les modèles adoptés dans cette étude (Gompertz et Transference modifié) dans des conditions de traitement normales montrent clairement que le taux

de production expérimentale de méthane et proportionnel aux taux de croissance bactérienne dans le réacteur avec une évolution sigmoïdale en fonction du temps, dont l'allure de production de méthane pourrait être segmenté en deux principales parties dont la première est marquée par une évolution rapide avec un taux de croissance bactérienne élevée pendant les 100 premiers heures ce qui pourrait être justifié par l'adaptation des microorganismes au substrat et la disponibilité des nutriments dans le digesteur. De plus, dans la deuxième partie un ralentissement suivi par un arrêt de production a été observé ce qui pourrait être due à l'épuisement total de la matière organique biodégradable. En revanche, la quantité cumulée de méthane expérimentale était de l'ordre de 485,7 NmL, les modèles cinétiques de Gompertz M et Transference M ont donné des résultats très proches aux données expérimentales de l'ordre de 510,01 et 491,81 NmL, respectivement.

Les modèles cinétiques fournissent d'avantage une description des paramètres qui modulent le processus de la production du méthane au cours de la digestion anaérobie du substrat. Ces paramètres sont déterminés à partir de la régression non-linéaire dont V_0 correspond à la production expérimentale pour chaque charge, A est la production théorique, μ représente la production spécifique du méthane, λ est le temps de latence, R^2 représente la régression entre la production théorique et expérimentale. Les résultats théoriques ont été déterminés par ajustement des valeurs de production expérimentale (NmL CH₄) pour chaque charge ajoutée (g SV/L). Le tableau 27 résume les résultats obtenus en adoptant les modèles cinétiques de Gompertz et Transference.

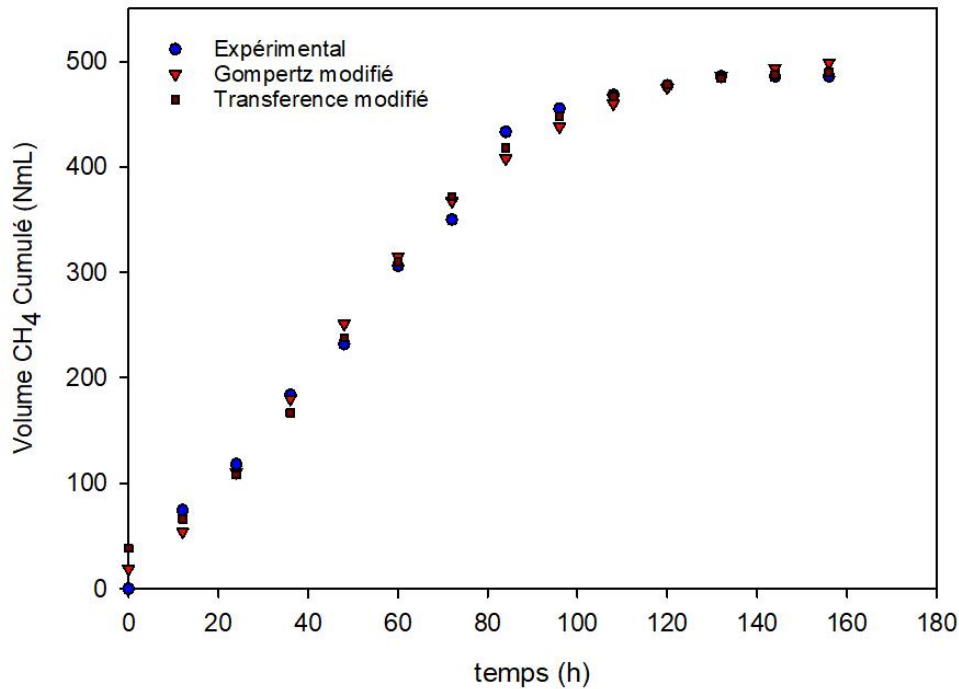


Figure 52: Variation de la production du biométhane expérimental et théorique en fonction du temps

Tableau 27: Paramètres cinétiques des courbes de production cumulative moyenne de méthane

Charge (g SV/L)	Modèle	V_0 (NmL CH ₄)	A (NmL CH ₄)	μ (NmL/h)	λ (h)	R^2	Erreur (%)
1	Gompertz M	56,9	57,69	29,57	0	0,9916	1,38
	Transference M		56,43	28,72	0,027	0,9814	0,82
1,5	Gompertz M	85,7	86,76	1,71	2,648	0,9962	1,23
	Transference M		84,58	1,69	3,899	0,9878	1,30
2	Gompertz M	177,6	181,67	3,26	2,693	0,9968	2,29
	Transference M		176,40	3,26	4,284	0,9903	0,67
2,5	Gompertz M	239,8	254,32	3,12	2,96	0,9956	6,05
	Transference M		243,38	3,16	5,54	0,9914	1,49
3	Gompertz M	361,4	378,03	4,66	13,30	0,9981	4,60
	Transference M		363,24	4,82	16,83	0,9979	0,51
3,5	Gompertz M	485,7	510,01	6,01	6,018	0,9927	5,00
	Transference M		491,81	6,14	9,35	0,9931	1,26
4	Gompertz M	310,6	330,43	5,86	1,29	0,9832	6,38
	Transference M		319,03	5,96	3,46	0,9818	2,71

D'une manière générale, les résultats mentionnés dans le tableau 27 et la figure 50 montrent que les modèles Gompertz et Transference modifié sont appropriés pour prédire la production expérimentale de méthane à partir des tourteaux des noyaux de dattes car l'erreur entre les données

expérimentales et théoriques était inférieure à 10% pour toutes les charges (Raposo et al, 2012). En retenant la charge 3,5 g SV/L qui a donné un potentiel méthanogène le plus élevé nous pouvons remarquer que le modèle Transference M a fourni un excellent ajustement pour les données expérimentales. En effet, le volume de méthane expérimentale et théorique était de 485,7 et 491,81 NmL, respectivement. Avec notamment une régression de 0,9931 et une erreur de l'ordre de 1,26%. Pour le modèle Gompertz modifié nous remarquons un ajustement moins important que celui de Transference modifié même si la valeur de R^2 obtenue était de 0,9927 mais avec une erreur plus élevée estimée de 5,00%. Alors que la détermination du modèle cinétique le plus approprié qui peut notamment ajuster les données expérimentales ne doit pas se limiter uniquement à la régression R^2 , cependant la différence ou l'erreur doit également être prise en compte. Pour la charge 4 g SV/L, qui a été caractérisée par une chute de production, nous pouvons constater une augmentation de la valeur d'erreur et une diminution de la valeur de régression pour les deux modèles ce qui pourrait être justifié par une déstabilisation du processus de la digestion ou une surcharge. Les travaux conduits par Lahboubi et al., (2020) sur une biomasse lignocellulosique (déchets du palmier dattier) ont montré que le modèle Gompertz modifié est le plus adéquat permettant un ajustement fiable des données expérimentales avec un pourcentage d'erreur de 6,66%.

Le temps de latence (λ) est un indicateur fournissant des données très importantes sur la biodégradabilité du substrat en question. Il correspond au temps nécessaire aux microorganismes pour s'adapter aux conditions environnementales et au substrat (Raposo et al, 2009). D'une manière générale, le temps de latence est jugé long pour toutes les charges traitées ce qui est lié à la nature lignocellulosique de substrat qui se caractérise par une dégradation lente (Bakraoui et al.,2019).

Conclusion générale

Ce travail s'est architecturé sur une étude tridimensionnelle ayant cadré des aspects de valorisation alimentaire, cosmétique et bioénergétique des noyaux de dattes marocaines à travers l'étude des potentialités compositionnelles et biochimiques de huit cultivars collectés de deux régions du sud de Maroc Arfoud et Zagora. L'étude des caractéristiques physicochimiques et biochimiques de la poudre a mis en évidence une richesse notable en molécules nutritionnelles et fonctionnelles à savoir les fibres alimentaires (11,62 – 21,86 %), la matière grasse (6,05 – 10,25 %) et les cendres (0,54 – 1,27 %) avec un profil en minéraux marqué par : le potassium (258,31 – 703,90 mg/100g), le magnésium (38,24 – 161,63 mg/100g) et le calcium (38,48 – 117,59 mg/100g). Ces résultats ont été consolidés par la détermination des teneurs en composés phénoliques en tant que des molécules hautement bioactives et que les résultats ont montré une richesse notable en ces composés avec un profil similaire pour l'ensemble des cultivars étudiés. En effet, l'analyse instrumentale par HPLC-DAD a montré l'identification quantitative de dix principaux composés phénoliques p-coumarique, l'acide protocatéchique, Rutine, l'acide caféique, quercine et l'acide gallique, le Kaempferol, l'acide chlorogénique et l'acide vanillique.

A partir de la poudre des noyaux des dattes, une huile a été extraite pour une valorisation alimentaire, cosmétique et pharmaceutique notamment la composition en acides gras obtenu par CPG a montré que celle-ci fait partie de la catégorie oléique-laurique en raison de la dominance d'acide oléique (38,67 - 44,38 %) et laurique (21,72 - 26,66 %). Cette catégorie se caractérise par la prédominance des acides gras monoinsaturé qui lui confère une stabilité oxydative et meilleure aptitude à la conservation pendant une longue durée, cela a été confirmé par l'étude du comportement technologique à travers les indices de la qualité qui ont mis en évidence la stabilité technologique de l'huile pendant le procédé d'extraction. En effet, les paramètres indicateurs sont en valeur respectivement de 1,05 - 2,57 mg KOH/g; 6,80 - 7,20 méq O₂/Kg; 46,11 - 51,82 g I₂/100g pour l'indice d'acidité, l'indice peroxyde et l'indice d'iode. De plus, ces caractéristique physicochimiques et technologique ont été consolidé la teneur en métabolites secondaires qui ont montré une richesse notable en molécules bioactives telles que les caroténoïdes et les polyphénols. Ces derniers sont majoritaires en hydroxytyrosol suivi par l'acide protocatéchique, le tyrosol, l'acide gallique, l'acide caféique et enfin l'oleuropéine. D'où l'intérêt de l'exploitation de cette huile dans la fabrication des produits dérivés à grande valeur cosmétique et pharmaceutique à savoir les savons, les crèmes et les gels.

Pour capitaliser et valoriser cette richesse en molécules bioactives l'étude des activités biologiques a été évoquée (antioxydante, antibactérienne et antifongique). Les résultats de l'activité antioxydante des extraits acétoniques de la poudre montrent l'efficacité à piéger les radicaux libres selon deux modes d'action de transfert des électrons ou des protons. En sus, et selon la méthode de blanchiment de β -carotène, il est prouvé que les molécules bioactives contenant dans les extraits se manifeste efficacement contre le blanchiment de β -carotène en neutralisant les radicaux libres. De même, les extraits méthanoliques de l'huile ont la capacité de neutraliser des radicaux libres des deux molécules DPPH et ABTS par l'action des composés phénoliques.

La validation de l'activité antibactérienne et antifongique a été évalué sur des bactéries de Gram négatif et positif (*E. coli*, *C. freundii*, *Salmonella sp.*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *B. subtilis*, *E. faecalis*) ainsi que des champignons (*Botrytis cinerea* et *Fusarium oxysporum*). Les résultats escomptés sur le milieu Muller-Hinton pour les bactéries a relevé une absence de sensibilité pour l'extraits aqueux et l'huile, alors que pour les extraits acétoniques, éthanolique et méthanoliques les bactéries étaient sensible à très sensible. L'identification des composés phénoliques responsables de l'activité antibactérienne a été évalué en se basant sur profil HPLC-DAD de la poudre, il ressort d'après les résultats obtenus que l'acide vanillique, l'acide férulique et caféique sont les plus actifs sur les bactéries testées. De même, les souches fongiques sont sensibles à tous les extraits à l'exception de l'extrait aqueux. Cependant, les molécules bioactives peuvent avoir des effets toxiques envers les cellules humaines, ce qui déprécie l'intérêt à les exploiter dans le domaine alimentaire et cosmétique. Les résultats de la toxicité des extraits rapportent que ces extraits n'induisent aucun effet toxique à une concentration 20 mg/ml d'extrait. Alors que l'incorporation des extraits de la poudre des noyaux de dattes dans des matrices alimentaires ou paramédicales pourrait être une alternative BIO face aux composés synthétiques présentant des effets secondaires toxique envers la santé humaine.

La valorisation bioénergétique des tourteaux résiduels de l'extraction de l'huile par digestion anaérobie a montré l'efficacité de ce procédé à produire de l'énergie renouvelable de nature biométhane, dont le coefficient de rendement de l'ordre de 173,01 NmL/g SV avec une biodégradabilité de 36%. Les résultats de la modélisation mathématique montre que le modèle Transference modifié est le plus approprié qui peut prédire la production expérimentale.

Perspectives

Ce travail à approche multidisciplinaire avec diversité en résultats précités dans la conclusion générale reste à compléter par perspectives comme :

- Etude de la stabilité de l'huile des noyaux de dattes et son conditionnement.
- Etude de la formulation des produits alimentaires à base de la poudre des noyaux de dattes.
- Etude de l'effet de torréfaction sur la qualité biochimique de la poudre des noyaux de dattes.
- Etude de la formulation des sous-produits à base de l'huile des noyaux des dattes (crème, savon et shampoing).
- Etude des autres activités biologiques des extraits de la poudre et l'huile des noyaux de dattes par exemple l'activité anticancéreuse.
- Etude du développement des bio-pesticides à bases des extraits des noyaux de dattes.
- Etude de la viabilité du procédé de méthanisation moyennant d'autres facteurs à savoir la faisabilité technico-économique, le rendement en biogaz, la pureté du biogaz et la cogénération du biogaz.
- Etude sur l'amélioration de la phase d'hydrolyse par des prétraitements biologiques et chimiques.
- Etude de l'effet de la co-digestion des tourteaux des noyaux de dattes associés à d'autres déchets organiques sur le rendement en bio-méthane.
- Valoriser les résultats de recherches (Le broyeur, le circuit de refroidissement, la formulation des sous-produits des noyaux de dattes) sous forme de brevet.

Références

- Abd El-Rahman SN, Al-Mulhem SI. (2017). Characteristic Analysis, Antioxidant Components and Antioxidant Activity of Date Fruits, Date Seeds and Palm Shell. *Lifestyle. Dis.* 1: 101-106.
- Abdalla RSM, Albasheer AA, ELHussein ARM, Gadkariem EA. (2012). Physico-Chemical Characteristics of Date Seed Oil Grown in Sudan. *American Journal of Applied Sciences.* 9(7); 993-999. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2012.993.999>.
- Abdul Afiq MJ, Abdul Rahman R, Che Man YB, Al-Kahtani HA, Mansor TST . (2013). Date seed and date seed oil. *International Food Research Journal.* 20(5); 2035–2043.
- Abdurrrhman I, Akasha M. (2014). Extraction and Characterisation of Protein Fraction from Date Palm. 6; 875–877.
- Abdurrrhman I, Akasha M. (2014). Extraction and Characterisation of Protein Fraction from Date Palm. 6(June): 875–77.
- Aboody MSA, Mickymaray S. (2020). Anti-Fungal Efficacy and Mechanisms of Flavonoids. *Antibiotics.* 9(2): 45. <http://dx.doi.org/10.3390/antibiotics9020045>.
- Abuelgassim AO, Eltayeb MA, Ataya FS. (2020). Palm Date (*Phoenix Dactylifera* L) Seeds: A Rich Source of Antioxidant and Antibacterial Activities. *Czech Journal of Food Sciences* 38(3): 171–78.
- Adeosun AM, M Sc, Oni SO. (2015). Phytochemical , Minerals and Free Radical Scavenging Profiles of *Phoenix Dactylifera* L . Seed Extract. *J. Taibah. Univ. Med. Sci.* 11, 1–6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtumed.2015.11.006>.
- Ahmad A, Wani MY, Khan A, Manzoor N, Molepo J. (2015). Synergistic Interactions of Eugenol-tosylate and Its Congeners with Fluconazole against *Candida albicans*. *PLoS ONE.* 10(12). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0145053>.
- Ahn H Seok, Jeon, Tae II, Lee, Joo Yong, Hwang, Seong Gu, Lim, Yoongho, Park, D Ki. (2002). Antioxidative Activity of Persimmon and Grape Seed Extract: *In Vitro* and *in Vivo*. *Nutrition Research.* 22(11)1265-1273.
- Akbar E, Yaakob Z, Kamarudin SK, Ismail M, Salimon J. (2009) Characteristic and composition of *Jatropha curcas* oil seed from Malaysia and its potential as biodiesel feedstock feedstock. *Eur J Sci Res.* 29 (3): 396-403.
- Al-Farisi Ma, Lee C. (2014). Enrichment of Date Paste. *J Hum Nutr Food Sci.* 2(2): 1032.
- Al-Farsi M, Alasalvar C, Al-Abid M, Al-Shoaily K, Al-Amry M, Al-Rawahy F. (2007).

Compositional and functional characteristics of dates, syrups, and their by-products. *Food Chemistry*, 104(3); 943–947. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2006.12.051>

- Al-Farsi MA, Lee CY. Nutritional and functional properties of dates: A review. *Crit Rev Food Sci Nutr*. 48 (10) ; (2008) 877-887. <https://doi.org/10.1080/10408390701724264>.
- Al-Juhaimi F, Ghafoor K, Özcan MM. (2012). Physical and Chemical Properties, Antioxidant Activity, Total Phenol and Mineral Profile of Seeds of Seven Different Date Fruit (*Phoenix Dactylifera* L.) Varieties. *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 63(1): 84–89.
- Al-Juhaimi F, Ghafoor K, Özcan MM. (2014). Physicochemical Properties and Mineral Contents of Seven Different Date Fruit (*Phoenix Dactylifera* L.) Varieties Growing from Saudi Arabia. *Environmental Monitoring and Assessment* 186(4): 2165–70.
- Alman HA, Mahmoud RM. (1994). Palm date seeds as an alternative source of dietary fiber in Saudi Bread. *Ecology of Food and Nutrition*. 32(3–4); 261–270. <https://doi.org/10.1080/03670244.1994.9991406>.
- Altaş L. (2009). Inhibitory Effect of Heavy Metals on Methane-Producing Anaerobic Granular Sludge. *Journal of Hazardous Materials* 162(2–3): 1551–56.
- Al-Turki AI, El-Hadidi Y M, Al-Yahya SA. (2004). Utilization of Date Pits as a Potential Source of Biogas and Organic Fertilizer. *J. F. A. E.* 2(2): 369–74.
- Alugaili DN, Mhawesh AA, Mohsien RA. (2019). Antimicrobial and Synergistic Activity of Date Palm Pits Extract (*Phoenix Dactylifera* L) against Pathogenic Bacterial Isolates. *Research Journal of Biotechnology* 14(1): 134–39.
- Angelidaki I, Ahring BK. (1994). Anaerobic Thermophilic Digestion of Manure at Different Ammonia Loads: Effect of Temperature. *Water Research*. 28; 727-731.
- Appels L, Baeyens J, Degreè J, Dewil R. (2008). Principles and Potential of the Anaerobic Digestion of Waste-Activated Sludge. *Progress in Energy and Combustion Science* 34(6): 755–81.
- Arkcoll D. (1988) Laurie oil resources. *Econ Bot.* 42. 195–205. <https://doi.org/10.1007/BF02858920>.
- Asensin M, Ortega A, Mena S, Feddi F, Estrela JM. Natural Polyphenols in Cancer Therapy. 48 (5–6); 197–216. <https://doi.org/10.3109/10408363.2011.631268>.
- Astiti NPA, Suprpta DN. (2012). Antifungal Activity of Teak (*Tectona Grandis* L.F) Leaf Extract against *Arthrrium Phaeospermum* (Corda) M.B. Ellis, the Cause of Wood Decay on *Albizia Falcataria* (L.) Fosberg. *Journal of ISSAAS (International Society for Southeast Asian Agricultural Sciences)* 18(1): 62–69.

- Azmir J, I.S.M. Zaidul, M.M. Rahman, K.M. Sharif, A. Mohamed, F. Sahena, M.H.A. Jahurul, K. Ghafoor, N.A.N. Norulaini, A.K.M. Omar. (2013). Techniques for Extraction of Bioactive Compounds from Plant Materials: A Review. *Journal of Food Engineering* 117(4); 426–36.
- Babu SVS, Shareef MM, Shetty APK, Shetty KT. (2002). HPLC Method for Amino Acids Profile in Biological Fluids and Inborn Metabolic Disorders of Aminoacidopathies. *Indian Journal of Clinical Biochemistry*. 17(2): 7–26.
- Bach Knudsen KE. (2001). The Nutritional Significance of ‘Dietary Fibre’ Analysis. *Animal Feed Science and Technology*. 90(1–2); 3–20.
- Bajaj KL, Devsharma AK. (1977). A Colorimetric Method for the Determination of Tannins in Tea. *Mikrochimica Acta*. 68; 249–253.
- Bajpai P. (2016). Background and General Introduction. : 1–5.
- Bakraoui M, Karouach F, Ouhammou B, Aggour M, Essamri A, El Bari H. (2019). Kinetics study of the methane production from experimental recycled pulp and paper sludge by CSTR technology. 21: 1426–1436. <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00894-6>.
- Banaszewska A, Cruijssen F, Claassen GDH, van der Vorst JGAJ. (2014). Effect and Key Factors of Byproducts Valorization: The Case of Dairy Industry. *Int. J. Dairy Sci*. 97(4); 1893–1908. <https://doi.org/10.3168/jds.2013-7283>.
- 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 Biochem*. 39(2), 193 - 202. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00065-7](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00065-7).
- Barlow SM. (1990). Toxicological Aspects of Antioxidants Used as Food Additives. *Food Antioxidants*. 253–307.
- Bart JCJ, Natale P, Stefano C. (2010). Emerging New Energy Crops for Biodiesel Production. *Biodiesel Science and Technology*: 226–84.
- Bart JCJ, Palmeri N, Cavallaro S. (2010). Emerging New Energy Crops for Biodiesel Production. *Biodiesel Science and Technology*: 226–84.
- Bayero AS, Datti Y, Abdulhadi M, Yahya AT, Salihu I, Lado UA, Nura T, Imrana B. (2020). Proximate Composition and the Mineral Contents of Soya Beans (*Glycine Max*) Available in Kano State, Nigeria. *ChemSearch Journal* 10(2): 62–65.
- Belyakov A, Roginsky VA, Bors W. (1995). Rate Constants for the Reaction of Peroxyl Free Radical with Flavonoids and Related Compounds as Determined by the Kinetic Chemiluminescence Method. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (12): 2319–

26.

- Ben Yahmed N, Dauptain K, Lajnef I, Carrere H, Trably E, Smaali I. (2021). New Sustainable Bioconversion Concept of Date By-Products (*Phoenix Dactylifera* L.) to Biohydrogen, Biogas and Date-Syrup. *International Journal of Hydrogen Energy*. 46(1); 297-305. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.203>.
- Benzie IFF, Strain JJ. (1996). The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of 'Antioxidant Power': The FRAP Assay. *Anal. Biochem.* 1: 70-6. <https://doi.org/10.1006/abio.1996.0292>.
- Bernard FX, Sablé S, Cameron B, Provost J, Desnottes JF, Crouzet J, Blanche F. (1997). Glycosylated Flavones as Selective Inhibitors of Topoisomerase IV. *Antimicrobial agents and chemotherapy*. 41(5): 992–98.
- Bernet N, Buffière P. (2008). Caractérisation de la mise en œuvre de la méthanisation. In Moletta, R., La méthanisation (chap. 4, p. 87-113). Paris, Éditions Tec & Doc.
- Besbes S, Blecker C, Deroanne C, Bahloul N, Lognay G, Drira NE, Attia H (2004c). DATE SEED OIL: PHENOLIC, TOCOPHEROL AND STEROL PROFILES. *J. Food Lipids* 11(4): 251–65.
- Besbes S, Blecker C, Deroanne C, Drira N, Attia H. (2004a). Date seeds : chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction. *Food Chem.* 84 (4); 577-584, [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(03\)00281-4](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00281-4).
- Besbes S, Blecker C, Deroanne C, Lognay G, Drira NE, Attia H. (2005). Heating effects on some quality characteristics of date seed oil. *Food Chem.* 91 (3); 469-476, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.04.037>.
- Bhattacharya A, Sood P, Citovsky V. (2010). The Roles of Plant Phenolics in Defence and Communication during Agrobacterium and Rhizobium Infection. *Molecular plant pathology* 11(5): 705–19.
- Bhattacharya A. (2019). High-Temperature Stress and Metabolism of Secondary Metabolites in Plants. *Effect of High Temperature on Crop Productivity and Metabolism of Macro Molecules*: 391–484.
- Biglari F. (2009). Assessment of Antioxidant Potential of Date (*Phoenix Dactylifera*) Fruits from Iran, Effect of Cold Storage and Addition to Minced Chicken Meat.
- Blandine G.(2006). Le stress oxydant induit par voie métabolique (régimes alimentaires) ou par voie gazeuse (hyperoxie) et effet de la glisodin®. Biologie cellulaire. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, Français

- Boctor D. (2020). Le Rôle Des Fibres Alimentaires et Des Prébiotiques Dans Le Régime En Pédiatrie. *Paediatrics & Child Health*. 25(4) ; 264–264.
- Boddy L. (2016). Pathogens of Autotrophs. *The Fungi: Third Edition*: 245–92.
- Bonarska-Kujawa D, Pruchnik H, Oszmiański J, Sarapuk J, Kleszczyńska H. (2011). Changes Caused by Fruit Extracts in the Lipid Phase of Biological and Model Membranes. *Food biophysics* 6(1): 58–67.
- Bondet V, Brand-Williams W, Berset C. (1997). Kinetics and Mechanisms of Antioxidant Activity Using the DPPH• Free Radical Method. *LWT - Food. Sci. Technol.* 30(6): 609-615.
- Borges A, Ferreira C, Saavedra MJ, Simões M. (2013). Antibacterial Activity and Mode of Action of Ferulic and Gallic Acids against Pathogenic Bacteria. *Microbial drug resistance (Larchmont, N.Y.)* 19(4): 256–65.
- Boros B, Jakabová S, Dörnyei Á. Determination of Polyphenolic Compounds by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry in Thymus Species. *J. Chromatogr. A.* (2010); 1217: (51), 7972-7980.
- Bouarab-Chibane L, Valérian F, Pierre L, Yohann C, Lucie LA, Nadia O, Pascal D, Claire B. (2019). Antibacterial Properties of Polyphenols: Characterization and QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship) Models. *Frontiers in Microbiology* 10(APR): 829. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00829>.
- Bouaziz MA, Besbes S, Blecker C, Wathelet B, Deroanne C, Attia H. (2008). Protein and Amino Acid Profiles of Tunisian Deglet Nour and Allig Date Palm Fruit Seeds. *Fruits*. 63(1); 37–43.
- Bouhlali EdT, Alem C, Ennassir J, Benlyas M, Mbark A.N, Zegzouti Y.F. (2017). Phytochemical compositions and antioxidant capacity of three date (*Phoenix dactylifera* L.) seeds varieties grown in the South East Morocco. *J Saudi Soc Agric Sci.* 6 (4); 350-357. <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2015.11.002>.
- Boukouada M, Ghiaba Z, Gourine N, Bombarda I, Saidi M, Yousfi M, Chemical composition and antioxidant activity of seed oil of two algerian date palm cultivars (*Phoenix dactylifera* L). *Nat Prod Commun.* 9 (12) (2014) 1777 – 1780. <https://doi.org/10.1177/1934578x1400901230>.
- Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C. (1995). Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. *LWT - Food Science and Technology* 28(1): 25–30.
- Brennan L, Owende P. (2010). Biofuels from Microalgae-A Review of Technologies for Production, Processing, and Extractions of Biofuels and Co-Products. *Renewable and Sustainable*

Energy Reviews. 14(2): 557–77.

- Bridle P, Timberlake CF. (1977). Anthocyanins as natural food colours—selected aspects. *Food Chemistry*. 58 (1–2): 103-109.
- Brighente IMC, Dias M, Verdi LG, Pizzolatti M.G. Antioxidant Activity and Total Phenolic Content of Some Brazilian Species. *Pharm. Biol.* (2007); 45(2): 156-161.
- Brouillard R. (1986). The flavonoids Advances. In: research since 1993. Harborne J B, Chapman and Hall, London. 525-538 pp.
- Bruneton, J. (1999). *Pharmacognosie : phytochimie, plantes médicinales* (3e éd.). Paris, France : Tecet Doc.
- Bryant, MP, Campbell LL, Reddy CA, Crabill MR. (1977). Growth of *Desulfovibrio* in Lactate or Ethanol Media Low in Sulfate in Association with H₂-Utilizing Methanogenic Bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*. 33(5): 1162.
- Calabrò PS, Fòlino A, Tamburino V, Zappia G, Zema DA, (2018). Increasing the tolerance to polyphenols of the anaerobic digestion of olive wastewater through microbial adaptation. *Biosyst. Eng.* 172, 19–28 <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2018.05.010>.
- Caleja C, Barros L, Antonio AL, Oliveira MBPP, Ferreira ICFR. (2017). A Comparative Study between Natural and Synthetic Antioxidants: Evaluation of Their Performance after Incorporation into Biscuits. *Food Chem.* 216; 342–46. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.08.075>.
- Călinoiu LF, Vodnar DC. (2020). Thermal Processing for the Release of Phenolic Compounds from Wheat and Oat Bran. *Biomolecules* 10(1): 21. <https://doi.org/10.3390/biom10010021>.
- Calli B, Mertoglu B, Inanc B, Yenigun O. (2005). Effects of High Free Ammonia Concentrations on the Performances of Anaerobic Bioreactors. *Process Biochemistry* 40(3–4): 1285–92.
- Campoy S, Adrio JL. (2017). Antifungals. *Biochemical pharmacology* 133: 86–96.
- Cao YLH, Weijing W. (2016). Dietary Total Fat and Fatty Acids Intake, Serum Fatty Acids and Risk of Breast Cancer: A Meta-Analysis of Prospective Cohort Studies. *International Journal of Cancer* 138(8): 1894–1904.
- Carvalho RS, Carollo CA, de Magalhães JC, Palumbo JMC, Boaretto AG, Nunes e Sá IC, Ferraz AC, Lima WG, de Siqueira JM, Ferreira JMS. (2018). Antibacterial and Antifungal Activities of Phenolic Compound-Enriched Ethyl Acetate Fraction from *Cochlospermum Regium* (Mart. Et. Schr.) Pilger Roots: Mechanisms of Action and Synergism with Tannin and Gallic Acid. *South*

African Journal of Botany 114: 181–87.

- Chandra R, Vijay VK, Subbarao PMV, Khura TK, (2012). Production of methane from anaerobic digestion of jatropha and pongamia oil cakes. *Appl. Energy*. 93 ; 148 – 159. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.10.049>.
- Chao CCT, Robert RK. (2007). The Date Palm (*Phoenix Dactylifera* L.): Overview of Biology, Uses, and Cultivation. *HortScience* 42(5): 1077–82.
- Chen AY, Chen YC. (2013). A Review of the Dietary Flavonoid, Kaempferol on Human Health and Cancer Chemoprevention. *Food chemistry* 138(4): 2099.
- Chen Y, Cheng JJ, Creamer KS. (2008). Inhibition of Anaerobic Digestion Process: A Review. *Bioresource Technology*. 99(10): 4044–64.
- Chinnam N, Dadi PK, Sabri SA, Ahmad M, Kabir MA, Ahmad Z. (2010). Dietary Bioflavonoids Inhibit Escherichia Coli ATP Synthase in a Differential Manner. *International journal of biological macromolecules* 46(5): 478–86.
- Concepción R, Brenes M, García P, Garrido A. (2002). Hydroxytyrosol 4-β-d-Glucoside, an Important Phenolic Compound in Olive Fruits and Derived Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50(13): 3835–39.
- Cushnie TPT, Lamb AJ. (2005). Antimicrobial Activity of Flavonoids. *International Journal of Antimicrobial Agents* 26(5): 343–56.
- Cushnie TPT, Lamb AJ. (2005). Antimicrobial Activity of Flavonoids.”*International Journal of Antimicrobial Agents* 26(5): 343–56.
- Cuvelier, ME, Maillard MN. (2012). Stabilité Des Huiles Alimentaires Au Cours de Leur Stockage. *OCL - Oleagineux Corps Gras Lipides*. 19(2): 125–32.
- Daglia M. (2012). Polyphenols as Antimicrobial Agents. *Current Opinion in Biotechnology* 23(2): 174–81.
- Dapkevicius A, VR Van Beek, T. A., Linssen J. P. H. (1998). Antioxidant activity of extracts obtained by different isolation procedures from some aromatic herbs grown in Lithuania. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 77; 140-146.
- De la Rosa LA., Moreno-Escamilla JO, Rodrigo-García J, Alvarez-Parrilla E. (2018). Phenolic Compounds. *Postharvest Physiology and Biochemistry of Fruits and Vegetables*: 253–71pp.
- DeMason DA., Sexton R, Gorman M, Reid JSG. (1985). Structure and Biochemistry of Endosperm Breakdown in Date Palm (*Phoenix Dactylifera* L.) Seeds. *Protoplasma*, 126; 3 126(3): 159–67.

- Dimo K, Sobh M, Aouane M, Aboussaleh Y, Hammoumi A, Elhaloui N. (2014). Assessment of different varieties of date palms in Morocco and drives. *Biotechnol. Indian. J.* 10 (24): 15634-15640.
- Djaoudene O, López V, Cásedas G. (2019). *Phoenix Dactylifera* L. Seeds: A by-Product as a Source of Bioactive Compounds with Antioxidant and Enzyme Inhibitory Properties. *Food. Funct.* 10(8): 4953-4965.
- Djerbi M. (1991). Biotechnologie du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) : voies de propagation des clones résistants au bayoud et de haute qualité dattier, Options Méditerranéennes-série séminaires-N° 14. pp 31-38.
- Dorman HJD, Deans SG. (2000). Antimicrobial Agents from Plants: Antibacterial Activity of Plant Volatile Oils. *Journal of applied microbiology.* 88(2): 308–16.
- DuBois M, Gilles KA, Hamilton JK, Rebers PA, Smith F. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Anal. Chem.* 28(3); 350–356. <https://doi.org/10.1021/ac60111a017>.
- Dunn BK., Ellen R, Anderson DE, Greenwald P. (2016). Testing the Ability of Selenium and Vitamin E to Prevent Prostate Cancer in a Large Randomized Phase III Clinical Trial: The Selenium and Vitamin E Cancer Prevention Trial. *Molecular Basis of Nutrition and Aging: A Volume in the Molecular Nutrition Series: 567–82 pp.*
- Echeverría J, Opazo J, Mendoza L, Urzúa A, Wilkens M. (2017). Structure-Activity and Lipophilicity Relationships of Selected Antibacterial Natural Flavones and Flavanones of Chilean Flora. *Molecules.* 22(4):608. <https://doi.org/10.3390/molecules22040608>.
- Eckenfelder J. W. (2000). *Industrial Water-Pollution Control.* Boston Burr Ridge: McGraw-Hill Higher Education. 394-411.
- El Gnaoui Y, Sounni F, Bakraoui M, Karouach F, Benlemlih M, Barz M, El Bari H, (2020). Anaerobic co-digestion assessment of olive mill wastewater and food waste: Effect of mixture ratio on methane production and process stability. *J. Environ. Chem. Eng.* 8(4), 103874. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103874>.
- Elhoumaizi, MA, Mohamed S, Abdella O, Christian C. (2002). Phenotypic Diversity of Date-Palm Cultivars (*Phoenix Dactylifera* L.) from Morocco. *Genet. Resour. Crop Evol.* 49(5): 483–90.
- Elisha IL, Botha FS, McGaw LJ, Eloff JN. (2017). The Antibacterial Activity of Extracts of Nine Plant Species with Good Activity against *Escherichia Coli* against Five Other Bacteria and Cytotoxicity of Extracts. *BMC complementary and alternative medicine* 17(1): 133.

- El-Mergawi R, Al-Humaid A, El-Rayes D. (2016). Phenolic Profiles and Antioxidant Activity in Seeds of Ten Date Cultivars from Saudi Arabia. *J. Food. Agric. Environ.* 14: 38-43.
- Eloutassi N, Louaste B, Boudine L, Remmal A. (2014). Valorisation de La Biomasse Lignocellulosique Pour La Production de Bioéthanol de Deuxième Génération. *Revue des Energies Renouvelables* 17: 600–609.
- Espiard, E. (2002). Introduction à la transformation industrielle des fruits. Ed. Tech et Doc-Lavoisier, 360 p.
- Favier A. (2003). Le Stress Oxydant: Intérêt Conceptuel et Expérimental Dans La Compréhension Des Mécanismes Des Maladies et Potentiel Thérapeutique. *Actualite Chimique* (11–12): 108–15.
- Fraga CG, Galleano M, Verstraeten SV, Oteiza PI. (2010). Basic Biochemical Mechanisms behind the Health Benefits of Polyphenols. *Molecular Aspects of Medicine* 31(6): 435–45.
- Frankel EN, Meyer AS (2000). The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *Journal of the Science of Food and Agriculture.* 80(13):1925 – 1941.
- Fravel D, Olivain C, Alabouvette C. (2003). *Fusarium Oxysporum* and Its Biocontrol. *New Phytologist.* 157(3): 493–502.
- Fujikawa H, Kai A, Morozumi S. (2004). A New Logistic Model for Escherichia Coli Growth at Constant and Dynamic Temperatures.” *Food Microbiology* 21(5): 501–9.
- Gadkariem, Elrasheed Ahmed et al. 2012. Physico-Chemical Characteristics of Date Seed Oil Grown in Sudan. *American Journal of Applied Sciences* 9(7): 993–99.
- Gan RY, Chan CL, Yang QQ, Li HB, Zhang D, Ge YY, Gunaratne A, Ge J, Gan HC, You R. (2018). Bioactive Compounds and Beneficial Functions of Sprouted Grains. *Sprouted Grains: Nutritional Value, Production, and Applications.* 191–246 pp. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811525-1.00009-9>.
- Garriga M, Almaraz M, Marchiaro A. (2017). Determination of Reducing Sugars in Extracts of *Undaria Pinnatifida* (Harvey) Algae by UV-Visible Spectrophotometry (DNS Method).
- Geller DP, John WG. (2000). Rheology of Vegetable Oil Analogs and Triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists' Society.* 77(2); 111–14.
- Genskowsky E, Puente LA, Pérez-Álvarez JA, Fernandez-Lopez J, Muñoz LA, Viuda-Martos M. (2015). Assessment of antibacterial and antioxidant properties of chitosan edible films incorporated with maqui berry (*Aristotelia chilensis*). *LWT - Food Sci Technol.* 64(2): 1057-1062. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2015.07.026>.

- Gérard C, Marguerite R. (2017). Extraction De Polysaccharides Parietaux Des Noyaux De Dattes , Variete Ghars. *Polysac.* 98–113.
- Gerardi MH. (2003). The Microbiology of Anaerobic Digesters *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Gharby S, Harhar H, Guillaume D, Haddad A, Matthäus B, Charrouf Z. (2011). Oxidative Stability of Edible Argan Oil: A Two-Year Study. *LWT - Food Science and Technology.* 44(1): 1–8.
- Girgis BS, El-Hendawy ANA. (2002). Porosity Development in Activated Carbons Obtained from Date Pits under Chemical Activation with Phosphoric Acid. *MICROPOR MESOPOR MAT.* 52(2); 105-117. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00481-4](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00481-4).
- Gordon MH. 2004. Factors Affecting Lipid Oxidation. *Understanding and Measuring the Shelf-Life of Food.* 128–41.
- Gourdon, R. (2002). Aide à la definition des déchets dits biodegradables, fermentescibles, mehanisables, compostables. RECORD.
- Griffin SG, Wyllie SG, Markham JL. (2005). Antimicrobially Active Terpenes Cause K⁺ Leakage in E. Coli Cells. *Journal of Essential Oil Research* 17(6): 686–90.
- Gros-Balthazard M, Newton C, Ivorra S, Tengberg M, Pintaud JC, Terra JF. (2013). Origines et Domestication Du Palmier Dattier (*Phoenix Dactylifera* L.) Origins and Domestication of Date Palm (*Phoenix Dactylifera* L.). The State of the Art and the Study Perspectives.” *Revue d’ethnoécologie* (4): 0–15. <https://doi.org/10.4000/ethnoecologie.1524>.
- Guignard JL. (1996). Abrégé de biochimie végétale. Ed. Masson. Paris. 160 p.
- Gutteridge JMC., and Halliwell B. (1993). Free Radicals in Disease Processes: A Compilation of Cause and Consequence. *Free radical research communications* 19(3): 141–58.
- Habib HM, Ibrahim WH. (2009). Nutritional quality evaluation of eighteen date pit varieties. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 60 (1); 99-111, <https://doi.org/10.1080/09637480802314639>.
- Habib HM, Kamal H, Ibrahim WH, Dhaheri ASA. (2013). Carotenoids, fat soluble vitamins and fatty acid profiles of 18 varieties of date seed oil. *Ind Crops Prod.* 42(1) 567–572. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2012.06.039>.
- Hadrami I, Hadrimi A. (2009). Breeding Date Palm. *Breeding Plantation Tree Crops: Tropical Species:* 191–216.
- Hailu KH. (2018a). Determination of Proximate Composition and Bioactive Compounds of the Abyssinian Purple Wheat. *Cogent Food & Agriculture.* 4(1). <https://doi.org/10.1080/23311932.2017.1421415>.
- Halliwell B, Gutteridge JMC. (2015). Free radicals in biology and medicine, Oxford, UK.pp

77.

- Hamada JS, Hashim IB, Sharif FA. (2002). Preliminary analysis and potential uses of date pits in foods. *Food Chemistry*. 76(2); 135–137. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00253-9](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00253-9).
- Hamza H, Elfalleh W, Nagaz K. (2021). Date Palm Seed Oil (*Phoenix Dactylifera* L.) Green Extraction: Physicochemical Properties, Antioxidant Activities, and Phenolic and Fatty Acid Profiles. *Journal of Food Quality* 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/2394220>.
- Hansen, KH, Angelidaki I, Ahring BK. (1998). ANAEROBIC DIGESTION OF SWINE MANURE: INHIBITION BY AMMONIA. *Water Research* 32(1): 5–12.
- Haraguchi H, Tanimoto K, Tamura Y, Mizutani K, Kinoshita T. (1998). Mode of Antibacterial Action of Retrochalcones from *Glycyrrhiza Inflata*. *Phytochemistry* 48(1): 125–29.
- Harmsen P, Huijgen W, Bermudez L, Bakker R. (2010). *Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass*.
- Harper SR, Pohland FG. (1986). Recent Developments in Hydrogen Management during Anaerobic Biological Wastewater Treatment.” *Biotechnology and bioengineering* 28(4): 585–602.
- Hasnaoui A, Elhoumaizi A, Hakkou A, Sindic M. 2011. Physico-Chemical Characterization, Classification and Quality Evaluation of Date Palm Fruits of Some Moroccan Cultivars. *J. Sci. Res.* 3 (1), 139–149. <http://dx.doi.org/10.3329/jsr.v3i1.6062>.
- Hawkes FR, Guwy AJ, Hawkes DL, Rozzi AG. (1994). On-line monitoring of anaerobic digestion: Application of a device for continuous measurement of bicarbonate alkalinity. *Water Sci. Technol.* 30 (12), 1–10. <https://doi.org/10.2166/wst.1994.0571>.
- Hee DB, McAllister TA, Yanke J, Cheng KJ, Muir AD. (1993). Effects of Condensed Tannins on Endoglucanase Activity and Filter Paper Digestion by *Fibrobacter Succinogenes* S85. *Applied and Environmental Microbiology* 59(7): 2132.
- Herch W, Kallel H, Boukhchina S. (2014). Physicochemical properties and antioxidant activity of Tunisian date palm (*Phoenix dactylifera* L.) oil as affected by different extraction methods. *Food Sci Technol.* 34(3) 464–470. <https://doi.org/10.1590/1678-457x.6360>.
- Hernandez EM.(2015).Specialty Oils: Functional and Nutraceutical Properties. Functional and Nutraceutical Properties. In: *Functional Dietary Lipids: Food Formulation, Consumer Issues and Innovation for Health*. 69-101. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-247-1.00004-1>.
- Hertel S, Navarro P, Deegener S. (2015a). Biogas and nutrients from blackwater, lawn cuttings and grease trap residues—experiments for Hamburg’s Jenfelder Au district. *Energ Sustain Soc* 5 (29). <https://doi.org/10.1186/s13705-015-0057-5>.
- Hilkih AI, Ayotamuno MJ, Eze CL, Ogaji SOT, Probert SD. (2008). Designs of Anaerobic

Digesters for Producing Biogas from Municipal Solid-Waste. *Applied Energy* 85(6): 430–38.

- Holm-Nielsen JB, Al-Seadi T, Oleskowicz-Popiel P. (2009). The Future of Anaerobic Digestion and Biogas Utilization. *Bioresource Technology*. 100(22): 5478–84.
- Hossain MZ, Waly MI, Singh V, Sequeira V, Rahman M S. (2014). Chemical Composition of Date-Pits and Its Potential for Developing Value-Added Product - A Review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*. 64(4); <https://doi.org/10.2478/pjfns-2013-0018>.
- Huang D, Boxin OU, Prior RL. (2005). The Chemistry behind Antioxidant Capacity Assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53(6): 1841–56.
- Ignat IIV, Popa VI. (2011). A Critical Review of Methods for Characterisation of Polyphenolic Compounds in Fruits and Vegetables. *Food Chemistry* 126(4): 1821–35.
- Iiyama K, Lam TBT, Stone BA. (1990). Phenolic acid bridges between polysaccharides and lignin in wheat internodes. *Phytochemistry* 29: 733-737.
- Ikigai H, Nakae T, Hara Y, Shimamura T. (1993). Bactericidal Catechins Damage the Lipid Bilayer. *Biochimica et biophysica acta* 1147(1): 132–36.
- Jacques PF, Halpner AD, Blumberg JB. (1995). Influence of Combined Antioxidant Nutrient Intakes on Their Plasma Concentrations in an Elderly Population. *The American Journal of Clinical Nutrition* 62(6): 1228–33.
- Jetten MSM, Wagner M, Fuerst J, van Loosdrecht M, Kuenen G, Strous M. (2001). Microbiology and Application of the Anaerobic Ammonium Oxidation (‘Anammox’) Process. *Current Opinion in Biotechnology* 12(3): 283–88.
- Joardder MUH, Uddin MS, Islam MN. (2012). The Utilization of Waste Date Seed as Bio-Oil and Activated Carbon by Pyrolysis Process. *Advances in Mechanical Engineering*. January 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/316806>.
- Kadri H, Djilani SE, Djilani A. (2013). Phytochemical Constituents, Antioxidant Activity, Total Phenolic and Flavonoid Contents of *Arisarum Vulgare* Seeds. *Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria*. 12(2), 169-173.
- Kasote, DM, Hegde MV, Deshmukh KK. (2011). Antioxidant Activity of Phenolic Components from N-Butanol Fraction (PC-BF) of Defatted Flaxseed Meal. *American Journal of Food Technology*. 6 (7): 604-612.
- Kato CG, Gonçalves GA, Peralta RA, Seixas FAV, de Sá-Nakanishi AB, Bracht L, Comar, A Bracht JF, Peralta RM. (2017). Inhibition of α -Amylases by Condensed and Hydrolysable Tannins: Focus on Kinetics and Hypoglycemic Actions. *Enzyme Res*. <https://doi.org/10.1155/2017/5724902>.

- Khoo HE, Azlan A, Tang ST, Lim SM. (2017). Anthocyanidins and Anthocyanins: Colored Pigments as Food, Pharmaceutical Ingredients, and the Potential Health Benefits. *Food & Nutrition Research*. 61(1): 1361779.
- Kiokias S, Gordon MH. (2004). Antioxidant Properties of Carotenoids *in Vitro* and *in Vivo*. *Food Reviews International*. 99-121pp. <https://doi.org/10.1081/FRI-120037155>.
- Koes RE, Quattrocchio F. (1994). The flavonoid biosynthetic pathway in plants: Function and evolution. *BioEssays*. 16:123–132. <https://doi.org/10.1002/bies.950160209>.
- Kordylewski W, Sawicka D, Falkowski T. (2013). Laboratory tests on the efficiency of carbon dioxide capture from gases in NaOH solutions. *Journal of Ecological Engineering* 14(2): 54–62.
- Korkina LG., Afanas'Ev IB. (1996). Antioxidant and Chelating Properties of Flavonoids. *Advances in Pharmacology* 38(C): 151–63.
- Kuppusamy UR, Dharmani M, Kanthimathi MS, Indran M. (2005). Antioxidant Enzyme Activities of Human Peripheral Blood Mononuclear Cells Exposed to Trace Elements. *Biological trace element research* 106(1): 29–39.
- Laghouiter OK, Benalia M, Gourine N, Djeridane A, Bombarda I, Yousfi M. (2018) . Chemical characterization and in vitro antioxidant capacity of nine Algerian date palm cultivars (*Phoenix dactylifera* L.) seed oil. *Mediterr J Nutr Metab*. 11 (2) 103-117, <https://doi.org/10.3233/MNM-17185>.
- Laguerre M, López-Giraldo LJ, Lecomte J, Pina M, Villeneuve P. (2007). Outils d'Évaluation *in Vitro* de La Capacité Antioxydante. *OCL Oleagineux Corps Gras Lipides*. (14)5; 278-292.
- Lahboubi N, Kerrou O, Karouach F, Bakraoui M, Schüch A, Schmedemann K, Stinner W, El Bari H, Essamri A. (2020). Methane production from mesophilic fed-batch anaerobic digestion of empty fruit bunch of palm tree. *Biomass Convers. Biorefin*. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00864-1>.
- Lecerf JM. (2011). Les Huiles Végétales: Particularités et Utilités. *Medecine des Maladies Metaboliques*. 5(3); 257–62. [http://dx.doi.org/10.1016/S1957-2557\(11\)70237-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1957-2557(11)70237-1).
- Lee JY, Cho PY, Kim TY, Kang SY, Song KY, Hong SJ. (2002). Hemolytic Activity and Developmental Expression of Pore-Forming Peptide, Clonorin. *Biochemical and biophysical research communications* 296(5): 1238–44.
- Li Y, Park SY, Zhu J. (2011). Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15 (1), 821–826.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.042>.

➤ Liang, T, Liao S. (1992). Inhibition of Steroid 5 α -Reductase by Specific Aliphatic Unsaturated Fatty Acids. *Biochemical Journal*. 285 (2): 557–562. <https://doi.org/10.1042/bj2850557>.

➤ Liew LN, Shi J, Li Y. (2012). Methane Production from Solid-State Anaerobic Digestion of Lignocellulosic Biomass. *Biomass and Bioenergy* 46: 125–32.

➤ Liew LN, Shi J, Li Y. (2012). Methane Production from Solid-State Anaerobic Digestion of Lignocellulosic Biomass. *Biomass and Bioenergy* 46: 125–32.

➤ Lin D, Xiao M, Zhao J, Li Z, Xing B, Li X, Kong M, Li L, Zhang Q, Liu Y, Chen H, Qin W, Wu H, Chen S. (2016). An Overview of Plant Phenolic Compounds and Their Importance in Human Nutrition and Management of Type 2 Diabetes. *Molecules (Basel, Switzerland)*. 21(10):1374. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules21101374>.

➤ Liu X, Bayard R, Benbelkacem H, Buffière P, Gourdon R, (2015). Evaluation of the correlations between biodegradability of lignocellulosic feedstocks in anaerobic digestion process and their biochemical characteristics. *Biomass and Bioenergy*. 81 : 534–543. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2015.06.021>.

➤ Lokshina Lya, Vavilin VA. (1999). Kinetic Analysis of the Key Stages of Low Temperature Methanogenesis. *Ecological Modelling* 117(2–3): 285–303.

➤ Louerrad Y, Meriem RH, Harche K. (2016). Etude de La Peroxydation Lipidique Chez Une Plante Médicinale Haloxylon Scoparium POMEL. *Journal of Bioresources Valorization* 01(1): 28–33.

➤ Luna-Guevara Ma, Luna-Guevara L, Hernández-Carranza JJ, Ruíz-Espinosa P, Ochoa-Velasco H, Enrique C. (2018). Phenolic Compounds: A Good Choice Against Chronic Degenerative Diseases. *Studies in Natural Products Chemistry*. 59 ; 79–108.

➤ Macheix, J.J., Fleuriet, A & Jay-Allemand, C. (2005). Les composés phénoliques des végétaux : un exemple de métabolites secondaires d'importance économique. Lausanne, Suisse. Presses polytechniques et universitaires romandes.

➤ Mahmoud NJAH. (2002). Anaerobic Pre-Treatment of Sewage under Low Temperature (15°C) Conditions in an Integrated UASB-Digester System.

➤ Manach C, Scalbert A, Morand C, Rémésy C, Jiménez L. (2004). Polyphenols: Food Sources and Bioavailability. *The American Journal of Clinical Nutrition* 79(5): 727–47.

➤ Manandhar S, Luitel S, Dahal RD. (2019). *In Vitro* Antimicrobial Activity of Some

Medicinal Plants against Human Pathogenic Bacteria. *Journal of Tropical Medicine*. 2019: 1-5. <https://doi.org/10.1155/2019/1895340>.

- Mao C, Feng Y, Wang X, Ren G. (2015). Review on Research Achievements of Biogas from Anaerobic Digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45: 540–55.
- Marc F, Davin A, Deglène-Benbrahim L, Ferrand C, Baccaunaud M, Fritsch P. (2020). Studies of Several Analytical Methods for Antioxidant Potential Evaluation in Food. 20(4):458-463. <http://dx.doi.org/10.1051/medsci/2004204458>.
- Martínez-Gutiérrez, Emir. (2018). Biogas Production from Different Lignocellulosic Biomass Sources: Advances and Perspectives.” *Biotech* 8(5):233. <http://dx.doi.org/10.1007/s13205-018-1257-4>.
- MATA-ALVAREZ J. (2002). Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes. IWA Publishing.
- May CY. Palm Oil Carotenoids. *Food Nutr Bull*. 15 (2) (1994) 1-8. <https://doi.org/10.1177/156482659401500212>.
- Michel-Dansac F, Annie C. (2013). L’iconographie et Le Symbolisme Du Palmier Dattier Dans l’Antiquité (Proche-Orient, Égypte, Méditerranée Orientale). *Revue éthnoécologie*. <https://doi.org/10.4000/ethnoecologie.1275>.
- Miller NJ, Sampson J, Candeias LP, Bramley PM, Rice-Evans CA. (1996). Antioxidant activities of carotenes and xanthophylls. 384 (3);240-242. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(96\)00323-7](https://doi.org/10.1016/0014-5793(96)00323-7).
- Miller NJ., Rice-Evans CA. (1997). The Relative Contributions of Ascorbic Acid and Phenolic Antioxidants to the Total Antioxidant Activity of Orange and Apple Fruit Juices and Blackcurrant Drink. *Food Chemistry* 60(3): 331–37.
- Minguez-Mosquera MI, Rejano-Navarro L, Gandul-Rojas B, Higinio A., Gomez S, Garrido-Fernandez J. (1991). Color-pigment correlation in virgin olive oil. *J Am Oil Chem' Soc*. 68 (5) 332-336, <https://doi.org/10.1007/BF02657688>.
- Mishra S, Chattopadhyay A, Naaz S, Ghosh AK, Das AR, Bandyopadhyay D. (2019). Oleic Acid Ameliorates Adrenaline Induced Dysfunction of Rat Heart Mitochondria by Binding with Adrenaline: An Isothermal Titration Calorimetry Study. *Life style*. 218; 96-111. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2018.12.035>.
- Mota VT, Santos FS, Araújo TA, Amaral MCS. (2015). Evaluation of Titration Methods for Volatile Fatty Acids Measurement: Effect of the Bicarbonate Interference and Feasibility for the Monitoring of Anaerobic Reactors. *Water Practice and Technology* 10(3): 486–95.
- Moure A, Cruz JM, Franco D, Domínguez JM, Sineiro J, Domínguez H, Núñez MJ, Parajó

JC. (2000). Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*.72(2). 145-171, [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00223-5](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00223-5).

- Munier P. (1953). Sur l'origine Du Palmier-Dattier. *Fruits* 8(2): 47–52.
- Munier P. (1973). Le palmier-dattier, Paris, G.P. Maisonneuve et Larose, Coll. Techniques Agricoles et Productions Tropicales n XXIV, 221 pp.
- Munier, P. (1981). Origine de la culture du palmier-dattier et sa propagation en Afrique : notes historiques sur les principales palmeraies africaines. *Fruits*. 36(7–8), 437–450.
- Mussatto Si, Teixeira Ja. (2010). Lignocellulose as Raw Material in Fermentation Processes. *applied Microbiology an Microbial Biotechnology*. 2: 897–907.
- Naïtali M, et Dubois-Brissonnet F. (2017). Développement des microorganismes pathogènes dans les aliments. In M. Naïtali, L. Guillier, & F. Dubois-Brissonnet (Eds.), Risques microbiologiques alimentaires (Tec&Doc, pp. 37–86). Paris, France: Lavoisier
- Nehdi I, Omri S, Khalil MI, Al-Resayes SI. (2010). Characteristics and Chemical Composition of Date Palm (*Phoenix Canariensis*) Seeds and Seed Oil. *Ind Crops Prod*. (253); 119943. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.05.016>.
- Nurliyana MY, H'ng PS, Rasmina H, Umi Kalsom MS, Chin KL, Lee SH, Lum WC, Khoo GD. (2015). Effect of C/N Ratio in Methane Productivity and Biodegradability during Facultative Co-Digestion of Palm Oil Mill Effluent and Empty Fruit Bunch. *Industrial Crops and Products* 76: 409–15. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.04.047>.
- Nyam K.L., Tan C.P., Lai O.M., Long K., Che Man Y.B. (2009). Physicochemical properties and bioactive compounds of selected seed oils. *LWT - Food Sci Technol*. 42 (8) : 1396-1403, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2009.03.006>.
- O'Flaherty V, Mahony T, O'Kennedy R, Colleran E. (1998). Effect of PH on Growth Kinetics and Sulphide Toxicity Thresholds of a Range of Methanogenic, Syntrophic and Sulphate-Reducing Bacteria. *Process Biochemistry* 33(5): 555–69.
- Oomah BD, Ladet S, Godfrey DV, Liang J, Girard B.(2000). Characteristics of Raspberry (*Rubus Idaeus* L.) Seed Oil. *Food Chemistry* 69(2): 187–93. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(99\)00260-5](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(99)00260-5).
- Osman AM, Wong KKY, Hill SJ, Fernyhough A. (2006). Isolation and the Characterization of the Degradation Products of the Mediator ABTS-Derived Radicals Formed upon Reaction with Polyphenols. *Biochemical and biophysical research communications* 340(2): 597–603.
- Ostrem K. (2004). Greening Waste: Anaerobic digestion for treating the organic fraction of municipal solid wastes. Mémoire de maîtrise, Columbia University, New York.
- Ou B, Huang D, Hampsch-Woodill M, Flanagan JA, Deemer EK. (2002). Analysis of

Antioxidant Activities of Common Vegetables Employing Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC) and Ferric Reducing Antioxidant Power (FRAP) Assays: A Comparative Study. *Journal of agricultural and food chemistry* 50(11): 3122–28.

- Padmanabhan P, Cheema A, Paliyath G. (2015). Solanaceous Fruits Including Tomato, Eggplant, and Peppers. *Encyclopedia of Food and Health*: 24–32pp.
- Panche AN, Diwan AD, Chandra SR. 2016. Flavonoids: An Overview. *Journal of nutritional science*. 5. <https://doi.org/10.1017/jns.2016.41>.
- Pandey KB, Rizvi SI. (2009). Plant Polyphenols as Dietary Antioxidants in Human Health and Disease. *Oxi. Med. Cell. Long*. 2(5): 270–78.
- Pardo MAH. (2012). Hydrogen Production from Anaerobic Co-Digestion of Coffee Mucilage and Swine Manure.
- Park J, Park S, Kim M. (2014). Anaerobic Degradation of Amino Acids Generated from the Hydrolysis of Sewage Sludge. 35(9-12): 1133-9. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.863951>.
- Peng C, Zhang G, Yue J, Xu G. (2014). Pyrolysis of Lignin for Phenols with Alkaline Additive. *Fuel Processing Technology* 124: 212–221. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.025>
- Peyron G. (2000). Cultiver le palmier-dattier. Ed. Gridao. Montpellier. 11-67 pp.
- Philippe FX, Remience V, Dourmad JY, Cabaraux JF, Vandenneede M, Nicks B. (2008). Les Fibres Dans l'alimentation Des Truies Gestantes: Effets Sur La Nutrition, Le Comportement, Les Performances et Les Rejets Dans l'environnement." *Productions Animales* 21(3): 277–90.
- Pincemail J, Defraigne JD. (2004). Les antioxydants un vaste réseau de défenses pour lutter contre les effets toxiques de l'oxygène. Service de Chirurgie Cardio-vasculaire, Pro biox SA. Sart Tilman 4000 Liège, Belgique.
- Pomeranz Y, Meloan CE. (1994). Determination of Moisture. *Food Analysis*: 575–601.
- Ponce AG, Fritz R, Del Valle C, Roura SI. (2003). Antimicrobial Activity of Essential Oils on the Native Microflora of Organic Swiss Chard. *LWT - Food Science and Technology* 36(7): 679–84.
- Radeef W, Shanableh A, Merabtene T. (2016). Impact of Date Palm Seed Size on Biogas Production from Date Seeds/Wastewater Treatment Sludge Mixtures. *I.J.T.E.E.* 13(1): 1–6.
- Rahman MS, Kasapis S, Al-Kharusi NSZ, Al-Marhubi IM, Khan A.J. (2007) Composition Characterisation and Thermal Transition of Date Pits Powders. *J. Food Eng.* 80 (1); 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.04.030>.
- RAHMANI M. (2007). Methodes D'Evaluation De La Stabilite Oxydative. *Les Technologie De Laboratoire* 2: 18–21.

- Ramón A, Laura R, Miguel AA, Francisca G. (1999). Effect of Various Compounds on Virgin Olive Oil Stability Measured by Rancimat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47(10): 4150–55.
- Raposo F, De La Rubia MA., Fernández-Cegrí V, Borja R. (2012). Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16 (1) : 861–877. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.008>
- Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. (1999). Antioxidant Activity Applying an Improved ABTS Radical Cation Decolorization Assay *Free. Radic. Biol. Med.* 26 (10): 1231-1237.
- Rice-Evans CA, Miller NJ, Paganga G. (1997). Antioxidant Properties of Phenolic Compounds. *Trends in Plant Science* 2(4): 152–59.
- Rucker RB., Morris J, Fascetti AJ. (2008). Vitamins. *Clinical Biochemistry of Domestic Animals*: 695–730pp. <https://doi.org/10.1016/B978-012396305-5/50025-7>.
- Ruslan K, Happyniar S, Fidrianny I. (2018). Antioxidant Potential of Two Varieties of *Sesamum Indicum* L. Collected from Indonesia. *Journal of Taibah University Medical Sciences.* 13(3):211-218. <https://doi.org/10.1016/j.jtumed.2018.02.004>.
- Saafi EB, Trigui M, Thabet R, Hammami M, Achour L. Common date palm in Tunisia: Chemical composition of pulp and pits. *Int J Food Sci.* 43 (11); (2008) 2033–2037, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2008.01817.x>.
- Salvador MD, Aranda F, Gómez-Alonso S, Fregapane G. (2001). Cornicabra virgin olive oil: A study of five crop seasons. Composition, quality and oxidative stability. *Food Chem.* 74 (3); 267-274. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00148-0](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00148-0).
- Sanders TH. (2003). GROUND NUT OIL. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*: 2967–74.
- Saranraj P, Behera SS, Ray RC. (2019). Traditional Foods From Tropical Root and Tuber Crops: Innovations and Challenges.” *Innovations in Traditional Foods*: 159–91. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814887-7.00007-1>.
- Savolainen H. (1992). Tannin Content of Tea and Coffee. *Journal of Applied Toxicology*.
- Sawatdeenarunat C, Surendra KC, Takara D, Oechsner H, Khanal SK. (2015). Anaerobic Digestion of Lignocellulosic Biomass: Challenges and Opportunities. *Bioresour. Technol.* 178; 178–86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.103>.
- Sawatdeenarunat C, Surendra KC, Takara D, Oechsner H, Khanal SK. (2015). Anaerobic Digestion of Lignocellulosic Biomass: Challenges and Opportunities. *Bioresource Technology* 178: 178–86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.103>.

- Sedra MH. 2015. Date Palm Status and Perspective in Morocco. Date Palm Genetic Resources and Utilization: Volume 1: Africa and the Americas: 257–323.
- Serrano A, López JAS, Chica AF, Martin M, Karouach F, Mesfioui A, El Bari H. (2014). Mesophilic Anaerobic Co-Digestion of Sewage Sludge and Orange Peel Waste. *Environmental Technology (United Kingdom)* 35(7): 898–906.
- Serrano J, Puupponen-Pimiä R, Dauer A, Aura AM, Saura-Calixto F. (2009). Tannins: Current Knowledge of Food Sources, Intake, Bioavailability and Biological Effects. *Molecular nutrition & food research* 53 Suppl 2(SUPPL. 2): S310–29.
- Siddiqui Z, Horan NJ, Anaman K. (2012). Optimisation of C:N Ratio for Co-Digested Processed Industrial Food Waste and Sewage Sludge Using the BMP. Test. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 9(1): 1-9.
- Siger A, Nogala-Kalucka M, Lampart-Szczapa E. (2008). The content and antioxidant activity of phenolic compounds in cold-pressed plant oils. *J Food Lipids*. 15 (2): 137-149, <https://doi.org/10.1111/j.1745-4522.2007.00107.x>.
- Simonetti G, Brasili E, Pasqua G. (2020). Antifungal Activity of Phenolic and Polyphenolic Compounds from Different Matrices of Vitis Vinifera L. against Human Pathogens. *Molecules* 25(16).
- Singleton VL, JA Rossi. (1965). Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture* 16(3).
- Sjöström E. (1993) Wood Chemistry: Fundamentals and Applications, 2nd ed., Academic Press.
- Smith AH, Zoetendal E, Mackie RI. (2005). Bacterial Mechanisms to Overcome Inhibitory Effects of Dietary Tannins. *Microbial ecology*. 50(2): 197–205.
- Soetan KO, Olaiya CO, Oyewole OE. (2010). The importance of mineral elements for humans , domestic animals and plants : A review. *African Journal of Food Science*. 4(5); 200- 222. <https://doi.org/10.5897/AJFS.9000287>.
- Stahl W, Sies H. (2012). β-Carotene and Other Carotenoids in Protection from Sunlight. *The American journal of clinical nutrition*. 96(5):1179S-84S. <https://doi.org/10.3945/ajcn.112.034819>.
- Stams AJM, de Bok FAM, Plugge CM, van Eekert MHA, Dolfing J, Schraa G. (2006). Exocellular Electron Transfer in Anaerobic Microbial Communities. *Environmental microbiology* 8(3): 371–82.
- Strøm-Andersen, Nhat. 2020. Innovation and By-Product Valorization: A Comparative Analysis of the Absorptive Capacity of Food Processing Firms. *J. Clean. Prod.* 253(1): 119943.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119943>.

- Sun Y, Cheng J. (2002). Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: A Review.” *Bioresource Technology* 83(1): 1–11.
- Sundar RDV, Segaran G, Shankar S, Settu S, Ravi L. . (2017). Bioactivity of *Phoenix Dactylifera* Seed and Its Phytochemical Analysis. *Int J Green Pharm* 11(2); 6.
- Sung S, Liu T. (2003). Ammonia Inhibition on Thermophilic Anaerobic Digestion. *Chemosphere* 53(1): 43–52.
- Szweczyk KW, Bukowski J. (2008). Modelling of a Batch Anaerobic Digestion. *Polish Journal of Chemical Technology*. 10(1): 45–48.
- Taherzadeh MJ, Karimi K. (2008). Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*. 9(9): 1621–51.
- Teixeira RSS, da Silva AS’A, Ferreira-Leitão VS, da Silva Bon EP. (2012). Amino acids interference on the quantification of reducing sugars by the 3,5-dinitrosalicylic acid assay mislead carbohydrase activity measurements. *Carbohydrate Research*. 363; 33-37. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2012.09.024>.
- Tengberg M. (2012). Beginnings and Early History of Date Palm Garden Cultivation in the Middle East. *J. Arid Environ*. 86; 139–47.
- Tian Y, Yang K, Zheng L, Han X, Xu Y, Li Y, Li S, Xu X, Zhang H, Zhao L. . (2019). Modelling Biogas Production Kinetics of Various Heavy Metals Exposed Anaerobic Fermentation Process Using Sigmoidal Growth Functions. *Waste and Biomass Valorization* 2019 11:9 11(9): 4837–48.
- Tong X, Smith LH, McCarty PL. (1990). Methane Fermentation of Selected Lignocellulosic Materials. *Biomass*. 21(4): 239–55.
- Trumbo P, Schlicker S, Yates AA, Poos M. (2002). Dietary Reference Intakes for Energy, Carbohydrate, Fiber, Fat, Fatty Acids, Cholesterol, Protein and Amino Acids. *Journal of the American Dietetic Association*. 102(11): 1621–30.
- Tuberoso CIG, Kowalczyk A, Sarritzu E, Cabras P.(2007). Determination of antioxidant compounds and antioxidant activity in commercial oilseeds for food use. *Food Chem*. 103 (4): 1494-1501, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.08.014>.
- Ultee AMHJB, Moezelaar R. (2002). The Phenolic Hydroxyl Group of Carvacrol Is Essential for Action against the Food-Borne Pathogen *Bacillus Cereus*. *Applied and Environmental Microbiology*. 68(4): 1561.

- Usmani MA, Khan I, Haque A, Bhat AH, Mondal D, Gazal U. (2017). Biomass-Based Composites from Different Sources: Properties, Characterization, and Transforming Biomass with Ionic Liquids. *Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials: Processing, Properties and Applications*: 45–76pp. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100959-8.00004-4>.
- Van Lier JB, Rebac S, Lettinga G. (1997). High-Rate Anaerobic Wastewater Treatment under Psychrophilic and Thermophilic Conditions. *Water Science and Technology*. 35(10): 199–206.
- Vermerris, W, Nicholson, R. (2006). Phenolic Compound Biochemistry. New York, USA: Springer.
- Villaño D, García-Viguera C, Mena P. (2015). Colors: Health Effects. *Encyclopedia of Food and Health*: 265–72pp.
- Vinha AF, Moreira J, Barreira SVP. (2013). Physicochemical Parameters, Phytochemical Composition and Antioxidant Activity of the Algarvian Avocado (Persea Americana Mill.). *Journal of Agricultural Science*. 5(12):100-109.
- Vladimir-Knežević S, Blažeković B, Štefan MB, Alegro A, Koszegi T, Petrik J. (2011). Antioxidant Activities and Polyphenolic Contents of Three Selected Micromeria Species from Croatia. *Molecules*. 16(2): 1454–70. <https://doi.org/10.3390/molecules16021454>.
- Weidner S, Paprocka J. (1996). Phenolic acids and dormancy in oat (*Avena sativa* L.) and rye (*Secale cereale* L.) caryopses. *Acta Physiologiae Plantarum*. 18; 277-286.
- Xavier G. (2015). Influence de différents facteurs opérationnels sur la structure des communautés microbiennes impliquées dans le processus de digestion anaérobie. Sciences agricoles. Université de Lorraine, 2015.
- Xie Y, Yang W, Tang F, Chen X, Ren L. (2015). Antibacterial Activities of Flavonoids: Structure-Activity Relationship and Mechanism. *Current medicinal chemistry*. 22(1): 132–49.
- Xu F, Wang ZW, Li Y. (2014). Predicting the methane yield of lignocellulosic biomass in mesophilic solid-state anaerobic digestion based on feedstock characteristics and process parameters. *Bioresour. Technol*, 173 : 168–176. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.09.090>.
- Xuan TD, Gangqiang G, Minh TN, Quy TN, Khanh TD. (2018). An overview of chemical profiles, antioxidant and antimicrobial activities of commercial vegetable edible oils marketed in Japan. *Foods*. 7(2); 21. <https://doi.org/10.3390/foods7020021>.
- Yoshitama K, Ishikura N, Fuleki T, Nakamura S. Effect of Anthocyanin, Flavonol Co-Pigmentation and PH on the Color of the Berries of *Ampelopsis Brevipedunculata* .J. Plant. Physiol.

(1992); 139 (5): 513-518.

- Zaid A, De Wet PF. 2002. Origin, Geographical Distribution and Nutritional Values of Date Palm. In *Date Palm Cultivation*.
- Zhang, H, An D, Cao Y, Tian Y, He J. (2021). Modeling the Methane Production Kinetics of Anaerobic Co-Digestion of Agricultural Wastes Using Sigmoidal Functions. *Energies* 2021, 14(2): 258. <https://doi.org/10.3390/en14020258>.
- Zheng W, Wang SY, J. Agric. Antioxidant Activity and Phenolic Compounds in Selected Herbs . *J. Agri. Food Chem.* (2001); 49 (11): 5165–5170.
- Zohra M, Fawzia A.(2014). Hemolytic Activity of Different Herbal Extracts Used in Algeria. *International Journal of Pharma Sciences and Research.* 5(8); 495-500.

