République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Kasdi Merbah-Ouargla
Faculté des Mathématiques et des Sciences de la matière
Département de Chimie

N° d'ordre:.....

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION D'UN DIPLÔME DE DOCTORAT
3ème Cycle (LMD)

Spécialité : Electrochimie des substances bioactives d'intérêt pharmaceutique

Intitulé :

Evaluation de l'activité antioxydante et anticorrosion des extraits de quelques cultivars des dattes de la région d'Oued Souf

Présentée par :

Abdeldjabbar MESSAOUDI

Soutenue publiquement le : 12/07/2021

Devant le jury composé de :

M. Mokhtar SAIDI	Professeur	Univ. Ouargla	Président
M. Mohamed Lakhder BELFAR	M.C.A	Univ. Ouargla	Examinateur
M. Atef CHOUIKH	M.C.A	Univ. El Oued	Examinateur
M. Abdelkrim REBIAI	M.C.A	Univ. El Oued	Examinateur
Mlle. Messaouda DEKMOUCHE	M.C.A	Univ. Ouargla	Rapportrice
Mlle. Zehour RAHMANI	M.C.A	Univ. Ouargla	Co-Rapportrice

Année universitaire : 2020/2021

Résumé

L'objectif recherché à travers ce travail vise la contribution à l'étude phytochimique, la capacité antioxydante et anticorrosion des extraits de deux variétés de noyaux de dattes (Degla Baidha et Deglet-Nour) de la région de Debila, El Oued. Les extraits ont été obtenus par macération de noyaux de dattes dans : l'eau et MeOH/H_2O (80:20), ce dernier a donné un rendement plus important que les extraits aqueux, et le rendement de Deglet-Nour est supérieur à celui de Degla Baidha.

La teneur la plus élevée en polyphénols et en flavonoïdes a été enregistrée dans l'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour avec (4.6591 ± 0.0111 g EAG/100g MS; 6.0637 ± 0.085 g EQ/100g MS respectivement).

L'analyse qualitative par HPLC a révélé la présence de plus de six composés phénoliques.

La capacité antioxydante *in vitro* a été étudiée avec quatre méthodes différentes. Les résultats ont révélé que tous les extraits de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour ont une meilleure capacité réductrice de Mo (VI) à Mo (V) que Degla Baidha avec des valeurs de TAC comprises entre 95.5605 mg Eq AA/g d'extrait et 17.2709 mg Eq AA/g d'extrait. Les valeurs de CI_{50} d'inhibition de $DPPH^{\bullet}$ variaient de 0.0824 ± 0.0012 à 0.3053 ± 0.0078 mg/ml, l'extrait hydrométhanolique de Degla Baidha a donné une valeur de CI_{50} semblable à celle de l'acide ascorbique. Tous les extraits enrigistrent presque la même valeur de CI_{50} au test d'$ABTS^{+\bullet}$. La plus grande activité de piégeage d'$O_2^{\bullet-}$ a été enregistré avec l'extrait aqueux de Degla Baidha avec une valeur de CI_{50} égale à 0.4901 mg/ml par la voltamétrie cyclique.

L'effet de ces quatres extraits sur la corrosion de l'aluminium dans HCl 1N, a été étudié en utilisant polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus par les deux méthodes, ont confirmé une efficacité inhibitrice élevée en milieux acides. Elle dépasse 43.97% avec les courbes de polarisation; elle est de l'ordre de 93% par SIE.

Mots clés: Noyaux de datte, Polyphénols, Flavonoïdes, HPLC, capacité antioxydante, $DPPH^{\bullet}$, Anticorrosion.

Abstract

The objective sought through this work aims to the contribution to the phytochemical study, the antioxidant and anticorrosion capacity of extracts of two varieties of date seeds (Degla Baidha et Deglet-Nour) from the Debila region, El Oued. The extracts were obtained by maceration of date seeds using: water and MeOH/H_2O (80:20), the latter gave a higher yield than the aqueous extracts, and the yield of Deglet-Nour is higher than Degla Baidha.

The highest total phenolic and flavonoid contents were recorded in the hydromethanolic extract of date seeds of Deglet-Nour variety with (4.6591 ± 0.0111 g GAE/100g MS; 6.0637 ± 0.085 g QE/100g MS respectively).

Qualitative HPLC analysis revealed the presence of more than six phenolic compounds.

Antioxidant activity *in vitro* has been studied with four different methods. The results revealed that all extracts of date seeds of Deglet-Nour variety have better Mo (VI) to Mo (V) reducing capacity than Degla Baidha with TAC values between 95.5605 mg Eq AA/g of extract and 17.2709 mg Eq AA/g of extract. The $DPPH^{\bullet}$ inhibition IC_{50} values ranged from 0.0824 ± 0.0012 to 0.3053 ± 0.0078 mg/ml, Degla Baidha hydromethanolic extract gave an IC_{50} value comparable to ascorbic acid. All the extracts recorded almost the same IC_{50} value on the $ABTS^{\bullet+}$ test. The greatest $O_2^{\bullet-}$ trapping capacity was recorded with the aqueous extract of Degla Baidha with an IC_{50} value of 0.4901 mg / ml by cyclic voltammetry.

The effect of these four extracts on the corrosion of aluminum in 1N HCl was investigated using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The results obtained by the two methods confirmed a high inhibitory efficiency in acidic media. It exceeds 43.97% with the polarization curves; it is of the order of 93% by EIS.

Keywords: Date seeds, Polyphenols, Flavonoids, HPLC, antioxidant capacity, $DPPH^{\bullet}$, anticorrosion.

ملخص

الهدف المنشود من خلال هذا العمل هو المساهمة في الدراسة الكيميائية النباتية، القدرة المضادة للأكسدة والمضادة للتآكل لمستخلصات صنفين من نوى التمر (دقله بيضاء ودقلة نور) من منطقة الدبيلة، الوادي. تحصلنا على المستخلصات بنقع نوى التمر في: H_2O و($H_2O/MeOH$)(v/v 20:80) هذا الأخير اعطى مردود أكبر من المستخلصات المائية ومردود دقلة بيضاء اعلى من مردود دقلة نور.

تم تسجيل أعلى محتوى إجمالي لعديد الفينول والفلافونويد في المستخلص الهيدرو ميثانولي لنوى التمر لصنف دجلة نور مع (4.6591 ± 0.0111 غ مكافئ من حمض الغاليك/100 غ من المادة الجافة؛ 6.0637 ± 0.085 غ من مكافئ الكرستين/100 غ من المادة الجافة) على التوالي.

كشف التحليل الكيفي عن طريق HPLC وجود أكثر من ستة مركبات فينولية.

تمت دراسة نشاط مضادات الأكسدة في المختبر بأربع طرق مختلفة. أوضحت النتائج أن جميع مستخلصات نوى التمر لصنف دجلة نور لها قدرة ارجاعية ل Mo (VI) إلى Mo (V) أفضل من دجلة بيضاء مع قيم TAC تراوحت بين 95.5605 مغ مكافئ حمض الاسكوربيك/غ من المستخلص و 17.2709 مغ مكافئ حمض الاسكوربيك/ غ من المستخلص .تراوحت قيم IC_{50} المثبطة لـ $DPPH^{\bullet}$ من 0.0824 ± 0.0012 إلى 0.3053 ± 0.0078 مغ/مل، وأعطى مستخلص دجلة بيضاء الهيدروميثانولي قيمة IC_{50} مماثلة لحمض الأسكوربيك. سجلت جميع المستخلصات نفس قيمة IC_{50} تقريبًا في اختبار $ABTS^{\bullet+}$. تم تسجيل أكبر قدرة كسح $O_2^{\bullet-}$ مع المستخلص المائي لدجلة بيضاء بقيمة IC_{50} تبلغ 0.4901 مغ/مل بطريقة الفولتاميتري الحلقي .

درس في هذا البحث تأثير هذه المستخلصات الأربعة على تآكل الألومنيوم في وسط 1N HCl، وقد تمت باستخدام Tafel و SIE. أكدت النتائج التي تم الحصول عليها بالطريقتين كفاءة تثبيط عالية في الوسط الحمضي. تتجاوز 43.97٪ مع منحنيات الاستقطاب و 93٪ بقياسات مطيافية الممانعة الكهروكيميائية.

الكلمات الدالة : نوى التمر, الفينولات الكلية, الفلافونيدات, HPLC, قدرة مضادة للأكسدة, DPPH, مضاد للتآكل.

Tables des matières

Remerciements
Dédicace
Liste des abréviations
Liste des tableaux
Liste des figures
Introduction …….……..... 1
Références…….. 4
Revue Bibliographique
Chapitre I: Généralités sur le palmier dattier, les dattes et noyaux…….... 5
I.1. Le palmier dattier…….. 5
I.1.1. Généralités……. 5
I.1.2. Classification botanique…….……... 5
I.1.3. Morphologie du palmier dattier……. 6
I.1.3.1. Le système racinaire…….. 7
I.1.3.2. Le stipe…….. 7
I.1.3.3. Les palmes……. 7
I.1.3.4. Les organes floraux……... 8
I.1.3.4.1. Les fleurs femelles……. 8
I.1.3.4.2. Les fleurs mâles……. 8
I.1.4. Cycle de développement…… 8
I.1.5. Intérêt et importance du palmier dattier…… 9
I.1.6. Le palmier dattier en Algérie……. 11
I.2. Les dattes……... 12
I.2.1. Morphologie……... 12
I.2.1.1. La partie comestible (pulpe)…….. 12
I.2.1.2. La partie non comestible (noyau)…….. 12
I.2.2. Stades de maturité des dattes……. 13
I.2.3. Classification des dattes……. 14
I.2.4. Composition biochimique des dattes……. 14
I.2.4.1. Composition biochimique de la partie comestible (Pulpe)…… 14
I.2.4.2. Composition biochimique de la partie non comestible (Noyau)……... 15
I.2.5. Variétés des dattes en Algérie et leur distribution……. 16
I.2.6. Statistiques de production et économie……. 18
Références……... 19
Chapitre II: Les composés phénoliques…….……... 25
II.1. Généralités sur les composés phénoliques……. 25
II.2. Structure et classification des composés phénoliques……... 25
II.2.1. Les composés non-flavonoïdes…….. 25
II.2.1.1. Les acides phénoliques…….. 26
II.2.1.2. Les stilbènes……... 26
II.2.2. Les composés flavonoïdes……. 26
II.3. Les composés phénoliques bioactives des noyaux…… 28

II.3.1. Les acides phénoliques……... 28
II.3.2. Les flavonoïdes……... 30
II.4. Les effets thérapeutiques des noyaux de dattes.……. 31
II.4.1. Effet antioxydant…… 31
II.4.2. Effet antifongique……... 32
II.4.3. Effet antibactérien…….. 32
II.4.4. Effet anti-inflammatoire……. 33
II.4.5. Effet antidiabétique……. 33
II.5. Effet anticorrosif des noyaux de dattes.…….. 33
Références……... 35
Partie Expérimentale
Chapitre III: Matériels et méthodes…….……. 38
III.1. Matériels…...……. 38
III.1.1. Matériel végétal……. 38
III.2. Méthodes..…….. 39
III.2.1. Préparation des extraits…….. 39
III.2.1.1. Préparation des extraits aqueux……. 39
III.2.1.2. Préparation des extraits hydrométhanoliques…….…….. 39
III.2.2. Composition phytochimique des extraits……...……..….. 40
III.2.2.1. Dosage des polyphénols totaux…….. 40
III.2.2.2 Dosage des flavonoïdes totaux…….. 41
III.2.2.3. Analyses qualitatives par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)……. 42
III.2.3. Capacités antioxydantes des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes……....…… 43
III.2.3.1. Test de DPPH$^{\bullet}$...……. 43
III.2.3.2 Test d'ABTS$^{\bullet+}$……... 44
III.2.3.3. Test de phosphomolybdate…… 46
III.2.3.4. Test de piégeage de radical anion superoxyde radicalaire par la voie électrochimique…….. 46
III.2.4. Effet anti corrosive des extraits de noyaux des dattes …….……. 48
III.2.4.1. Le milieu corrosif……... 48
III.2.4.2. Les solutions inhibitrices……..…… 48
III.2.4.3. Le matériau utilisé……. 48
III.2.4.4. Méthodes électrochimiques…..……..... 50
III.2.4.4.1 Méthodes stationnaires…….. 50
III.2.4.4.1.1 Suivi du potentiel libre……..……. 50
III.2.4.4.1.2 Les courbes de polarisation…… 50
III.2.4.4.2. Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique …... 51
Références……..... 53
Chapitre IV: Résultats et discussion…….……. 55
IV. Résultats et discussion……..……..... 55
IV.1. Rendements des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes……... 55

IV.2. Composition phytochimique des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes.……..… 56
IV.2.1. Dosage des polyphénols totaux…….. 56
IV.2.2. Dosage des flavonoïdes……. 59
IV.2.3. Analyse des composés phénoliques par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)…… 61
IV.3. Capacités antioxydantes des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes.…… 65
IV.3.1. Test de $DPPH^{\bullet}$……..…….. 65
IV.3.2. Test d'$ABTS^{+\bullet}$…….……... 67
IV.3.3. Test de phosphomolybdate…… 69
IV.3.4. Test de piégeage de l'anion superoxyde radicalaire par la voie électrochimique…….. 71
IV.4. Inhibition de corrosion d'aluminium en présences des extraits de noyaux de dattes……. 75
IV.4.1. Les mesures électrochimiques……... 75
IV.4.1.1. Suivi d'E_{corr} de l'aluminium en fonction de temps d'immersion dans HCl 1N……... 75
IV.4.1.2. Les courbes de polarisation……... 76
IV.4.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique……. 80
IV.4.2. Isotherme d'adsorption…… 85
Références……... 91
Conclusion…….…... 94

Remerciements

Ma première gratitude revient à ALLAH (الله), le créateur du tout, qui m'a donné la vie, la force, le courage et la persévérance pour affronter les différents obstacles pour accomplir ce travail.

Je suis, en effet, reconnaissant à ma directrice de thèse, Dr. Messaouda DEKMOUCHE enseignante à l'Université Kasdi Merbah Ouargla pour ses immenses contributions, précieux conseils, nombreuses critiques constructives, pour sa patience, gentillesse, disponibilité, compréhension et appui au cours de réalisation de cette thèse.

Au même titre, j'adresse mes plus vifs remerciements à Dr. Zehour RAHMANI, enseignante à l'université Kasdi Merbah Ouargla, qui fut pour moi une co-directrice de thèse attentive et disponible malgré ses nombreuses obligations. Je la remercie pour sa confiance, sa générosité et surtout ses judicieux conseils.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur Mokhtar SAIDI, Professeur à l'Université Kasdi Merbah Ouargla, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury. Je le prie d'accepter l'expression de mon infinie gratitude et de mon profond respect.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma profonde gratitude à Monsieur Mohamed Lakhdar BELFAR Maitre de Conférence classe A à l'Université Kasdi Merbah Ouargla, Atef CHOUIKH Maitre de Conférence classe A à l'Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued et Abdelkrim REBIAI Maitre de Conférence classe A à l'Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued d'avoir accepté de juger mon travail malgré ses nombreuses charges et de siéger en tant que membres du jury de cette thèse.

Je m'astreins à ces quelques mots, exprimant mes sincères remerciements et ma profonde gratitude à Monsieur Rabah BOUKHERROUB, Directeur de Recherche au CNRS pour son accueil lors du stage que j'ai effectué dans son laboratoire et qui m'a permis d'acquérir beaucoup de compétences et de connaissances. J'exprime aussi mes sincères remerciements à Monsieur Amar ABDERRAHMANI, Alexandre BARRAS et madame Valerie ABDERRAHMANI.

Je remercie Monsieur Hakim BELKHALFA et Mademoiselle Ibtissem BELLAOUEUR pour leur forte contribution et leur aide concernant la réalisation de l'HPLC au niveau de CRAPC Ouargla.

Un grand Merci au professeur Touhami LANEZ pour son accueil lors que j'ai travaillé dans son laboratoire VTRS, et je remercie aussi Monsieur Elhafnaoui LANEZ et Madame Aicha ADAIKA.

Je remercie Madame Noura MEDDOURA, pour son aide et les nombreux services qu'elle m'a rendus.

À Monsieur Said HAROUN, pour avoir relu et corrigé ma thèse. Ses conseils de rédaction ont été très précieus.

J'adresse également mes sincères remerciements aux nombreuses personnes côtoyées dans les différentes équipes des laboratoires (VPRS, CNRS, VTRS et CRAPC) où j'ai réalisé les travaux de recherche de ma thèse. J'ai apprécié l'accueil et le soutien. Je voudrai ici exprimer ma profonde gratitude à toutes et à tous.

Enfin je présente ma profonde reconnaissance et mes sincères vifs remerciements les plus distingués à tous mes collègues de laboratoire de VPRS: Abdennour GHERIANI, Mahdi BELGUIDOUM, Chayma BENSSACI, Zineb RAHMANI, Asma ABID, Kamilia BIRECHE, Tatou TOUAHRIA, Sabah MENAA, Saida BENFERDIA, Wafa ZAHNIT, Fatma Zohra BEN CHEIKH et Chahrazad BAKKA. Grâce à vous, ces quatre années resteront un excellent souvenir. Tout ensemble, vous avez contribué à créer une formidable ambiance. Avec mes meilleurs vœux aux nouveaux doctorants.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail marquant de ma vie :

***À mes très chers parents**. Que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments, pour leur affection, amour, bienveillance, dévouement, générosité, sacrifices, sagesse et soutien. Je vous dédie ce travail en témoignage de ma grande gratitude et de mon éternel amour. Que Dieu vous donne longue belle vie et bonne santé.*

***À mes chères sœurs** ASMA, MOUNA et HOUDA et **mes chers frères** HAMZA, SALAH, MOHAMED, ABDERRAHIM et AYMEN pour leur soutien de tous les instants à mon égard, leur encouragements et sympathie qu'ils m'ont apporté. Votre frère dédie ce travail pour vous dire que vous resterez dans mon cœur pour toujours, et aussi le rayon du soleil et l'espoir qui égaye ma vie. Je vous aime très fort. Sans oublier les femmes de mes frères KHAWLA, SADJIDA, HANANE, KHALISA, SAFIA et ASMA et leurs enfants, chacun en son nom.*

***À mes chers amis en France** DJAMEL, KAHINA, TAMAZOUZT et MOUSSA, grand merci pour l'ambiance familiale et chaleureuse. J'ai passé avec vous de très agréables moments pendant dix moins dans la ville de Lille. J'en garde le meilleur souvenir et un espoir de retour.*

***À** tous ceux qui ont une place dans mon cœur et surtout **mes chers amis:** SOUHAIL, IBRAHIM, ABDELLAH, KHALIFA, LAMA, LAMINE, MIDOU, ROUFA, MARWANE, ALLA et YOUCEF, Je transmets à vous mes remerciements avec grand amour pour m'avoir donné tout votre support moral surtout dans les moments de décompression. Vous avez toujours été mes frères.*

***À mes chers professeurs** pour tous les efforts qu'ils ont déployés tout au long des vingt-deux ans allant de l'école primaire à l'université. je ne sais pas s'il est possible d'exprimer avec des mots mon sentiment de ma profonde reconnaissance et gratitude envers vous.*

Liste des abbreviations

AA	Acide ascorbique
Abs	Absorbance
ABTS	Acide 2,2'-azinobis 3-ethylbenzo-triazoline-6-sulphonate
B_a	Pente anodique de Tafel
B_c	Pente cathodique de Tafel
BHA	But ylhydroxyanisole
BHT	Butylhydroxytoluène
CAT	Capacité antioxydante totale
C_{dl}	Capacité de la double couche.
CI_{50}	Concentration inhibitrice à 50%
DMF	N,N-diméthylformamide
DPPH	2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle
EAND	Extrait aqueux de noyaux de dattes
E_{corr}	Potentiel de corrosion
EMND	Extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes
E_{pa}	Potentiel de pic anodique
E_{pc}	Potentiel de pic cathodique
Eq	Equivalent
ERO	Espèces Réactives d'Oxygène
FAO	Food and Agriculture Organization
HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
i_{pa}	Densité de courant de pic anodique
i_{pc}	Densité de courant de pic cathodique
K	Degré kelvin
K_{ads}	Le constant d'équilibre d'adsorption
ppm	Partie par million
R	Rendement d'extraction
R_p	Résistance de polarisation
R_s	Résistance d'électrolyte
R_{tc}	Résistance de transfert de charge
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
UV	Ultraviolet
v/v	Volume par volume
VC	Voltamétrie cyclique
Θ	Taux de recouvrement
ΔG_{ads}	L'enthalpie libre d'adsorption

Liste des tableaux

Tableau I.1:	Les différents cultivars des trois zones algériennes de palmiers dattiers....	17
Tableau III.1:	Les produits utilisés…….....	38
Tableau III.2:	Les conditions expérimentales appliquées dans la voltamétrie cyclique....	47
Tableau III.3:	La composition chimique en % atomique de la pièce de l'aluminium utilisé…….…….....	49
Tableau III.4:	Les conditions expérimentales appliquées dans la méthode Galvanostatique……...	51
Tableau III.5:	Les conditions expérimentales appliquées dans EIS……..	52
Tableau IV.1:	Rendements des extraits aqueux et hydrométhanoliques des différentes variétés de noyaux de dattes…….…….	55
Tableau IV.2:	Composés phénoliques détectés dans les extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes analysés à 254 nm par HPLC...	64
Tableau IV.3:	Valeurs des CI_{50} du $DPPH^{\bullet}$ pour les extraits et le standard..…….	66
Tableau IV.4:	Valeurs des CI_{50} d'$ABTS^{\bullet+}$ pour les extraits et le standard……...	68
Tableau IV.5:	Valeurs des CI_{50} piegeage d'$O_2^{\bullet-}$ pour les extraits et le standard…...…...	75
Tableau IV.6:	Les paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibition de l'aluminium dans HCl 1N à diverses concentrations des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes des variétés Degla Baidha et Deglet-Nour……	79
Tableau IV.7:	Les paramètres d'impédance électrochimique de l'aluminium dans HCl 1N contenant différentes concentrations des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes des variétés Degla Baidha et Deglet-Nour……...	83
Tableau IV.8:	Les valeurs de coefficient de corrélation R^2 pour les différentes isothermes de l'aluminium dans HCl 1N en présence des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes des variétés Degla Baidha et Deglet-Nour à 25°C……	89
Tableau IV.9:	Les paramètres d'isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'aluminium dans HCl 1N contenant EAND et EMND Degla Baidha, EAND et EMND Deglet-Nour (obtenues à partir des valeurs de la SIE)……...	90

Liste des figures

Figure I.1:	Palmier dattier (Phoenix dactylifera L.)……	5
Figure I.2:	Morphologie du palmier dattier…….	6
Figure I.3:	Carte d'Algérie indiquant les différentes zones de culture de palmiers dattiers; en rouge sont ceux infestés par Bayoud, ceux en vert qui ne sont pas infestés …….……...	11
Figure I.4:	Fruit et graine du dattier ……...…….	12
Figure I.5:	Différents stades de maturation de la datte ……..	14
Figure I.6:	Production de dattes en Algérie (2000-2018)……...	18
Figure II.1:	La classification, les structures chimiques et les nomenclatures des composés phénoliques …….	27
Figure II.2:	Structure des acides phénoliques présents dans les noyaux de dattes …..	29
Figure II.3:	Structure des flavonoïdes présents dans les noyaux de dattes...……	30
Figure III.1:	Protocole de préparation des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes ……	40
Figure III.2:	L'observation au microscope électronique à balayage MEB de la surface de l'aluminium……..	49
Figure III.3:	Diffractogramme par RX de l'aluminium avant l'attaque chimique…….	49
Figure IV.1:	Courbe d'étalonnage d'acide gallique à 725 nm ……..	57
Figure IV.2:	Teneur en composés phénoliques des différents extraits aqueux et hydrométhanoliques……...	57
Figure IV.3:	Courbe d'étalonnage de quercétine à 510 nm.…..……...……	59
Figure IV.4:	Teneur en flavonoïdes des différents extraits aqueux et hydrométhanoliques.....	60
Figure IV.5:	Profil chromatographique de mélange des standards à 254 nm ……	61
Figure IV.6:	Profil chromatographique de l'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha à 254 nm …….	62
Figure IV.7:	Profil chromatographique de l'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha à 254 nm ……..	62
Figure IV.8:	Profil chromatographique de l'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour à 254 nm …….....	63
Figure IV.9:	Profil chromatographique de l'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour à 254 nm ……...	63
Figure IV.10:	Effet piégeur du radical $DPPH^{\bullet}$ par des différents extraits et standard.…	66
Figure IV.11:	Effet piégeur du radical $ABTS^{+\bullet}$ par des différents extraits et standard...	68
Figure IV.12:	Courbe d'étalonnage de l'acide ascorbique à 695 nm……...	69
Figure IV.13:	La capacité anti-oxydante totale des différents extraits…….	70
Figure IV.14:	Voltamogramme d'oxygène en présence d'acide ascorbique…….....	71
Figure IV.15:	Voltamogramme d'oxygène en présence d'EAND Degla Baidha……..	72
Figure IV.16:	Voltamogramme d'oxygène en présence d'EMND Degla Baidha…….	72
Figure IV.17:	Voltamogramme d'oxygène en présence d'EAND Deglet-Nour……...	73
Figure IV.18:	Voltamogramme d'oxygène en présence d'EMND Deglet-Nour……...	73
Figure IV.19:	Effets d'inhibition d'$O_2^{\bullet-}$ par des différents extraits et l'acide ascorbique..	74
Figure IV.20:	Evolution d'E_{corr} de l'Aluminium en fonction de temps d'immersion dans 1N HCl à 25°C……..	76

Figure IV.21: Courbes de Tafel de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1N à différentes concentrations d'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha à 25°C…….. 77
Figure IV.22: Courbes de Tafel de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1N à différentes concentrations d'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha à 25°C……..…….……... 77
Figure IV.23: Courbes de Tafel de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1N à différentes concentrations d'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour à 25°C……... 78
Figure IV.24: Courbes de Tafel de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1N à différentes concentrations d'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour à 25°C……..….……..….. 78
Figure IV.25: Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'aluminium enregistrés après 30min d'immersion dans HCl 1N en présence de différentes concentrations d'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha à 25°C……... 81
Figure IV.26: Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'aluminium enregistrés après 30min d'immersion dans HCl 1N en présence de différentes concentrations d'extraits hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha à 25°C……...……...…..... 81
Figure IV.27: Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'aluminium enregistrés après 30min d'immersion dans HCl 1N en présence de différentes concentrations d'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour à 25°C……... 82
Figure IV.28: Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'aluminium enregistrés après 30min d'immersion dans HCl 1N en présence de différentes concentrations d'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour à 25°C…….……...……... 82
Figure IV.29: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'aluminium dans HCl 1N en présence EAND et EMND Degla Baidha, EAND et EMND Deglet-Nour (obtenues à partir de la SIE) à 25 °C..……...……...…….. 86
Figure IV.30: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'aluminium dans HCl 1N en présence EAND et EMND Degla Baidha, EAND et EMND Deglet-Nour (obtenues à partir de la SIE) à 25 °C...……...……...……. 86
Figure IV.31: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'aluminium dans HCl 1N en présence EAND et EMND Degla Baidha, EAND et EMND Deglet-Nour (obtenues à partir de la SIE) à 25 °C...……...……...……. 87
Figure IV.32: Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'aluminium dans HCl 1N en présence EAND et EMND Degla Baidha, EAND et EMND Deglet-Nour (obtenues à partir de la SIE) à 25 °C...……...……...……. 87
Figure IV.33: Isotherme d'adsorption de El-Alwado de l'aluminium dans HCl 1N en présence EAND et EMND Degla Baidha, EAND et EMND Deglet-Nour (obtenues à partir de la SIE) à 25 °C...……...……...……. 88
Figure IV.34: Isotherme d'adsorption de Flory-Huggins de l'aluminium dans HCl 1N en présence EAND et EMND Degla Baidha, EAND et EMND Deglet-Nour (obtenues à partir de la SIE) à 25 °C...……...……...……. 88

Introduction

Introduction

Depuis l'antiquité, les hommes ont utilisé diverses ressources dans leur environnement tels que les produits naturels, notamment ceux d'origine végétale afin de traiter diverses sortes de maladies bénignes (rhume et toux), ou plus sérieuses (malaria et la tuberculose) pour améliorer la santé humaine. C'est l'expérience seule qui définit les vertus thérapeutiques apaisantes des plantes (Benhammou, 2011). Il est estimé qu'environ deux tiers de la population mondiale, dont 80% de la population africaine recourent à la médecine traditionnelle pour leurs traitement en maladies puisque les plantes médicinales qui contiennent des principes actifs ayant une majeure partie thérapeutique (Laouni, 2014), c'est parce qu'elles représentent une source extrêmement riche et diversifiée pour la production de composés phytochimiques avec des structures privilégiées qui sont utilisées contre certaines maladies complexes (Muanda, 2010).

Malgré les remarquables progrès enregistrés au cours du vingtième siècle en chimie organique de synthèse, mais environ de 25% des médicaments prescrits dans les pays industrialisés proviennent des plantes, que ce soit directement ou indirectement (Newman et al., 2000). Parmi les plantes qui ont été testées, elles sont souvent efficaces dans les différents modèles pharmacologiques, hors l'effet thérapeutique, elles seraient quasiment dépourvues de toxicité (Gurib-Fakim, 2006). Pour cette raison là que l'attention doit être portée sur les 85% des plantes qui n'ont pas encore été étudiées pour sur les 300 000 espèces végétales recensées (Morel, 2011), non seulement déterminer leur propriétés phytochimiques, mais aussi pour mieux caractériser et valoriser leur contenu en molécules bioactives qui attendent d'être découverts. Ces plantes représentent une immense source des composés phénoliques tels que les acides phénoliques, les flavonoïdes et les flavonols…), l'extraction brute, naturel à partir d'espèces de plantes est une étape très importante pour utiliser en médecine traditionnelle après l'isolation de ces composés qui peuvent être des ressources prolifiques de nouveaux médicaments (Karmakar et al., 2011).

Les dommages résultants du processus oxydatif incontrôlable induit par les espèces réactives oxygénées (ERO) sont considérés comme le facteur principal des dégénérescences cellulaires entraînant de différents états pathologiques tels qu'Alzheimer et le cancer. Les dommages causés par les oxydants (radicaux libres) peuvent être retardés ou limités, tout au moins en partie, par l'action de molécules dites antioxydantes (Benhammou, 2011). D'une manière générale, le risque est aggravé avec l'accumulation de ces molécules oxydatives dans l'organisme, et l'antioxydant peut entrer avec un radical en compétition pour éviter la réaction radicalaire en s'oxydant lui-même plus rapidement (Chaaban, 2017). Les

antioxydants de source naturelle peuvent protéger le corps humain sans effets secondaires contre les divers maladies causées par les radicaux libres, par contre les antioxydants synthétiques tels que le butylhydroxytoluène (BHT) et le butylhydroxyanisole (BHA) peuvent provoquer un potentiel de risque et de toxicité pour la santé humaine (Amari, 2015). Cette raison semble justifier l'intérêt de la recherche de molécules bioactives naturelles ces dernières années.

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires et l'un des plus important groupe de composés largement distribués dans les plantes, avec au moins 10000 structures différentes des flavonoïdes (classe des polyphénols) sont actuellement connues dans le règne végétal (Mahfoudi, 2018). Ces composés jouent un bon rôle d'inhibiteur lutte contre les radicaux libres, donc une bonne activité antioxydante et aussi pourraient avoir diverses applications thérapeutiques comme anti-allergènes, antiarthritiques, anticancérogènes, antidiabétiques, anti-hypertensifs, anti-inflammatoires et antimicrobiens (Chacar, 2018).

Bien que l'action anticorrosion soit bonne de nombreux composés synthétiques, la majorité de ces molécules sont hautement toxiques pour les êtres vivants et l'environnement (Ostovari et al., 2009). Plusieurs recherches, montrent que l'utilisation des extraits de plantes pour empêcher ou retarder la corrosion des métaux et leur donne une protection avec des taux d'efficacité élevés dans les différents milieux corrosifs (acide, basique et neutre), ce qui peut nous ouvrir de nouvelles perspectives au domaine de la corrosion en remplaçant les produits chimiques toxiques par des substances naturelles peu coûteux et non dangereuses (Khoudali et al., 2014).

L'Algérie est considérée comme l'un des principaux pays producteurs de dattes. La majeure partie étant consommée localement. Les noyaux de datte qui représentent un rendement relativement élevé sont considérés dans la plupart des cas comme des déchets. D'après nos connaissances, l'analyse phytochimique et antioxydant sur les noyaux de datte de la region d'Oued Souf n'ont fait l'objet d'aucune étude antérieure. Vu que l'importance du palmier dattier dans l'écosystème oasien et surtout des régions du Sud-est d'Algérie, dans le présent travail nous visons à d'exploiter et d'étudier les potentialités économiques et médicinales possibles de noyaux de datte.

Ce travail est axé vers la quantification de composés phénoliques (polyphénols et flavonoïdes) et la détermination de la composition chimique des polyphénoles par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) des extraits aqueux et

hydrométhanoliques de noyaux de deux variétés (Degla Baidha et Deglet Nour) et leur activité antioxydante et anticorrosion.

Ce manuscrit est subdivisé en deux grandes parties (bibliographique et expérimentale), chaque partie comporte deux chapitres. Le premier chapitre comporte un rappel des principales données bibliographiques et présentation botanique de *Phoenix dactylifera* L, ainsi que, les dattes, les noyaux et de ses constituants. Le deuxième chapitre présente un aperçu général sur les polyphénols ainsi que quelques travaux phytochimiques et biologiques des principes actifs contenus dans les noyaux des dattes et leur effets thérapeutiques. Le troisième chapitre concerne les travaux personnels expérimentaux, les principales méthodes et les conditions expérimentales appropriées ayant été utilisées pour mener cette étude. Le quatrième chapitre a été consacré à la présentation des résultats phytochimiques de la préparation des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes de deux variétés sélectionnées, la quantification des composés phénoliques et flavonoïdes, la quantification des composés phénoliques par chromatographie liquide à haute performance (HPLC), les résultats d'évaluation de la capacité antioxydante et anticorrosion des différents extraits.

Au terme de ce manuscrit, une conclusion générale récapitulera les principaux résultats obtenus durant ce travail ainsi que les différentes perspectives envisageables.

Références

Amari NO. (2015). Etude Phytochimique, Potentiel Antioxydant et Activité antifongique de *Thymelaea hirsuta* (Cas des dermatophytes). Thèse de doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem.

Benhammou N. (2011). Activité antioxydante des extraits des composés phénoliques de dix plantes médicinales de l'Ouest et du Sud-Ouest Algérien. Thèse de doctorat. Université Aboubakr Belkaïd, Tlemcen.

Chaaban H. (2017). Étude cinétique et modélisation des effets des traitements thermiques et de l'environnement physico-chimique sur la dégradation et l'activité antioxydante des flavonoïdes. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

Chacar S. (2018). Effet des composés phénoliques sur le vieillissement cardiaque et rénal: étude expérimentale chez le rat. Thèse de doctorat. Université de Poitiers.

Gurib-Fakim A. (2006). Medicinal plants: Traditions of yesterday and drugs of tomorrow. *Molecular Aspects of Medicine*, 27: 1-93.

Karmakar I, Dolai N, Saha P, Sarkar N, Bala A et Kanti P. (2011). Scavenging activity of Curcuma caesia rhizome against reactive oxygen and nitrogen species. *Orient Pharmacology Experimental medicine*, 11: 221-228.

Khoudali S, Essaqui A, Zertoubi M, Azzi M et Benaissa M. (2014). Study of antioxidant activity and anticorrosion action of the methanol extract of dwarf palm leaves (Chamaerops humilis L.) from morocco. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5(3): 887-898.

Laouini SE. (2014). Etude phytochimique et activité biologique d'extrait de des feuilles de *Phoenix dactylifera* L dans la région du Sud d'Algérie (la région d'Oued Souf). Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider, Biskra.

Mahfoudi R. (2018). Contribution à l'étude de la relation structure-activité antioxydante des flavonoïdes synthétisés. Thèse de doctorat. Université Amar Telidji de Laghouat.

Morel S. (2011). Etude phytochimique et évaluation biologique de Derris ferruginea Benth. (Fabaceae). Thèse de doctorat, Université d'Angers.

Muanda FN. (2010). Identification de polyphénols, évaluation de leur activité antioxydante et étude de leurs propriétés biologiques. Thèse de doctorat. Ecole doctorale SESAMES Université Paul Verlaine-Metz.

Newman D J, Cragg GM et Snader KM. (2000). The influence of natural products upon drug discovery. *Natural Product Report*, 17: 215-234.

Ostovari A, Hoseinieh SM, Peikari M, Shadizadeh SR et Hashemi SJ. (2009). Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone, Gallic acid, α-d-Glucose and Tannic acid). *Corrosion Science*, 51(9): 935-1949.

Revue Bibliographique

Chapitre I:
Généralités sur le palmier dattier, les dattes et noyaux

I.1. Le palmier dattier

I.1.1. Généralités

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) est l'une des plus anciennes espèces végétales cultivées par l'homme dans la Moyen-Orient, Afrique du Nord, régions d'Amérique du Sud, Sud de l'Europe et Asie du Sud-Ouest (Benchelah et Maka, 2006; Lim, 2012).

Le dattier un arbre d'un grand intérêt et constitue également la culture principale à la fois traditionnelle et moderne de l'agriculture au Sahara algérien. En reconnaissance de sa grande importance et de son rôle vital, le dattier est appelé l'arbre de vie (Nixon, 1951), le pain du désert (Simon, 1978) et l'arbre sacré (Porter, 1993).

C'est un arbre probablement originaire du golfe persique. C'est une espèce dioïque, monocotylédone, appartenant à une grande famille d'arbres à palmes et produisant des dattes (Peyron, 2000; Mazoyer 2002).

Le palmier dattier est dénommé *Phoenix dactylifera* L. par Linné en 1754 (Munier, 1973). *Phoenix dactylifera* L., provient du mot "Phoenix" qui signifie dattier chez les phéniciens, et "dactylifera" dérive du terme grec "dactulos" signifiant doigt, allusion faite à la forme du fruit (Djerbi, 1994).

I.1.2. Classification botanique

Le palmier dattier appartient à la famille d'Arecaceae (Palmaceae) et comprend 200 genres et plus que 2000 espèces (Diaz et al., 2003). Le genre Phoenix comporte au moins douze espèces, la plus connue est l'espèce *Phoenix dactylifera* L. (Figure I.1). La classification du palmier dattier dans le règne végétal est rappelée ci-dessous (Mallhi et al., 2014):

- Règne: Plantae
- Sous-règne: Tracheobionta
- Division: Magnoliophyta
- Classe: Liliopsida
- Sous-classe: Arecidae
- Ordre: Arecales
- Famille: Arecaceae
- Genre: Phoenix
- Espèce: *Phoenix dactylifera* L.

Figure I.1: Palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) (Baliga et al., 2011)

I.1.3. Morphologie du palmier dattier

Le palmier dattier est un arbre de très grande taille à pseudo tronc unique, terminé par une couronne de feuilles à l'aisselle desquelles se mettent en place des inflorescences ramifiées (Gros-Balthazard, 2008). Sa hauteur généralement entre 15 et 25 mètres et peut atteindre parfois les 30 mètres (Almi, 2018) et la durée de vie dépasser 100 ans (Seelig, 1974). Le palmier dattier dispose d'un système radiculaire, stipe, des palmes et des organes floraux (Figure I.2).

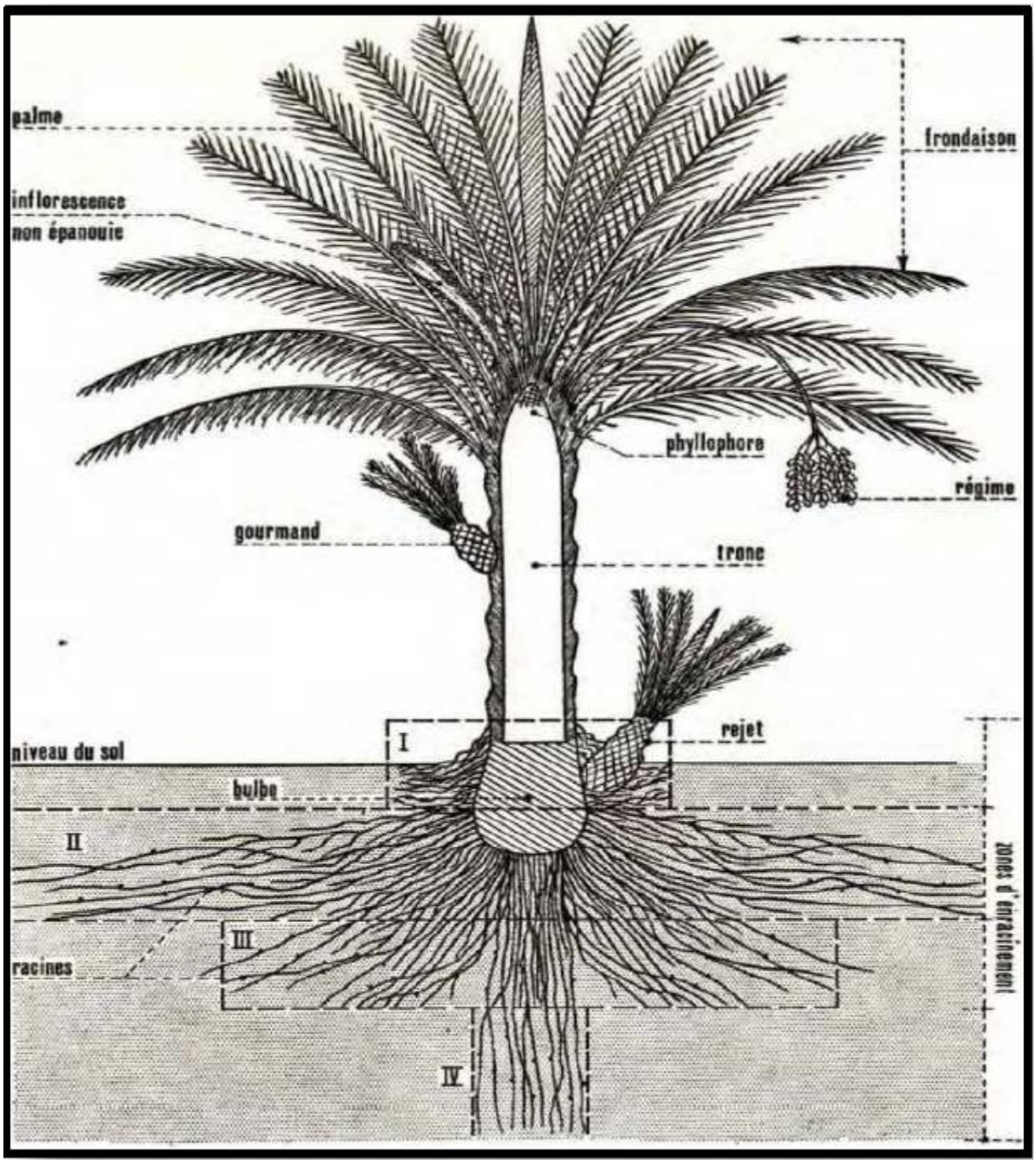


Figure I.2: Morphologie du palmier dattier (Munier, 1973)

I.1.3.1. Le système racinaire

Le système racinaire du palmier est dense de type fasciculé, très développé, formé de plusieurs types de racines se ramifient peu dont le diamètre ne dépasse pas 1,5 cm (Sedra, 2003) et la profondeur peut atteindre 20 m surtout lorsque la nappe phréatique est profonde.

Le système racinaire présente quatre zones d'enracinement :

- Zone 1 (Racines respiratoires): localisée au pied du dattier à moins de 0,2 m de profondeur. Ces racines jouent un rôle respiratoire grâce aux aérifères ou lenticelles qui permettent des échanges gazeux avec l'air de l'atmosphère du sol (Bouguedoura, 1991).

- Zone 2 (Racines de nutrition): elles constituent la plus forte proportion de racines du système racinaire. Elles se développement de façon plus profonde et plus étendue horizontalement, entre 0,20 m à 1 m (Daher, 2010).

- Zone 3 (les racines d'absorption): elles sont les racines de profondeur de 1 m à 2 m ayant pour fonction de chercher l'eau. Son importance réside dans le système racinaire selon le mode de culture et le niveau phréatique (A**h**med, 2015).

- Zone 4 (les racines pivotantes): du fait de son caractère phréatophile, le palmier plonge ses racines pivotantes à plus de 18 mètres. Dans le cas d'une nappe peu profonde (nappe perchée), il est difficile de différencier ces racines pivotantes des racines d'absorption. Ces racines ont également un rôle d'ancrage (Ahmed, 2015).

I.1.3.2. Le stipe

Le stipe (tige ou tronc) ; cylindrique, non ramifié, lignifié et de couleur marron brun d'une hauteur peut atteindre plus de 30 mètres et recouvert à sa surface par la base des palmes coupées 'cornafs', recouvertes à leur tour par un fibrillum 'lif' qui protègent le tronc des animaux et des insectes et réduisent en outre la perte d'eau (Akasha, 2014).

I.1.3.3. Les palmes

Les palmes (feuilles ; djérid) ; pennées, longues de 2 à 6 m, durée de vie entre 3 à 7 ans (Achoura, 2013), forment la couronne du palmier dattier au sommet du stipe (Munier, 1973). Leur nombre varie de 50 à 200 palmes (Ben Chenouf, 1971), pour un palmier adulte en bonne végétation, il produit trois sortes de feuilles au cours de sa vie : juvéniles, semi juvéniles et adultes (Bouguedoura, 1991). Une palme adulte comporte quatre parties: la partie pétiolaire, le rachis, la partie épineuse et la partie pennée (Munier, 1973).

I.1.3.4. Les organes floraux

D'après Peyron (2000), le palmier dattier est un arbre dioïque. Les sexes étant séparés, les organes de reproduction sont composés pieds mâles donnant du pollen et femelles produisant des fruits. Les fleurs sont portées par des pédicelles, ou des épillets qui sont à leur tour sont portés par un axe charnu, la hampe ou spadice. L'ensemble est enveloppé dans une grande bractée membraneuse close, la spathe.

I.1.3.4.1. Les fleurs femelles

Elles sont globulaires, d'un diamètre de 3 à 4 mm ; formée de trois sépales soudés. Une corolle formée de trois pétales ovales et arrondies et six étamines avortées (Sedra, 2003). Le gynécée comprend trois carpelles indépendants à un seul ovule (Laouini, 2014). Au moment de la pollinisation, un seul ovule est fécondé, ce qui aboutit au développement d'un seul carpelle. Les autres ovules avortent et tombent après la pollinisation (Munier, 1973). La sortie des fleurs «Talâa» à partir de la fin Janvier (Amorsi, 1975).

I.1.3.4.2. Les fleurs mâles

De forme allongée et est constituée d'un calice court, de trois sépales soudés et d'une corolle formée de trois pétales et de six étamines. Les fleurs mâles sont généralement, de couleur blanc crème, à odeur caractéristique de pâte de pain (Sedra, 2003). Après l'éclatement de la spathe mâle (fin Janvier), la fleur laisse échapper un pollen (Achoura et Belhamra, 2010).

I.1.4. Cycle de développement

Le palmier dattier généralement comporte quatre phases de développement (Belaroussi, 2019) :

- Phase 1 (Phase jeune) : Croissance et de développement, cette phase dure entre 5 à 7 années de la plantation jusqu'aux premières productions.

- Phase 2 (Phase juvénile) : Période d'entrée en production, l'âge du dattier est situé autour de 30 ans.

- Phase 3 (Phase adulte) : Début de décroissance de production, autour de 60 ans d'âge.

- Phase 4 (Phase de sénescence) : Chute de la production, à partir de 80 ans et plus.

I.1.5. Intérêt et importance du palmier dattier

Pour les régions chaudes et arides du globe, le palmier dattier présente un intérêt agro-écologique, thérapeutique, culturel et économique majeur.

Intérêt agro-écologique

Le palmier dattier est l'arbre providence et le pilier des écosystèmes oasiens (Toutain, 1979). Il s'est adapté aux conditions extrêmes des régions chaudes et arides du globe désertiques où il croît, ce qu'on exprime par l'adage « le palmier vit le pied dans l'eau et la tête au feu du soleil» (Selmani, 2018). Où il est considéré comme un symbole de vie du désert en raison de sa tolérance à des températures élevées, à la sécheresse, à la faible des ressources hydriques et à la salinité, pousse là où d'autres espèces ne peuvent se développer (El-Juhany,2010). En outre, sa présence dans ces régions crée en dessous de lui un microclimat autorisant le développement d'autres cultures, atténuation de l'ensoleillement, protection vis-à-vis des vents violents et le maintien d'un certain degré d'humidité (Toutain, 1979). De plus, il protège les diverses formes de vie animale qui maintiennent leur survie (Laouini, 2014).

Intérêt économique

Le palmier dattier est un arbre parmi les plus utiles dans l'économie agricole. Il fournit aux oasiens une gamme très large de produits vitaux. En effet, toutes ses parties sont valorisées.

- Les dattes sont consommées soit fraîche ou séchée et peuvent être utilisées pour l'élaboration de nombreux produits alimentaires parmi lesquels la pâte de dattes (Espiard, 2002**)**, le sirop, la confiture, le sucre, le miel, l'alcool, le vinaigre, la farine ou utilisées comme une source de bioéthanol (Chibane, 2008).

- Les noyaux de datte sont concassés pour être donnés aux animaux ou faire un succédané de café (Habib et Ibrahim, 2009).

- Les palmes sèches utilisées comme clôtures et brises vent pour les champs agricoles, dans la confection de couffins, éventails, nattes et chapeaux traditionnels et peuvent même servir d'industrie de papier ou bien de chauffage (Kachmoula, 1982).

- Le tronc fournit le bois de chauffage et d'œuvre (Daher, 2010).

- La sève qui s'écoule après l'incision du tronc est utilisée comme boisson appelée le vin de palme (lagmi) qui peut être bu frais ou fermenté (Chehma et Longo, 2001).

Intérêt culturel

Le palmier dattier est fréquemment mentionné plus de 20 fois dans le Coran « أَلَمْ تَرَ كَيْفَ ضَرَبَ اللَّهُ مَثَلًا كَلِمَةً طَيِّبَةً كَشَجَرَةٍ طَيِّبَةٍ أَصْلُهَا ثَابِتٌ وَفَرْعُهَا فِي السَّمَأَلَمْ تَرَ كَيْفَ ضَرَبَ اللَّهُ مَثَلاً كَلِمَةً طَيِّبَةً كَشَجَرةٍ طَيِّبَةٍ أَصْلُهَا ثَابِتٌ وَفَرْعُهَا فِي السَّمَآءِ* تُؤْتِي أُكُلَهَا كُلَّ حِينٍ بِإِذْنِ رَبِّهَا وَيَضْرِبُ اللَّهُ الأَمْثَالَ لِلنَّاسِ لَعَلَّهُمْ يَتَذَكَّرُونَ» (Sourate Ibrahim-Verset 24-25), ainsi que mentionner dans d'autres religions monothéistes.

Le palmier dattier a bénéficié auprès de générations successives, de beaucoup d'admiration et de louanges. Il est l'ami sincère de l'homme, son allié de tout le temps lorsque tous les autres végétaux s'éclipsent devant l'immense agressivité de la nature. Le palmier dattier demeure un don du ciel et ses fruits bénis sont la denrée la plus convoitée par les musulmans après jeûne pour son caractère sacré ainsi que pour sa valeur nutritionnelle.

Depuis l'Antiquité, le palmier dattier est sans conteste l'un des supports les plus importants du symbolisme et les plus représentés (Michel-Dansac et Caubet, 2013). Il est l'image naturelle de la force, de la solidité et de la victoire. Le palmier est l'identité oasienne.

Intérêt thérapeutique

Outre sa valeur nutritionnelle des parties de palmier, le palmier dattier offre une gamme de traitements exploités par la population saharienne, à savoir :

- Les dattes permettent de lutter contre l'anémie et les déminéralisations et pourraient soigner les hémorroïdes, les constipations et les troubles intestinaux (Benchelah et Maka, 2008).

- Les suspensions de pollen sont utilisées pour le traitement des problèmes de l'infertilité masculine (Bahmanpour et al., 2006).

- Le sirop (robb) est utilisé comme calmant pour les maladies nerveuses et les affections bronchopulmonaires (Laouini, 2014).

- Les noyaux de dattes sont utilisés comme traitement naturels des calculs et ses huiles essentielles traitent le rhumatisme articulaire (Sayah, 2018).

I.1.6. Le palmier dattier en Algérie

En Algérie, le palmier dattier est établi dans de nombreuses oasis réparties dans le sud du pays ou le climat est chaud et sec (zone saharienne). C'est l'un des plus importants pays qui a de grandes étendues de culture du palmier dattier avec plus que 166 900 ha qui représentent plus de 18.6 millions de palmiers (Almi, 2018). Ce grand espace l'a classé au sixième rang mondial et au premier rang dans le Maghreb (Laouni, 2014).

Selon la géographie de l'Algérie, il est possible de décrire les principales régions de culture du palmier dattier (Bouguedoura et al., 2015):

- Dans les contreforts des montagnes de l'Atlas, qui marque l'entrée du Sahara (Ksour OuledNaïl, Zibans et Aures).

- Dans l'est, Zibans (Biskra), Oued righ, Oued Souf (El Oued) et le bassin d'Ouargla.

- Dans l'Ouest, la Saoura (Béni Abbés), le Touat (Adrar), le Gourara (Timimoun), et le Tidikelt (Reggane).

- Au centre, El Goléa, le M'zab (Ghardaïa) et Laghouat.

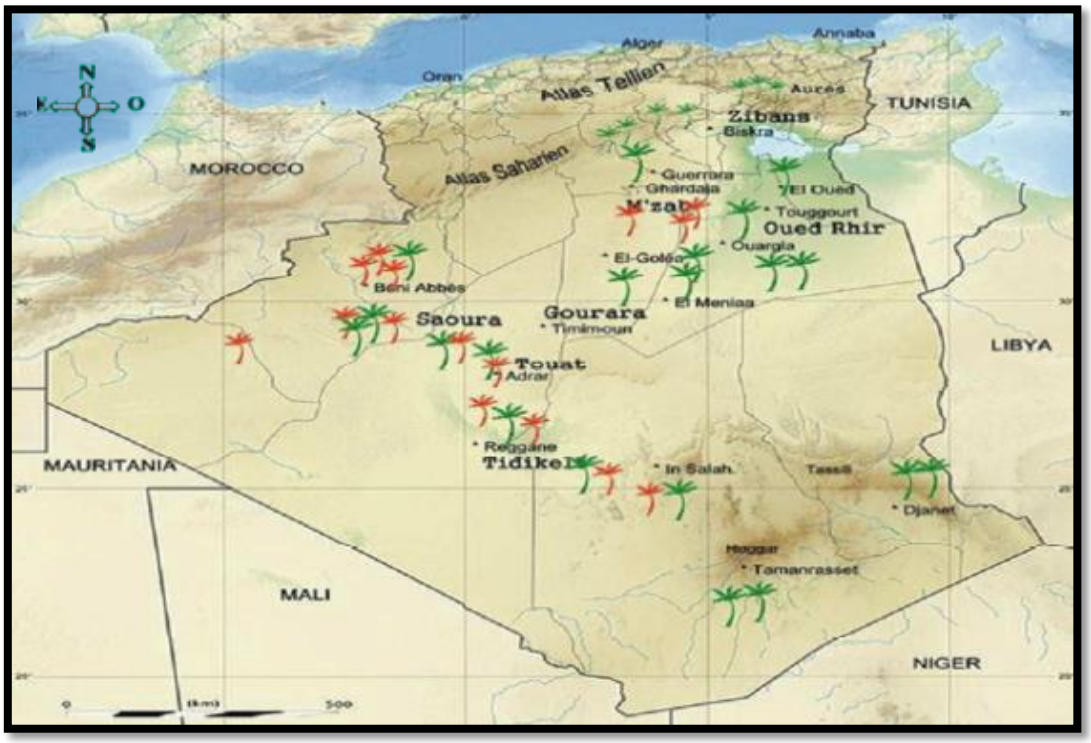


Figure I.3: Carte d'Algérie indiquant les différentes zones de culture de palmiers dattiers; en rouge sont ceux infestés par Bayoud, ceux en vert qui ne sont pas infestés (Bouguedoura et al., 2015)

I.2. Les dattes

I.2.1. Morphologie

La datte, fruit du dattier, est une baie, généralement de forme cylindrique oblongue et très polymorphe. Elle est composée de partie non comestible est une seule graine (noyau) ayant une consistance dure entouré de partie charnue comestible est un mésocarpe (pulpe ou chair) (Figure I.4) (El Houmaizi, 2002).

I.2.1.1. La partie comestible (pulpe)

La partie comestible de la datte est constituée de:

- Un épicarpe 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 la graine (Espiard, 2002).

I.2.1.2. La partie non comestible (noyau)

Le noyau est de forme allongée, plus au moins volumineuse, lisse ou pourvue de protubérances latérales en arêtes ou en ailettes, avec un sillon ventral assez profond et un embryon dorsal, sa consistance est dure et cornée. Elle possède un albumen (endosperme) dur et corné dont l'embryon dorsal est toujours très petit par rapport à l'albumen (2 à 3 mm) (Darleen et al., 1985).

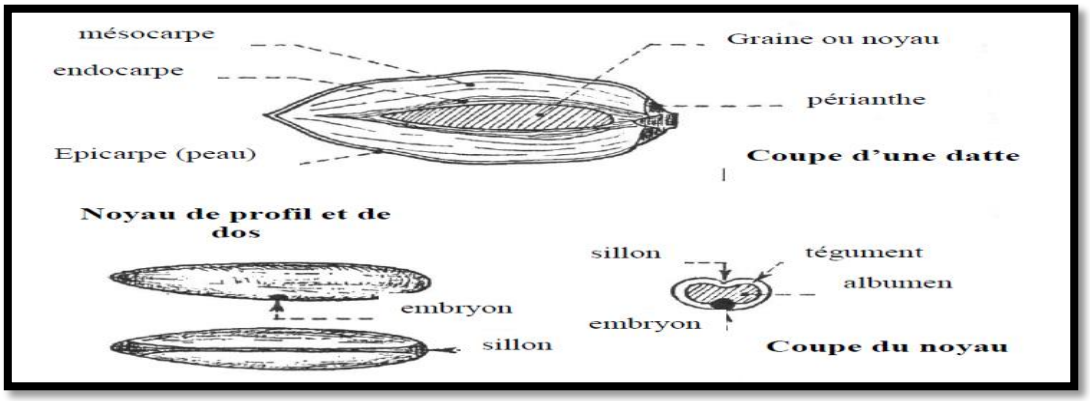


Figure I.4: Fruit et graine du dattier (Munier, 1973)

I.2.2. Stades de maturité des dattes

Les fleurs fécondées, à la nouaison, donnent un fruit (datte) qui évolue à travers cinq stades de maturation en changeant de taille, de couleur, d'aspect et de consistance, chaque stade de maturité correspond à une appellation particulière: Hanabauk, Kimri, Khalal, Rutab et Tamr (Figure I.5) (Dowson et Aten, 1963; Munier, 1973; Ahmed et al., 1995; Al-Shahib et Marshall, 2003; Fadel et al., 2006). Les dattes deviennent comestibles au cours des trois dernières étapes jusqu'au stade de Tmar où le fruit est mûr en raison d'une augmentation de la douceur et l'amélioration de la tendresse de la chair.

Les différents stades intermédiaires peuvent être définis comme suit :

Stade 1 (Loulou) :

Ce stade qui suit immédiatement la fécondation, il dure environ cinq semaines et se termine par la chute des deux carpelles non fécondés. A ce stade, l'évolution du fruit est très lente (Eltayeb et al., 1999; Mortazavi et al., 2010).

Stade 2 (Kh'lal) :

Ce stade le plus long et dure neuf à quatorze semaines. La croissance et un grossissement du fruit est rapide (Morton, 1987). La datte se caractérise par la couleur verte, une augmentation rapide du poids et de la taille et goût amer (Hui, 2006).

Stade 3 (B'sser) :

Ce stade se caractérise par une évolution lente au poids du fruit et dure six semaines, au cours duquel, la couleur du fruit passe du vert au jaune clair, puis vire au jaune, au rouge ou rose selon les variétés. Le fruit dans cette phase dur et caractérisé par l'accumulation de sucres et une diminution de la teneur en eau (Ahmed et al., 1995; Fadel et al., 2006).

Stade 4 (Martouba) :

Ce stade est le stade de maturation et dure de deux à quatre semaines. La peau du fruit passe par un brun presque noir (Dowson et al., 1963; Baliga et al., 2011).

Stade 4 (T'mar) :

Ce stade est la dernière étape de maturation et le fruit apparaît déshydraté en raison de la perte d'une quantité importante d'eau, ce qui donne un rapport sucre/eau élevé (Munier, 1973).

Figure I.5: Différents stades de maturation de la datte (Karima et al., 2021)

I.2.3. Classification des dattes

D'après la consistance, les dattes sont classées en trois catégories : molles, demi molles et sèches (Benchelah et Maka, 2006).

- Dattes molles : elles sont caractérisées par une pulpe très aqueuse, renfermant plus de 30 % d'eau et la plupart à sucres réducteurs telle que : Ghars, Litima.

- Dattes demi-molles : elles sont caractérisées par un teneur en eau est moins importante, de 20 à 30% d'humidité pour devenir dans une phase intermédiaire entre sèche et molle telle que : Deglet-Nour, Hamraia.

- Dattes sèches : elles sont dures, leur pulpe est naturellement sèche, avec moins de 20% d'humidité telle que : Degla Baidha, Meche-Degla.

I.2.4. Composition biochimique des dattes

I.2.4.1. Composition biochimique de la partie comestible (Pulpe)

- L'eau : la teneur en eau est en fonction des variétés de dattes, du stade de maturation et du climat. Elle varie entre 7.2 et 50.4% du poids de la chair (Al-Farsi et Lee, 2008 ; Shamim et al., 2013; Al- Harrasi et al., 2014).

- Les sucres : la pulpe (pâte) des dattes est riche en sucres facilement assimilables en forte proportion représentant 70% du poids de la pulpe (le glucose principalement, saccharose et le fructose) (Acourene et Tama, 1997; Estanove, 1990; Mabood et al., 2015).

- Les fibres : la datte est riche en fibres alimentaires : pectine, cellulose, hémicellulose et la lignine, elle en apporte une teneur importante qui varie de 3.57 à 10.9g/100g du poids sec (Elleuch et al., 2008; Ali et al., 2009; Ahmed et al., 2013; Ammar et al., 2014).

- Les protéines : la datte renferme une faible quantité de protéines. Leur taux varie entre 2 à 2.2% du poids sec (Parvin et al., 2015). La datte est caractérisée par la présence des acides aminés suivants: acide aspartique, alanine, arginine, cystéine, histidine, méthionine et serine (Bacha et al., 1987; Favier et al., 1995; Al-Farsi et Lee, 2008; Sulieman et al., 2012; Assirey, 2015; Hamad et al., 2015).

- Les lipides : la datte est caractérisée par une faible teneur en lipides. Leur teneur est 2.9 % du poids frais (El-Sohaimy et al., 2010).

- Les vitamines : la datte est riche en vitamines comme l'acide folique, la niacine, la riboflavine et la thiamine (Favier et al., 1995; Saafi et al., 2008; Al-Farsi et Lee, 2008; El-Sohaimy, 2010; Abdu, 2011; Agboola et Adejumo, 2013).

- Les éléments minéraux : la datte est l'un des fruits les plus riches en éléments minéraux essentiellement le calcium, le fer, le magnésium, le manganèse, le zinc, le cuivre et le potassium. (Ismail et al., 2006; Sahari et al., 2007; Al-Farsi et Lee, 2008; Benchelah et Maka, 2008; Mrabet et al., 2008; Habib et brahim, 2009; Al Juhaimi et al., 2014; Thouri et al., 2017).

I.2.4.2. Composition biochimique de la partie non comestible (Noyau)

- L'eau : le noyau de datte renferme une faible teneur en eau avec une moyenne d'environ 6,46% (Munier, 1973).

- Les sucres : la teneur en sucres totaux dans le noyau de datte est très faible qui varie de 1.97 à 3.93 g/kg (le glucose principalement, fructose, raffinose, stachyose, sucrose et galactose) (Al Juhaimi et al., 2012).

- Les fibres : le noyau de datte est riche en fibres, il en apporte 15.84 à 19.9g/100g du poids sec (Bouhlali et al., 2015).

- Les protéines : le noyau de datte renferme une faible quantité de protéines. Leur taux varie entre 2.29 à 5.4 g/100g du poids sec (Al-Farsi et al., 2007).

- Les lipides : la datte est caractérisée par une faible teneur en lipides. Leur teneur est comprise entre 5.66 et 6.97 % du poids frais (Bouhlali et al., 2015).

- Les éléments minéraux : le noyau de datte renferme une faible quantité d'éléments minéraux essentiellement calcium, magnésium, potassium, zinc, cuivre et manganèse (Al Juhaimi et al., 2012; Bouhlali et al., 2015; Thouri et al., 2017; Bijami et al.2020).

I.2.5. Variétés des dattes en Algérie et leur distribution

Dans le Sahara Algérien, le palmier dattier constitue l'une des plus principales sources de vie de la population et le pivot de l'agriculture. L'Algérie renferme une richesse importante du palmier dattier avec plus de 940 cultivars (Tableau I.1) (Bouguedoura et al., 2015), chacun bien adapté à des types de sol, de température et d'humidité différents. Chaque région a ses dattes de prédilection et les noms vernaculaires locaux, très souvent, un nom berbère pour le fruit relatif à un emplacement géographique (Benaceur, 2019).

Les cultivars diffèrent par valeur nutritionnelle, forme, qualités gustatives, productivité, durée de stockage, valeur marchande et leur résistance à la sécheresse et aux maladies (Bouguedoura et al., 2015).

Tableau I.1: Les différents cultivars des trois zones algériennes de palmiers dattiers (Bouguedoura et al.,2015)

La zone	Région	Localisation	Nombre des cultivars signalés	Noms des cultivars identifiés
Est	Zibans	Biskra	9/140	Arechti, Degla Beida, Deglet Noor, Ghars,Ghazi, Mech Degla, Tantboucht, Tinicine, Zoggar Moggar
	Oued Souf	El Oued, El Meghaier, Djamaa	37/70	Arechti, Degla Beida, Deglet Noor, Ghars, Ghazi, Mech Degla, Tantboucht, Tinicine, Zoggar Moggar, Halimi-Halwa (Halwaya), Kesba, Khodri, Loulou, Masri-okrya, Tachelilt, Tacherwint, Tachlikt, Takermust, Takhedrayt, Tantbucht, Taoudent, Tarmount, Zaghraya, Zehdi, Deglet Noor, Ghars, Takermoust, Tanslit
	Oued Righ	El Arfiane, Ouargla, Touggourt	22/200	Aliyane, Beidh H'mam, Bentqbala, Bouldjib, Degla Beida, Deglet G'rara, Deglet Mechta, Dguel El Hadj, El Caber, El Kid, Ghars-Halwa, Hamraya, Tafezwin, Akermoust, Tanetboucht, Tanslit, Taoudanet, Tawragha, Tazegakht, Tinicine
	Aures	Khenchela	3/220	Buzrur, 'Alig, Buhles, Mech Degla, Tanghimen, Tabanist, Khadaji
	Tassili	Batna	3/180	
Centre	M'zab	Ghardaïa, Berriane, Guerrara, Zelfana	26/140	Tamezouaret, Tanaguarout, Tanetboucht, Tawragha, Tazerzayt, Tazizawt, Timdjou-hart, Timedwel, Tinnaser, Tissibi, Adham Bent Q'bala, Ajujil, Baydir, Bent Q'bala, Bouarous, Chikh, Degla Beida, Deglet Noor, Gachouch, Ghars, Naser Ou Salah, Oucht, Sab'a Bedraa, Taddela (El Dala), Tademamt, Tafezwin, Taqerbucht (Akerbouch)
Ouest	Touat	Adrar, Timimoun	8/190	Bamekhlouf, Feggus, Hmira, Ouarglia, Taqerbucht, Takerbucht Beida, Takerbucht Hamra, Taqerbucht Safra
	Saoura	Bechar, Béni Abbes	14/80	Adham Boula, Adham Tirnou, Adhamet El Rob, Cherka, Deglet Talmine, Feggus, Hmira, Hartan, Kenta, Khomira, M'charet, Taqerbucht, Timliha, Tinnaser
	Tidikelt		4/60	Tgazza, Taqerbucht, Cheddakh, Agaz

I.2.6. Statistiques de production et économie

La production de dattes en Algérie varie chaque année en fonction de plusieurs facteurs, principalement les conditions climatiques, le cycle alterné et la région de culture du palmier dattier et en fonction de l'augmentation la superficie agricole. La production dattier de l'Algérie est passée de 365616 tonnes en début du nouveau millénaire à 1094700 tonnes en 2018, (FOA, 2018) dont une augmentation presque de trois fois.

En 2018, le classement de l'Algérie dans la liste de top 10 des producteurs a été amélioré avec la quatrième position après l'Egypte (1562171 tonnes), l'Arabie Saoudite (1302859 tonnes) et l'Iran (1204158 tonnes) (FAO, 2018).

Les statistiques montrent que plus de 76% de la production nationale des dattes en Algérie est essentiellement concentrée dans le sud-est du pays, notamment Biskra qui occupe la première place avec 31%, El Oued et Ouargla avec 27% et 18% respectivement (Bouguedoura et al.,2015).

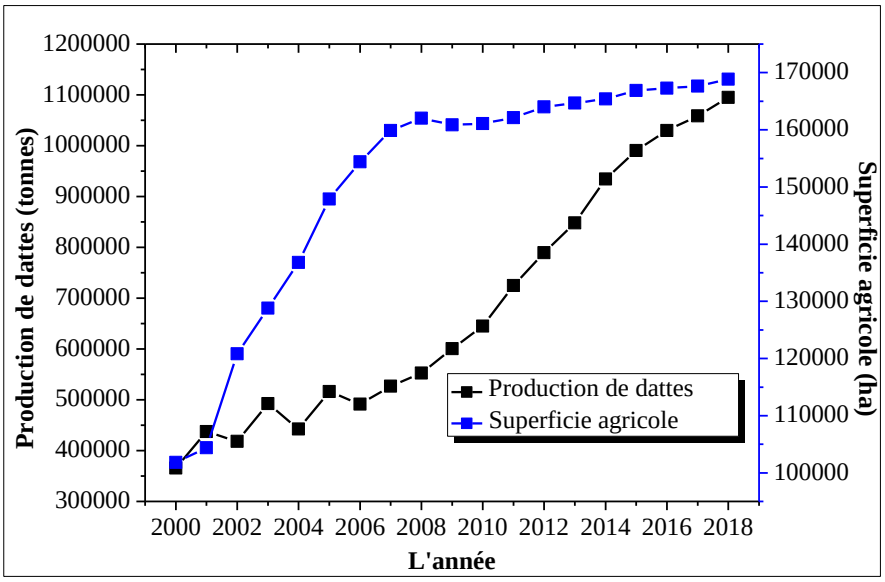


Figure I.6: Production de dattes en Algérie (2000-2018) (FAO. Stat, 2018)

Références

Abdu SB. (2011). Protective role of Ajwa date against the hepatotoxicity induced by Ochratoxin A. *The Egyptian Journal of Natural Toxins*, 8: 1-15.

Achoura A. (2013). Contribution à la connaissance des effets des paramètres écologiques oasiens sur les fluctuations des effectifs chez les populations de la cochenille blanche du palmier dattier Parlatoria blanchardi Targ.1868, (Homoptera, Diaspididae) dans la région de Biskra. Thèse de doctorat. Université Mohamed Kheider, Biskra.

Acourene S et Tama M. (1997). Caractérisation physicochimique des principaux cultivars de datte de la région de Ziban. *Recherche Agronomique*, 1: 59-66.

Agboola OS et Adejumo AL. (2013). Nutritional Composition of the Fruit of the Nigerian Wild Date Palm, *Phoenix dactylifera*. *World Journal of Dairy & Food Sciences*, 8(2): 196-200.

Ahmed AI, Ahmed AW et Robinson RK. (1995). Chemical composition of date varieties as influenced by the stage of ripening. *Food Chemistry*, 54(3): 305-309.

Ahmed HS. (2015). Etude de l'alimentation hydrique du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) dans le contexte pédoclimatique de la zone littorale de la République de Djibouti. Thèse de doctorat. Université D'Orléans.

Ahmed J, Almusallam A et Al-Hooti SN. (2013). Isolation and characterization of insoluble date (*Phoenix dactylifera* L.) fibers. *LWT - Food Science and Technology*, 50(2): 414-419.

Akasha IAM. (2014). Extraction and characterisation of protein fraction from date palm (*Phoenix dactylifera* L.) seeds. Thèse de doctorat. Université Heriot-Watt.

Al juhaimi F, Ghafoor K et Ozcan 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: 84-89.

Al Juhaimi F, Ghafoor K et 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): 2165-2170.

Al-Farsi M, Alasalvar C, Al-Abid M, Al-Shoaily K, Al-Amry M et Al-Rawahy F. (2007). Compositional and functional characteristics of dates, syrups, and their by-products. *Food chemistry*, 104(3): 943-949.

Al-Farsi MA et Lee CY. (2008). Nutritional and functional properties of dates: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48(10): 877-887.

Al-Harrasi A, Rehman NU, Hussain J, Khan AL, Al-Rawahi A, Gilani SA, Al-Broumi M et Ali L. (2014). Nutritional assessment and antioxidant analysis of 22 date palm (*Phoenix dactylifera*) varieties growing in Sultanate of Oman. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 7(1): S591-S598.

Ali A, Al-Kindi YS et Al-Said F. (2009). Chemical composition and glycemic index of three varieties of Omani dates. *International Food sciences and nutrition*, 60(4): 51-62.

Almi K. (2018). Développement et caractérisation de matériaux à base du bois de palmier dattier adaptés aux applications de développement durable en Algérie. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider, Biskra.

Al-Shahib W et Marshall RJ. (2003). The fruit of the date palm: Its possible use as the best food for the future?. *International Journal of Food Science and Nutrition*, 54(4): 247-259.

Ammar M, Khiari R, Berrima B, Belgacem MN et Elaloui E. (2014). Isolation and characterization of lignin from Stipa tenacissima L. and *Phoenix dactylifera*. *Cellulose Chemistry and Technology*, 48(3-4): 255-263.

Amorsi G. (1975). Le palmier dattier en Algérie. Ed. Tlemcen, 131p.

Assirey EA. (2015). Nutritional composition of fruit of 10 date palm (*Phoenix dactylifera* L.) cultivars grown in Saudi Arabia. *Journal of Taibah University for Science*, 9(1): 75-79.

Bacha MA, Nasr TA et Shaheen MA. (1987). Changes in Physical and Chemical Characteristics of the Fruits of Four Date Palm Cultivars. *Proc. Saudi Biol. Soc*, 10: 285-295.

Bahmanpour S, Talaei T, Vojdani Z, Panjehshahin MR, Poostpasand A, Zareei S et Ghaeminia M. (2006). Effect of Phoenix dactylifera pollen on sperm parameters and reproductive system. *Iranian journal of medical sciences*, 31: 208-212.

Baliga MS, Baliga BR, Kandathil SM, Bhat HP et Vayalil PK. (2011). A review of the chemistry and pharmacology of the date fruits (*Phoenix dactylifera* L.). *Food Research International*, 44: 1812-1822.

Belaroussi ME. (2019). Etude de la production du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) variété Deglet Nour : cas des régions de Oued Mya et Oued Righ. Thèse de doctorat. Université Kasdi Merbah, Ouargla.

Ben Chennouf A. (1971). Le palmier dattier. Station expérimentale d'Ain Ben Naoui. Biskra, 22 p.

Benaceur F. (2019). Purification et caractérisation biochimique des polyphénols oxydases de quelques variétés des dattes d'Algérie. Thèse de doctorat. Université Mustapha Stambouli, Mascara.

Benchelah AC et Maka M. (2006). Les dattes, de la préhistoire à nos jours. *Phytothérapie*, 1: 43-47.

Bijami A, Rezanejad F, Oloumi H et Mozafari H. (2020). Minerals, antioxidant compounds and phenolic profile regarding date palm (*Phoenix dactylifera* L.) seed development. *Scientia Horticulturae*. https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.109017.

Bouguedoura N, Bennaceur M, Babahani S et Benziouche SE. (2015). Date Palm Status and Perspective in Algeria (chapitre 4). In *Date Palm Genetic Resources and Utilization*. Africa and the Americas: Springer Science+Business Media Dordrecht, p. 125-168.

Bouguedoura N. (1991). Connaissance de la morphogenèse du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.). Etude in situ et in vitro du développement morphogénétique des appareils végétatif et reproducteur. Thèse de doctorat. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), Alger.

Bouhlali EdT, Alem C, Ennassir J, Benlyas M, Mbark A et Zegzouti YF. (2015). Phytochemical compositions and antioxidant capacity of three date (*Phoenix dactylifera* L.) seeds varieties grown in the South East Morocco. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 16(4): 350-357.

Chehma A et Longo HF. (2001). Valorisation des sous-produits du palmier dattier en vue de leur utilisation en alimentation du bétail. *Revue des énergies renouvelables*, 59-64.

Chibane H. (2008). Aptitudes technologiques de quelques variétés communes de dattes: formulation d'un yaourt Naturellement sucré et aromatisé. Thèse de doctorat. Université de M'hamed Bougara, Boumerdes.

Daher A. (2010). Détermination du sexe du palmier dattier : Approches histo-cytologiques et moléculaires. Thèse de doctorat. Université de Montpellier.

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

Diaz S, Pire C, Ferrer J et Bonete MJ. (2003). Identification of *Phoenix dactylifera* L. varieties based on amplified fragment length polymorphism (AFLP) markers. *Cellular and Molecular Biology Letters*, 8(4): 891-900.

Djerbi M. (1994). Précis de phoéniciculture. FAO, 192 p.

Dowson VHW et Aten H. (1963). Récolte et conditionnement des dattes. Ed. FAO, Rome, Italy.

El Houmaizi MA. (2002). Modélisation de l'architecture du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) et application à la simulation du bilan radiatif en oasis. Thèse de doctorat. Université Cadi Ayyad, Marrakech.

El-Juhany LI. (2010). Degradation of date palm trees and date production in Arab countries: causes and potential rehabilitation. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(8): 3998-4010.

Elleuch M, Besbes S, Roiseux O, Blecker C, Deroanne C, Drira NE et Attia H. (2008). Date flesh: Chemical composition and characteristics of the dietary fibre. *Food Chemistry*, 111(3): 676-682.

El-Sohaimy SA. (2010). Biochemical and Nutritional Characterizations of Date Palm Fruits (*Phoenix dactylifera* L.). *Journal of Applied Sciences Research*, 6(8): 1060-1067.

Eltayeb EA, Al-Hasni AS et Farooq SA. (1999). Changes in soluble sugar content during the development of fruits in some varieties of Omani date palm (*Phoenix dactylifera* L.). *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 2(1): 255-258.

Espiard E. (2002). Introduction à la transformation industrielle des fruits. Ed. Lavoisier Tech et Doc, Paris, France, 360p.

Estanove P. (1990). Note technique : Valorisation de la datte. In Options méditerranéennes, série A, N°11. Systèmes agricoles oasiens. Ed. CIHEAM, 301-318.

Fadel MA, Kurmestegy L, Rashed M et Rashed Z. (2006). Fruit color properties of different cultivars of dates (*Phoenix dactylifera*, L.). *Agricultural Engineering International : the CIGR Ejournal*, 8: 1-9.

Gros-Balthazard M. (2008). Sur les origines, l'histoire évolutive et biogéographique du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.): L'apport de la génétique et de la morphométrie. Thèse de doctorat. Université Montpellier.

Habib HM et Ibrahim WH. (2009). Nutritional quality evaluation of eighteen date pit varieties. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 60: 99-111.

Hamad I, AbdElgawad H, Al Jaouni S, Zinta G, Asard H, Hassan S, Hegab M, Hagagy N et Selim S. (2015). Metabolic analysis of various date palm fruit (*Phoenix dactylifera* L.) cultivars from Saudi Arabia to assess their nutritional quality. *Molecules*, 20(8): 13620-13641.

Hui YH. (2006). Fruit and Fruit Processing. Blackwell Publishing Ames, Iowa, 391-411.

Ismail B, Haffar I, Baalbaki R, Mechref Y et Henry J. (2006). Physicochemical characteristics and total quality of five date varieties grown in the United Arab Emirates. *International Journal of Food Science and Technology*, 41(8): 919-926.

Kachmoula T. (1982). Etude du Papier Fabriqué des Palmes de Dattier selon la Méthode de Polysulfide. 1er Symposium sur le Palmier Dattier. Université Roi Faisal, Al-Ahsa, Arabie Saoudite, 23-25 mars 1982.

Karima Y, Ouahiba B, Karim A et Ahmed B. (2021). Évolution de la fraction lipidique et protéique au cours de maturation de la datte Deglet-Nour. Revue Nature et Technologie, 12(3): 95-107.

Laouini SE. (2014). Etude phytochimique et activité biologique d'extrait de des feuilles de *Phoenix dactylifera L.* dans la région du Sud d'Algérie (la région d'Oued Souf). Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider, Biskra.

Lim TK. (2012). Edible Medicinal and Non-Medicinal plants (Fruits). Springer. New York, 408p.

Mabood F, Al-Harrasi A, Boqué R, Jabeen F, Hussain J, Hafidh A, Hind K, Ahmed MAG, Manzoor A, Hussain H, Rehman NU, Iman SH, Said JJ et Hamood SA. (2015). Determination of sucrose in date fruits (*Phoenix dactylifera* L.) growing in the Sultanate of

Oman by NIR spectroscopy and multivariate calibration. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 150(5): 170-174.

Mallhi TH, Qadir MI, Ali M, Ahmad B, Khan YH et Rehman AU. (2014). Ajwa Date (*Phoenix dactylifera*): An Emerging Plant in Pharmacological Research. *Pakistan journal of pharmaceutical sciences*, 27(3): 607-616.

Mazoyer M. (2002). Larousse agricole, le monde agricole au XXIème siècle. Ed. Mathilde Majorel, 224 p.

Michel-Dansac F et Caubet A. (2013). L'iconographie et le symbolisme du palmier dattier dans l'Antiquité (Proche-Orient, Égypte, Méditerranée orientale). *Revue d'ethnoécologie*, 4: 1-17.

Mortazavi SM, Arzani K et Barzegar M. (2010). Analysis of Sugars and Organic Acids Contents of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Barhee During Fruit Development. *Acta Horticulturae*, 882: 793-801.

Morton JF. (1987). Fruits of Warm Climates. Florida Flair Books. Miami, USA, 9p.

Mrabet A, Ferchichi A, Chaira N, Mohamed BS, Baaziz M et Penny TM. (2008). Physico-Chemical Characteristics and Total Quality of Date Palm Varieties Grown in the Southern of Tunisia. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 11(7): 1003-1008.

Munier P. (1973). Le palmier dattier. Ed. Maisonneuve et Larose, Paris, 221 p.

Nixon RW. (1951). The date palm—"Tree of Life" in the subtropical deserts. *Economic Botany*, 5(3): 274-301.

Parvin S, Easmin D, Sheikh A, Biswas M, Sharma S, Jahan GS, Islam MA, Roy N et Shovon MS. (2015). Nutritional Analysis of Date Fruits (*Phoenix dactylifera* L.) in Perspective of Bangladesh. *American Journal of Life Sciences*, 3(4): 274-278.

Peyron G. (2000). Cultiver le palmier dattier. Groupe de Recherche et d'Information pour le Développement de l'Agriculture d'Oasis, 109 p.

Porter BN. (1993). Sacred trees, date palms, and the royal persona of Ashurnasirpal II. *Journal of Near Eastern Studies*, 52(2): 129-139.

Saafi EB, Trigui M, Thabet R, Hammami M et Achour L. (2008). Common date palm in Tunisia: chemical composition of pulp and pits. *International Journal of Food Science and Technology*, 43(11): 2033-2037.

Sahari MA, Barzegar M et Radfar R. (2007). Effect of varieties on the composition of dates (*Phoenix dactylifera* L.) Note. *Food Science and Technology International*, 13(4): 269-275.

Sayah Z. (2018). Caractéristiques physico-chimiques et biochimiques et activités biologiques de quelques dattes sèches, molles et demi-molles de la cuvette de Ouargla au stade Routab et Tmar. Thèse de doctorat. Université Kasdi Merbah, Ouargla.

Sedra MH. 2003. Le palmier dattier base de la mise en valeur des oasis au Maroc. INRA, p 25.

Seelig RA. (1974). Date: Fruit and vegetable facts and pointer. United States Fresh Fruit and Vegetable Association, Washington, DC, USA.

Selmani C. (2018). Contribution à la préservation du palmier dattier" étude de l'androgenèse et de l'organogenèse de quelques cultivars d'intérêt". Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie Houari-Boumédiène (USTHB), Alger.

Shamim F, Ali MA, Asghar M, Din A, Babu I et Yasmin Z. (2013). Controlled ripening of date palm fruit and impact on quality during post harvest storage. *Extensive Journal of Applied Sciences*, 1(2): 53-57.

Simon H. (1978). The date palm. Bread of the desert. Dodd, Mead and Company.

Sulieman AE, Abd Elhafise IA et AbdelrahimAM. (2012). Comparative Study on Five Sudanese Date (*Phoenix dactylifera* L.) Fruit Cultivars. *Food and Nutrition Sciences*, 3: 1245-1251.

Thouri A, Chahdoura H, El Arem A, Flamini G, Jelled A et Achour L. (2017). Antioxidant activity, volatile and nonvolatile composition of two *Phoenix dactylifera* L. by-products. *Journal of coastal life medicine*, 5(6): 254-260.

Toutain G. (1979). Une approche globale : l'écosystème saharien mise en valeur des oasis à palmeraies dattières. INRA.

Chapitre II:
Les composés phénoliques

II.1. Généralités sur les composés phénoliques

Les composés phénoliques également dénommés les polyphénols, sont des métabolites secondaires largement répandues dans le règne végétal (Bruneton, 1993). On les retrouve dans toutes les parties des plantes, depuis les racines jusqu'aux fruits, et ils font donc partie intégrante du système alimentaire (Rezaire, 2012).

Avec plus de 8000 composés isolés et identifiés, ils constituent une très grande famille de composés qui résultent biogénétiquement de deux grandes voix synthétiques : la voie shikimate et la voie acétate (Lugasi et al., 2003).

Ces composés n'exercent pas de fonction directe au niveau des activités fondamentales de l'organisme végétal, comme la croissance ou la reproduction (Guignard, 1996).

II.2. Structure et classification des composés phénoliques

Les composés phénoliques sont des molécules possédant au moins un cycle aromatique à 6 carbones et portant d'un nombre variable de fonctions hydroxyles (OH) (Hennebelle et al., 2004).

Ils se subdivisent sur le plan structurel, en fonction de la nature chimique des groupes fonctionnels et les modifications sur squelette de base, les composés phénoliques se caractérisent par une grande diversité allant de molécules phénoliques simples de bas poids moléculaire et simple structure à des composés hautement polymérisés (Balasundram et al., 2006).

La large variété de polyphénols peut être classée et divisée en différentes classes dont la structure chimique peut être répartie en deux grands groupes, les flavonoïdes et les non-flavonoïdes (Ignat et al., 2011).

II.2.1. Les composés non-flavonoïdes

Dans la littérature, les composés non-flavonoïdes peuvent être classés selon leur structure chimique dans les groupes suivants : les acides phénols et les stilbènes.

II.2.1.1. Les acides phénoliques

Le terme d'acide phénol peut s'appliquer à tous les composés organiques possédant au moins un groupement carboxylique et un hydroxyle phénolique (Bruneton, 1999). Ils consistent en deux sous-groupes : les acides hydroxybenzoïques et les acides hydroxycinnamiques.

II.2.1.2. Les stilbènes

Les stilbènes contiennent au minium deux noyaux aromatiques reliés entre eux par une double liaison, ce qui forme un système conjugué. Ce système confère une grande réactivité due à la délocalisation des électrons π sur la totalité de la molécule (Belkheiri, 2010).

II.2.2. Les composés flavonoïdes

Les composés flavonoïdes forment une grande famille des composés phénoliques dans les plantes. Ces molécules possèdent un squelette de base à quinze atomes de carbones qui sont arrangés à une configuration C6-C3-C6, formé de deux cycles aromatiques en C6 (A et B) reliés par une chaîne de trois atomes de carbone. Le chaînon propyle C3 peut être complété par une fonction éther formant ainsi un hétérocycle central, appelé cycle C. (Heim et al., 2002).

Les flavonoïdes sont divisés en plusieurs classes de molécules, dont les plus importantes sont les anthocyanidines, les flavan-3-ols, les flavanones, les isoflavones, les flavonols et les flavones.

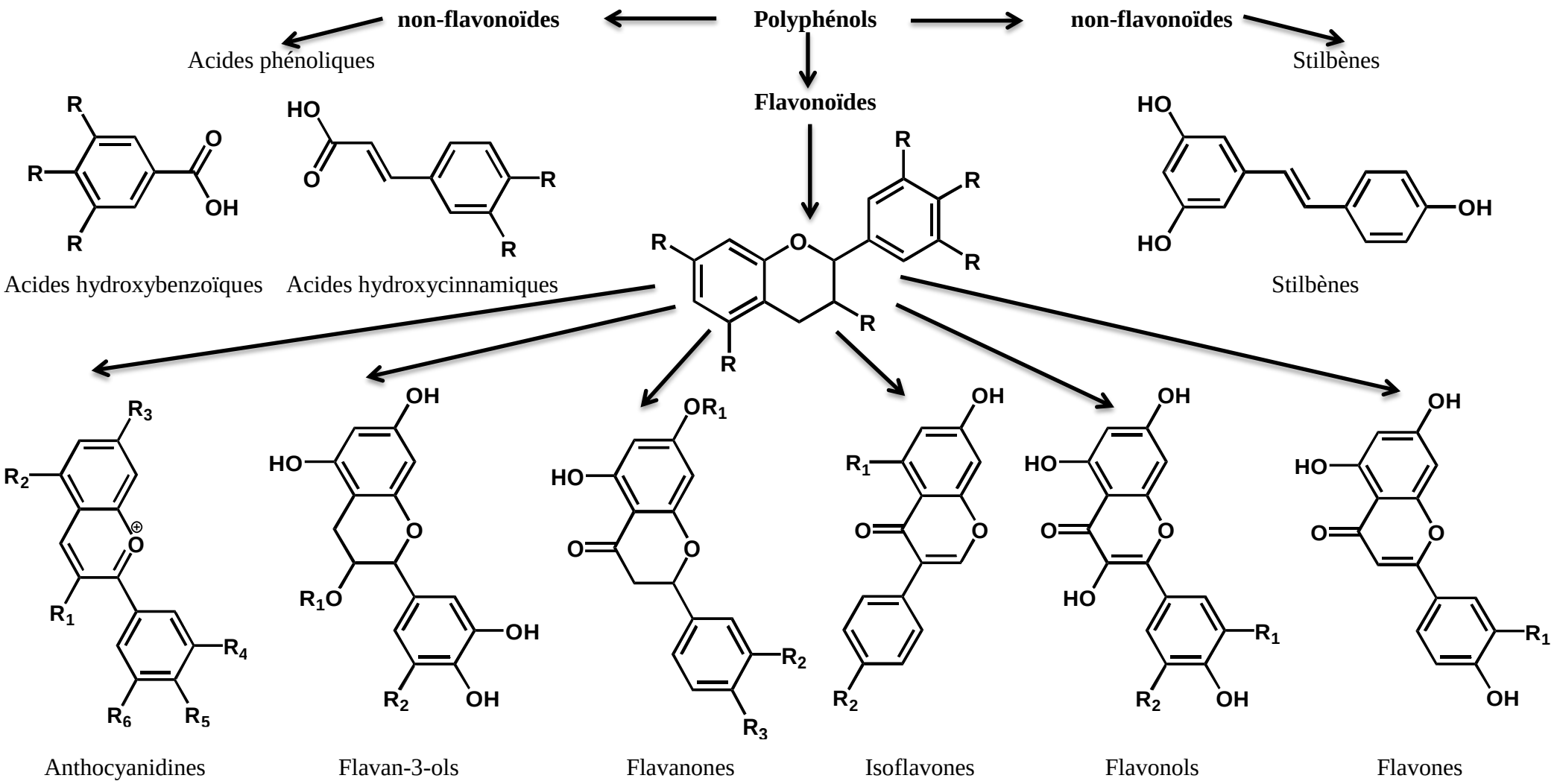


Figure II.1: La classification, les structures chimiques et les nomenclatures des composés phénoliques (Chacar, 2018)

II.3. Les composés phénoliques bioactives des noyaux

Les noyaux de dattes sont riche en composés phénoliques comme les acides phénoliques et les flavonoïdes (Al-Farsi et Lee, 2008; Messaoudi et al., 2013; El-Mergawi et al., 2016; El-Rahman et Al-Mulhem, 2017; Bijami et al., 2020; Hmidani et al., 2020).

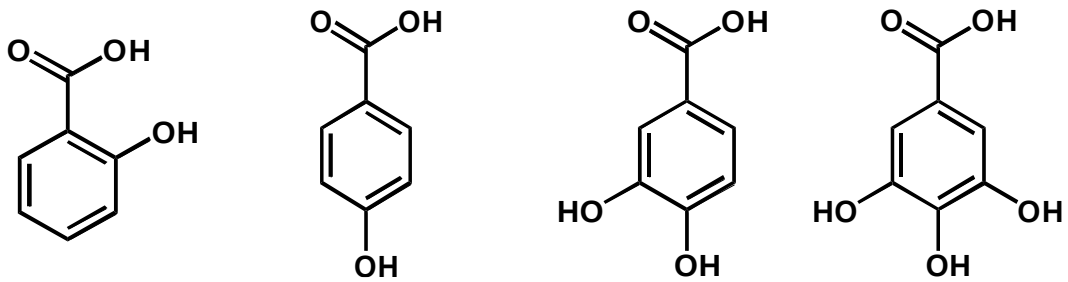
Hmidani et al. (2020) ont signalé que le rapport et les concentrations de ces constituants sont liés à de nombreux facteurs, comme: la variété, les conditions de croissance, la disponibilité en eau, les maladies, la saison de maturité, les temps de récolte, l'origine géographique, la fertilité du sol, la température, les conditions de stockage et le temps d'exposition au soleil ainsi que le système d'extraction et la méthode d'analyse.

Les noyaux des dattes constituent une source riche en polyphénols reconnus par leur pouvoir antioxydant puissant et impliqué dans des rôles nutritionnels et préventifs des maladies liées au stress oxydant qui pourraient potentiellement être utilisés dans la formulation alimentaire (Juhaimi et al., 2012).

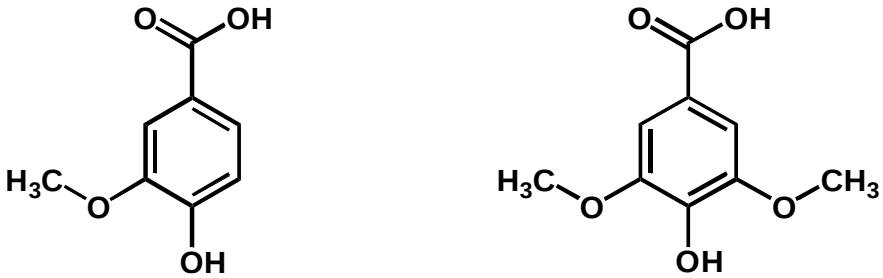
II.3.1. Les acides phénoliques

Les acides phénoliques constituent l'une des principales classes des composés phénoliques présents dans les noyaux des dattes.

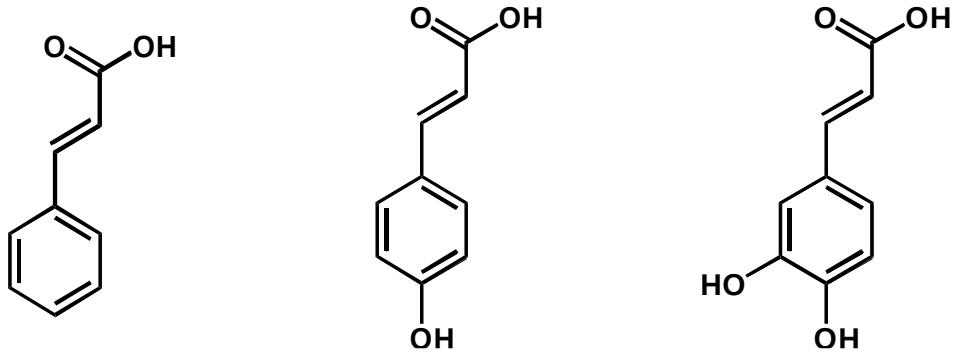
Les noyaux sont riches en acides phénoliques, on trouve l'acide salicylique, acide p-hydroxybenzoïque, acide protocatéchique, acide gallique, acide vanillique, acide syringique, acide cinnamique, acide p-coumarique, acide caféique, acide férulique, acide sinapique (Besbes et al., 2004; Messaoudi et al., 2013; El-Mergawi et al., 2016; El-Rahman et Al-Mulhem, 2017; Bijami et al., 2020; Hmidani et al., 2020).



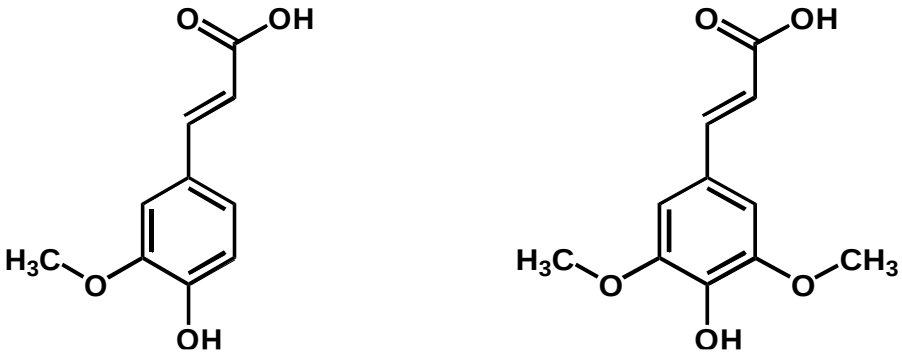
Acide salicylique | Acide p-hydroxybenzoïque | Acide protocatéchique | Acide gallique



Acide vanillique | Acide syringique



Acide cinnamique | Acide p-coumarique | Acide caféique



Acide férulique | Acide sinapique

Figure II.2: Structure des acides phénoliques présents dans les noyaux de dattes (Messaoudi et al., 2013; El-Mergawi et al., 2016; El-Rahman et Al-Mulhem, 2017; Hmidani et al., 2020)

II.3.2. Les flavonoïdes

La classe des flavonoïdes est l'une des plus abondantes et à ce jour, plus de 10000 structures naturelles ont été isolées et caractérisées (Mahfoudi, 2018).

Les flavonoïdes sont identifiés dans les noyaux des dattes, on trouve quercétine, lutéoline, kaempferol, catéchine, naringenin et isorhametin. (Messaoudi et al., 2013; El-Mergawi et al., 2016; El-Rahman et Al-Mulhem, 2017 et Hmidani et al., 2020) ont mentionné que les teneurs en flavonoïdes des noyaux des dattes sont variables selon la variété.

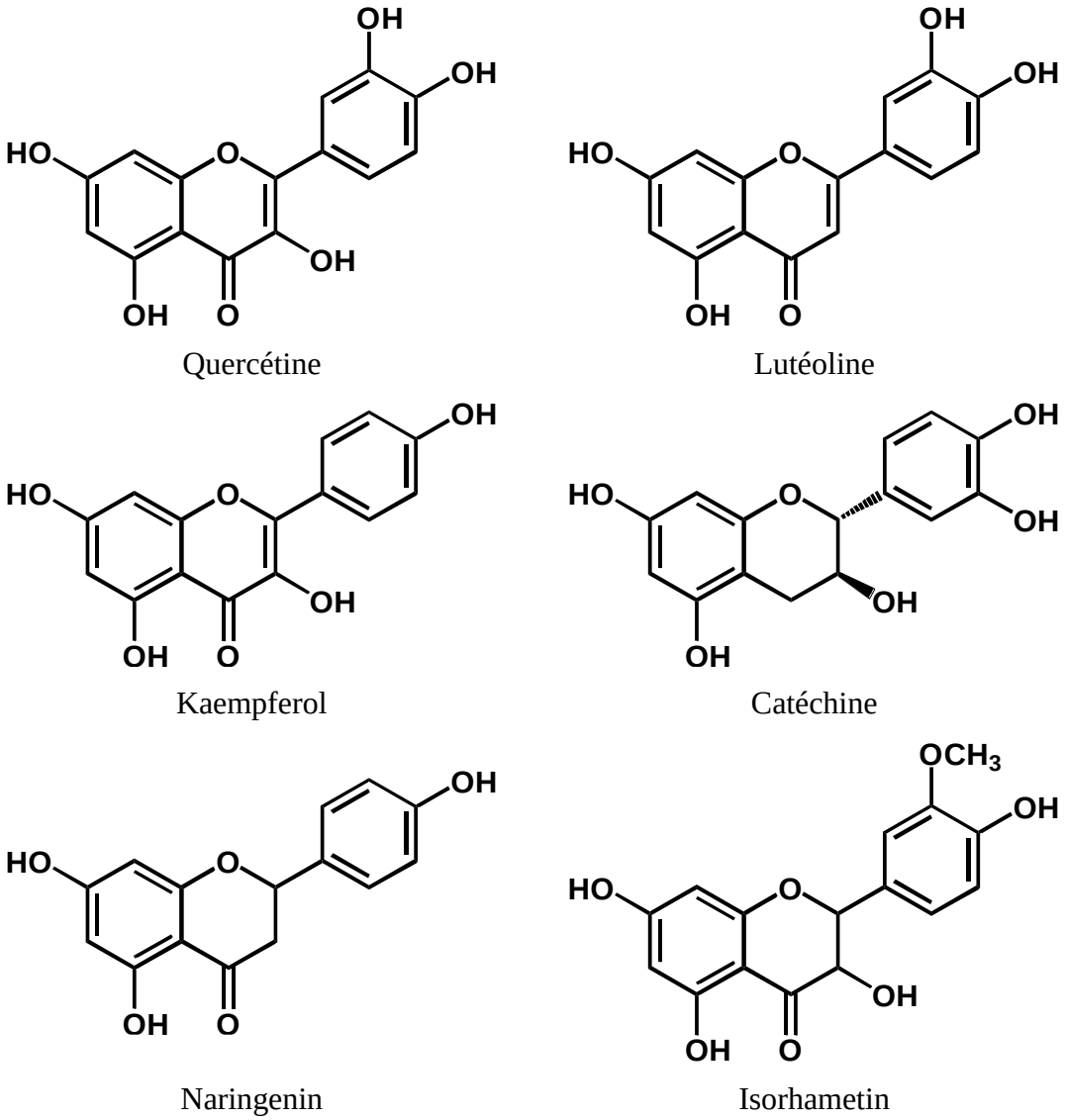


Figure II.3: Structure des flavonoïdes présents dans les noyaux de dattes (Messaoudi et al., 2013; El-Mergawi et al., 2016)

II.4. Les effets thérapeutiques des noyaux des dattes

Il existe une association inverse significative entre la consommation des denrées d'origine végétale et l'incidence des cancers et des pathologies chroniques. Ces vertus sont attribuées, entre autres, à des nutriments d'origine du règne végétal ou phytonutriments (Derbel et Ghedira, 2005).

Depuis l'antiquité, le noyau de datte a été utilisé dans les régions sahariennes depuis des siècles en médecine traditionnelle, dans de nombreuses oasis réparties dans les régions sahariennes, où le palmier dattier fut cultivé abondamment (Hmidani et al., 2020).

Outre la valeur énergétique élevée des dattes et leur richesse en composés fonctionnels nutritionnels, profil minéral et vitaminique important, ce noyau de datte est doté de nombreux effets bénéfiques sur la santé résultant de la mixture de métabolites secondaires qu′il renferme (Al Farsi et al., 2007).

Les recherches effectuées sur le palmier dattier ont fait l'objet de certaines publications sur le plan pharmacologique (Khan et al., 2016; Hmidani et al., 2020; Masmoudi-Allouche et al., 2016; Albakhit et al., 2016;) et nutritionnel (Hamada et al., 2002; Aldhaheri et al., 2004; Besbes et al.,2004; Al Farsi et al., 2007; El-Rahman et Al-Mulhem, 2017; Bijami et al., 2020)

II.4.1. Effet antioxydant

Le stress oxydatif, appelé aussi le stress oxydant, se définit comme étant un déséquilibre de la balance oxydants-antioxydants en faveur des oxydants, que ce soit par suite d'un déficit en antioxydants ou d'une surproduction énorme de radicaux (Favier, 2003).

Un radical libre est une molécule ou un atome très réactif contenant un ou plusieurs électrons non appariés (Merouane et al., 2014).

Il retrouvera sa stabilité en participant à des réactions chimiques dont la conséquence est l'oxydation des lipides membranaires, l'oxydation des acides aminés et des glucides formant les protéines et les acides nucléiques respectivement. D'une manière générale, les radicaux libres contribuent au stress oxydant par une série de réactions en chaîne (Sohal et al., 2002).

Un antioxydant est défini comme toute substance chimique qui peut ralentir ou empêcher significativement les processus d'oxydation des substrats biologiques (Boyd et al., 2003). Ce sont des composés qui réagissent contre les radicaux libres et les rendent ainsi inoffensifs (Vansant, 2004).

Les antioxydants sont en fait des agents de prévention ou de terminaison capables de dévier ou de piéger les radicaux libres. L'action préventive bloque l'initiation en complexant les catalyseurs, en réagissant avec l'oxygène (Marc et al., 2004) .

Les antioxydants présents dans les différentes plantes sont connus pour leurs effets au ralentissement des processus du stress oxydatif. L'effet bénéfique de ces composés sur la santé humaine contre certaines maladies dégénératives telles que le cancer et les maladies cardiovasculaires (Kromhout, 2001).

Grâce à la consommation d'aliments riches en polyphénols, ces derniers permettent de réduire le risque de survenue de nombreuses pathologies. Ils ont été décrits comme étant des antioxydants (Baydar et Baydar, 2013).

II.4.2. Effet antifongique

L'augmentation de la résistance fongique vis-à-vis des médicaments classiques et le fait que la plupart des antifongiques n'ont que l'activité fongistatique, ce qui justifie la recherche de nouvelles stratégies efficaces de lutte contre les infections fongiques (Aouadhi et al., 2013).

Bokhari et Perveen (2012) ont montré que l'activité antifongique varie selon les cultivars des noyaux et le solvant d'extraction, mais aussi selon les fongiques testé.

II.4.3. Effet antibactérien

L'utilisation abusive et continue des antibiotiques créée une pression sur la destruction de la flore intestinale normale et l'apparition des germes pathogènes résistants aux antibiotiques. La résistance aux antibiotiques est devenue de plus en plus un problème mondial et urgent (Archibald et al., 1997; Rocha et al., 2011).

Masmoudi-Allouche et al. (2016) ont démontré que les extraits méthanoliques de quatre variétés des noyaux (Deglet-Nour, Kentichi et Ruchdi) possèdent un effet antibactérien contre *Salmonella typhimurium*, *Klepsella pneumoni*, *Staphyloccocus aureus*, *Enterococcus faecalis et Micrococcus luteus*.

L'efficacité inhibitrice des polyphénols sur la croissance bactérienne est souligné dans plusieurs études récentes démontrant que ces molécules sont douées d′un pouvoir antibactérien très intéressant sur les différentes souches bactérien. Les études exploitées par Daglia (2012) ont mené à conclure que cet effet est dû principalement à l'altération des fractions lipidiques à la membrane plasmatique des microorganismes, puis une perturbation de la perméabilité membranaire et la perte de ses organites intracellulaires.

II.4.4. Effet anti-inflammatoire

Des tests in *vivo* ont montré que l'extrait méthanolique de noyaux peut réduire 35.5% l'inflammation induite par l'injection d'adjuvant complet de Freund carragénine. Les résultats obtenus à l'issu des tests anti inflammatoires montrent que la richesse des extraits de noyaux en polyphénols justifie cette effet thérapeutique (Doha et El-Okbi, 2004).

Hmidani et al. (2020) ont démontré que les acides phénoliques et les flavonoïdes que contiennent les noyaux de datte, possèdent des propriétés anti-inflammatoires par l'inhibition de la dénaturation des protéines, la stabilité des membranes lysosomales et l'inhibition de la production de protéine C-réactive et de fibrinogène.

II.4.5. Effet antidiabétique

Des tests α-glucosidase et α-amylase *in vitro* ont montré que les extraits acétoniques, aqueux, éthanoliques et méthanoliques de noyaux de cinq variétés de datte (Fardh, Khalas, Khinazi, Khasab et Naghal) possèdent un effet modéré à bon contre la diabète allant de 5,91 à 51,71% et 1,44 à 51,45 % respectivement à concentration de 5 mg/ml (Khan et al., 2016).

En revanche, Masmoudi-Allouche et al. (2016) a trouvé que le CI_{50} des extraits acétate d'éthyle et méthanolique d'un cultivar de datte tunisienne allant 0.072 à 135.4 µg/ml au test d'inhibition de l'alpha-amylase et les résultats allant 1.21 à 186.7 µg/ml au test d'inhibition de la lipase pancréatique.

II.5. L'effet anticorrosif des noyaux des dattes

Très récemment, de nombreux articles ont porté sur l'utilisation potentielle des extraits de quelques parties du palmier dattier, y compris les feuilles, les fruits et ces noyaux comme inhibiteurs contre la corrosion. Ces diverses substances naturelles ont été testées comme les inhibiteurs de corrosion en milieu acide.

Umoren et al. (2018) ont utilisé des extraits aqueux et éthanolique des noyaux comme inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone (X60) dans des solutions d'acide chlorhydrique (2M). Les auteurs ont conclu que l'efficacité de l'inhibition varie d'un extrait à l'autre et augmente avec l'augmentation de la concentration d'extrait jusqu'à 77.49% à 2000 ppm dans le cas d'extrait aqueux et 59.95% en présence de 2000 ppm d'extrait éthanolique à température 298 K. L'efficacité de l'inhibition est diminuée avec l'augmentation de la température.

Al-Turkustani et al. (2013) ont utilisé l'extrait aqueux de noyaux comme inhibiteur vert de corrosion de l'acier dans des solutions d'acide sulfurique (H_2SO_4) 2M. Les auteurs ont conclu que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait aqueux (1 à 60 v/v) jusqu'à atteindre 97.65% à 60 v/v.

Références

Albakhit S, Khademvatan S, Doudi M et Foroutan-Rad M. (2016). Antileishmanial Activity of Date (*Phoenix dactylifera* L.) Fruit and Pit Extracts In Vitro. *Journal of Evidence-Based Complementary & Alternative Medicine*, 21(4): 98-102.

Aldhaheri A, Alhadrami G, Aboalnaga N, Wasfi I et Elridi M. (2004). Chemical composition of date pits and reproductive hormonal status of rats fed date pits. *Food Chemistry*, 86(1): 93-97.

Al-Farsi M, Alasalvar C, Al-Abid M, Al-Shoaily K, Al-Amry M et Al-Rawahy F. (2007). Compositional and functional characteristics of dates, syrups, and their by-products. *Food chemistry*, 104(3): 943-949.

Al-Farsi MA et Lee CY. (2008). Nutritional and functional properties of dates: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48(10): 877-887.

Al-Turkustani AM, Al-Sawat RM, Al-Hassani RH, Al-Ghamdi NS, Al-Harbi EM, Al-Gamdi MA et Al-Solmi SA. (2013). Corrosion behaviour of mild steel in acidic solution using the aqueous seed extract of *Phoenix dactylifera* L (Date seeds). *J. Chem. Acta*, 2: 53-61.

Aouadhi C, Ghazghazi H, Hasnaoui B et Maaroufi A. (2013). Comparaison de l'activité antifongique d'extraits méthanoliques de trois plantes collectées du nord-ouest de la Tunisie. *Microbiol. Hyg. Alim*, 25(73): 9-14.

Archibald L, Phillips L, Monnet D, McGowan JE, Tenover F et Gaynes R. (1997). Antimicrobial Resistance in Isolates from Inpatients and Outpatients in the United States: Increasing Importance of the Intensive Care Unit. *Clinical Infectious Diseases*, 24: 211-215.

Balasundram N, Sundram K et Samman S. (2006). Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food chemistry*, 99(1): 191-203.

Baydar NG et Baydar H. (2013). Phenolic compounds, antiradical activity and antioxidant capacity of oil-bearing rose (*Rosa damascena* Mill.) extracts. *Industrial Crops and Products*, 41: 375-380.

Belkheiri N. (2010). Dérivés phénoliques à activités Antiathérogènes. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.

Besbes S, Blecker C, Deroanne C, Drira NE et Attia H. (2004). Date seeds: chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction. *Food chemistry*, 84(4): 577-584.

Bijami A, Rezanejad F, Oloumi H et Mozafari H. (2020). Minerals, antioxidant compounds and phenolic profile regarding date palm (*Phoenix dactylifera* L.) seed development. *Scientia Horticulturae*, 262: 109017.

Bokhari NA et Perveen K. (2012). In vitro inhibition potential of *Phoenix dactylifera* L. extracts on the growth of pathogenic fungi. *Journal of Medicinal Plants Research*, 6(6): 1083-1088.

Boyd B, Ford C, Koepke C, Horn E, McAnalley S et McAnalley B. (2003). Etude pilote ouverte de l'effet antioxidant d'Ambrotose AOTM sur des personnes en bonne santé. *Glyco Science et Nutrition*, 4(6): 7.

Bruneton J. (1993). Pharmacognosie : Phytochimie, Plantes médicinales. 2ème édition, Lavoisier Techniques et Documentation, Paris.

Chacar S. (2018). Effet des composés phénoliques sur le vieillissement cardiaque et rénal: étude expérimentale chez le rat. Thèse de doctorat. Université de Poitiers; Université Saint-Joseph (Beyrouth).

Daglia M. (2012). Polyphenols as antimicrobial agents. *Current opinion in biotechnology*, 23(2): 174-181.

Derbel, S et Ghedira K. (2005). Les phytonutriments et leur impact sur la santé. *Phytothérapie*, 3(1): 28-34.

Doha MA et Al-Okbi SY. (2004). *In vivo* evaluation of antioxidant and anti-inflammatory activity of different extracts of date fruits in adjuvant arthritis. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 13(4): 397-402.

El-Mergawi R, Al-Humaid A et El-Rayes D. (2016). Phenolic profiles and antioxidant activity in seeds of ten date cultivars from Saudi Arabia. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 14(2): 38-43.

El-Rahman SNA et Al-Mulhem SI. (2017). Characteristic analysis, antioxidant components and antioxidant activity of date fruits, Date Seeds and palm shell. *Clin Med Case Rep*, 1(1): 1-5.

Favier A. (2003). Le stress oxydant, Intérêt conceptuel et expérimentale dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *L'actualité chimique*, 108-115.

Guignard J. (1996). Biochimie végétale. Ed. Lavoisier, Paris. pp 175-192 p.

Hamada JS, Hashim IB et Sharif FA. (2002). Preliminary analysis and potential uses of date pits in foods. *Food Chemistry*, 76: 135-137.

Heim KE, Tagliaferro AR et Bobilya DJ. (2002). Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 13(10): 572-584.

Hennebelle T, Sahpaz S et Bailleul F. (2004). Polyphénols végétaux, sources, utilisations et potentiel dans la lutte contre le stress oxydatif. *Phytothérapie*, 1: 3-6.

Hmidani A, Bourkhis B, Khouya T, Ramchoun M, Filali-Zegzouti Y et Alem, C. (2020). Phenolic profile and anti-inflammatory activity of four Moroccan date (Phoenix dactylifera L.) seed varieties. *Heliyon*, 6(2), e03436.

Ignat I, Volf I et Popa VI. (2011). A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food chemistry*, 126(4):1821-1835.

Juhaimi FAL, Ghafoor K et 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. *Int. J. Food Sci. Nutr*, 63 (1): 84-89.

Khan SA, Al Kiyumi AR, Al Sheidi MS, Al Khusaibi TS, Al Shehhi NM et Alam T. (2016). *In vitro* inhibitory effects on α-glucosidase and α-amylase level and antioxidant potential of seeds of *Phoenix dactylifera* L. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 6(4): 322-329.

Kromhout D. (2001). Epidemiology of cardiovascular diseases in Europe. *Public Health Nutrition*, 4(2B): 441-457.

Lugasi A, Hovari J, Sagi K V et Biro L. (2003). The role of antioxidant phytonutrients in the prevention of diseases. *Acta Biologica Szegedientsis*, 47(1-4): 119-125.

Mahfoudi R. (2018). Contribution à l'étude de la relation structure-activité antioxydante des flavonoïdes synthétisés. Thèse de doctorat. Université Amar Telidji, Laghouat.

Marc F, Brisbarre F, Davin A, Baccaunaud M et Ferrand C. (2004). Evaluation du pouvoir antioxydant (TEAC) d'extraits de végétaux en vue d'utilisations alimentaires. *Sciences des aliments*, 24: 399-414.

Merouane A, Noui A, Ali KNB et Saadi A. (2014). Activité antioxydante des composés phénoliques d'huile d'olive extraite par méthode traditionnelle. *International journal of biological and chemical sciences*, 8(4): 1865-1870.

Messaoudi R, Abbeddou S, Mansouri A, Calokerinos AC et Kefalas P. (2013). Phenolic profile and antioxidant activity of date-pits of seven Algerian date palm fruit varieties. *International Journal of Food Properties*, 16(5): 1037-1047.

Rezaire A. (2012). Activité anti-oxydante, et caractérisation phénolique du fruit de palmier amazonien Oenocarpus bataua (patawa). Thèse de doctorat. Université des Antilles.

Rocha DP, Pinto GF, Ruggiero R, Oliveira CA, Guerra W, Fontes APS, Tavares TT, Marzano IM et Pereira-Maia EC. (2011). Coordenação de metais a antibióticos como umaestratégia de combate à resistência bacteriana. *Quimica Nova*, 34: 111–118.

Sohal RS, Mockett RJ et Orr WC. (2002). Mechanisms of aging: an appraisal of the oxidative stress hypothesis. *Free radical biology & medicine*, 33(5): 575-586.

Umoren SA, Solomon MM, Obot IB et Suleiman RK. (2018). Comparative studies on the corrosion inhibition efficacy of ethanolic extracts of date palm leaves and seeds on carbon steel corrosion in 15% HCl solution. *Journal of adhesion science and Technology*, 32(17): 1934-1951.

Vansant G. (2004). Radicaux libres et antioxydant : principe de base symposium. ‹Antioxydant et alimentation ›. Institut Danone.

Partie Expérimentale

Chapitre III:
Matériels et méthodes

III.1. Matériels

III.1.1. Matériel végétal

Le matériel végétal ayant servi à cette étude est constitué de noyaux de dattes de deux variétés (*Phoenix dactylifera* L.) récoltées à partir de palmeraies situées dans la région de Debila (Oued Souf, Algérie) avec les coordonnées géographiques 33° 30′ 23″ Nord, 6° 56′ 17″ Est) en décembre 2019.

Le choix de ces variétés (Degla Baidha et Deglet-Nour) est justifié par le grand nombre de palmiers disponibles pour ces variétés, la valeur nutritionnelle, la disponibilité sur le marché et sa large consommation ce qui laisse grand nombre de tonnes de noyaux.

Les appareils utilisés pour nos analyses sont: Spectrophotomètre UV/VIS SpectroScan 80D/80DV, Évaporateur rotatif (Rotavapor BUCHI), Potentiostat/Galvanostat PGZ 301, chromatographie liquide à haute performance (SHUMADZU) et lyophilisateur (Christ Alpha 1-2 LD Plus).

Tableau III.1: Les produits utilisés

Produits	Entreprise de fabrication	Pureté
Réactif de Folin – Ciocalteu	Prolabo	99%
Acide gallique	Chemopharma Biochem	99%
Quercétine	Sigma-Aldrich	99%
Acide ascorbique	MERCK	99.7%
2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl	Sigma-Aldrich	99%
Molybdate d'ammonium ($H_{24}Mo_7N_6O_{24}$)	Biochem chemopharma	99%
Carbonate de sodium (Na_2CO_3)	Biochem chemopharma	99.8%
Chlorure d'aluminium ($AlCl_3$, $6H_2O$)	Biochem chemopharma	97% 98%
N,N-dimethylformamide (DMF) C_3H_7NO	Analar Normapur	99.9 %
Acide sulfurique (H_2SO_4)	Biochem chemopharma	99%
Dihydrogénophosphate de sodium (NaH_2PO_4)	Biochem chemopharma.	99%
l'acide 2,2'- azinobis-(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)	MERCK	-
Acide chlorhydrique (HCl)	MERCK	37%

III.2. Méthodes

III.2.1. Préparation des extraits

Les fruits de dattes ont été d'abord dénoyautés et après séchage puis la pulpe a été broyée à l'aide d'un broyeur (HUKOER Portable Grain Grinder) afin de conserver leurs composantes principales et pour obtenir une poudre fine qui va servir à la préparation des extraits.

La préparation des extraits aqueux et hydrométhanolique de noyaux des variétés de dattes est réalisée selon la méthode de Bouhlali et al. (2015).

III.2.1.1. Préparation des extraits aqueux

5g de noyau de chaque variété a été ajoutée à 30mL d'eau distillée, cette préparation a été mise sous agitation (agitateur orbital) pendant 12 heures puis filtrée sur papier filtre. Le filtrat est centrifugé à 13000 tr/min pendant 10 minutes. Le surnageant est immédiatement placée en congélation (-20°C) pendant 2 nuits. Ensuite, l'ensemble est placé dans un lyophilisateur muni d'un système de condensation de l'eau vapeur. La lyophilisation dure 48 h pour s'assurer d'éliminer toute trace d'eau dans les extraits.

III.2.1.2. Préparation des extraits hydrométhanoliques

Une quantité de 5g de la matière végétale broyée est macérée dans 30 ml du méthanol (80%) pendant 12 h dans agitateur orbital. Après filtration, Le filtrat est centrifugé à 13000 tr/min pendant 10 minutes. Le surnageant a été soumis à une évaporation sous à 28°C pour évaporé le méthanol. Le restant est immédiatement placée en congélation (-20°C) pendant 2 nuits. Ensuite, l'ensemble est placé dans un lyophilisateur muni d'un système de condensation de l'eau vapeur. La lyophilisation dure 48 h pour s'assurer d'éliminer toute trace d'eau dans les extraits (Figure III.1).

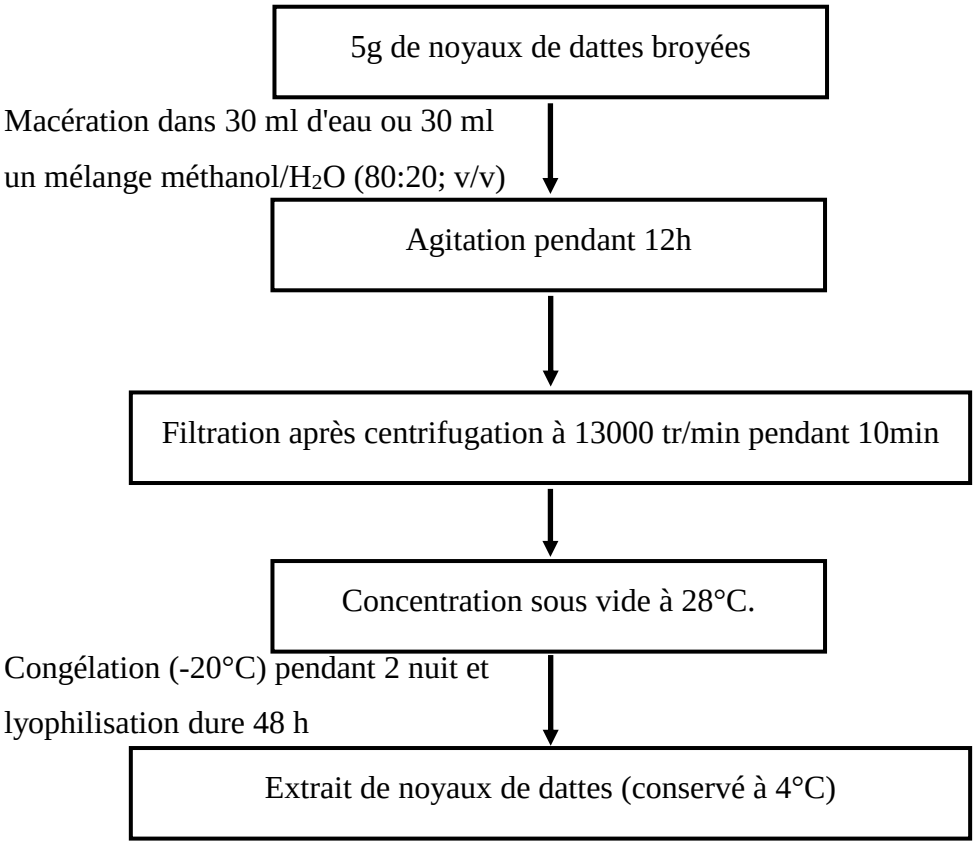


Figure III.1: Protocole de préparation des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes

* Détermination du rendement d'extraction

Le rendement d'extraction (R) a été déterminé par la formule suivante:

$$R = \frac{masse\ d'extrait}{masse\ initiale\ des\ noyaux} \times 100$$

III.2.2. Composition phytochimique des extraits

III.2.2.1. Dosage des polyphénols totaux

Les teneurs en polyphénols totaux des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes ont été déterminée par la méthode d'Al-Farsi et al. (2005) en utilisant le réactif de Folin–Ciocalteu.

- **Principe**

La méthode de réactif de Folin-Ciocalteau est utilisée pour le dosage des polyphénols totaux. L'ensemble de ces composés est oxydé par le Folin-Ciocalteau. Ce dernier est constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et

phosphomolibdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) qui sont réduits en milieu alcalin lors de l'oxydation des phénols en mélange d'oxydes bleus de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}). La coloration bleue dont l'intensité est proportionnelle au taux de composés phénoliques et possède une absorption maximale à 725 nm (Waterhouse, 2002).

● **Mode opératoire**

100µl de chaque extrait préparé dans l'eau ou le méthanol est ajouté à 750µl de réactif de Folin-Ciocalteu à (10%). Les solutions sont mélangées et incubées à l'obscurité pendant 5 minutes. 750µl de carbonate de sodium (60g/l) sont additionnés au milieu réactionnel. Après 90 minutes d'incubation à la température ambiante, l'absorbance de tous les extraits a été mesurée par un spectrophotomètre UV- visible à 725 nm contre le blanc sans extrait.

La courbe d'étalonnage est obtenue dans les mêmes conditions opératoires que précédemment en utilisant une gamme de concentrations de solution méthanolique d'acide gallique. Les expériences sont répétées 3 fois.

● **Expression des résultats**

La teneur en polyphénols totaux des extraits est calculée à partir de l'équation de régression de la gamme d'étalonnage, réalisée par un standard étalon de l'acide gallique (20-140µg/ml). Les résultats sont exprimés en gramme équivalent de l'acide gallique par 100 gramme de matière sèche (g EAG/100 g MS).

III.2.2.2. Dosage des flavonoïdes totaux

L'estimation de la teneur en flavonoïdes totaux contenus dans les extraits des noyaux est réalisée par la méthode une méthode colorimétrique adaptée par Kim DO et al. (2003).

● **Principe**

Les flavonoïdes possèdent un groupement hydroxyle libre en position 5 qui est susceptible de donner avec le groupement (CO), un complexe coloré avec le chlorure d'aluminium. Les flavonoïdes forment des complexes jaunâtres par chélation des métaux (fer et aluminium), reflétant le fait que le métal (Al) perd deux électrons pour s'unir à deux atomes d'oxygène de la molécule phénolique agissant comme donneur d'électrons (Zhou et al., 2005).

● **Mode opératoire**

500µl de chaque extrait sont ajoutés à 150µl de nitrite de sodium ($NaNO_2$) (5%) et 300µl de chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) (10% dans le méthanol). Après une incubation pendant 5 minutes à la température ambiante. L'absorbance du mélange obtenu est directement mesurée au spectrophotomètre UV visible à 510 nm contre le blanc.

La courbe d'étalonnage est obtenue dans les mêmes conditions opératoires que précédemment en utilisant une gamme de concentrations de solution méthanolique de quercétine. Les expériences sont répétées 3 fois.

● **Expression des résultats**

La teneur en flavonoïdes totaux est calculée à partir de l'équation de régression de la gamme d'étalonnage, établie avec le standard étalon de quercétine (30-210 µg/ml) et exprimée en gramme équivalent de quercétine par 100 gramme de matière sèche (g EQ/100g MS).

III.2.2.3. Analyses qualitatives par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

L'une des différentes méthodes chromatographiques utilisées c'est la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) qu'a été utilisée pour analyser les différents extraits de noyaux de dattes (El-Mergawi et al., 2016; El-Rahman et Al-Mulhem, 2017; Bijami et al., 2020; Hmidani et al., 2020).

● **Principe**

L'échantillon à analyser est poussé par un éluant liquide appelé aussi phase mobile qui l'entraîne à travers une colonne remplie d'une phase stationnaire composée de grains solides très fins. Le débit d'écoulement de la phase mobile est élevé ce qui diminue le temps nécessaire pour séparer les composants le long de la phase stationnaire (Braithwaite et Smith, 1999).

● **Mode opératoire**

L'analyse des composés phénoliques dans les extraits aqueux et hydrométhanoliques étudiés a été réalisée en utilisant la chromatographie liquide à haute

performance de marque SHUMADZU (HPLC) couplée à un détecteur UV-visible. L'analyse s'effectue selon les conditions opératoires :

- La colonne en acier : ultra c18 de longueur de 250x4.6 mm.
- Phase stationnaire C18.
- Solvant d'élution : A (1% Acide acétique / Eau ultra pure)/ B (Acétonitrile).
- Mode : gradient.
- Boucle d'injection : 10 µl.
- Débit : 1ml/min.
- Longueur d'onde : 254 nm.
- Détecteur UV-Visible : SPD-M20A.

Les pics ont été identifiés par leur temps de rétention comparés aux temps de rétention des standards.

III.2.3. Evaluation de la capacité antioxydante

III.2.3.1. Test de DPPH•

La capacité antioxydante des différents extraits aqueux et hydrométhanoliques a été évaluée par la mesure de piégeage du radical DPPH•, selon le protocole de Blois (1958).

- **Principe**

La capacité anti radicalaire vis-à-vis du radical DPPH• (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) est l'un des premiers radicaux libres qui ont été utilisés pour déterminer la relation structure / activité antioxydante des composés, qui basée sur la capacité d'une molécule à piéger le radical DPPH• (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle).

La capacité d'une antioxydant est mesurée par la capacité à donner un électron singulier au DPPH• qui a une couleur violette pour le stabiliser en DPPH• (2,2-diphényl-1-picryl Hydrazine) qui a une couleur jaune (Sanchez-Moreno, 2002).

$$DPPH^{\bullet} + AH \rightarrow DPPH\text{-}H + A^{\bullet}$$

(DPPH• violet) (DPPH-H jaunâtre)

● **Mode opératoire**

40µl de chaque extrait à différentes concentrations sont ajoutés à 1ml de la solution méthanolique de DPPH• (6×10^{-5}M) fraichement préparée. Le mélange est laissé à l'obscurité pendant 30 minutes à 25°C par rapport au contrôle négative contenant 1 ml de DPPH• et 40µl d'eau, l'absorbance a été mesuré à 517 nm.

Mêmes opérations est répété, en remplaçant l'extrait de noyau par l'acide ascorbique à différentes concentrations (0.02-0.14 mg/ml) comme standard. Les expériences sont répétées 3 fois.

● **Expression des résultats**

L'évaluation de l'activité anti radicalaire en utilisant la méthode DPPH• est exprimée en pourcentage de décoloration du DPPH• selon la relation suivante :

$$Pourcentage\ d'inhibiton = \frac{Abs_{\ contrôle\ négatif} - Abs_{\ test}}{Abs_{\ contrôle\ négatif}} \times 100$$

Où :

$Abs_{\ contrôle\ négatif}$: Absorbance du contrôle négatif à 517 nm.

$Abs_{\ test}$: Absorbance en présence d'extrait ou de standard à 517 nm.

III.2.3.2. Test d'ABTS$^{+\bullet}$

La capacité de piégeage de radicaux (anti radicalaire) a été déterminée en utilisant la méthode de ABTS$^{+\bullet}$, selon le protocole de Re et al (1999).

● **Principe**

La capacité anti radicalaire vis-à-vis du radical ABTS$^{+\bullet}$ est mesurée par la capacité d'une molécule à piéger le radical ABTS$^{+\bullet}$ exprimée par rapport à une substance de référence l'acide ascorbique. Le radical ABTS$^{+\bullet}$ est obtenu par réaction entre deux différentes solutions constituées l'acide 2,2'- azinobis-(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique) et le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) faisant ainsi présenter une coloration bleue intense.

Le passage du radical $ABTS^{+\bullet}$ de couleur bleue intense à la forme non radicalaire incolore, dont l'intensité de la décoloration est inversement proportionnelle à la capacité des antioxydants à piéger les radicaux libres et donc à ralentir ou inhiber l'oxydation (Re et al., 1999).

$$ABTS^{+\bullet} + AH \rightarrow ABTS\text{-}H + A^{\bullet}$$

($ABTS^{+\bullet}$ bleue) (ABTS -H incolore)

● **Mode opératoire**

La solution de $ABTS^{+\bullet}$ est préparée par : 10ml de solution $ABTS^{+\bullet}$ (7mM) et 176µl de persulfate de potassium (140mM), le mélange est agité à la température ambiante pendant 16 h avant d'être utilisé. Avant l'utilisation, la solution est diluée avec l'éthanol (80%) pour obtenir une absorbance voisine de 0.700 ± 0.005 à 734 nm.

25 µl de chaque extrait à différentes concentrations sont ajoutés à 975 µl de solution ABTS préparée et incubés à température ambiante à l'obscurité pendant 6 min. Puis, on mesure l'absorbance de chaque solution à 734nm.

Mêmes opérations pour le standard en remplaçant l'extrait de noyau par l'acide ascorbique à différentes concentrations (0.015-0.105 mg/ml). Les expériences sont répétées 3 fois.

● **Expression des résultats**

L'évaluation de l'activité anti radicalaire en utilisant la méthode $ABTS^{+\bullet}$ est exprimée en pourcentage de décoloration de l'$ABTS^{+\bullet}$ selon la relation suivante :

$$Pourcentage\ d'inhibiton = \frac{Abs_{\ contrôle\ négatif} - Abs_{\ test}}{Abs_{\ contrôle\ négatif}} \times 100$$

Où :

$Abs_{\ contrôle\ négatif}$: Absorbance du contrôle négatif à 734 nm.

$Abs_{\ test}$: Absorbance en présence d'extrait ou de standard à 734 nm.

III.2.3.3. Test de phosphomolybdate

La capacité antioxydante totale (CAT) des extraits a été évaluée par la méthode de formation d'un complexe phosphomolybdate selon la méthode Prieto et al. (1999).

● **Principe**

Le test est basé sur la réduction de molybdène d'un nombre d'oxydation de (VI) à molybdène Mo (V). Cette réduction se matérialise en présence des composés antioxydants par la formation d'un complexe vert de phosphate/ Mo (V) à pH acide.

● **Mode opératoire**

100 µl de chaque extrait à des concentrations allant de 0.02 mg/ml à 0.14 mg/ml ou de l'acide ascorbique est mélangé avec 1 ml d'une solution contenant 600 mM d'acide sulfurique, 28 mM de phosphate de sodium et 4 mM molybdate d'ammonium. Les tubes ont été incubés au bain marie à 95°C pendant 90 minutes. Après le refroidissement à température ambiante, l'absorbance de chacun est mesurée à 695 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV- visible.

● **Expression des résultats**

La capacité antioxydante totale est calculée à partir de l'équation de régression de la gamme d'étalonnage, établie avec le standard étalon de l'acide ascorbique (0.02-0.14 mg/ml) et exprimée en milligrammes d'équivalent d'acide ascorbique par gramme d'extrait (mg Eq AA/g d'extrait).

III.2.3.4. Test de piégeage de radical anion superoxyde par voie électrochimique

La voltamétrie cyclique est considérée comme la technique très utilisée en électrochimie pour une étude simple et rapide qui apporte de nombreuses informations sur le comportement du système redox, la cinétique des réactions de transfert de charge ou la réversibilité du système électrochimique étudié. La méthode de VC a été également utilisée pour vérifier le pouvoir antioxydant des produits végétaux (Gotti, 2013).

● **Principe**

Le principe de cette méthode est basé sur le balayage de la tension d'une électrode de travail tout en enregistrant le courant anodique généré lorsque les substances sont oxydées sur

la surface de l'électrode de travail au cours du temps en effectuant des allers retours entre deux valeurs limitées. On obtient une courbe voltampérométrique, qui représente la réponse en courant d'électrolyse traversant l'électrode de travail à laquelle est appliqué un balayage de potentiel. Cette courbe est caractérisée par un pic de courant correspondant à la réduction (respectivement l'oxydation) de l'espèce électro active (Rahmani, 2020).

Les principales grandeurs d'un voltammogramme cyclique sont :

- i_{pa}, i_{pc}: courants de pic anodique et cathodique.

- E_a, E_c: potentiels de pic anodique et cathodique.

La méthode de voltamétrie cyclique est réalisée selon Le Bourvellec et al. (2008). Il est utilisée pour générer le radical anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ dans la couche de diffusion de l'électrode par la réduction de l'oxygène en un électron dans une solution de DMF.

● **Conditions expérimentales**

Les conditions appliquées dans cette étude dans le tableau III.1 suivante :

Tableau III.2 : les conditions expérimentales appliquées dans la voltamétrie cyclique

Electrode	Vitesse de balayage	Domaine d'électro-activité	Le barbotage dioxygène
Carbone vitreux de diamètre de 3 mm	$0.1 V.s^{-1}$	(0, -1,6 V)	10 min

● **Mode opératoire**

On ajoute des volumes d'extraits ou standard à 15 ml de solution DMF/nTBuNBF$_4$ 0,1M, à chaque fois, puis les voltamogrammes sont enregistrés après chaque ajout.

● **Expression des résultats**

Le pourcentage d'inhibition de radical anion superoxyde est calculé à partir de l'équation suivante :

$$I(\%) = \frac{i_{pa0} - i_{pas}}{i_{pa0}} \times 100$$

Où :

$I(\%)$: Pourcentage d'inhibition

i_{pa0}: Densité de courant anodique en l'absence d'extrait ou de standard

i_{pas} : Densité de courant anodique en présence d'extrait ou de standard

III.2.4. Effet anti corrosive des extraits de noyaux de dattes

On peut définir la corrosion comme étant la dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence de son milieu environnant (M'Hiri, 2015). Ce phénomène naturel constant et continu provoque des influences gênantes sur les différents domaines, qui tend à faire évoluer les métaux et les alliages sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant (Landolt, 1993). En matière de lutte contre la corrosion, les inhibiteurs restent une application inévitable et très répandue pour empêcher le processus de dissolution des métaux, lors de l'ajout de ces substances à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs, la réaction du métal avec son environnement est diminuée ou empêchée (Benmessaoud Left et al., 2013).

III.2.4.1. Le milieu corrosif

Le milieu acide utilisé à concentration 1N est préparé à partir d'acide chlorhydrique commercial concentré avait la pureté 37% et une densité de 1.19 g/cm^3 en utilisant de l'eau distillée.

III.2.4.2. Les solutions inhibitrices

Les solutions d'extraits aqueux et hydrométhanoliques correspondent à des ajouts d'une masse d'extrait dans la solution corrosive (HCl 1N). Quatre concentrations sont présentées : 1 g/l, 2 g/l, 3 g/l et 4 g/l.

III.2.4.3. Le matériau utilisé

Nous avons étudié l'échantillon d'aluminium avec la composition en éléments chimiques suivantes (Tableau III.2) :

Tableau III.3 : La composition chimique en % atomique de la pièce de l'aluminium utilisé

Zn	Cu	Ni	Fe	Mn	Cr	Ti	Si	Mg	Al
0.04	0.14	0.04	0.69	0.68	0.17	0.07	0.37	5.24	92.56

La figure III.2 présente la microphotographie de la surface d'une pièce d'aluminium utiliseé après le polissage. L'observation de la morphologie de la surface fait apparaitre de petit grain blanc (impureté).

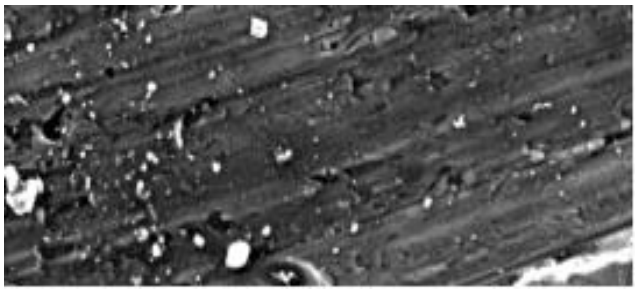


Figure III.2: L'observation au microscope électronique à balayage MEB de la surface de l'aluminium

La figure III.3 représente le diffractogramme enregistré pour la pièce de l'aluminium.

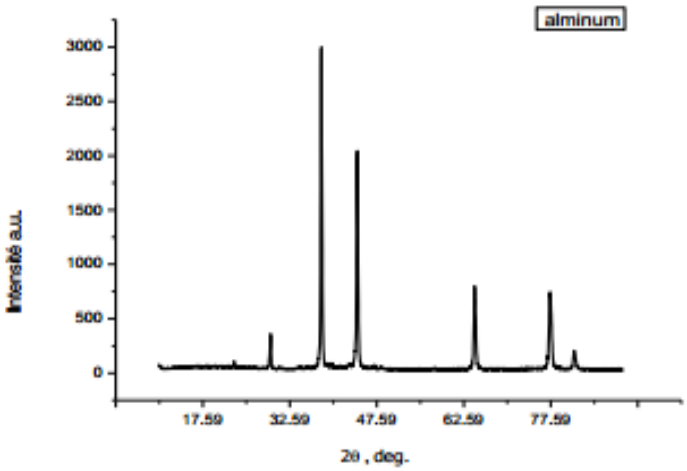


Figure III.3: Diffractogramme par RX de l'aluminium avant l'attaque chimique

Les échantillons aluminium sont préparés à chaque fois avant chaque expérience par un polissage mécanique avec des papiers abrasif à différents grains allant jusqu'à 2000, suivi d'un rinçage avec l'eau distillé, puis séchés.

III.2.4.4. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes: les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

III.2.4.4.1. Méthodes stationnaires

III.2.4.4.1.1. Suivi du potentiel libre

Cette technique donne des informations sur la nature des processus se déroulant à l'interface métal électrolyte. Au bout d'un temps suffisamment long jusqu'à ce que le régime stationnaire est établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution, un potentiel appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce dernier est référé par rapport à une électrode au calomel saturé. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire/stable indispensable pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique (Aghzzaf, 2014).

III.2.4.4.1.2. Les courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

On applique différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence à l'aide d'un potentiostat pour déterminer une courbe de polarisation. Il semble donc qu'on puisse mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire ou contre-électrode. Cette électrode dernière permet de maintenir l'électrode de travail à un potentiel constant (Boutaoui, 2019).

Le potentiostat est programmé pour balayer automatiquement le potentiel à une vitesse choisie. La vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel et la résistance de polarisation (R_p) sont les paramètres électrochimiques ce que nous pouvons déterminer de manière précise par cette méthode.

● **Conditions expérimentales**

Les expériences électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant une cellule thermostatée en verre Pyrex et à double paroi à trois électrodes, avec une électrode auxiliaire en platine et une électrode référence au calomel saturé (ECS).

Le balayage du potentiel est réalisé par un potentiostat/galvanostat Radiomètre (PGZ301), piloté par un logiciel Volta Master 4 qui permet l'acquisition des données. L'électrode de travail, sous forme d'un disque de surface S=1cm².

Tous les potentiels sont référencés à l'électrode calomel saturé (ECS).

Les conditions appliquées dans cette étude dans le tableau III.3 suivante:

Tableau III.4: Les conditions expérimentales appliquées dans la méthode Galvanostatique

Matériau	Le potentiel appliqué (mV)	Temps du circuit ouvert (min)	Vitesse de balayage (mV/min)
Aluminium	**-670 à -840**	**60**	**60**

● **Expression des résultats**

L'efficacité d'inhibition EI(%) et le taux de recouvrement (Θ) ont été obtenues selon les équations suivantes:

$$EI(\%) = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100$$

$$\theta = \frac{EI(\%)}{100}$$

Où i_{corr} et i'_{corr} représentent les valeurs de densité de courant de corrosion sans et avec inhibiteur, respectivement**.**

III.2.4.4.2. Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique transitoire, qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires du processus électrochimique global, se produisent à l'interface électrode/électrolyte. Son principe consiste à appliquer un signal sinusoïdal en potentiel (ou en courant) de faible amplitude à un système

électrochimique et à suivre la réponse sinusoïdale en courant sur une gamme de fréquences du signal perturbateur. Le courant est déphasé d'un angle Ø par rapport au potentiel.

Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique : la représentation de Nyquist et la représentation de Bode. Dans la première on reporte la partie imaginaire ($-Z_{im}$) de l'impédance en fonction de la partie réelle (Z_{re}) et la seconde en traçant le module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction de la fréquence (Aghzzaf, 2014).

La résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et la capacité de double couche (C_{dc}) sont les paramètres ce que nous pouvons déterminer de manière précise par cette méthode.

● **Conditions expérimentales**

Dans la méthode spectroscopie d'impédance, le potentiel imposé à l'électrode est fixe et les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion sont enregistrés après un de temps fixe d'immersion pour blanc ou différentes concentrations en inhibiteur. Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat/galvanostat PGZ301 piloté par un ordinateur et le logiciel «voltamaster 4».

Le potentiel et la fréquence appliquée sont donnés dans le tableau III.4.

Tableau III.5 : Les conditions expérimentales appliquées dans EIS

Matériau	Potentiel de corrosion (mV)	Fréquence appliquée (Hz)
Aluminium	**-781**	**10^3-10^{-1}**

L'efficacité d'inhibition EI(%) a été obtenue selon l'équation suivante:

$$EI(\%) = \frac{R'_{tc} - R_{tc}}{R'_{tc}} \times 100$$

Où R'_{tc} et R_{tc} sont des valeurs de résistances de transfert de charge en présence et en l'absence de l'inhibiteur, respectivement.

Références

Aghzzaf AA. (2014). Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

Al-Farsi M, Alasalvar C, Morris A, Baron M et Shahidi F. (2005). Comparison of antioxidant activity, anthocyanins, carotenoids, and phenolics of three native fresh and sun dried date (*Phoenix dactylifera* L.) varieties grown in Oman. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(19):7592-7599.

Benmessaoud Left D, Zertoubi M, Irhzo A et Azzi M. (2013). Revue: Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. *Journal of Materials and Environmental Science*. 4(6): 855-866.

Bijami A, Rezanejad F, Oloumi H et Mozafari H. (2020). Minerals, antioxidant compounds and phenolic profile regarding date palm (*Phoenix dactylifera* L.) seed development. *Scientia Horticulturae*, 262: 109017.

Blois M. (1958). Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, 181: 1199-1200.

Bouhlali EdT, Alem C , Ennassir J , Benlyas M, Mbark A et Zegzouti YF. (2015). Phytochemical compositions and antioxidant capacity of three date (*Phoenix dactylifera* L.) seeds varieties grown in the South East Morocco. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 16(4): 350-357.

Boutaoui N. (2019). Caracterisation phytochimique, activite biologique et anticorrosion de deux plantes medicinales algeriennes. Thèse de doctorat. Université frères Mentouri, Constantine .

Braithwaite A et Smith FJ. (1999). Chromatographic Methods. 5ème Ed Kluwer Academic Publisher. London, 548 p.

El-Mergawi R, Al-Humaid A et El-Rayes D. (2016). Phenolic profiles and antioxidant activity in seeds of ten date cultivars from Saudi Arabia. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 14(2): 38-43.

El-Rahman SNA et Al-Mulhem SI. (2017). Characteristic analysis, antioxidant components and antioxidant activity of date fruits, Date Seeds and palm shell. *Clin Med Case Rep*, 1(1): 1-5.

Gotti G. (2013). Modification de surfaces électrochimiques par des nanoparticules d'or pour la détection de molécules impliquées dans le stress oxydant. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.

Hmidani A, Bourkhis B, Khouya T, Ramchoun M, Filali-Zegzouti Y et Alem, C. (2020). Phenolic profile and anti-inflammatory activity of four Moroccan date (*Phoenix dactylifera* L.) seed varieties. *Heliyon*, 6(2), e03436.

Kim DO, Jeong SW et Lee CY. (2003). Antioxidant capacity of phenolic phytochemicals from various cultivars of plums. *Food chemistry*, 81(3): 321-326.

Landolt D. (1993). Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. 1, Edition AldenPress, Oxford.

Le Bourvellec C, Hauchard D, Darchen A, Burgot JL et Abasq ML. (2008). Validation of a new method using the reactivity of electrogenerated superoxide radical in the antioxidant capacity determination of flavonoids. *Talanta*, 75(4): 1098-1103.

M'Hiri N. (2015). Étude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydante des extraits des écorces de l'orange «Maltaise demi sanguine» et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

Prieto P, Pineda M et Aguilar M. (1999). Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: Specific application to the determination of vitamin E. *Analytical Biochemistry*, 269(2): 337-341.

Rahmani Z. (2020). Contribution à l'étude phytochimique, Electrochimique et biologique des extraits de *Cupressus sempervirens* (L). Thèse de doctorat. Université Kasdi Merbah-Ouargla.

Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M et Rice-Evans C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radicalcation decolorization assay. *Free radical biology and medicine*, 26(9-10): 1231-1237.

Sanchez-Moreno C. (2002). Method used to evaluate the free radical scavenging activity in food and biological systems. *Food Science and Technology International*, 8(3): 121-137.

Waterhouse AL. (2002). Determination of total phenolics. *Current protocols in food analytical chemistry*, 6(1): I1-1.

Zhou X, Peng J, Fan G et Wu Y. (2005). Isolation and purification of flavonoid glycosides from Trollius ledebouri using high-speed counter-current chromatography by stepwise increasing the flow-rate of the mobile phase. *Journal of chromatography A*. 1092(2): 216-221.

Chapitre IV:
Résultats et discussion

IV. Résultats et discussion

IV.1. Rendement des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes

Le rendement des différents extraits aqueux et hydrométhanoliques des variétés de noyaux de dattes sont définis comme étant les rapports de la quantité de substances végétales extraites sur la quantité de matériels végétaux utilisés, ils sont exprimés en pourcentage (%).

D'après ces résultats, le rendement de l'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour (10.734 %) supérieur à ceux de Degla Baidha (8.82 %). Les extraits aqueux des variétés Deglet-Nour et Degla Baidha ont présenté les rendements respectives de 8.652 et 7.128 %, ce qui demeure inférieur aux rendements obtenus dans les extraits hydrométhanolique (Tableau IV.1).

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus dans les études précédentes montre que les différents rendements varient d'une étude à une autre selon plusieurs facteurs. En effet, Maqsood et al. (2015) a trouvé un bon rendement pour l'extrait acétonique et éthanolique de la variété Khalas. Par contre, la même étude a montré que l'extraction par l'eau a donné un mauvaise rendement inférieur aux rendements obtenus dans l'extraction par l'acétone et l'éthanol.

L'acétone, l'éthanol et le méthanol ont été recommandé et fréquemment employé pour l'extraction des composés phénoliques. Le méthanol pur et le méthanol aqueux à 50 % est une fois et demie plus efficace que l'eau, pour l'extraction des composés phénoliques (Al-Farsi et Lee, 2008).

Tableau IV.1: Rendements des extraits aqueux et hydrométhanoliques des différentes variétés de noyaux de dattes

Variétés	**Extrait aqueux sec**		**Extrait hydrométhanolique sec**	
	Partie	**Rendement %**	**Partie**	**Rendement %**
Degla Baidha	**Noyaux de dattes**	7.128	**Noyaux de dattes**	8.82
Deglet-Nour		8.652		10.734

On les trouve, d'une manière générale, le rendement varie en fonction de plusieurs paramètres: le matériel végétal étudié, la variété, les solvants utilisés et notamment de leur polarité (Ardekani et al., 2010; Khan et al., 2016). Il dépend aussi aux conditions dans lesquels l'extraction a été effectuée comme: le rapport solvant / solide, la température, le temps et nombre d'extraction (Al-Farsi et Lee, 2008).

En effet, une étude réalisée par Bijami et al. (2020) a montré que l'état de maturité des dattes considéré comme facteur affectant le rendement d'extraction.

IV.2. Composition phytochimique des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes

Afin de caractériser les extraits aqueux et hydrométhanoliques des différents variétés de noyaux de dattes, un dosage des composés phénoliques totaux et flavonoïdes a été effectué. La raison principale pour le choix de ces substances dans ce contexte est le lien entre les composés et des effets pharmacologiques des plantes leur sont attribués et surtout propriétés antioxydantes.

Les résultats obtenus au cours de la détermination de la teneur en polyphénols et flavonoïdes dans les extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes (*Phoenix dactylifera* L.) ont montré des teneurs variées en ces métabolites secondaires.

IV.2.1. Dosage des polyphénols totaux

Les teneurs en composés phénoliques des différents extraits aqueux et hydrométhanoliques ont été calculées à partir de la courbe d'étalonnage $y=6.9808x-0.086$ ($R^2=0.9998$) (Figure IV.1). Les teneurs sont exprimées en gramme d'équivalence d'acide gallique utilisé comme standard par 100 grammes de la matière sèche végétale (g EAG/100g MS).

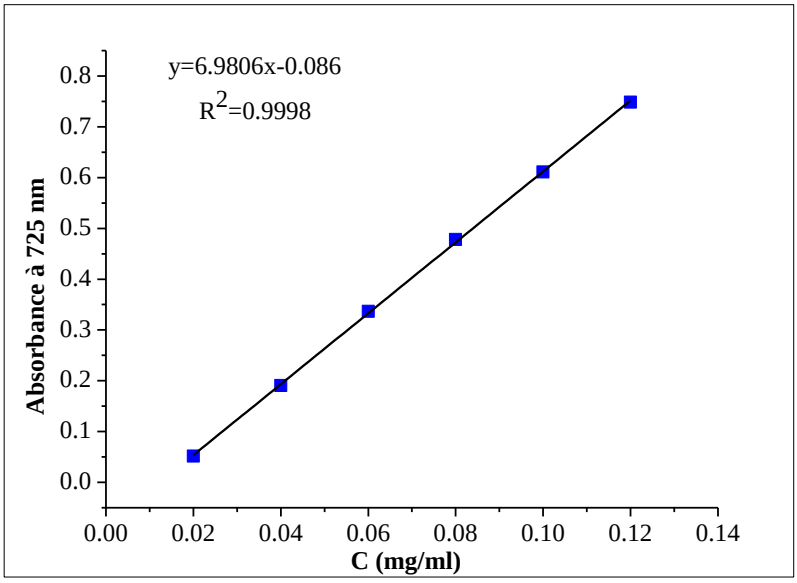


Figure IV.1: Courbe d'étalonnage d'acide gallique à 725 nm

La teneur en polyphénols totaux de l'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour (4.6591 ± 0.0111 g EAG/100g MS) est supérieure au teneur d'autre variété de Degla Baidha (3.7727 ± 0.0485 g EAG/100g MS). La faible teneur en composés phénoliques totaux est retrouvée dans l'extrait aqueux de la variété Degla Baidha (1.5892 ± 0.0171 g EAG/100 g MS) (Figure IV.2).

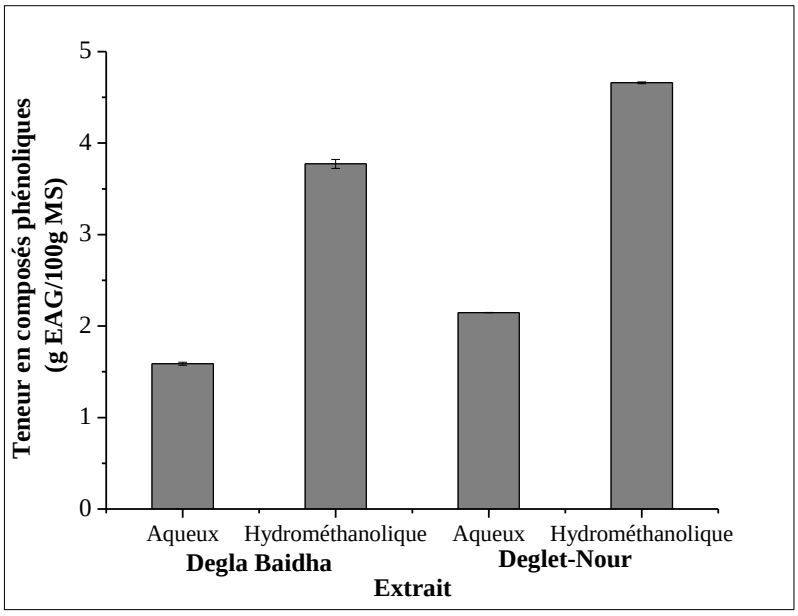


Figure IV.2: Teneur en composés phénoliques des différents extraits aqueux et hydrométhanoliques

Il apparait clairement que le méthanol avec l'eau est le solvant qui permet d'avoir une concentration de polyphénols totaux plus élevée par rapport l'eau, il a été démontré à travers plusieurs travaux sur divers variétés de noyaux de dattes que les combinaisons de ce mélange font améliorer l'extraction des composés phénoliques (Ardekani et al., 2010; Bouhlali et al., 2015; El-Mergawi et al., 2016; Bijami et al., 2020).

La comparaison des teneurs en polyphénols totaux avec celles rapportées par la bibliographie, montre que certains d'entre eux sont très proches. En effet, une étude réalisée par Bouhlali et al. (2015) a montré que la teneur en polyphénols totaux de noyaux de dattes varie de 2.697 à 5.342 g EAG/100g MS.

En outre, l'étude d'Al-Farsi et al. (2007) réalisée sur les extraits de trois variétés de noyaux de dattes d'Oman a montré que la teneur en phénols totaux varie de 3.102 à 4.430 g EAG/100g MS.

El-Rahman et Al-Mulhem. (2014) ont testé l'extrait d'une variété de noyaux de dattes locale d'Arabie Saoudite, ils ont trouvé que la teneur en polyphénols totaux est de 0.73043 g EAG/100g MS.

L'étude faite par Mistrello et al. (2014) a montré que la teneur en phénols totaux des extraits de trois variétés de noyaux de dattes (Deglet Nour, Khouat Allig et Zahidi) est de 2.058 à 2.983 g EAG/100g MS.

L'étude réalisée par Ardekani et al. (2010) sur le contenu en polyphénols totaux des extraits de quatorze variétés de noyaux de dattes (*Phoenix dactylifera* L.) d'Iran, a démontré que ces extraits en contiennent de 0.381 à 3.658 g EAG/100g MS.

Toutefois, les résultats du dosage des composés phénoliques n'indiquent pas les valeurs exactes des teneurs en polyphénols totaux, puisque la faible spécificité du réactif de Folin-Ciocalteu, cette méthode peut présenter des problèmes d'interférence. En effet, le réactif Folin-Ciocalteu peut réagir avec certains sucre s réducteurs (glucose, fructose) et les acides aminés (tyrosine, tryptophane) (Gomez-Caravaca et al., 2006).

La différence de la teneur en composés phénoliques de noyaux de dattes est due à plusieurs facteurs, comme: la diversité des variétés, les conditions de croissance, la disponibilité en eau, la saison de maturité, l'origine géographique, la température, le type de sol, le choix du solvant et la méthode d'extraction (Hmidani et al., 2020).

IV.2.2. Dosage des flavonoïdes

Les teneurs en flavonoïdes dans les extraits aqueux et hydrométhanolique de noyaux de dattes ont été estimées par la méthode utilisant le trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$). La concentration des flavonoïdes est déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage obtenue à partir de l'équation linéaire y=1.9571x+0.025 (R^2=0.9989) (Figure IV.3). Les teneurs sont exprimées en gramme d'équivalence de quercétine utilisée comme standard par 100 grammes de la matière sèche végétale (g EQ/100g MS).

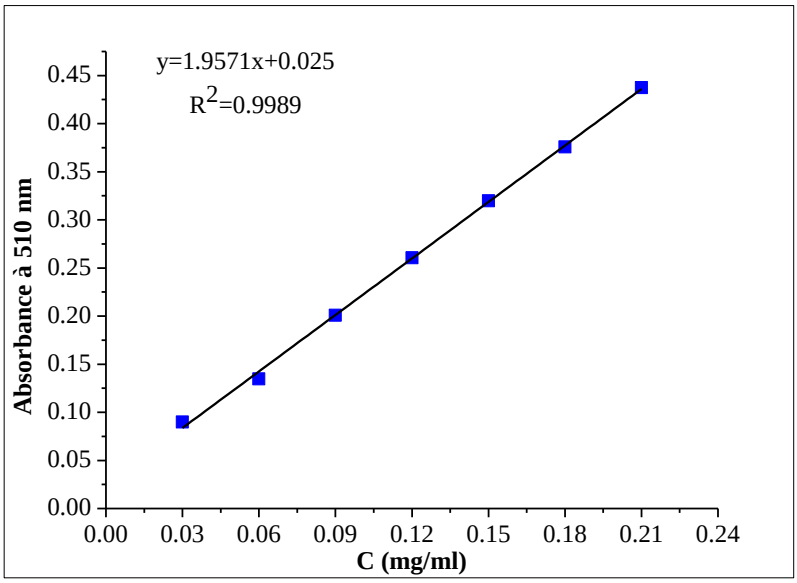


Figure IV.3: Courbe d'étalonnage de quercétine à 510 nm

Les taux en flavonoïdes des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes de deux variétés varient de 2.0642 ± 0.0381 à 6.0637 ± 0.085 g EQ/100g MS. L'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour montre la teneur la plus élevée (6.0637 ± 0.085 g EQ/100g MS), suivie par l'extrait hydrométhanolique de la variété Degla Baidha (4.9348 ± 0.1607 g EQ/100g MS), tandis que l'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha enregistre la plus faible teneur en flavonoïdes (2.0642 ± 0.0381 g EQ/100g MS) (Figure IV.4).

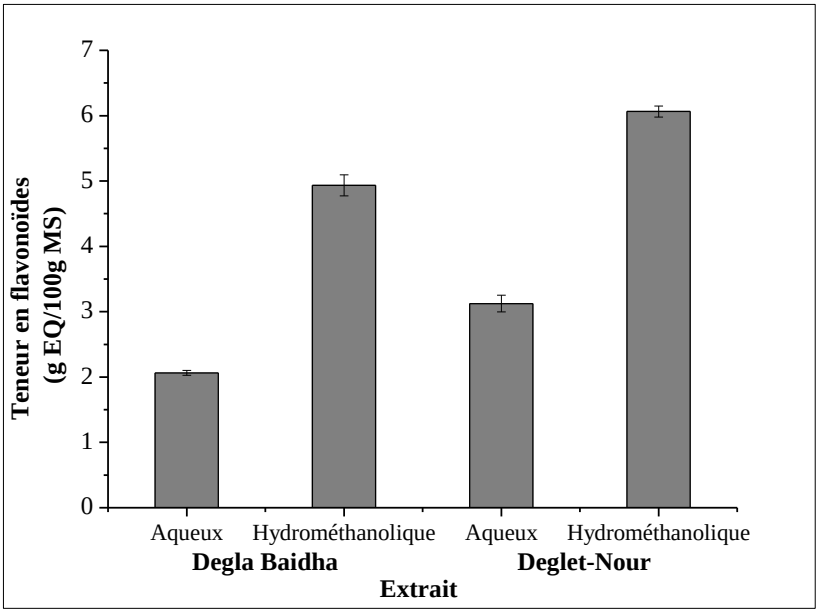


Figure IV.4: Teneur en flavonoïdes des différents extraits aqueux et hydrométhanoliques

Bijami et al. (2020) ont testé les extraits méthanoliques d'une variété de noyaux de datte (Mozafati) à quatre étapes de maturité, ils ont trouvé que la teneur maximum en flavonoïdes enregistrée est de 1.283 g EQ/100g MS.

Masmoudi-Allouche et al. (2016) ont rapporté que la teneur en flavonoïdes des extraits d'acétate d'éthyle et méthanolique de quatre variétés de noyaux de dattes cultivées en Tunisie varie de 0.118 à 1.45 g EQ/100g MS.

El-Mergawi et al. (2016) ont déterminé par la méthode spectrophotométrique le contenu en flavonoïdes dans les extraits de dix variétés de noyaux de dattes d'Arabie Saoudite, ils ont trouvé que la teneur en flavonoïdes varie entre 0.84 à 7.18 g EQ/100g MS.

D'après la bibliographie, les études conduites sur la composition de noyaux des dattes en flavonoïdes évoquent toutes la présence de ces métabolites. En effet, ces études ont mentionné la présence de lutéoline, quercétine, rutine, naringinine, Kaempférol et Isorhamnétine (El-Mergawi et al., 2016; Hmidani et al., 2020).

IV.2.3. Analyse des composés phénoliques par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

La détection des composés phénoliques des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes a été déterminée par HPLC et ils ont été séparés et détectés à 254 nm. Treize composés phénoliques purs: acide acétylsalicylique, acide ascorbique, acide caféique, acide chlorogénique, acide gallique, acide p-coumarique, caféine, catéchine, Epicatéchine, pyrogallol, quercétine et rutine, en plus trois vitamines sont: vitamine B1, vitamine B6, vitamine D3 et vanilline ont été utilisés dans l'analyse comme standards. L'identification de composés phénoliques contenus dans les extraits aqueux et hydrométhanoliques se fait par comparaison du temps de rétention des standards utilisés par rapport à ceux obtenues en analysant les extraits (Figure IV.5).

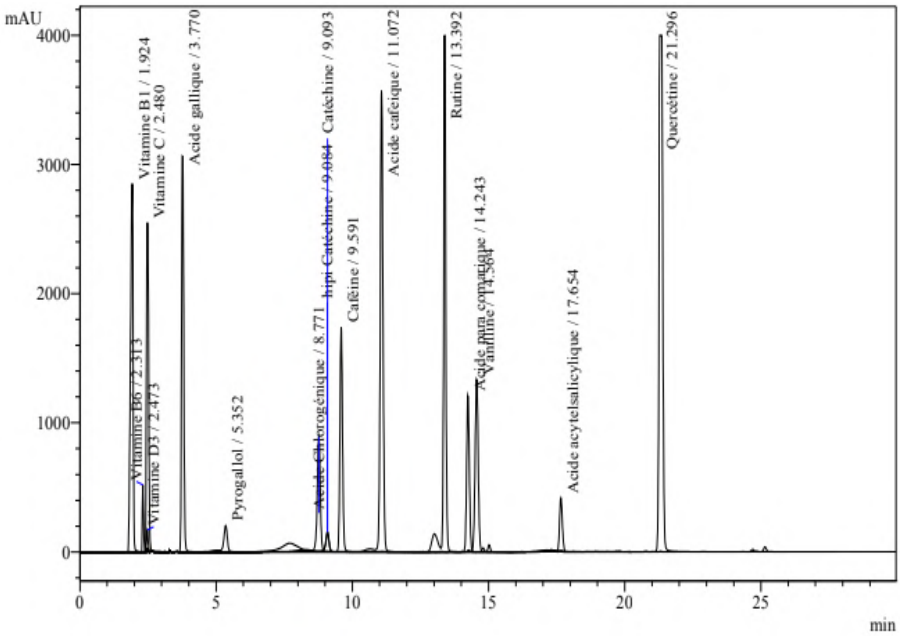


Figure IV.5: Profil chromatographique de mélange des standards à 254 nm

Les analyses chromatographiques à la longueur d'onde 254 nm ont permis d'identifier l'acide acétylsalicylique et quercétine en quantités importantes basées sur la surface du pic dans les extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes des variétés Degla Baidha et Deglet-Nour à des temps de rétention de 17.654 et 21.296 min. De même, l'analyse a montré la présence des traces de l'acide ascorbique, acide caféique, caféine et catéchine dans quelques extraits à des temps de rétention de 2.480, 11.072, 9.591 et 9.093 min (Tableau IV.2) (Figures IV.6 à IV.9).

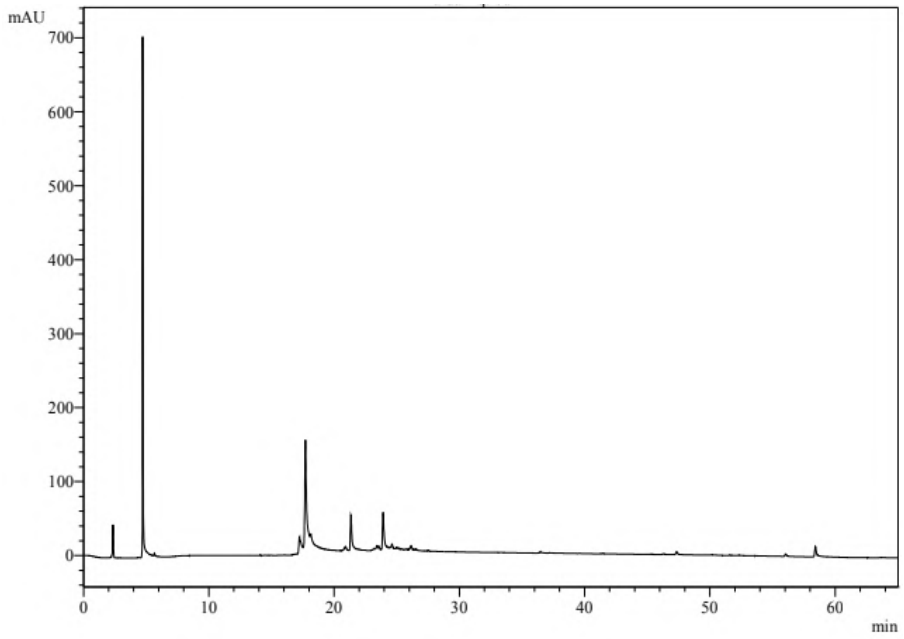


Figure IV.6: Profil chromatographique de l'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha à 254 nm

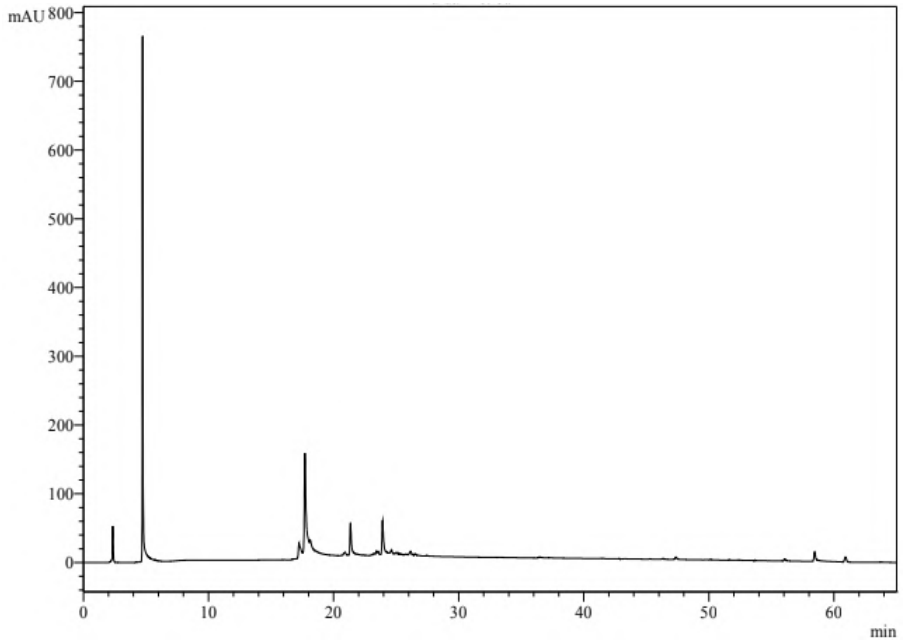


Figure IV.7: Profil chromatographique de l'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha à 254 nm

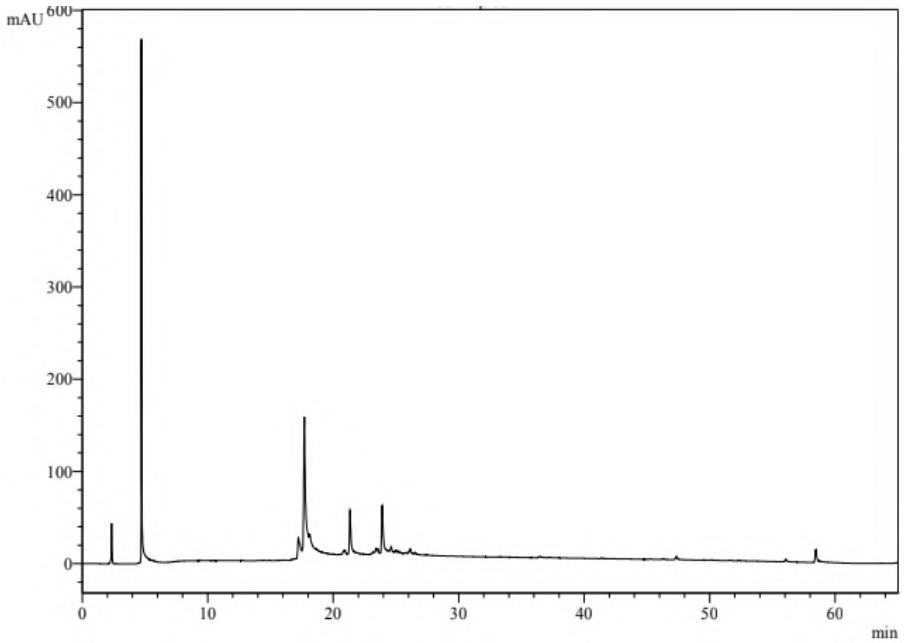


Figure IV.8: Profil chromatographique de l'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour à 254 nm

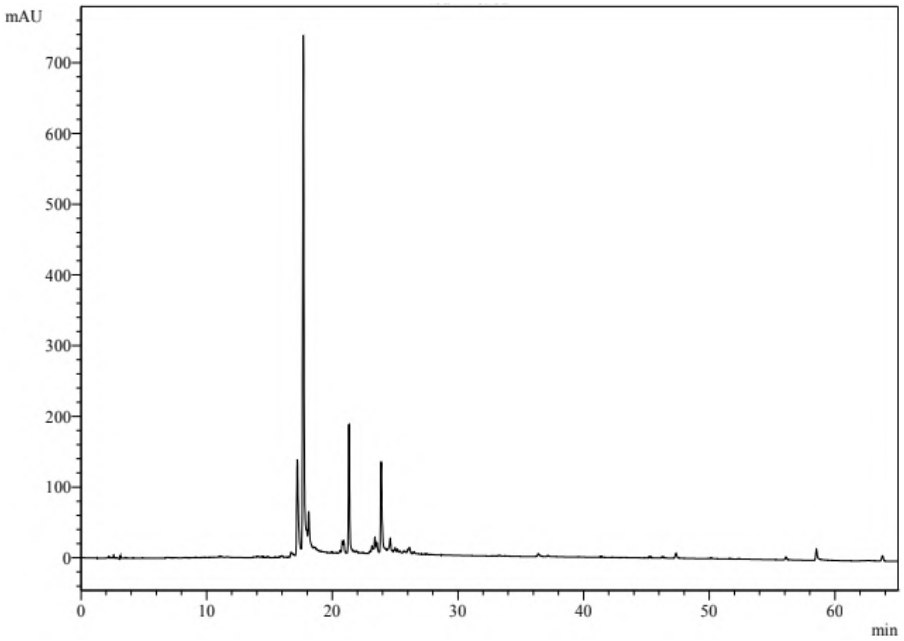


Figure IV.9: Profil chromatographique de l'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour à 254 nm

Tableau IV.2: Composés phénoliques détectés dans les extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes analysés à 254 nm par HPLC

		254 nm	
		Composés phénoliques détectés	**TR (min)**
Degla Baidha	EAND	- Acide acétylsalicylique - Quercétine	17.709 21.345
	EMND	- Acide acétylsalicylique - Quercétine	17.709 21.349
Deglet-Nour	EAND	- Acide acétylsalicylique - Quercétine	17.695 21.336
	EMND	- Acide ascorbique - Catéchine - Caféine - Acide caféique - Acide acétylsalicylique - Quercétine	2.417 9.150 9.598 11.087 17.691 21.328

Plusieurs études se sont intéressées à l'identification des composés phénoliques dans les extraits de noyaux de dattes par analyse HPLC. En effet, l'étude de Hmidani et al. (2020) a montré que les teneurs maximums en acide caféique, acide chlorogénique, acide férulique, acide gallique, acide p-coumarique, acide syringique, acide vanillique, lutéoline, quercétine et rutine des extraits méthanoliques de quatre variétés de noyaux de dattes cultivés en Maroc, sont de 88.64, 10.34, 12.16, 17.62, 143.6, 1.43, 10.81, 12.68, 36.39 et 80.26 mg/100 g MS respectivement.

Bijami et al. (2020) ont quantifié les composés phénoliques dans l'extrait methanolique de noyaux de dattes de la variété Mozafati à différents stades de maturité, les quantités de l'acide chlorogénique, acide gallique , acide p-coumarique, acide sinapique, catéchine et vanilline enregistrées sont de 0.53, 11.02, 0.68 à 11.72, 26.84, 14.43 à 32.56 et 2.95 à 8.3 mg/100 g MS respectivement.

L'analyse des composés phénoliques de variété de noyaux de dattes d'Arabie Saoudite par HPLC a révélé la présence de l'acide benzoïque, acide caféique, acide cinnamique, acide férulique, acide p-coumarique, acide protocatechuique, acide salicylique, acide syringique, coumarine, kaempférol, résorcine et vanilline dont les teneurs sont de 0.128, 0.512, 3.513, 7.676, 1.004, 6.672, 7.835, 20.478, 0.663, 14.878, 0.919 et 0.068 mg/100 g respectivement (El-Rahman et Al-Mulhem., 2017).

El-Mergawi et al. (2016) ont noté que les analyses chromatographiques de noyaux de dattes de dix variétés d'Arabie Saoudite ont révélé la dominance des acides phénoliques comme acide protocatéchique, acide p-hydroxybenzoïque, acide caféique et acide coumarique avec des teneurs jusqu'à 395.1, 171.2, 112 et 478.4 mg/100g MS par rapport à 18.73, 34.73, 5.11, 9.89 et 2.23 mg/100g MS pour lutéoline, quercétine, naringinine, kaempférol et isorhamnétine respectivement.

IV.3. Capacités antioxydantes des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes

IV.3.1. Test de DPPH•

Le radical DPPH•, est l'un des substrats les plus utilisés, a une grande sensibilité, pour une évaluation directe, rapide et fiable de la capacité antioxydante et donne des résultats reproductibles en raison de sa stabilité et la simplicité de l'analyse.

Le DPPH• est caractérisé par son adaptation à plusieurs échantillons dans une courte durée, aussi il est assez sensible pour détecter les ingrédients actifs à des basses concentrations, à cet effet, il a été employé pour le criblage des capacités antioxydantes a été fait notamment pour les activités anti radicalaires des différents extraits végétaux (Haimoud, 2017). La capacité antioxydante des différents extraits a été déterminée à partir de l'indice CI_{50} qui correspond à la concentration nécessaire pour réduire 50% du radical DPPH•. Plus la valeur de CI_{50} est petite, plus la capacité antioxydante d'un composé ou d'extrait testé est grande (Mansouri et al., 2005).

La figure IV.10 montre les pourcentages d'inhibition du radical DPPH• en fonction des concentrations des extraits testés ou du standard.

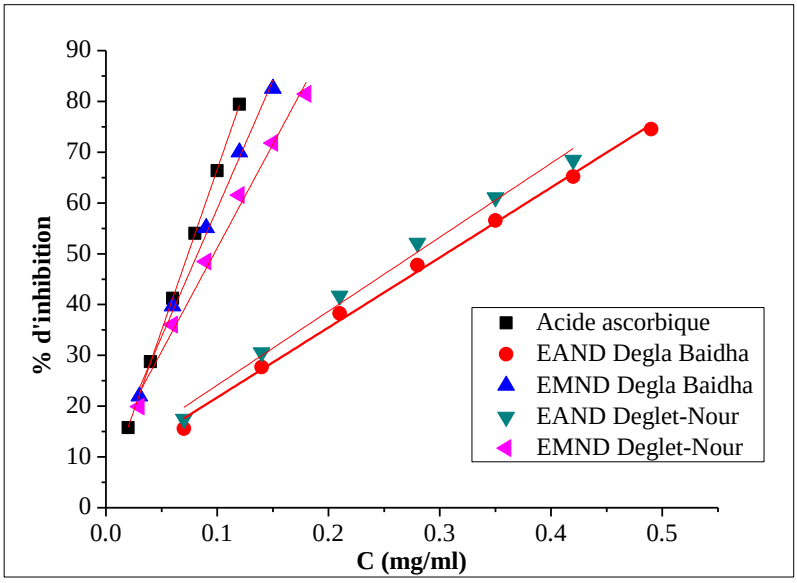


Figure IV.10: Effet piégeur du radical DPPH• par des différents extraits et standard

L'acide ascorbique est utilisé comme standard dans ce travail a montré une activité anti radicalaire puissante avec une CI_{50} de l'ordre de 0.0738 ± 0.0012 mg/ml. Cette activité est supérieure aux valeurs retrouvées avec tous les extraits testés.

Parmi les quatre extraits testés, l'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha représente l'extrait le plus actif avec une CI_{50} de l'ordre de 0.0824 ± 0.0012 mg/ml et elle supérieure au valeur retrouvée avec l'autre extrait hydrométhanolique de la variété Deglet-Nour (0.0972 ± 0.0028 mg/ml). Par contre, le CI_{50} de l'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha (0.3053 ± 0.0078 mg/ml) est inférieure à celles trouvées pour tous les extraits testés (Tableau IV.3).

Tableau IV.3: Valeurs des CI_{50} du DPPH• pour les extraits et le standard

Extrait /composé	CI_{50} (mg/ml)
EAND Degla Baidha	0.3053 ± 0.0078
EMND Degla Baidha	0.0824 ± 0.0012
EAND Deglet-Nour	0.2776 ± 0.004
EMND Deglet-Nour	0.0972 ± 0.0028
Acide ascorbique	0.0738 ± 0.0012

La comparaison de nos résultats avec les résultats des autres études réalisées montre que les différences varient d'une étude à une autre. En effet, Masmoudi-Allouche et al. (2016) ont testé la capacité antioxydante des extraits méthanoliques et d'acétate d'éthyle de quatre variétés de noyaux (Deglet Nour, Ruchdi, Ftimi et Kentichi) de Tunisie, le CI_{50} trouvée est varié de 31.05 à 85.31µg/ml.

Khan et al. (2016) ont montré que la dose de 5 mg/ ml de l'extrait acétonique, aqueux, éthanolique et méthanolique de cinq variétés de noyaux de dattes d'Oman provoquent une inhibition du radical $DPPH^{\bullet}$ varié de 17.21 à 78.25 %.

Bouhlali et et al. (2015) ont testé la capacité antioxydante de l'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes, le CI_{50} trouvée est varié entre 0.112 et 0.166 g/l.

Les résultats du piégeage du radical libre $DPPH^{\bullet}$ suggèrent que les composés qui se trouvent dans les extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes sont capables de piéger les radicaux libres par l'intermédiaire de mécanismes de donation d'hydrogène (Leong et Shui, 2002) et d'empêcher les réactions en chaîne des radicaux libres, qui induites dans les membranes cellulaires (Rahmani et al., 2014).

IV.3.2. Test d'$ABTS^{+\bullet}$

Le radical $ABTS^{+\bullet}$ est stable sur une large gamme de pH et moins sensible aux pH acides que le radical $DPPH^{\bullet}$ et il peut donc être utilisé pour une évaluation rapide de la capacité antioxydante et donne des résultats reproductibles (Ndhlala et al., 2010).

La figure IV.11 montre les pourcentages d'inhibition du radical $ABTS^{+\bullet}$ en fonction des concentrations des extraits testés ou du standard.

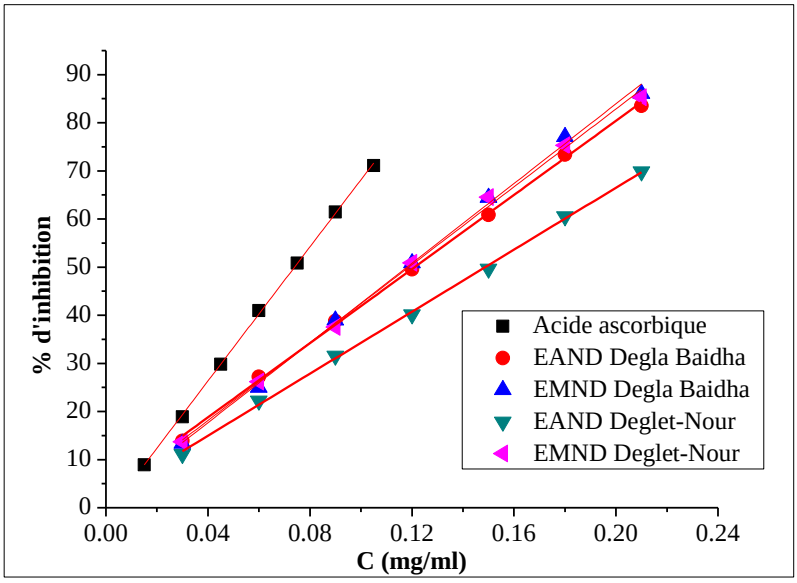


Figure IV.11: Effet piégeur du radical $ABTS^{+\bullet}$ par des différents extraits et standard

L'acide ascorbique utilisé comme standard dans ce travail a montré une capacité anti radicalaire puissante avec une CI_{50} de l'ordre de 0.0739 ± 0.0006 mg/ml. Cette activité est supérieure à celles retrouvées avec tous les extraits testés.

D'après nos résultats, l'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes des variétés Degla Baidha et Deglet-Nour représentent les extraits les plus actifs avec des CI_{50} de l'ordre de 0.1169 ± 0.0038 et 0.1178 ± 0.0021 mg/ml respectivement, suivi par l'extrait aqueux de la variété Degla Baidha (0.1205 ± 0.0042 mg/ml). En outre, le CI_{50} de l'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour de l'ordre de 0.1488 ± 0.0009 mg /ml et elle est inférieure à celles retrouvées pour les autres extraits (Tableau IV.4).

Tableau IV.4: Valeurs des CI_{50} d'$ABTS^{+\bullet}$ pour les extraits et le standard

Extrait /composé	CI_{50} (mg/ml)
EAND Degla Baidha	0.1205 ± 0.0042
EMND Degla Baidha	0.1169 ± 0.0038
EAND Deglet-Nour	0.1488 ± 0.0009
EMND Deglet-Nour	0.1178 ± 0.0021
Acide ascorbique	0.0739 ± 0.0006

Bouhlali et al. (2015) ont évalué l'activité antioxydante des extraits hydrométhanoliques de trois variétés de noyaux de dattes du Maroc (Boufgous, Bousthammi et Majhoul), avec la méthode de $ABTS^{+\bullet}$, ils ont trouvé que le niveau de capacité antioxydante varie entre 4.807 et 8.021mmol TE/100 g MS.

Al-Farsi et Lee (2008) ont testé la capacité antioxydante des extraits de noyaux de dattes d'Omanie, ils ont trouvé des valeurs de la capacité antioxydante oscillant de 1.01 à 1.88 g EAA/100g MS.

Ceci montre également la capacité de noyaux de dattes à piéger le radical-cation dans les différents systèmes. Ils peuvent être des agents thérapeutiques utiles, on retrouve une grande diversité des composés phénoliques naturels de noyaux de dattes très probablement traite les dommages pathologiques liés aux radicaux libres (Bouhlali et al., 2015).

IV.3.3. Test de phosphomolybdate

La capacité anti-oxydante totale des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes est déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage d'acide ascorbique obtenue à partir de l'équation linéaire y=5.1995x-0.0155 (R^2=0.9994) (Figure IV.12). La capacité anti-oxydante totale est exprimée en milligrammes d'équivalence d'acide ascorbique utilisée par gramme d'extrait (mg Eq AA/g d'extrait).

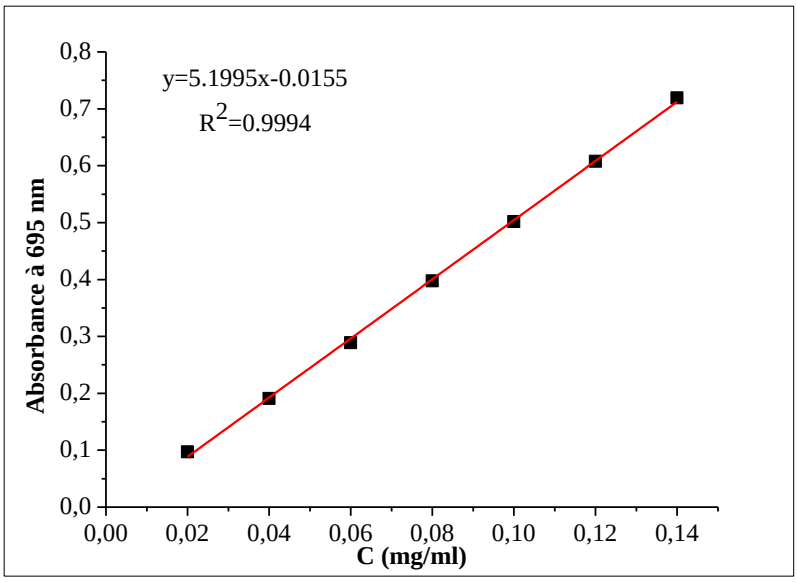


Figure IV.12: Courbe d'étalonnage de l'acide ascorbique à 695 nm

La capacité antioxydante totale (CAT) des extraits des variétés de noyaux de dattes étudiés, est mesurée suivant la méthode de phosphomolybdate. La capacité anti-oxydante totale la plus élevée est enregistrée par l'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour avec 95.5605 ± 3.2696 mg Eq AA/g d'extrait à concentration 0.14 mg/ml, suivi par l'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha avec 88.4059 ± 0.5097 mg Eq AA/g d'extrait à la même concentration. La capacité anti-oxydante totale la plus faible est représentée par l'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha avec 13.3090 ± 0.4436 mg Eq AA/g d'extrait à concentration 0.02 mg/ml. Nous pouvons attribuer ses grandes valeurs de la capacité réductive de Mo(VI) en Mo(V) aux concentrations en polyphénols les plus élevées aussi aux teneurs élevés en flavonoïdes de ces extraits (Figure IV.13).

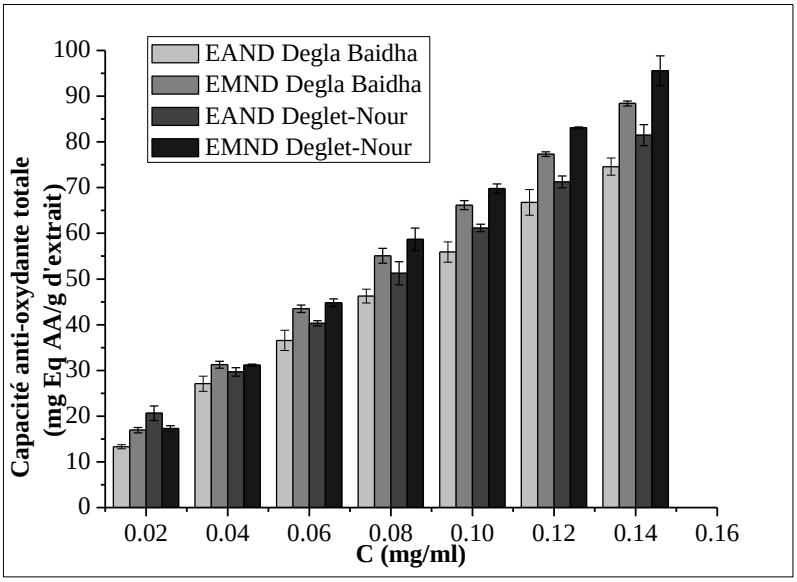


Figure IV.13: La capacité anti-oxydante totale des différents extraits

L'action anti-oxydante des antioxydants contenus dans les extraits de noyaux de dattes, notamment les composés phénoliques et les flavonoïdes sont capables de piéger les radicaux libres et réduire les oxydants. Ces composants sont capables d'inhiber et/ou de réduire cette production d'ERO (Espèces Réactives d'Oxygène). Elles ne s'exercent pas seulement par l'inhibition et la désactivation des radicaux libres, elles sont reconnues pour leurs nombreuses activités biologiques (Rhouma-Martin, 2013).

IV.3.4. Test de piégeage de radical anion superoxyde par voie électrochimique

Les voltamogrammes ont été obtenus en l'absence d'antioxydant, pour déterminer les valeurs du courant i_{pa0} qui permet de déterminer le courant anodique d'oxydation d'$O_2^{\bullet-}$, qui est lié directement à la concentration d'$O_2^{\bullet-}$ à la surface de l'électrode, la solubilité de l'oxygène dans le DMF et les paramètres expérimentaux choisis.

Les voltamogrammes de la réduction de l'O_2 ont été enregistrées en présence d'extrait ou de standard en vue d'évaluer la capacité antioxydante de l'antioxydant à la recherche lors de sa réactivité envers de la forme d'$O_2^{\bullet-}$. L'augmentation de la concentration en antioxydant conduit à une diminution de concentration d'$O_2^{\bullet-}$ et aussi les pentes qui correspondant une diminution de densité de courant anodique (i_{pas}) (Rahmani, 2020).

Les extraits utilisés dans cette partie électrochimique sont: EAND Degla Baidha, EMND Degla Baidha, EAND Deglet-Nour et EMND Deglet-Nour avec une concentration fixe en extrait (5g/l) et l'acide ascorbique (1g/l) dans la seringue d'injection.

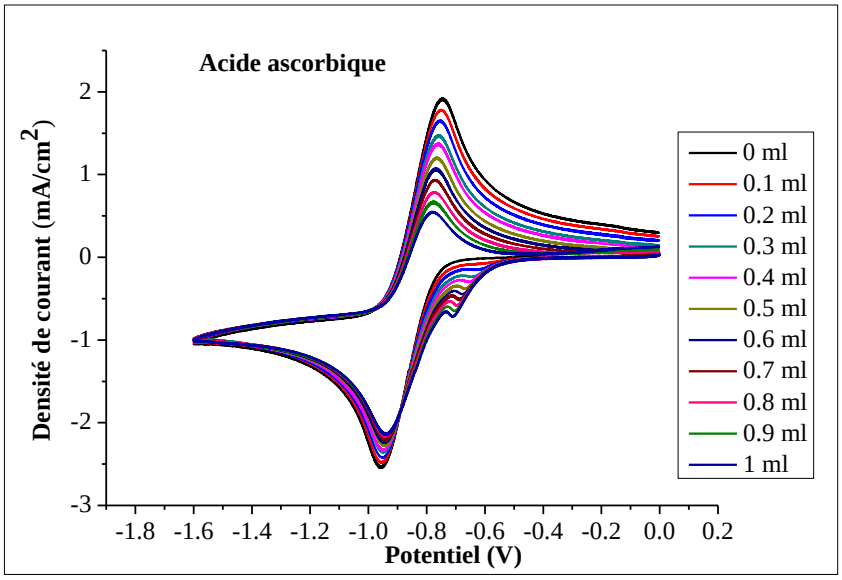


Figure IV.14: Voltamogramme d'oxygène en présence d'acide ascorbique

[milieu DMF/nTBuNBF4 0.1 M; électrode CV; vitesse de balayage 0.1V.s^{-1}]

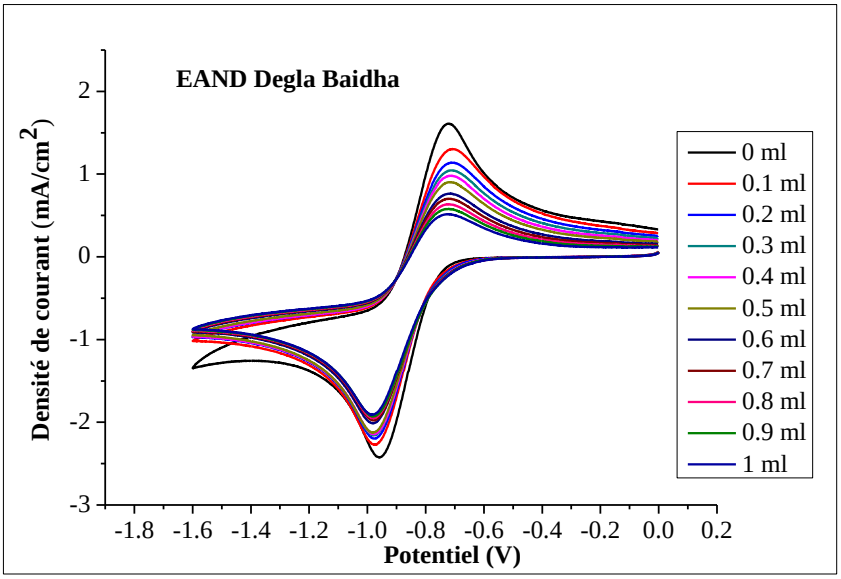


Figure IV.15: Voltamogramme d'oxygène en présence d'EAND Degla Baidha

[milieu DMF/nTBuNBF4 0.1 M; électrode CV; vitesse de balayage 0.1V. s^{-1}]

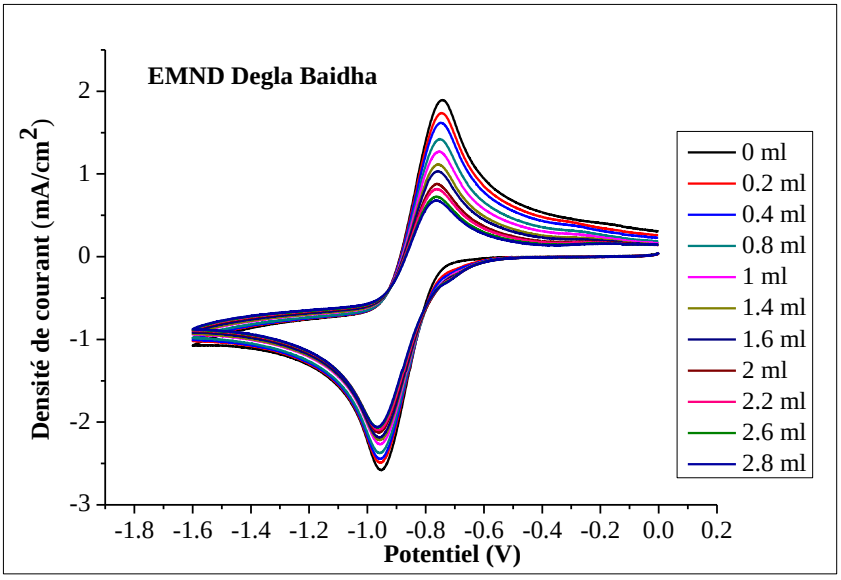


Figure IV.16: Voltamogramme d'oxygène en présence d'EMND Degla Baidha

[milieu DMF/nTBuNBF4 0.1 M; électrode CV; vitesse de balayage 0.1V. s^{-1}]

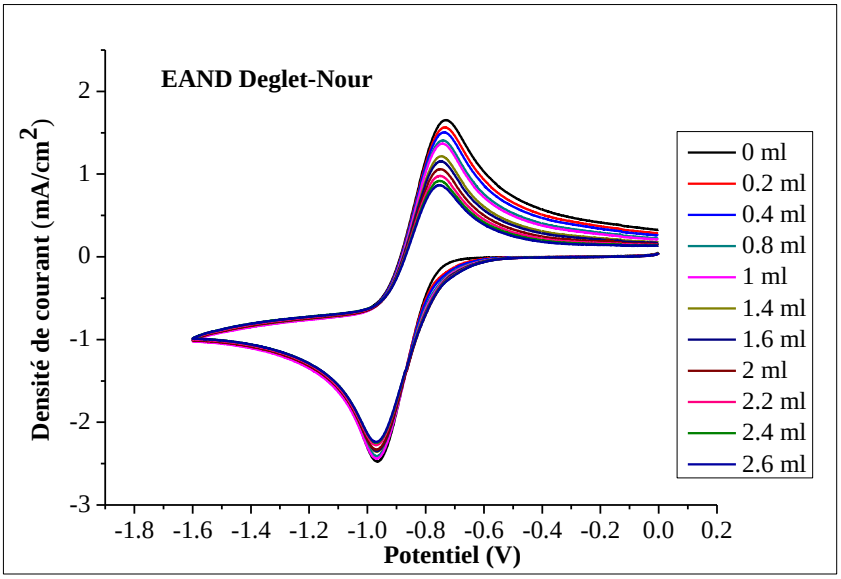


Figure IV.17: Voltamogramme d'oxygène en présence d'EAND Deglet-Nour

[milieu DMF/nTBuNBF4 0.1 M; électrode CV; vitesse de balayage 0.1V. s^{-1}]

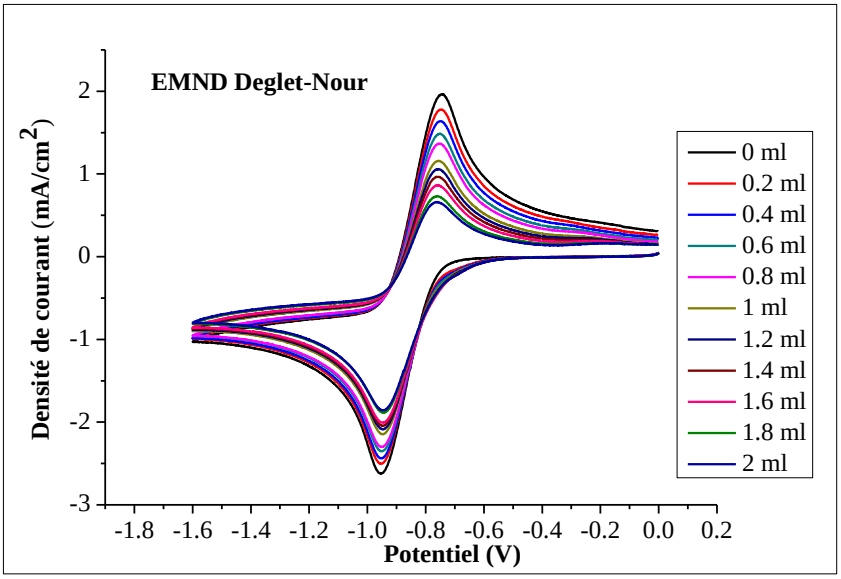


Figure IV.18: Voltamogramme d'oxygène en présence d'EMND Deglet-Nour

[milieu DMF/nTBuNBF4 0.1 M; électrode CV; vitesse de balayage 0.1V. s^{-1}]

L'augmentation de la concentration de chaque extrait ou du standard entraîne une diminution de la concentration d' $O_2^{\bullet-}$ qui correspond à une diminution observée de la densité de courant anodique alors que la densité de courant cathodique n'est presque pas modifiée (Figures IV.14 à IV.18). Ainsi, la diminution du pic de densité de courant anodique après chaque injection suggère que l'extrait ou le standard réagit de manière réversible avec $O_2^{\bullet-}$.

On établit les courbes % d'inhibition en fonction des concentrations des extraits étudiées, à partir de ces courbes on a calculé les valeurs de le CI_{50} (Figure IV.19).

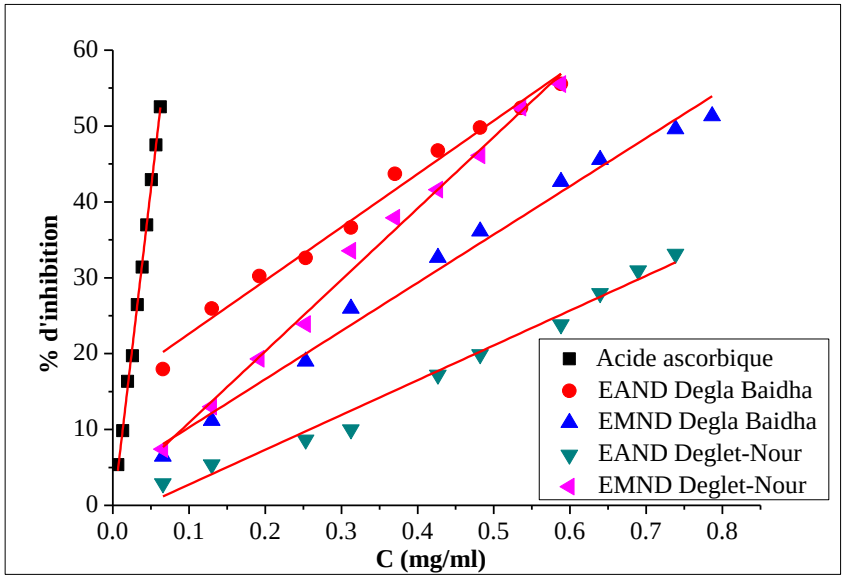


Figure IV.19: Effets d'inhibition d'$O_2^{\bullet-}$ par des différents extraits et l'acide ascorbique

D'après la figure IV.19, on peut classer la capacité de piégeage d'$O_2^{\bullet-}$ de ces extraits selon l'ordre décroissant: EAND Degla Baida > EMND Deglet-Nour > EMND Degla Baida > EAND Deglet-Nour.

L'acide ascorbique utilisé comme antioxydant standard dans ce travail a montré une capacité de piégeage de radical anion superoxyde avec une CI_{50} de l'ordre de 0.0596 mg/ml. Cette activité est supérieure à celles retrouvées avec tous les extraits testés.

L'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha et l'extrait hydrométhanolique de la variété Deglet-Nour représentent les extraits les plus actifs de piégeage d'$O_2^{\bullet-}$ avec des CI_{50} de l'ordre de 0.4901 et 0.5154 mg/ml

respectivement, suivi par l'extrait hydrométhanolique de la variété Degla Baidha de 0.7248 mg/ml. En outre, le CI_{50} de l'extrait aqueux de noyaux des dattes de la variété Deglet-Nour (1.1303 mg/ml) est inférieure à celles trouvées pour les autres extraits testés (Tableau IV.5).

Tableau IV.5: Valeurs des CI_{50} de piégeage d'$O_2^{\bullet -}$ pour les extraits et le standard

Extrait /composé	CI_{50} (mg/ml)
EAND Degla Baidha	0.4901
EMND Degla Baidha	0.7248
EAND Deglet-Nour	1.1303
EMND Deglet-Nour	0.5154
Acide ascorbique	**0.0596**

Le CI_{50} est inversement proportionnel à la capacité antioxydante d'un composé ou extrait car elle exprime la quantité d'antioxydant requise pour diminuer la concentration du radical anion superoxyde de 50 %. Plus la valeur de CI_{50} est petite, plus l'activité antioxydante pour le composé ou l'extrait est grande.

IV.4. Inhibition de corrosion d'aluminium en présences des extraits de noyaux de dattes

IV.4.1. Les mesures électrochimiques

IV.4.1.1. Suivi d'E_{corr} de l'aluminium en fonction de temps d'immersion dans HCl 1N

Figure IV.24 représente le suivi de potentiel libre (E_{corr}) de l'Aluminium pendant 60 min d'immersion dans HCl 1N.

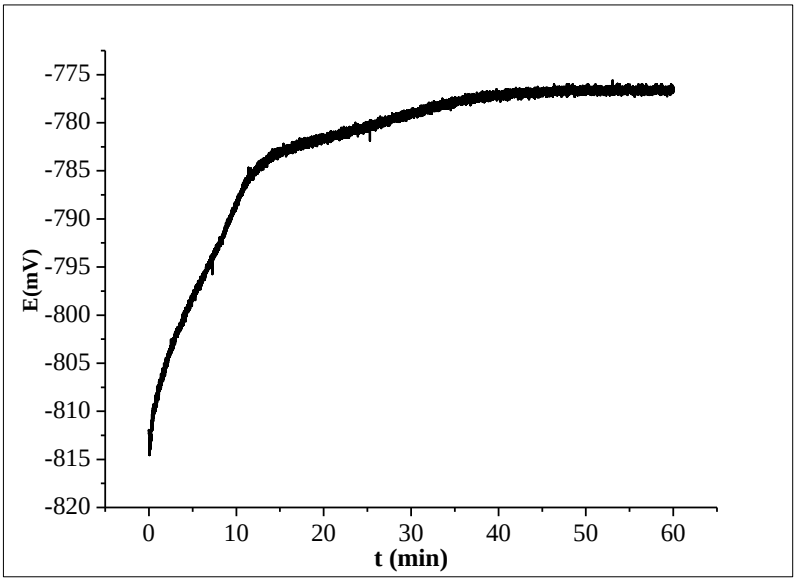


Figure IV.20: Evolution d'E_{corr} de l'Aluminium en fonction de temps d'immersion dans 1N HCl à 25°C

Pour l'Aluminium dans HCl 1N, le potentiel de corrosion E_{corr} augmente rapidement au cours des 12 premières minutes d'immersion, ce qui indique la croissance d'une couche protectrice sur la surface du métal. E_{corr} se développe très lentement dans les 28 minutes suivantes. Au cours des 20 dernières minutes, les valeurs d'E_{corr} sont presque les mêmes avec le temps de cure pour atteindre une valeur d'environ -777mV.

IV.4.1.2. Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation obtenues pour l'Aluminium dans une solution de HCl 1M en présence et en absence de diverses concentrations des extraits aqueux et hydrométhanoliques sont montrées sur les quatre figures IV.25 à IV.28. Le potentiel de corrosion (E_{corr}), les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}), les pentes de Tafel anodiques et cathodiques (B_a et B_c), résistance de polarisation (R_p), l'efficacité d'inhibition EI(%) et le taux de recouvrement (Θ) déterminés pour différentes concentrations des extraits en milieu acide HCl 1N sont résumés dans le tableau IV.6.

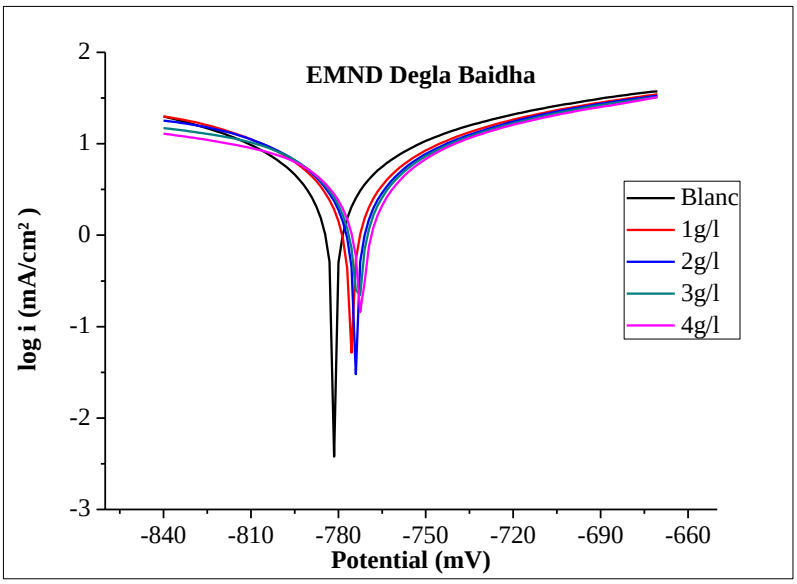


Figure IV.21: Courbes de Tafel de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1N à différentes concentrations d'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha à 25°C

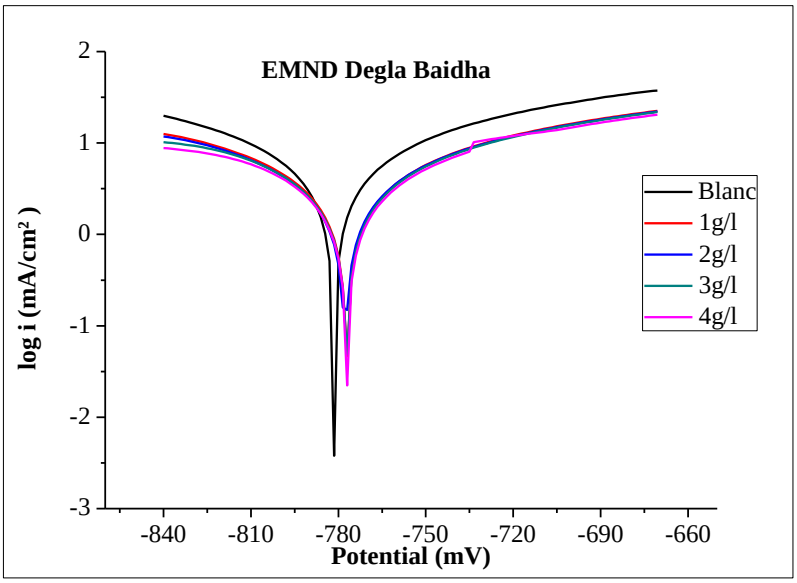


Figure IV.22: Courbes de Tafel de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1N à différentes concentrations d'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha à 25°C

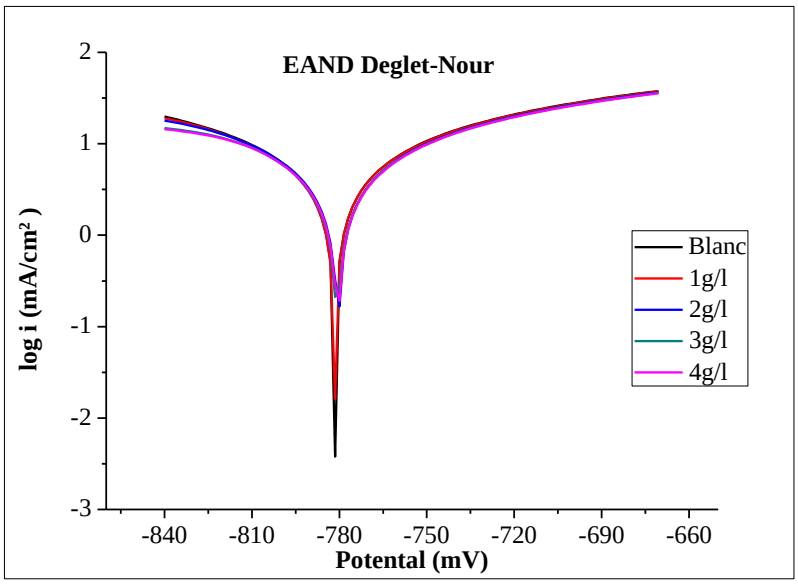


Figure IV.23: Courbes de Tafel de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1N à différentes concentrations d'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour à 25°C

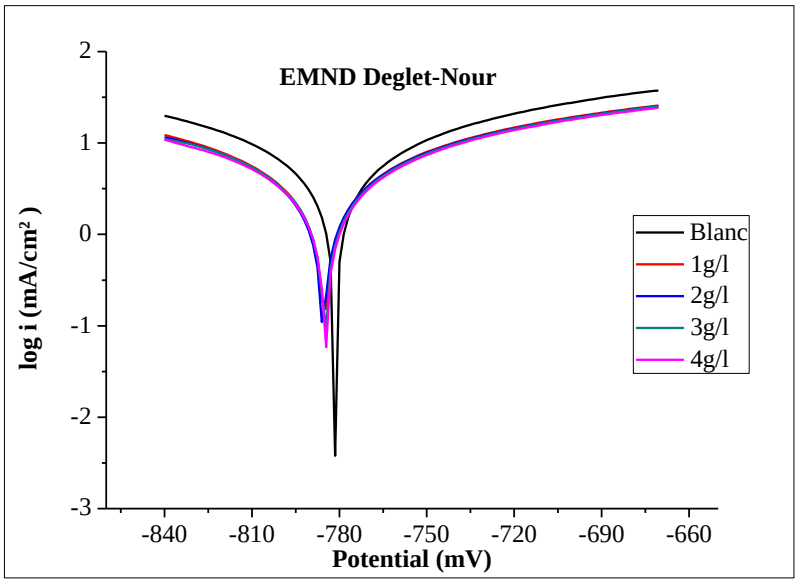


Figure IV.24: Courbes de Tafel de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1N à différentes concentrations d'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour à 25°C

Tableau IV.6: Les paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibition de l'aluminium dans HCl 1N à diverses concentrations des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes des variétés Degla Baidha et Deglet-Nour

C (g/l)	B_a (mV)	B_c (mV)	i_{corr} (mA/cm²)	E_{corr} (mV)	R_p (Ω.cm²)	EI (%)	Θ
Blanc	162.8	-170.2	8.8479	-781.5	2.94	/	/
EAND Degla Baidha							
1	148.3	-155.6	7.7989	-775.6	3.05	11.86	0.1186
2	140.9	-161.6	7.3158	-774.1	3.14	17.32	0.1732
3	135.5	-189.5	6.8290	-773.2	3.22	22.82	0.2282
4	141.1	-257.0	6.9773	-771.9	3.36	21.14	0.2114
EMND Degla Baidha							
1	152.3	-160.3	5.1197	-777.2	4.77	42.14	0.4214
2	152.7	-165.2	4.9962	-777.7	4.91	43.53	0.4353
3	152.6	-191.9	4.9575	-777.3	4.98	43.97	0.4397
4	243.9	-661.6	7.0008	-777.1	5.32	20.88	0.2088
EAND Deglet-Nour							
1	161.8	-174.1	8.6970	-781.5	2.98	01.71	0.0171
2	158.8	-181.1	8.3957	-780.5	3.06	05.11	0.0511
3	159.3	-231.0	8.2745	-780.8	3.14	06.48	0.0648
4	158.8	-239.7	8.1838	-780.6	3.16	07.51	0.0751
EMND Deglet-Nour							
1	171.6	-192.9	6.1925	-785.2	4.45	30.01	0.3001
2	172.0	-199.4	6.0447	-785.5	4.58	31.68	0.3168
3	171.1	-212.5	6.0050	-784.9	4.59	32.13	0.3213
4	169.4	-212.8	5.7523	-784.8	4.78	34.99	0.3499

Le potentiel de corrosion est inférieur par rapport au potentiel de corrosion de blanc dans le cas d'EAND de Deglet-Nour. Pour EMND de Deglet-Nour, le potentiel de corrosion déplace vers les valeurs plus négatives et EAND et EMND de Degla Baidha le potentiel de corrosion vers les valeurs positives.

L'addition des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes fait une diminution de densité de courant de corrosion et atteinte d'une valeur minimale de l'ordre 6.9773 mA/cm² pour EAND Degla Baidha, 4.9575 mA/cm² pour EMND Degla Baidha, 8.1838 mA/cm² pour EAND Deglet-Nour et de 5.7523 mA/cm² pour EMND Deglet-Nour , qui indique une diminution de vitesse de corrosion.

La résistance de polarisation R_p augmente avec l'augmentation de la concentration et atteint de valeur maximale de l'ordre 3.36 Ω.cm² pour EAND Degla Baidha, 5.32 Ω.cm² pour EMND Degla Baidha, 3.16 Ω.cm² pour EAND Deglet-Nour et 4.78 Ω.cm² pour EMND Deglet-Nour.

L'efficacité inhibitrice de ses extraits augmente et atteint en valeur maximale enivrent de 21.14% pour EAND de Degla Baidha à 4g/l, 43.97% pour EMND de Degla Baidha à 3g/l, 7.51% pour EAND de Deglet-Nour à 4g/l et 34.99% pour EMND de Deglet-Nour à 4g/l.

La diminution d'i_{corr} montre que ces extraits sont des inhibiteurs réduits la dissolution de l'aluminium alors le dégagement de H_2 diminue (Meddoura, 2020).

E_{corr} a légèrement changé, indiquant que ces composés agissent comme des inhibiteurs du type mixte en milieu acide, créant une couche adsorbée à l'interface Al / solution (Fouda et al., 2017).

Le léger changement des valeurs des constantes de Tafel (Ba, Bc) avec l'ajout de chaque extrait indique que l'inhibiteur a contrôlé les deux réactions (Al-Amiery et al., 2013).

L'augmentation de la résistance de polarisation R_p indique la formation d'une couche protectrice à la surface de l'aluminium, ce qui est un élément utilisé comme mesure de la résistance d'un métal à la corrosion dommage (Boinovich et al., 2015).

IV.4.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été tracés au potentiel de corrosion et enregistrés après 30 min d'immersion en milieu acide du HCl 1N en absence et présence de différentes concentrations des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes de deux variétés Degla Baidha et Deglet-Nour sont illustrés sur les figures IV.29 - IV.32. Les caractéristiques électrochimiques obtenues à partir des diagrammes de Nyquist sont rassemblés dans le tableau IV.7.

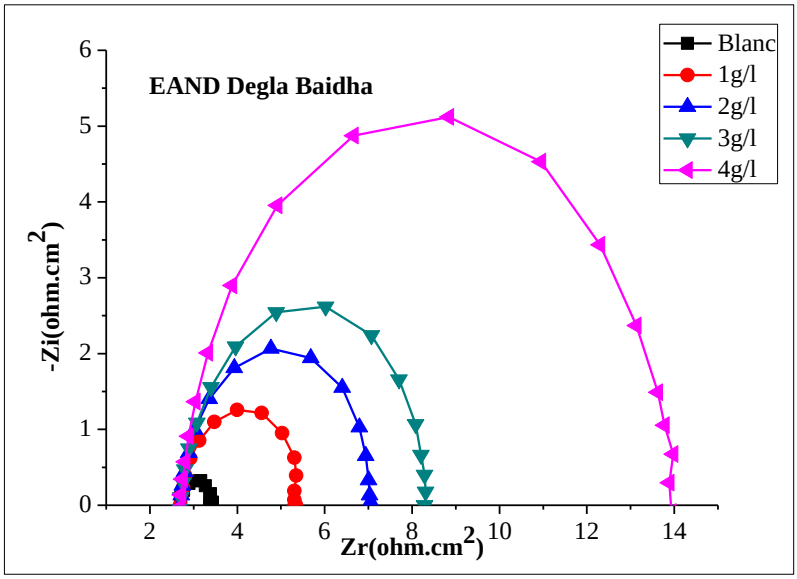


Figure IV.25: Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'aluminium enregistrés après 30min d'immersion dans HCl 1N en présence de différentes concentrations d'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha à 25°C

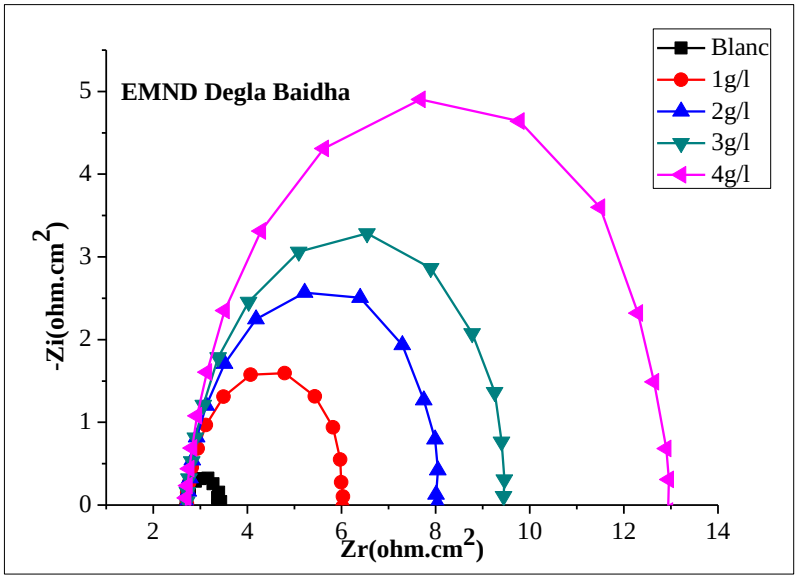


Figure IV.26: Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'aluminium enregistrés après 30min d'immersion dans HCl 1N en présence de différentes concentrations d'extraits hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha à 25°C

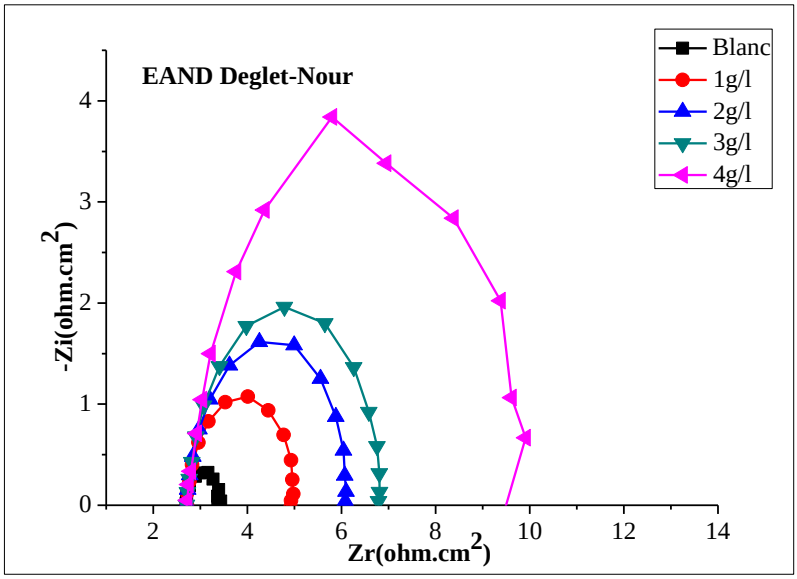


Figure IV.27: Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'aluminium enregistrés après 30min d'immersion dans HCl 1N en présence de différentes concentrations d'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour à 25°C

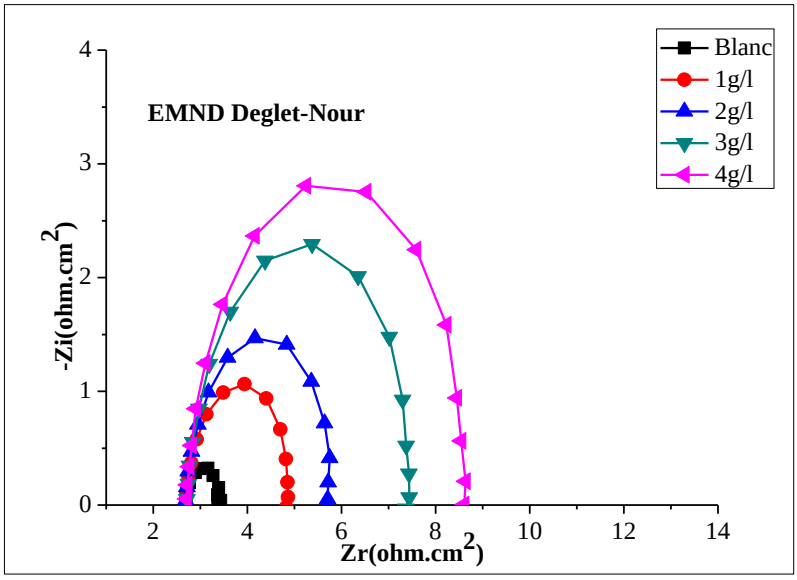


Figure IV.28: Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'aluminium enregistrés après 30min d'immersion dans HCl 1N en présence de différentes concentrations d'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour à 25°C

Tableau IV.7: Les paramètres d'impédance électrochimique de l'aluminium dans HCl 1N contenant différentes concentrations des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes des variétés Degla Baidha et Deglet-Nour

C (g/l)	R_s (Ω. cm²)	R_t (Ω. cm²)	C_{dl} (µF/cm²)	EI (%)
Blanc	2.698	0.709	141.8	/
EAND Degla Baidha				
1	3.079	2.617	96.08	72.908
2	3.094	4.313	92.23	83.561
3	3.093	5.601	113.6	87.342
4	2.996	11.24	89.42	93.692
EMND Degla Baidha				
1	4.855	3.322	75.67	78.657
2	4.837	5.305	74.99	86.635
3	4.975	6.754	94.24	89.503
4	5.095	10.23	62.20	93.069
EAND Deglet-Nour				
1	2.984	2.252	111.6	68.517
2	3.051	3.381	74.36	79.030
3	3.060	4.061	97.95	82.541
4	2.875	6.917	57.51	89.750
EMND Deglet-Nour				
1	4.463	2.166	116	67.267
2	4.437	3.037	82.79	76.655
3	4.487	4.708	84.51	84.941
4	4.557	5.896	67.47	87.975

On observe que toutes les parcelles de Nyquist obtenues sont des demi-cercles et que leurs diamètres sont affectés par l'évolution de la concentration d'extraits. L'impédance de l'électrode en aluminium dans le milieu HCl 1N et en présence de chaque extrait augmente avec l'augmentation la concentration. Ce fait est dû à l'augmentation du taux de recouvrement

de la surface de l'aluminium et forme une couche protectrice par les composés phénoliques et par conséquent implique une élévation du taux d'inhibition.

Il est clair que l'action inhibitrice sur la corrosion de l'aluminium est modifiée de manière significative après l'addition de l'extrait à différentes concentrations. Il convient de noter que le changement de concentration de l'extrait n'a pas modifié le style des courbes d'impédance, ce qui suggère qu'un mécanisme d'inhibition similaire est impliqué.

A partir de ces diagrammes réalisés, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge R_t, la résistance électrolytique R_s et de la capacité de la double couche C_{dl} et par conséquent à l'efficacité d'inhibition de chaque extrait dans les conditions opératoires utilisées.

La résistance de transfert de charge R_t ($\Omega.cm^2$) augmente avec l'augmentation de la concentration et atteint des valeurs maximales 11.24 $\Omega.cm^2$ pour EAND Degla Baidha, 10.23 $\Omega.cm^2$ pour EMND Degla Baidha, 6.917 $\Omega.cm^2$ et 5.896$\Omega.cm^2$ pour EAND et EMND Deglet-Nour, respectivement, ce qui correspond à la diminution des valeurs de capacité de la double couche C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$).

L'effet d'inhibition pour l'EAND et EMND Degla Baidha est affecté des valeurs 93.692% et 93.069% à 4g/l, respectivement. Pour l'EAND Deglet-Nour, l'effet inhibiteur maximal atteint 89.750% à 4g/l, 87.975% pour EMND Deglet-Nour à 4g/l.

L'augmentation de R_t ($\Omega.cm^2$) indique que les extraits aqueux et méthanoliques de noyaux de dattes adsorbés sur la surface de l'aluminium et forme une couche protectrice. Leur épaisseur augmente avec la diminution de la capacité de la double couche (Li et al., 2015).

Les valeurs de C_{dl} diminuaient avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. Ceci peut être expliqué par une diminution du constant diélectrique local et/ou une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, résultant de remplacement des molécules d'eau par des molécules des extraits adsorbés à la surface de l'aluminium (Meddoura, 2020).

IV.4.2. Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface (Faustin, 2013). Pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée d'une espèce et son activité dans la phase gazeuse ou liquide en contact avec la surface s'appelle isotherme d'adsorption. On exprime généralement la quantité adsorbée d'une espèce i par le recouvrement de la surface θi, qui représente la fraction de sites occupés de la surface. L'isotherme la plus connue est de Langmuir. Parmi les autres isothermes on trouve: l'isotherme de Temkin, Frumkin, Freundlich, El-Alwado et de Flory-Huggins (Meddoura, 2020).

Pour identifier le type d'adsorption correspondant à notre étude, différents types d'isotherme ont été testés : Langmuir, Temkin, Frumkin, Freundlich, El-Alwado et Flory-Huggins.

Les relations des isothermes appliquées dans l'expérimentale sont:

Langmuir: $\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C$

Temkin: $\exp(-2a\theta) = KC$

Frumkin: $(\frac{\theta}{1-\theta})\exp(-2a\theta) = KC$

Freundlich: $\log(\theta) = \log K + n\, logC$

El-Alwado: $\log(\frac{\theta}{(1-\theta)C}) = \log K + logC$

Flory-Huggins: $\log(\frac{\theta}{C}) = \log xK + xlog(1-\theta)$

Les figures IV.33 - IV.38 représentent, les isothermes d'adsorption des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes des variétés Degla Baidha et Deglet-Nour tracées pour la température de 25 °C à partir des valeurs de θ obtenues de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les valeurs du R^2 sont indiquées dans le tableau IV.8. Les valeurs de K_{ads} et ΔG_{ads} sont rassemblés dans le tableau IV.9.

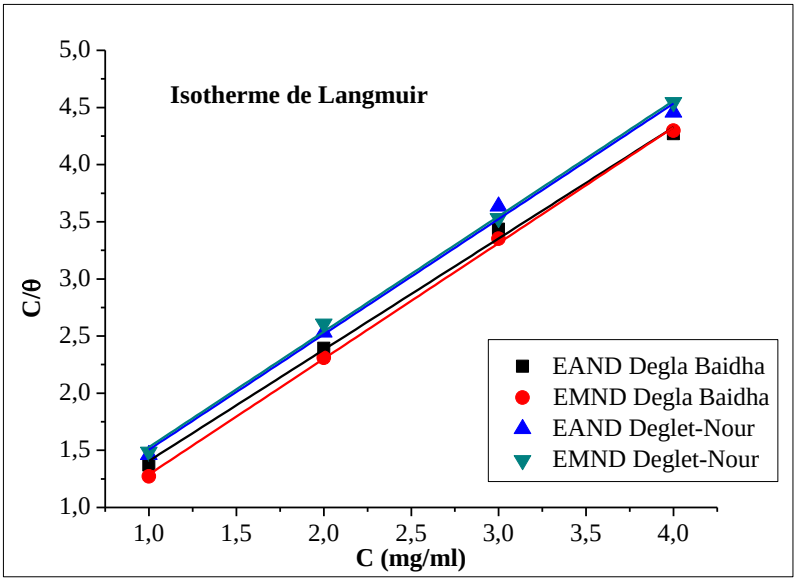


Figure IV.29: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'aluminium dans HCl 1N en présence EAND et EMND Degla Baidha, EAND et EMND Deglet-Nour (obtenues à partir de la SIE) à 25 °C.

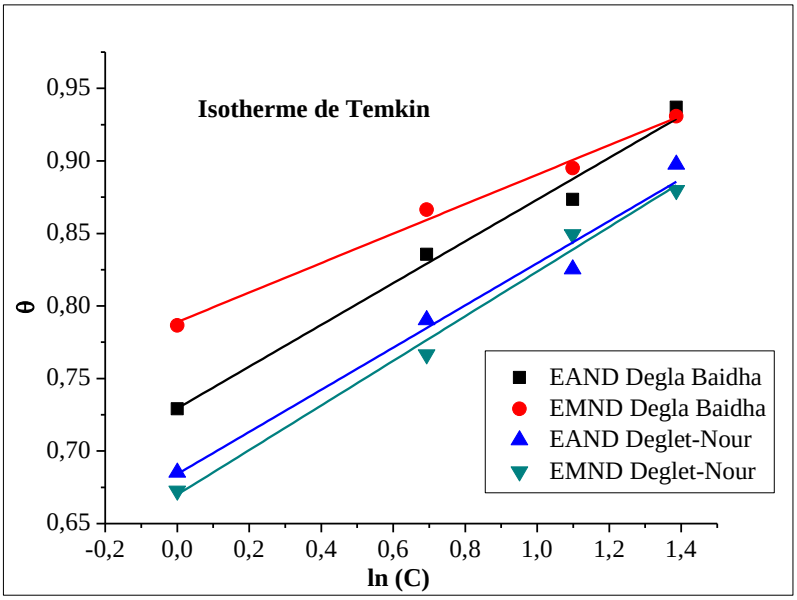


Figure IV.30: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'aluminium dans HCl 1N en présence EAND et EMND Degla Baidha, EAND et EMND Deglet-Nour (obtenues à partir de la SIE) à 25 °C.

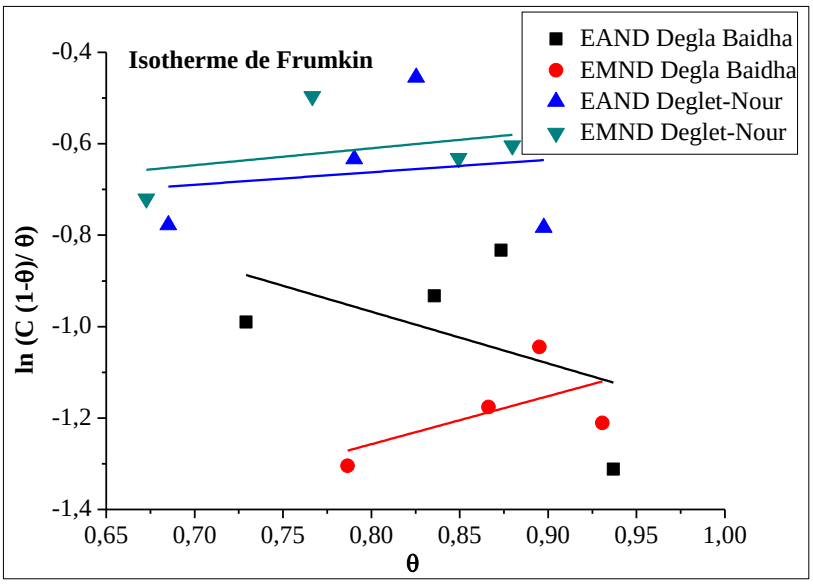


Figure IV.31: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'aluminium dans HCl 1N en présence EAND et EMND Degla Baidha, EAND et EMND Deglet-Nour (obtenues à partir de la SIE) à 25 °C.

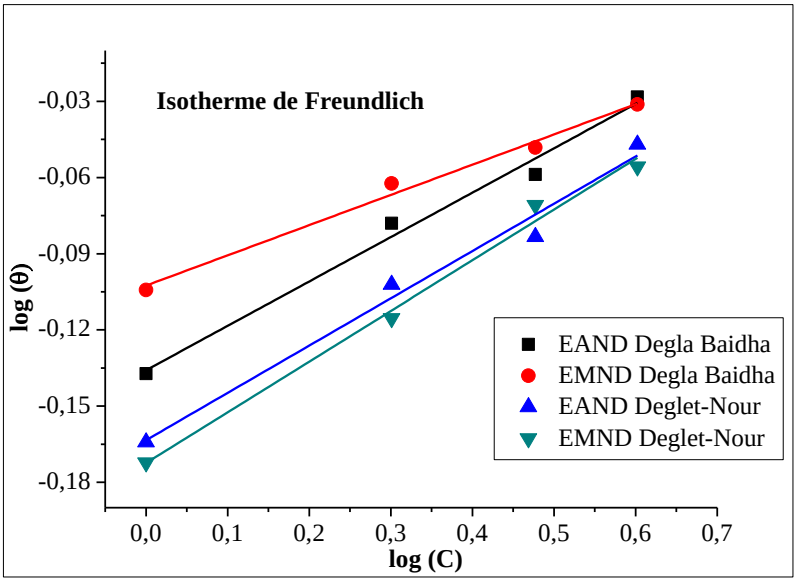


Figure IV.32: Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'aluminium dans HCl 1N en présence EAND et EMND Degla Baidha, EAND et EMND Deglet-Nour (obtenues à partir de la SIE) à 25 °C.

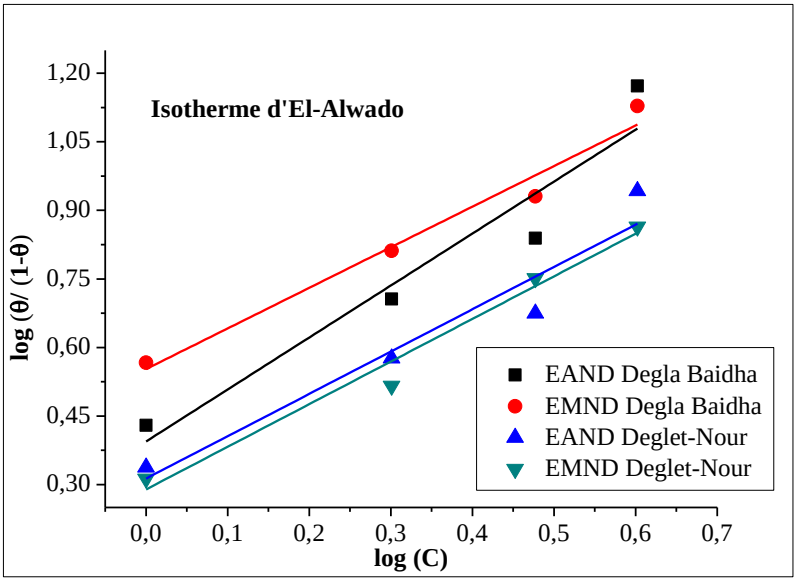


Figure IV.33: Isotherme d'adsorption de El-Alwado de l'aluminium dans HCl 1N en présence EAND et EMND Degla Baidha, EAND et EMND Deglet-Nour (obtenues à partir de la SIE) à 25 °C.

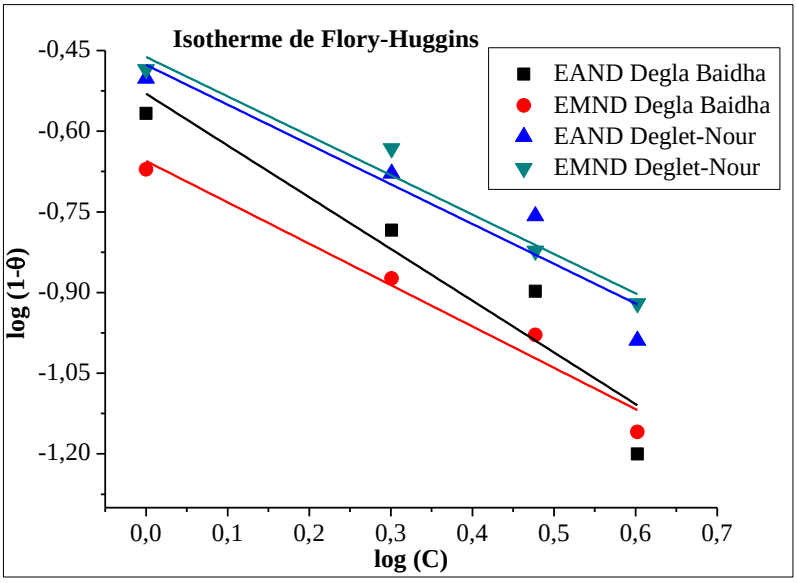


Figure IV.34: Isotherme d'adsorption de Flory-Huggins de l'aluminium dans HCl 1N en présence EAND et EMND Degla Baidha, EAND et EMND Deglet-Nour (obtenues à partir de la SIE) à 25 °C.

Tableau IV.8: Les valeurs de coefficient de corrélation R^2 pour les différentes isothermes de l'aluminium dans HCl 1N en présence des extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes des variétés Degla Baidha et Deglet-Nour à 25°C

R^2						
Isothermes Méthodes	**Langmuir**	**Temkin**	**Frumkin**	**Freundlich**	**El-Alwado**	**Flory-Huggins**
EAND Degla Baidha						
Tafel	**0.9416**	0.8896	0.5647	0.9074	0.9047	0.8835
EIS	**0.9976**	0.9866	0.2271	0.9882	0.9283	0.9077
EMND Degla Baidha						
Tafel	**0.8184**	0.3631	0.7722	0.3822	0.3724	0.3512
EIS	**0.9995**	0.9924	0.3591	0.9903	0.9758	0.9684
EAND Deglet-Nour						
Tafel	0.017	0.9913	0.231	0.9369	0.9399	**0.9927**
EIS	**0.996**	0.9782	0.0245	0.983	0.9338	0.9125
EMND Deglet-Nour						
Tafel	**0.9935**	0.8404	0.785	0.8566	0.8489	0.8324
EIS	**0.9986**	0.9911	0.138	0.9926	0.9785	0.9621

Afin d'obtenir plus d'informations sur le mode d'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique à différents extraits aqueux et hydrométhanoliques, les données obtenues à l'aide de la technique des courbes de polarisation et EIS ont été testées avec plusieurs isothermes d'adsorption. L'isotherme d'adsorption de Langmuir s'est avéré bien correspondre à nos données expérimentales pour presque tous les extraits.

À partir des résultats de Tableau IV.8 le comportement de l'adsorption de tous les extraits est selon l'isotherme de Langmuir. Cela indique qu'il y a une seule couche formée sur la surface de métal, limitant l'accès de l'électrolyte (Li et al., 2018). Les coefficients de corrélation (R^2) sont tous proches de 1, confirmant la validité du modèle choisi.

A partir du tracé de C/θ en fonction de C (Figure IV.33), on détermine la valeur de K_{ads} à partir de l'intersection avec l'axe C.

Selon Ashassi-Sorkhabi et al (2006), la valeur de l'enthalpie libre ΔG_{ads} pour l'inhibiteur est calculée à partir de l'équation: $\Delta G_{ads} = -RT\ln(55.5K_{ads})$

Où R est la constante universelle des gaz parfaits, T la température et la valeur 55.5 dans l'équation ci-dessus est la concentration d'eau dans la solution exprimée en mol/l.

Tableau IV.9: Les paramètres d'isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'aluminium dans HCl 1N contenant EAND et EMND Degla Baidha, EAND et EMND Deglet-Nour (obtenues à partir des valeurs de la SIE)

Paramètres	K_{ads} (ml/mg)	ΔG_{ads} (kJ/mol)
EAND Degla Baidha	2.3057	-12.0148
EMND Degla Baidha	3.614	-13.1278
EAND Deglet-Nour	2.0145	-11.6805
EMND Deglet-Nour	1.9312	-11.5759

Les valeurs de ΔG_{ads} (-13.1278 à -11.5759 kJ/mol) sont négatives, cela indique de l'adsorption des molécules des inhibiteurs sur la surface est spontanée (Tableau IV.9) (El-Deeb et al., 2015).

En règle générale, les valeurs de ΔG_{ads}, autour de -20 kJ/mol ou moins négatives, correspondent à une interaction électrostatique entre l'inhibiteur et la surface métallique, cela indique que le mode d'adsorption est de type physique (physisorption), tandis que celles proches de -40 kJ/mol ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques vers la surface métallique pour former un type de liaison coordonné, cela indique que le mode d'adsorption est de type chimique (Chimisorption) (Raghavendra et Bhat, 2016), alors les valeurs de ΔG_{ads} calculées, dans notre étude, sont voisines de -12 kJ/mol. Ce qui indique que l'adsorption de ces extraits sur la surface de l'aluminium est de type physique.

La force d'interaction sur la surface de l'aluminium est élevée selon les valeurs élevées de K_{ads} (1.9312 à 3.614 ml/mg) (Mert et al., 2011). Et la stabilisation de la couche protective formé sur la surface de l'aluminium augment selon l'ordre: EMND Degla Baidha > EAND Degla Baidha > EAND Deglet-Nour > EMND Deglet-Nour. Qui indique : ΔG_{ads} (EMND Degla Baidha) < ΔG_{ads}(EAND Degla Baidha) < ΔG_{ads}(EAND Deglet-Nour) < ΔG_{ads}(EMND Deglet-Nour).

Références

Al-Amiery AA, Kadhum AAH, Mohamad AB, Musa AY et Li CJ. (2013). Electrochemical study on newly synthesized chlorocurcumin as an inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Materials*, 6(12): 5466-5477.

Al-Farsi M, Alasalvar C, Al-Abid M, Al-Shoaily K, Al-Amry M et Al-Rawahy F. (2007). Compositional and functional characteristics of dates, syrups, and their by-products. *Food chemistry*, 104(3): 943-949.

Al-Farsi MA et Lee CY. (2008). Nutritional and functional properties of dates: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48(10): 877-887.

Ardekani MRS, Khanavi M, Hajimahmoodi M, Jahangiri M et Hadjiakhoondi A. (2010). Comparison of antioxidant activity and total phenol contents of some date seed varieties from Iran. *Iranian journal of pharmaceutical research*, 9(2): 141-146.

Ashassi-Sorkhabi H, Shabani B, Aligholipour B et Seifzadeh D. (2006). The effect of some Schiff bases on the corrosion of aluminum in hydrochloric acid solution. *Applied Surface Science*, 252(12): 4039-4047.

Bechara G. (2010). Ligands macrocyliques d'ions lanthanide: synthèse et évaluation comme marqueurs luminescents. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.

Bijami A, Rezanejad F, Oloumi H et Mozafari H. (2020). Minerals, antioxidant compounds and phenolic profile regarding date palm (*Phoenix dactylifera* L.) seed development. *Scientia Horticulturae*, 262: 109017.

Boinovich LB, Emelyanenko AM, Modestov AD, Domantovsky AG et Emelyanenko KA. (2015). Synergistic effect of super hydrophobicity and oxidized layers on corrosion resistance of aluminum alloy surface textured by nanosecond laser treatment. *ACS applied materials & interfaces*, 7(34): 19500-19508.

Bouhlali EdT, Alem C, Ennassir J , Benlyas M, Mbark A et Zegzouti YF. (2015). Phytochemical compositions and antioxidant capacity of three date (*Phoenix dactylifera* L.) seeds varieties grown in the South East Morocco. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 16(4): 350-357.

El-Deeb MM, Sayyah SM, Abd El-Rehim SS et Mohamed SM. (2015). Corrosion inhibition of aluminum with a series of aniline monomeric surfactants and their analog polymers in 0.5 M HCl solution: Part II: 3-(12-sodiumsulfonate dodecyloxy) aniline and its analog polymer. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(4): 527-537.

El-Mergawi R, Al-Humaid A et El-Rayes D. (2016). Phenolic profiles and antioxidant activity in seeds of ten date cultivars from Saudi Arabia. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 14(2): 38-43.

El-Rahman SNA et Al-Mulhem SI. (2017). Characteristic analysis, antioxidant components and antioxidant activity of date fruits, Date Seeds and palm shell. *Clin Med Case Rep*, 1(1): 1-5.

Faustin M. (2013). Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosoion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à Aspidosperma album et Geissospermum laeve (Apocynacées). Thèse de doctorat. Université des Antilles et de la Guyane.

Fouda AS, El-Taweel FM et Elgamil M. (2017). Corrosion inhibition of aluminum in hydrochloric acid solution using some pyrazolocarbothioamide derivatives. *Int. J. Electrochem. Sci*, 12(12): 11397-11418.

Gomez-Caravaca AM, Gomez-Romeo M, Arraez-Roman D, Segura-Carretero A et Fernandez-Gutierrez A. (2006). Advances in the analysis of phenolic compounds in products derived from bees. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 41(4): 1220-1234.

Haimoud S. (2017). Etude phytochimique et rôles biologiques des variétés de Phoenix dactylifera (datte) de l'Algérie. Thèse de Doctorat. Université Hassiba Benbouali, Chlef.

Hmidani A, Bourkhis B, Khouya T, Ramchoun M, Filali-Zegzouti Y et Alem, C. (2020). Phenolic profile and anti-inflammatory activity of four Moroccan date (*Phoenix dactylifera* L.) seed varieties. *Heliyon*, 6(2), e03436.

Khan SA, Al Kiyumi AR, Al Sheidi MS, Al Khusaibi TS, Al Shehhi NM et Alam T. (2016). In vitro inhibitory effects on α-glucosidase and α-amylase level and antioxidant potential of seeds of *Phoenix dactylifera* L. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 6(4): 322-329.

Leong, LP et Shui G. (2002). An investigation of antioxidant capacity of fruits in Singapore markets. *Food Chemistry*, 76 (1): 69-75.

Li J, Birbilis N et Buchheit RG. (2015). Electrochemical assessment of interfacial characteristics of intermetallic phases present in aluminium alloy 2024-T3. *Corrosion Science*, 101: 155-164.

Li X, Deng S, Lin T, Xie X et Du G. (2018). Cassava starch-sodium allylsulfonate-acryl amide graft copolymer as an effective inhibitor of aluminum corrosion in HCl solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 86: 252-269.

Mansouri A, Embarek G, Kokkalou E et Kefalas P. (2005). Phenolic profile and antioxidant activity of the Algerian ripe date palm fruit (*Phoenix dactylifera*). *Food Chemistry*, 89(3): 411-420.

Maqsood S, Kittiphattanabawon P, Benjakul S, Sumpavapol P et Abushelaibi A. (2015). Antioxidant activity of date (*Phoenix dactylifera* var. Khalas) seed and its preventive effect on lipid oxidation in model systems. *International Food Research Journal*, 22(3): 1180-1188.

Masmoudi-Allouche F, Touati S, Mnafgui K, Gharsallah N, El Feki A et Allouche N. (2016). Phytochemical profile, antioxidant, antibacterial, antidiabetic and anti-obesity activities

of fruits and pits from date palm (*Phoenix dactylifera* L.) grown in south of Tunisia. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 5(3): 15.

Meddoura N. (2020). Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques hétérocycles soufrés et azotés. Thèse de doctorat. Université Kasdi Merbah, Ouargla.

Mert BD, Mert ME, Kardaş G et Yazıcı B. (2011). Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1, 2, 4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium. *Corrosion science*, 53(12): 4265-4272.

Mistrello J, Sirisena SD, Ghavami A, Marshall RJ et Krishnamoorthy S. (2014). Determination of the antioxidant capacity, total phenolic and flavonoid contents of seeds from three commercial varieties of culinary dates. *Int. J. Food Stud*, 3: 34-44.

Ndhlala AR, Moyo M et Van Staden J. (2010). Natural antioxidants: fascinating or mythical biomolecules?. *Molecules*, 15(10): 6905-6930.

Raghavendra N et Bhat JI. (2016). Green approach to inhibition of corrosion of aluminum in 0.5 M HCl medium by tender arecanut seed extract: insight from gravimetric and electrochemical studies. *Research on Chemical Intermediates*, 42(7): 6351-6372.

Rahmani AH, Aly SM, Ali H, AY Babiker, Srikar S et khan AA. (2014). Therapeutic effects of date fruits (*Phoenix dactylifera*) in the prevention of diseases via modulation of anti-inflammatory, anti-oxidant and anti-tumour activity. *International Journal of Clinical and Experimental Medicine*, 7(3): 483-491.

Rahmani Z. (2020). Contribution à l'étude phytochimique, Electrochimique et biologique des extraits de *Cupressus sempervirens* (L). Thèse de doctorat. Université Kasdi Merbah, Ouargla.

Rhouma-Martin GB. (2013). Oligomérisation enzymatique de flavonoïdes et évaluation des activités biologiques des oligomères synthétisés. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

Toukal L. (2019). Corrosion et inhibition des puits et collectes pétroliers. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas, Sétif.

Conclusion

Conclusion

Dans les dernières décennies, il y a eu un intérêt croissant pour la connaissance et l'usage des plantes médicinales et leur utilisation traditionnelle dans le domaine de la santé publique grâce aux thérapeutiques qu'elles procurent. Cette diversité en propriétés biologiques importantes est liée aux vertus thérapeutiques et pharmacologiques attribuées à une large gamme de substances bioactives synthétisées par la plante comme des agents médicinaux qui pourraient exercer des activités biologiques (anticancéreuse, anti-inflammatoire, antimicrobienne, antimutagène et antioxydante).

Dans le présent travail, nous avons tenté de contribuer à la valorisation de noyaux de dattes (*Phoenix dactylifera* L.) utilisés en médecine traditionnelle, qui possèdent des vertus thérapeutiques qui nécessitent des études plus approfondies. Nous avons déterminé la composition phytochimique (le dosage des composés phénoliques totaux, des flavonoïdes et la détermination de la composition par HPLC). Nous avons étudié la capacité antioxydante et anticorrosion de ces deux variétés de noyaux de dattes.

Le rendement le plus élevé a été enregistré avec l'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour (10.734 %), puis de l'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha (8.82 %) comparé à l'extrait aqueux de même variété qui a obtenu le rendement le plus faible (7.128 %).

Le dosage des polyphénols totaux et flavonoïdes montre une différence dans les teneurs d'un solvant d'extraction à un autre et d'une variété à une autre. Les teneurs les plus élevées ont été obtenues dans l'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour, avec des valeurs égales à 4.6591 ± 0.0111 g EAG/100g MS et 6.0637 ± 0.085 g EQ/100g MS, respectivement.

L'analyse par HPLC des différents extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes (*Phoenix dactylifera* L) a permis la détection des deux molécules (l'acide acétylsalicylique et quercétine) en quantités importantes et d'autres molécules en petites quantités telles que l'acide ascorbique, acide caféique, caféine et catéchine.

L'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha a enregistré des activités antioxydantes les plus élevées avec deux méthodes de $DPPH^{\bullet}$ (0.0824 ± 0.0012 mg/ml) et $ABTS^{\bullet+}$ (0.1169 ± 0.0038 mg/ml). Concernant la capacité antioxydante totale, l'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Deglet-Nour a obtenu la valeur la plus élevée (95.5605 ± 3.2696 mg Eq AA/g d'extrait) à

concentration 0.14 mg/ml. Quant à la quatrième méthode, l'inhibition de radical anion superoxyde est réalisée par voie électrochimique la voltamétrie cyclique qui donne une CI_{50} = 0.4901 mg/ml à l'extrait aqueux de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha.

Les quatre extraits ont montré une efficacité moyenne comme des inhibiteurs de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1N parce que nous avons utilisé des concentrations jusqu'à 4g/l. Leur pouvoir protecteur augmente avec l'augmentation de la concentration. L'extrait hydrométhanolique de noyaux de dattes de la variété Degla Baidha est plus efficace que les autres extraits qui atteint en valeur maximale environ de 43.97% par la méthode de Tafel et 93% avec la spectroscopie d'impédance. L'adsorption de ces différents extraits aqueux et hydrométhanoliques de noyaux de dattes (Degla Baidha et Deglet-Nour) sur la surface de l'aluminium se fait selon l'isotherme de Langmuir par former une monocouche sur la surface. Les valeurs de ΔG_{ads} inférieures à -20 Kj/mole, ce qui indique que le processus d'adsorption de ces quatre extraits sur la surface de l'aluminium implique une physisorption.

Sachant que le palmier dattier considéré comme le patrimoine de notre pays, il doit être préservé d'abord et valorisé pour contribuer à la préservation de la biodiversité. Malgré les caractéristiques thérapeutiques de noyaux de dattes et le réservoir important qu'ils représentent de métabolites secondaires, des quantités importantes d'entre elles sont jetées. Ces propriétés qui demandent d'être exploitées par les recherches approfondies et minutieuses. Donc nous proposons les perspectives suivantes :

- ✓ Séparation et caractérisation des composés bioactifs dans les noyaux de dattes ainsi que l'étude leurs mécanismes réactionnels et modes d'action séparément.
- ✓ Elargir le panel des activités antioxydantes *in vitro* et *in vivo* et pourquoi pas d'autres tests biologiques: contre les maladies ophtalmiques et anti-inflammatoire particulièrement les composés présents dans les extraits aqueux.
- ✓ Exploitation de ces résultats dans le domaine agro-alimentaire pour obtenir des additifs alimentaires naturels.