

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique



Département Génie Chimique

Mémoire de Magister en Génie Chimique

Réalisé par

BENSELMA Othmane

Ingénieur d'Etat en Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique

Thème :

Etude de la fabrication de tensioactifs à partir
d'écartés de tri de dattes. Etude de faisabilité.

Composition du jury :

Président : C.E. CHITOUR, *Professeur (ENP)*

Examineurs : S. CHARCHARI, *Professeur (ENP)*

A. MEFTI, *Maître de Conférences A (ENP)*

Rapporteur : T. AHMED ZAID *Professeur (ENP)*

Année : 2010– 2011

Je remercie Allah Tout Puissant de m’Avoir donné le courage, la patience et la force pour accomplir ce travail.

Je tiens de dédier ce travail à :

A mes très chers parents pour leur amour et sacrifices

A mes frères et sœurs

A mes cousins

A tous mes amis

Remerciements

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, dans le cadre des travaux de recherche sur la fabrication de matériaux énergétiques à partir de matières premières renouvelables.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur Toudert AHMED ZAID, professeur à l'ENP pour ses conseils, ses directives, son suivi et son aide inestimable lors de l'élaboration de mon travail de recherche.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Professeur C.E. CHITOUR, Professeur à l'ENP et Directeur du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.

Je tiens à adresser mes remerciements aux membres du Jury :

Madame S. CHARCHARI, Professeur à l'ENP pour les nombreux conseils qu'elle m'a prodigués.

Madame A. MEFTI, Maître de conférences à l'ENP pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je n'oublierai pas de remercier particulièrement Mme K. MOUSSAOUI, Professeur à l'ENP, pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire pour l'analyse du jus de datte.

Etude de la fabrication de tensioactifs à partir d'écarts de tri de dattes. Etude de faisabilité.

Résumé

L'objectif de notre travail est d'étudier la fabrication d'alkyle polyglycosides à partir de sucres extraits d'une variété de datte locale et d'alcools à chaînes courtes. La réaction de glycosylation est conduite dans un réacteur agité de 1L de capacité, à pression atmosphérique et à la température d'ébullition de l'alcool.

Les produits de réaction ont été caractérisés qualitativement par des méthodes d'analyse courantes et peuvent trouver des applications comme agents solubilisants eu égard à la faible longueur de chaîne des alcools utilisés.

Mots-clé : Valorisation de la datte, glucose, glycosylation, alkyle polyglycosides, agent solubilisant.

Study of the manufacture of surfactant from waste separation of date. Feasibility study.

Summary

The aim of our work is to study the manufacturing of alkyl polyglucosides from sugar extracts of a variety of local date and from short hydrocarbon chain length alcohols. The reaction of glycosidation is performed in a stirred reactor of 1L of capacity, at the boiling point of the alcohol and atmospheric pressure.

The products of reaction were qualitatively characterized by current methods of analysis and can find applications as solubilizing agents considering the low hydrocarbon chain length of the alcohols which were used.

Key-words: Date valorization, glucose, glycosidation, alkyl polyglucosides

دراسة إمكانية صناعة وسائط السطوح النشطة انطلاقاً من مخلفات فرز التمر

ملخص

الهدف من عملنا هو دراسة صناعة الألكيلات متعددة الجلوكوسيد انطلاقاً من السكريات المستخلصة من إحدى أنواع التمر المحلي وبعض الكحوليات ذات السلسلة القصيرة، التفاعل الجلوكوسيدي تم في مفاعل ذو سعة 1 لتر في 1 ضغط جوي ودرجة حرارة تبخر الكحول. كما قمنا بالتخصيص النوعي لنواتج التفاعل الكيميائي بطرق تحليل معتادة، وقد وجدنا بأنها يمكن أن تستعمل كوسائط للذوبان، وهذا راجع إلى قصر طول سلاسل الكحوليات المستعملة.

كلمات مفتاحية : تثمين التمر، جلوكوز، التفاعل الجلوكوسيدي، الألكيلات متعددة الجلوكوسيد.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	3
CHAPITRE I : LES TENSIOACTIFS	4
I.1. Introduction.....	5
I.2. Définition	5
I.3. Classification.....	6
I.3.1. Les tensioactifs anioniques	6
I.3.2. Les tensioactifs cationiques.....	7
I.3.3. Les tensioactifs amphotères	7
I.3.4. Les tensioactifs non ioniques	8
I.3.5. Les tensioactifs naturels	8
I.4. Propriétés des tensioactifs.....	9
I.4.1. Adsorption aux interfaces	9
I.4.2. Autoagrégation ou micellisation	10
I.4.3. Concentration micellaire critique (CMC)	11
I.5. Marché et domaines d'application des tensioactifs	12
I.5.1. Secteur de la détergence.....	13
I.5.2. Secteur de la cosmétique.....	13
I.5.3. Secteur industriel.....	13
I.6. Bibliographie.....	16
CHAPITRE II: LE PALMIER DATTIER ET LA DATTE	17
II.1. Introduction.....	18
II.2. Généralités sur le palmier dattier	18
II.3. La classification botanique	19
II.4. Ecologie	19
II.5. Définition de la datte	19
II.6. Formation et maturation de la datte	20
II.7. Les variétés de dattes	21
II.8. Classification des dattes.....	22
II.9. Production de dattes.....	23
II.9.1. En Algérie.....	23

II.9.2. Dans le monde	24
II.10. Composition biochimique de la partie comestible "Pulpe " de la datte	25
II.10.1. L'eau.....	25
II.10.2. Les sucres.....	25
II.10.3. Les acides aminés	26
II.10.4. Les acides gras.....	26
II.10.5. Les éléments minéraux	27
II.10.6. Les vitamines	28
II.10.7. Les fibres	28
II.10.8. Les composés phénoliques.....	28
II.11. Bibliographie	29
CHAPITRE III : TECHNOLOGIE DE LA DATTE.....	32
III.1. Introduction	33
III.2. Analyse des sucres de dattes.....	33
III.3. Transformation des Dattes.....	34
III.3.1. Extraction de jus de dattes	34
III.3.2. Clarification de jus de dattes	35
III.3.3. Séparation glucose / fructose.....	36
III.3.4. Valorisation des sucres	38
III.3.4.1. Glucose.....	38
III.3.4.2. fructose	38
III.3.4.2.1. Voies de synthèse des esters de fructose	39
III.3.4.2.1.1. Synthèse chimique.....	39
III.3.4.2.1.2. Synthèse enzymatique	40
III.3.5. Exploitation de moûts des dattes	41
III.3.5.1. Composition biochimique des jus de dattes (rebutts de Deglet-Nour, Tinissine et Tantboucht) et mélasse	41
III.3.6. Exploitation des noyaux	43
III.4. Bibliographie	44
CHAPITRE IV : SYNTHÈSE DES ALKYLES POLYGLYCOSIDES (APG)	47
IV.1. Introduction	48
IV.2. Réaction de glycosylation	48
IV.2.1. Réaction de glycosylation à partir des sucres libres.....	49
IV.2.2. Réaction de glycosylation à partir des sucres protégés et activés	49

IV.2.2. Réaction de glycosylation par activation micro-ondes.....	51
IV.3. Synthèse des APG.....	52
IV.4. Travaux antérieurs sur la synthèse des APG.....	53
IV.5. Propriétés physico-chimiques des APG.....	55
IV.5.1. Propriétés interfaciales.....	55
IV.5.2. Comportement de phase.....	58
IV.5.3. Evaluation écologique, toxicologique, et propriétés dermatologiques des APG.....	59
IV.6. Bibliographie.....	61
PARTIE EXPERIMENTALE.....	62
CHAPITRE V : OBTENTION DE SIROP DE SUCRES A PARTIR DES DATTES.....	65
V.1. Introduction.....	66
V.2. Description et choix de matière végétale.....	66
V.3. Extraction de jus de dattes.....	66
V.4. Clarification de jus de dattes.....	67
V.5. Concentration du jus de dattes.....	70
V.6. Bibliographie.....	70
CHAPITRE VI : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES ALKYLES POLYGLYCOSIDES.....	71
VI.1. Introduction.....	72
VI.2. Synthèse des Alkyles Polyglycosides.....	73
VI.2.1. Conditions opératoires.....	73
VI.2.2. Mode opératoire.....	74
VI.3. Caractérisation des Alkyles Polyglycosides.....	75
VI.3.1. Concentration micellaire critique (CMC).....	75
VI.3.2. Pouvoir moussant.....	78
VI.3.3. Pouvoir émulsifiant.....	80
VI.3.4. Pouvoir mouillant.....	82
VI.3.5. La couleur.....	84
VI.3.6. La température de trouble.....	85
VI.4. Bibliographie.....	85
CONCLUSION.....	87

Liste des figures

Figure I.1: Schéma d'une molécule tensioactive.....	5
Figure I.2 : Architecture moléculaire des tensioactifs.....	6
Figure I.3 : Exemple de tensioactif anionique.....	6
Figure I.4 : Exemple de tensioactif cationique : forme des dérivés amines quaternaires.....	7
Figure I.5 : Exemples de tensioactifs amphotères.....	7
Figure I.6 : Réaction de polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène.....	8
Figure I.7 : Comportement des tensioactifs à l'interface.....	10
Figure I.8 : Phénomène de micellisation.....	10
Figure I.9: Types de micelles: phases en volume.....	11
Figure I.10 : Courbe de tension de surface en fonction de log C d'un tensioactif dans l'eau.....	12
Figure II.1 : Palmier dattier.....	18
Figure II.2 : Dattes et noyau du palmier dattier.....	20
Figure III.1. Opérations de transformation des dattes.....	34
Figure III.2. La réaction d'estérification du fructose.....	39
Figure IV.1 : Méthode de Fischer.....	49
Figure IV.2 : Méthode de Koenigs-Knorr.....	49
Figure IV.3 : Glycosylation à partir d'un sucre 1-O-acétylé.....	50
Figure IV.4 : Participation du groupe voisin en position 2.....	50
Figure IV.5 : Glycosylation du D-glucopyranose avec le décanol par Loupy et coll.....	51
Figure IV.6 : Glycosylation ou trans-glycosylation selon les conditions de Fischer.....	52
Figure IV.7 : Influence des APG ; C8G1, C12G1, sur la tension interfacielle huile/eau pour les trois huiles en fonction de la concentration initiale de l'APG.....	56
Figure IV.8 : La quantité adsorbée m_{ads} , et la concentration superficielle de C10G1 en fonction de la concentration de surfactant c dans l'eau à 22°C, et 44°C.....	57
Figure IV.9 : La quantité adsorbée m_{ads} of APG C _{12/14} (a), C _{9/11} (b), et le C _{8/10} (c) on dioxyde de titane en fonction de la concentration de surfactant dans l'eau à 25°C.....	58
Figure IV.10 : Le diagramme de phase de n-octyl glucoside dans l'eau.....	58
Figure IV.11 : Le diagramme de phase de C _{12/14} Alkyle Polyglycosides dans l'eau.....	59
Figure 1(partie expérimentale) : Etapes d'obtention des APG.....	64

Figure V.1 : Echantillon de dattes de la variété <i>Ghars</i>	66
Figure V.2 : Les différentes méthodes de clarification du jus de datte proposé par Al-Farsi.....	67
Figure VI.1 : Schéma du dispositif expérimental.....	75
Figure VI.2 : Tension de surface air-eau γ en fonction du Log de la concentration des APG à 25°C.....	76
Figure VI.3 : Tension de surface air-eau γ en fonction du Log de la concentration des APG à 25 °C.....	77
Figure VI.4 : Evolution du pouvoir moussant des butyl PG synthétisés à base des dattes, et de D-glucose à une concentration de 10 g/l, et à 24°C.....	79
Figure VI.5 : Etude comparative du pouvoir moussant des APG synthétisés, et de glucocon ® 600, à une concentration de 10 g/l, et à 24°C.....	80
Figure VI.6 : Etude comparative du la stabilité émulsionnante des APG synthétisés, et de glucocon ® 600, à une concentration de 100 g/l, et à 24°C.....	81
Figure VI.7 : Energies de surface intervenant entre une goutte de liquide et un solide.	82
Figure VI.8 : Photographies des gouttes déposées sur la surface de mica, à 1%, et à 25°C..	83
Figure VI.9 : Comparaison des couleurs de nos produits, avec ceux synthétisés par Renault. Concentrations des solutions aqueuses = 1%, T = 25°C.....	84

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe et dans le monde en 1999.....	12
Tableau I.2 : Exemples d'applications des tensioactifs dans le secteur industriel.....	14
Tableau I.3 : Tableau récapitulatif des différents types de tensioactifs et leurs applications.....	14
Tableau II.1 : Stades d'évolution de la datte.....	21
Tableau II.2 : Les cultivars dominants dans les principaux pays producteurs de dattes de l'ancien Monde.....	22
Tableau II.3 : Production des dattes en Algérie de la campagne agricole (2000/2001), en quintaux.....	23
Tableau II.4 : Production de dattes par pays, en 2004.....	24
Tableau II.5 : Teneur en eau de quelques variétés de dattes de la région Fliache (Biskra), en %.....	25
Tableau II.6 : Teneur en sucres de quelques variétés de dattes algériennes de la région des Zibans, en % de matière sèche.....	25
Tableau II.7 : Composition moyenne en acides aminés de la datte sèche.....	26
Tableau II.8 : Composition en acides gras de la datte Deglet-Nour, en % de matière grasse.....	27
Tableau II.9 : Composition minérale de quelques variétés de dattes molles algériennes, en mg/100 g de la partie comestible.....	27
Tableau II.10 : Composition vitaminique moyenne de la datte sèche.....	28
Tableau II.11 : Teneur en composés phénoliques de quelques variétés de dattes Algériennes.....	29
Tableau III.1 : les résultats obtenus à partir d'une membrane (FSSLM) en utilisant l'acide boronique comme porteur.....	37
Tableau III.2 : les résultats obtenus à partir d'une membrane HFSLM en utilisant l'acide boronique comme porteur.....	37
Tableau III.3. Exemples d'esters de fructose produits par voie chimique.....	39
Tableau III.4. Exemples d'esters de fructose produits par voie enzymatique.....	40

Tableau III.5. Composition chimique des jus de dattes et de mélasse.....	42
Tableau III.6. Besoins en éléments nutritifs de <i>Saccharomycès cervisiae</i>	43
Tableau III.7. Composition biochimique des noyaux des dattes Irakiennes.....	44
Tableau IV.1 : Concentrations Micellaires Critiques de certains alkyles glycosides.....	56
Tableau V.1 : Caractéristiques du jus des dattes extrait par Al-Farsi, durant la clarification.....	69
Tableau V.2 : Evolution de certains paramètres du jus après filtration.....	69
Tableau V.3 : Evolution de certains paramètres du jus après concentration.....	70
Tableau VI.1 : Températures d'ébullition des alcools utilisés.....	74
Tableau VI.2 : Angles de contact des produits en solutions aqueuses à 1% à 25°C.....	83
Tableau VI.3 : Couleur Klett des produits à 1% à 25°C.....	84
Tableau VI.4 : La température de trouble des produits à 1% à 25°C.....	85

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui, la consommation annuelle mondiale de tensioactifs dépasse 11 millions de tonnes, dont, 75 à 80% sont issus de la pétrochimie [1]. Il s'avère que dans un contexte de développement durable visant la mise en place d'une politique en faveur de la chimie verte, de nouveaux tensioactifs sont à développer à partir de matières premières naturelles renouvelables.

Les tensioactifs naturels les plus développés actuellement dans le monde sont ceux dérivés de sucres tels que les alkyle polyglycosides (APG). La synthèse des APG à partir de matières renouvelables, s'appuie généralement sur deux types de matières premières. L'une, généralement de l'huile (80% des cas) ou de la graisse, fournit une partie hydrophobe ; l'autre une partie hydrophile est souvent issue de betteraves, de pommes de terre, ou encore des coproduits de l'industrie de l'amidon ou du sucre [2].

Les prévisions de leur consommation ont conduit à un accroissement significatif de leur production. Pour satisfaire la demande, il est nécessaire de chercher de nouvelles sources de sucres répondant aux exigences industrielles en termes de disponibilité et de coût. A cet effet, nous nous proposons d'étudier la fabrication d'APGs à partir de sucres extraits d'une variété de dattes algérienne.

L'Algérie produit actuellement 7,1 millions de quintaux des dattes [3], dont près de la moitié, constituée de dattes communes et des écarts de tri de la variété Deglet-Nour, est peu appréciée sur le marché. Afin de leur trouver un débouché plus rémunérateur, il est possible de les transformer en produits à plus haute valeur ajoutée plus facilement commercialisables, tels que des boissons, des biocarburants et même des tensioactifs.

C'est dans cette optique que nous proposons d'utiliser les rebuts de Deglet-Nour ainsi que certaines variétés de dattes communes ayant une faible valeur commerciale comme substrats pour la fabrication des APG.

Bibliographie

[1]: Bognolo G., Surfactants market trends in Europe. Ed. CESIO, Paris, 2008.

[2]: Douglas G. Hayes, Bio-based Surfactants and Detergents Synthesis, Properties, and Applications, Urbana, Illinois Eds, 2009.

[3]: K. Sebai, La production de dattes , Ed. Algérie 360 (<http://www.algerie360.com>: site d'information et d'actualité sur l'Algérie), 2010.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : LES TENSIOACTIFS.

I.1. Introduction

Parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Les premiers utilisateurs de savon auraient été les Sumériens en 2500 av. J.C. Ils fabriquaient les pains de savon à partir d'huiles végétales ou animales, de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées. L'apparition du savon, tel que nous le connaissons aujourd'hui, aurait eu pour cadre la ville de Savone, en Italie, d'où il tire son nom. Pendant des siècles, le savon servait d'onguent, de cosmétique, de remède. Il faut attendre le Moyen Age pour que le savon soit utilisé pour laver le linge. Il restera pendant longtemps un produit de luxe et ne deviendra accessible à toutes les bourses qu'au tournant du XX^{ème} siècle. C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le « Néal a », fut créé en Allemagne [1]. A partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes [2]. Les tensioactifs, tels que nous les connaissons aujourd'hui, sont donc relativement récents.

I.2. Définition

Le terme anglosaxon désignant un tensioactif « surfactant » est dérivé de la composition des trois termes suivants ; surface -active - agent, il recouvre l'ensemble des molécules qui sont capables de modifier les propriétés interfaciales des liquides (aqueux ou non-aqueux) dans lesquels ils sont en contact. Ces molécules sont constituées de deux parties de polarités différentes : l'une constituée d'une chaîne hydrocarbonée qui présente un caractère hydrophobe ou lipophile ; l'autre présente un caractère hydrophile et contient des hétéroatomes (O, P, S ou N) [3].

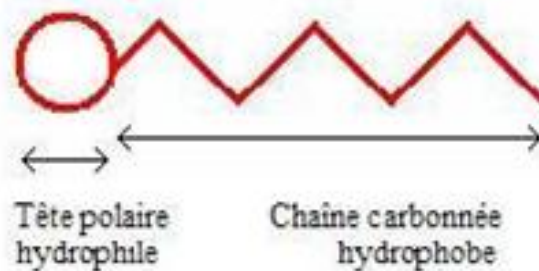


Figure I.1: Schéma d'une molécule tensioactive [4].

Les tensioactifs sont utilisés dans la plupart des actes de la vie courante. L'application la plus connue est la détergence, mais leurs applications aujourd'hui ne se limitent pas à celle-ci, et on les retrouve dans de nombreux secteurs. Ainsi, la cosmétologie et l'hygiène corporelle représentent 10% de la production de tensioactifs. Par ailleurs, 40% des besoins

sont liés au développement de secteurs industriels aussi variés que l'industrie textile, le forage et le raffinage du pétrole, les industries métallurgiques et minières, l'émulsion des bitumes, etc [2]. Des applications aussi diverses nécessitent une grande variété d'agents de surface. La nature et la structure des tensioactifs sont donc modulées en fonction de l'application visée.

I.3. Classification

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction de la nature de leur tête polaire en ; tensioactifs anioniques, cationiques, amphotères, et non anionique.

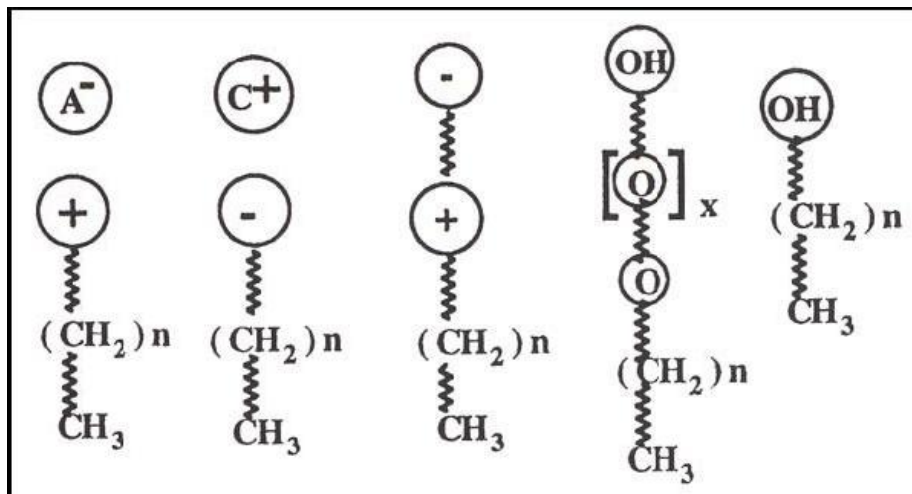


Figure I.2 : Architecture moléculaire des tensioactifs [4].

Dans la figure précédente, les formes anioniques, cationique, zwitterionique, non ionique et alcoolique sont représentées [4].

I.3.1. Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les premiers tensioactifs utilisés sous la forme de savons. Ce sont les sels d'acides carboxyliques $R-COO^- M^+$, résultant de la saponification de triglycérides d'origine végétale (huile de palme, d'olive,...) ou animale [5].

Peu après la première guerre mondiale, les alkyls sulfates $R-O-SO_3^- M^+$, et les alkyléthers sulfates $R-(O-CH_2-CH_2)_n-O-SO_3^- M^+$ ont été introduits sur le marché. Leur intérêt résulte dans la possibilité de synthétiser une large gamme de molécules à l'hydrophobicité variable en fonction de la longueur de la chaîne, de 12 à 18 carbones. La plus connue est le dodécylsulfate de sodium (SDS) dérivé du dodécanol (Figure I.3) [5].



Figure I.3 : Exemple de tensioactif anionique: le dodécylsulfate de sodium (SDS) [5].

En plus, on rencontre les arylsulfonates et alkylsulfonates, issus de l'industrie de raffinage du pétrole. Ces composés tirent leur chaîne hydrophobe des procédés de cracking d'hydrocarbures de poids moléculaire élevé, paraffiniques (n, iso ou cyclo) ou aromatiques [5].

I.3.2. Les tensioactifs cationiques

Les surfactifs cationiques se dissocient en solution aqueuse en un cation organique, et un anion généralement de type halogénure. La grande majorité de ces surfactifs sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. Ces surfactifs sont beaucoup plus chers à fabriquer que les précédents, et de ce fait on ne les utilise que dans des applications particulières qui font appel à leur propriété bactéricide, ou à leur capacité s'adsorber facilement sur des substrats biologiques ou inertes possédant une charge négative [6].

Cette adsorption en fait d'excellents agents antistatiques, hydrophobants et même inhibiteurs de corrosion, utilisés dans les produits tant industriels que ménagers [6].

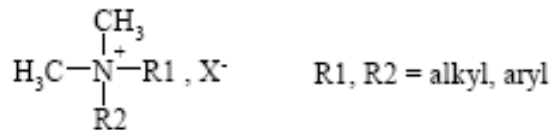
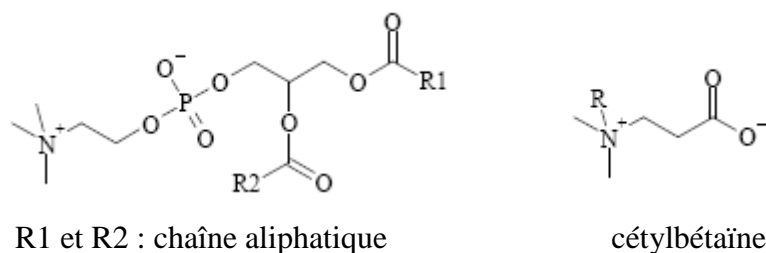


Figure I.4 : Exemple de tensioactif cationique : forme des dérivés amines quaternaires [6].

I.3.3. Les tensioactifs amphotères

Les tensioactifs zwitterioniques, ou amphotères, possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative. Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés. Cette structure dipolaire s'apparente à celle des phospholipides naturels et conduit à une famille de produits généralement non irritants et peu agressifs sur le plan biologique. Les dérivés de la bêtaïne et les phospholipides sont les tensioactifs zwitterioniques les plus courants [3].



Exemple de phospholipide.

Exemple de dérivé de la bétaine

Figure I.5 : Exemples de tensioactifs amphotères [3].

I.3.4. Les tensioactifs non ioniques

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile [7], selon la réaction générale :

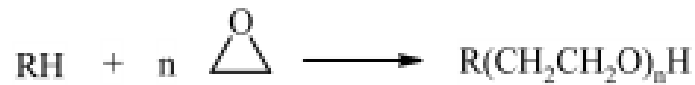


Figure I.6 : Réaction de polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène [7].

Les autres produits tensioactifs non ioniques sont principalement [7]:

- ✓ Des esters de polyols : esters de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol, de sucre...
- ✓ Des éthers de polyols : éthers de glucose.
- ✓ Des alcanol-amines.
- ✓ Des alkyl polyglucosides (APG).

I.3.5. Les tensioactifs naturels

Un bio-surfactant est un produit industriel issu soit totalement, soit en partie (partie hydrophobe ou hydrophile) de ressources naturelles (matière végétale, animale, marine). Un tensioactif naturel ne contient aucun composé toxique, et ne représente aucun danger pour l'environnement, de plus, il est caractérisé par une biodégradabilité élevée [8].

Depuis plusieurs années également, l'utilisation de protéines, phospholipides, mono et di-glycérides pour leurs propriétés tensioactives s'est aussi imposée dans le secteur alimentaire et cosmétique. Les protéines et les phospholipides sont des tensioactifs naturels par excellence, et peuvent être utilisés directement sans transformation ultérieure. Totalement biocompatibles, ils peuvent être utilisés dans des applications en contact direct avec l'homme [8].

Cependant, la synthèse de tensioactifs à partir de matières renouvelables, s'appuie généralement sur deux types de matières premières. L'une, généralement de l'huile (80% des cas) ou de la graisse, fournit une partie hydrophobe ; l'autre une partie hydrophile souvent issue de coproduits de l'industrie de l'amidon ou de sucres. Il peut aussi s'agir de

polyglycérols (le glycérol est un coproduit de la fabrication de biocarburant), de peptides, ou d'acides aminés (hydrolysats de protéines). La bétaine coproduit de l'industrie sucrière et les hydrolysats de protéines constituent par ailleurs des précurseurs intéressants pour l'élaboration de tensioactifs cationiques ou zwitterioniques [8].

Les tensioactifs à base de sucre les plus utilisés par les industries agrochimiques et la détergence sont les alkyl polyglucosides (APG). Les sucroesters sont d'autres tensioactifs à base de sucre, ce sont des esters de saccharose et d'acides gras se prêtant au domaine alimentaire et en cosmétologie [8].

En plus, dans les années 1980 on s'est aperçu que certains microorganismes pouvaient utiliser des hydrocarbures comme seule source de carbone pour leur croissance et on a découvert qu'ils libèrent leurs propres agents de surface dans le milieu. De nombreux microorganismes producteurs de biosurfactants ont déjà été isolés. L'intérêt pour ces molécules s'est encore accru au fur et à mesure que d'autres propriétés biologiques étaient identifiées pour certaines d'entre elles : activités antimicrobiennes, insecticides, antivirales, ... Les lipopeptides de *Bacillus subtilis* sont de parfaits exemples de telles propriétés. Ce sont des molécules cycliques composées de 7 ou 10 acides aminés et d'un acide gras de longueur variable [9].

I.4. Propriétés des tensioactifs

Un tensioactif est une molécule amphiphile, c'est à dire ayant deux parties d'affinité différente. Cette dualité confère aux molécules tensioactives des propriétés uniques d'adsorption aux interfaces, ainsi que la capacité de former des agrégats en solutions, notamment dans l'eau. Grâce à ces propriétés les tensioactifs sont utilisés comme détergents, émulsifiants, lubrifiants dans divers domaines, comme le traitement des eaux, l'exploitation pétrolière et les formulations pharmaceutiques [10].

I.4.1. Adsorption aux interfaces

La structure amphiphile des molécules tensioactives induit une très forte tendance à migrer aux interfaces. En effet, la double affinité des tensioactifs avec les solvants aqueux et les solvants organiques, ou l'air, conduit à créer une accumulation de molécules amphiphiles dans cette zone interfaciale. Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en tensioactifs dans la solution, ceux-ci s'organisent préférentiellement à la surface, tête

hydrophile au contact de l'eau et chaîne lipophile à l'extérieur, de façon à former une monocouche compacte [11].

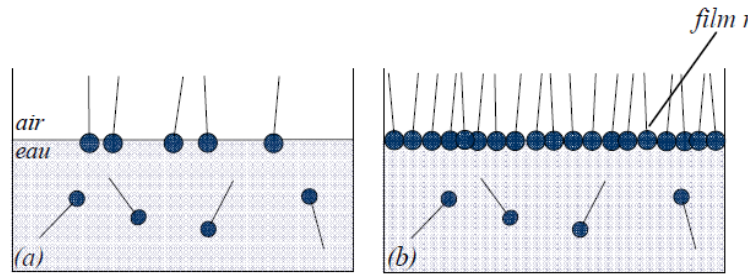


Figure I.7 : Comportement des tensioactifs à l'interface [12].

Ce comportement particulier des surfactants engendre alors une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases considérées selon la loi de Gibbs ; la diminution de la tension interfaciale est fonction de la concentration en tensioactif à l'interface (excès superficiel) et donc de l'aire occupée par le tensioactif à l'interface. Lorsque l'interface est saturée, la tension interfaciale est minimale et constante [11].

L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables des deux phénomènes suivants [11] :

- la dispersion est favorisée puisque l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface est d'autant plus faible que la tension interfaciale est faible. Ce concept s'applique aussi bien aux dispersions liquide – liquide (émulsions), aux dispersions solide – liquide (suspensions) qu'aux dispersions air – liquide (mousses) ;

- le mouillage est favorisé par la diminution de la tension interfaciale solide liquide. Ce concept s'applique au mouillage d'une surface hydrophile par une huile.

I.4.2. Autoagrégation ou micellisation

Au-delà d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), le liquide est saturé en tensioactifs monomères. Ceux-ci n'ont plus d'autre alternative que d'adopter la conformation la plus stable en formant des micelles [11].

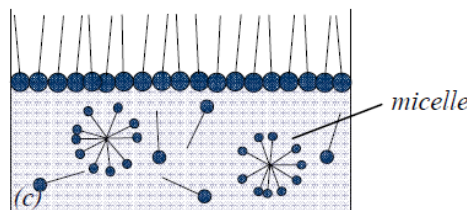


Figure I.8 : Phénomène de micellisation [12].

Les micelles sont de petits assemblages de tensioactifs dans un liquide, mesurant entre 1 nm et 10 nm. Elles sont généralement sphériques mais peuvent être ellipsoïdales ou cylindriques. Il existe deux types de micelles [12] :

- Les micelles "directes" dont les têtes polaires sont orientées vers l'extérieur, au contact d'une solution aqueuse.
- Les micelles "inverses" où les têtes polaires sont dirigées vers le cœur hydrophile, avec chaînes hydrophobes au contact du corps gras.

Le type d'agrégats formés (micelles sphériques, cylindriques, bicouches,...) est fonction de la nature du tensioactif et de sa concentration mais également du rapport des tailles de la partie hydrophobe et de la partie hydrophile [11].



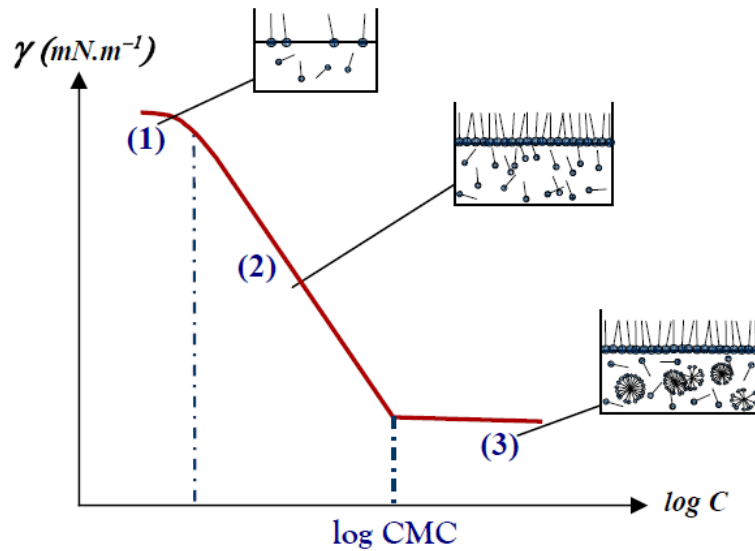
Figure I.9: Types de micelles: phases en volume [11].

Ces différents types ont des propriétés rhéologiques et optiques différentes. Ainsi, dans les shampoings, les tensioactifs utilisés forment des micelles géantes, qui s'enchevêtrent comme des polymères et permettent de viscosifier la solution [11].

Cette propriété de micellisation du tensioactif est responsable du phénomène de solubilisation : un composé hydrophobe (huile) peut être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe des micelles : on parle alors de micelles gonflées. La capacité de solubilisation est fonction de la taille des micelles. Les tensioactifs non ioniques conduisent à des micelles de grandes tailles (nombre d'agrégation très important, de la centaine aux milliers) par rapport aux tensioactifs ioniques (nombre d'agrégation de l'ordre des dizaines aux centaines) [11].

I.4.3. Concentration micellaire critique (CMC)

La valeur de CMC est caractéristique du tensioactif : concentration pour laquelle il y a formation des agrégats, elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la température [12]. La rupture de la pente de l'isotherme de tension de surface d'un tensioactif permet de déterminer la CMC d'un tensioactif [11].



(C : concentration en tensioactifs en solution ; γ : tension superficielle).

Figure I.10 : Courbe de tension de surface en fonction de $\log C$ d'un tensioactif dans l'eau [12].

Notons que l'on peut mesurer la CMC avec d'autres techniques qui permettent de mesurer une propriété qui est modifiée au cours de la micellisation. L'écriture du potentiel chimique d'une solution est modifiée par l'apparition de micelles en solution. Citons deux techniques qui exploitent ce phénomène : la potentiométrie, mesure du potentiel électrochimique d'une solution et la conductimétrie (dans le cas de tensioactifs ioniques) mesure de la conductivité des solutions [11].

Citons également la viscosimétrie, qui exploite le fait que les solutions micellaires sont plus visqueuses que les solutions diluées et la turbidimétrie (la présence d'agrégats micellaires modifie la diffusion de la lumière par la solution) [11].

I.5. Marché et domaines d'application des tensioactifs

En 2007, toutes les applications des tensioactifs représentent, à travers le monde, une consommation de 11 millions de tonnes par an dont environ 3 millions pour l'Europe contre 2,6 millions de tonnes en 2002, ce qui représente une augmentation de 3% par an [12].

Tableau I.1 : Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe et dans le monde en 1999 [13].

Classes	Volume de la production en Europe (10^3 tonnes)	Pourcentage en Europe	Pourcentage dans le monde
Anioniques	970	40	>60

Non ioniques	1245	51	30
Cationiques	179	7	<10
Amphotères	57	2	<10
Total	2451	100	100

D’après le tableau I.1, les composés anioniques représentent la plus grande part de la production mondiale, suivi par les tensioactifs non ioniques.

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir ou du pétrole. Trois grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels [13].

I.5.1. Secteur de la détergence

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition. Il convient de distinguer la détergence ménagère et la détergence industrielle, cette dernière concernant en grande partie le secteur de l'agroalimentaire. La détergence ménagère quant à elle regroupe plusieurs classes de produits tels que les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. À noter que le secteur des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché [13].

I.5.2. Secteur de la cosmétique

On distingue deux grands domaines, la cosmétique rincée (produits d'hygiène lavant tels que les shampooings, gels douches, dentifrices) et la cosmétique blanche (produits de beauté tels que les crèmes, laits, maquillages et autres produits de soin). La cosmétique rincée utilise les tensioactifs pour leur propriété détergente tandis que la cosmétique blanche privilégie le pouvoir adoucissant et émulsifiant [13].

I.5.3. Secteur industriel

Outre la détergence et la cosmétique, les domaines d'application des tensioactifs sont nombreux : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, du phytosanitaire et engrais, également la métallurgie et le textile [13].

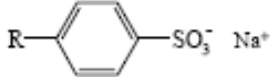
Le tableau I.2 énumère de manière non exhaustive les secteurs visés et l'usage qu'il en est fait :

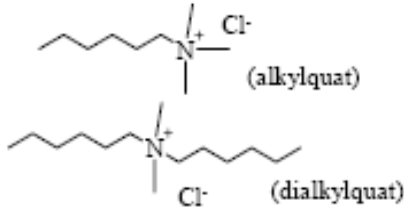
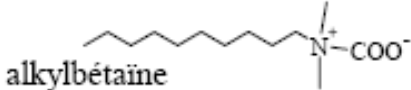
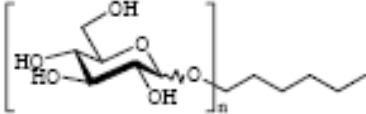
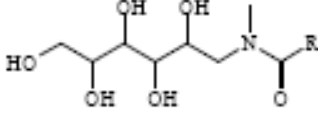
Tableau I.2 : Exemples d'applications des tensioactifs dans le secteur industriel [13].

Type d'activité	Mode d'utilisation des tensioactifs
Cuir	Propriétés mouillantes et détergentes pour la préparation des peaux au tannage.
Matières plastiques	Dispersion de PVC, caractère antistatique.
Métallurgie	Nettoyage et dégraissage des métaux, inhibiteur de corrosion.
Peintures	Stabilisation des formulations, mouillage des pigments, ajoute un caractère hydrophobe aux peintures antirouille.
Textile	Lubrification des fibres, lavage et teinture des fibres traitées
Phytopsanitaire Et engrais	Maintien du conditionnement sous forme de granulés empêche l'agglomération des substrats.

Toutefois, suivant leurs applications, on retrouve ces molécules sous les qualificatifs de savon, détergent, humectant, dispersant, émulsifiant, moussant, bactéricide, antistatique, inhibiteur de corrosion. Le tableau I.3 ci-après regroupe les 4 grandes familles de tensioactifs que l'on peut rencontrer, leur nature chimique, leurs principales caractérisations ainsi que leurs utilisations :

Tableau I.3 : Tableau récapitulatif des différents types de tensioactifs et leurs applications [14].

Famille de tensioactifs	Principaux caractères	Utilisation
Anionique		
Savons R-COO⁻ Na⁺	-Les plus courants.	Détergent
Alkyl sulfate R-O-SO₃⁻ Na⁺	- Peu onéreux. - N'irritent pas la peau.	Agent moussant (shampooing, dentifrice), humectant et détergent (liquide vaisselle)
Alkyl benzène sulfonate linéaire (LAS)	- Bonne biodégradabilité.	Agent émulsifiant, dispersant et détergent.
		
Cationique		
Ammonium quaternaire	Charge positive qui leur permet de s'adsorber sur	- Agent antistatique et adoucissant (produits de

 <p>(alkylquat) (dialkylquat)</p>	<p>des substrats chargés négativement.</p>	<p>rinçage linge et cheveux). - Bactéricide (désinfectants chirurgicaux, antiseptiques).</p>
Zwitterionique		
 <p>alkylbétaine</p> <p>Alkylsulfobétaïne Dérivés d'acides aminés</p>	<p>- Peu agressifs pour les tissus vivants. - Compatibles avec toutes les autres classes de tensioactifs.</p>	<p>- Doucissant pour textile et cheveux. - Additif inhibiteur de corrosion.</p>
Non ionique		
<p>Alcools éthoxylés R-(O-CH₂-CH₂)_n-OH Alkylphénols éthoxylés</p>	<p>- Peu biodégradables.</p>	<p>- Détergent (6 à 10 OE). - Dispersant, humectant et émulsifiant (liquide vaisselle et linge) (n>10 OE).</p>
<p>Alkyl polyglycosides (APG)</p>	<p>- Très bas niveau de toxicité.</p>	<p>C8-C10 : agent moussant dans l'agrochimie.</p>
	<p>- Pas sensible au pH</p>	<p>C12-C16 : co-tensioactif en détergence soins corporels.</p>
<p>Alkyl glucamides</p> 	<p>- Non irritant.</p>	<p>Formulation pour shampoing et gel douche</p>
<p>Esters de glycérol Esters d'hexitols</p>	<p>- Bonne synergie avec les autres tensioactifs.</p>	<p>Agent émulsifiant dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cosmétique</p>

I.6. Bibliographie

- [1]: Mathis A., Surface active products, Ed. Bulletin de l'Union des Physiciens, 1992.
- [2]: M. Farhat Ali, Handbook of Industrial Chemistry: Organic Chemicals, Ed. The McGraw-Hill Companies, 2005.
- [3]: Guy Broze, Handbook of detergents; part A: properties, surfactants sciences series, volume 82, Marcel Dekker Edition, New York, 1999.
- [4] : Butin Pauline et coll., Savons et détergents synthétiques, Ed. Prépa Capes, 2007.
- [5] : W.M. Linfield, Anionic Surfactants, M. Dekker Eds., 1976.
- [6] : Jean-Louis SALAGER, SURFACTIFS ; types et usages, Université De Los Andes, Laboratoire de formulation, interfaces rhéologie et procédés, Mérida-Vénézuéla Version # 2, 2002.
- [7] : C. Bonnevie, Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux tensioactifs glucidiques, Chambéry, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Chambéry, Université de Savoie, thèse de doctorat, 1998.
- [8]: Douglas G. Hayes, Bio-based Surfactants and Detergents Synthesis, Properties, and Applications, Urbana, Illinois Eds, 2009.
- [9] : PAQUOT M., Nanostructures et fonctionnalités des tensioactifs naturels, Ed. Faculté universitaire des Sciences agronomiques de Gembloux, 2003.
- [10]: C. Tanford. The Hydrophobic Effect, Ed. Wiley, New-York, 1980.
- [11]: C. Larpent. Tensioactifs, Techniques de l'Ingénieur K342, 1995.
- [12] : Bognolo G., Surfactants market trends in Europe. Ed. CESIO, Paris, 2008.
- [13] : ADEME, Tensioactifs et oléagineux : Etude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen, 2001.
- [14] : H.N. Rabetafika, M. Paquot L. Janssens, A. Castiaux, Ph. Dubois, plan d'appui scientifique à une Politique de Développement Durable PADD, projet CP/45 "Développement Durable et Ressources Renouvelables", janvier 2006.

**CHAPITRE II: LE PALMIER
DATTIER ET LA DATTE.**

II.1. Introduction

L'Algérie a produit 7,1 millions de quintaux des dattes. Près de la moitié de ce chiffre est constitué de dattes communes et d'écarts de tri de la Deglet-Nour moins appréciés sur le marché [1]. Actuellement les écarts de tri constitués de dattes touchées, ratatinées et « h'chefs » sont utilisés tels quels comme aliment pour le bétail. A ceci s'ajoute un tonnage important de dattes communes qui ont une faible valeur marchande.

Afin de leur trouver un débouché plus rémunérateur, il est possible de les améliorer par des transformations afin d'obtenir des produits nouveaux facilement commercialisables, tels que: les sirops, marmelades, alcools, levures, tensioactifs, etc.

II.2. Généralités sur le palmier dattier

Le palmier dattier : *Phoenix dactylifera* L., provient du mot « Phœnix » qui signifie dattier chez les phéniciens, et *dactylifera* dérivé du terme grec «*dactulos*» signifiant doigt, allusion faite à la forme du fruit [2].



Figure II.1 : Palmier dattier [3].

Le dattier est un arbre probablement originaire du golfe persique, cultivé dans les régions chaudes et humides. C'est une espèce dioïque, monocotylédone arborescente, appartenant à une grande famille d'arbres à palmes et produit des dattes [4].

II.3. La classification botanique

La place du palmier dattier dans le règne végétal est rappelée ci-dessous [5] :

Groupe : Spadiciflores

Ordre : Palmale

Famille : Palmacées

Sous famille : Coryphoïdées

Tribu : Phoenicées

Genre : Phoenix

Espèce : Dactylifera L.

Le genre Phoenix comporte au moins douze espèces, la plus connue est le dactylifera, dont les fruits "dattes" font l'objet d'un commerce international important [6].

II.4. Ecologie

Le palmier dattier est cultivé comme arbre fruitier dans les régions chaudes arides et semi-arides. Cet arbre peut s'adapter à de nombreuses conditions grâce à sa grande variabilité [7].

Le dattier est une espèce thermophile ; il exige un climat chaud, sec et ensoleillé. C'est un arbre qui s'adapte à tous les sols. Il est sensible à l'humidité pendant la période de pollinisation et au cours de la maturation [8].

II.5. Définition de la datte

La datte, fruit du palmier dattier, est une baie, généralement de forme allongée, oblongue ou arrondie. Elle est composée d'un noyau, ayant une consistance dure, entourée de chair [6].

La partie comestible de la datte, dite chair ou pulpe, est constituée de [6] :

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

Les dimensions de la datte sont très variables, de 2 à 8 cm de longueur et d'un poids de 2 à 8 grammes selon les variétés. Leur couleur va du blanc jaunâtre au noir en passant par les couleurs ambre, rouge, brune plus ou moins foncées [2].

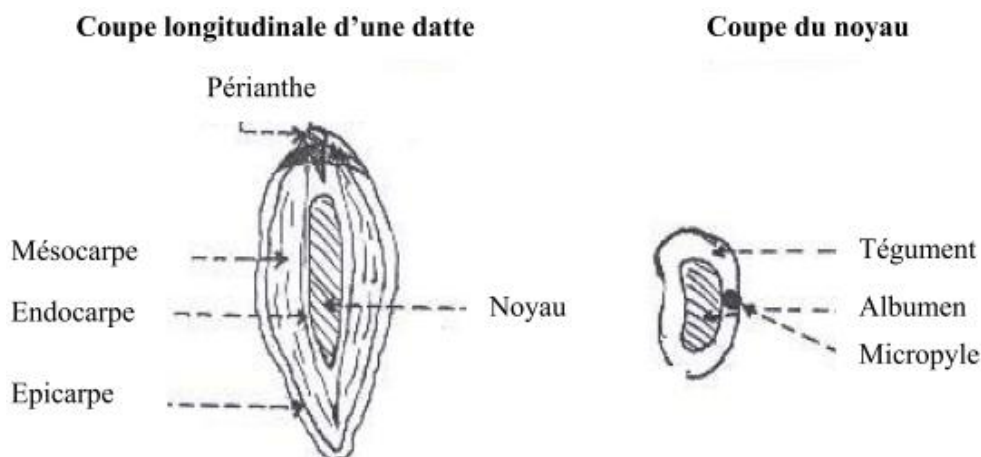


Figure II.2 : Datte et noyau du palmier dattier [9].

II.6. Formation et maturation de la datte

Les fleurs fécondées, à la nouaison, donnent un fruit qui évolue en taille, en consistance et en couleur jusqu'à la récolte [7].

Concernant ces stades de développement, de nombreux auteurs ont adapté la terminologie utilisée en Irak. Les différents stades peuvent être définis comme suit [2] :

- ✓ Hababouk : Ce stade commence juste après la fécondation et dure environ cinq semaines. A ce stade, le fruit est entièrement recouvert par le périanthe et se caractérise par une croissance lente.
- ✓ Kimiri : Il se caractérise par la couleur verte, un grossissement rapide du fruit, une augmentation de la concentration en tanins et en amidon, une légère augmentation des sucres totaux et de la matière sèche. Ce stade dure neuf à quatorze semaines.
- ✓ Khalal : Au cours de ce stade, la couleur du fruit passe du vert au jaune clair, puis vire au jaune, au rose ou rouge selon les variétés. Cette phase est marquée par une augmentation rapide de la teneur en sucres totaux, de l'acidité active, par contre la teneur en eau diminue. Elle dure trois à cinq semaines.
- ✓ Routab : La couleur jaune ou rouge du stade khalal passe au foncée ou au noir. Certaines variétés deviennent verdâtres comme le khadraoui (Irak) et la Bouskri (Maroc). Ce stade se caractérise par :
 - La perte de la turgescence du fruit suite à la diminution de la teneur en eau.
 - L'insolubilisation des tanins qui se fixent sous l'épicarpe du fruit.
 - L'augmentation de la teneur en monosaccharides.

- ✓ Tamr : C'est le stade final de la maturation de la datte. Le fruit perd beaucoup d'eau, ce qui donne un rapport sucre/eau élevé.

Le tableau II.1 présente les stades d'évolution de la datte et les appellations utilisées en Afrique du Nord et en Irak.

Tableau II.1 : Stades d'évolution de la datte [2].

Pays	Stades de développement de la datte				
	I	II	III	IV	V
Irak	Hababouk	Kimiri	Khlal	Routab	Tamr
Algérie	loulou	Khlal	Bser	Martouba	Tamr
Libye	-	Gamag	Bser	Routab	Tamr
Mauritanie	Zeï	Tefejena	Engueï	Blah	Tamr

II.7. Les variétés de dattes

Les variétés de dattes sont très nombreuses, seulement quelques unes ont une importance commerciale (tableau II.2). Elles se différencient par la saveur, la consistance, la forme, la couleur, le poids et les dimensions [9].

En Algérie, il existe plus de 940 cultivars de dattes [10], les principales variétés cultivées sont:

- ✓ Deglet Nour : Variété commerciale par excellence. C'est une datte demi-molle, considérée comme étant la meilleure variété de datte du fait de son aspect, son onctuosité et sa saveur. A maturité la datte est d'une couleur brune ambrée avec un épicarpe lisse légèrement plissé et brillant, le mésocarpe présente une texture fine légèrement fibreuse [11].
- ✓ Les variétés communes : Ces variétés sont de moindre importance économique par rapport à Deglet-Nour. Les variétés les plus répandues sont : Ghars, Degla-Beïda et Mech-Degla. Selon Belguedj [9], une grande proportion des variétés communes est de consistance molle.

Tableau II.2 : Les cultivars dominants dans les principaux pays producteurs de dattes de l'ancien Monde [12].

Pays	Cultivars	Pays	Cultivars
Algérie	Degla-Beïda, Mech-Degla, Deglet-Nour.	Libye	Bikraari, Khadraï, Tafert.
Arabie - Saoudite	Rouziez, Koulass, Kounneizi.	Maroc	Jihel, Bou feggous, Mehjoul.
Egypte	Hayani, Saïdi ou Siwi, Samani.	Mauritanie	Ahmar, Tinterguel, Tidiguert, Sekani, Amsersi.
Irak	Zahidi, Sayir, Hallaoui, Deri, Hadraoui, Hestaoui, Tsiptab, Barhi.	Pakistan	Jawan Sor, Berni, Karoch, Siah, Karba, Kalud, Rabai, Dandari, Mazawali, Sabzo, Abdandan, Alini, Zard, Muzawijat, Kluskeech, Mekrani, Begum, Jangi, Zardan,ou Zard Irani.
Iran	Savir, Mouzâfti, Kabkab, Chahani, Mordasang.		
Tunisie	Deglet-Nour, Allig ou Fitmi.	Tchad	Martchiano, Zalao, Mektouli, Koudidou.

II.8. Classification des dattes

D'après Espiard [6], selon la consistance des dattes, elles sont réparties en trois catégories :

- Dattes molles : comme ; Ahmar (Mauritanie), Kashram et Miskani (Egypte, Arabie-Saoudite).
- Dattes demi-molles : comme ; Deglet-Nour (Tunisie, Algérie), Mehjoul (Mauritanie), Sifri et Zahidi (Arabie-Saoudite).
- Dattes sèches : de consistance dure, comme ; Degla-Beïda et Mech-Degla (Tunisie et Algérie), Amersi (Mauritanie).

II.9. Production de dattes

II.9.1. En Algérie

La production réalisée dans la campagne agricole est passé de 4,18 millions de quintaux en 2000/2001[13], à 7,1 millions de quintaux en 2009/2010 [1] (tableau II.3).

Tableau II.3 : Production des dattes en Algérie de la campagne agricole (2000/2001), en quintaux [13].

Wilayas	Deglet-Nour	Ghars et analogues (Dattes molles)	Degla-Beïda et analogues (Dattes sèches)	Total
Adrar	0	0	572 000	572 000
Laghouat	350	1990	2070	4 410
Batna	210	1430	4870	6510
Biskra	769 620	134 760	292 280	1 196 660
Bechar	0	0	94 890	94 890
Tamanrasset	0	0	47 930	47 930
Tebessa	4620	4000	1740	10 360
Djelfa	250	100	50	400
M'sila	0	0	2500	2500
Ourgla	434 110	207 760	66740	708 610
El-Bayadh	0	8750	0	8750
Illizi	90	620	8000	8710
Tindouf	0	500	0	500
El-Oued	895 450	234 920	105 820	1 236 190
Khenchela	1610	4880	1480	7970
Naama	0	1690	190	1880
Ghardaïa	106 000	38 600	131 400	276 000
Total	2 212 310	640 000	1 331 960	4 184 270

D'après le tableau II.3, près de 58,14 % de la production nationale de dattes est réalisée par les deux wilayas, El-Oued (29,54 %) et Biskra (28,6 %). La variété Deglet-Nour, occupe la première place et représente 52,87 % de la production totale des dattes.

II.9.2. Dans le monde

Les principaux pays producteurs de dattes sont : l’Egypte, l’Irak, l’Iran, l’Arabie-Saoudite, l’Emirats Arabes Unis, le Pakistan, l’Algérie et le Soudan (tableau II.4). La production mondiale de dattes réalisée en 2004 est de 6,7 millions de tonnes [11].

Tableau II.4 : Production de dattes par pays, en 2004 [11].

Pays	Production, en tonnes
Egypte	1 100 000
Irak	910 000
Iran	880 000
Arabie-Saoudite	830 000
Emirats Arabes Unis	760 000
Pakistan	650 000
Algérie	450 000
Soudan	330 000
Oman	238 611
Libye	140 000
Tunisie	110 000
Maroc	54 000
Yémen	33 000
Mauritanie	24 000
Tchad	18 000
U.S.A	18 000
Bahreïn	17 000
Qatar	16 500

Du point de vue quantitatif, la production algérienne représente 7 % de la production mondiale en 2004, mais du point de vue qualitatif, elle occupe le premier rang grâce à la variété Deglet-Nour, la plus appréciée mondialement.

II.10. Composition biochimique de la partie comestible "Pulpe " de la datte

II.10.1. L'eau

La teneur en eau est en fonction des variétés, du stade de maturation et du climat. Elle varie entre 8 et 30 % du poids de la chair fraîche avec une moyenne d'environ 19 % [11].

Tableau II.5 : Teneur en eau de quelques variétés de dattes de la région Fliache (Biskra), en % [11].

Variétés	Consistance	Teneur en eau
Deglet-Nour	Demi-molle	22,60
Mech-Degla	Sèche	13,70
Ghars	Molle	25,40

II.10.2. Les sucres

Les sucres sont les constituants majeurs de la datte. L'analyse des sucres de la datte a révélée essentiellement la présence de trois types de sucres : le saccharose, le glucose et le fructose [14].

Ceci n'exclut pas la présence d'autres sucres en faible proportion tels que : le galactose, la xylose et le sorbitol. La teneur en sucres totaux est très variable, elle dépend de la variété et du climat. Elle varie entre 60 et 80 % du poids de la pulpe fraîche [15].

Le tableau II.6 montre la teneur en sucres dans les dattes, signalons une grande variabilité des teneurs pour le saccharose et les sucres réducteurs. La teneur en saccharose varie entre 0.8 et 52,4 %, celle des sucres réducteurs est de 20 à 94 % de matière sèche.

Tableau II.6 : Teneur en sucres de quelques variétés de dattes algériennes de la région des Zibans, en % de matière sèche [14].

Variétés	Consistance	Sucres totaux	Saccharose	Sucres réducteurs
Ghars	Molle	87,42	5,00	82,12
Tantboucht		79,80	0,90	78,80
Deglet-Ziane		84,00	2,45	81,45
Ltima	Demi-molle	78,51	4,29	73,40
Safraia		79,00	1,31	77,61
El-Ghazi		94,90	0,80	94,00

Mech-Degla		75,10	52,40	20,00
Kenta	Sèche	72,30	40,55	36,80
Horra		82,46	50,00	29,86

II.10.3. Les acides aminés

Les dattes sont caractérisées par une faible teneur en protéines (tableau I.7). Elle varie entre 0,38 et 2,5 % du poids sec. Malgré cette faible teneur, les protéines de la datte sont équilibrées qualitativement [16].

Tableau II.7 : Composition moyenne en acides aminés de la datte sèche [17].

Acides aminés	Teneur de la pulpe, en mg/100 g
Isoleucine	64
Leucine	103
Lysine	72
Méthionine	25
Cystine	51
Phénylalanine	70
Tyrosine	26
Thréonine	69
Tryptophane	66
Valine	88
Arginine	68
Histidine	36
Alanine	130
Acide aspartique	174
Acide glutamique	258
Glycocolle	130
Proline	144
Sérine	88

II.10.4. Les acides gras

La datte renferme une faible quantité de lipides. Leur taux varie entre 0,43 et 1,9 % du poids frais [18]. Cette teneur est fonction de la variété et du stade de maturation. Selon Yahiaoui [16], la teneur en lipides passe de 1,25 % au stade

Hababouk à 6,33 % au stade Kimiri (tableau I.8). Cette teneur diminue progressivement au stade Routab pour atteindre une valeur de 1.97 % de la matière sèche au stade Tamar.

Tableau II.8 : Composition en acides gras de la datte Deglet-Nour, en % de matière grasse [16].

Acides gras	Teneur en % de matière grasse
Acide linoléique	12,30
Acide linoléique	11,47
Acide oléique	10,74
Acide stéarique	10,47
Acide palmitique	7,89
Acide myristique	8,66

II.10.5. Les éléments minéraux

L'étude de 58 variétés de dattes cultivées dans la région des Zibans faite par Acourene et coll. [14], montre que le taux de cendres est compris entre 1,10 et 3,69 % du poids sec. La datte est l'un des fruits les plus riches en éléments minéraux essentiellement le potassium, le magnésium, le phosphore et le calcium.

Le tableau ci-dessous, donne la teneur en éléments minéraux de quelques variétés de dattes molles algériennes.

Tableau II.9 : Composition minérale de quelques variétés de dattes molles algériennes, en mg/100 g de la partie comestible [15].

Eléments minéraux	Variétés		
	Ghars	Tanslit	Litm
Potassium (K)	664	435	452
Chlore (Cl)	256	176	157
Calcium (Ca)	80,50	60,10	61,20
Magnésium (Mg)	17,38	20,61	20,20
Fer (Fe)	2,03	0,83	1,30
Sodium (Na)	2,03	0,83	1,30
Cuivre (Cu)	1,92	0,99	1,10
Manganèse (Mn)	2,10	1,20	1,50

II.10.6. Les vitamines

En général, la datte ne constitue pas une source importante de vitamines. La fraction vitaminique de la datte se caractérise par des teneurs appréciables de vitamines du groupe B (tableau II.10). Ce sont des précurseurs immédiats des coenzymes indispensables à presque toutes les cellules vivantes et jouent un rôle primordial [19].

Tableau II.10 : Composition vitaminique moyenne de la datte sèche [17].

Vitamines	Teneur moyenne pour 100 g
Vitamine C	2,00 mg
Thiamine (B₁)	0,06 mg
Riboflavine (B₂)	0,10 mg
Niacine (B₃)	1,70 mg
Acide pantothénique (B₅)	0,80 mg
Vitamine (B₆)	0,15 mg
Folates (B₉)	28,00 µg

II.10.7. Les fibres

La datte est riche en fibres, elle en apporte 8,1 à 12,7 % du poids sec [20]. Selon Benchabane [21], les constituants pariétaux de la datte sont : la pectine, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

Du fait de leur pouvoir hydrophile, les fibres facilitent le transit intestinal et exercent un rôle préventif des cancers colorectaux, des appendicites, de la diverticulose, des varices et des hémorroïdes. Elles ont également un effet hypocholestérolémiant [22].

II.10.8. Les composés phénoliques

La datte renferme des substrats dits composés phénoliques [23] dont les teneurs varient entre 2 et 8 mg/100 g (Tableau II.11).

Tableau II.11 : Teneur en composés phénoliques de quelques variétés de dattes Algériennes [23].

Variétés	Teneur en mg / 100 g du poids frais
Tazizaout	2,49
Ougherouss	2,84
Akerbouche	3,55
Tazarzait	3,91
Tafiziouine	4,59
Deglet -Nour	6,73
Tantbouchte	8,36

L'analyse qualitative des composés phénoliques de la datte a révélée la présence des flavones, des flavanones et des flavonols [23].

Selon Henk et col. [24], les polyphénols jouent un rôle important dans le corps : ils ont des effets anti-inflammatoires, antioxydants, abaissent la tension artérielle et renforcent le système immunitaire.

II.11. Bibliographie

- [1] : K. Sebai, La production de dattes , Ed. Algérie 360 (<http://www.algerie360.com>: site d'information et d'actualité sur l'Algérie), 2010.
- [2] : M. Djerbi. Précis de phoeniciculture, Ed. FAO, p. 192, 1994.
- [3] : N.BOUGUEDOURA, Rapport de synthèse de l'atelier Fusariose du Palmier dattier, Ed. Unité de recherche sur les zones arides, 2008.
- [4] : M. Mazoyer. Larousse agricole « le monde agricole au XXI^{ème} siècle». Ed. Mathilde Majorel, p 224, 2002.
- [5]: M. Feldman. Evolution of plants. Ed. Longman, London, p. 120-128, 1976.
- [6] : E. Espiard. Introduction à la transformation industrielle des fruits. Ed. Tech et Doc- Lavoisier, p. 360, 2002.
- [7] : P. Gilles. Cultiver le palmier dattier .Ed. CIRAS, p. 110, 2000.
- [8] : G. Toutain. Eléments d'agronomie saharienne «de la recherche au développement ». Ed. JOUVE, Paris, p. 276, 1979.

- [9] : M. Buelguedj. Caractéristiques des cultivars de dattes dans les palmeraies du Sud - Est Algérien, N° 11, Ed. INRAA. El-Harrach, Alger, p. 289, 2001.
- [10] : S. Hanachi., D.Khitri., A. Benkhalifa, R.A. Brac de Perrière. Inventaire variétal de la palmeraie algérienne. p. 225, 1998.
- [11] : Y. Noui. Caractérisation physico-chimique comparative des deux tissus constitutifs de la pulpe de datte Mech-Degla. Thèse de Magister, Département de génie alimentaire, Université de Boumerdès, p.62, 2007.
- [12] : P. Munier. Le palmier dattier. Ed. Maisonneuve, Paris, p. 221, 1973.
- [13] : Anonyme, Statistiques agricoles : Superficies et productions. Ministère de l'agriculture et du développement rural, Série A, p. 5-6, 2002.
- [14] : S. Acourene, M. Buelguedj, M. Tama, B. Taleb. Caractérisation, évaluation de la qualité de la datte et identification des cultivars rares de palmier dattier de la région des Zibans. Recherche Agronomique, N° 8. Ed. INRAA, p. 19-39, 2001.
- [15] : O. Siboukeur. Qualité nutritionnelle, hygiénique et organoleptique du jus de dattes. Thèse Magister, INA. El-Harrach, Alger, p. 106, 1997.
- [16] : K. Yahiaoui. Caractérisation physico-chimique et l'évolution du brunissement de la datte Deglet-Nour au cours de la maturation. Thèse de Magister, INA. El-Harrach, Alger, p. 103, 1998.
- [17] : J.C. Favier., R.J. Ireland., C. Laussucq, M. Feinberg. Répertoire général des aliments. Table de composition des fruits exotiques, fruits de cueillette d'Afrique. Tome III, Ed. ORSTOM Edition, Lavoisier, INRA Editons, p. 27-28, 1993.
- [18] : A. Djouab. Essai de formulation d'une margarine allégée à base d'un extrait de dates Mech-Degla. Thèse de Magister, spécialité génie alimentaire, Université de Boumerdès, p. 102, 2007.
- [19]: M. Vilkas, Vitamines. Ed. Hermann, p. 158, 1993.
- [20]: W. Al-Shahib, R. J. Marshall. The fruit of the date palm: its possible use as the best food for the future, Ed. International Journal of Food Sciences and Nutrition, p.247-259, p.2003.
- [21]: A. Benchabane. Rapport de synthèse de l'atelier "Technologie et qualité de la datte", série A, N° 28. Séminaires méditerranéens. Ed. IAM, Zaragoza, Spain, p. 205-210, 1996.
- [22] : B. Jaccot, B. Campillo. Nutrition humaine. Ed. MASSON, Paris, p. 311, 2003.

[23] : A. Mansouri, G. Embarek, E. Kokkalou, , P. Kefalas, , Phenolic profile and antioxidant activity of the Algerian ripe date palm fruit (*Phoenix dactylifera*), Food chemistry, p. 411-426, 2005.

[24] : J. Henk, E. Zwir, L. Rik. Caroténoïdes et flavonoïdes contre le stress oxydatif, Arômes Ingrédients Additives, N° 44, p. 42-45, 2003.

**CHAPITRE III : TECHNOLOGIE DE
LA DATTE.**

III.1. Introduction

La technologie de la datte recouvre toutes les opérations qui, de la récolte à la consommation, ont pour objet de préserver toutes les qualités des fruits et de transformer ceux qui ne sont pas consommés, ou consommables en l'état, en divers produits, bruts ou finis, destinés à la consommation humaine ou animale et à l'industrie. Ces derniers qui représentent une faible valeur marchande, peuvent être utilisés en raison de leur forte teneur en sucre pour la production des tensioactifs à base de sucre.

III.2. Analyse des sucres de dattes

La démarche consiste d'abord à, mieux connaître cette matière première, inutilisée mais quelquefois abondante, et donc à l'analyser. Seule l'analyse permettra de déceler les qualités éventuelles de ces dattes et, dans le cas qui nous intéresse, leur richesse en sucre, et d'envisager ensuite leur valorisation.

On veut alors connaître à quelle classe de dattes appartient l'espèce étudiée, à exploiter, cette classification est basée sur les teneurs en sucres réducteurs et non réducteurs [1].

On distingue, généralement quatre classes de dattes :

Classe 1

Saccharose = 40 à 65%

Glucose + fructose = 20 à 40%

✓ **Classe 2**

Saccharose = 10 à 35%

Glucose + fructose = 40 à 75%

✓ **Classe 3**

Saccharose = 0 à 10%

Glucose + fructose = 65 à 90%

✓ **Classe 4**

Saccharose = 0%

Glucose + fructose = 35 à 75%

La teneur en sucres (totaux, réducteur, et non réducteur) peut être déterminée par chromatographie liquide haute performance (HPLC) (annexe N°01) [2].

III.3. Transformation des Dattes

Après classification, on peut envisager la valorisation de nos dattes selon le cheminement illustré par la figure III.1.

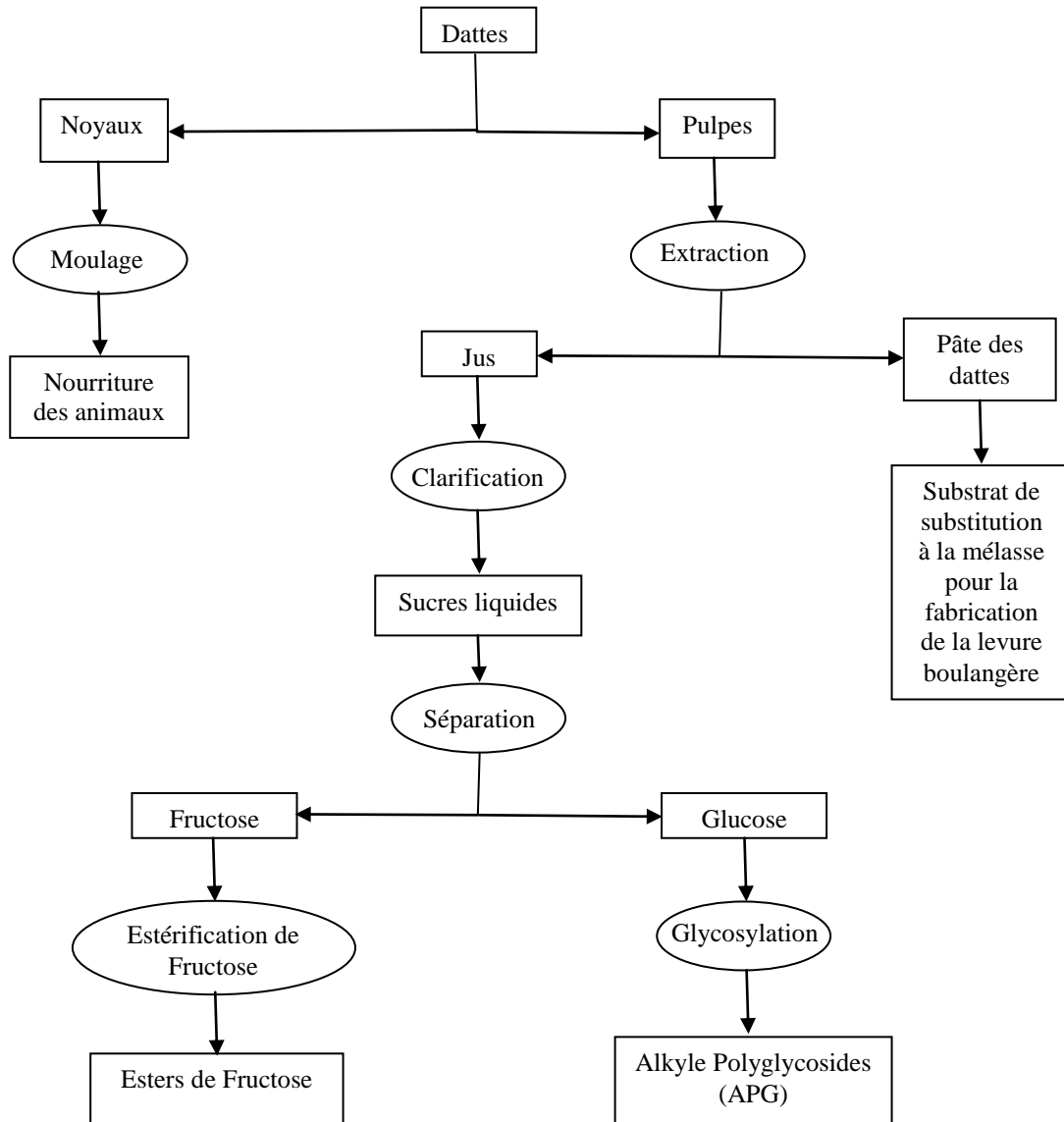


Figure III.1. Opérations de transformation des dattes.

III.3.1. Extraction de jus de dattes

Les dattes sont soigneusement lavées et dénoyautées. Ensuite, elles sont découpées en fines lamelles de 0.5 à 1cm d'épaisseur (ou bien broyées), et mélangées aux quantités égales d'eau. Puis le mélange est porté à 60°C pendant 20 minutes. Enfin, le jus est extrait à travers un tissu de mousseline, et la pulpe restante mélangée avec de l'eau et re-extraite une deuxième fois [3].

III.3.2. Clarification de jus de dattes

Plusieurs raisons expliquent la nécessité d'une clarification du jus avant concentration puis cristallisation. Le jus est d'un aspect grisâtre et opalescent, Il contient des particules en suspension généralement de polysaccharides (pectine, cellulose, hémicellulose, lignine, amidon), des matières protéiques coagulées, des impuretés minérales et organiques. Le but de la clarification est donc d'enlever les matières en suspension, et le plus possible des impuretés minérales et organiques dissous et aussi les colloïdes [4].

La plupart des procédures industrielles de clarification de jus passent par une étape l'épuration par chaulage, dans ce procédé, on profite des propriétés de la chaux pour extraire par décantation et filtration les impuretés dissoutes ou en suspension dans le jus. Dans son principe général, l'ion calcium de chaux assure la dissociation de certains acides organiques en formant avec leurs anions des sels de calcium (CaX_2) dont certains sont insolubles et précipitent. Les acides qui précipitent le mieux au chaulage sont les acides oxaliques, oxycitriques, citriques, tartriques et phosphoriques. L'ion calcium induit également des réactions de coagulation des protéines, des saponines responsables du moussage, et de matières colorantes du jus de diffusion. Le jus épuré n'a plus la coloration brun-noir et ne mousse plus. [5]

Pour augmenter le rendement de cristallisation de sucre à partir d'un jus sucré, il est nécessaire d'éliminer les ions monovalents avant cristallisation. Cette élimination est effectuée par l'utilisation de nano-filtration qui conduit à un perméat qui contient une partie substantielle des ions monovalents, et à un rétentat appauvri en ions monovalents, la cristallisation étant effectué sur le rétentat [6].

De plus, grâce à la mise en œuvre de l'opération de filtration tangentielle, il est possible d'éliminer les matières colloïdales présentes dans le jus sucré clarifié et, dans la mesure où de telles matières sont des précurseurs de colorants se développant au cours de la cristallisation, d'obtenir ainsi en fin de procédé un sucre cristallisé de plus faible coloration [6].

En faisant appel aussi, aux techniques de microfiltration tangentielle, d'ultrafiltration tangentielle ou de nano-filtration tangentielle, il est possible de réduire de manière substantielle la turbidité du jus clarifié [6].

III.3.3. Séparation glucose / fructose

La séparation des sucres est souvent une tâche relativement difficile. La chromatographie préparatoire est la méthode ancienne la plus utilisée pour des séparations commerciales de sucre. De telles séparations sont des processus impliquant généralement des installations coûteuses, et permettent d'avoir de bas rendements du produit désiré [7].

Aujourd'hui, d'autres procédés alternatifs sont proposés pour accomplir la séparation des sucres, telle que l'adsorption à contre courant, et l'osmose inverse. Ces processus sont basés sur l'affinité chimique des sucres en utilisant des membranes d'échange ionique ou bien des membranes liquides. Le processus de membrane liquide est une technologie qui combine l'extraction par solvants et les processus dépolluants. Le mécanisme de transport dans une membrane liquide est habituellement basé sur une diffusion simple [8].

Parmi les différentes configurations de membrane liquide, la plus attractive pour les applications industrielles est la membrane liquide soutenue (SLM), une membrane microporeuse polymérique dont les pores sont imprégnés du solvant organique non-miscible avec l'eau contenant un porteur. En plus des avantages habituels des processus membranaires, tels qu'une faible demande énergétique, de faibles frais d'exploitation, et l'opération en continue, les processus de membrane liquide sont fortement sélectifs, en raison de la spécificité du complexe de substrat porteur. Le porteur est un catalyseur de transport, ainsi il est possible d'employer des solvants coûteux [9].

Durant ces dernières années un certain nombre d'études ont cherché à évaluer les interactions des saccharides avec des cations, des anions, des borates et des acides boroniques (4-[8-(2-nitrophenoxy) octyloxycarbonyl] benzenboronic acid) [10].

Le but de la plupart de ces études était de développer et caractériser de nouveaux porteurs, ainsi que pour étudier le transport de saccharides par les membranes liquides. Les acides boroniques peuvent faciliter le transport de sucre dans les membranes liquides, aussi ils ont montré une sélectivité pour le fructose par rapport aux autres monosaccharides [11].

Parmi ces études, nous présentons ci-après les résultats d'un travail [12] effectué dans le but d'évaluer l'efficacité de deux membranes liquides ; une membrane liquide soutenue par fibres creuses (HFSLM), et une membrane liquide soutenue par cotons fixés (FSSLM), appliquée aux séparations des mélanges glucose/fructose.

Les résultats de la séparation d'un mélange équimolaire en glucose et fructose à travers une membrane (FSSLM), en utilisant l'acide boronique comme porteur sont présentées dans le tableau III.2.

Tableau III.1 : les résultats obtenus à partir d'une membrane (FSSLM) en utilisant l'acide boronique comme porteur [12].

N°	Membrane AB (mM)	Concentration d'alimentation *	Flux glucose ($10^8 \text{ mol/m}^2\text{s}$)	Flux fructose ($10^8 \text{ mol/m}^2\text{s}$)	Sélectivité Flux G/ Flux F
1	50	100	15	9,46	0,63
2	50	300	19,6	15,6	0,79
3	250	100	3,7	51,4	14
4	250	300	6,6	55,3	8,3

(*) : Concentration équimolaire de glucose et fructose dans 0,1M de phosphate de sodium, à pH=7,4. AB : acide boronique

A de faibles concentrations en acide boronique, le FSSLM ne montre aucune sélectivité pour le fructose. Cependant, quand la concentration de porteur augmente, il y a une augmentation de flux de fructose et de sélectivité, ces résultats sont aussi remarqués par d'autres auteurs comme, Reusch et Cussler [13]. La sélectivité du fructose est due à la haute affinité de l'acide boronique pour le fructose par rapport au glucose. Le flux de fructose est aussi augmenté avec la concentration d'alimentation, ce qui renforce l'idée que le phénomène de transport est gouverné par la diffusion sans l'intervention de la cinétique de réaction. Ainsi, le flux dépend du gradient de potentiel chimique d'un soluté entre phases, et il augmente avec l'augmentation de ce gradient [12].

Les résultats de la même séparation en utilisant le HFSLM contenant l'acide boronique comme porteur sont donnés dans le tableau III.3.

Tableau III.2 : les résultats obtenus à partir d'une membrane HFSLM en utilisant l'acide boronique comme porteur [12].

N°	Membrane AB (mM)	Concentration d'alimentation *	Flux glucose ($10^8 \text{ mol/m}^2\text{s}$)	Flux fructose ($10^8 \text{ mol/m}^2\text{s}$)	Sélectivité Flux G/ Flux F
1	50	100	0,14	2,4	16,9
2	50	300	0,72	9,6	13,4
3	150	100	1,1	9,4	8,5
4	150	300	1,7	26,4	15,8

5	250	100	1,2	22,8	19,8
6	250	300	2,7	29,1	10,6
7	250	500	3,1	42	13,6

(*) : Concentration équimolaire de glucose et fructose dans 0,1M de phosphate de sodium, à pH=7,4.

Les auteurs ont constaté que les flux sont plus grands à travers le FSSLM que le HFSLM, par contre une sélectivité plus importante est enregistrée pour la membrane HFSLM. Les auteurs attribuent cela à l'augmentation de la stabilisation de la membrane HFSLM. Dans le système de fibres creuses, la perturbation provoquée sur la surface de la membrane par l'écoulement est plus faible que celle dans la cellule de cotons fixés, préservant la stabilité de membrane durant l'expérience. Les auteurs considèrent que dans le cas du système HFSLM, les conditions d'écoulement sont limitées au régime laminaire (l'alimentation a été pompée à travers des fibres lumens) et que le système FSSLM est bien agité, donc une résistance de transfert de matière plus élevée dans le cas du système HFSLM est prévue, conduisant à abaisser les flux [12].

La comparaison des deux systèmes dont le but de séparer un mélange fructose/glucose montre que la membrane HFSLM en utilisant l'acide boronique comme porteur, est un bon choix à réaliser [12].

III.3.4. Valorisation des sucres

III.3.4.1. Glucose

La valorisation de glucose dans le domaine des tensioactifs sera détaillée dans le chapitre quatre.

III.3.4.2. fructose

L'industrie des tensioactifs est à la recherche de nouvelles molécules possédant des caractéristiques fonctionnelles bien précises et répondant aux exigences de plus en plus strictes en termes de qualité environnementale. Les esters de sucres sont arrivés dans ce contexte, apportant de nouvelles solutions aux industriels du secteur des tensioactifs. Les esters de sucres présentent des atouts majeurs qui en feront sans doute une famille de tensioactifs très prisée dans un futur proche. Tout d'abord, ils sont très biodégradables et ne présentent ni toxicité, ni caractère irritant. Mais leur avantage principal est sans doute la diversité de structure [14].

Les premiers esters de sucres commercialisés sont les esters de saccharose. Tout d'abord autorisés en 1959 au Japon, ces composés ont ensuite été agréés par la *Food and Drug Administration* (USA) en 1983 [15]. La synthèse des esters de sucres est réalisée par voie chimique, entraînant la production d'une quantité non négligeable de produits secondaires. Ces derniers doivent être éliminés, ce qui implique des coûts de purification relativement importants. Ce problème peut être contourné en optant pour une voie de synthèse beaucoup plus spécifique : la biocatalyse. L'utilisation de lipases permet d'envisager le greffage d'un acide gras sur un sucre grâce à une liaison ester. [16]

III.3.4.2.1. Voies de synthèse des esters de fructose

III.3.4.2.1.1. Synthèse chimique

D'un point de vue général, la réaction envisagée est une estérification, ou une transestérification réalisée à haute température en présence d'un catalyseur alcalin [17].

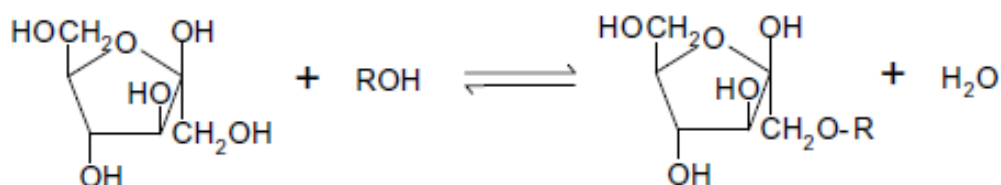


Figure III.2. La réaction d'estérification du fructose [17].

Ce type de synthèse ne permet de contrôler ni le site de réaction, ni le nombre de groupements hydroxyles qui seront estérifiés [18]. Toutefois, un choix judicieux du catalyseur alcalin et des conditions de réaction permet d'orienter la réaction : Liu et al. [19] ont employé un mélange d'oléate de sodium et d'oléate de lithium leur permettant d'obtenir un produit constitué de 33 % de mono-esters et de 36 % de di-esters. Le tableau III.4 reprend deux exemples de synthèses chimiques.

Tableau III.3. Exemples d'esters de fructose produits par voie chimique. [20]

Sucre	Ester réactif	Solvant	Catalyseur
Fructose	Octanoate de méthyle	Pyridine	Triméthylamine
	Oléate de méthyle	Pyridine	Triméthylamine

Trois systèmes se partagent l'essentiel de la production des esters de sucres [21] :

- la transestérification à partir d'esters méthyliques d'acides gras et de sucres, catalysée par une base dans un milieu anhydre ;

- l’émulsion transparente qui consiste à réaliser une transestérification par une base à partir d’esters méthyliques d’acides gras et d’un sucre dans une microémulsion sous vide (afin d’évacuer le méthanol formé au cours de la réaction) ;
- l’utilisation de chlorures d’acide comme donneurs d’acyle dans les solvants anhydres.

III.3.4.2.1.2. Synthèse enzymatique

L’utilisation d’enzymes pour catalyser les réactions de synthèse permet de cibler le site de réaction et aussi d’opérer dans des conditions plus douces, limitant ainsi les réactions secondaires comme la caramélisation. Les seuls contaminants présents suite à la synthèse enzymatique sont le sucre et l’acide gras résiduels [22]. Le tableau III.5 reprend quelques exemples de synthèses enzymatiques.

Tableau III.4. Exemples d’esters de fructose produits par voie enzymatique [23].

Sucre	Acide	Enzyme	Solvant	Temps de réaction	Rendement
Fructose	Oléique	Novozym 435	2-méthyl-2-butanol	24h	58%
	Stéarique	SP 382	Tert-butanol	48h	24%
	Palmitique	Lipase	Hexane	24h	70%
	Myristique	CAL-B-EP 100	Tert-butylméthyléther	24h	75%

Le principe de la synthèse enzymatique est d’utiliser une enzyme hydrolytique (le plus souvent une lipase, nom abrégé d’une triacylglycérol acylhydrolase) dans un milieu non aqueux. Dans ces conditions, l’activité de la lipase est inversée, passant de l’hydrolyse à l’estérification [24]. La biocatalyse permet d’envisager la production sélective de structures complexes et originales.

L’optimisation d’une réaction biocatalysée doit tenir compte de nombreux paramètres [25] :

- ✓ L’activité de l’eau : une teneur minimale en eau est nécessaire afin de maintenir l’enzyme dans sa conformation active. Cette teneur varie en fonction du type de lipase.
- ✓ La nature du solvant organique : trois aspects sont à prendre en compte, à savoir le rendement réactionnel, la rentabilité et le respect de la législation concernant l’utilisation des solvants dans le domaine alimentaire. De plus, le solvant doit pouvoir solubiliser les substrats. Le volume de solvant doit également être optimisé afin de ne pas diminuer le contact des réactifs avec l’enzyme.

- ✓ La nature du donneur acyle.
- ✓ La quantité de lipase, la forme de l'enzyme (immobilisation).
- ✓ Les conditions de réactions : température, pH, temps de réaction et rapport molaire entre les substrats.

III.3.5. Exploitation de moûts des dattes

En Algérie, il existe deux lévureries, l'une située à l'est (Guelma) et l'autre au centre du pays (Alger). Ces deux unités utilisent plus de 20000 tonnes de mélasse par an pour la fabrication de la levure boulangère. La mélasse utilisée est importée à raison de 100 dollars la tonne [26].

Les inconvénients majeurs de l'utilisation de la mélasse de betterave ou de canne sont d'une part, la variation de la qualité des mélasses qui peuvent éventuellement contenir des inhibiteurs de fermentation provenant des biocides utilisés pendant la culture de betteraves ou de canne ou des procédés d'extraction des sucres [27]. D'autre part, durant ces dernières années, les unités importatrices de mélasse ont constaté une baisse de la teneur en sucre de ces mélasses et ceci est lié à l'amélioration du processus d'extraction des sucres utilisé par les sucreries [28].

Pour toutes ces raisons, d'après S. Acourène et coll. [28] l'utilisation de la datte comme moyen de substitution à la mélasse est justifié, car non seulement elle est produite localement en grande quantité et à bon marché mais aussi, elle permet d'économiser des devises au pays.

S. Acourène et coll. dans leur travail, ont exploité les dattes dès le départ pour aboutir à la mélasse. En revanche, nous proposons d'utiliser le moût des dattes au lieu des dattes entières en procédant à une autre extraction, et ceci parce que d'une part, les résultats d'analyses de jus de dattes obtenus par S. Acourène et coll. montrent que ce dernier renferme une quantité en sucres nettement supérieure aux besoins, et d'autre part, la mélasse importée n'est qu'un moût résultant de l'extraction des sucres à partir des cannes de sucres ou bien de betterave.

III.3.5.1. Composition biochimique des jus de dattes (rebuts de Deglet-Nour, Tinissine et Tantboucht) et mélasse [28]

Tout processus de fermentation est lié à la qualité du milieu de culture utilisé. Par conséquent, la détermination de la composition biochimique des jus de dattes et de la mélasse est nécessaire. Les résultats obtenus montrent que les jus issus de dattes (Tantboucht et

Tinissine) présentent une teneur en sucres totaux élevée (21,2 - 22,9 % de M.F) comparable à celle de la mélasse diluée à 50 % soit 23,6 % de M.F (Tableau III.6.).

Par ailleurs, les trois moûts de dattes ainsi que la mélasse sont pauvres en protéines et en phosphore. D'autre part, Al-Obaidi et Reed [28] ont estimé les besoins en éléments nutritifs de la levure *Saccharomycès cervisiae* par litre de milieu de fermentation (Tableau III.7.)

Les résultats obtenus montrent que les moûts à base de dattes et la mélasse renferment des quantités en sucres, potassium et calcium nettement supérieures aux besoins. En outre, l'étude comparative entre les moûts de dattes et la mélasse montre que les jus à base de dattes renferment des sucres fermentescibles (glucose et fructose) directement assimilables par la levure. Par contre, la mélasse renferme du saccharose qui doit être hydrolysé par la levure avant son utilisation.

Tableau III.5. Composition chimique des jus de dattes et de mélasse [28].

Constituants	Jus de rebuts Deglet-Nour	Jus de Tantboucht	Jus de Tinissine	Mélasse diluée au 1/2
Teneur en eau en %	74,0	70,00	70,15	65,00
PH	4,6	4,85	5,9	6,7
Solides solubles totaux	21,0	22,5	23,5	30,0
Sucres réducteurs en % de M.F	9,13	21,20	22,90	1,00
Saccharose en % de M.F	12,80	0	0	20,94
Sucres totaux en % de M.F	22,61	21,20	22,90	22,00
Cellulose en % de M.F	1,93	0,90	0,96	3,50
Pectines en % de M.F	1,12	0,82	0,74	0,50
Protéines en de % M.F	0,24	1,05	0,80	1,00
Cendres en % de M.F	1,19	1,49	1,34	4,00
Sodium en mg/100 ml de M.F	295	225	230	1300
Potassium en mg/100 ml de M.F	260	520	480	1750
Calcium en mg/100 ml de M.F	280	230	210	75
Mg en mg/100 ml de M.F	45	70	65	5
Phosphore en mg/100 ml de M.F	14,25	37,00	33,00	30,00
Zinc en mg/100 ml de M.F	0,25	0,50	0,20	0,24
Cuivre en mg/100 ml de M.F	0,07	0,25	0,12	0,09
Fer en mg/100 ml de M.F	2,69	5,86	2,2	0,095
Mn en mg/100 ml de M.F	0,07	0,14	0,08	0,03

Tableau III.6. Besoins en éléments nutritifs de *Saccharomycès cervisiae* [28].

Éléments nutritifs	Besoins par litre de milieu de fermentation
Sucres	20 g
Protéines	25 g
Phosphore	2,20 – 3,60 g
Cuivre	0,02 mg
Fer	1 mg
Zinc	0,40 mg
Manganèse	0,70 mg
Magnésium	450 mg
Potassium	2400 mg
Calcium	1500 mg

Par ailleurs, la teneur en magnésium enregistrée avec le moût de dattes couvre largement les besoins de la levure soit 450 à 700 mg/l par rapport à la mélasse soit 50 mg/l. D'autre part, le moût à base de Tantboucht renferme des teneurs en manganèse et en fer largement suffisantes aux exigences de la levure boulangère soient 1,4 et 58,6 mg/l, par rapport à la mélasse 0,3 et 0,95 mg/l, respectivement.

Cependant, les moûts à base de dattes et de mélasse sont faiblement pourvus en phosphore et protéines soient 0,14 - 0,37 et 2,4 - 10,5 g/l, respectivement. Ces quantités couvrent à peine 10 à 42 % des besoins de la levure en protéines et 4,8 à 12,75 % des besoins en phosphore. Concernant le pH, les moûts à base de dattes (Tantboucht et rebuts de Deglet-Nour) présentent un pH acide variable entre 4,5 - 4,85, convenable au bon développement de la levure boulangère qui exige un pH de 4,5 à 4,8.

Enfin, l'analyse biochimique des moûts de dattes permet de dire que ces derniers peuvent constituer un milieu de fermentation de qualité meilleure par rapport à celui de la mélasse.

III.3.6. Exploitation des noyaux

En Algérie, les performances de productivité animale restent insuffisantes pour la fourniture du marché local, ce qui a pour conséquence une diminution tendancielle de l'apport protéique d'origine animale dans la ration alimentaire de l'algérien moyen. Or, l'amélioration de ces systèmes de production et donc la réduction de ce déficit alimentaire passe inéluctablement par l'amélioration de la productivité animale qui implique, en plus, de la maîtrise des techniques d'élevage, couverture sanitaire, amélioration génétique,..., une

politique de développement et de maîtrise d'une alimentation animale disponible et surtout accessible en terme de prix à toutes les catégories sociales d'éleveurs [29].

C'est précisément ce dernier point qui sera l'objet de ce paragraphe, qui vise à valoriser les noyaux de dattes pour l'alimentation des animaux.

Composition des noyaux des dattes

Le noyau présente 7 à 30 % du poids de la datte. Il est composé d'un albumen blanc, dur et corné protégé par une enveloppe cellulosique [30]. Le tableau ci-dessous montre la composition biochimique des noyaux de dattes Irakiennes :

Tableau III.7. Composition biochimique des noyaux des dattes Irakiennes [31].

Constituants	Teneur en %
Eau	6,46
Glucides	62,51
Protides	5,22
Lipides	8,49
Cellulose	16,20
Cendres	1,12

D'après ces données, nous remarquons que les noyaux de dattes étudiés sont très riches en matière sèche, ce qui leur confère une consistance très dure, en effet, les noyaux ont un taux d'humidité de l'ordre de 6,5%. Les noyaux de dattes sont pauvres en matière minérale (cendres), de l'ordre de 1,12%, Par contre, ces derniers sont très riches en matière glucidique (62,51%), c'est-à-dire un véritable concentré énergétique.

Ces résultats nous amènent à conclure que les noyaux sont plus favorables à la production de lait que celle de viande, nous pouvons avancer que ces derniers trouveraient leur emploi, plus spécifiquement, dans l'alimentation des ruminants.

III.4. Bibliographie

[1] : Pierre ESTANOVE, Valorisation de la datte, Institut de Recherches sur les fruits et agrumes, IRFA - CIRAD (France), 1990.

[2] : Khalida BOUSDIRA, Contribution à la connaissance de la biodiversité du palmier dattier pour une meilleure gestion et une valorisation de la biomasse, mémoire de magistère, Université M'hamed Bougara, Boumerdes, 2006.

[3]: Mohamed A. AL-FARSI, Clarification of date juice, International Journal of Food Science and Technology, 2003.

- [4]: Vaillant, F., Millan, A., Dornier, M., Decloux, M., & Reynes, M., Strategy for economical optimization of the clarification of pulpy fruit juices using cross flow microfiltration. *Journal of Food Engineering*, 48, p 83–90, 2001.
- [5]: Martine DECLOUX, Procédés de transformation en sucrerie (partie 1), *Techniques de l'Ingénieur, traité Agroalimentaire*, F 6 150, p. 16, 2001.
- [6]: Kwok, Robert J., Lancrenon, Xavier, Theoleyre, Marc-andré, Process for preparing crystallized sugar from aqueous sugar juice, e.g. sugar cane juice or sugar beet juice, 2002.
- [7]: K.N. Lee, W.K. Lee, Model for the separation of glucose and fructose at high concentration using a semi continuous chromatographic refiner, *J. Chem. Eng. Jpn.* p 533–538, 1992.
- [8]: R.A. Bartsch, J.D. Douglas, Chemical separations with liquid membranes: an overview, in: R.A. Bartsch, J.D. Way (Eds.), *ACS Symp. Ser.* 642, 1996.
- [9]: O. Loiacono, E. Drioli, R. Molinari, Metal ion separation and concentration with supported liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 28, p 123–138, 1986.
- [10]: D. Langev, M. Metayer, M. Labbe, C. Chappey, Electromembrane process for sugar separation: a preliminary study, *Russ. J. Electrochem.* 32, p241–247,1996.
- [11]: M.F. Paugam, J.A. Riggs, B.D. Smith, High fructose syrup production using fructose selective liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 22, p 2539–2540,1996.
- [12]: M. Di Luccio, B.D. Smith, T. Kida, C.P. Borges, T.L.M. Alves, Separation of fructose from a mixture of sugars using supported liquid membranes, *J. of Membr. Sci.* 174, p217–224, 2000.
- [13]: C.F. Reusch, E.L. Cussler, Selective membrane transport, *Ed. AIChE J.* vol. 19 p. 736, 1973.
- [14]: Sin YM., Cho KW., Lee TH. Synthesis of fructose esters by *Pseudomonas* sp. Lipase in anhydrous pyridine, *J. Biotechnol. Lett.* 20, p. 91–94, 1998.
- [15]: Nakamura S. Using sucrose esters as food emulsifiers. *Ed. Inform* 8, p. 866–874, 1997.
- [16]: Sarney DB., Vulfson EN. Applications of enzymes to the synthesis of surfactants. *J. Trends Biotechnol.* 13, p. 164–172, 1995.
- [17]: Fregapane G., Sarney DB., Greenberg SG., Knight D J . ,Vulfson EN. Enzymatic synthesis of monosaccharide fatty acid esters and their comparison with conventional products. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71, p. 87–91, 1994.
- [18]: Spiliotis N., Voustas E., Magoulas K., Tassios D. Recovery of fructose laurate produced through enzymatic esterification. *Ed. Purif. Technol.* 19, p. 229–236, 2000.

- [19]: Liu TX., Stansly PA., Chortyk O T. Insecticidal activity of natural and synthetic sugar esters against *Bemisia argentifolii* (Homoptera: Aleyrodidae). *J. Econ. Entomol.* 89 (5), p. 1234–1239, 1996.
- [20]: Philippe M. Chemical preparation of fatty acid mono-ester(s) of D-Fructose – useful amphiphile(s) in cosmetic, buccal, dental, pharmaceutical and food compositions. FR Patent 2696467, 1994.
- [21]: Wagner FW., de la Motte RS., Dean MA. Sugar ester synthesis. US Patent 4927920, 1990.
- [22]: Cao L., Borscheuer UT., Schmid RD. Lipase catalysed solid-phase synthesis sugar ester. IV: selectivity of lipase towards primary and secondary hydroxyl group carbohydrates. *J. Biocatal. Biotransform.* 16, p. 249–257, 1998.
- [23]: Gulati R., Saxena RK., Gupta R., Yadav RP. Davidson WS. Parametric optimisation of *Aspergillus terreus* lipase production and its potential in ester synthesis. *J. Process Biochem.* 35, p. 459–464, 2000.
- [24]: Ferrer M., Angeles Cruces M., Bernabé M., Ballesteros A., Plou FJ. Lipase-catalysed régiosélective acylation of sucrose in two-solvent mixtures. *J. Biotechnol. Bioeng.* 65 (1), p. 10–16, 1999.
- [25]: Coulon D., Ghoul M. The enzymatic synthesis of non ionic surfactants: the sugar esters – an overview. Ed. *Agro. Food Ind. Hi Tech.* 9, p. 22–26, 1998.
- [26] Anonyme, ‘Fabrication de la Levure Boulangère’, Ed. Levurerie de Oued-Smar, p 5. 1997.
- [27] M.Y. Bouix et J.Y. Leveau, ‘Les Levures dans la Microbiologie Industrielle’, Ed. Lavoisier, APRIA, p. 1, 1993.
- [28] S. Acourène et M. Tama, Utilisation des Dattes de Faible Valeur Marchande Comme Substrat pour la Fabrication de la Levure Boulangère, Ed. *Rev. Energ. Ren. : Production et Valorisation – Biomasse*, 2001.
- [29]: L. Boudechiche, A. Araba, Etude de la composition chimique des noyaux de dattes en vue d’une incorporation en alimentation animale, Ed *Livestock Research for Rural Development*, 2009.
- [30] : E. Espiard, Introduction à la transformation industrielle des fruits, Ed. Tech et Doc-Lavoisier, p 147-155, 2002.
- [31] : P. Munier, Le palmier dattier, Ed. Maisonneuve, Paris, p 221, 1973.

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE DES
ALKYLES POLYGLYCOSIDES (APG).

IV.1. Introduction

Les premiers APG ont été synthétisés et identifiés par Emil Fischer il y a plus d'un siècle. La première application décrivant l'utilisation des APG dans le domaine de la détergence est apparue en Allemagne 40 ans plus tard, mais tomba dans l'oubli à cause des coûts élevés de production, ainsi que la présence de tensioactifs performants déjà existants. Il aura fallu 50 ans avant que les chercheurs ne dirigent leur attention vers les alkyles glucosides, pour développer la production industrielle des APG [1].

Rohm & Haas (Philadelphia, USA) [1] ont été les premiers à commercialiser un octyle / décyle polyglucoside à la fin des années 70, suivis par BASF (Ludwigshafen, Allemagne), et enfin SEPPIC (Paris, France). Cependant, à cause des faibles performances dues à leurs courtes chaînes alkyles, ainsi que la qualité de leur couleur, l'utilisation de ce type d'APG est restée très limitée. Au début des années 80, plusieurs compagnies ont commencé à développer la synthèse des APG ayant des longues chaînes alkyles de type dodécyle et tétradécyle ($C_{12/14}$ -APG), en vue d'applications industrielles dans les domaines de la cosmétique et de la détergence [1].

La prise en compte de l'impact environnemental des produits chimiques, a entraîné un regain d'intérêt vis-à-vis de cette catégorie de tensioactifs. L'utilisation d'octyle β -D-glucoside et de dodécyle β -D-maltoside en biologie pour la cristallisation des membranaires protéines a prouvé qu'ils ne présentaient aucun effet de toxicité. D'autre part, des études sur le métabolisme de ces composés ont montré leur innocuité pour l'homme. Au début des années 90, différentes entreprises se sont lancées dans la fabrication des APG telles que Hüls, Kao Corp, ICI et SEPPIC du fait que les APG répondent complètement aux critères de sélections suivants : (i) biodégradabilité élevée et écotoxicité faible, (ii) aucune irritation pour la peau, (iii) bon rapport coût / performance, (iv) utilisation des ressources renouvelables d'origine non fossile, (v) et enfin, compatibilité et synergie avec les tensioactifs traditionnels [1].

IV.2. Réaction de glycosylation

La glycosylation est une réaction couramment rencontrée dans la nature (Figure IV.1). Elle conduit à une grande variété de composés tels que les APG, les oligosaccharides, les glycolipides, les glycopeptides et différents autres composés naturels [2].

Cette réaction de glycosylation consiste à créer une liaison acétalique entre un donneur de glycosyle et un accepteur de nature variable, via une réaction de substitution nucléophile.

Ainsi, la molécule obtenue comporte le glycoside provenant du donneur de glycosyle, en plus de la chaîne alkyle qui provient de l'accepteur.

IV.2.1. Réaction de glycosylation à partir des sucres libres [3]

La version originale de la méthode de Fisher implique l'obtention de composés O-glycosides à partir d'alcools et d'hémiacétals non protégés par le biais d'une réaction acido-catalysée.

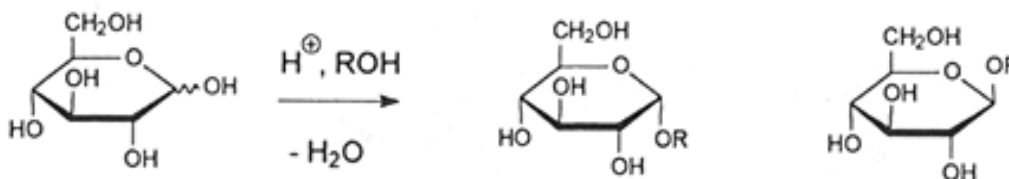


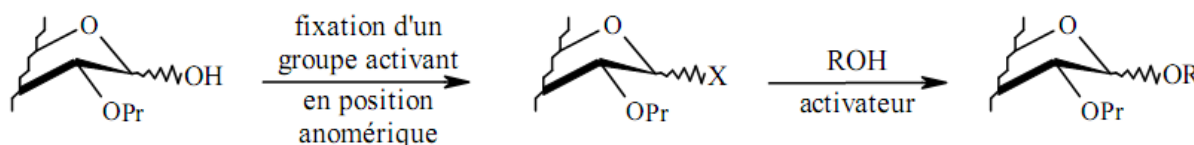
Figure IV.1 : Méthode de Fischer [3].

Le groupement R dans le schéma précédent peut être : un groupement alkyle, un groupement aryle, un peptide comportant un résidu sérine ou thréonine, un diéther de glycérol, ou encore un accepteur de glycosyle de nature saccharidique.

Cette transformation est réversible et dans le plus courant des cas, ne permet pas la synthèse de composés comportant plus d'une liaison glycosidique. Cette réaction est en fait une solvolysse et donc nécessite un excès d'alcool.

IV.2.2. Réaction de glycosylation à partir des sucres protégés et activés

La méthode de Koenigs-Knorr [4] a été introduite pour la première fois en 1901. C'est une réaction stœchiométrique qui passe par la formation d'un glucide halogéné en position anomérique à l'aide d'acides de Lewis ou de sels de métaux lourds, suivie de l'attaque nucléophile de l'alcool.



Pr = groupement protecteur (Ac, Bz, ...)

X = halogène

Figure IV.2 : Méthode de Koenigs-Knorr [4].

L'O-glycosylation d'un sucre préalablement acétylé a été réalisée pour la première fois par Helferich et Hellibrecht [5] en 1933 avec un phénol en présence d'acide paratoluène-sulfonique. Elle peut être considérée comme la plus simple à mettre en œuvre.

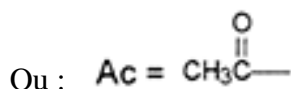
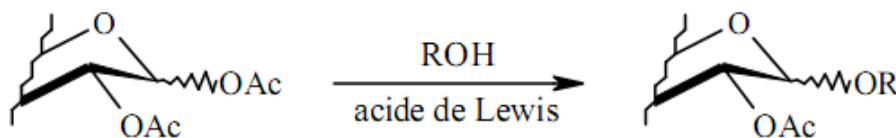


Figure IV.3 : Glycosylation à partir d'un sucre 1-O-acétylé [5].

Cette méthode permet en principe d'obtenir uniquement l'anomère β lorsqu'on utilise un sucre possédant un groupement ester en position 2 [5].

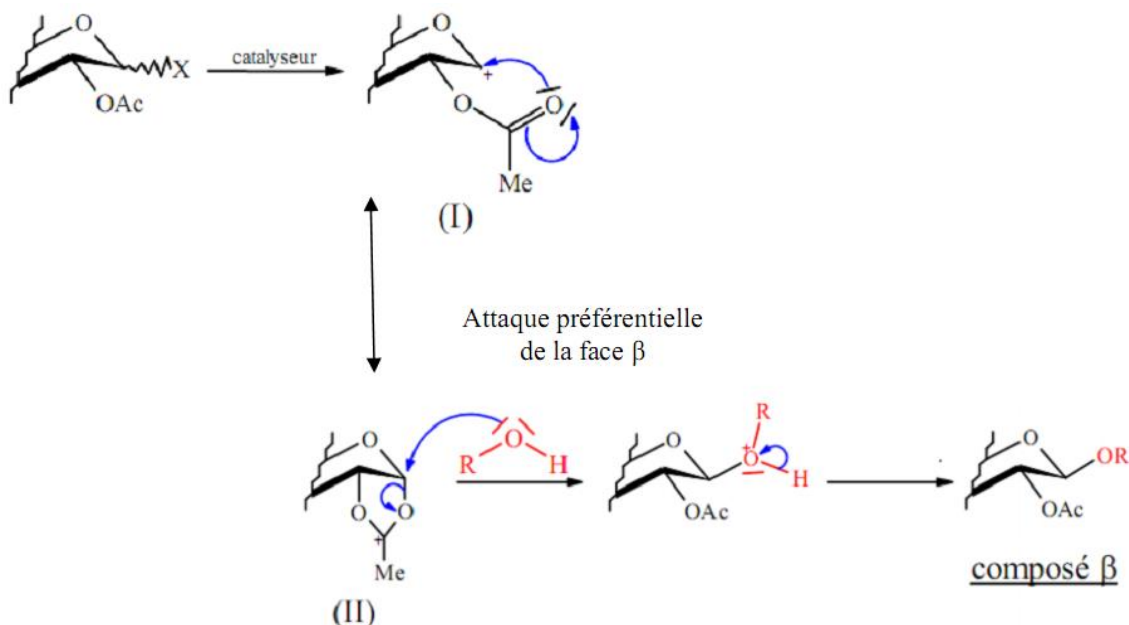


Figure IV.4 : Participation du groupe voisin en position 2 [6].

La formation d'un pont oxonium avec le groupement acétyle en position 2 va induire un encombrement du carbone anomérique, empêchant ainsi l'attaque de l'alcool par en-dessous. L'alcool attaque donc par dessus, favorisant ainsi la formation du stéréoisomère β . L'anomère α peut néanmoins se former au cours de la réaction. Cela s'explique par une compétition entre la formation de l'entité pontée (II) et l'attaque de la forme (I) par l'alcool. Dans ce cas, l'effet anomérique stabilisant la charge positive par résonance, conduit au produit thermodynamique α , énergétiquement le plus stable [6].

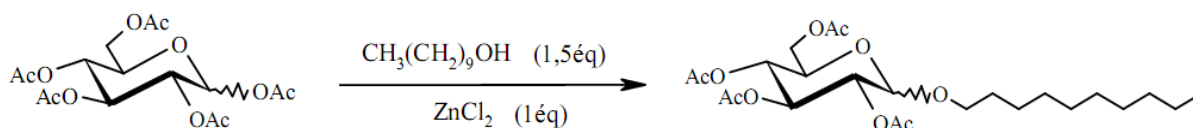
Par la suite d'autres systèmes se sont inspirés de ces travaux en faisant varier l'activateur (SnCl_4 , ZnCl_2 , ou $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$) ou les groupes protecteurs (acétyle, benzoyle, benzyle,...) [6].

Parmi l'importante littérature produite dans ce domaine, la méthode du trichloracétimide proposée par Schmidt et coll. [7] en 1980 constitue une bonne alternative à la méthode de Koenigs-Knorr. Elle repose sur la fixation d'un intermédiaire réactionnel obtenu par réaction du trichloroacétonitrile sur un sucre déprotégé en présence d'hydrure de sodium ou de carbonate de potassium.

IV.2.2. Réaction de glycosylation par activation micro-ondes

Au cours de ces dernières années, différents auteurs se sont intéressés à la réaction de glycosylation par activation micro-ondes. Cette méthode est un processus d'activation maintenant bien connu en synthèse organique. Elle est basée sur la propriété des molécules polaires à s'orienter dans un champ électrique (phénomène de polarisation dipolaire). En effet, le champ électrique alternatif contribue à l'alternance de l'orientation des dipôles, entraînant ainsi une agitation et donc un échauffement des particules. Cela se traduit par un chauffage à cœur plus homogène et instantané [8].

La glycosylation par micro-ondes d'un sucre acétylé a été développée par Loupy et coll. [9] en 1997. Elle met en jeu le couplage de glucose peracétylé et d'un alcool à longue chaîne.



Chauffage classique 3 min 113°C (rendement = 0%)

Chauffage classique 5h 113°C (25%)

Micro-ondes 3 min 113°C (74%)

Figure IV.5 : Glycosylation du D-glucopyranose avec le décanol par Loupy et coll [9].

Par chauffage classique et à 113°C, aucune évolution n'est observée au bout de 3 minutes. Par contre, après 5h de réaction, le glycoside est obtenu avec 25% de rendement. En revanche, activé par micro-ondes, ce couplage conduit au produit de glycosylation au bout de 3 minutes seulement et avec un rendement de 74%.

IV.3. Synthèse des APG

La synthèse des APG est réalisée souvent selon les conditions de Fischer pour des applications où la régiosélectivité et la stéréosélectivité ne sont pas recherchées. A l'échelle industrielle, leur synthèse peut être réalisée suivant l'un des deux processus suivants [1] :

- Le processus à une seule étape (synthèse directe) où le sucre est mis en suspension dans un alcool gras en présence d'un catalyseur acide ;
- Le processus de transglycosylation (synthèse à deux étapes), dans un premier temps le sucre réagit avec un alcool à courte chaîne (butan-1-ol), formant ainsi le glycoside de butyle, qui réagit ensuite avec un alcool à chaîne plus longue. L'alcool intermédiaire à courte chaîne (butan-1-ol), est éliminé du milieu réactionnel par évaporation.

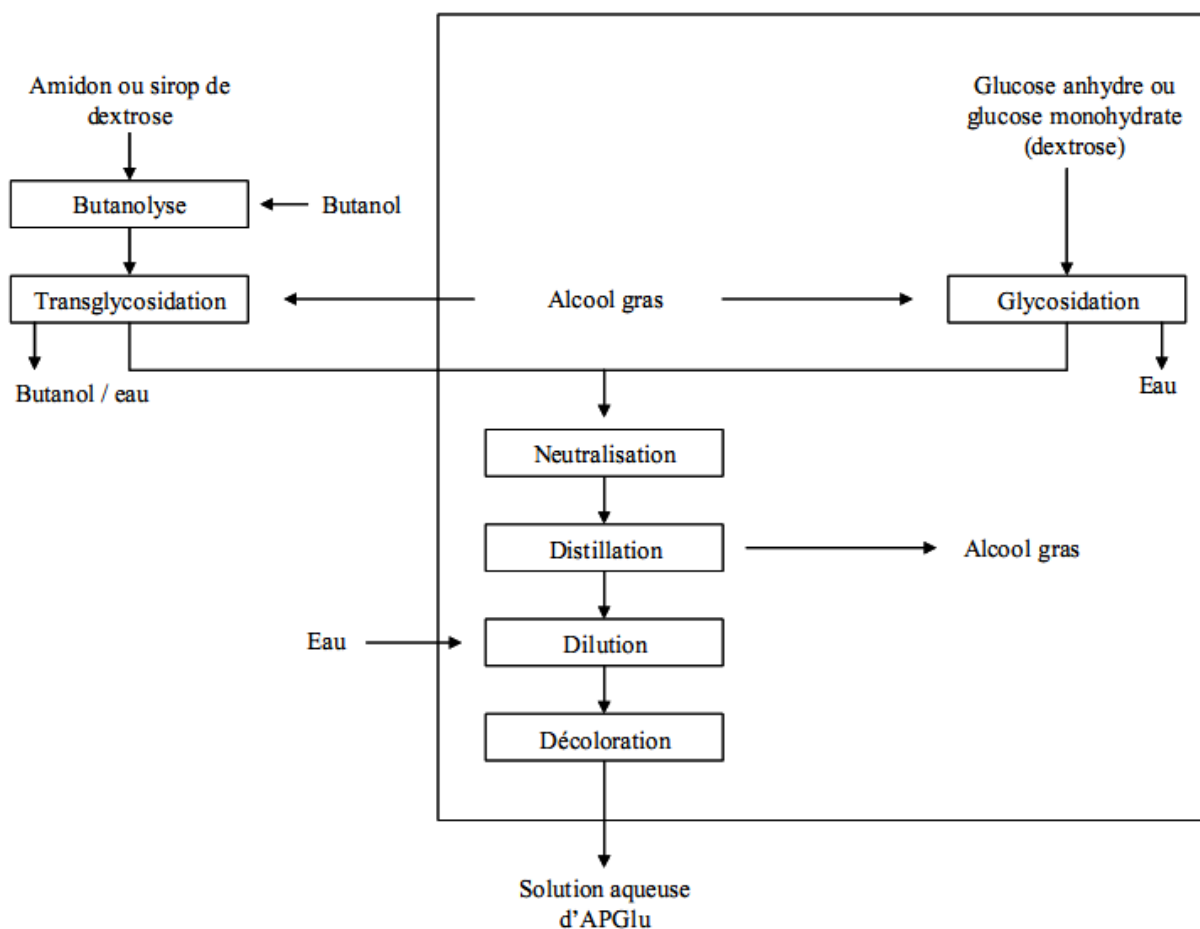


Figure IV.6 : Glycosylation ou trans-glycosylation selon les conditions de Fischer [1].

Dans les deux processus, le rapport alkyle monoglycosides / alkyle oligoglycosides peut être contrôlé par ajustement de la quantité du sucre ou la proportion molaire du rapport butyle de glycoside / alcool gras dans la réaction [10].

Le contrôle de la longueur de la chaîne alkyle et du degré de polymérisation des sucres (DP = 1,1-2,2) permet de moduler leurs propriétés tensioactives. Ce DP correspond au pourcentage molaire de chaque espèce dans le mélange [10] :

$$DP = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i}{100} * i$$

P_i : est le pourcentage molaire dans le mélange d'une espèce oligomère de degré de polymérisation i.

Brancq et coll. [11] ont introduit, en 1995, la notion d'APG de 1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} génération. Les APG de 1^{ère} génération sont les APG moussants, et sont caractérisés par une chaîne alkyle pouvant compter de huit à seize atomes de carbone. Les APG de 2^{ème} génération sont tous les APG autres que les APG de 1^{ère} génération. On cite dans cette catégorie : les butyles polyglycosides utilisés comme hydrotropes dans les produits compacts, les 2-éthylhexyle polyglycosides qui forment peu de mousse et sont utilisés dans le nettoyage industriel, les hexadécyle / octadécyle polyglycosides qui présentent de nombreux avantages par rapport aux émulsionnants éthoxylés.

Les APG de 3^{ème} génération sont obtenus par modification chimique des APG de 1^{ère} et 2^{ème} génération en exploitant la réactivité des hydroxyles libres de la tête polaire du sucre. Suivant la nature du greffon, cette dérivation peut conduire à des nouveaux APG anioniques intéressants d'un point de vue économique grâce à leurs propriétés moussantes accrues. Le développement de composés APG cationiques permet de cibler le marché des soins des cheveux, et celui des composés APG non ioniques pour l'élaboration de produits non moussants destinés au marché de la détergence. Enfin, les APG amphotères présentent des propriétés utiles pour les shampoings.

IV.4. Travaux antérieurs sur la synthèse des APG

La conversion de D-glucose et de l'alcool gras en APG est accompagnée par une série de problèmes. Dans la littérature sur la fabrication des APG, les auteurs rapportent plusieurs approches dans le contexte du développement progressif des processus de fabrication. Les problèmes principaux sont la faible solubilité des monosaccharides, des oligosaccharides, et des polysaccharides dans les alcools gras; la séparation des alcools gras en excès des produits de réaction; et l'élimination des sous-produits indésirables, qui ont une influence négative sur

la couleur et l'odeur. Ces problèmes sont provoqués principalement par la différence de polarité entre les saccharides et les alcools gras, les points de fusion élevés des APG, les points d'ébullition élevés des alcools gras, la sensibilité des sucres et des APG aux températures élevées, les réactions de polycondensation des saccharides aux polysaccharides, et les multiples façons dont les produits colorés foncés de caramélisation peuvent se former.

Comme solution au premier problème, de nombreux auteurs ont proposés l'utilisation d'un solvant (émulsifiant) pour améliorer la solubilité des réactifs. D'autres, comme Boettner [3] décrivent la glycosylation de Fischer du D-glucose avec du méthanol suivi d'une double trans-glycosylation de méthyl glucosides par le 1-butanol pour produire les butyle glucosides, et finalement de butyle glucosides par un alcool gras pour avoir l'APG désiré. Dans ce processus, le problème de la solubilité des réactifs est résolu par l'introduction par étape des alcools gras de plus en plus apolaires. L'élimination de l'alcool à chaîne courte dans chaque cas s'effectue par évaporation ou distillation afin de déplacer l'équilibre de réaction du côté du produit. Un excès de huit moles en 1-butanol est ajouté goutte-à-goutte au mélange de D-glucose, méthyl glucosides, et le méthanol, qui bout à 75 –80°C en présence d'un catalyseur d'acide sulfonique, à une vitesse correspondant au taux de distillation de méthanol, durant environ 4 h, le butyle polyglycosides est formé dans cette étape. Un excès de quatre moles d'alcool gras est ajouté, et le 1-butanol est distillé sous vide à 90°C durant 4 h, donnant lieu à la synthèse d'APG à longue chaîne. Après dilution avec l'heptane, filtration, neutralisation avec de l'hydroxyde de calcium, et évaporation sous vide élevé, les APG sont obtenus avec un rendement de 80%, sous forme de solides cireux légèrement brunâtres. L'élimination du 1-butanol atteint 90%, ce qui indique la présence des proportions non converties de butyle polyglycosides dans le produit final.

L'équipe de Rico-Lattes [3] a déposé un brevet en 1997 dans lequel est décrite la synthèse d'APG présentant de bonnes caractéristiques physicochimiques. La synthèse de ces APG est réussie sans passer par le méthanol, en mélangeant dans un premier temps un sucre (glucose, galactose ou polysaccharide) avec un alcool gras (6 à 16 carbones), ensuite en ajoutant à ce mélange un catalyseur acide plus un second alcool ayant une chaîne alkyle plus courte (butan-1-ol), en agitant le mélange réactionnel à 80 °C durant 6,5 heures.

Un essai représentatif de cette synthèse a été réalisé en mélangeant 10 g de glucose avec 20 g de dodécaneol, 1,25 g d'acide p-toluènesulfonique (APTS) et 10 g de butanol, ce qui a permis d'obtenir un rendement en APG de l'ordre de 92% avec la récupération de 1 g de butanol en

fin de réaction. Ensuite, une mesure de la taille des particules présentes dans l'émulsion a été réalisée par diffusion de lumière pour une solution diluée à 25%, et a donné des tailles de micelles comprises entre 53 et 169 nm.

Klahr et coll. [3] ont signalé que les problèmes les plus fréquents apparaissent pendant la distillation des fractions d'alcool gras, puisque cette distillation doit être limitée à une température autour de 140°C, car des produits colorés foncés se produisent à une température plus élevée et la viscosité des APG augmente à des températures plus basses. Ces auteurs recommandaient une distillation sous vide des alcools gras excessifs à partir des APG dans un vaporisateur à film à 140°C en ajoutant du glycol, qui abaisse le point d'ébullition des alcools gras à séparer. En réduisant la viscosité des APG, les glycols fournissent de meilleures propriétés d'écoulement dans le vaporisateur et permettent en même temps la co-distillation des alcools gras qui doivent être évaporés. De cette façon il était possible d'épurer un mélange d'APG contenant 54% d'alcools gras. Dans une première étape, la majeure partie de l'alcool gras est éliminée dans le vaporisateur à film à 140°C et à 8 mbar, et l'alcool gras restant est alors évaporé dans une deuxième étape de co-distillation avec le di-propylène-glycol (15%) à 140°C et à 8 mbar. Un essai comparatif sans glycol a été réalisé pendant l'expérience et montre l'apparition d'un produit brun foncé au cours de la distillation [3].

IV.5. Propriétés physico-chimiques des APG

Les propriétés interfaciales des tensioactifs ainsi que leur comportement en solution sont essentiellement liés à certains effets physico-chimiques bien spécifiques. Les APG possèdent des propriétés physico-chimiques remarquables, et elles sont dans certains cas différents de celles d'autres tensioactifs non ioniques [12].

IV.5.1. Propriétés interfaciales

L'équipe de Shinoda [13], et l'équipe de Böcker ont déterminé les concentrations micellaires critiques (CMC), ainsi que les valeurs des tensions superficielles γ qui sont de l'ordre de 25 mN.m⁻¹ pour certains alkyle glycosides. Le tableau suivant résume les différents résultats obtenus pour les valeurs de CMC à T = 25 °C :

Tableau IV.1 : Concentrations Micellaires Critiques de certains alkyles glycosides [13].

Substance	CMC (mol.L^{-1})
$\beta\text{-D-C}_8\text{G}_1$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
C_8G_1	$1,8 \cdot 10^{-2}$
$\beta\text{-D-C}_{10}\text{G}_1$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
$\beta\text{-D-C}_{12}\text{G}_1$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
C_{12}G_1	$1,7 \cdot 10^{-2}$

La valeur des CMC de ces APGs est comparable à celle des tensioactifs non ioniques, et diminue avec la longueur de la chaîne alkylrique.

La tension interfaciale huile/eau pour différents APG et trois huiles (décane, isopropyl myristate, et le 2-octyl dodécanol) de structure et polarité différentes est étudiée par Kutschmann et coll. [14]. La tension interfaciale de ces différentes solutions aqueuses contenant le C_8G_1 , et le C_{12}G_1 est schématisée en fonction du logarithme de la concentration initiale de ces APG, comme nous le montre la figure IV.7 suivante;

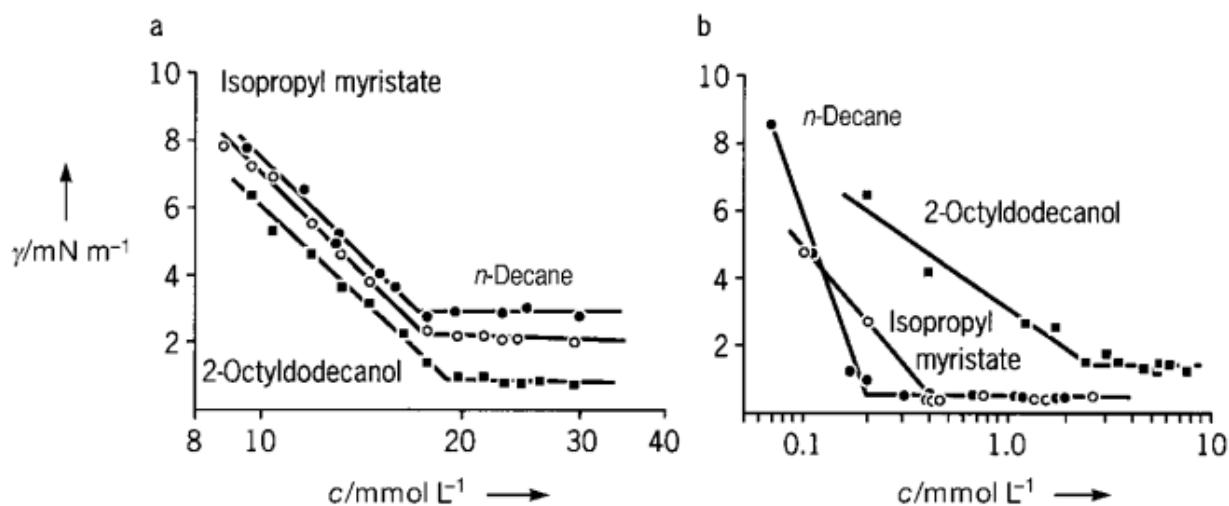


Figure IV.7 : Influence des APG ; C_8G_1 , C_{12}G_1 , sur la tension interfaciale huile/eau pour les trois huiles en fonction de la concentration initiale de l'APG [14].

Pour chaque huile nous constatons que la tension superficielle diminue en fonction de la concentration initiale de l'APG jusqu'à atteindre une valeur minimale, puis elle demeure constante. Sa diminution est dans l'ordre suivant; décane > isopropyl myristate > octyl

dodécanol. L'APG, au départ, est présent sous forme de monomère, une augmentation de sa concentration initiale provoque une diminution de la tension superficielle jusqu'à la saturation de l'interface ; au-delà de cette saturation, les molécules de monomères s'auto-organisent en solution en formant des agrégats moléculaires sphériques (micelles).

La concentration à partir de laquelle les monomères commencent à former des agrégats est définie comme la Concentration Micellaire Critique (CMC). Concernant le C₈G₁ nous avons presque la même CMC pour les trois huiles, par contre le C₁₂G₁ donne des CMC différentes pour les trois solutions. On remarque aussi, que la CMC augmente en passant d'une huile moins polaire vers une huile plus polaire et, diminue avec la longueur de la partie hydrophobe de l'APG.

Similairement aux interfaces gaz/liquide, liquide/liquide, les APG ont aussi une influence sur les interfaces solide/liquide, par exemple dans le cas de dispersion des solides dans un liquide, ou bien dans les procédés de nettoyage [15].

Nickel et coll. [16] ont étudié l'adsorption des APG sur différents types de solide, la figure IV.8 montre le comportement de l'adsorption de C₁₀G₁ sur le noir de carbone à 22°C.

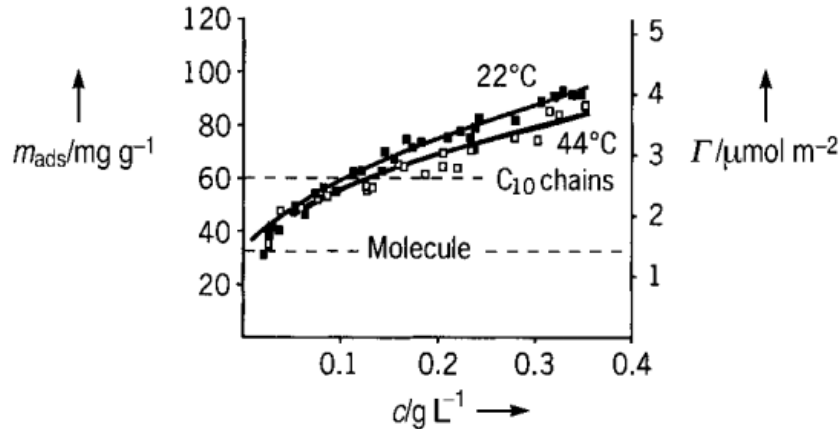


Figure IV.8 : La quantité adsorbée m_{ads} , et la concentration superficielle de C₁₀G₁ en fonction de la concentration (c) de surfactant dans l'eau à 22°C, et 44°C [16].

Nous remarquons que l'isotherme d'adsorption est caractérisée par une pente considérable, ce qui signifie la grande affinité de l'APG à la surface de ce solide. L'influence de la température sur le taux d'adsorption est par contre très faible.

Les isothermes d'adsorption des trois APGs sur le dioxyde de titane sont présentées sur la figure IV.9;

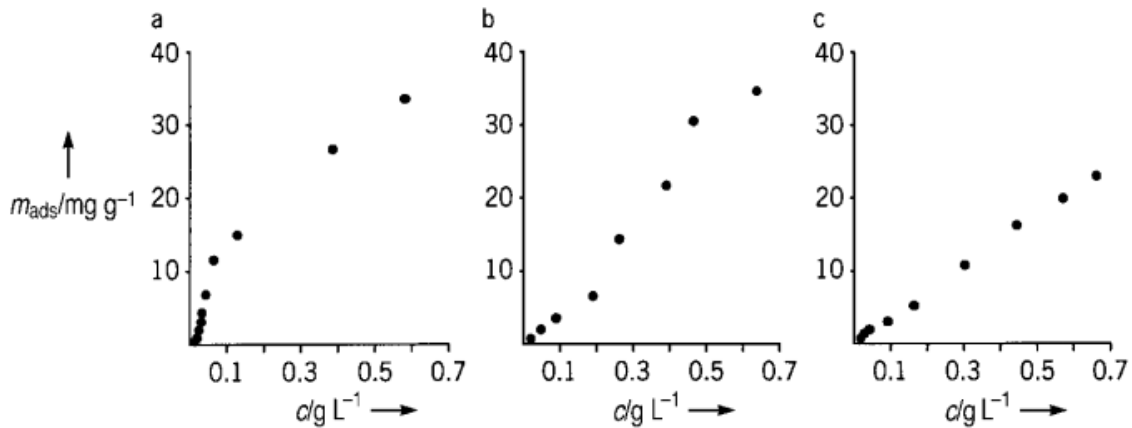


Figure IV.9 : La quantité adsorbée m_{ads} of APG $C_{12/14}$ (a), $C_{9/11}$ (b), et le $C_{8/10}$ (c) on dioxyde de titane en fonction de la concentration de surfactant dans l'eau à 25°C [17].

Nous constatons que pour des concentrations identiques, les isothermes présentent des formes différentes selon la longueur de la chaîne d'APG. Dans le cas des APG à courte chaîne $C_{8/10}$, la quantité adsorbée augmente linéairement avec la concentration de l'APG dans l'eau, cependant, on observe une tendance vers une forme prononcée S des isothermes avec l'augmentation de la longueur de chaîne hydrocarbonée de l'APG. On observe également la même forme d'isotherme lors de l'adsorption des tensioactifs anioniques sur les solides polaires, par exemple le sulfate de dodécyle de sodium (SDS) sur le dioxyde de titane [17].

IV.5.2. Comportement de phase

Contrairement aux nombreux travaux importants des études concernant le comportement de phase des tensioactifs non anionique, seules quelques études ont été jusqu'ici entreprises dans le comportement de phase des APG. Dans ce contexte, Nilsson et coll. et Sakya et coll. [18] ont étudié le diagramme de phase de n-octyl glucoside (figure suivante).

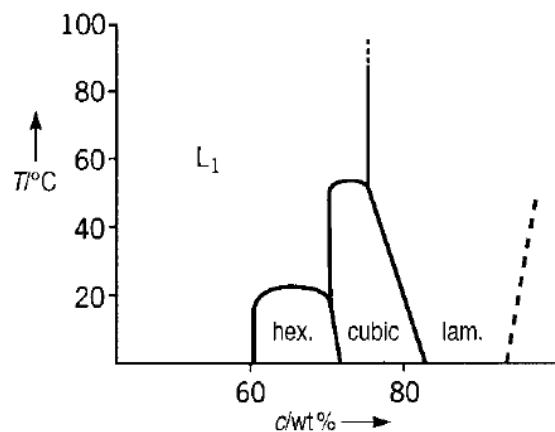


Figure IV.10 : Le diagramme de phase de n-octyl glucoside dans l'eau [18].

Comme le montre la figure, à des basses températures, nous observons une phase hexagonale, une phase cubique, et finalement, une phase lamellaire avec l'augmentation de la quantité de tensioactif.

Le diagramme de phase du système APG ($C_{12/14}$) / eau (figure IV.11) diffère complètement de celui d'un APG à courte chaîne [18].

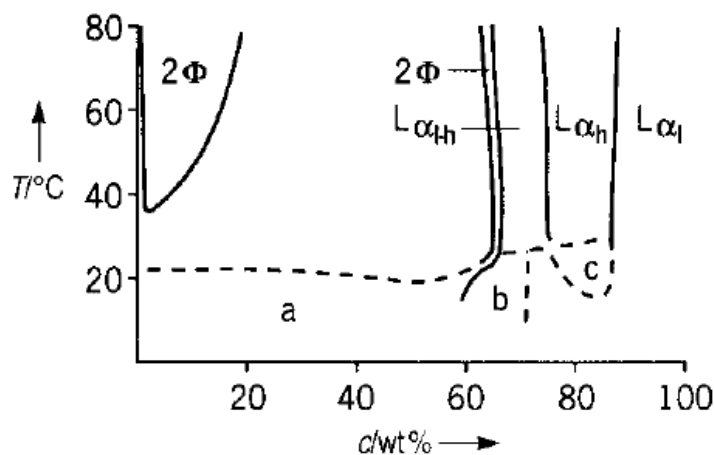


Figure IV.11 : Le diagramme de phase d'Alkyle Polyglycosides ($C_{12/14}$) dans l'eau [18].

Aux basses températures, au-dessous du point de Krafft, une région solide/liquide est formée quelque soit la concentration du tensioactif. Avec l'augmentation de la température, le système se transforme en une phase liquide isotrope.

A basses concentrations, la phase liquide isotrope change au-dessus de 35 °C en région biphasée de deux phases liquides, comme il est généralement observé avec les tensioactifs non ioniques. Aux concentrations au-delà de 60%, une série des phases liquides cristallines se forme à toutes les températures.

IV.5.3. Evaluation écologique, toxicologique, et propriétés dermatologiques des APG

Dans la plupart du temps, les alkyles polyglycosides sont employés dans les produits de douche, les détergents, les produits de beauté et les produits de nettoyage, qui sont rejetés dans les réseaux d'assainissement pour finir dans l'environnement aquatique. D'une façon générale, le destin environnemental des tensioactifs est inextricablement lié avec leur comportement de biodégradation. Ainsi, la biodégradabilité rapide et complète est la condition la plus importante pour un tensioactif dans un environnement compatible. L'impact environnemental des produits chimiques est lié généralement à leur écotoxicité, qui est relativement haute dans le cas des tensioactifs en raison de leur activité superficielle et les effets résultants sur les membranes biologiques [19].

Le procédé analytique courant employé pour suivre la dégradation primaire de ces tensioactifs repose sur les essais de biodégradabilité de l'OCDE (OCDE 301 séries), qui représentent un groupe d'essais largement applicables, et qui constituent la base d'évaluation de la biodégradabilité de la plupart des produits chimiques. Ces essais déterminent la biodégradation finale du composé testé, c.-à-d., la transformation microbienne de la substance testée en dioxyde de carbone, eau et biomasse bactérienne assimilée, dans les produits finaux durant le processus de dégradation. L'APG de C_{12/14} a été examiné dans trois différents essais de biodégradabilité; un essai dit de « flacon fermé » (Closed Bottle Test OCDE 301 D), un essai de « screening » OCDE modifié (OCDE 301 E), et un essai dit Essai de disparition du COD « COD Die Away Test » (OCDE 301 A). Les résultats obtenus reflètent un très haut degré de biodégradation finale au cours d'une période d'essai de 28 jours dans tous les essais [20].

Les résultats de divers essais de biodégradabilité prouvent sans équivoque que les APG sont aisément biodégradables de façon rapide et complète dans l'environnement [20].

Sur le plan dermatologique, les APG représentent une nouvelle classe des tensioactifs très doux, qui, selon le type de produit, sont éminemment appropriés pour l'usage en tant que tensioactif unique ou co-surfactant dans la formulation des produits particulièrement doux. La compatibilité dermatologique optimisée pour plusieurs produits de nettoyage peut être réalisée par un choix judicieux de la longueur de chaîne hydrocarbonée, du degré de polymérisation et du solvant.

L'objet des études toxicologiques est d'évaluer le potentiel de danger des produits chimiques sur la base des résultats obtenus, pour évaluer les risques pour la santé de l'utilisateur et d'empêcher des effets nuisibles possibles, même lors d'une utilisation impropre [19]. Des APG à différentes longueurs de la chaîne hydrocarbonée et à différents niveaux de pureté ont été soumis aux nombreux essais toxicologiques pour une évaluation des risques totaux. Sur la base des résultats obtenus, ces APG ne sont pas considérés comme toxiques ou nocifs, de plus, à des concentrations élevées, les APGs doivent être classés comme irritants pour la peau et les yeux [19].

IV.6. Bibliographie

- [1] : K. Hill, W. von Rybinski, G. Stoll, Alkyle Polyglycosides : Technology, Properties and Applications, Ed. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), 1997.
- [2] : Schimdt, R. R., Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 6, p. 33, Ed. Pergamon Press, 1991.
- [3] : Balzer, Dieter, Nonionic Surfactants : Alkyle Polyglycosides, Surfactant Science Series ; V. 91, Ed. CRC Press, 2000.
- [4] : W. Koenigs, E. Knorr, Ed. *Chem. Ber.*, Vol. 34, 957-981, 1901.
- [5] : B. Helferich, E. Schimitz-Hellibrecht, Ed. *Chem. Ber.*, Vol. 66, p 378-383, 1933.
- [6] : Anas ALLAM, Nouveaux ligands uronamides dérivés de l'acide D-galacturonique, thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2009.
- [7] : R.R Schmidt, J. Michel, *Angew. Int. Ed. Engl.*, Vol. 19, p. 731-732, 1980.
- [8] : D. Astruc, P. Dalko, H.H. Delville, A. Loupy, D. Michelet, F. Senein-Spinau, T. Seyden-Penne, Ed. Grenoble Sciences, 1999.
- [9] : C. Limousin, J. Cleophax, A. Petit, A. Loupy, G. Lukacs, *J. Carbohydrate Chem.*, p. 327, 1997.
- [10] : Koeltzow, D. E.; Urfer, A. D. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol. 61, p. 1651, 1984.
- [11] : A. Milius, B. Brancq. *J. Oléagineux, corps gras, lipides*, Vol. 2, p. 177. , 1995
- [12] : D. Nickel, H. D. Speckmann, W. von Rybinski, *Tenside Surfactants Deterg.*, Vol. 32, p. 470 – 474, 1995
- [13] : K. Shinoda, T. Yamaguchi, R. Hori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 34, p. 237-241, 1989.
- [14] : E. M. Kutschmann, G. H. Findenegg, D. Nickel, W. von Rybinski, *Colloid Polym. Sci.*, Vol. 273, p. 565- 571 1995.
- [15] : M. J. Schwuger, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59, p. 258- 264, 1982.
- [16] : D. Nickel, W. von Rybinski, E. M. Kutschmann, C. Stubenrauch, G. H. Findenegg, *Fett/Lipid*, Vol. 98, p. 363- 369, 1996.
- [17] : A. M. Gaudin, D. W. Fuerstenau, *Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, Vol. 202, p. 958, 1955.
- [18] : F. Nilsson, O. Söderman, *Langmuir*, Vol. 12, p. 902- 908, 1996.
- [19] : W. von Rybinski, K. Hill., Alkyle Polyglycosides : Properties and Applications of a new Class of Surfactants, *Angew. Chem. Int. Ed.*, WILEY-VCH Verlag GmbH, 1998.
- [20] : OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Volume 1, Section 3: Degradation and Accumulation, OECD, Paris, 1993.

PARTIE EXPERIMENTALE

L'objectif de notre travail est d'étudier la fabrication de tensioactifs à partir de matières renouvelables. Notre choix s'est porté sur la synthèse d'alkyles polyglycosides (APG) en raison des propriétés intéressantes de cette famille de tensioactifs. Pour ce faire, il faut faire réagir une fonction sucre (partie hydrophile) avec une chaîne hydrocarbonée (partie hydrophobe) de longueur appropriée. Cette partie hydrophobe peut être fournie par un alcool gras pouvant être obtenu à partir d'une biomasse.

Dans notre travail, nous nous sommes focalisés essentiellement sur la partie hydrophile et notre choix s'est porté sur le glucose provenant de dattes à faible valeur marchande (dattes commune ; *Ghars*). La chaîne hydrocarbonée sera apportée par des alcools synthétiques à chaînes courtes allant de C₄ à C₆. Ces alcools ont été sélectionnés en fonction de leur disponibilité et de leur température d'ébullition.

La synthèse des APG désirés est réalisée par une réaction de glycosylation à partir des sucres libres par chauffage classique (méthode de synthèse de Fischer) à la température d'ébullition de l'alcool. C'est, comme nous allons le voir, la faible stabilité thermique du glucose qui nous a poussé à conduire à choisir des alcools à chaînes courtes, c'est-à-dire à faibles températures d'ébullition

Notre objectif est de mettre au point un procédé simple et efficace, à l'échelle laboratoire, pour l'obtention des amphiphiles non ioniques de type APG respectant les principes de la chimie verte. La figure 1 schématise les principales étapes du procédé.

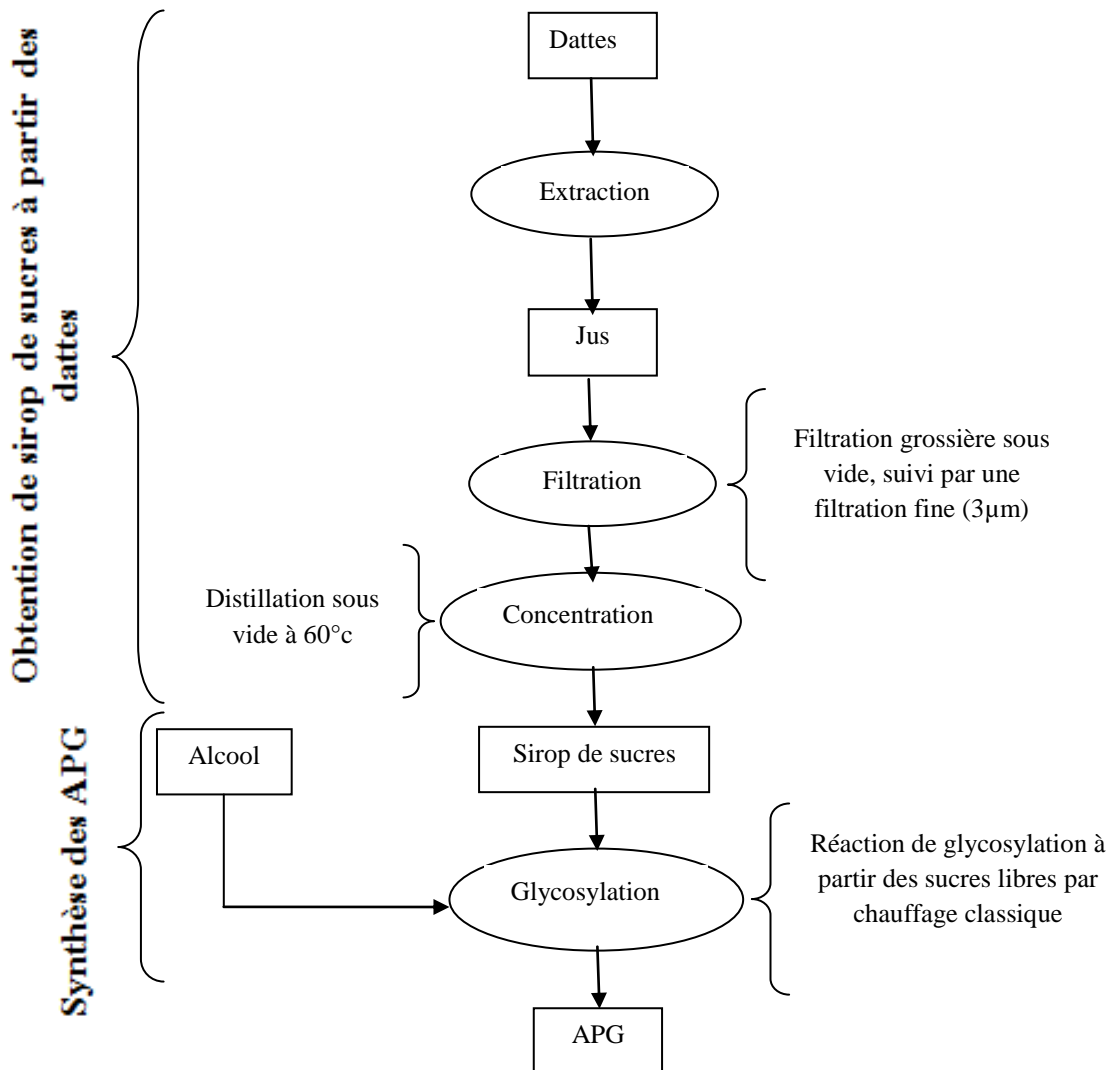


Figure 1 : Etapes d'obtention des APG.

**CHAPITRE V : OBTENTION DE SIROP DE
SUCRES A PARTIR DES DATTES.**

V.1. Introduction

Dans notre démarche, le choix de la variété de datte constitue la première étape clé à réaliser. Vient ensuite la valorisation de cette matière première. Nous nous sommes basés sur des travaux antérieurs, pour déterminer les meilleures conditions de travail, afin d'éviter toutes sortes de contaminations, ainsi que la destruction de sirop de sucres obtenu qui sera utilisé pour la synthèse des APG désirés.

V.2. Description et choix de matière végétale

La variété de dattes retenues dans cette étude est très répandue dans les palmeraies de la région de Sud, c'est la variété *Ghars*. La datte *Ghars* est de forme sub-cylindrique, à maturité, la datte est plutôt beige foncé teinté d'un marron prononcé, peu brillant, de consistance molle.



Figure V.1 : Echantillon de dattes de la variété *Ghars*.

Les dattes étudiées sont récoltées en pleine maturité (novembre 2010), elles proviennent des palmeraies de la wilaya de Ghardaïa. Elles sont enveloppées dans un sac en plastique afin de les protéger de l'humidité et conservées à 6°C dans un réfrigérateur.

Le choix de cette variété commune se justifie d'une part, par son déclassement économique par rapport à *Deglet-Nour*, et d'autre part par sa haute teneur en glucose.

V.3. Extraction de jus de dattes

500 g des dattes sont soigneusement lavées et dénoyautées. Ensuite, elles sont découpées en fines lamelles de 0.5 à 1cm d'épaisseur, et mélangées aux quantités égales d'eau (500 ml). Puis le mélange est porté à 60°C sous agitation (480 tr/min), pendant 20

minutes. Enfin, le jus est extrait à travers un tissu de mousseline, et la pulpe restante mélangée avec de l'eau et re-extraite une deuxième fois [1].

V.4. Clarification de jus de dattes

Pour l'opération de clarification du jus de datte obtenu, nous nous sommes basé sur une étude effectuée par Al-Farsi [1], qui a comparé entre cinq méthodes de clarification de jus des dattes (figure suivante).

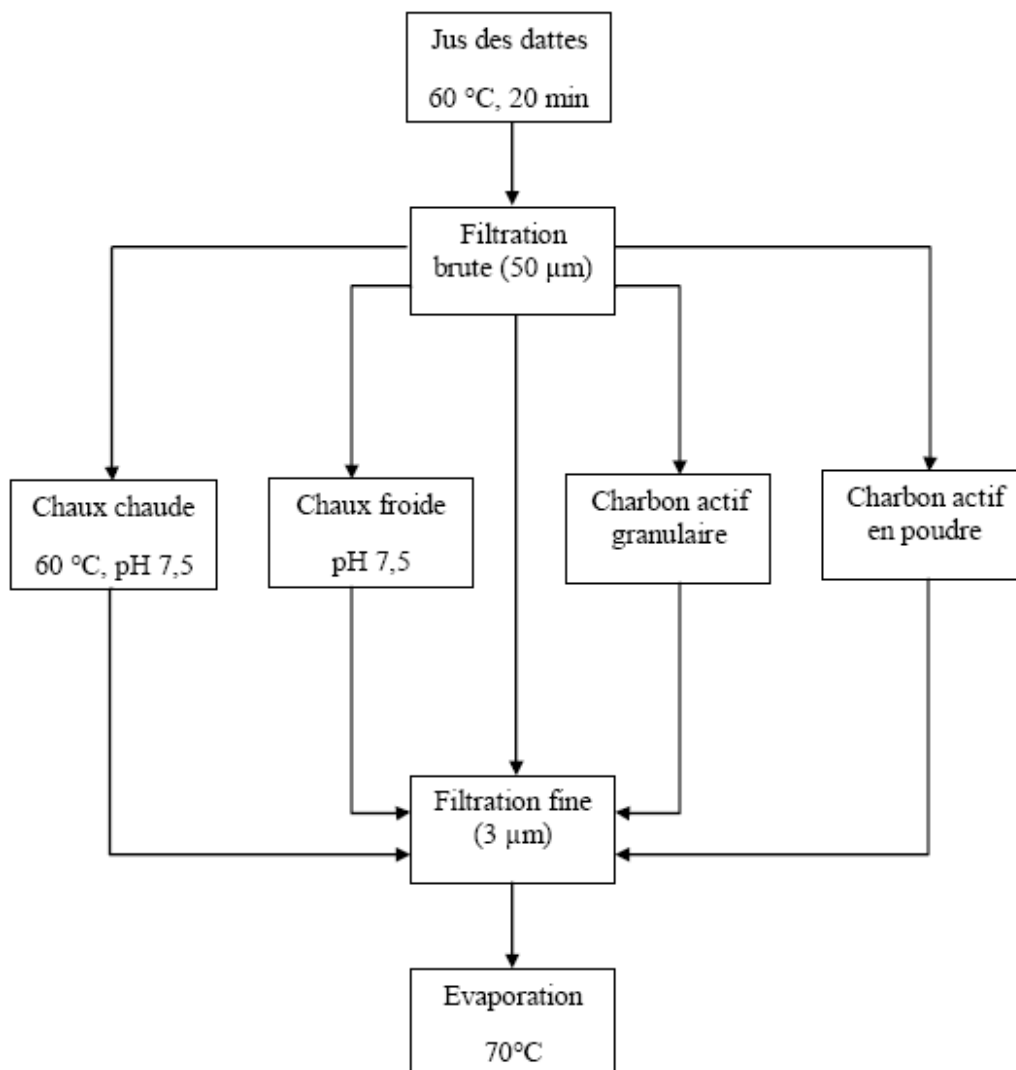


Figure V.2 : Les différentes méthodes de clarification du jus de datte proposé par Al-Farsi [1].

1. Filtration en utilisant un filtre-presse (model 13039; William Boulton, Burslem, R-U) en deux étapes; d'abord sur papier filtre de 50 μm puis sur un papier filtre de 3 μm .
2. Combinaison du chaulage chaud et de la filtration ; le jus était filtré par le filtre-presse à travers le papier de 50 μm , puis traité par la chaux chaude en utilisant l'hydroxyde de calcium (CaO) à 60 °C à pH 7,5. Après chaulage, le jus était alors filtré à travers le filtre-presse à l'aide de papier filtre 3 μm .
3. Combinaison du chaulage à froid et filtration à 25 °C.
4. Traitement par charbon actif en poudre et filtration; après filtration à travers le papier filtre de 50 μm , le filtrat est traité avec 0,5% de charbon actif. Le mélange est ensuite chauffé à 60 °C pendant 20 minutes avant de subir une filtration fine.
5. Traitement par charbon actif granulaire (0,5%), suivi d'une filtration.

D'après cet auteur, le calcium utilisé pour la clarification par chaulage a mené à une légère augmentation (de 0,41% à 0,47%) de la teneur en cendres dans le jus brut. Le traitement par charbon actif a légèrement diminué la teneur en cendres, mais, c'est le procédé de filtration qui donne de meilleurs résultats. En effet, le traitement par charbon actif introduit du carbone dans le jus, et le carbone pulvérulent n'est pas éliminé par le procédé de filtration.

En revanche, Le traitement par charbon actif granulaire permet une diminution importante de la couleur du jus brut (de 6,6 à 2,8) et, selon Nancy et Smith [2], le charbon actif granulaire est un agent de décoloration efficace parce qu'il enlève tous les flavonoïdes et presque tous les dérivés phénoliques. Le traitement par filtration élimine physiquement une partie des matières colorées du jus, sans aucun effet chimique (de 6,6 à 3,7), tandis que le charbon actif en poudre a donné une couleur plus élevée, puisqu'il passe à travers le filtre. Le traitement par filtration a permis la récupération la plus élevée des sucres du jus de datte. La diminution de la teneur en sucre par le processus de chaulage est provoquée par la destruction des sucres par l'alcalinité et la haute température, de plus on obtient une couleur indésirable [1].

Ainsi, pour l'obtention d'une bonne pureté par les traitements de clarification, il est conseillé de procéder à une simple filtration qui permet d'aboutir à une pureté de jus la plus élevée, associée à une bonne réduction des cendres et de couleur.

Tableau V.1 : Caractéristiques du jus des dattes extrait par Al-Farsi, durant la clarification [1].

Traitement	Cendres (%)	Couleur (IU)	Sucres (g/100 ml)	SST(%)	pH	Pureté (%)
Jus brut	0,41	6,64	18,60	20,5	6,13	90,7
Filtration	0,33	3,68	16,70	17,5	6,22	95,4
Chaux chaud	0,47	5,70	13,70	18,0	7,56	76,1
Chaux froid	0,48	4,36	13,77	16,5	7,53	83,4
CAP	0,38	4,70	16,50	17,9	6,14	92,2
CAG	0,41	2,84	15,30	18,5	5,32	82,7

SST : solides solubles totaux ; CAP : charbon actif en poudre ; CAG : charbon actif en granules.

En procédant comme cet auteur, nous avons commencé par une filtration grossière sous vide, suivi par une filtration fine (3µm) pour clarifier notre jus. Afin de suivre l'évolution des caractéristiques du jus lors de cette étape, nous avons mesuré la densité, la couleur, et la teneur totale en solides solubles, avant et après filtration (tableau V.2). La mesure de la couleur est effectuée au moyen d'un colorimètre de marque « Ogawa Seiki », en utilisant le filtre n°42 (400 – 465 nm) avec une cuve d'échantillon de 1cm d'épaisseur. La teneur totale en solides solubles, appelée aussi degré brix, est mesurée au moyen d'un réfractomètre d'ABBE, ce paramètre permet la détermination de la teneur en sucres à l'aide des tables de conversion (Annexe N°02).

Tableau V.2 : Evolution de certains paramètres du jus après filtration.

Etat	Densité	Viscosité (cst)	Couleur (A)	SST (%)	Teneur en sucres (%)
Jus Extrait	1,132	86,24	0,85	30	29,2
Jus Filtré	1,122	81,84	0,43	29,3	28,5

D'après les résultats obtenus, le traitement par filtration a diminué la teneur en solides (32g des solides sont éliminés par filtration), ce qui se traduit par une diminution de la densité du jus. Ainsi, la filtration élimine physiquement une quantité significative des matières colorées du jus, sans aucun effet chimique (de 0,85 à 0,43). Enfin, la filtration a permis une récupération élevée des sucres du jus de datte (même si on note une légère diminution de 29,2

à 28,5 %), contrairement aux autres méthodes de clarification qui provoquent une destruction des sucres.

V.5. Concentration du jus de dattes

Le jus clarifié est ensuite distillé sous vide à 60°C pour abaisser la teneur en eau. Le tableau V.3 résume l'évolution des paramètres du jus après la distillation sous vide.

Tableau V.3 : Evolution de certains paramètres du jus après concentration.

Etat	Densité	Viscosité (cst)	Couleur (A)	SST (%)	Teneur en sucres (g/l)
Jus Filtré	1,122	81,84	0,43	29,3	289
Jus concentré	1,248	249,04	0,59	50	502

Le sirop final obtenu est caractérisé par une teneur en solides solubles de 50° Brix, ce qui correspond à une teneur en sucres totaux de 502 g/l. Notons que nous n'avons pas cherché à aller au-delà de ce taux de concentration, car une élévation de température risque d'entraîner une dégradation des sucres.

V.6. Bibliographie

- [1]: Mohamed A. AL-FARSI, Clarification of date juice, International Journal of Food Science and Technology, 2003.
- [2]: H. Nancy, & P. Smith, Cane sugar technology. Ed. Agriculture Research Services United States Department of Agriculture. p. 11–15, 1982.

CHAPITRE VI : SYNTHÈSE ET
CARACTÉRISATION DES ALKYLES
POLYGLYCOSIDES.

VI.1. Introduction

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier la synthèse et les caractéristiques tensioactives des APG synthétisées à partir de quelques alcools et de D-glucose utilisé comme molécule témoin avant de passer au jus de datte. A cet effet, cinq alcools à chaînes courtes ont été sélectionnés : le butanol-1, l'alcool iso-butylique, le pentanol-1, l'alcool iso-amylque, et l'hexanol-1. Le choix de ces alcools à chaînes courtes est dicté par leurs températures d'ébullitions, puisque la réaction de glycosylation a lieu à la température d'ébullition de l'alcool. Or, comme les sucres sont sensibles aux températures élevées [1], la réaction nécessite d'être menée sous vide (ce qui n'a pas été possible avec notre réacteur, en raison d'une étanchéité imparfaite). Nous avons donc opéré avec des alcools à température d'ébullition modérée ne dépassant pas 140°C, température de caramélisation du sucre.

Dans une première étape, nous avons procédé à la synthèse de butyl polyglycoside à partir du butanol-1 et de D-glucose synthétique. Nous avons ensuite, dans les mêmes conditions opératoires, effectué la synthèse en partant du butanol-1 et du concentré de jus de datte, e supposant que le fructose présent dans le jus de datte, n'intervient pas dans la réaction.

Devant les difficultés d'analyse des produits pâteux obtenus, nous avons admis l'hypothèse que la glycosylation du sirop de datte avec le butanol, dans une phase homogène, conduit au butyl polyglycoside [2].

Nous avons comparé les propriétés macroscopiques des deux produits obtenus dans les mêmes conditions. De même, nous avons évalué l'influence de la nature de l'alcool sur les propriétés macroscopiques des produits obtenus.

VI.2. Synthèse des Alkyles Polyglycosides

VI.2.1. Conditions opératoires

Le choix des conditions opératoires est basé sur les études antérieures [3, 4, 5], pour assurer un bon fonctionnement de la réaction de glycosylation et avoir un rendement maximal.

Nombre d'équivalents d'alcool

La première étape de cette méthodologie consiste à trouver le nombre d'équivalents optimal d'alcool pour 1 mole de D-glucose, pour obtenir le meilleur rendement pour cette réaction. A. ALLAM [3] trouve pour la réaction de l'acide D-galacturonique avec l'octanol que le meilleur résultat est obtenu en utilisant 10 équivalents d'octanol avec un rendement de 80%. D'après cette étude, le passage de 10 à 5 équivalents d'octanol provoque une perte du rendement, et une augmentation du nombre d'équivalent d'octanol (20 éq.) ne change pas les résultats. B. RENAULT [4] fait la même constatation lors de la synthèse de polyglycosides, polyarabinosides, et de polyxylosides. Boettner [5] effectue la glycosylation de Fischer du D-glucose avec 8 moles de butanol.

Nous avons opté pour un nombre d'équivalents optimal de 10 moles d'alcool pour une mole de D-glucose. En raison du faible volume de notre réacteur (1L), nous avons utilisés 5 moles d'alcool pour 0,5 mole de D-glucose.

Catalyse acide

Différentes types d'acides ont été testés par plusieurs auteurs [3] : l'acide chlorhydrique, l'acide p-toluène-sulfonique (APTS), l'acide sulfurique, ou encore quelques acides de Lewis. L'utilisation d'APTS et de l'acide sulfurique donne généralement de bons rendements de réaction, ce qui indique que ces derniers ont un caractère acide bien approprié pour promouvoir une bonne réaction de glycosylation.

Nous avons donc opté pour l'acide sulfurique comme catalyseur.

Température de réaction

D'après la littérature [3], une diminution de la température de 80 à 50 °C diminue le rendement de la réaction, du fait d'une conversion partielle. En outre, une augmentation de la température autour de 140 °C, fait chuter le rendement de la réaction à cause de la dégradation du substrat.

Dans notre cas, l'impossibilité d'appliquer le vide dans notre installation, nous a conduits à régler la température de la réaction aux températures d'ébullition des alcools respectifs utilisés (Tableau VI.1).

Tableau VI.1 : Températures d'ébullition des alcools utilisés.

Alcool	1-butanol	l'iso-butyl alcool	1-pentanol	l'iso-amyl alcool	1-hexanol
T d'ébullition °C	117	108	139	128	157

Temps de réaction

Boettner [5] a effectué la glycosylation de Fischer du D-glucose avec le butanol durant quatre heures. Une durée totale de cinq heures est proposée pour notre synthèse.

VI.2.2. Mode opératoire

90% de l'alcool est introduit dans un réacteur de 1 l, et le sucre est dispersé sous agitation. L'acide sulfurique à 96% solubilisé dans 10% de l'alcool restant est ajouté goutte à goutte. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation mécanique à 670 tr/min. L'avancement de la réaction est suivi par simple contrôle visuel. En effet, le sucre de départ est insoluble dans l'alcool gras. Lorsque celui-ci a complètement disparu, le mélange réactionnel, initialement blanchâtre, devient transparent. L'eau formée, lors de la réaction, ainsi que l'alcool en excès est distillée au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. En fin de réaction, les alkyles polyglycosides synthétisés, se présentent alors sous forme d'une pâte visqueuse de couleur marron plus ou moins foncée [4].

Une vue du dispositif expérimental est donnée sur la figure VI.1.

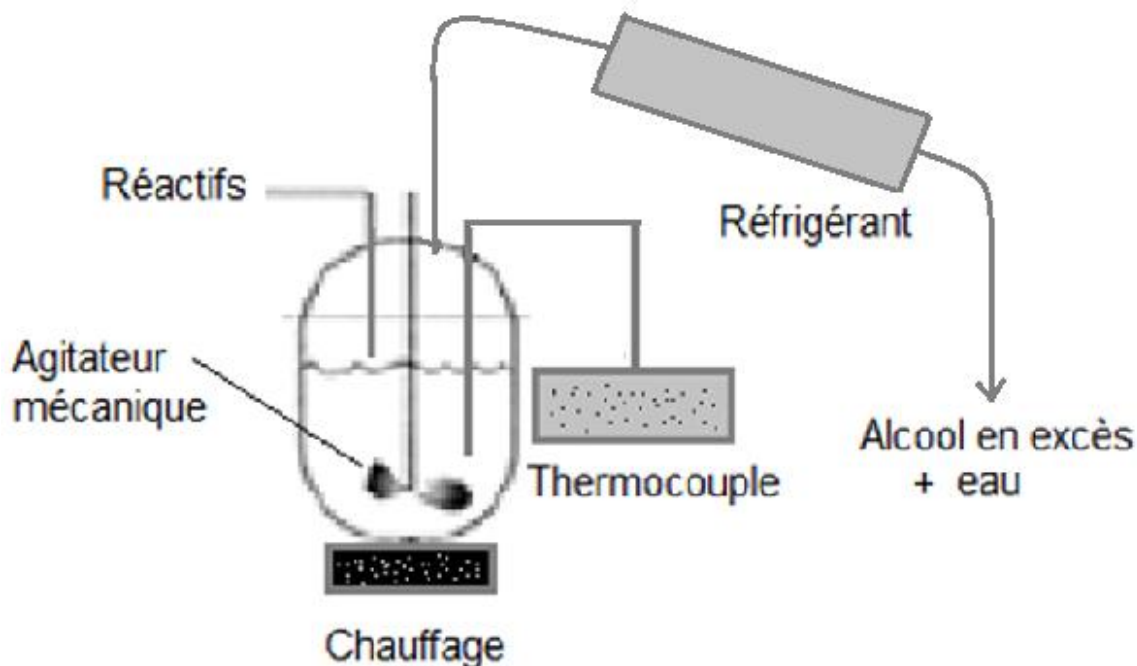


Figure VI.1 : Schéma du dispositif expérimental.

VI.3. Caractérisation des Alkyles Polyglycosides

Les essais de caractérisation des APG synthétisés ont été effectués à chaque fois sur un échantillon du produit de la réaction, un mélange d'anomères α et β de l'APG, de glucose non réagi et des traces d'eau et d'alcool non éliminées par distillation.

Afin d'évaluer grossièrement la concentration en APG dans le produit, nous avons procédé à la mesure de la CMC. Des valeurs très élevées de CMC sont enregistrées, ce qui indique de faibles teneurs en APG dans l'échantillon, et donc une confirmation du faible rendement de glycosylation obtenu par cette méthode (chauffage classique, 25% pour un temps de réaction de 5h [6]).

VI.3.1. Concentration micellaire critique (CMC)

Les mesures de Concentration Micellaire Critique (CMC) ont été réalisées sur les différents produits synthétisés. La CMC est définie [7] comme étant la concentration minimale de tensioactif exigée pour atteindre la valeur la plus basse de la tension de surface γ , à température constante, elle est déduite à partir du point d'inflexion de la courbe de la tension superficielle en fonction du Log de la concentration C. Les tensions de surface γ des solutions aqueuses des APG ont été mesurées afin d'évaluer leur activité de surface, ainsi que leur comportement micellaire dans l'eau. Ces tensions de surface ont été mesurées à 25 °C à l'aide d'un tensiomètre modèle « CSC-DuNoüy », selon la méthode de l'arrachement de l'anneau.

La figure VI.2 ci-dessous illustre les deux courbes obtenues pour les solutions aqueuses de butyl PG obtenus à partir de jus de dattes et à partir de D-glucose synthétique respectivement.

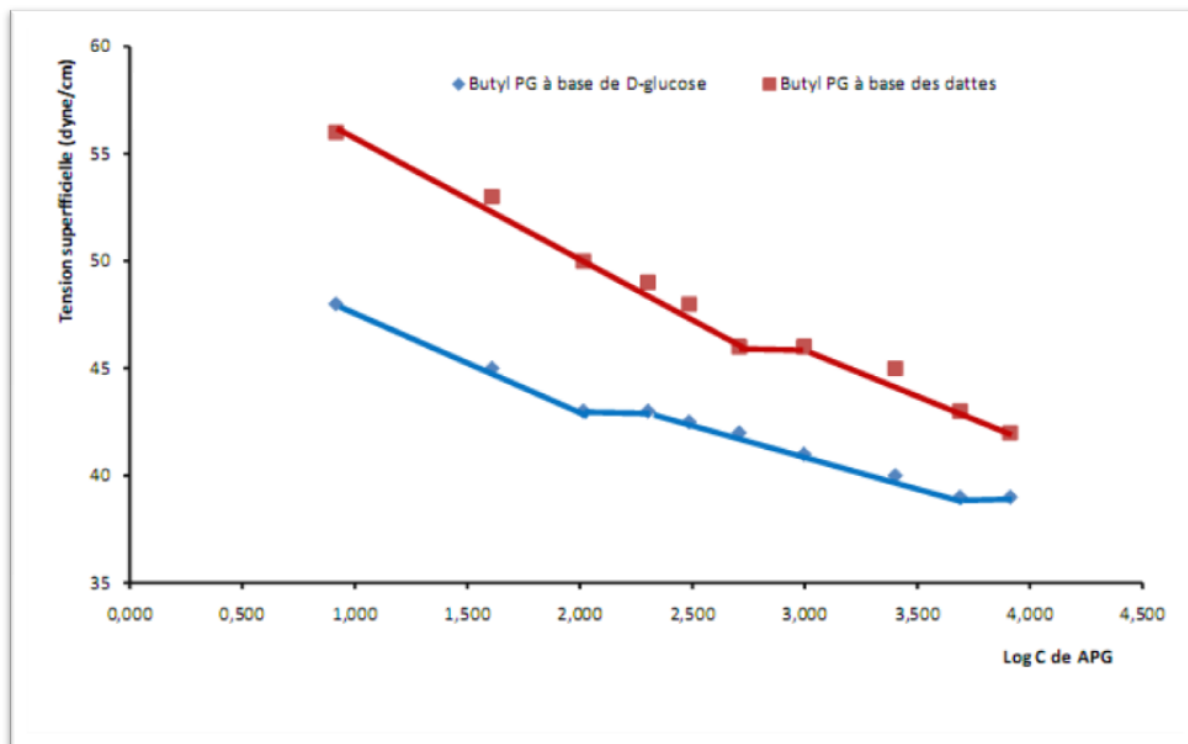


Figure VI.2 : Tension de surface air-eau γ en fonction du Log de la concentration des APG à 25°C.

Dans les deux cas, l'allure de la courbe tension superficielle en fonction du Log de la concentration des APG, suggère deux étapes, la première rapide, suivie d'une étape lente qui sont délimités par un palier. Dans la première étape, la tension superficielle diminue rapidement en augmentant la concentration des tensioactifs, jusqu'à l'obtention de la CMC (7,5 g/l pour le butyl PG à base de D-glucose, 15 g/l pour le butyl PG à base des dattes). Après ce premier palier, la tension superficielle continue de nouveau à diminuer. Balzer [1] explique ce phénomène par une transition entre deux types de micelles : il y aurait formation de micelles sphériques à la CMC₁ et de micelles en bâtonnets à la CMC₂.

Nous observons, en outre, que le deuxième palier n'est pas atteint dans le cas de la solution aqueuse de butyl PG à base des dattes, (Dans le 2^{ème} cas non plus, on n'observe pas le 2^{ème} palier) cela peut s'expliquer par la plus faible teneur en butyl PG dans le produit par rapport à l'autre solution puisque en plus de faible rendement de la réaction, la présence de fructose même s'il n'intervient pas dans la réaction peut influencer les caractéristiques du produit.

Dans le but d'apprécier l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'alcool ainsi que son degré de ramification sur la tension superficielle, et la CMC des solutions aqueuses contenant les APG, nous nous sommes proposé de comparer les résultats obtenus pour les APG obtenus à partir des cinq alcools gras à chaînes courtes utilisés : le butyl PG, l'isobutyl PG, l'isoamyl PG, le pentyl PG, et l'hexyl PG.

Il y a lieu de noter que le produit de la réaction de glycosylation du D-glucose avec l'hexanol a un aspect spongieux. Il est difficilement soluble et a une densité plus faible au point que les grumeaux flottent à la surface de la solution. Ce comportement est sans doute à attribuer à la dégradation partielle ou totale du glucose due à la température d'ébullition élevée de l'hexanol (157 °c), à laquelle il a été soumis au cours de la réaction.

La représentation graphique de la tension superficielle en fonction du Log de la concentration des APG des produits synthétisés est donnée sur la figure VI.I3.

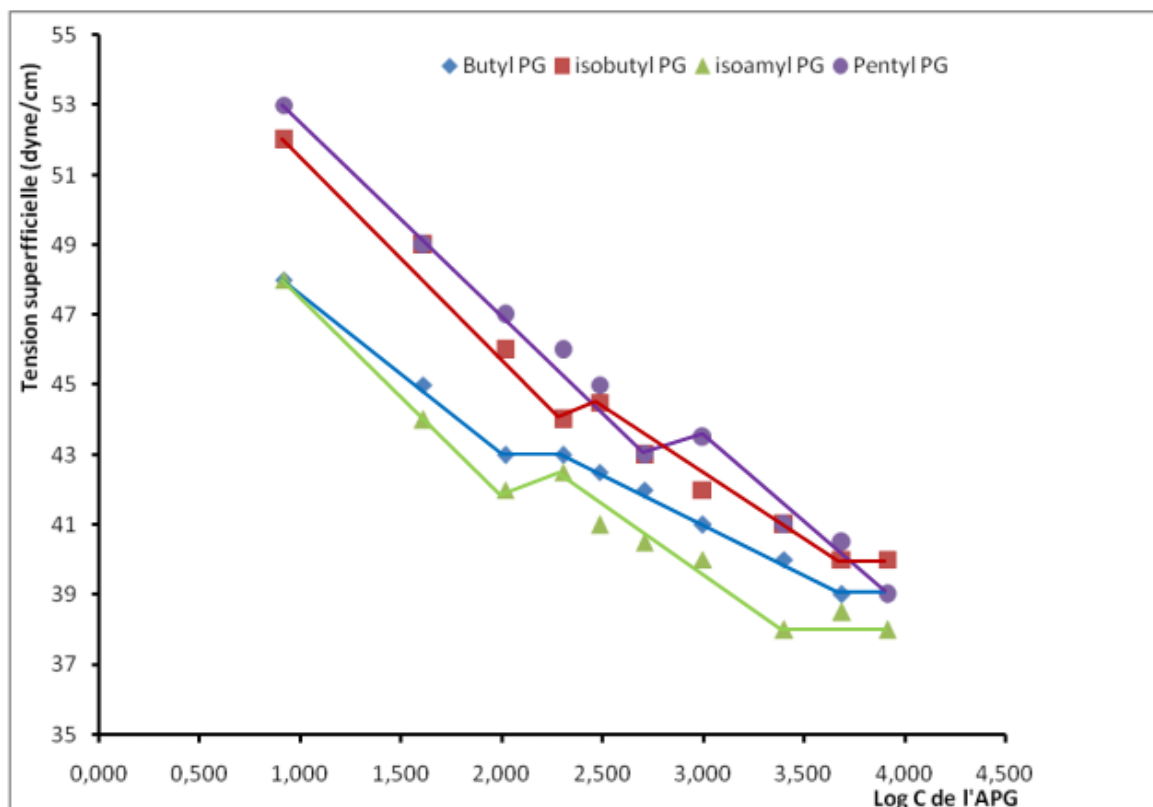


Figure VI.3 : Tension de surface air-eau γ en fonction du Log de la concentration des APG à 25 °C.

L'allure de courbe de tension superficielle en fonction du Log de la concentration des APG est similaire pour tous les échantillons étudiés. Les courbes font toutes apparaître les deux paliers correspondant à la formation des deux types de micelles.

Concernant l'évolution de la CMC_1 et de la CMC_2 : du butyl PG et de l'iso-amyl PG, nous observons la même CMC_1 (7,5 g/l), par contre une CMC_2 différente (40 g/l pour le butyl PG, et 30 g/l pour l'iso-amyl PG). Cette observation est conforme à la tendance générale que suit la CMC diminuant lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente. Toutefois comme l'augmentation de la chaîne n'est pas importante et que les produits contiennent de faibles teneurs en APG, la différence entre les CMC n'est pas prononcée. Néanmoins, nous constatons aussi que la courbe caractéristique de la solution aqueuse contenant le pentyl PG présente des CMC nettement supérieures à celle du butyl PG, contrairement à ce qui était attendu.

En conclusion, dans l'ignorance de la composition des mélanges obtenus, il est hasardeux de chercher à trouver des tendances dans l'évolution de la CMC, une propriété au demeurant difficile à évaluer avec précision.

VI.3.2. Pouvoir moussant

Une mousse est une dispersion d'un gaz, dans un liquide. Les liquides purs ne donnent pas de mousses stables car les bulles qui apparaissent lors de la dispersion du gaz éclatent dès que l'agitation cesse. C'est pourquoi il est nécessaire de faire intervenir des composés aux propriétés tensioactives. Ces molécules de par leur caractère amphiphile vont se placer aux interfaces air-solution et les stabiliser [8].

D'une manière générale, d'après la littérature [8], le maximum de moussabilité est obtenu pour des concentrations voisines de la CMC. Pour cela, nous avons comparés le pouvoir moussant des APG synthétisés à travers leur aptitude à former une mousse à une concentration moyenne de 10 g/l (voisines de la CMC), en mesurant la hauteur de mousse et sa persistance en fonction du temps en utilisant la méthode de Ross et Miles. (Annexe N°03)

A titre de comparaison, nous avons représenté sur la figure VI.4 ci-après, l'évolution des volumes de mousse en fonction du temps pour les solutions aqueuses de butyl PG à base des dattes et à base de D-glucose synthétique respectivement.

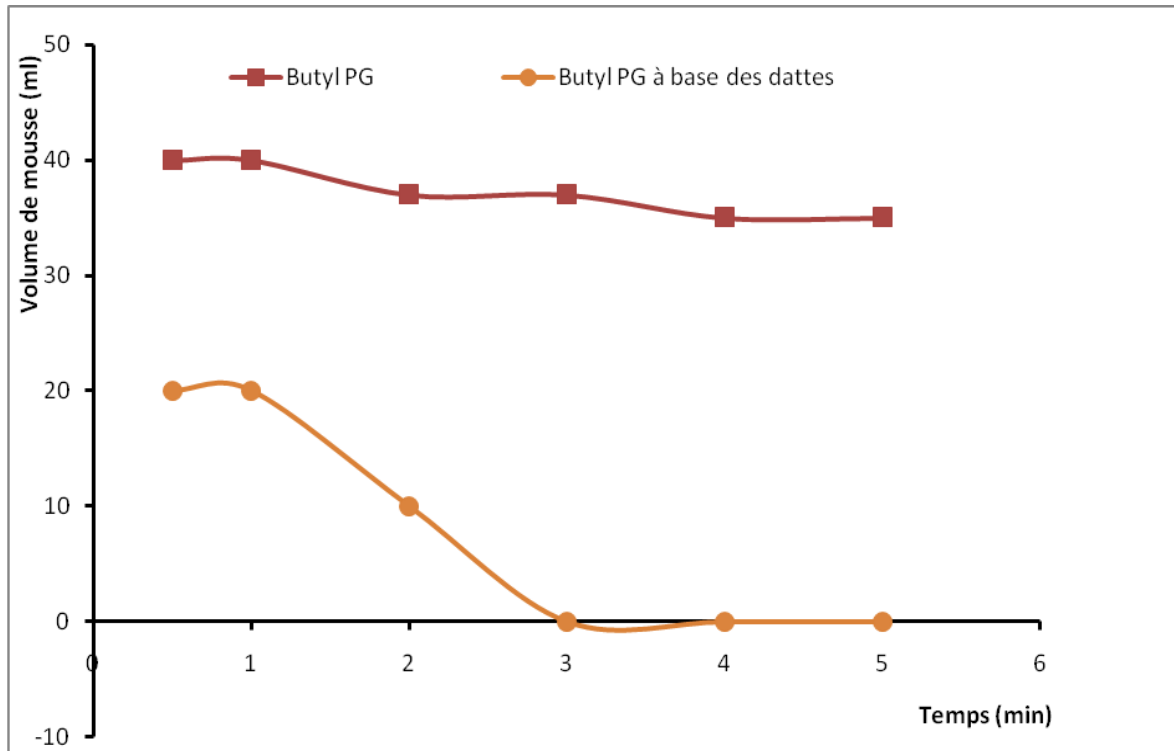


Figure VI.4 : Evolution du pouvoir moussant des butyl PG synthésisés à base des dattes, et de D-glucose à une concentration de 10 g/l, et à 24°C.

D'après les résultats obtenus, le butyl PG à base de D-glucose a formé une mousse peu épaisse (40 à 35 ml), mais persistante au bout de 5 minutes. Cependant dans le cas de butyl PG à base des dattes, nous observons un aspect de la mousse très aérée, et une déstabilisation totale de cette mousse au bout de 3 minutes. L'éclatement des bulles peut être provoqué par les particules présentes dans l'extrait des dattes.

L'ensemble des courbes représentant l'évolution du pouvoir moussant en fonction du temps des différents APG synthésisés, ainsi que celle de glucoPON® 600 sont données sur la figure VI.5 suivante.

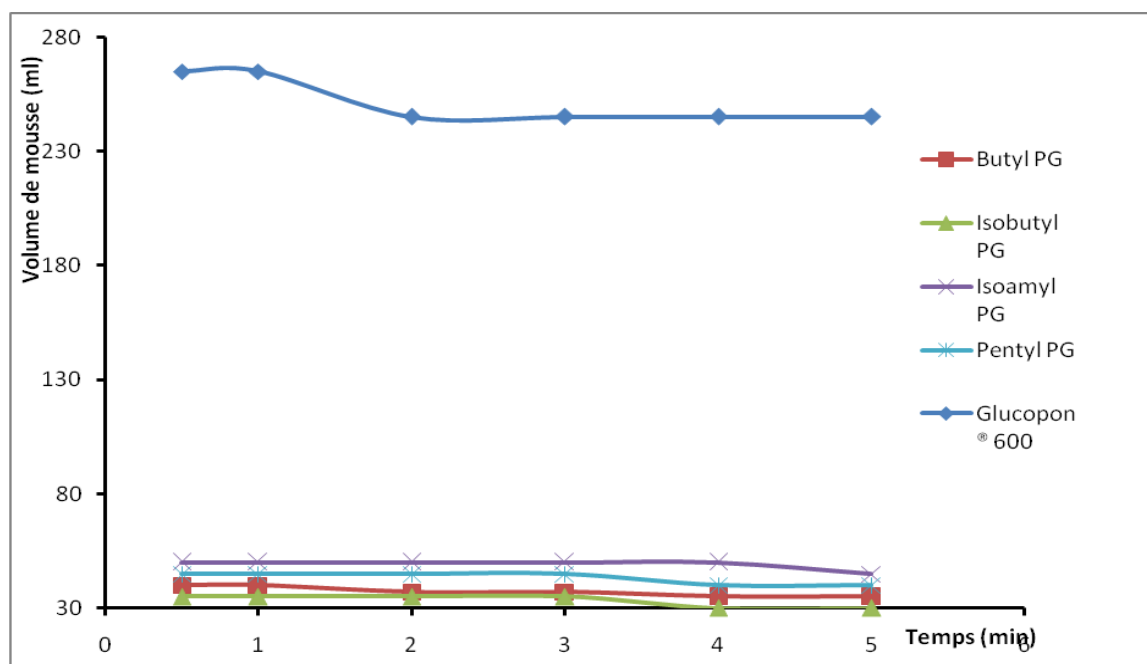


Figure VI.5 : Etude comparative du pouvoir moussant des APG synthétisés, et de glucocon ® 600, à une concentration de 10 g/l, et à 24°C.

Nous observons des allures similaires pour l'ensemble des produits synthétisés. Le glucocon ® 600 donne une mousse plus abondante, plus dense et beaucoup plus persistante. Rappelons que ce produit est caractérisé par une chaîne alkyle pouvant compter de huit à seize atomes de carbone. De plus, le Glucocon 600 contient environ 50% de matière active contrairement à nos produits synthétisés où les teneurs maximum ne dépassent pas 20-25 %.

Tenant compte de leurs courtes chaînes hydrocarbonées, les APG synthétisés, trouveraient de meilleures applications comme agents hydrotropes ou encore comme solubilisants en raison des pouvoirs solubilisants élevés des APG à courte chaîne, ce qui influe négativement sur la moussabilité, puisque la moussabilité diminue lorsque la solubilité augmente.

VI.3.3. Pouvoir émulsifiant

Les propriétés émulsifiantes sont mesurées par turbidimétrie [9], qui est utilisée pour estimer la distribution de la dimension des particules des émulsions H/E.

Les tensioactifs (5 g) sont homogénéisés avec 50 ml d'eau pendant 30 s, avec un homogénéiseur Ultra Turax de marque IKA à 11000 tr/min. De l'huile végétale (25 ml) est ajoutée à chaque échantillon, et le mélange est homogénéisé de nouveau à 11000 tr/min

pendant 90 s. La turbidité est mesurée ensuite, à l'aide d'un turbidimètre modèle turb 555 (WTW). La valeur de turbidité est enregistré à 1, 3, 6, ..., 30, min après l'homogénéisation de l'échantillon.

La stabilité de l'émulsion (SE) est exprimée en pourcentage en utilisant la formule suivante :

$$SE (\%) = \frac{\text{Valeur de turbidité après un temps } t}{\text{Valeur initiale de turbidité (après 1 min)}}$$

La représentation graphique de la stabilité des émulsions en fonction du temps des échantillons conduit aux courbes données par la figure VI.6 suivante.

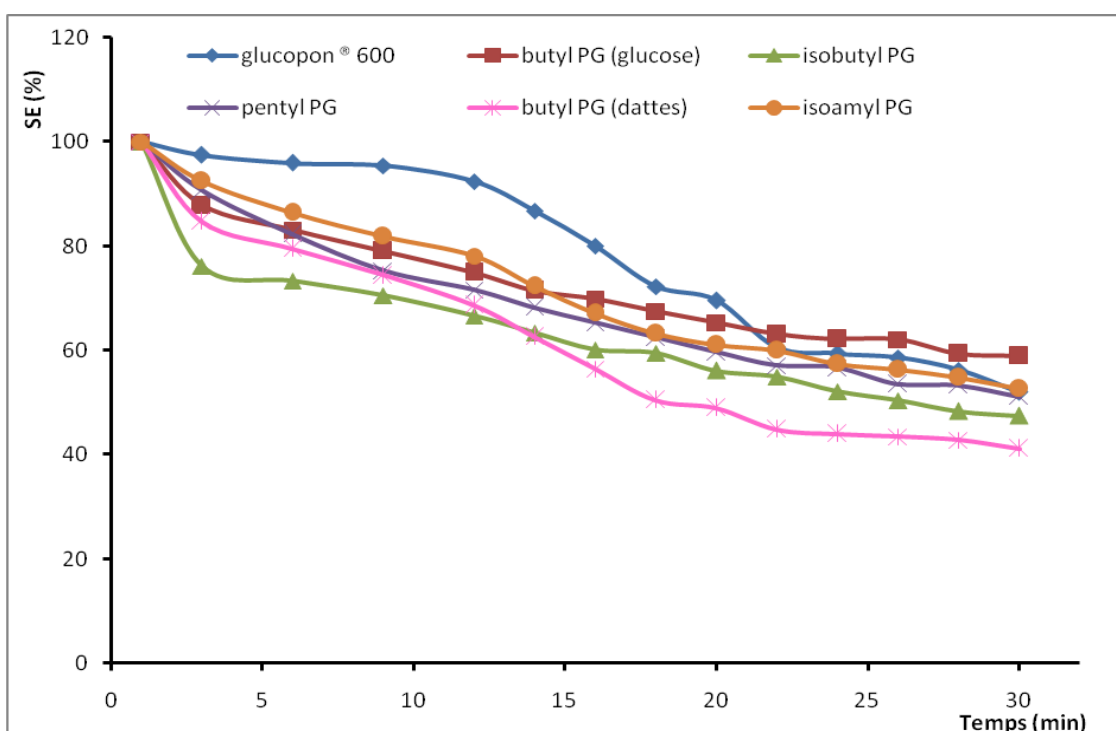


Figure VI.6 : Etude comparative de la stabilité émulsionnante des APG synthétisés, et de glucopon® 600, à une concentration de 100 g/l, et à 24°C.

Nous observons des allures de stabilité émulsionnante similaires pour les différents produits synthétisés. Nous enregistrons une stabilité émulsionnante élevée du glucopon au cours des 15 premières minutes. La meilleure stabilité émulsionnante au bout de 30 min, est obtenu avec le butyl PG à base de D-glucose, car il est moins hydrophobe et migre donc moins bien.

Ces résultats montrent que les APG synthétisés possèdent une bonne stabilité émulsionnante comparée à celle de glucocon, cela est attribué au caractère hydrotrope (solubilisant) des tensioactifs non anionique à courte chaîne.

VI.3.4. Pouvoir mouillant

La mouillabilité d'un solide par un liquide donné est un phénomène qui dépend de l'état de surface du solide. Une goutte d'un liquide déposée sur la surface plane d'un corps solide forme un angle de contact à l'interface entre le liquide et le substrat. Par définition, une goutte d'un liquide qui ne mouille pas fait un angle de contact supérieur à 90 degrés. A l'inverse, une goutte d'un liquide qui mouille fait un angle inférieur à 90 degrés [10]. Plus l'angle de mouillage diminue, plus la surface mouillée augmente. La figure ci-dessus montre les différentes forces qui s'exercent sur la goutte.

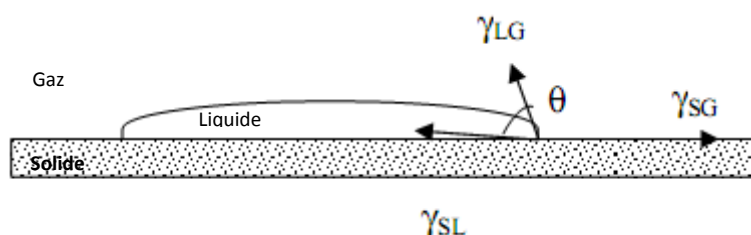
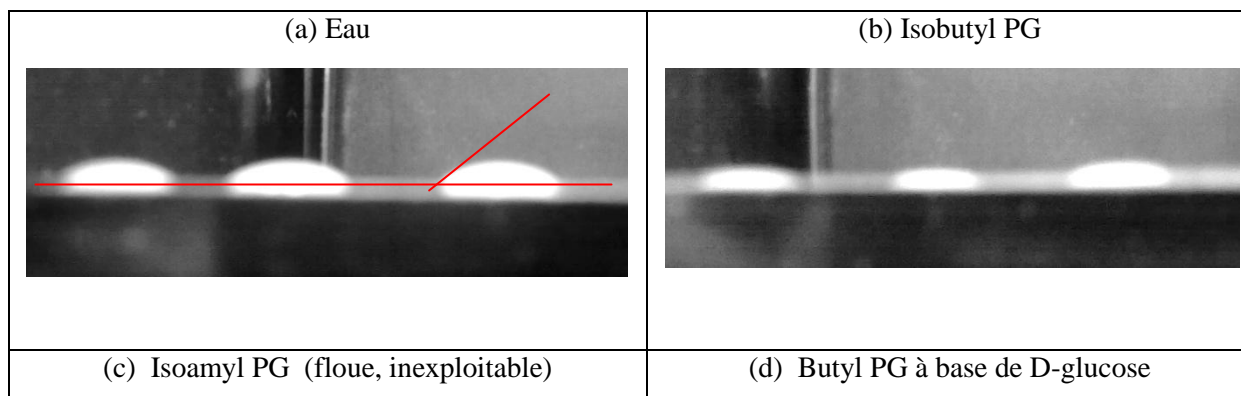


Figure VI.7 : Energies de surface intervenant entre une goutte de liquide et un solide [10].

Afin d'évaluer le pouvoir mouillant de nos produits, nous avons déposé, à l'aide d'un compte-goutte, un volume identique de chaque solution (10 g/l de chacun des produits) sur une surface en mica propre et lisse. A défaut de goniomètre, les gouttes déposées sont photographiées et l'angle de mouillage mesuré directement sur les images, traitées au préalable pour améliorer le contraste et le contour des gouttes (figure VI.8).



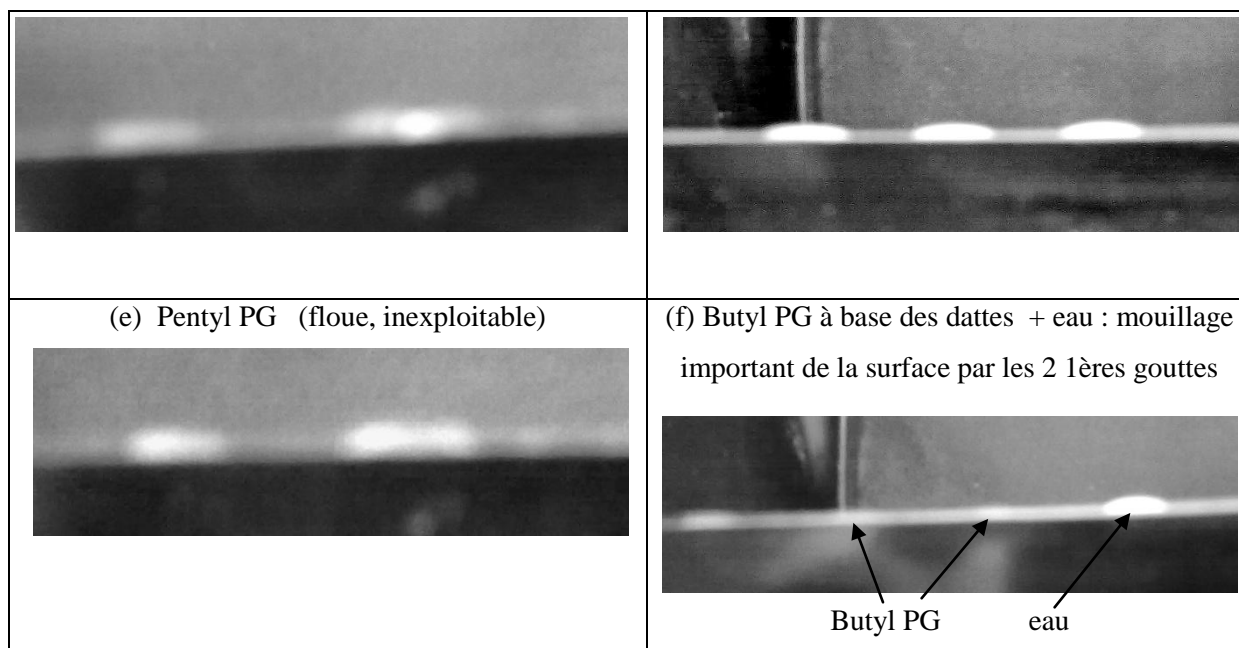


Figure VI.8 : Photographies des gouttes déposées sur la surface de mica, à 1%, et à 25°C.

Les images sont d'abord agrandies puis l'angle de contact est mesuré au moyen d'un rapporteur. Le mouillage est également apprécié en calculant les angles de contact, les valeurs trouvées sont données dans le tableau VI.2 ci-dessous :

Tableau VI.2 : Angles de contact des produits en solutions aqueuses à 1% à 25°C.

Produits	Butyl PG à base de D-glucose	Isobutyl PG	Eau
Angle de contact (°)	9	12	25

Les produits ont été classés par ordre de mouillage dégressif. Le classement suivant a été obtenu :

Butyl PG à base de D-glucose > Isobutyl PG > Eau.

Bien que les angles de contact pour l'iso amyl PG, le pentyl PG et le butyl PG obtenu à partir du concentré de datte n'aient pas pu être mesurés (images floues), on peut apprécier leur pouvoir mouillant qualitativement en estimant l'aplatissement des gouttes de produit déposées sur le solide. Ainsi, la solution contenant le butyl PG obtenu à partir du concentré de dattes exhibe un pouvoir mouillant important si l'on se réfère à la forme très aplatie des gouttes de cette solution (Figure VI.8).

VI.3.5. La couleur

La détermination de la couleur Klett des produits est effectuée à une concentration de 10 g/l (1%) de produit, à 25°C. La couleur Klett (Annexe N°04) est donnée par la relation :

$$\text{couleur Klett} = \text{D. O (425 nm)} * 1000$$

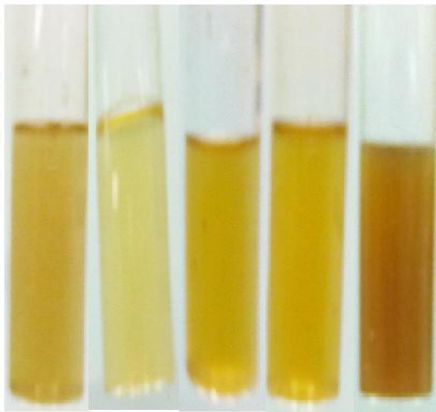
Ou, D.O représente la densité optique (absorbance) de l'échantillon mesuré au moyen du colorimètre Klett-Summerson ou bien par un spectrophotomètre avec le filtre bleu n°42 (400-465 nm) pour une cuve échantillon de 1 cm d'épaisseur.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VI.3 suivant. :

Tableau VI.3 : Couleur Klett des produits à 1% à 25°C.

Produits	Butyl PG	Isobutyl PG	Pentyl PG	Isoamyl PG	Butyl PG (datte)
Couleur Klett	100	90	400	370	800

La figure VI.9 représente une vue de l'aspect visuel des nos produits synthétisés comparés à ceux synthétisés par Renault [4].



(a) de gauche à droite : aspect des produits synthétisés (1%) : C₄PG, C₁C₃PG, C₃PG, C₁C₄PG, et C₄PG (dattes)



(b) Dodecyl PX, Decyl PG, et Dodecyl PG synthétisés par Renault à 1% [4].

Figure VI.9 : Comparaison des couleurs de nos produits, avec ceux synthétisés par Renault.

Concentrations des solutions aqueuses = 1% ; T = 25°C.

Avec :

C₄PG: butyl polyglycosides à base de glucose.

C₁C₃PG: isobutyl polyglycosides.

C₅PG : pentyl polyglycosides.

C₁C₄PG : isoamyl polyglycosides.

C₄PG (dattes) : butyl polyglycosides à base des dattes.

PX : polyxylosides

Les produits présentent une forte couleur allant du jaune clair au rouge brun, la couleur sombre est à lier à une possible dégradation du glucose aux hautes températures possibles dans la masse réactionnelle. Renault [4] fait le même constat lors de synthèses d'alkyle polyxylosides (dodécyl PX), et des alkyle polyglycosides (figure VI.9 –b).

VI.3.6. La température de trouble

La température de trouble a été mesurée comme étant la température à partir de laquelle les solutions de tensioactifs à 1% deviennent limpides [1]. Cependant, la forte coloration nous empêche de mesurer la température de trouble de tous les produits. Les valeurs obtenues sont rassemblées sur le tableau suivant.

Tableau VI.4 : La température de trouble des produits à 1% à 25°C.

Produits	Butyl PG	Isobutyl PG	Pentyl PG	Isoamyl PG	Butyl PG (datte)
T trouble (°C)	4	6	--	10	--

D'après la littérature [1], la température de trouble des APG varie principalement suivant la longueur de la chaîne alkyle. Nous observons la même chose sur nos APG où les températures de trouble des butyl PG, isobutyl PG, et isoamyl PG sont respectivement de 4 °C, 6 °C et 10 °C. Ainsi, l'allongement de la chaîne alkyle entraîne une augmentation de la température de trouble.

VI.4. Bibliographie

[1] : Balzer, Dieter, Nonionic Surfactants : Alkyle Polyglycosides, Surfactant Science Series ; V. 91, Ed. CRC Press, 2000.

[2]: H. Lüders, Eur. Patent EP 252,241 to Hüls AG, 1987.

[3] : A. ALLAM, nouveaux ligands uronamides dérivés de l'acide D-galacturonique : synthèse, propriétés physico-chimiques, thèse doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2009.

- [4] : B. RENAULT, nouveaux tensioactifs dérivés des alkyles polyglycosides : synthèse et évaluation physico-chimique, thèse doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2009.
- [5]: F. E. Boettner, U.S. Patent 3, 219,656 to Rohm & Haas Co., 1963.
- [6] : C. Limousin, J. Cleophax, A. Petit, A. Loupy, G. Lukacs, J. Carbohydrate Chem., p. 327, 1997.
- [7]: C. Larpent. Tensioactifs, Techniques de l'Ingénieur K342, 1995.
- [8]: J. Pore, I. Rasori. Revue Française des corps gras, p. 301-308, 1984.
- [9]: J. Deluhery, N. Rajagopalan. A turbidimetric method for the rapid evaluation of MWF emulsion stability. Colloids and surfaces a: Physicochem. Ed. Aspects, p.145-149, 2005.
- [10]: D. Chulia, M.Deleuil, Y.Pourcelot. Powder Technology and Pharmaceutical Processes (9), Handbook of powder technology. Amsterdam (Pays-Bas): Ed. Elsevier, p.557, 1994.

CONCLUSION

Dans le but de substituer progressivement les matières issues des ressources fossiles non renouvelables, et dans une perspective de valorisation d'écarts de datte, nous avons étudié la possibilité d'intégration de sucres extraits de ces dattes pour la fabrication d'agents tensioactifs.

Dans une première étape, nous avons procédé à l'extraction et à la concentration des sucres à partir d'une variété de dattes sélectionnée en raison des nombreux avantages qu'elle offre, notamment sa forte teneur en glucose, fructose, et saccharose.

L'étape suivante consiste en la synthèse et la caractérisation des alkyle polyglycosides obtenus en faisant réagir des alcools à chaîne courte (4 à 6 atomes de carbone) avec le D-glucose commercial puis avec le concentré de sucre extrait de dattes. Cette synthèse est conduite dans un réacteur agité de 1L de capacité, à pression atmosphérique et à la température d'ébullition de l'alcool considéré.

Aussi bien le concentré de sucre que les produits de réaction ont été caractérisés qualitativement au moyen de méthodes simples, disponibles au laboratoire.

Beaucoup de difficultés restent à surmonter pour obtenir des produits de meilleure qualité avec des rendements plus élevés, à commencer par la nécessaire séparation du glucose du mélange de sucres extrait et l'utilisation du vide pour pouvoir travailler à plus basse température, avec des alcools à chaînes plus longues.

Des moyens d'analyse plus conséquents pour le contrôle de qualité des matières premières et des produits de réaction sont en outre indispensables. Il aurait été utile de déterminer la teneur en matière active dans les produits de réaction. La réaction de glycosylation conduite par simple chauffage donne généralement des rendements faibles, voisins de 25%.

L'évaluation des produits synthétisés révèle toutefois des propriétés mouillantes et émulsifiantes intéressantes, avec un pouvoir moussant peu prononcé. Ces produits peuvent trouver des applications en tant qu'agents solubilisants.

ANNEXES

Annexe N°01 : Détermination de la teneur en sucres (totaux, réducteur, et non réducteur) par chromatographie liquide haute performance.

Cette analyse a été réalisée sur la base d'une méthode parue dans une publication internationale : Reynes et coll. Revue Fruits, vol 49(4) « Caractérisation des principales variétés de dattes cultivées dans la région du Djérid en Tunisie », 1997.

Injection dans le système HPLC

- ✓ 20 µl de l'extrait filtré est introduit dans le système HPLC (Beckman M332) par un passeur automatique.
- ✓ Injection à boucle 20 µl.
- ✓ Colonne : Brownlee (Amino – Sphérie 5). Peut être substituée par la colonne C18 ; pression = 1000 psi (1 bar = 14,60 psi), Température = 35 °C.
- ✓ Détecteur : Réfractomètre différentiel (Jobin – Yvon / Orsay) ou détecteur UV (190 – 200 nm).
- ✓ La phase d'éluion = Solution d'acétonitrile (80% d'acétonitrile et 20% d'eau) au flux = 1,2 ml/min.

Quantification et préparation des standards (étalons)

- ✓ La quantification a été faite sur un intégrateur (Hewlett – Packard 3390 A), par comparaison des aires obtenues avec celles des standards (principalement ; glucose, fructose, saccharose, et d'autres sucres disponibles tels que le xylose et le raffinose) ont été mélangés pour obtenir une solution synthétique à 10 g/l. La boucle d'injection étant de 20 µl, on a donc 200 µg de sucres. Une analyse des standards a été faite tous les 8 échantillons. Les résultats sont exprimés en mg par rapport à la matière fraîche (MF) ou à la matière sèche (MS).
-

**Annexe N°02 : Table de conversion du résidu sec soluble en sucres totaux par litre de jus
à 20°C.**

Résidu sec soluble (%)	Sucres totaux (g/l)	Résidu sec soluble (%)	Sucres totaux (g/l)
8	64,6	13	116,8
8,2	66,7	13,2	118,9
8,4	68,8	13,4	121
8,6	70,8	13,6	123,1
8,8	72,9	13,8	125,3
9	75	14	127,4
9,2	77,1	14,2	129,5
9,4	79,1	14,4	131,7
9,6	81,2	14,6	133,8
9,8	83,3	14,8	135,9
10	85,4	15	138
10,2	87,5	15,2	140,2
10,4	89,8	15,4	142,4
10,6	91,6	15,6	144,5
10,8	93,7	15,8	146,7
11	95,8	16	148,9
11,2	97,9	16,2	151
11,4	100	16,4	153,2
11,6	102	16,6	155,4
11,8	104,1	16,8	157,6
12	106,2	17	159,7
12,2	108,4	17,2	161,9
12,4	110,5	17,4	164,1
12,6	112,6	17,6	166,3
12,8	114,7	17,8	168,5

Référence

La norme NF V 20-201

Annexe N°03 : mesurage du pouvoir moussant (méthode de Ross-Miles modifiée)

1. Object

La présente norme spécifie une méthode de mesurage du pouvoir moussant d'agent de surface.

2. Définitions

a. Pouvoir Moussant

Degré d'aptitude à former de la mousse

Note : dans le cadre de la présente norme, le pouvoir moussant est caractérisé par le volume de mousse obtenue dans des conditions expérimentales déterminées.

b. Mousse

Ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide et formé par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide.

3. Principe

Mesure de volume de mousse obtenu après la chute d'une hauteur de 450 mm, de 500 ml de solution d'un agent de surface sur une surface liquide de la même solution.

4. Préparation de la solution d'essai

Préparer, à partir de l'échantillon pour laboratoire, une solution à la concentration d'utilisation du produit. L'eau utiliser pour la dilution peut être soit de l'eau distillée saturée d'air par barbotage, soit de l'eau à dureté saturé calculée déterminée correspondant à 6 meq/l d'ions calcium.

Préparer la solution par dissolution dans l'eau choisie, portée préalablement à 50°C.

Ce mélange doit être fait très doucement pour éviter la formation de la mousse, conserver la solution à $50 \pm 2^\circ\text{C}$, sans agitation, jusqu'au moment de l'essai.

L'âge de la solution au moment du mesurage doit être compris entre 30 min et 2 h.

5. Mode opératoire:

a. Montage de l'appareil.

L'appareil doit être monté un locale à l'abri des courant d'air.

Régler le thermostat du bain d'eau pour amener la température de ce bain à $50 \pm 2^\circ\text{C}$.

Introduire 50 ml de la solution préparée dans l'éprouvette en faisant glisser le liquide le long des parois afin qu'aucune mousse ne se forme à la surface.

Placer l'éprouvette dans le bain d'eau et fixer à l'aide d'une pince.

Fixer l'ampoule à démonter munie de son tube de mesure et régler son support afin que les axes de l'éprouvette et du tube de mesure coïncident, et que l'extrémité inférieure du tube de mesure soit à 450 mm au-dessus du niveau de 50 ml de solution versés dans l'éprouvette.

b. Remplissage de l'appareil

En vue de la première mesure introduire une partie de la solution d'essai dans l'ampoule à décanter jusqu'au trait de 150 mm, dans ce but plonger la partie inférieure du tube de mesure dans une partie de la solution d'essai maintenue à $50 \pm 2^\circ\text{C}$ et contenue dans un petit bécher, et aspirer le liquide à l'aide d'un système approprié adapté à la partie supérieure de l'ampoule à décanter, cette méthode est la plus sûre pour éviter la formation des bulles d'air dans la voie de passage de la robinet, maintenir le petit bécher sous l'ampoule à décanter jusqu'au moment de la mesure.

Pour compléter le remplissage, verser, dans l'ampoule à décanter, doucement afin d'éviter la formation de la mousse 500 ml de solution d'essai maintenue à $50 \pm 2^\circ\text{C}$, à l'aide de l'éprouvette graduée de 500 ml, le remplissage peut être réalisé en utilisant un entonnoir spéciale dans la tige est courbée afin que son extrémité soit appuyée sur la partie intérieure de l'ampoule à décanter.

Pour les mesures suivantes, vider l'ampoule à décanter jusqu'à une hauteur de 10 à 20 mm au-dessus du robinet, placer le petit bécher rempli de la solution d'essai maintenue à $50 \pm 2^\circ\text{C}$, sous l'ampoule à décanter et ajuster avec la solution jusqu'au trait de 150 mm, puis verser les 500 ml de solution d'essai maintenue) $50 \pm 2^\circ\text{C}$, comme il est indiqué précédemment.

c. Mesure

Laisser couler la solution en une seule fois, jusqu'à ce que le niveau arrive au trait de 150 mm, noter le temps d'écoulement, toute mesure dont le temps d'écoulement s'écarte de plus de 5% de la moyenne des temps d'écoulement relevés doit être annulée, un temps anormalement long étant signe de la présence d'une bulle d'air dans le tube de mesure ou le robinet. Mesurer exactement le volume de mousse et uniquement de mousse, 30 s, 3 min, et après arrêt de l'écoulement.

Si le niveau supérieur de la mousse présente une dépression au centre, prendre comme lecture, la moyenne arithmétique entre le centre et les bords.

Effectuer dix mesurages, en préparant chaque fois une nouvelle solution conformément aux modalités prescrites précédemment.

6. Expression des résultats

Exprimer les résultats en millilitres de mousse formés, 30 s, 3 min, et 5 min après arrêt de l'écoulement. Tracer éventuellement la courbe correspondante.

7. Référence

NE. 3 01.001 – agent de surface – vocabulaire.

NE. 3 01.002 – agent de surface – division d'un échantillon.

Annexe N°04 : Couleur KLETT**1. Object**

La couleur Klett est obtenue directement au moyen du colorimètre Klett-Summerson qui mesure le pourcentage de transmission avec le filtre bleu n° 42 (400-465 nm) pour une cuve échantillon de 2 cm d'épaisseur. La couleur Klett peut aussi être mesurée avec un spectrophotomètre placé dans les mêmes conditions opératoires.

2. Principe

La relation existant entre la densité optique (D.O) et la couleur Klett, avec le filtre n° 42 et une cuve échantillon de 2 cm d'épaisseur, est la suivante :

$$D.O \text{ (filtre n° 42)} = \frac{\text{couleur Klett} * 2}{1000}$$

Les caractéristiques de filtre n° 42 donnant 85% de lumière transmise à une longueur d'onde de 400-450 nm et avec un maximum à 425 nm. La mesure spectrophotométrique se fera par conséquent à la longueur d'onde de 425 nm. En utilisant une cuve échantillon de 1 cm d'épaisseur, la relation entre la D.O et la couleur Klett sera :

$$\text{couleur Klett} = D.O \text{ (425 nm)} * 1000$$

3. Appareillage

Spectrophotomètre double faisceau à longueur d'onde variable de 700 à 380 nm.

Cuve en verre optique ou en polystyrène à usage unique : trajet optique 10 mm

4. Mode opératoire

- Ajuster la longueur du spectrophotomètre à 425 nm, puis régler le zéro d'absorbance avec les compartiments référence et échantillons vides.
 - Remplir la cuve échantillon, avec le produit à mesurer en veillant à ne pas introduire de bulles d'air pour ne pas fausser la mesure. De même façon remplir la cuve référence avec de l'eau distillée.
 - Placer les cuves échantillons et références à la bonne place dans le spectrophotomètre et lire directement la densité optique (D.O).
-

5. Expression des résultats

La couleur Klett est donnée par la relation :

$$\text{couleur Klett} = \text{D.O (425 nm)} * 1000$$

6. Référence

Code : EL 420

Crée-le : 10/04/1988

Norme Couleur KLETT

Unité : KLETTS

Validé par : Jacques ROUSSEL

Unité abrégé : KLETTS
