

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA
FACULTE DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES BIOLOGIQUES



MEMOIRE
MASTER ACADEMIQUE
Domaine: Sciences de la Nature et de la Vie
Filière: Biologie
Spécialité : Biochimie Appliquée

Présenté par : M^{elle} BENGUESSOUM Zohra

Thème

*Essai préliminaire de la production de furfural biologique
(HMF) à partir de datte Tafezwin*

Devant le jury :

Présidente:	M ^{elle} HADJADJ S.	MCB	U K M Ouargla
Promotrice:	Mme SAYAH Z.	MAA	U K M Ouargla
Co-Promotrice :	M ^{elle} KEMASSI H.	Doctorante	U K M Ouargla
Examineur :	Mr KEDDAR M N.	MAA	U K M Ouargla

Année universitaire : 2017/2018

Remerciements

Avant tout je remercie Dieu tout puissant de m'avoir accordé la force, le courage et la patience et la chance d'étude et de suivre le Chemine de la science.

*Je remercie mon promotrice Mme SAYEH Maître assistant A
Département des Sciences Biologiques à l'Université
Kasdi Merbah -Ouargla*

*Je remercie infiniment mon Co- promotrice M^{elle} KEMASSI
qu'elle m'a fait en m'encourageant, m'orientant et me soutenant, ainsi
qu'à sa patience avec moi tout au long de l'élaboration de ce mémoire.*

*Vive gratitude à M^{elle} : HADJADI d'avoir accepté de présider ce jury
J'exprime également ma gratitude Mes remerciement à Mr : KEDDAR
qui m'a fait l'honneur d'examiner ce travail .*

*mes vifs remerciements vont également à Mon cousin Majid étudiant à
l'université de Mohamed khider-Biskra.*

*Aux agents du laboratoire pédagogique faculté des sciences
de la nature et de la vie (Université Kasdi Merbah-Ouargla-)*

*A tous ceux qui m'ont aidé à accomplir cette tache, soit directement ou
indirectement, je dis: MERCI ...*

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*A la lumière de mes jours, la flamme de mon cœur,
la source de mes efforts : ma mère
qui me donne toujours l'espoir de vivre et
qui n'a jamais cessé de prier pour moi.*

Aux plus chers à mon cœur (support dans ma vie) :

*Mon père : qui n'a jamais cessé de
m'apporter tout dont j'ai besoin pour réaliser ce
travail et dans tout mon parcours éducatif, ainsi
de sa affection et sa tendresse.*

*A ma très chères frères: Ibrahim, Abd Aldaim et Abd Nour Pour tous
nos moments de complicités partagés et à venir j'espère que vous
trouverez le bonheur pendant toute la vie.*

*A ma seule et unique mignonne et jolie sœur (Rose de ma vie) : Safa, son
mari et ses enfants : * MINO * RORO **

A mes grandes mères

Màmà : que dieu ait pitié elle en son vaste paradis.

Làlà : Qui m'a poussée à continuer

*A Mon cousin Boubaker et sa femme Saliha qui m'ont accueilli en plein
air*

A ma deuxième famille : ЧАЧА

A mes chères amies

Zohra

Liste des abréviations

Abréviations	Signification
°Brix	Degré Brix
nd	donnée non disponible
DMF	Diméthylfurane
F.A.O	Food and Agriculture Organisation
FDCA	Furan DiCarboxylic Acid
HMF	5-Hydroxyméthylfurfural
INRS	Institut National de la Recherche Scientifique
MS	Matière Sèche
MeTHF	Méthyl Tétrahydrofurane
THF	Tétrahydrofurane
TSS	Taux Soluble Solide
UV	Ultra Violet

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
I	Production mondiale de dattes	3
II	Evolution du nombre total de palmiers dattiers	4
III	Les différents stades de maturation des dattes	6
IV	Les propriétés physico- chimique essentielles du furfural	13
V	Propriétés physico-chimiques du HMF	18
VI	Production mondiale de furfural en 1998 et 2005 à partir de matières premières différentes	19
VII	Procédé industriels présenté pour la production du furfural	22
VIII	les paramètres adaptés pour la déshydratation de moût	28
IX	Caractéristiques morphologiques de datte	31
X	Composition physico -chimique de moût de datte Tafezwin	32

Liste des figures

N°	Titre	page
1	Coupe longitudinale d'une datte	5
2	Structure de furfural	12
3	Quelques composés pouvant être issus du furfural	15
4	La molécule plateforme HMF	17
5	Mécanisme d'hydrolyse des pentosanes en pentoses	20
6	Mécanisme de formation de furfural à partir de D-xylose	20
7	Aspect morphologique de dattes cultivar "Tafezwin	23
8	Procédure Expérimental de préparation de moût	24
9	Procédure expérimentale de traitement de moût	27
10	Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le traitement	29
11	Moût de datte	32
12	Variation de l'absorbance à $\lambda = 284$ nm en fonction de la concentration	35
13	Variation de l'absorbance à $\lambda = 336$ nm en fonction de la concentration	36
14	Série de réactions chimiques permettant la conversion du fructose en HMF	38
15	Représentation graphique de Rendement en HMF	39

Sommaire

Introduction

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1-1- Palmier dattier	03
I-1-1-Généralités sur le palmier dattier.....	03
I-1-2-Production de dattes et répartition géographique du palmier dattier.....	03
I-1-2-1-Dans le monde.....	03
I-1-2-2 -En Algérie.....	04
I-1- 3- Généralité sur la datte.....	05
I-1-3- 1-Description de la datte.....	05
I- 1- 3-2- Développement et maturation de la datte.....	05
I-1-3-3-Classification de dattes	07
I-1- 4-Composition biochimique.....	07
I-1-4-1- Composition biochimique de la pulpe.....	07
I- 1 - 4 -1-1-Constituants majeurs.....	07
I-1-4-1-1-1-Eau	07
I-1-4-1-1-2-Sucres.....	07
I-1-4-1-1-3- Fibers.....	08
I-1- 4 -1-1-4-Protéines.....	08
I-1-4-1-1-5- Acides gras.....	08
I-1-4-1-1-6- Minéraux.....	08
I-1-4-1-1-7- Vitamines.....	08
I-1-4-1-1-8- Composés phénoliques.....	09
I-1-4-1-1-9- Enzymes.....	09
I-1-4-1-2-Constituants mineurs.....	09
I-1-4-1-2-1- Acides organiques.....	09
I-1-4-1-2-2- Substances volatiles.....	09
I-1-4-1-2-3. Pigments.....	09
I-1-4-2-Composition biochimique de la partie non comestible "Noyau ".....	09
I- 1-5- Valorisation de dattes.....	10
I-1-5-1- Sirops, Crèmes et Confitures de dattes.....	10
I-1-5-2- Farine de datte.....	10

I-1-5-3-Pâtes de dattes.....	10
I-1-5-4- Production d'acide citrique.....	11
I-1-5-5- Production de bioéthanol.....	11
I-1-5-6-Production de vinaigre.....	11
I -2- Furfurals	12
I- 2- 1- Généralité sur le furfural.....	12
I- 2- 2 - Propriétés physico-chimiques.....	12
I-2-3-Origine du furfural.....	13
I- 2-4-Utilisations et applications du furfural.....	14
I- 2-5- Dérivés du furfural.....	15
I-2-5-1-Acide furoïque.....	15
I- 2-5-2- Alcool furfurylique.....	16
I- 2-5-3- Méthyl Tétrahydrofurane (2-MeTHF).....	16
I- 2-5-4- Furane.....	17
I- 2-5-5- 5-hydroxyméthylfurfural.....	17
I- 2- 6- Production de furfural.....	18
I- 2-6 -1-Procédés industriels pour la préparation du furfural.....	21
I- 2-6-1- 1- Procédé Quaker Oats.....	21
I- 2-6-1-2 - Procédé Supra Yield.....	21
I- 2-6-1 -3- Procédé Veder nikov's.....	21

Chapitre II : Matériel et méthodes

2-1 - Présentation de la région d'étude	23
2-2 - présentation du matériel végétale.....	23
2-2-1-Datte.....	23
2-2-2- Produits valorisés de dattes (Moût de datte).....	24
2-3- Méthodes.....	24
2-3-1-Préparation de moût.....	24
2-3 -1-1- Lavage.....	24
2-3-1-2- Dénoyautage.....	24
2-3-1-3- Egouttage et séchage.....	25
2-3-1- 4- Hydratation et broyage.....	25
2-3-1-5- Préparation de moût.....	25
2- 4- Méthodes Analytiques.....	25

2-4-1- Analyses morphologiques de dattes.....	25
2-4-2-Analyses physico-chimiques de moût.....	25
2-4-2-1-Détermination du pH.....	25
2-4-2-2-Dosage de l'acidité.....	25
2-4-2-3 Taux soluble Solide (T.S.S).....	26
2-4-2-4-Dosage des sucres dans le sirop des dattes Tafezouine.....	26
2-4-2-4-1- Dosage des sucres réducteurs initiaux.....	26
2-4-2-4-2-Dosage des sucres réducteurs totaux.....	26
2-5- Production de 5-hydroxyméthyl furfural à partir du moût de datte.....	27
2-5-1-1-Définitions des variables	27
2-5-1-2- Déroulement de la déshydratation	28
2-5-2 -Procédés de détermination de l'Hdroxyméthyl furfural (Méthode spectrométrie à l'UV- visible).....	29

Chapitre III : Résultats et discussion

3-1- Caractéristiques morphologiques de datte.....	31
3-2- Caractéristiques physico-chimiques du moût.....	31
3-2-1- Détermination du pH et de l'acidité.....	32
3-2-2- Taux de solides soluble °Brix.....	32
3-2-3- Teneur en sucre totaux et réducteurs.....	33
3-3- Réduction des sucres de moût	33
3-4 - Détermination de l'Hdroxyméthyl furfural (Méthode spectrométrie à l'UV- visible).....	34
3-4-1- Expression des résultats du lecteur spectrométrique.....	34
3-4-2 - Rendement en HMF.....	36
Conclusion	39
Références bibliographique.....	40
Annexes	

Introduction

Introduction

Le palmier dattier a toujours été dans l'esprit du grand public associé au concept de désert. En effet, il est symbole de l'agriculture oasienne. Avec son fruit la datte recèlent des ressources dont l'importance n'est plus à démontrer. Il est créateur de centre de vie et la source de valeurs inestimables: valeurs économiques, religieuses, morales et écologiques (MUNIER, 1973 ; TOUTAIN *et al*, 1996).

Ce fruit connu depuis l'antiquité par les sahariens, est appréciés par son goût et sa valeur alimentaire. Notre pays classé au 6^{ème} rang parmi les plus grands des pays producteurs de dattes, compte environ 13 millions de palmiers composés de 940 cultivars différents (HANNACHI *et al*, 1998). La célèbre variété Deglet-Nour, fait l'objet d'une activité commerciale importante. Cependant les autres variétés dits variétés communes (Ghars, Mech-Degla, Degla-Beida, etc) .Sont appréciées et représentent environ 30% de la production nationale. (BENZIOUCH et CHERIET, 2012).

Aujourd'hui, une des approches les plus attractives et prometteuses d'utilisation de la biomasse est de convertir ses sucres en dérivés furaniques tels que le 5-Hydroxyméthyl furfural (HMF) ou le furfural. Ces derniers ont été reconnus comme des molécules plateformes d'intérêt pour la synthèse de produits pouvant remplacer ceux issus de la pétrochimie (JAMES *et al.*, 2010).

Cette étude a pour objectifs, l'utilisation des rebuts de dattes de faible valeur marchande (Tafezwin) comme substrats pour la production d'un dérivé furfurylique, 5-hydroxyméthylfurfural (HMF).

Nous cherchons à produire ce composé tel que formulé pour la 1^{er} fois en 1895 par les chimistes Dull et Kilmeyer simultanément, par l'utilisation de fructose pour le premier et du saccharose pour le deuxième (AIT RASS, 2014).

En effet, ces dattes sont riches en sucres (hexoses) qui peuvent être réduit en HMF en présence d'acide. En ce sens, l'utilisation de la datte comme moyen de substitution à la

mélasse est justifiée, car non seulement elle est produite localement en grande quantité et à bon marché mais aussi, elle permet d'économiser d'importantes devises au pays.

Notre étude à porté sur:

- Caractérisation physique et morphologique des Rebutts de datte Tafezwin.
- Caractérisation biochimique de ces cultivars (pH, acidité, TSS, sucres réducteurs et totaux).
- Traitement chimique (par l'acide) et thermique.
- Evaluation de la réduction de sucre en HMF en fonction de la nature et la concentration d'acide.

Chapitre I
Synthèse bibliographique

I- Synthèse bibliographique

1-1- le palmier dattier

1-1-1 Généralités sur le palmier dattier

Le palmier dattier est une plante d'intérêt écologique, économique et social majeur pour de nombreux pays des zones arides classés parmi les plus pauvres du globe. Le développement de la phoeniciculture permet de lutter durablement contre l'insécurité alimentaire. En effet, le palmier dattier, en créant au milieu du désert un microclimat favorable au développement de cultures sous-jacentes, constitue l'axe principal de l'agriculture dans les régions désertiques et assure la principale ressource vivrière et financière des oasisiens (BOULBEAU, 2010).

1-1-2- Production de dattes et répartition géographique du palmier dattier

1-1-2-1 Dans le monde

Le palmier dattier fait l'objet d'une plantation intensive en Afrique méditerranéenne et au moyen-Orient. L'Espagne est l'unique pays Européen producteur de dattes, principalement dans la célèbre palmeraie d'Elche (TOUTAIN, 1996) Aux Etats-Unis d'Amérique, le palmier dattier fût introduit au XVIII^{ème} siècle. (BOUGUEDOURA, 1991 ; MATALLAH, 2004). La production mondiale de dattes est d'environ 7 millions de tonnes par année et a plus que doublé depuis les années 1980. Cela place la datte au 5ème rang des fruits les plus produits dans les régions arides et semi- arides. D'après F.A.O, la production mondiale de dattes est estimée à 7.62 millions de tonnes en 2014 (**Tab I**) montre la production mondiale de dattes en 2014.

Tableau I - Production mondiale de dattes en 2014 (FAO)

Payes	Production en tonnes
Egypte	1 465 030
Iran	1 156 996
Algérie	934 377
Irak	766 800
Pakistan	537 204
Soudan	430 000

Oman	382 392
Émirats arabes unis	255 182
Tunisie	199 000
Autres pays	855 887

1-1-2-2 -En Algérie

En Algérie la répartition du palmier dattier (**Tab II**) est essentiellement localisée dans le sud du pays (au sud de l'atlas saharien) car les conditions écologiques sont favorables pour son développement. Les zones de la culture du palmier dattier sont : les Zibans, l'Oued righ, Ouargla, le Souf, le M'Zab, le Touat, le Gourara, la Saoura, le Hoggar et le Tidikelt (SAGGAI, 2001).

Tableau II - Evolution du nombre total de palmiers dattiers (DSA, 2002)

WILAYA	1995	2000	2001	2002
El-oued	2.587 540	2.744 420	2.744 000	2.883 660
Biskra	2.211 160	2.523 430	2.533 360	3.149169
Adrar	1.416 990	2.652 880	2.704 780	2.904 150
Ouargla	1.742 190	1.918 320	1.934 200	2.069 300
Ghardaia	568.060	697.0520	723.720	910.400
Totale	9.665 370	11.901 270	12.035 650	13.505 880

1-1- 3- Généralité sur la datte

1- 1-3- 1-Description de la datte

La datte, fruit du palmier dattier (**Fig 1**) est une baie, généralement de forme allongée, ou arrondie. Elle est composée d'un noyau ayant une consistance dure, entouré de chair. La partie comestible de la datte, dite chair ou pulpe, est constituée de:

- un péricarpe ou enveloppe cellulosique fine dénommée peau;
- un mésocarpe généralement charnu, de consistance variable selon sa teneur en sucre et de couleur soutenue;
- un endocarpe de teinte plus claire et de texture fibreuse, parfois réduit à une membrane parcheminée entourant le noyau (ESPIARD, 2002).

Parcheminée entourant le noyau (ESPIARD, 2002).

Les dimensions de la datte sont très variables, de 2 à 8 cm de longueur et d'un poids de 2 à 8 grammes selon les variétés. Leur couleur va du blanc jaunâtre au noir en passant par les couleurs ambres, rouges, brunes plus ou moins foncées (DJERBI, 1994).

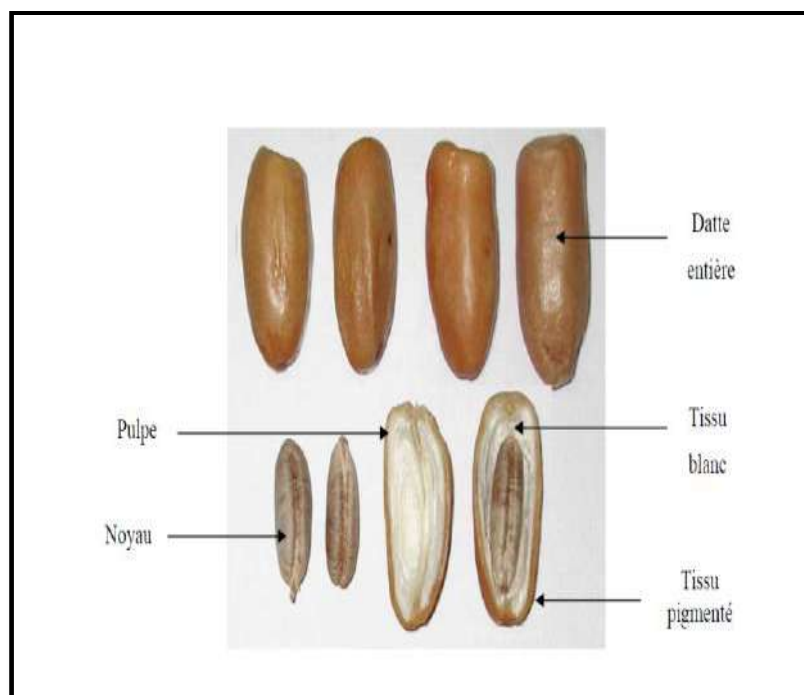


Figure 1 - Coupe longitudinale d'une datte (DJERBI, 1994)

1- 1- 3-2- Développement et maturation de la datte

Les fleurs fécondées, à la nouaison, donnent un fruit qui évolue en taille (**Fig 2**) en consistance et en couleur jusqu'à la récolte (GILLES, 2000). Les différents stades peuvent être définis dans le (**Tab III**)

Tableau III - Les différents stades de maturation des dattes (Al-HOOTI *et al.*, 1998)

Stades	Caractérisations
Loulou	Ce stade commence juste après la fécondation et dure environ cinq semaines. A ce stade, le fruit est entièrement recouvert par le périanthe et se caractérise par une croissance lente.
Khalal	Ce stade dure sept semaines environ et se caractérise par une croissance rapide en poids et en volume des dattes. Les fruits ont une couleur verte vif et un goût âpre à cause de la présence des tanins
Bser	les sucres totaux atteignant un maximum en fin du stade. La couleur vire au jaune, au rouge et au brun, suivant les clones. La datte atteint son poids maximum au début de ce stade. Il dure en moyenne quatre semaines.
Routab	La couleur jaune ou rouge du stade Khalal passe au foncé ou au noir. Ce stade se caractérise par la perte de la turgescence du fruit suite à la diminution de la teneur en eau, l'insolubilisations des tanins et l'augmentation de la teneur des monosaccharides.
Tamar	C'est le stade final de la maturation de la datte. Le fruit perd beaucoup d'eau, ce qui donne un rapport sucre/eau élevé.

1-1-3-3- Classification de dattes

D'après ESPIARD (2002) les dattes sont réparties en trois catégories selon leurs consistances :

- **Les dattes molles** : taux d'humidité supérieur ou égal à 30%, elles sont à base de sucres invertis (fructose, glucose) tel que Ghars, Hamraia, Litima.
- **Les dattes demi-molles** : de 20 à 30% d'humidité, elles occupent une position intermédiaire à l'exception de la *DegletNour*, datte à base de saccharose par excellence.
- **Les dattes sèches** : dures, avec moins de 20% d'humidité, riche en saccharose. Elles ont une texture farineuse telle que Meche-Degla, Degla Beida (MAATALLAH, 1970)

1-1- 4 - Composition biochimique

La datte est constituée d'une partie charnue, la chair ou la pulpe et d'un noyau. C'est un fruit de grande valeur alimentaire et énergétique, elle fournit des calories 4 à 5 fois supérieure à celles fournies par d'autres fruits tel que : raisin (MUNIER, 1973).

1-1- 4 -1- Composition biochimique de la pulpe

La pulpe de la datte représente une proportion de 80 à 95% du poids total du fruit, selon la variété elle se distingue par son taux d'humidité et sa forte teneur en sucres (YAHIAOUI, 1998).

1 -1- 4 -1-1- Constituants majeurs

1-1- 4 -1-1 -1- Eau

La teneur en eau est en fonction des variétés, du stade de maturation et du climat. Elle varie entre 8 et 30 % du poids de la chair fraîche avec une moyenne d'environ 19 % (NOUI, 2007)

1-1- 4-1-1 -2- Sucres

Les sucres sont les constituants majeurs de la datte. L'analyse des sucres de la datte a révélé essentiellement trois types : saccharose, fructose et glucose (ESTANOVE, 1990) Ceci n'exclut pas la présence d'autres sucres en faible proportion tels que : le galactose, la xylose et le sorbitol (FAVIER *et al.*, 1993; SIBOUKEUR, 1997) La teneur en sucres totaux est très variable, elle dépend de la variété et du climat. Elle varie entre 70 et 90 % du poids de la matière sèche (BELGUEDJ, 2001).

1-1- 4-1-1 -3- Fibres

La datte est riche en fibres, elle en apporte 8.1 à 12.7 % du poids sec (BENCHABANE ,1996) Les constituants pariétaux de la datte sont : la pectine, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Les dattes fines, comme la DegletNour, ne contiennent qu'une faible proportion en cette substance, mais des proportions plus élevées atteignant parfois plus de 10 % dans le cas des dattes communes particulièrement fibreuses (MUNIER, 1973).

1-1-4-1-1 - 4 - Protéines

Les dattes présentent des teneurs faibles en composés protidiques, généralement moins de 3% (Matière sèche) (KHALLIL *et al.*, 2002 ; BESBES *et al.*,2009). La pulpe des variétés algériennes renferme une faible quantité de protéines variant entre 0. 38 et 2.5% (NOUI, 2001) FAVIER *et al*(1993) ont noté la présence des acides aminés suivants dans la datte: Isoleucine, Leucine,Lysine,Méthionine,Cystine,Phénylalanine,Tyrosine,Thréonine,Tryptophane,Valine,Arginine Histidine, Alanine ,Acide aspartique, Acide glutamique, Glycocolle ,Proline, Sérine.

1-1-4 -1-1 -5- Acides gras

La datte renferme une faible quantité de lipides. Leur taux varie entre 0,43 et 1,9 % du poids frais (DJOUAB, 2007).Cette teneur est en fonction de la variété et du stade de maturation. YAHIAOUI (1998) a étudié la teneur en acides gras qui se trouvent dans la variété Deglet-Nour, celle-ci est comprise entre 7 et 13%.

1-1-4-1-1 -6- Minéraux

La caractéristique la plus remarquable des dattes réside dans la présence de minéraux et d'oligoéléments particulièrement abondants dépassant nettement les autres fruits secs (BENCHELAH et MAKKA, 2008).

1-1- 4-1-1 -7- Vitamines

La pulpe de dattes contient des vitamines en quantités variables avec les types de dattes et leur provenance. En général, elle contient des caroténoïdes et des vitamines du groupe B en quantités appréciables, mais peu de vitamine C (MUNIER, 1973).

1-1- 4 -1-1 -8- Composés phénoliques

La datte renferme des métabolites secondaires dits composés phénoliques. L'analyse qualitative des composés phénoliques de la datte a révélée la présence des acides cinnamiques, des flavones, des flavanones et des flavonols (MANSOURI *et al.*, 2005). Selon HENK *et al* (2003) les polyphénols jouent un rôle important dans le corps : ils ont des effets anti-inflammatoires, antioxydants, abaissent la tension artérielle et renforcent le système immunitaire.

1-1-4 -1-1 -9- Enzymes

Les enzymes jouent un rôle important dans le processus de conversion se produisant pendant le stade de formation et la maturation du fruit.

La qualité de la datte est influencée par l'activité de :

- **Invertase**

C'est une D-fructofuranosidase responsable de l'inversion du saccharose en glucose et fructose (SOUICI, 2004).

- **Cellulase**

Transforme la cellulose en composés de courtes chaînes avec augmentation de la solubilité et éventuellement la formation de glucose. La teneur en fibre se trouve diminuée (ACHOUR, 2001).

- **Pectine méthylesterase**

Elle convertit les substances pectiques insolubles en pectine plus soluble qui ramollit le fruit (YAHIAOUI, 1998).

1-1- 4 -1-2- Constituants mineurs

Bien que 95% des constituants sont cités ci- dessus, il existe d'autres composés sous forme de traces tels que :

1-1- 4 -1-2- 1- Acides organiques : l'acide citrique, l'acide malique.

1 -1- 4 --1-2- 2 - Substances volatiles : l'éthanol, l'isobutanol, l'isopentanol.

1 -1- 4 -1-2- 3 - Pigments : les caroténoïdes, la chlorophylle (BENCHABANE, 1996).

1-1- 4 -2- Composition biochimique de la partie non comestible "Noyau "

Le noyau présente 7 à 30 % du poids de la datte. Il est composé d'un albumen blanc, dur et corné protégé par une enveloppe cellulosique .Les travaux de recherche menés sur la composition des noyaux de certaines variétés de datte d'Arabie Saoudite ont démontré la présence de protéines, de glucides, de lipides, et de minéraux (K, P, Ca, Na, Fe, Mn, Zn, Cu) (ESPIARD, 2002).

En plus des protéines, le noyau contient des acides gras tels que l'acide oléique, palmique, laurique, linoléique et palmitique mis en évidence dans l'huile extraite des graines (AL HOOTI *et al.*, 1998).

1-1- 5 - Valorisation de dattes

Aujourd'hui grâce aux procédés biotechnologiques, il est possible de valoriser les dattes communes de faible valeur marchande et de mettre sur le marché local et international, une nouvelle génération de produits à hautes valeurs ajoutées tel que le bioéthanol ou d'autres produits simples tels que le miel, le jus et les farines de dattes (BOUCHERBA, 2015).

I-1-5-1- Sirops, Crèmes et Confitures de dattes

Ces produits sont également fabriqués à base de dattes saines car il est important d'éviter tout arrière goût de fermentation. Selon Espiard (2002), cette gamme de produit est basée sur l'extraction des sucres par diffusion de ces derniers et des autres composants solubles de la datte.

Pour la production du jus de dattes, on utilise des variétés de dattes de qualité secondaire et non consommées en frais. En Algérie, la variété Ghars convient bien pour la fabrication du jus de dattes pour son arôme particulier (AGLI, 1995).

I-1-5-2- Farine de datte

Elle est préparée à partir de dattes sèches ou susceptibles de le devenir après dessiccation. Riche en sucre, cette farine est utilisée en biscuiterie, pâtisserie, aliments pour enfants (AÏT-AMEUR, 2001) et yaourt (BENAMARA *et al.*, 2004).

I-1-5-3- Pâtes de dattes

Les dattes molles ou ramollies par humidification donnent lieu à la production de pâte de dattes. La fabrication est faite mécaniquement. Lorsque le produit est trop humide, il est possible d'ajouter la pulpe de noix de coco ou la farine d'amande douce. La pâte de datte est utilisée en biscuiterie et en pâtisserie (ESPIARD, 2002).

I-1-5-4- Production d'acide citrique

L'acide citrique est largement utilisé dans les industries alimentaires et pharmaceutiques pour ses propriétés acidulantes. Il est aussi utilisé comme chélateur pour prévenir le

développement d'odeurs et de goûts indésirables dans certains aliments. L'acide citrique est aussi un composé majeur de l'industrie de fabrication de détergents écologiques. Il peut être utilisé dans les mélanges de ciment, les plastiques et dans beaucoup d'autres secteurs. Aujourd'hui 99% de la consommation mondiale en acide citrique est produite par bioconversion. Le substrat de fermentation le plus utilisé est la mélasse (BOUCHERBA, 2015).

I-1-5-5- Production de bioéthanol

Deux variétés de dattes communes les plus dominantes (*Hmira* et *Tinacer*) ont été utilisées dans la transformation des déchets de dattes en bioéthanol. La levure de boulangerie sèche, *Saccharomyces cerevisiae* est utilisée. Elle est conservée dans un endroit frais et sec. Cette souche est utilisée pour la production d'éthanol. La préparation du moût de dattes se fait après lavage, l'imbibition des dattes est faite à l'aide d'une eau chaude (90 à 95 °C) afin de faciliter le dénoyautage. Le broyage des pulpes est effectué par la suite. L'eau d'imbibition riche en sucre sera utilisée comme eau de dilution du moût. Les dattes ainsi traitées sont ensuite diluées à raison de 200 g de pulpes pour 800 ml d'eau. Le pH du moût est ajusté entre 4,3 et 4,7 par l'acide sulfurique (H₂SO₄, 1N). Ce pH acide préjudiciable au développement des bactéries s'avère propice à la prolifération des levures (BOUCHERBA, 2015).

I-1-5-6-Production de vinaigre

Les rebuts de dattes et les dattes communes peuvent être utilisés comme matière première de choix pour la production de vinaigre vue leur richesse en sucres. Le vinaigre produit après double fermentation :

- Fermentation alcoolique en milieu anaérobie par *Saccharomyces uvarum* ou *Saccharomyces cerevisiae* (BOUGHNOU, 1988)
- Fermentation acétique par *Acetobacter aceti* en milieu aérobie stricte Selon (OUELD EL HADJ *et al.*, 2001) la double fermentation spontanée des dattes trempées dans l'eau permet la production d'un vinaigre traditionnel très apprécié au sud Algérien.

I-2 – Furfural

I-2-1- Généralité sur le furfural

Le furfural (**Fig 2**) est le précurseur de nombreux composés furaniques et se trouve impliqué dans de nombreuses synthèses catalytiques menant à des produits chimiques à plus forte valeur ajoutée. Il est utilisé comme un solvant pour l'extraction du raffinage des huiles lubrifiantes, car il est très efficace pour éliminer les composés contenant de l'oxygène ou du soufre. C'est un aldéhyde aromatique, il est stable dans la chambre température et se décompose en CO et de CO₂ à haute température. Sa solubilité dans l'eau est d'environ 83 g/l. L'ingestion accidentelle du furfural peut causer la mort et son absorption par la peau pourrait endommager le système nerveux et les poumons des être humains. Ce composé organique volatil est l'un des composants majeurs présent dans les eaux usées de l'industrie pétrochimique et les raffineries de pétrole (AUDE,2014)

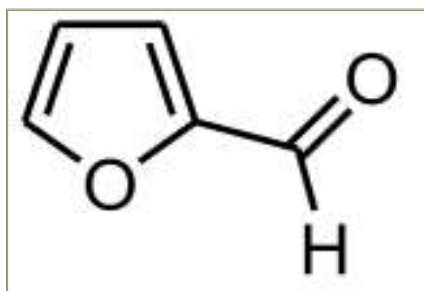
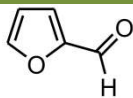


Figure 2 – Structure de furfural

1- 2- 2 - Propriétés physico-chimiques

Le furfural est un aldéhyde hétérocyclique de la famille des furanes. Il est miscible avec la plupart des solvants organiques mais seulement en très faible quantité avec les hydrocarbures saturés aliphatiques. Sa formule Chimique (C₅H₄O₂) a été déterminée au début du vingtième siècle par le chimiste écossais John Stenhouse en 1840 qui ont réussi à le produire à partir de rafles de maïs et du son d'avoine par hydro distillation en milieu acide sulfurique (JONG *et al.*, 2010) le Tableau IV résume les propriétés physicochimiques du furfural.

Tableau IV- Les propriétés physico- chimiques essentielles du furfural (INRS ,2010)

Les synonymes	Furfurylique, 2-Furaldéhyde
Groupe chimique	Produits chimique organiques définis
Principale classe chimique ou utilisation	Composés organiques hétérocycliques à faible poids moléculaire
Principale sous-classe chimique	Furanes, aldéhydes
La structure moléculaire du furfural	
Formule chimique	$C_5H_4O_2$
Odeur	Piquante, comme les amandes
Couleur	Claire jaunâtre, oxydable à l'air ce qui lui donne une couleur de plus en plus brune
Concentration	99%
Viscosité (à 38°C)	1,29
Densité (à 25°C)	1,16 g /cm ³
Température d'ébullition sous 1 atm	161,55°C
Température de fusion	-38,7°C
Solubilité dans l'eau (à 20°C)	83 g/l
Valeur de PH	<5
Solubilité partielle furfural dans l'eau	9% poids (à 38°C)
Chaleur de vaporisation	38,6 kJ/kmol

1-2- 3 - Origine du furfural

Le furfural a été pour la première fois isolé en 1832 par le chimiste allemand Johann Wolfgang Döbereiner, qui en obtient une très petite quantité comme produit secondaire de la synthèse de l'acide formique. en 1848 que Fowes proposa son appellation furfural en se basant sur son nom en latin « furfural oléum » huile de son. L'aldéhyde fut nommé définitivement « furfural » qu'en 1945, on trouve aussi les noms d'aldéhyde furfurylique ou de furfuraldéhyde.

a été obtenu par traitement à l'acide sulfurique concentré par hydrolyse de pentosanes dérivé de divers produits secondaires agricoles comme le maïs, le son d'avoine et de blé, et la sciure (MERAIR et SALMI, 2014)

1- 2- 4- Utilisations et applications du furfural

60 à 70% du furfural produit dans le monde sont convertis en alcool furfurylique, le reste de furfural est utilisé pour d'autres synthèses de dérivés furaniques ou comme solvant d'extraction (HOYDONCKX *et al.*, 2007).

➤ En effet, le furfural sert de solvant sélectif de composés aromatiques dans le raffinage d'huiles lubrifiantes et il entre également en jeu dans l'étape de purification des Hydrocarbures en C4 et C5. En association avec l'alcool furfurylique, il joue le rôle de solvant réactif pour former par condensation avec le formaldéhyde, le phénol ou l'acétone des résines à structures complexes mal définies possédant néanmoins de très bonnes propriétés mécaniques.

Ces résines sont ensuite utilisées dans la fabrication de fibres de verres, de pièces d'avion et de freins dans l'industrie automobile (LICHTENTHALER, 2010).

- Le furfural est aussi un intermédiaire clé pour la synthèse du furane (par décarbonylation catalytique) et du tétrahydrofurane (par hydrogénation). Cette dernière voie de synthèse du THF représente une alternative à sa production pétrochimique par déshydratation du butane-1,4-diol.
- Il est naturellement présent dans de nombreux fruits, dans le thé, le café (55-255 mg.kg), le cacao et les boissons alcoolisées (1-33 mg.kg) Il est d'ailleurs enregistré dans les substances aromatisantes (EC, 2002). (HOYDONCKX *et al.*, 2007) et entre en jeu dans la fabrication d'arômes, chocolat, caramels, café... Cet agent de sapidité n'est pas seulement utilisé dans l'industrie alimentaire mais il est également employé pour la fabrication de produits phytopharmaceutiques.) (INRS, 2010).
- Le furfural sert également de parfum dans les savons, les détergents et les produits cosmétiques. La dénomination furfurol est souvent utilisée dans l'industrie des arômes et parfums pour cet aldéhyde.
- Enfin, il peut être utilisé comme réactif en chimie analytique, ou bien en tant qu'accélérateur de vulcanisation, ou encore comme composant d'un marqueur pour gasoil.

est difficile en raison de la présence d'alcool furfurylique. Après 10 minutes de réaction sans solvant à 0 °C, le furfural est converti en acide furoïque avec un rendement de 40%.

(YOSHIZAWA *et al.*, 2001)

Une augmentation de ce rendement à 49% peut être atteinte en utilisant des irradiations micro-ondes est converti en acide furoïque avec un rendement de 40% Par oxydation directe du furfural, de bons rendements (de l'ordre de 90-95%) ont ou en présence du catalyseur Ag₂O/CuO à 70 °C (TIAN *et al.*, 2008) D'autres voies de synthèse de l'acide furoïque moins conventionnelles sont également citées dans la littérature, notamment la voie enzymatique (HOYDONCKX *et al.*,2007).

1-2-5-2- Alcool furfurylique

Il est utilisé en tant que monomère pour la synthèse de résines ou de colles. C'est également un intermédiaire de synthèse de l'alcool tétrahydrofurfurylique et d'autres composés furaniques. Il trouve aussi des applications en tant que solvant en fonderie ou dans la construction, mais également en tant que solvant de colorants, de résines (naturelles ou époxydes), d'esters et d'éthers cellulosiques. Bien que la réaction de Cannizzaro puisse être utilisée pour la synthèse de l'alcoolfurfurylique, il est produit industriellement par réduction du furfural. Dans les années 1980, une augmentation conséquente de la capacité de production de l'alcool furfurylique en Chine a conduit à une production mondiale accrue de 133 kilotonnes en 2003 .Aujourd'hui, la plus grosse unité de production en Europe se situe en Belgique avec une production annuelle de 32 kilotonnes (HOYDONCKX *et al.*,2007).

1-2-5-3- Méthyl Tétrahydrofurane (2-MeTHF)

Ce composé est principalement utilisé comme solvant et produit de départ de la synthèse de la chloroquinine. En tant que substituant du THF, il présente un point d'ébullition plus élevé et permet une séparation plus aisée des milieux réactionnels. Ce solvant a la particularité de voir sa solubilité dans l'eau décroître lorsque la température augmente.

Le 2-MeTHF est obtenu industriellement à partir du furfural après une (WABNITZ *et al.*,2010) ou deux étapes d'hydrogénation (AYCOCK *et al.*,2006). Le procédé en une étape a fait l'objet d'un brevet déposé par BASF en 2010 (WABNITZ *et al.*,2010)

1-2-5-4-Furane

Le furane est principalement utilisé dans la préparation de composés chimiques de spécialités tels que le THF par exemple : Il est en général obtenu par décarboxylation du furfural catalysée par le palladium, Il peut aussi être obtenu par oxydation partielle du buta-1,3-diène (HOYDONCKX *et al.*, 2007)

1-2-5-5- 5-hydroxyméthylfurfural

Le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) est un dérivé furaniques obtenu par déshydratation d'hexoses en milieu acide. Il est considéré comme une molécule plateforme (**Fig 4**) hautement valorisable en intermédiaires chimiques (monomères et précurseurs de biodiesel) (AIT RASS, 2006).

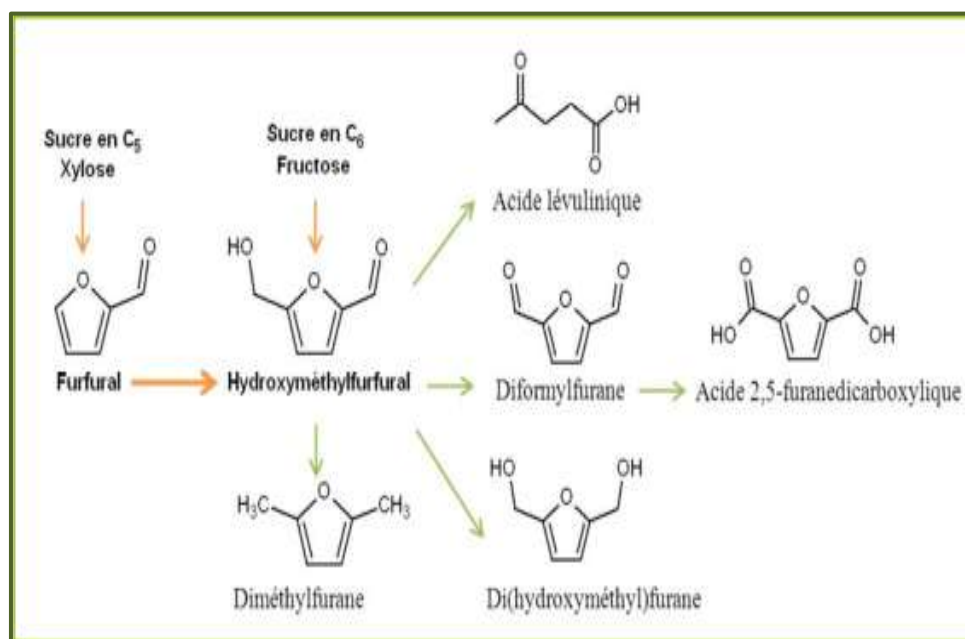


Figure 4- La molécule plateforme HMF


Est un dérivé furaniques porteur d'une fonction aldéhyde en position 2 et d'une fonction Hydroxyméthyl en position 5. Le HMF commercialisé se présente sous la forme d'un solide jaune à bas point de fusion, très soluble dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques.

l'HMF peut être converti par oxydation sélective en FDCA (Furan DiCarboxylic Acid ou acide 2,5-furanedicarboxylique) utilisé en tant qu'agent de remplacement de l'acide téréphtalique (AIT RASS, 2006).

De plus, sa réduction conduit au 2,5-dihydroxyméthylfurfure et au 2,5-bis(hydroxyméthyl) tétrahydrofurfure qui peut intervenir dans la synthèse de polyesters entièrement biosourcés. L'HMF peut également être converti en 2,5-diméthylfurfure

(DMF) utilisé comme carburant. Les composés furaniques disubstitués dérivés du HMF sont des composés importants en pharmacologie (DUMESIC *et al.*, 2008) Le 5-méthylfurfural est très proche du furfural de par sa structure. Il est obtenu industriellement à partir de 5-méthylfurane, mais de récents travaux font état de sa synthèse directement à partir du fructose (YANG et SEN, 2011). Les caractéristiques physico-chimiques de HMF sont montrées dans (Tab V)

Tableau V - Propriétés physico-chimiques du HMF (FDS, 2012)

N° CAS	67- 47-0
Nom IUPAC	5-(Hdroxyméthyl)-2-Furaldéhyde
Formule développée	
Formule brute	C ₆ H ₆ O ₃ (C 57,1 %, H 4,8 %, O 38,1 %)
Apparence	Solide jaune ; odeur de fleurs de camomille
Masse molaire	126,11 g / mol
Température de fusion	31,5 °C
Solubilité à 20 °C	Totalement soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques
Masse volumique à 20 °C	1,243 g ml ⁻¹

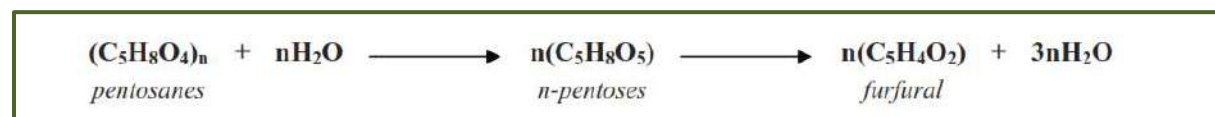
1-2- 6- Production de furfural

Plusieurs mécanismes (MAMMAN *et al.*, 2005) de déshydratation de pentoses en furfural ont été proposés, suivant les conditions réactionnelles et le système catalytique utilisé (DANON *et al.*, 2014) Le furfural est mondialement produit à partir des coproduits des agro-industries (rafles de maïs, paille de blé, bagasse ...) riche en pentosanes (polypentoses : xylanes et arabinanes) le Tableau VI montre la production de furfural au monde en 1998 et 2005.

Tableau VI - Production mondiale de furfural en 1998 et 2005 à partir de matières premières différentes (MAMMAN *et al.*, 2008) et (MCKILLIP *et al.*, 2000)

Pays	Matières premières	Production en tonnes / an
Chine	Rafles de maïs	200 000 (38 600)
Thaïlande	Rafles de maïs	8 500 (7 300)
République Dominicaine	Bagasse	32 000 (32 000)
Afrique du sud	Bagasse	20 000 (20 000)
Espagne	Rafles de maïs, Coquilles d'amande, noyaux d'olives et d'abricots	6 000 (3 750) nd
Argentine, Slovénie, Russie	Bois de quebracho, bouleaux et trembles. Liqueur noire (dépulpage du bois).	nd
Autre	Rafles de maïs/Bagasse	> 15 000
Total		> 280 000

La teneur de ces derniers dépend de la source de la biomasse. Par exemple, la bagasse de canne à sucre peut contenir entre 26 et 28% de pentosanes. Ces pentosanes sont hydrolysés en pentoses selon la réaction suivante .



Il est proposé que l'hydrolyse des pentosanes (**Fig 5**) soit initiée par une protonation de l'oxygène liant deux monomères pentoses, qui conduit à la rupture de la liaison carbone/oxygène pour former un carbocation. Le carbocation formé serait ensuite hydraté en groupement hydroxyle. Un proton serait ensuite libéré. La répétition de ces étapes permettrait de dépolymériser les pentosanes en pentoses (AIT RASS, 2006).

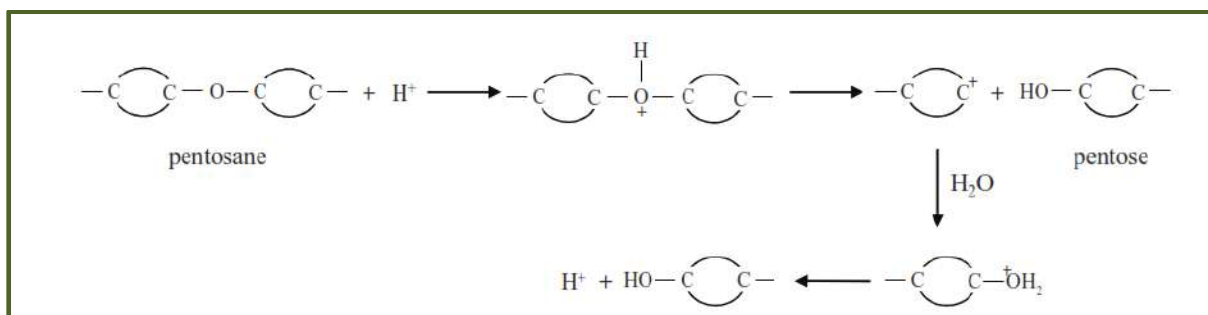


Figure 5 - Mécanisme d'hydrolyse des pentosanes en pentoses

On a recensé deux familles de mécanismes possibles (Fig 6) (selon la forme initiale du pentose considéré) :

- déshydratation de la forme acyclique (linéaire) des pentoses via des intermédiaires formés soit par énolisation (AHMAD *et al.*, 1995) soit par β -élimination ;(HURD *et al.*,1932).
- déshydratation de la forme cyclique (pyranique) des pentoses par protonation du groupement hydroxyle en position C2 (GARRETT *et al.*, 1969).

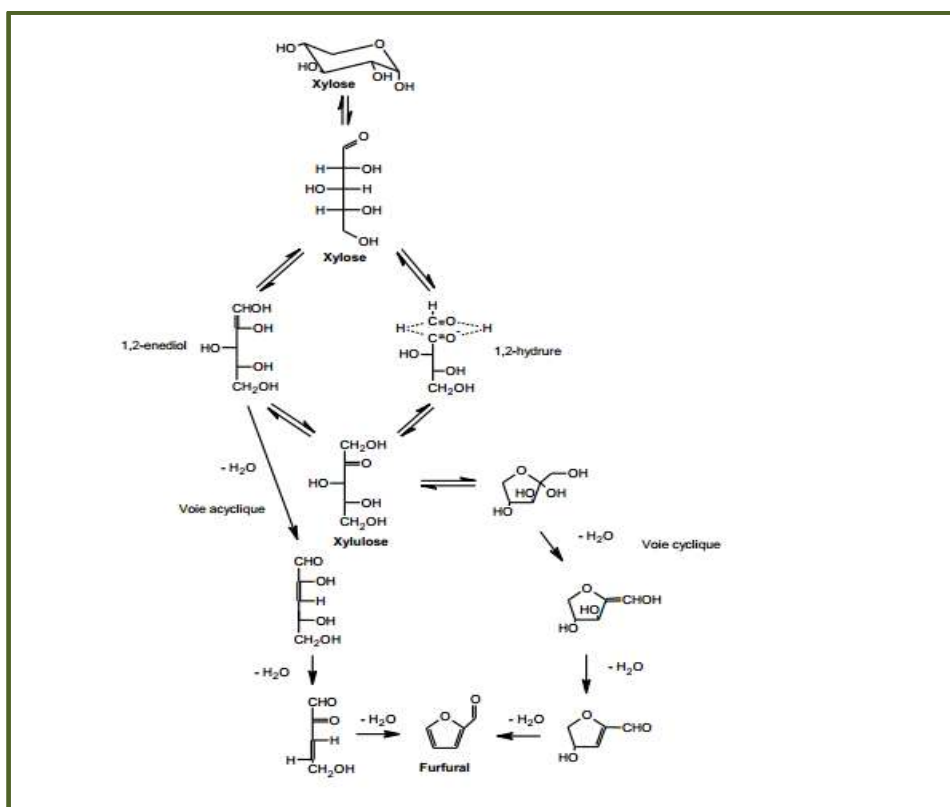


Figure 6 - Mécanisme de formation de furfural à partir de D-xylose

1-2- 6 -1- Procédés industriels pour la préparation du furfural

Le furfural est produit à l'échelle mondiale par le traitement de la biomasse hémicellulosique en milieu acide (ZEITSCH, 1989). Plusieurs procédés industriels existent pour la production du furfural à l'échelle industrielle (**Tab VII**) ou pilote et sont décrits par la suite :

1-2-6-1- 1- Procédé Quaker Oats

En 1832, Döbereiner, un chimiste allemand, fut le premier à isoler le furfural, et en 1840 Emmet découvrit qu'il était possible de le produire à partir de substances végétales. C'est en 1921 que l'entreprise américaine Quaker Oats commence à produire le furfural de manière industrielle dans un réacteur discontinu en utilisant de l'acide sulfurique concentré (de 3% à 12%) comme catalyseur. Leur procédé combine un long temps (5 heures), une température et une distillation pour atteindre des rendements de l'ordre de 45% en furfural. Malgré les inconvénients liés à ce procédé tels que la corrosion engendrée par l'utilisation d'un acide homogène fort et la nécessité du traitement de rejets très acides, ce procédé est encore largement utilisé aujourd'hui (AUDE, 2014).

1-2-6-1-2 - Procédé Supra Yield

De nombreux pilotes (procédés Agrifurane, Escher Wyss, Rosenlen, Stake) utilisent l'entraînement à la vapeur pour extraire le furfural et limiter les réactions secondaires qui le dégradent. Le procédé Supra Yield développé en Afrique du Sud à partir d'un brevet de Zeitsch n'utilise pas cette technique, mais favorise un temps de contact court et un système de compression/décompression pour extraire le composé une fois formé. L'acide ortho phosphorique est décrit comme un catalyseur plus efficace et moins corrosif pour obtenir de 50 à 70% de furfural avec une production annuelle de 1100 tonnes/ans (AUDE, 2014).

1-2-6-1 -3- Procédé Veder nikov's

Un autre pilote industriel est le procédé Vedernikov's qui utilise l'acide sulfurique pour fractionner la biomasse et pour augmenter la vitesse de dégradation des pentoses. Le procédé permettrait ainsi d'obtenir de 55 à 75 % de rendement en furfural, représentant une production annuelle de 1650 tonnes / an. Le rendement total de l'installation est grandement amélioré par la valorisation de la fraction cellulosique en bioéthanol (ZEITSCH, 1989).

Tableau VII - procédé industriels présenté pour la production du furfural
(AUDE, 2014).

Procédés	Réacteur	Catalyseur	Température °C	Durée de réaction –temps de résidence
Quaker Oats	Fermé	H ₂ SO ₄ dilué	153	5heurs
Agrifurane	Fermé	H ₂ SO ₄	177-161	-
Veder nikov's	Fermé	H ₂ SO ₄	-	-
Supra Yield	Fermé	H ₂ SO ₄	200	-
Quaker Oats	Continu	H ₂ SO ₄	184	1heure
Escher Wyss	Continu	H ₂ SO ₄	170	45 min
Rosenlew	Continu	Acides formé in-situ	180	120 min

Chapitre II
Matériel et methode

II- Matériel et méthodes

2-1 - Présentation de la région d'étude

La wilaya de Ouargla est située au Sud-est du pays, à environ 800Km de la capitale (Alger) sur une altitude de 134m, une longitude 5°19'Est et une latitude de 31°57' Nord dans la vallée de l'Oued M'ya (ROUVILLOIS,1975). Courant une superficie de 163 233 Km² (SAADI, 1996).

Elle est limitée :

- Au Nord par les wilayas de Djelfa et d'El-Oued.
- Au Sud par les wilayas de Tamanrasset et d'Illizi.
- À l'Est par la Tunisie.
- À l'Ouest par la wilaya de Ghardaïa (O.N.S, 2006).

2-2 - Présentation du matériel végétal

2-2-1-Dattes

Le cultivar de dattes utilisé dans la présente étude est "Tafezwin" (**Fig 7**). Ces dattes communes ont été récoltées dans la cuvette d'Ouargla (Tbaritte, Mehzen, Bamghar et Bouamer), durant la campagne phoenicicole Octobre-Novembre 2017.



Figure 7- Aspect morphologique de dattes cultivar "Tafezwin" (BENGUESSOUM, 2017)

Le choix de cette de rebut de cette variété est justifié par sa disponibilité et son abondance dans la région, sa faible valeur marchande nécessitant des moyens et techniques de valorisation. En plus de ça sa richesse en fructose et glucose en quantité important facilite l'obtention de 5-hydroxyméthylfurfural.

2-2-2- Produits valorisés de dattes (Moût de datte)

Préparé à partir du même cultivar par une méthode de préparation de moût.

2-3- Méthodes

2-3- 1- Préparation de moût

La procédure expérimentale de préparation de moût schématisée dans (Fig 8)

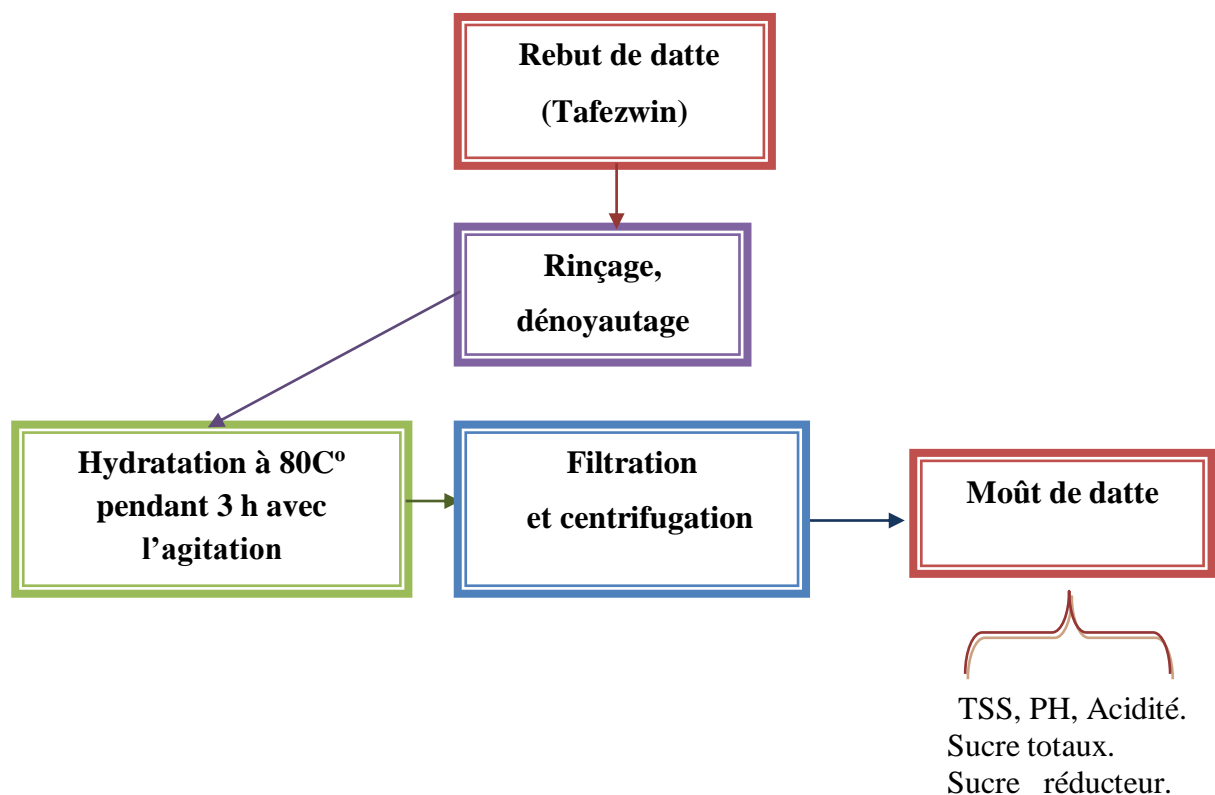


Figure 8 - Procédure expérimental de préparation de moût

2-3-1-1- Lavage

A pour but de débarrasser les dattes des grains de sable, de la poussière et de diminuer la charge microbienne (KEMASSI ,2015).

2-3-1-2- Dénoyautage

Le dénoyautage est effectué à la main (KEMASSI ,2015).

2-3-1-3- Egouttage et séchage

Ces opérations ont l'avantage d'éliminer l'eau supplémentaire du lavage pour ne pas modifier la consistance de la datte.

2-3-1-4- Hydratation et broyage

A un kilogramme de pulpe de datte, est mis à tremper dans 2.5 litre d'eau distillée pendant 3 heures à 80°C. Le milieu chaud assure une meilleure extraction des sucres. Le broyage a pour but de maximiser l'extraction des sucres et de rendre le milieu plus homogène. Le broyage est effectué par agitateur électrique qui assure le broyage et l'homogénéisation de milieu (EL-OKAIDI, 2002).

2-3-1-5- Préparation de moût

Le jus extrait est filtré à travers un gaze, puis on le centrifugé à 3500 tours/minutes pendant 15minutes. Le surnageant constitue le moût clarifié (MOSIER et LADISCH, 2009).

2-4 - Méthodes Analytiques

2-4-1- Analyses morphologiques de dattes

Les analyses morphologiques effectuées sont : la couleur, la forme et la consistance.

- **La couleur et la forme** : ont été appréciées visuellement.
- **La consistance** : à été déterminée par le toucher .

2-4-2- Analyses physico-chimiques de moût

2-4-2 -1-Détermination du pH

La détermination du pH s'effectue par une lecture directe à l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné de type "Testo 206".

2-4-2 -2-Dosage de l'acidité

10 ml de moût sont complétés jusqu'au 100 ml avec de l'eau distillé, puis on procède directement au titrage avec NaOH 0.1N en présence de la phénophtaléine comme indicateur coloré (A.O.A.C, 1975).

2-4-2 -3-Taux soluble Solide (T.S.S)

Il est convenu d'appeler indice réfractométrique (IR) ou degré Brix, le pourcentage de matières sèches solubles contenues dans le moût et mesurées par réfractométrie. Après filtration et homogénéisation, verser quelques gouttes de jus sur le prisme du réfractomètre et tourner l'appareil vers une source de lumière. La lecture se fait sur l'échelle de l'oculaire, à l'intersection des zones claire et sombre (AUDIGIE *et al.*, 1984).

2- 4-2 -4- Dosage des sucres dans le sirop des dattes Tafezouine.**La défécation**

Dans une fiole jaugée nous transvasons 100ml de moût et nous ajoutons 10ml D'acétate basique à 10% (élimine la fraction protéique).

On agite et on filtre à l'aide d'un aspirateur sous vide, l'excès de plomb est éliminé en ajoutant environ 1g de carbonate de sodium (Na_2CO_3) dans le filtrat. On refiltre et on obtient le jus (j) (AUDIGIE *et al.*, 1984).

2- 4-2 -4-1- Dosage des sucres réducteurs initiaux

On prélève 10ml du jus (j) que nous ajustons jusqu'à 250ml d'eau distillé, on obtient un jus (j1).

Le dosage est effectué par la méthode de Bertrand (**Annexe 1**) cité par (AUDIGIE *et al.*, 1984).

2- 4-2 -4-2- Dosage des sucres réducteurs totaux

La méthode utilisée est celle de CLERCET (AUDIGIE *et al.*, 1984). Elle consiste à prélever 50ml de jus (j) et l'additionner de 5 ml d'HCl pur à 20%. La fiole contenant le tout est portée au bain marie de telle sorte que le liquide atteigne 70°C en 12 minutes, on laisse refroidir à 40°C puis à 20 °C et on agite bien le tout et on ajuste à 55ml d'eau distillé . On prend 10ml de jus (j) inversé et on fait le dosage des sucres réducteurs comme décrit précédemment.

2-5- production de 5-hydroxymethyl furfural à partir de moût de datte

2-5-1- Réduction du sucre en HMF

La déshydratation des sucres est réalisée par un traitement acide. On a choisi d'utiliser un acide fort (Acide chlorhydrique) et un acide faible (Acide acétique). La procédure expérimentale adoptée est schématisée dans la (Fig 9).

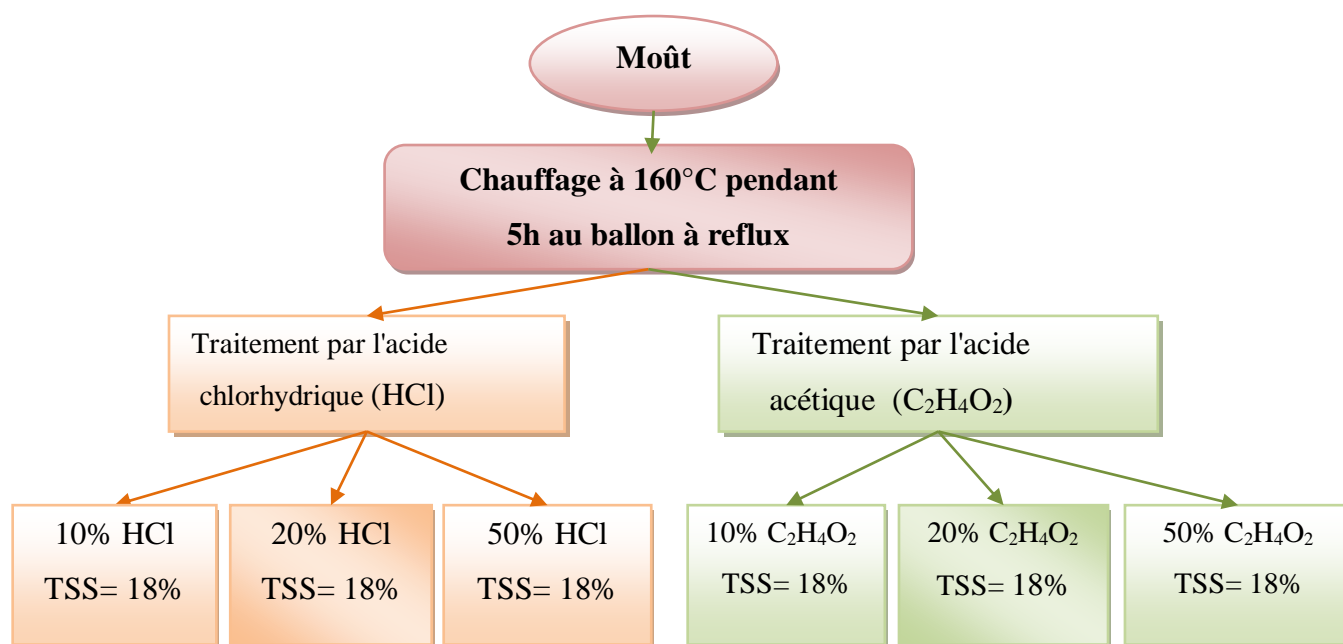


Figure 9– Schéma expérimentale de traitement de moût

2-5-1-1- définitions des variables

Pour optimiser cette étape de déshydratation on doit définir des variables sur lesquelles on va jouer pour obtenir des différents résultats. Et finalement trouver la combinaison de variables menant au meilleur rendement.

Dans cet essai on a fixé les tests catalytiques qui sont la température à 160 °C, le temps de réaction 5 heures et la concentration de la solution mère à TSS= 18% pour les différentes échantillons.

Finalement, on a choisi d'effectuer chaque test avec trois concentrations d'acide, car ce paramètre paraît avoir une relation avec le rendement. Les paramètres adaptés pour le traitement de moût sont résumés dans le (Tab VIII)

Tableau VIII - les paramètres adaptés pour la déshydratation de moût.

Cas testés						
acide	Acide acétique (C ₂ H ₄ O ₂)			Acide chlorhydrique (HCl)		
concentration d'acide (%)	10	20	50	10	20	50
volume de sucre (ml)	70	70	70	70	70	70
Température (°C)	160	160	160	160	160	160
TSS (%)	18	18	18	18	18	18
temps de réaction (h)	5	5	5	5	5	5

2-5-1- 2- Déroulement de la déshydratation

➤ Montage

Les tests catalytiques sont réalisés dans un réacteur à reflux (**Fig 10**) Il est utilisé pour accélérer les réactions chimiques en évitant les pertes de réactifs ou de produits.

➤ Principe

La circulation d'eau dans le réfrigérant à boule, permet de refroidir les vapeurs formées lors du chauffage, provoquant leur liquéfaction (dans la vie courante on dit condensation, à tort). Le liquide résultant retombe dans le ballon, c'est le reflux. Il n'y a donc pas de pertes de matières au cours de ce type de chauffage.

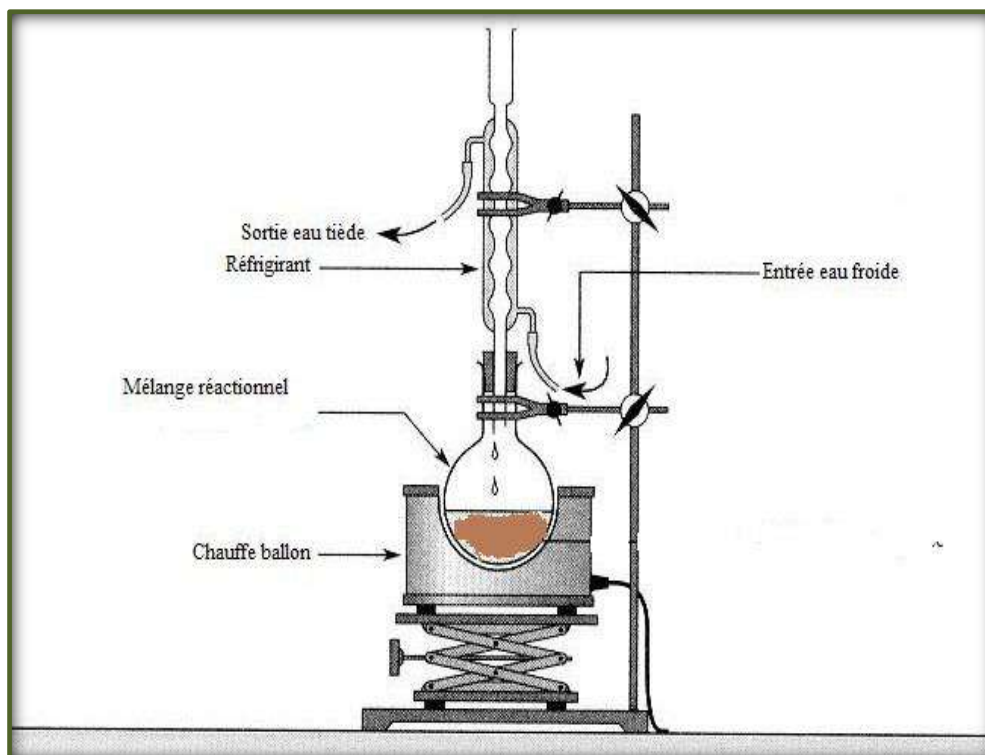


Figure 10- Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le traitement.

2-5-2-Procédés de détermination de l'Hydroxyméthyl furfural (Méthode spectrométrie à l'UV- visible).

La détermination de l'Hydroxyméthyl furfural est réalisée par analyse spectrophotométrique UV-VIS (Annexe 2)

a- Mode opératoire

Peser approximativement 5 g de mout dans un bêcher de 50ml .dissoudre dans 25 ml d'eau et transférer cette quantité dans une fiole de 50 ml .Ajouter 0.5 ml de la solution de **carrez I** et mélanger .Ajouter 0.5 ml de la solution **carrez II** et mélanger puis compléter jusqu'au trait avec l'eau (une goutte d'éthanol peut être pour éliminer la mousse). Filtrer la solution en utilisant un papier filtre en jetant la première dizaine de ml du filtrat .pipeter 5 ml dans deux tubes à essais (18x150mm). Dans la première tube, on ajoute 5 ml d'eau et on mélange (**solution échantillon**). Dans le second tube, on ajout 5 ml de la solution de bisulfate (0.2%) et on mélange (**solution de référence**)

La dilution de l'échantillon et de la référence est effectuée comme suit :

Ajouts au tube à essai	Solution échantillon	Solution de référence
Solution initial d'échantillon	5 ml	5 ml
Eau	5 ml	0 ml
Solution de Bisulfate de sodium (0.2%)	0 ml	5 ml

On détermine l'absorbance de la solution échantillon et celle de la référence à 284 nm et 336 nm dans les cellules en quartz dans l'heure qui suit. Si la valeur de l'absorbance à 284 nm dépasse la valeur d'environ 0.6, on dilue de la même façon la solution échantillon avec de l'eau et la solution de référence avec du bisulfate de sodium. Ceci est dans le but de l'obtenir une absorbance suffisamment faible pour la mesure photométrique. Si une dilution D est nécessaire, elle est calculée par :

$$D = \text{volume finale de la solution échantillon} / 10$$

b- Expression des résultats

$$\text{HMF}_{\text{mg/kg}} = (A_{284} - A_{336}) \times 149.7 \times 5 \times D/W$$

A_{284} : l'absorbance à 284 nm.

A_{336} : l'absorbance à 336 nm.

D : le facteur de dilution (si la dilution est nécessaire).

W : le poids en gramme de l'échantillon. (AOAC, 2000)

$$149.7 = \frac{126 \times 1000 \times 1000}{16830 \times 10 \times 5} = \text{facteur}$$

126 : la masse moléculaire de HMF.

168300 : l'absorptivité molaire ϵ du HMF à $\lambda = 284$ nm.

1000 : la conversion de grammes en milligrammes.

1000 : la conversion des grammes en miel en kilogrammes.

10 : la conversion de 5 à 50 ml.

5 : la masse théorique de l'échantillon.

Chapitre III
Résultats et discussion

+III -Résultats et discussion

3-1- Caractéristiques morphologiques de datte

Le tableau IX regroupe les caractéristiques morphologiques de datte utilisée dans cette étude.

Tableau IX- Caractéristiques morphologiques de datte

Paramètre	caractéristiques
Couleur	brune claire
Forme	allongée
Consistance	demi-molle

3-2- Caractéristiques physico-chimique de moût



Figure 11- Moût de datte (BENGUESSOUM ,2018)

Les résultats des analyses physico-chimiques de moût qui a été produit à partir variété de datte Tafezwin, sont présentés dans le (Tab X)

Tableau X - Composition physico -chimique de moût de datte Tafezouin

pH	Acidité en g/l	TSS %	Teneur en sucre totaux en %	Teneur en sucre réducteurs en %
4.71	1.088	18	28.06	19.83

3-2-1- la détermination du pH et de l'acidité

Puisque le traitement de notre matière première sera par un acide donc la détermination du pH et de l'acidité seront importantes. D'après les résultats présentés dans le (Tab X) le pH de moût de dattes est de 4.71.

Ces résultats sont proches à ceux de KEMASSI (2015) qui estime un pH = 4.98 pour le moût de la même variété. OULD EL HADJ *et al* (2012) et AMELLAL (2008) trouvent des valeurs de pH de 5.18 et 5.05 pour le moût de la variété Déglâ-Beida.

Le moût à une acidité égale (1,088 g/l) est faible par rapport à l'acidité obtenue par KEMASSI (2015) 2.8 g/l pour la même variété. Elle est très faible par rapport à celle trouvée par ACOURENE *et al* (1997) avec 4.46 g/l de variété Degla-Bida. BOOIJ *et al* 1992) rapportent qu'une forte acidité est souvent associée à une mauvaise qualité. Cette variation est peut être due aux conditions climatiques et au processus de maturation des fruits puisque en na choisie le rebut de datte Tafezwin, ces paramètres sont importants pour fixer les caractéristiques de l'échantillon testé

3- 2-2- Taux de solides soluble °Brix

Les solides solubles représentent l'ensemble de tous les solides dissous dans l'eau, incluant les sucres, les sels, les protéines et les acides carboxyliques, notre moût a une TSS égale 18%. Cette valeur est inférieur a celle de KEMASSI (2015) qui travaillée sur la même variété (24.6%) MOHAMED *et al* (1983) donnent des valeurs très variables (allant de 18 à 86%) pour 50 cultivars Irakiens. KHALIL *et al* (2002) ont trouvés des teneurs de 81.34 et 58.20% pour les deux variétés *Siwi* et *Amhat* respectivement. D'après MESSAID (2008) les

différents paramètres qui peuvent influencer sur le taux des solides solubles sont le climat, la nature du sol et le processus de maturation des fruits.

3-2-3- Teneur en sucres totaux et réducteurs

Les sucres sont les constituants les plus importants de datte .Ils sont également responsables de la douceur de l'aliment (AMELLAL, 2008) .D'après les résultats donnés dans le (Tab X) on remarque que les teneurs en sucres totaux de notre moût de l'ordre de 28.06%. Ces résultats sont supérieur à celle de BOURAS *et al* (2006) travaillant sur les variétés Tinissine et Rebut de Deglet-Nour soit 19.38% et 15.2% respectivement de sucre totaux. Par contre sont inférieure a celle de OULED BLKHIR (2016) 80.75% qui étudié la variété des dattes Ghars.

Il a été remarqué que le moût de datte est riche en sucres réducteurs avec 19.83%. Cette teneur est supérieur à celle de KEMASSI (2015) 11.06% pour la même variété Tafezwine.

D'après MUNIER (1973) ; NIXON et CARPENTER (1978) et SAWAYA *et al* (1983) les sucres varient en fonction du climat. Tandis que DORAIS *et al* (2001) propose d'autres facteurs tels que la durée d'exposition au soleil, la disponibilité de l'eau, l'irrigation et la fertilisation.

Selon AYAZ *et al* (1999) la variation des teneurs en sucre réducteurs entre variété et autre et même entre la même variété peut être attribuée aux différents facteurs notamment le stade de maturation, la température. En plus de ça notre choix est le rebut donc le pourcentage des sucres sera proportionnellement élevé par rapport à la présence de l'eau dans la datte.

D'après ces résultats la richesse de moût de la datte Tafezwine en sucres peut provoquer la synthèse de 5-Hdroxyméthyl furfural.

3-3- Réduction des sucres de moût

- Optimisation des conditions de réduction des sucres

L'aspect physique de déshydratation par HCl et l'Acide acétique après 5 h à 160 °C est présenté par les photos (Annexe 3) on peut remarquer la différence de couleurs entre les différents échantillons ce que nous donne un reflet sur une différence constitutionnelle.

3 - 4 - Détermination de 5- l'Hdroxyméthyl furfural (Méthode spectrométrie à l'UV- visible).

3 - 4 -1- Expression des résultats du spectrophotomètre

Après une lecture spectrométriques on peut étudiée L'influence de la nature d'acide et sa concentration sur la réaction de déshydratation des sucres en HMF a été testée. Les résultats obtenus sont présentés dans les (Fig 12- 13)

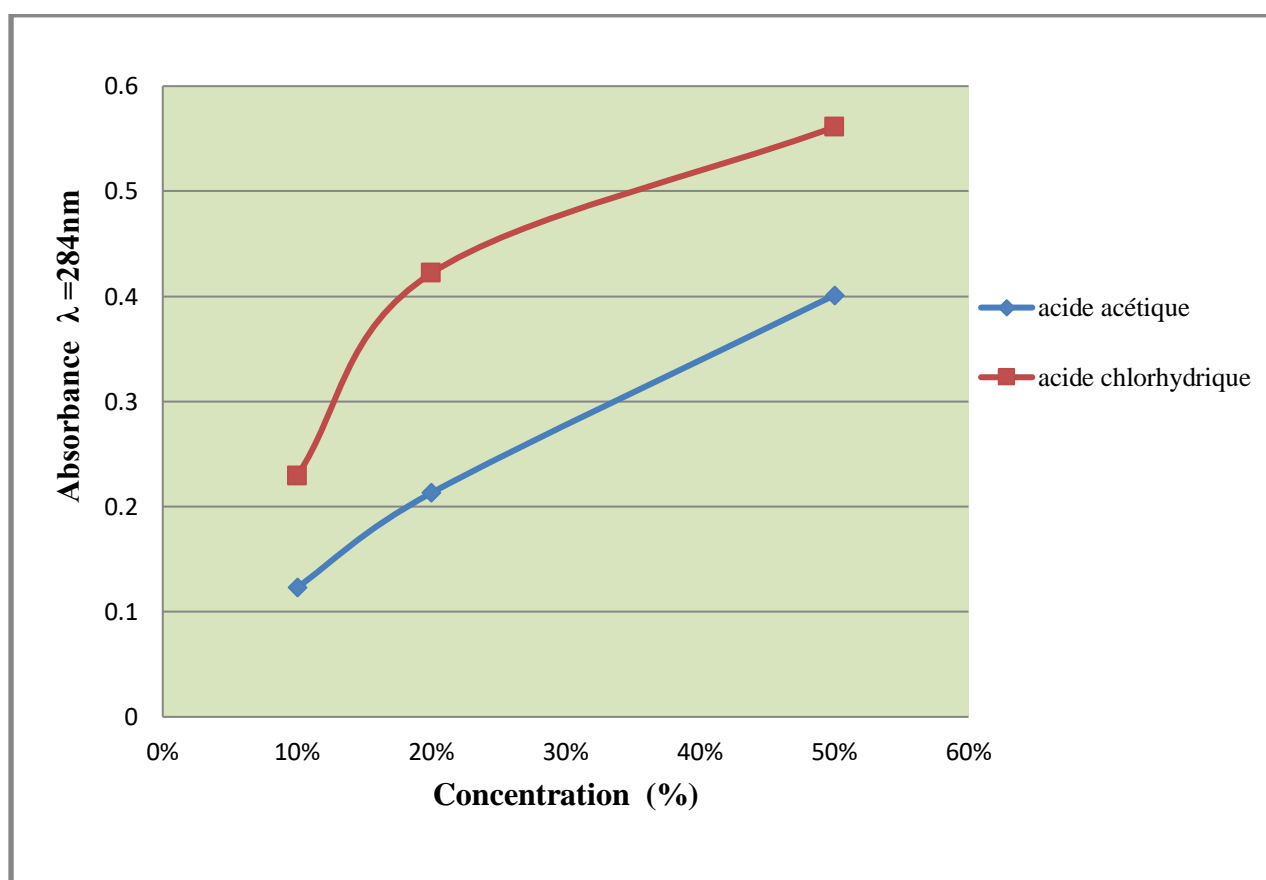


Figure 12 – Variation de l'absorbance à $\lambda = 284 \text{ nm}$ en fonction de la concentration

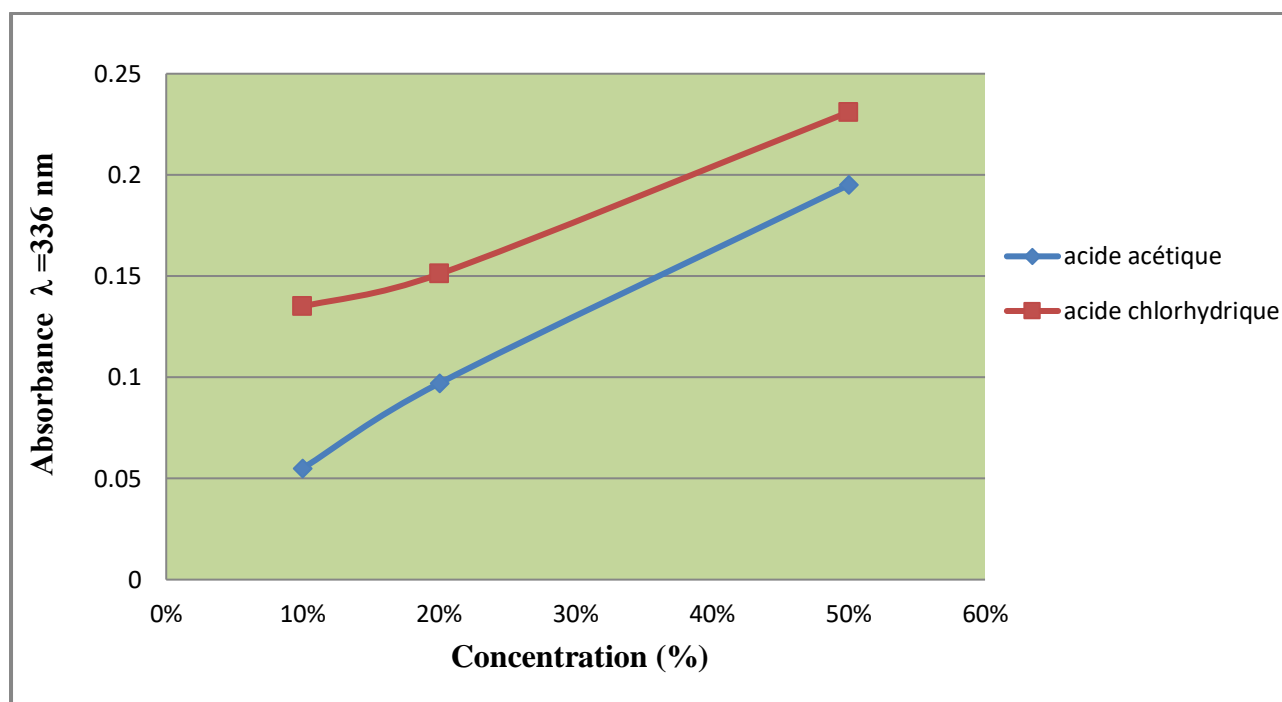


Figure 13 – Variation de l'absorbance à $\lambda = 336 \text{ nm}$ en fonction de la concentration

D'après les figures 12 et 13 il y a une absorbance au deux spectre $\lambda = 284 \text{ nm}$ et $\lambda = 336 \text{ nm}$ caractéristique à l'absorption d'HMF donc notre essai de la production d'HMF c'était faite. Et on peut remarquer que l'absorbance est proportionnelle à la concentration en acide ; plus les concentrations des acides (chlorhydrique et acétique) grande, plus l'absorbance est grandes.

Pour les deux longueurs d'onde on note une augmentation progressive en fonction de l'augmentation de la concentration d'acide.

Pour l'acide chlorhydrique on remarque une absorbance nettement supérieur à celle d'acide acétique pour les trois concentrations et dans les deux spectres d'absorbances.

Concernant la longueur d'onde $\lambda = 284 \text{ nm}$ dans le cas d'acide acétique, on note des absorbances de 0.123, 0.213, 0.40 pour les trois concentrations (10%, 20%, 50%) respectivement.

La même remarque se présente pour le cas d'acide chlorhydrique la relation proportionnelle est réalisée dans les deux longueurs d'onde $\lambda = 284 \text{ nm}$ et $\lambda = 336 \text{ nm}$ mais par des valeurs différents d'absorbance. Soit 0.229, 0.422, 0.561 à $\lambda = 284 \text{ nm}$ et 0.135, 0.151 et 0.231 dans $\lambda = 336 \text{ nm}$. Ces résultats sont considérés comme acceptables conformément à la loi de Beer-Lambert.

3- 4 -2 - Rendement en HMF

Les sucres ou plus précisément le fructose se déshydratent en HMF en présence d'acide selon la figure suivante

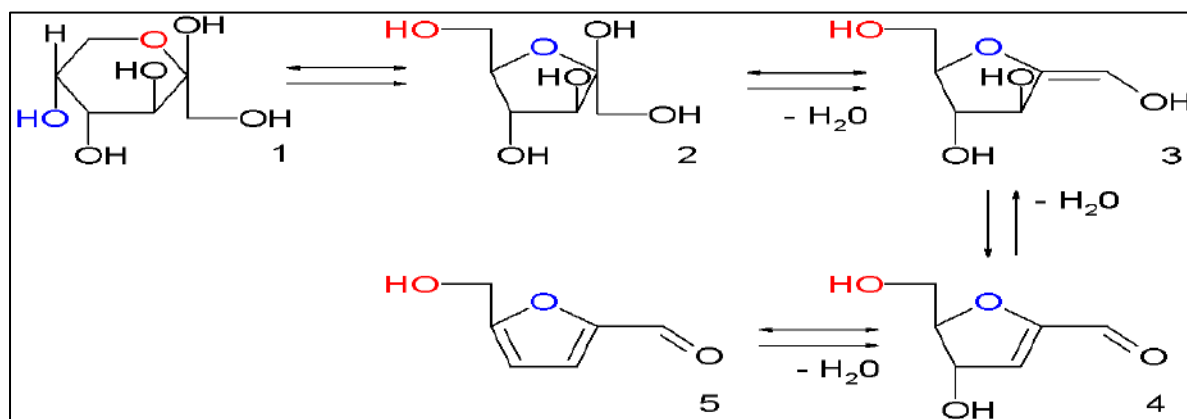


Figure 14- Série de réactions chimiques permettant la conversion du fructose en HMF

- **1 → 2** : le fructopyranose est converti en fructofuranose
- **2 → 3 → 4** : le fructofuranose subit une double déshydratation via deux intermédiaires non isolés
- **4 → 5** : le second intermédiaire subit à son tour une déshydratation en HMF

Le milieu utilisé est un moût de dattes contient des sucres simples fructose, glucose et saccharose facilement déshydraté en HMF selon la figure précédente.

D'après les résultats obtenus après la calcul (Annexe 4). Les résultats de rendement en furfural sont représentés dans la (Fig 15)

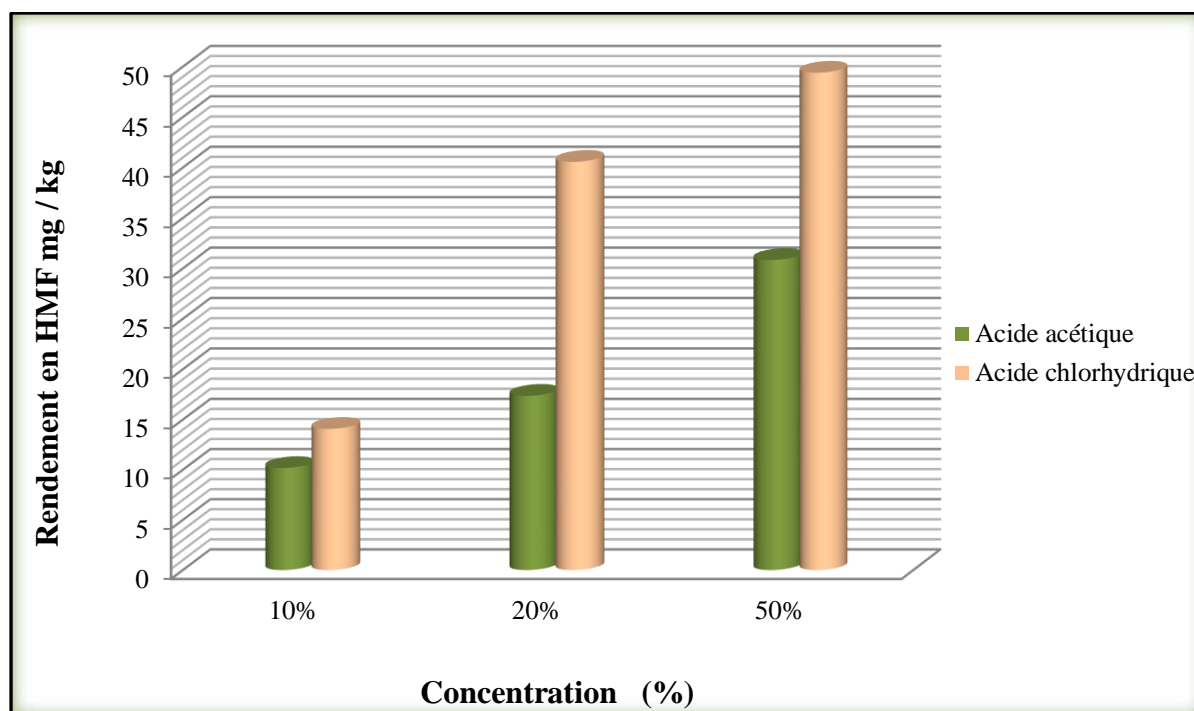


Figure 15 – Représentation graphique de Rendement en HMF

D'après la (Fig 15) le moût de dattes traité par l'acide chlorhydrique donne un rendement en HMF élevé avec les trois concentrations choisies en acide par rapport à l'acide acétique. Le meilleur rendement de HMF est celui obtenu par l'acide chlorhydrique 49.40 mg/kg à la concentration de 50%.

Le rendement le plus faible en HMF de l'ordre de 10.17mg/kg est donné après traitement par l'acide acétique à 10%. Ces valeurs sont faibles à celles enregistrées par QI *et al* (2008) avec un rendement en HMF de 47% à 97% à 200 °C et en présence H₂SO à 50 %. Et nettement supérieure à celle de SOUZA *et al* (2012) qui signalent que le rendement en HMF ne dépassait pas 3%.

Les résultats enregistrés dans la présente étude sont très proche à ceux trouvés par Deng *et al*(2012) qui utilise l'acide chlorhydrique pour déshydrater le fructose (2%) à une Température 120 °C.

ANTAL *et al* (1990) rapportent que la nature du substrat de départ est un paramètre limitant de la déshydratation et que le glucose est moins réactif que le fructose. Ceci est expliqué par la stabilité de la structure cyclique du glucose qui empêche la formation de l'intermédiaire acyclique 1,2-enediol, qui est l'étape limitant à partir du glucose.

On peut noter que la concentration de l'acide influe sur le rendement de HMF. (RONG *et al.*, 2012) rapportent que le rendement en HMF augmente avec la concentration en acide. L'intérêt porté à l'acide chlorhydrique comme acide minérale fort menait à de meilleures sélectivités en HMF (CHEHDA *et al.*, 2007). D'après MARCOTULLIO et JONG (2010) l'acide chlorhydrique peut réagir sur le cycle furaniques et ainsi donner des coproduits, ce qui diminuerait la sélectivité en HMF.

D'autre part LEHEN *et al.*(2001) rapportent que l'utilisation de l'acide acétique permet en plus de catalyser la déshydratation des sucres, permettrait de stabiliser le furfural et le 5-HMF en empêchant les réactions d'oxydations secondaires.

En effet, la Température, le volume totale réactionnel, la concentration initial en sucres, le type de solvant utilisé et le type de catalyseur employé peuvent tous influencer la réaction et sont autant de facteurs à prendre en compte parce que cela affectera certainement sur le rendement.

Conclusion

Conclusion

L'objectif de la présente étude est la valorisation des dattes de faible valeur marchande par un processus chimique. Elle vise principalement une contribution à la sauvegarde du patrimoine phœnicicole par la valorisation des cultivars de faible valeur marchande: Tafezwin.

L'utilisation et la valorisation de la biomasse en intermédiaires chimiques fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs années. Notre contribution lors de cette étude a permis d'une part d'obtenir un dérivé de furfural biologique (HMF) à partir la valorisation de ce cultivar.

A cet effet, l'optimisation de cette production par l'étude de l'effet de la nature d'acide et leur concentration sur le rendement constitue le deuxième objectif.

Neomoin, nous avons pu obtenir un rendement en HMF variant entre 10.17 mg/kg et 49.40 mg/kg à 160°C après 5h de réaction.

D'autre part, l'utilisation de l'acide chlorhydrique pour la déshydratation permet d'améliorer les performances catalytiques par rapport à l'utilisation de l'acide acétique.

Les concentrations obtenues en 5-Hydroxyméthylfurfural sont faible dans le cas où on utilise des concentrations faibles en acide chlorhydrique (HCl) et acide acétique (C₂H₄O₂). Qui s'augmente avec l'augmentation du concentration

En conclusion, il est possible de produire un furfural biologique à partir le moût de cultivar Tafezouine. Cet essai préliminaire, a donné des résultats encourageants pour la suite des travaux. Mais nécessite toutefois d'autres investigations telles que :

- l'étude des conditions opératoires est très nécessaire pour comprendre bien le mécanisme réactionnel et l'influence de ces conditions sur le rendement.
- Il devient nécessaire de rechercher les formulations à base des solvants qui permettraient une solubilisation efficace.
- la nécessité de développer un système catalytique plus respectueux de l'environnement afin de pallier les problèmes liés à la corrosion ou à la toxicité générés par l'utilisation des acides minéraux.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- 1- ACHOUR F., (2001). Essais d'incorporation de farine de datte en panification. Mémoire d'ingénieur en science alimentaires, INATAA. Université de Constantine. p 100.
 - 2- ACOURENE S., TAMA M., (1997).Caractérisation physicochimique des principaux cultivars de datte de la région des Zibans. Recherche Agronomique, N° 1. Ed. INRAA, Alger 59-66p.
 - 3- AGLI A., 1995. Influence de quelques facteurs technologiques sur la qualité du concentré de jus de dattes. (VG). VIème journée nationale de Nutrition.
 - 4- AHMAD L., KENNE K., OLSSON O. (1995). Theander, Carbohydrate. Res.276 309-320 acides organiques et de l'acide ascorbique dans le système : Mech -Degla/Jus, de citron. Mémoire de magister. Option génie Alimentaire. Boumerdès, 80 p.
 - 5- AÏT-AMEUR, (2001). Analyse du processus de diffusion des sucres, des acides organiques et de l'acide ascorbique dans le système : Mech-Degla/Jus de citron. Mémoire de magister. Département de technologie alimentaire. Université de Boumerdès, 80 p.
 - 6 - AIT RASS H., 2014. Transformation chimique du furfural en acide 2,5-furane dicarboxylique par catalyse hétérogène. Synthèse Doctorat en CHIMIE DE l'université de LYON ,242P.
 - 7 - AL-HOOTI S., SUDHUS S., GABAZARD H., (1998). Chemical composition of seeds of date fruit cultivars of United Arab Emirates. J.Food Chem.Technol. 35: 44-46.
 - 8 - AL-SHAHIB W., Marshall R. (2002). Dietary fibre content of dates from 13 varieties of date palm Phoenix dactylifera L. Inter .J Food .Sci and Tech. 37: 719-721.
 - 9 – AMELLA L., Aptitudes technologiques de quelques variétés communes de dattes: formulation d'un yaourt naturellement, sucré et aromatisé. Thèse de Doctorat en Technologie Alimentaire .Université M'hamed Bougara. Boumerdès .2008.127 p.
 - 10- ANTAL W., L. MOK G., RICHARDS N., Carbohydr. Res.199 (1990) 91-109.
 - 11 - A.O.A.C (1975). Official methods of analysis Ed. Washington D.C.1th Edition.
- AOAC ,2000 : official method 980.2.hydroxymethyl furfural in Honey spectrophotométrique method France en 1980, J AOAC 62: 505-515.921.

- 12 - AUDE-CLAIRE D., (2014). déshydratation catalytique de la xylose en furfural, thèse Doctorat université CLAUDE BERNARD LYON1, 229P.
- 13 - AUDIGIE Q., FIGARELLA J., ZONZAMI F., (1984). Manipulation d'analyse biochimique, Ed. Doin Paris. Pp 1-84.
- 14 - AYAZ A., KADIOGLU A., DOGRU T., (1999). Soluble sugar composition of *Elaeagnus angustifolia* L. var. *Orientalis* (L.) Kuntze (Russian olive). *Fruit Turk. J of Botany*. 23 349-354.
- 15 - AYAZ M., KUCUKISLAMOGLU A., REUNANEN M., (2000). Sugar, non-volatile and phenolic acids composition of strawberry tree (*Arbutus unedo* L. Var. *ellipsoidal*) Fruits. *Journal of Food Composition and Analysis*. 13 :171-177.
- 16 - AYCOCK D., F., Solvent applications of 2-methyltetrahydrofuran in organ metallic and biphasic reactions, *Organic Process Research & Development*, 2006, 11(1), 156-159.
- 17 - BELGUEDJ M., (2001). Caractéristiques des cultivars de dattes dans les palmeraies du Sud -Est Algérien, N° 11, INRAA. El-Harrach, Alger. 289 p.
- 18 - BENAMARA S., CHIBANE H., BOUKHLIFA M., (2004). Essai de formulation d'un yaourt naturel aux dattes. *Revue Industrie Agricole et Alimentaire. Actualités techniques et scientifiques*, N°1. 11-14p.
- 19- BENCHABANE A., (1996). Rapport de synthèse de l'atelier "Technologie et qualité de la dattes". In *Options méditerranéennes, série A, N° 28. Séminaires méditerranéens*. Ed. IAM, Zaragoza, Spain. pp 205-210.
- 20 – BENCHELAH F., MAKHA M., (2008). Les Dattes, intérêt et nutrition. *Phytothérapie (ethnobotanique)*. 6: 117 -12
- 21 - BENZIOUCHE S., CHERIET F., (2012). STRUCTURE et contraintes de la filière dates en Algérie *New medit* N°4 :49-57
- 22- BESBES S., DRIRA L., BLECKER K., DEROANNE C., HAMADI A., (2009). Adding value to hard date (*Phoenix dactylifera* L.): compositional, functional and sensory characteristics of date jam. *J. Food. Chem*. 112: 406-411.
- 23 - BOUGUEDOURA N., 1991. Connaissance de la morphogenèse du palmier dattier (*phœnix dactylifera*). Etude in situ et in vitro du développement morphogénétique des appareils végétatif et reproducteur. Thèse Doctorat d'état. USTHB. Alger. 201p.
- 24 -BOOIJ I., PIOMBO G., RISTERUCCI J., COUPE M., THOMAS D., FERRY M., (1992). Etude de la composition chimique de dates à différents stades de maturité pour la

caractérisation variétale de divers cultivars de palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.). *Journal of Fruits*, vol. 47, N° 6, pp. 667-677.

25 -BOUCHERBA N., Valorisation des résidus agro-industriels mémoire de magister Université Abderrahmane Mira de Bejaïa- 80p.

26 - BOULBEAU S., 2010.Biotechnologie du palmier dattier, Editrice scientifique Frédérique Aberlenc-Bertossi:12 P.

27- BOURAS H., BOUREGA A., KHINECHE S., (2006). Influence des facteurs physiologique et nutritionnels sur la production de la biomasse microbiennes (levure boulangère),mémoire de fin d'études en Biochimie, UNIVERSITE de Kasdi Merbah, Algérie. pp39-44.

28- CHEHDA N.,Y.ROMAN–LESHKOVA., DUMESIC J.,2007.Production of 5-hydroxymethyl furfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono-and poly saccharides.*Green Chem*,9:342 -350,.

29 - COOK J., FURR J., (1952). Sugars in the fruits of soft, semi -dry and dry commercial date varieties. *Date Growers Inst. Rept. N° 29*. 3-4 p.

30 - CORMA A., IBORRA S. VELTY A.,2007. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chemical Reviews*, , 107(6), 2411-2502.

31 -DANON G., MARCOTULLIOW., DE JONG, *Green Chem*.16 (2014) 39-54.

32 - DENG X., CUI Y.,QI Y.WANG, X. HOU, Y.ZHU,*Chem. Commun*.48 (2012) 5494-5496.

33- Direction de Statistique Agricole. Ouergla.2002

34 - DJERBI M., 1994. Précis de phoeniciculture .FAO.ROME, pp139, 146,147

35 - DJOUAB A., (2007). Contribution à l'identification des constituants mineurs de la datte Mech-Degla. Essai de valorisation par incorporation dans une recette de margarine allégée. Mémoire de Magister. Option génie alimentaire, Université de Boumerdès.24 p.

36 - DORAIS A., PAPADOPOULOS P.,GOSSELIN A., (2001).Influence of electric conductivity management on greenhouse tomato yield and fruit quality. *Agronomie* .21 367-383.

37 - DUMESIC J., ROMAN-LESHKOV Y., CHEHDA J., 2008.Catalytic process for producing furan derivatives in a biphasic reactor, , US 2008/0033188 A1.

- 38- EL OKAIDI H., (1987). Date and microbiotechnologie. Ed FAO, Baghdad. 318 p.
- 39- ESPIARD E., (2002). Introduction à la transformation industrielle des fruits .Ed Tech et Doc –Lavoisier ,147-155.
- 40 - ESTANOVE P.,(1990). Note technique : Valorisation de la datte. In : Options méditerranéennes, série A, N°11. Systèmes agricoles oasiens. Ed. CIHEAM. Pp 301-318.
- 41- FAO., 2014 - Organisation Des Nations Unies Pour L'alimentation et L'agriculture .Rome. Italie..
- 42 -FAVIER J., IRELAND R., LAUSSUCQ C., FEINBERG M., (1993). Répertoire général des aliments. Table de composition des fruits exotiques, fruits de cueillette d'Afrique. Tome III, Ed. ORSTOM, Lavoisier, INRA. 27-28 p.
- 43- GARRETT E., B. DVORCHIK, J. PHARM. Sci.58 (1969) 813-820.
- 44 -GILLES P., (2000). Cultiver le palmier dattier .Ed. CIRAS. p 110.
- 45 - GODIN F., GHYSEL R., AGNEESSENS, T. SCHMIT S., GOFFLOT S., LAMAUDIÈRE G., Delcarte, Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 14 (2010) 549-560.
- 46 - HANNACHI S., KHITRI D., BENKHALIFA A. ET BRAC DE PERRIERE R.A. (1998). Inventaire variétal de la palmeraie algérienne. Ed. Anep. Rouiba, Alger. 225 p.
- 47 - HENK J., ZWIR E., RIK L., (2003). Caroténoïdes et flavonoïdes contre le stress oxydatif. Arômes Ingredients Additives. 44: 42-45.
- 48 - HOYDONCKX H., VANRHIJN W., DEVOS E, DJACOB S, Furfural and Derivatives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2007: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- 49 - HURD L., ISENHOUR L., AMIW F. Chem. Soc.54 (1932) 317-330.
- 50- INRS, Fiche toxicologique-FT40 2-furaldéhyde, 2010.
- 51- JAMES S., MAITY L., USMAN K., AJANAKU O., 2010 . Energy Environ. Sci., , 3, 1833-1850
- 52- JONG D., MARCOTULLIO G.,(2010). Int. J. Chem. Reactor Eng. 8 A69
- 53- KEMASSI H., Essai de production de levure alimentaire cultivée sur moût de dattes de faible valeur marchande. Mémoire Master UKMO, 2015.80P

- 54 -KHALIL K.E., Abd-El-Bari M.S, Hafiz .N.E. and Ahmed E.Y. (2002). Production, evaluation and utilization of date syrup Concentrate (Dibis). Egypt. J. Food Sci, 30(2): 179-203.
- 55 - LEHNEN R., SAAKE B., and H.H.NIMZ.Furfural and hydroxymethyl furfural as by-products of FORMACELI pulping .Holzforchung,55:199-204,2001.
- 56 - LICHTENTHALER F. Carbohydrates Raw Materials. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 81. INRS, Fiche toxicologique-FT40 2-furaldéhyde, 2010.
- 57 - MAMMAN A., LEE S., KIMb A., HWANG I., PARK N., HWANG Y., CHANG K.,,Furfural:Hemi cellulose/xylosederived biochemical BiofuelsBioproducts and Biorefining, 2008, 2(5), 438-454.
- 58- MANSILLA J., BAEZA S., URZUA G., MATURANA J.,Duran, Bioresour. Technol.66 (1998) 189-193.
- 59 - MANSOURI A., GUENDEZ E., KOKKALOU E., KEFALAS P.,(2005). Phenolic profile and antioxidant activity of Algerian ripe date palm (Phoenix).
- 60- MARCOTULLIO W., JONG D., 2010.Chloride ions enhance Furfural formation From D-xylose in dilute aqueous acidic solutions .Green Chem., 12:1739-1746.
- 61- MAATALLAH S.(1970). Contribution à la valorisation de la datte algérienne. mémoire d'ingénieur en agronomie. I.N.A., Alger. 120 p.
- 62- MATALLAH M (2004).contribution à l'étude de la conservation des dattes variété – Deglet-Nour : isotherme d'adsorption .Mémoire d'ingénieur, INA –El-Harrach 79P dactylifera).Food.Chem.89:411-420.
- 63- MCKILLIP W., COLLIN G., HÖKE H., ZEITSCH K., Furan and Derivatives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.2000: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- 64-MERAIR N., SALMI A ,2014. Etude de la biodégradation des eaux usées dans le réacteur à batch séquentiel et l'impact du solvant furfural dans le traitement biologique. Mémoire Master, Univr USTOMB, Oran .85p.
- 65- MESSAID A. Optimisation du processus d'immersion –réhydratation du système dates sèche- jus d'orange. Thèse de magistère en Génie Alimentaire .Université .M'hamed Bougara. Boumerdès. 2008.74 p.

- 66 - MOHAMED S., SHABANA H., MAWLOUDE. 1983. Evaluation and identification of Iraqi date cultivars. Fruits characteristics of fifty cultivars. *Journal of Date Palm Journal*, Vol.2, pp.27-55.
- 67- MOSIER N., LADISCH M., 2009. Modern biotechnology connecting innovations in microbiology and biochemistry to engineering fundamentals. A John Wiley & Sons, Inc. USA, pp.73-80.
- 68- MUNIER P., (1973). Le palmier dattier. Ed. Maison Neuve et La rose, Paris : 25-367
- 69 - NIXON W., CARPENTER B. 1978, Growing dates in United States. United States department of Agriculture. Information bulletin prepared by science and education administration. USA. pp: 44-45.
- 70 - NOUI Y., (2001). L'optimisation de la production de la biomasse « *Saccharomyces cerevisiae* » cultivé sur un extrait de dattes. Mémoire d'ingénieur. Département d'agronomie. Batna. 62p.
- 71- NOUI Y., (2007). Caractérisation physico-chimique comparative des deux tissus constitutifs de la pulpe de dattes Mech-Degla. Mémoire de Magister en génie alimentaire, Université de Boumerdes. 33p.
- 72 - OULAD BELKHIR A., Fabrication de la levure boulangère à base des rebuts des dattes ghars. Mémoire master Académique. Université Kasdi Merbah Ouargla. 80p.
- 73- OULD EL HADJ M. D., CHEICK M., HAMDI W., SAYAH Z., et BOUAZIZ S., (2012). Etude comparative de la production d'éthanol brut à partir de trois variétés de dattes communes (Degla Beida, Tacherwit et Hamraya) réparties dans les différentes classes de dattes (molle, demi molle et sèche) de la cuvette de Ouargla (Sahara septentrional Est algérien). *Algerian journal of arid environment*. (2), vol. 2: 78-87.
- 74 - OULD EL HADJ M., SEBIHI D., SIBOUKEUR O., 2001. Qualité hygiénique et caractéristiques physicochimiques du vinaigre traditionnel de quelques variétés de dattes de la cuvette d'Ouargla. *Revue. Enger. Ren. : Production et valorisation biomasse*, pp. 87-92.
- 75 - PÉREZ H., MANJARREZ N., SOLIS A., LUNA H., Microbial biocatalytic preparation of 2-furoic acid by oxidation of 2-furfuryl alcohol and 2-furaldehyde with *Nocardia corallina*, *African Journal of Biotechnology*, 2009, 8(10), 2279-2282.
- 76- QI X., WATANABE M., AIDA R., LSMITH JR., *Catal. Commun.* 9 (2008) 2244-2249
- 77- RONG X., DING Y., ZHU Y., LI L., WANG Y., QU X., MA AND Z. WANG. Production of furfural from .*Res.*, 350:77-80, 2012.

- 78- ROUVILLOIS M., 1975. Le pays d'Ouargla (Sahara algérien). 310p
- 79- SAADI I., 1996. Etude mycologique préliminaire : inventaire et suivi des champignons pathogènes et saprophytes sur les cultures marichères sous-serres dans la région de Ouargla .Thèse Ing.Agr.I.N.F.S./A.S.Ouargla. 37p.
- 80 - SAGGAI M., 2001 : Effet de trois degrés de ciselage combine et de deux types de pollen sur la production dattier chez deux cultivars GHARS et DEGLET-NOUR dans la région de Ouargla. Mémoire d'Ing.,I.N.F.S/A.S, Ouargla. 10 p.
- 81- SAWAYA J., KHALIL W., SAFI A., (1983). Physical and chemical characterization of three Saudi date cultivars at various stages of development. Can. Ins. Food Sci. Technol. J. 16 87-93.
- 82- SIBOUKEUR O., (1997). Qualité nutritionnelle, hygiénique et organoleptique du jus de dattes. Mémoire de Magister, INA. El-Harrach, Alger. 106 p.
- 83- SIMON P. et MEUNIER R., 1970.Microbiologie industrielle et génie biochimique, masson et cie, Paris. .
- 84- SOUCI F. (2004). Valorisation de deux cultivars de dattes de faible valeur marchande (Tafazouine et Tinissine) par la production de confiture. Mémoire d'ingénieur d'état en nutrition et technologie agro-alimentaires, université de Mentouri Constantine. pp 14-45.
- 85- SOUZA F., RATABOUL N. (2012) Essayem, Challenges: 3. 2012-232.
- 86 - TIAN Q., SHI D., SHA Y., CuO and Ag 2O/CuO catalyzed oxidation of aldehydes to the corresponding carboxylic acids by molecular oxygen, Molecules, 2008, 13, 948-957.
- 87 - TOUTAIN G. (1996). Rapport de synthèse de l'atelier "Techniques culturales du palmier dattier". In : Options méditerranéennes, série, N° 28. Le palmier dattier dans l'agriculture d'oasis des pays méditerranéens. Ed. IAM, Zaragoza, Spain. Pp 201-205.
- 88- VOCA S., DOBRICEVIC N., DRAGOVIC U., VERICA D., BORIS J., 2008.Fruit Quality of New Early Ripening Strawberry cultivars in Croatia.Journal of Food Technol.Biotechnol., Vol.46 (3), pp.292-298.
- 89 –WABNITZ T., BREUNINGER D., HEIMANN J., BACKES R., 2010.Process for onestage preparation of 2-methyltetrahydrofuran from furfural over two catalysts in a structure bed., BASF, , US 2010/0048922 A1.

90 – YABUSHITA H., KOBAYASHI A., FUKUOKA A., CATAL B., (2014) : Env. 145 1-9 Brunissement de la datte « D-N » au cours de la maturation. Mémoire de Magister. I.N.A. El -Harrach. Alger.66p.

91- YAHIAOUI K. (1998). Caractérisation physico-chimique et évolution du brunissement de la datte « D-N » au cours de la maturation. Mémoire de Magister. I.N.A. El-Harrach. Alger: 66p.

92- YANG W., SEN A., Direct catalytic synthesis of 5-methylfurfural from biomassderived carbohydrates, ChemSusChem, 2011, 4(3), 349-352.

93 -YOSHIZAWA K., TOYOTA S., TODA F., 2001. Solvent-free Claisen and Cannizzaro reactions, Tetrahedron Letters, , 42(45), 7983-7985.

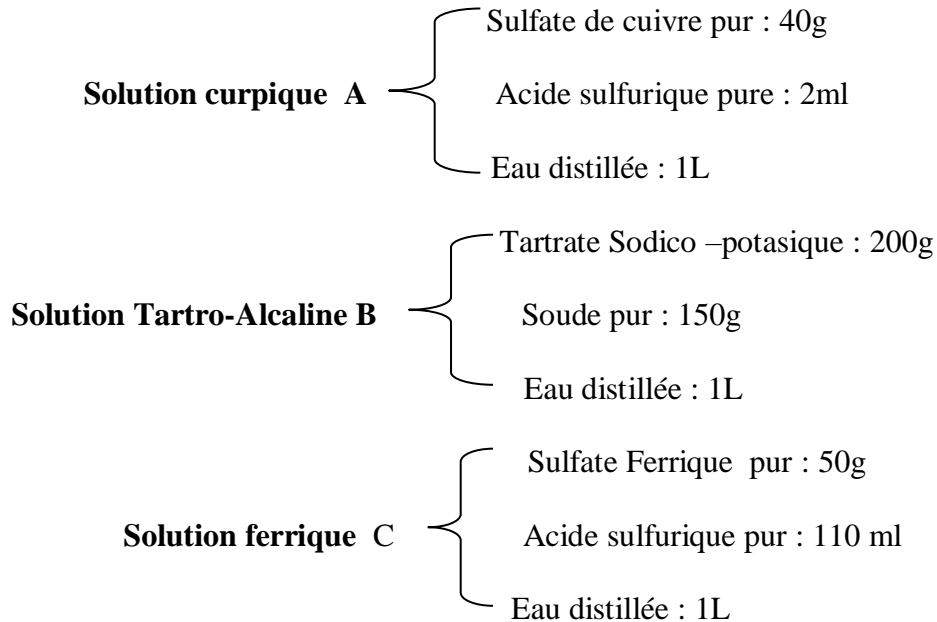
94- ZEITCH J, 1989.process and apparatus for the manufacture of furfural.DE3842825A1,.

95 -ZEITCH J.,2010.The chemistry and technology of furfural and its many by-products Sugar Series Vol. 13, Elsevier, Netherlands, , pp. 36-73.

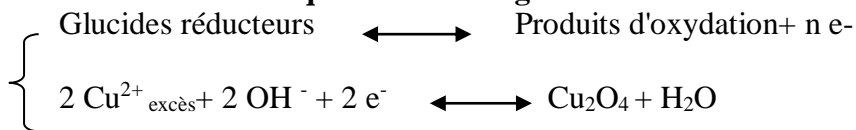
Annexes

Annexe 1

Liqueur de Fehling



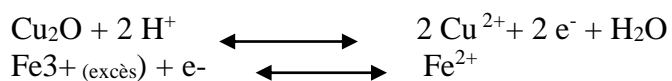
Réduction de la liqueur de Fehling



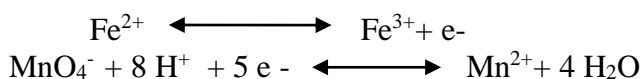
Dosage du Cu₂O isolé par manganimétrie

1- Oxydation de Cu₂O par une solution ferrique acide

En présence d'un excès de fer III tout le précipité de Cu₂O est oxydé.



2- Dosage des ions ferreux (Fe II) formés



A- Mode Opérateur de dosage de sucre selon la méthode de Bertrand :

Dans un erlenmeyer de 1000 ml, on met: 20ml de liqueur A, 20ml de liqueur B et 20ml de jus (j1) (liqueurs A et B).

On adapte le ballon ou l'erlenmeyer sous un reflux et on porte à ébullition. On compte 3 minutes à partir du moment où le liquide entre en ébullition et on refroidit

immédiatement sous un courant d'eau puis on agite l'erlenmeyer bouché. L'oxyde cuivreux va se déposer.

Après refroidissement complet, on filtre la liqueur sur le filtre d'amiante en activant la filtration par aspiration sous trompe à vide.

On lave à trois reprises l'oxyde cuivreux avec 20ml d'eau distillée froide;

On rejette le filtrat contenu dans la fiole à vide et on rince à l'eau distillée, puis

On remet en place le filtre sur la fiole. On dissout l'oxyde cuivreux avec 30 ml de la liqueur ferrique C placés dans l'erlenmeyer puis on verse sur le filtre.

On met l'amiante chargée d'oxyde cuivreux en suspension dans cette liqueur ferrique à l'aide d'un agitateur pour permettre la dissolution de tout cet oxyde collecté.

On ajoute une goutte d'orthophénanthroline ferreux (indicateur coloré) au contenu de la fiole à vide puis on titre le sel formé par la solution N/10 de KMnO_4 . Le virage est obtenu quand la couleur passe du vert orange au vert franc.

B / Méthode de calcul:

Soit v volume de KMnO_4

(N/10) lors du titrage,

Le facteur de coloration étant de 1.065

Le volume v_1 sera de $v \times 1.065 = v_1$

Annexe 2

a- Les réactifs utilisés

- **Solution carrez I** : Dissoudre 15g d'hexacyanoferrate de potassium $K_4 Fe(CN)_6$ dans l'eau et compléter à 100ml.
- **Solution carrez II** : Diluer 30g d'acétate de zinc $(CH_3COO)_2$ et compléter à 100ml
- **Solution de Bisulfite de sodium 0.2g/ 100g** : Dissoudre 0.2 g de Sulfate de sodium et d'hydrogène $NaHSO_3$ dans l'eau et diluer à 100ml. Préparer une solution fraîche quotidiennement.

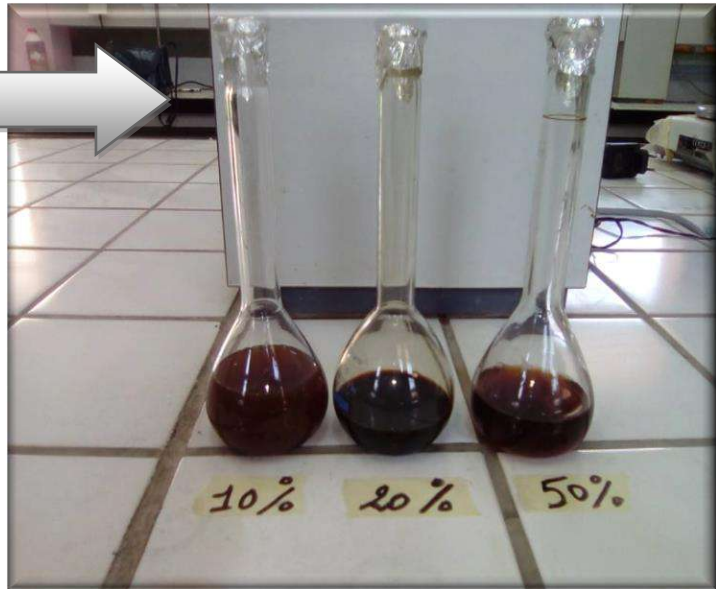
a- Principe

La détermination de la teneur en HMF est basée sur la détermination de l'absorbance UV par le HMF à 284 nm. Dans le but d'éviter les interférences des autres composés à cette longueur d'onde, on détermine la différence entre les absorbances d'une solution aqueuse claire de l'échantillon et de la même solution après substitution de l'absorbance de base à 336 nm. Cette méthode est basée sur le travail original de White.

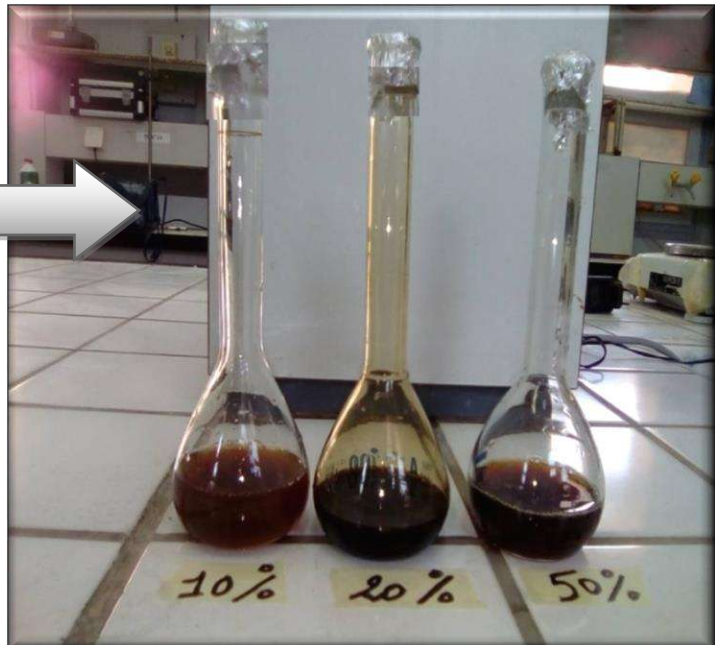
Annexe 3

Résultats de traitement de moût

Par acide
chlorhydrique



Par acide
acétique



Annexe 4

Rendement en HMF après traitement par acide acétique

Concentration (%)	Rendement en HMF (mg/kg)
10	10.17
20	17.36
50	30.83

Rendement en HMF après traitement par acide chlorhydrique

Concentration (%)	Rendement en HMF (mg/kg)
10	14.07
20	40.56
50	49.40

Résumé :

L'objectif de la présente étude vise la valorisation des rebuts de dattes d'un cultivar de faible valeur marchande (Tafezwin) par un processus chimique pour la production de HMF. L'étude effectuées ont porté sur les analyses physico-chimiques : la description morphologique de rebuts de dattes (la forme, la couleur et la consistance) et des analyses biochimiques (pH, acidité, sucres totaux, sucres réducteurs). Une déshydratation de sucres a été réalisée par un traitement acide du moût de rebuts de dattes par l'acide acétique et l'acide chlorhydrique. Les résultats obtenus montrent que le moût riche en sucres totaux 28.06% et sucres réducteurs 19.83% sa richesse en sucre réducteurs a permis de donner un meilleur rendement en HMF, qui doit augmenter avec les concentrations les plus élevée en acide ,ainsi que la réduction des sucres par l'acide chlorhydrique a permis un meilleur rendement de HMF que l'acide acétique.

Mots clés : (Acide, dattes, déshydratation, HMF, Tafezwin, moût).

Abstract:

The objective of this study is to valorize the rejects of dates of a cultivar of low market value (Tafezwin) by a chemical process for the production of HMF. The study carried out related to the physicochemical analyzes: the morphological description of rejects (shape, color and consistency) and biochemical analyzes (pH, acidity, total sugars, and reducing sugars). A dehydration of sugars has been achieved by acid treatment of the juice of dates with acetic acid and hydrochloric acid. The results obtained show that the juice rich in total sugars 28.06% and reducing sugars 19.83% its high sugar content reducing allowed to give a better yield of HMF, which must increase with the highest concentrations of acid and the reduction of sugars with hydrochloric acid allowed a better yield of HMF than acetic acid.

Key words: (Acide, dates, dehydration, HMF, Tafezwine, juice).

ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تقيم التمور المنخفضة القيمة التسويقية (تفزون) بواسطة عملية كيميائية لإنتاج مركب HMF. التحاليل المنجزة تتعلق بالمؤشرات الشكلية (الشكل واللون والقوام) وتحديد التركيب الكيميائي الحيوي للعصير (PH، الحموضة، السكريات الكلية، السكريات المرجعية)، وقد تم اماهة السكريات عن طريق معالجة عصير التمور باستعمال حمض الخل وحمض كلور الماء. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن عصير التمر غني بالسكريات الكلية 28.06% والمرجعة بنسبة 19.83%. مما يسمح بتحقيق مردود جيد من HMF. التراكيز المرتفعة من الحمض تسمح بتحقيق مردود أفضل كما أن اماهة السكريات بحمض كلور الماء سمح بإعطاء مردود HMF أكثر من حمض الخل.

الكلمات المفتاحية : (حمض، تمور، إماهة، HMF، تفزون، عصير)