

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



# MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie de l'environnement

Présenté par M<sup>me</sup> BOUDISSA Farida épouse LOUNAS

## THEME

**INFLUENCE DES RADIATIONS MICRO-ONDES  
SUR L'EXTRACTION DE L'HUILE DE GRIGNON  
D'OLIVE IMPREGNE DE MARGINES**

Devant le jury composé de :

|                       |                         |           |            |
|-----------------------|-------------------------|-----------|------------|
| Mr Abdelaziz KADRI    | Professeur              | UMMTO     | Président  |
| Mr Hocine KADI        | Professeur              | UMMTO     | Rapporteur |
| Mr Toudert AHMED ZAID | Professeur              | ENP Alger | Examineur  |
| Mr Ramdane MOUSSAOUI  | Maître de conférences A | UMMTO     | Examineur  |
| Mr Amar SAAL          | Maître de conférences B | UMMTO     | Examineur  |

Soutenu le...../...../.....

# **Remerciements**

*Ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.*

*En premier lieu, je remercie Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.*

*Je remercie profondément Monsieur **Hocine KADI**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de le diriger, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques mais aussi et surtout pour ses qualités humaines. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.*

*Je remercie vivement Monsieur **Abdelaziz KADRI**, professeur à l'université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **Toudert AHMED ZAID**, professeur à l'École National Polytechnique (ENP) d'Alger, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Ma gratitude va à Monsieur **Ramdane MOUSSAOUI**, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, pour toute l'aide qu'il m'a apportée. Je suis très honorée qu'il ait accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.*

*J'exprime mes remerciements à Monsieur **Amar SAAL**, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, pour avoir accepté d'expertiser ce travail.*

*Je remercie Madame **Farida FERNANE**, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, d'avoir acceptée d'être membre invité de ce jury.*

*Pour finir, j'adresse mes remerciements à ma famille, mon mari, tous mes amis. Merci pour votre soutien.*

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mon père;*

*Ma mère;*

*Mon époux;*

*Mes frères et sœurs;*

*Ma belle famille;*

*Tous mes amis(es).*

# SOMMAIRE

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| INTRODUCTION GENERALE ..... | 1 |
|-----------------------------|---|

## PARTIE A: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### Chapitre 1: Généralités sur l'oléiculture et la valorisation des sous produits de l'olivier

|                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| I- Données générales sur les l'olivier .....                         | 4  |
| I.1- L'olivier .....                                                 | 4  |
| I.2- Le fruit .....                                                  | 4  |
| I.3- Verger oléicole mondial .....                                   | 5  |
| I.4 - Oléiculture en Algérie .....                                   | 9  |
| II- De l'olivier à l'huile d'olive .....                             | 10 |
| II.1.- Opérations préliminaires .....                                | 11 |
| II.2- Procédés d'extraction d'huiles d'olive.....                    | 12 |
| II.2.1- Procédés en discontinu ou système à presse .....             | 12 |
| II.2.2- Procédés en continu ou par centrifugation .....              | 13 |
| III- L'huile d'olive .....                                           | 16 |
| III.1- Huile d'olive – Définition.....                               | 16 |
| III.2- Classification des huiles d'olive .....                       | 17 |
| IV- Les sous produits oléicoles .....                                | 18 |
| IV.1- Grignon d'olive .....                                          | 18 |
| IV.1.1- Composition chimique de grignon.....                         | 19 |
| IV.1.2- Pollution du grignon d'olive.....                            | 19 |
| IV.1.3- Valorisation du grignon d'olive.....                         | 19 |
| IV.2- Margines .....                                                 | 21 |
| IV.2.1- Définition.....                                              | 21 |
| IV.2.2- Composition et caractéristiques chimiques des margines ..... | 21 |
| IV.2.3- Pouvoir polluant des margines.....                           | 23 |
| IV.2.4- Valorisation des margines .....                              | 23 |
| V- Les composés phénoliques.....                                     | 24 |
| - Importance des composés phénoliques .....                          | 26 |

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| 1- Sur la santé humaine .....                                    | 26 |
| 2- En cosmétologie.....                                          | 26 |
| 3- Rôles des polyphénols dans les aliments et les végétaux ..... | 27 |

## **Chapitre 2: Extraction par solvant assistée par micro-ondes**

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| I- Introduction .....                                             | 28 |
| II- Les micro-ondes .....                                         | 28 |
| II.1- Définition .....                                            | 28 |
| II.2- Technologie du four à micro-ondes .....                     | 29 |
| II.3- Principe de chauffage par micro-ondes.....                  | 30 |
| III- Extraction par solvant assistée par micro-ondes (ESAM) ..... | 31 |
| III.1- Principe .....                                             | 31 |
| III.2- Mécanismes ESAM .....                                      | 32 |
| III.3- Les facteurs affectant ESAM.....                           | 32 |
| III.4- Les avantages de l'ESAM .....                              | 33 |

## **Chapitre 3 : Méthodologie de la recherche expérimentale**

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| I- Généralités sur les plans d'expériences .....                    | 35 |
| II- Objectif de la méthodologie de la recherche expérimentale ..... | 37 |
| - Recherche exploratoire.....                                       | 37 |
| - Criblage de facteurs.....                                         | 37 |
| - Etude quantitative de facteurs .....                              | 37 |
| - Etude quantitative des réponses .....                             | 37 |
| - Mélanges .....                                                    | 38 |
| III- Criblage de facteurs.....                                      | 38 |
| IV- Etude quantitative des facteurs .....                           | 39 |
| IV.1- Matrices factorielles complètes $2^k$ .....                   | 39 |
| IV.2- Matrices factorielles fractionnaires $2^{k-r}$ .....          | 41 |
| a- Notion d'alias .....                                             | 41 |
| b- Construction d'un plan factoriel fractionnaire.....              | 43 |
| c- Calcul de Box.....                                               | 44 |
| d- Conclusion .....                                                 | 45 |
| IV.3- Les outils d'aide à l'interprétation.....                     | 45 |

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| - Approche de Lenth.....         | 45 |
| - Normal Plot et Half Plot ..... | 46 |

## **PARTIE B : PARTIE EXPERIMENTALE**

|                                                    |    |
|----------------------------------------------------|----|
| I- Matériels et méthodes .....                     | 49 |
| I.1- Matériels utilisés.....                       | 49 |
| I.1.1- Matériel végétal .....                      | 49 |
| I.1.2- Solvant d'extraction.....                   | 49 |
| II- Stockage des échantillons.....                 | 49 |
| III- Opérations de transfert des polyphénols ..... | 50 |
| III.1- Malaxage .....                              | 50 |
| III.2- Séchage .....                               | 50 |
| III.3- Extraction de l'huile.....                  | 51 |
| IV- Analyses physico chimiques.....                | 53 |
| IV.1- Dosage des composés phénoliques .....        | 53 |
| IV.2- Acidité.....                                 | 54 |
| IV.3- Indice de peroxyde.....                      | 54 |

## **PARTIE C : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| I- Criblage de facteurs .....                                             | 57 |
| I.1- Stratégie du Criblage .....                                          | 57 |
| I.2- Construction de la matrice d'expérience .....                        | 58 |
| I.3- Estimation des poids des facteurs.....                               | 60 |
| a- Le rendement en huile .....                                            | 61 |
| b- Polyphénols.....                                                       | 62 |
| II-Etude quantitative des facteurs.....                                   | 64 |
| II.1- Les facteurs.....                                                   | 64 |
| II.2- Choix du plan d'expériences .....                                   | 64 |
| II.3- Matrice d'expériences- Plan d'expérimentation.....                  | 67 |
| II.4- Méthodologie de détermination des effets .....                      | 69 |
| II.5- Estimation des effets .....                                         | 70 |
| II.6- Interprétation des résultats : variance expérimentale inconnue..... | 71 |

|                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| a- Rendement.....                                                            | 71        |
| b- Polyphénols.....                                                          | 75        |
| II.7- Interprétation des résultats : variance expérimentale déterminée ..... | 77        |
| a- Rendement.....                                                            | 78        |
| b- Les polyphénols .....                                                     | 81        |
| III- Analyses des huiles extraites.....                                      | 88        |
| a- Teneur en polyphénols .....                                               | 88        |
| b- Acidité.....                                                              | 88        |
| c- Indice de peroxyde .....                                                  | 89        |
| Conclusion.....                                                              | 89        |
| <b>CONCLUSION GENERALE .....</b>                                             | <b>90</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>                                     | <b>93</b> |
| <b>ANNEXES</b>                                                               |           |

## **NOMENCLATURE**

P : puissance d'irradiations (Watt).

Ve : vitesse d'extraction (tr/min).

Va : vitesse d'agitation (tr/mn).

T : température de séchage (°C).

te : temps d'extraction (min).

tm : temps de malaxage (min).

M/G: volume de margines / masse de grignon (ml/g).

## **ABREVIATION**

A : acidité (%).

COI : conseil oléicole International.

ESAM : extraction par solvant assistée par micro-ondes.

IP : indice de peroxyde (meq/kg).

MO : micro-ondes.

M.R.E : méthodologie de la recherche expérimentale.

CO : conditions optimales.

PSE : pseudo écart-type.

ddl : nombre de degrés de liberté



## LISTE DES FIGURES

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1: Diagramme des procédés d'extraction de l'huile d'olive .....                                           | 14 |
| Figure 2 : Les principaux composés phénoliques des végétaux.....                                                 | 25 |
| Figure 3 : Représentation schématique d'un magnétron et le mouvement des électrons .....<br>à l'intérieur.....   | 29 |
| Figure 4 : Schéma d'un four micro-ondes monomode (A) et multimode (B).....                                       | 30 |
| Figure 5 : Extraction assistée par micro-ondes .....                                                             | 52 |
| Figure 6 : flowsheet de la récupération de l'huile de grignon d'olive imprégné de margines .<br>.....            | 53 |
| Figure 7: Etude graphique des effets de rendement (étude de criblage) .....                                      | 61 |
| Figure 8 : Etude graphique des effets des Polyphénols (étude de criblage).....                                   | 63 |
| Figure 9 : Etude graphique des effets de rendement (variance expérimentale inconnue) étude<br>quantitative ..... | 73 |
| Figure 10: Normal Plot pour le rendement en huile (variance expérimentale inconnue) .....                        | 75 |
| Figure 11: Half Plot pour le rendement en huile (variance expérimentale inconnue) .....                          | 75 |
| Figure 12 : Etude graphique des effets des polyphénols.....                                                      | 76 |
| Figure 13: Normal Plot pour la concentration des polyphénols (variance expérimentale<br>inconnue).....           | 77 |
| Figure 14: Half Plot pour la concentration des polyphénols (variance expérimentale inconnue)<br>.....            | 77 |
| Figure 15 : Etude graphique des effets de rendement (variance expérimentale connue).....                         | 80 |
| Figure 16 : Interaction $b_{15}$ .....                                                                           | 80 |
| Figure 17: Etude graphique des effets des polyphénols (variance expérimentale connue).....                       | 83 |
| Figure 18 : Interaction $X_1X_2$ .....                                                                           | 84 |
| Figure 19 : Interaction $X_2X_3$ .....                                                                           | 84 |
| Figure 20 : Interaction $X_1X_4$ .....                                                                           | 85 |
| Figure 21 : Interaction $X_3X_4$ .....                                                                           | 85 |
| Figure 22 : Interaction $X_3X_5$ .....                                                                           | 86 |
| Figure 23 : Interaction $X_1X_4$ .....                                                                           | 86 |

## **LISTE DES TABLEAUX**

|                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau 1: Composition du fruit en (%).....                                                                                          | 5  |
| Tableau 2 : La production mondiale d'huile d'olive.....                                                                              | 6  |
| Tableau 3: Consommation mondiale d'huile d'olive .....                                                                               | 7  |
| Tableau 4 : Statistiques moyennes sur 2000/2006 pour l'huile d'olive et les olives de table pour les nouveaux pays producteurs ..... | 9  |
| Tableau 5 : Evolution de la superficie oléicole en hectare.....                                                                      | 10 |
| Tableau 6: Caractéristiques moyennes des huiles obtenues par trois systèmes d'élaboration.....                                       | 16 |
| Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques des margines .....                                                                    | 22 |
| Tableau 8 : Les premières lignes des matrices de Hadamard.....                                                                       | 38 |
| Tableau 9: Caractéristique physico-chimique de l'hexane.....                                                                         | 49 |
| Tableau 10 : Domaine expérimental des facteurs (criblage).....                                                                       | 57 |
| Tableau 11 : Matrice d'expérience (criblage) .....                                                                                   | 58 |
| Tableau 12 : Plan expérimentation (criblage) .....                                                                                   | 59 |
| Tableau 13 : Résultats des expériences (criblage) .....                                                                              | 60 |
| Tableau 14 : Estimations et statistiques des coefficients: réponse Y1: Rendement (criblage).....                                     | 61 |
| Tableau 15: Estimations et statistiques des coefficients: réponse Y2: Polyphénols (criblage).....                                    | 62 |
| Tableau 16 : Domaine expérimental des facteurs (étude quantitative) .....                                                            | 64 |
| Tableau 17 : Matrice de base (plan $2^3$ ) .....                                                                                     | 65 |
| Tableau 18 : Matrice d'expériences (étude quantitative) .....                                                                        | 67 |
| Tableau 19 : Plan d'expérimentation (étude quantitative) .....                                                                       | 68 |
| Tableau 20 : Résultats des expériences (étude quantitative).....                                                                     | 68 |
| Tableau 21 : Matrice du modèle.....                                                                                                  | 69 |
| Tableau 22 : Les estimations des coefficients pour le rendement et la concentration en polyphénols.....                              | 70 |
| Tableau 23 : Approche de lenth .....                                                                                                 | 71 |
| Tableau 24 : Les résultats donnés par le logiciel Nemrodw (rendement): la variance expérimentale inconnue .....                      | 72 |
| Tableau 25 : Les différents calculs permettant de tracer le graphe half plot.....                                                    | 74 |
| Tableau 26 : Les différents calculs permettant de tracer le graphe normal plot .....                                                 | 74 |
| Tableau 27 : Les résultats donnés par le logiciel Nemrodw (polyphénols): la variance expérimentale inconnue .....                    | 75 |

|                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau 28: Les résultats donnés par le logiciel Nemrodw (rendement) : la variance expérimentale connue .....  | 79 |
| Tableau 29: Estimations et statistiques des coefficients : polyphénols, la variance expérimentale connue ..... | 82 |
| Tableau 30 : Résumé des niveaux de facteurs des interactions.....                                              | 87 |
| Tableau 31: Analyse des huiles extraites .....                                                                 | 88 |

### Introduction générale

L'origine de l'olivier se perd dans la nuit des temps; son histoire se confond avec celle des civilisations qui ont vu le jour autour du bassin Méditerranéen et ont, pendant longtemps, régi les destinées de l'humanité et marqué de leur empreinte la culture méditerranéenne.

L'olivier existait déjà sur le pourtour méditerranéen dès la préhistoire et 6 000 ans avant J.C., il était signalé en Egypte. Dès 1 200 ans avant J.C., les grecs, peuple de la mer, vont sillonner la méditerranée et faire connaître la culture de l'olivier en Espagne, en Sicile et en Afrique du Nord. Les Romains ont permis ensuite une grande extension des oliveraies et un essor des échanges d'huile d'olive.

Au cours de périodes plus récentes, l'olivier a poursuivi son expansion au delà de la méditerranée, s'implantant dans des régions fort éloignées de son biotope d'origine comme l'Afrique du Sud, l'Australie, la Californie, le Chili et l'Argentine.

L'huile d'olive est la principale source de matières grasses du régime méditerranéen qui sont bien connues pour leurs effets bénéfiques sur la santé humaine. Si l'huile d'olive est un produit intéressant d'un point de vue nutritionnel, c'est tout d'abord pour sa composition en acides gras essentiels. Outre cette composition particulière en acides gras, l'huile d'olive est surtout intéressante pour ses composés minoritaires tels que les polyphénols. L'intérêt nutritionnel de ces composés phénoliques réside dans leur forte capacité antioxydante qui pourrait prévenir ou ralentir l'apparition de certaines maladies dégénératives ainsi que les maladies cardiovasculaires.

Actuellement, avec la promotion des vertus bénéfiques de l'huile d'olive pour la santé humaine, sa demande ne cesse d'augmenter et par conséquent la production croît constamment. L'industrie oléicole qui produit principalement l'huile d'olive, engendre deux résidus: l'un solide (les grignons) et l'autre liquide (les margines). Chaque année, les pays oléicoles enregistrent des volumes importants de ces deux sous produits. Ces derniers posent de sérieux problèmes à l'environnement dans la plupart des pays oléicoles. La valorisation de ces résidus est devenue une nécessité pour éviter ces problèmes et pour contribuer à améliorer la rentabilité du secteur oléicole.

L'effet nocif des margines dérive en grande partie de leur contenu en composés phénoliques. Ces composés difficilement biodégradables empêchent les cycles biologiques du sol et souillent les eaux naturelles [1].

Le grignon constitue aussi un déchet de l'industrie oléicole. Il présente cependant moins de danger que les margines. Il contient encore un certain pourcentage en matières grasses variable selon la variété des olives et les conditions d'extraction de l'huile. L'extraction des huiles de grignon permet de donner une certaine valeur ajoutée à la production d'huile d'olive.

Comme toutes les autres huiles végétales, l'huile de grignon d'olive est sujette à des attaques de type oxydatif. La prévention de cette détérioration oxydative dépend de la présence d'inhibiteurs naturels parmi lesquels, les composés phénoliques font partie et constituent les antioxydants les plus importants.

L'objectif de ce mémoire est de transférer le maximum de substances phénoliques des margines vers l'huile résiduelle de grignon extraite par solvant. Le procédé mis en place vise un double objectif : traiter les margines qui sont très nocives à l'environnement et accroître la résistance à l'oxydation de l'huile de grignon en augmentant sa teneur en polyphénols.

L'extraction de cette huile de grignon n'est pas réalisée de manière conventionnelle mais sous radiation micro-ondes. Ce nouveau procédé, en plus de la réduction du temps d'extraction, semble conduire à une huile de meilleure qualité [2].

Pour déterminer les effets principaux et les interactions des divers facteurs du process sur le rendement de l'extraction et la teneur en polyphénols dans l'huile récupérée, nous avons réalisé un plan d'expérience factoriel fractionnaire  $2^{5-1}$ . Le plan choisi nous a permis de réduire de moitié le nombre d'essais tout en nous assurant l'accès à tous les effets principaux et d'interactions du 1<sup>ère</sup> ordre.

Par ce travail, nous avons ouvert une nouvelle piste sur l'amélioration de la résistance à l'oxydation de l'huile de grignon par la valorisation des margines.

### **PARTIE A : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

Dans la partie bibliographique, on trouvera un bref aperçu sur l'olivier, la consommation, la production d'huile d'olive dans le monde, les différents procédés d'extraction de l'huile d'olive, l'étude des sous produits de l'huilerie et leurs valorisations.

On adjoindra à ces généralités celles portant sur l'utilisation des micro-ondes et sur la méthodologie de la recherche expérimentale appelée communément plans d'expériences.

## **CHAPITRE 1 : Généralités sur l'oléiculture et la valorisation des sous produits de l'olivier**

### **I- Données générales sur l'olivier**

#### **I.1- L'olivier**

L'olivier appartient à la famille des oléacées dont le nom latin est « olea ». Il comporte diverses espèces dont l'Olea Europaea qui se divise en deux sous-espèces : Olea Europa Sylvestris ou Oléastre, c'est à dire l'olivier sauvage et Olea Europaea Sativa ou l'olivier cultivé.

L'olivier cultivé est un arbre ayant des feuilles vertes tout le long de l'année. Ses dimensions et sa forme varient avec les conditions climatiques, l'exposition, la fertilité du sol et la variété [3]. Il pousse dans le climat tempéré et il est également réputé pour sa grande rusticité lui permettant de s'adapter facilement aux sols rocheux, ingrats, caillouteux et arides. Une autre particularité de l'olivier est le grand développement de son port qui peut atteindre 15 à 20 m de hauteur avec un tronc de 1,5 à 2 m de diamètre.

L'olivier bénéficie d'une longue durée de vie ; il peut même être considéré comme immortel car si le tronc disparaît, des rejets reconstituent spontanément l'arbre. Il se multiplie très facilement par voie végétative ou à partir de boutures [4].

#### **I.2- Le fruit**

L'olive est le fruit de l'olivier. C'est une drupe à mésocarpe charnue ; sa forme est ovoïde. Ses dimensions sont très variables suivant les variétés. Sa couleur change au cours de son cycle de maturation passant de la couleur verte à la couleur violette ou rouge puis noire à maturité et en même temps, il se charge en l'huile [5]. Elle est constituée d'un épicarpe (la peau de l'olive) fin et lisse qui recouvre le mésocarpe (la pulpe de fruit) et d'un endocarpe constitué par un noyau fusiforme très dur protégeant une seule graine à albumen huileux.

L'olive est généralement composée de lipides, glucides, protéides, cendres et eau. Le tableau (1) donne sa composition selon sa structure anatomique. Il faut cependant noter que l'olive contient des composés phénoliques en quantité non négligeables qui lui assurent un effet protecteur contre l'oxydation.

**Tableau 1:** Composition du fruit en (%) [6].

|         | Lipides | Protides | Glucides | Cendres | Eau   |
|---------|---------|----------|----------|---------|-------|
| Coque   | 5.25    | 15.60    | 70.30    | 4.65    | 4.20  |
| Pulpe   | 56.40   | 6.84     | 9.90     | 2.66    | 24.20 |
| Amandon | 12.26   | 13.80    | 65.60    | 2.16    | 6.18  |

### **I.3- Verger oléicole mondial**

Le patrimoine oléicole mondial compte actuellement environ 930 millions d'oliviers. [7]. Plus de 70% de ces arbres se trouvent en Europe méditerranéenne, 13% se situent au Proche-Orient, 13% en Afrique du nord et 3% en Amérique Latine (Chili, Argentine, Brésil, Uruguay, Pérou) et aux Etats Unis d'Amérique [4]. Les oliveraies sont de l'ordre de 10 millions d'hectares soit une densité moyenne de 80 oliviers par hectare [8].

L'huile d'olive, en termes de production se place au 5<sup>ème</sup> rang mondial après l'huile de soja (42%), l'huile de tournesol (17%), l'huile de colza (11%) et l'huile d'arachide (10%). Elle représente 5% de cette même production [9].

La production de l'union européenne représente près de 75% de la production mondiale, l'Espagne et l'Italie produisant à elles seules près des 2/3 de l'huile d'olive mondiale.

Les principaux pays consommateurs sont également les principaux pays producteurs de cette huile comme le montrent les deux tableaux 2 et 3.



**Tableau 2 :** La production mondiale d'huile d'olive [10] (campagne 2009/2010).

| Pays         | Production (1000 tonnes) | Production (%total monde) |
|--------------|--------------------------|---------------------------|
| Espagne      | 1200                     | 41,6                      |
| Italie       | 540                      | 18,7                      |
| Grèce        | 348                      | 12,1                      |
| Portugal     | 50                       | 1,7                       |
| France       | 5                        | 0,2                       |
| Total Europe | 2148,4                   | 74,6                      |
| Syrie        | 150                      | 5,2                       |
| Turquie      | 147                      | 5,1                       |
| Tunisie      | 140                      | 4,9                       |
| Maroc        | 95                       | 3,3                       |
| Algérie      | 50                       | 1,7                       |
| Total monde  | 2881,5                   |                           |

**Tableau 3 :** Consommation mondiale d'huile d'olive (campagne 2009/2010) (COI, 2009b)

[11]

| Pays         | Consommation (1000 tonnes) | Consommation (%total monde) |
|--------------|----------------------------|-----------------------------|
| Italie       | 710                        | 25,0                        |
| Espagne      | 560                        | 19,7                        |
| Grèce        | 220                        | 7,7                         |
| France       | 108,8                      | 3,8                         |
| Portugal     | 74                         | 2,6                         |
| Royaume-Uni  | 55,5                       | 2,0                         |
| Allemagne    | 51,4                       | 1,8                         |
| Total Europe | 1856,5                     | 65,4                        |
| Etats-Unis   | 220                        | 9,2                         |
| Syrie        | 120                        | 4,2                         |
| Turquie      | 98                         | 3,5                         |
| Maroc        | 70                         | 2,5                         |
| Algérie      | 50                         | 1,8                         |
| Brésil       | 42,5                       | 1,5                         |
| Tunisie      | 35                         | 1,2                         |
| Japon        | 29,5                       | 1,0                         |
| Total monde  | 2839                       |                             |

De nombreux pays, à climat plus ou moins "méditerranéen", se sont lancés dans de vastes programmes de plantation au début des années 90. On citera en particulier l'Argentine mais également d'autres pays nouvellement producteurs comme l'Afrique du Sud, l'Australie, le Chili, le Mexique et le Pérou. Le tableau 4 donne la production et la consommation en huile et olive de table des nouveaux pays producteurs.

### ➤ **Argentine**

Depuis le début des années 90, de nombreux investisseurs placent leurs capitaux dans une exploitation oléicole.

L'Argentine est le principal producteur d'Amérique du sud et lorsque toutes ses plantations produiront, ce pays pourrait bien se situer parmi les dix premiers producteurs mondiaux.

### ➤ **Australie**

Grâce à son climat "méditerranéen", le sud de l'Australie a vu se développer d'importantes plantations oléicoles. On estime à 7,5 millions le nombre d'arbres qui sont entrés en production en 2006.

Le pays possède de grandes étendues propices à la culture de l'olivier et produit environ 3 400 tonnes /an d'huile d'olive.

### ➤ **Mexique**

En 2005, la superficie totale complantée en oliviers était estimée à 5 150 ha dont 1500 ha correspondaient à l'olivier cultivé en sec et le reste en irrigué.

**Tableau 4 :** Statistiques moyennes sur 2000/2006 pour l'huile d'olive et les olives de table pour les nouveaux pays producteurs [9].

| Moyenne<br>(ton/an)<br>Pays | Huile<br>d'olives<br>production | Huile d'olives<br>consommation | Olives de<br>table<br>production | Olives de table<br>consommation | Surface<br>cultivée (ha)<br>en 2005 | Rendement<br>(q/ha) en 2005 |
|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| Argentine                   | 13 400                          | 5 500                          | 55 800                           | 14 800                          | 30 079                              | 31,52                       |
| Mexique                     | 2 300                           | 10 300                         | 11 000                           | 10 500                          | 5 150                               | 27,25                       |
| Etats-Unis                  | 1000                            | 202 300                        | 93 900                           | 205 000                         | 12 960                              | 99,39                       |
| Australie                   | 3 400                           | 31 900                         | 3 300                            | 16 800                          | 5 000                               | 46,08                       |

## I.4- Oléiculture en Algérie

L'Algérie, à l'instar des autres pays du bassin méditerranéen, renferme d'importantes ressources oléicoles. Elle offre à l'olivier un milieu bio-écologique des plus favorables [12]. En effet, la culture de l'olivier est traditionnelle en Algérie ; elle représente l'activité arboricole la plus dominante du pays du point de vue superficie. Le nombre d'oliviers y est estimé à environ 20 millions et occupent une superficie de l'ordre de 239 350 hectares [14] répartie dans trois régions : le Centre, l'Est et l'Ouest avec respectivement 54,3 %, 28,3 % et 17 % de la surface totale. En 2010, les prévisions de superficies oléicoles portent sur 309 500 ha. La plupart des oliveraies (83 %) sont situées dans des zones de montagne, sur des terrains accidentés et marginaux, peu fertiles. Le reste des oliveraies (17 %) sont situées dans les plaines occidentales du pays essentiellement au niveau de trois wilayas (Mascara-Sig-Relizane) [13].

L'oléiculture algérienne est caractérisée par une large gamme de variétés.

Dans le centre et dans l'est prédominent les variétés 'Hamma' (olives de table), 'Chemlal', 'Azeradj', 'Bouchouk', 'Rougette', 'Blanquette' et 'Limli' (pour l'extraction d'huile). Dans la région occidentale, les variétés les plus diffusées sont 'Sigoise', 'Verdial', 'Cornicabra' et 'Gordal'.

L'évolution de la superficie oléicole nationale est donnée par le tableau 5.

**Tableau 5 :** Evolution de la superficie oléicole en hectare en Algérie [14].

| <b>Années</b> | <b>Superficie totale *</b> |                                   |
|---------------|----------------------------|-----------------------------------|
|               | <b>Oliviers à l'huile</b>  | <b>Oliviers à fruits de table</b> |
| 1997          | 110 300                    | 33 010                            |
| 1998          | 111 800                    | 33 500                            |
| 1999          | 112 000                    | 33 560                            |
| 2000          | 114 000                    | 33 640                            |
| 2001          | 118 000                    | 34 100                            |
| 2002          | 126 000                    | 37 600                            |
| 2003          | 140 000                    | 40 900                            |
| 2004          | 158 000                    | 45 400                            |

## **II. De l'olivier à l'huile d'olive**

Les olives peuvent avoir deux grandes utilisations : la première est l'utilisation en tant que fruit entier ou encore appelée « olives de table », la seconde est pour la production d'huile. La production mondiale d'olives de table est d'environ un million de tonnes soit 10 % de la récolte totale d'olives. La grande majorité des olives est donc utilisée pour la fabrication de l'huile d'olive.

La production d'huile d'olive a toujours été le principal objectif de la culture de l'olivier. Les méthodes d'extraction ont évolué mais le processus d'extraction d'huile d'olives reste toujours le même. Il inclut quatre opérations principales: le nettoyage, le broyage, le malaxage et la séparation des phases liquides [15].

### II.1- Opérations préliminaires

#### II.1.1- Nettoyage et préparation des olives

Ces opérations consistent en l'effeuillage des olives qui se fait généralement par tamisage (tamis rotatifs, tamis vibrants) suivi par le lavage (à l'eau froide) afin d'éliminer les matières étrangères (saletés, moisissures...). Ces matières peuvent, d'une part altérer les propriétés organoleptiques de l'huile (couleur, odeur, goût) et d'autre part, user les broyeurs métalliques.

Arrivées au moulin, les olives doivent être triturées le plus tôt possible afin de garantir une bonne qualité de l'huile extraite.

#### II.1.2- Broyage

Le broyage consiste à la dilacération des tissus des olives afin de libérer la plupart des gouttelettes d'huile contenues dans les cellules. Selon le conseil oléicole international, la durée de broyage ne doit pas dépasser 20 à 30 minutes sinon la pâte deviendrait trop fine et le rendement d'extraction s'en trouverait alors réduit.

#### II.1.3- Malaxage

Le malaxage a pour but d'homogénéiser la pâte d'olive et de libérer le maximum d'huile en brisant les vacuoles qui sont restées entières durant la phase précédente et d'amasser les gouttelettes d'huile en gouttes plus grosses.

Les bacs de malaxage sont le plus souvent fermés de façon à retenir les arômes de la pâte et à limiter son oxydation.

Les conditions idéales de malaxage sont de 30 à 45 minutes à une température de 30°C [16].

#### II.1.4- Séparation des phases

Cette opération consiste à :

- *Séparation des phases liquides-solides* : Le broyage et le malaxage aboutissent à la formation d'une pâte qui contient de la matière solide et des fluides. La matière solide appelée grignon est formée de débris de noyaux, d'épiderme, de parois cellulaires...etc, alors que la partie fluide est composée d'huile et d'eau de végétation appelée margine.

- *Séparation des phases liquides-liquides* : La séparation entre la phase aqueuse de la phase huileuse se fait essentiellement par simple décantation ou par centrifugation. Elle est basée sur la différence de densité entre l'huile d'olive et l'eau de végétation

### **II.2-Procédés d'extraction d'huiles d'olive**

Deux systèmes de séparation de phases sont utilisés : un système de presse et un système de centrifugation horizontale.

#### **II.2.1- Procédés en discontinu ou système à presse**

Ce sont les systèmes classiques par pression avec broyeurs. Le broyage des olives suivi du malaxage se font sous des meules. Une pâte est obtenue au bout d'une demi-heure environ. Elle est composée de grignon et un moût contenant l'huile et les margines.

La pâte est ensuite empilée sur les scourtins à raison de 5 à 10 Kg/scourtin. L'application de la pression sur la charge des scourtins doit être réalisée de manière progressive.

La séparation des deux phases solide-liquide se fait par simple pression alors que l'huile est séparée des margines par décantation naturelle.

Actuellement, l'extraction de l'huile d'olive par pression peut être mise en œuvre à l'aide de trois types de matériels : presses à disques ou scourtins, presses continues à vis et presses continues à bande.

Les unités de trituration qui sont équipées en presse sont classées selon la pression exercée : unités traditionnelles « maasra » dont la pression est de l'ordre de  $100 \text{ kg/cm}^2$ , unités semi-modernes dont la pression est aux environs de  $200 \text{ kg/cm}^2$  et les unités modernes équipées en super-presses pouvant développer une pression de  $400 \text{ kg/cm}^2$ .

### II.2.2- Procédés en continu ou par centrifugation

Le progrès technologique a permis le développement de systèmes automatisés et moins fastidieux que les presses : il s'agit des centrifugeuses horizontales.

La pâte d'huile est soumise à une centrifugation dans un tambour conique tournant sur un axe horizontal (décanteur). Sous l'effet des différences de poids spécifique, la centrifugation sépare deux ou trois phases.

#### II.2.2.1-Le système à trois phases

Les centrifugeuses horizontales à 3 phases ont été les premières à être développées.

La pâte obtenue après broyage des olives se compose de solide, d'huile et d'eau de végétation. La pâte, une fois malaxée, modérément fluidifiée avec de l'eau tiède, passe dans une centrifugeuse horizontale où s'effectue la séparation entre l'huile, la phase aqueuse et les grignons. Ces centrifugeuses sont dites à trois phases car elles séparent :

- Les grignons
- L'huile avec un peu d'eau
- Les margines avec un peu d'huile

Pour une bonne séparation huile-eau et margine- huile, la phase huileuse et la phase aqueuse subissent chacune une centrifugation verticale.

#### II.2.2.2-Le système à deux phases

Ce système permet l'élaboration d'huile d'olive sans qu'il soit nécessaire d'ajouter de l'eau (à la pâte obtenue après le malaxage) dans le décanteur, ce qui fait que ce dernier sépare l'huile et le mélange grignon-eau de végétation en une unique phase de consistance pâteuse appelée grignon humide ou grignon à deux phases. L'humidité des grignons ainsi obtenue est donc relativement élevée et peut approcher les 60%.



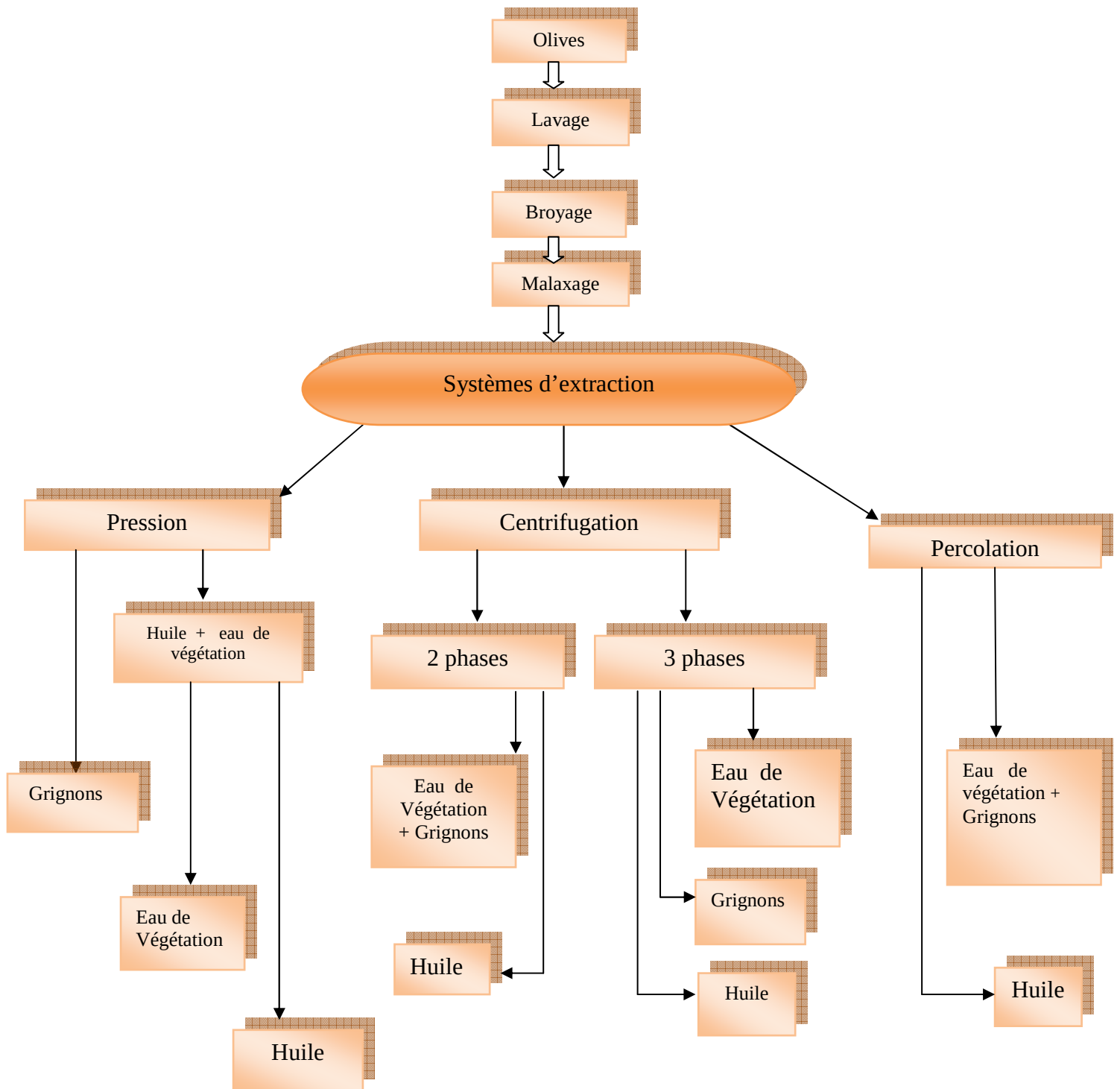


Figure 1: diagramme des procédés d'extraction de l'huile d'olive.

### ➤ Comparaison des systèmes à deux et trois phases

La forte implantation du système à deux phases n'est pas seulement due à des économies d'eau et à l'élimination des margines mais d'autres facteurs ont joué un rôle. Voici les principaux facteurs de cette implantation :

- Les huiles extraites par centrifugation à deux phases sont plus riches en antioxydants et présentent donc une plus grande stabilité à l'oxydation que les huiles extraites par le système à trois phases.
- Le rendement d'huile du système à deux phases est légèrement meilleur que celui du système à trois phases où une plus grande quantité d'huile est retenue dans le solide. La capacité de traitement des centrifugeuses à deux phases est supérieure à celle de trois phases car il est inutile d'ajouter de l'eau lors de l'extraction.
- Il est plus simple de construire un décanteur à deux phases qu'un décanteur à trois phases, ce qui baisse considérablement le prix d'acquisition.
- L'inconvénient de ce système réside dans la production de grignons humides. En effet, les grignons résultants de ce procédé contiennent 8 à 10% plus d'eau que ceux du procédé à trois phases [17].

### ➤ Comparaison entre les procédés en discontinu et en continu

- Les centrifugeuses horizontales travaillent plus rapidement que la presse, prennent moins de place et surtout sont beaucoup plus faciles à intégrer dans un moulin en continu.
- Les coûts de main-d'œuvre sont plus élevés avec le système de presse.
- La qualité de l'huile (sa stabilité) est légèrement supérieure avec le système continu (à deux phases) car le temps de contact entre la pâte d'olive et l'air ambiant est court, ce qui limite les phénomènes d'oxydation de la pâte et donc de l'huile et la qualité de cette dernière sera supérieure.
- Dans les systèmes discontinus, l'extraction se fait sans addition significative d'eau, ce qui se répercute sur la charge des margines en matières organiques et en suspension. En effet, les margines des unités traditionnelles sont plus chargées et plus concentrées que celles des unités modernes. Certains auteurs rapportent que la DCO des margines provenant d'un procédé d'extraction par centrifugation varie entre 20 et 200 g d'O<sub>2</sub>.l<sup>-1</sup> de margines [18]. Celle des margines produites par les systèmes d'extraction par pression varie entre 100 et 390 g d'O<sub>2</sub>.l<sup>-1</sup> de margines.

Les caractéristiques moyennes des huiles obtenues par les différents systèmes sont données par le tableau 6.

**Tableau 6:** Caractéristiques moyennes des huiles obtenues par trois systèmes d'élaboration [19].

| Déterminations                           | Système d'élaboration |                |         |
|------------------------------------------|-----------------------|----------------|---------|
|                                          | presses               | centrifugation |         |
|                                          |                       | 3phases        | 2phases |
| Acidité                                  | 0,86                  | 0,48           | 0,54    |
| I. peroxydes (MeqO <sub>2</sub> /Kg)     | 12,45                 | 11,24          | 11,74   |
| E <sup>1%</sup> <sub>1cm</sub> (270 n.m) | 0,16                  | 0,15           | 0,14    |
| E <sup>1%</sup> <sub>1cm</sub> (232 n.m) | 1,83                  | 1,64           | 1,70    |
| Polyphénols totaux (mg/Kg)               | 169                   | 185            | 232     |
| Indice d'amertume                        | 0,5                   | 0,5            | 0,9     |
| Stabilité (h)                            | 22,3                  | 35,3           | 42,6    |
| Notation organoleptique                  | 5,9                   | 6,8            | 6,9     |

### III- L'huile d'olive

#### III.1- Définition de l'huile d'olive

Selon le conseil oléicole international COI (2003) « l'huile d'olive est une huile obtenue à partir du fruit de l'olivier par des procédés physiques sans intervention de solvant, à l'exclusion des huiles obtenues par extraction avec des solvants ou par n'importe quel mélange avec d'autres types d'huiles. A la différence des autres huiles végétales, l'huile d'olive ne requiert aucune étape de raffinage ni aucune transformation chimique».

### III.2- Classification des huiles d'olive

Conformément à la norme COI/T.15/NC N°3 Rev.1 du 5 décembre 2003 du conseil oléicole International [20], le classement des huiles d'olive est le suivant:

➤ Huile d'olive vierge apte à la consommation ou « naturelle », définie comme le produit obtenu de l'olive par des moyens physiques et dans des conditions thermiques n'entraînant pas d'altérations. Les différents types d'huile sont :

1. *Huile d'olive vierge extra* : son acidité libre exprimée en acide oléique ne doit pas dépasser 0.8% en poids et ses caractéristiques organiques doivent être conformes à la norme.

2. *Huile d'olive vierge ou « fine »* : acidité inférieure à 2% et caractéristiques organoleptiques conformes à la norme.

3. *Huile d'olive vierge courante* : acidité de 3,3% maximum avec limitations organoleptiques conformes à la norme.

➤ Huile d'olive vierge inapte à la consommation sous sa forme d'origine, également appelée « lampante », d'acidité supérieure à 3,3% et limitations organoleptiques conformes à la norme. Elle est destinée à la consommation après raffinage ou à l'industrie (savon, cosmétique).

1. *Huile d'olive raffinée* : provient du raffinage de l'huile d'olive vierge « lampante » via des techniques de raffinage n'entraînant pas de modification de la structure glycérique d'origine dont l'acidité ne doit pas être supérieure à 0.3%.

2. *Huile d'olive*, constituée d'un couplage d'huile d'olive raffinée et d'huile d'olive vierge apte à la consommation dont l'acidité ne peut être supérieure à 1%.

➤ Huile de grignon d'olives obtenue par extraction par solvant à partir des grignons d'huilerie. Cette huile est commercialisée selon la typologie suivante :

1. *Huile de grignon d'olives crue ou brute* : C'est une huile obtenue par traitement au solvant des grignons d'olive. Elle est destinée au raffinage ou à une utilisation non alimentaire.

2. *Huile de grignon d'olive raffinée* : obtenue par raffinage de l'huile de grignon d'olive brute. L'acidité de cette huile ne peut être supérieure à 0.3%.

3. *Huile de grignon d'olive* : huile obtenue après mélange d'huile de grignon d'olive raffinée et de l'huile d'olive vierge propre à la consommation dont l'acidité libre ne peut être supérieure à 1%.

## IV- Sous produits oléicoles

### Introduction

L'industrie oléicole, en plus de sa production principale qui est l'huile, laisse deux principaux résidus : l'un liquide appelé margine et l'autre solide appelé grignon d'olive.

Les grignons et les margines constituent les principaux sous produits des huileries d'olive. Chaque année, les pays oléicoles enregistrent des volumes importants de ces deux sous produits.

En moyenne, le traitement de 100 kg d'olives produit environ 20 kg d'huile selon les cas, et en fonction des systèmes d'extraction. Il produit également les quantités suivantes:

- 40 kg de grignon (taux d'humidité environ 50%) et plus de 40 kg d'eaux de végétation si l'on utilise le système traditionnel. [21]
- 55 kg de grignon (taux d'humidité de 50%) et plus 100 kg d'eaux de végétation, si l'on utilise le système continu à trois phases [22].
- 70 Kg de grignons (avec une teneur en humidité de l'ordre de 60%) et jusqu'à 3,5 kg de margines, si l'extraction est effectuée par les systèmes en continu à deux phases [18].

### IV.1- Grignon d'olive

Le grignon d'olive est un sous produit résultant de l'extraction de l'huile d'olive. Il est constitué de l'épicarpe du fruit (pellicule) le mésocarpe (pulpe ou chair de l'olive) et l'endocarpe (coque et amande de noyau). On distingue quatre types de grignons :

- Grignon brut : c'est le résidu de la première extraction de l'huile d'olive.
- Grignon épuisé : produit après une seconde extraction avec un solvant chimique tel que l'hexane. Il est caractérisé par une faible teneur en huile et une teneur en eau réduite du fait qu'il a été déshydraté pour permettre le processus de l'extraction.
- Grignon partiellement dénoyauté : produit après dénoyautage du grignon brut.

- Grignon épuisé et partiellement dénoyauté : Les grignons épuisés partiellement dénoyautés sont constitués essentiellement par la pulpe (mésocarpe) et contiennent encore une petite proportion de coques qui ne peuvent pas être séparés complètement par les procédés de tamisage ou de ventilation utilisés.

### IV.1.1- Composition chimique de grignon

La composition chimique des grignons d'olive varie dans de très larges limites selon le stade de maturité des olives, le procédé d'extraction de l'huile, l'épuisement par les solvants [23]. Cette composition peut se résumer comme suit :

- La teneur en cendres est normalement faible (3 à 5 %). Les teneurs élevées rencontrées sont dues à l'absence de lavage et à la présence des olives ramassées à même le sol [23].
- Les teneurs en matière azotée varient moins fortement et sont en moyenne de l'ordre de 10 % [23].
- La teneur en matières grasses est relativement élevée et varie principalement selon le procédé technologique employé. L'épuisement de grignon permet d'avoir un produit dont la teneur oscille entre 3 et 4 % de la matière sèche. Ces matières grasses sont composées principalement d'acide oléique (84 %), stéarique, palmitique, myristique et linolique [23].
- La teneur en cellulose brute est élevée (32 à 47 %) [23].
- Les grignons contiennent peu de produits de nature phénolique. Les polyphénols de l'olive sont en majorité éliminés dans les margines et l'huile durant la trituration.

### IV.1.2- Pollution du grignon d'olive

La majorité des grignons sont rejetés dans la nature et sont source de pollution soit parce qu'ils sont contaminés par des champignons, soit parce qu'ils rejettent des substances toxiques dans l'environnement. Les toxines fongiques ou les composés polyphénoliques qui résistent à la dégradation bactérienne peuvent alors se lixivier, menaçant ainsi la santé humaine et l'environnement. Certaines sources d'eau ont été polluées.

### IV.1.3- Valorisation du grignon d'olive

Les champs d'application des grignons sont nombreux et variés. On peut citer :

### ➤ **Extraction de l'huile de grignon**

L'huile récupérée par solvant à partir du grignon est appelée huile de grignon d'olive. Elle est utilisée pour la consommation humaine après le raffinage. L'huile de grignon d'olive a d'autres usages en industrie notamment pour la fabrication du savon.

La récupération de l'huile de grignon d'olive a fait l'objet de plusieurs travaux au niveau du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique de l'université M. Mammeri de Tizi ouzou [24,25].

### ➤ **Utilisation comme combustible**

Elle représente encore dans la majorité des pays l'application la plus courante. En réalité, le grignon d'olive est un combustible de valeur calorifique moyenne (2950 Kcal/ kg). Cette quantité de chaleur est apportée principalement par la coque qui représente 60% du total et qui a un pouvoir calorifique relativement élevé (4000 Kcal/kg). La pulpe n'apporte que peu de calories (1400 Kcal/kg).

### ➤ **Autre utilisation possible de la coque**

Après séparation, la coque peut être utilisée comme combustible ou comme matière première pour la fabrication du furfural. Elle peut aussi être utilisée dans l'industrie du bois (fabrication de panneaux de particules). Aux USA, la coque est utilisée pour le nettoyage de certaines surfaces métalliques.

### ➤ **Utilisation de grignon comme engrais**

Les cendres peuvent être utilisées comme engrais en raison de leurs teneurs élevées en oxyde de potassium et en phosphore

### ➤ **Milieu de culture pour les levures**

Différentes levures ont été cultivées sur un milieu à base de grignons d'olive enrichis en éléments minéraux et notamment en sulfate d'ammonium et en oligo-éléments.

### ➤ **Alimentation du bétail**

Le grignon ne contenant pas de substances toxiques ou inhibitrices peut servir à l'alimentation des animaux.

### IV.2- Les margines

#### IV.2.1-Définition

Les margines ou eaux de végétation sont des effluents liquides générés par la fabrication de l'huile. Généralement, 40 à 50 % de ces eaux proviennent du fruit (eau de végétation), le reste de l'eau ajoutée pendant la trituration. Le volume des margines varie avec le système d'extraction [19].

Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux de couleur brune rougeâtre. Ce liquide a une odeur agréable qui rappelle celle de l'huile d'olive mais un goût amer.

#### IV.2.2- Composition et caractéristiques chimiques des margines

La qualité et la quantité des margines dépendent de l'opération d'extraction d'huile d'olive. Elles sont aussi influencées par la variété d'olive, la saison de cueillette, le taux de maturation des fruits et les conditions climatiques [26].

Les composés fondamentaux des margines sont l'eau (83,2 %), les substances organiques (15 %), les substances minérales (1,8 %) [27].

Les margines sont acides et extrêmement chargées en matières organiques qui contiennent essentiellement des sucres, des lipides, des acides organiques, des acides aminés et des composés phénoliques. Le fruit d'olive est très riche en composés phénoliques mais seulement 2 % du contenu total du fruit passe dans la phase huileuse. Le reste se retrouve dans la phase liquide (approximativement 53 %) et dans le grignon [28].

Les margines sont caractérisées par un pH de 4,5 à 5,5, une conductivité de l'ordre de  $10^{-6}$  S /cm<sup>2</sup> due principalement aux ions potassium (0,6 à 2 kg/m<sup>3</sup>), calcium (0,3 à 0,6 kg/m<sup>3</sup>) et magnésium (0,05 à 0,3 kg/m<sup>3</sup>).



Le tableau 7 montre les caractéristiques physico-chimiques des margines

**Tableau 7 :** Caractéristiques physico-chimiques des margines [29].

| paramètres             | valeurs                                                                                                                                                                  |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| pH                     | 4,5 à 5,5                                                                                                                                                                |
| Matières sèches        | 170 kg/m <sup>3</sup>                                                                                                                                                    |
| Matières organiques    | 150 kg/m <sup>3</sup><br>Sucre 50 kg/m <sup>3</sup><br>Huile 0,3 à 5 kg/m <sup>3</sup><br>Tannins 8 à 16 kg/m <sup>3</sup><br>Composés phénoliques >10 kg/m <sup>3</sup> |
| Matières minérales     | 20 kg/m <sup>3</sup><br>Potassium : 0,6 à 2 kg/m <sup>3</sup><br>Magnésium : 0,05 à 0,3 kg/m <sup>3</sup><br>Calcium : 0,3 à 0,6 kg/m <sup>3</sup>                       |
| DBO <sub>5</sub>       | 45 à 55 kg/m <sup>3</sup>                                                                                                                                                |
| DBO <sub>5</sub> max   | 100 kg/m <sup>3</sup>                                                                                                                                                    |
| DCO                    | 100 à 220 kg/m <sup>3</sup>                                                                                                                                              |
| DCO max                | 600 kg/m <sup>3</sup>                                                                                                                                                    |
| Matières en suspension | 1 à 4 kg/m <sup>3</sup>                                                                                                                                                  |
| Densité                | 1,02 à 1,09                                                                                                                                                              |
| Salinité               | 8 à 10 g/L                                                                                                                                                               |
| Conductivité           | 10 <sup>-6</sup> S /Cm <sup>2</sup>                                                                                                                                      |
| Indice d'inhibition    | 48,1%                                                                                                                                                                    |

### IV.2.3- Pouvoir polluant des margines

Le pouvoir polluant des margines est dû à des causes diverses parmi lesquelles nous pouvons citer :

- Le pH qui la première cause directe de la mort des poissons lorsque la marge est déversée dans le lit des fleuves.
- La teneur en matière grasse qui provoque la formation d'une couche à la surface de l'eau empêchant sa correcte oxygénation et le passage de la lumière solaire et faisant obstacle au développement normal de la faune et la flore au sein des fleuves.
- Les substances phénoliques contenues dans les margines sont potentiellement toxiques et inhibent le développement des micro-organismes [30], leur teneur élevée dépassant dix fois plus celle de la phase huileuse [31]. D'une part, ces composés sont difficilement biodégradables.

### IV.2.4- Valorisation des margines

Les margines peuvent faire l'objet de plusieurs types de valorisation. On peut citer :

- Transformation des substances organiques des margines en biogaz (80% des substances organiques se transforment en biogaz pour donner 65-70% de méthane) par une série de réactions biochimiques effectuées par deux types de bactéries acidogènes et méthanogènes [32].
- Récupération des composés phénoliques qui peuvent être utilisées en industries pharmaceutique et cosmétique [33].
- Production de protéines unicellulaires : ce procédé ne manque pas d'intérêt car il se traduit par une diminution de la DBO (60 à 70%) et l'obtention de 13 kg de levure par mètre cube de marge. En plus, les cellules de levure absorbent le colorant brun des margines qui empêche l'épuration parfaite des eaux polluées.
- Utilisation des margines comme substrat pour la culture de levures de types *Candida* sp [34].
- Les margines peuvent être utilisées pour obtenir un compost fertilisant pour les sols [35]. L'avantage du compost formé à partir des margines est l'absence des micro-organismes pathogènes avec des concentrations élevées en phosphore et en potassium [36].

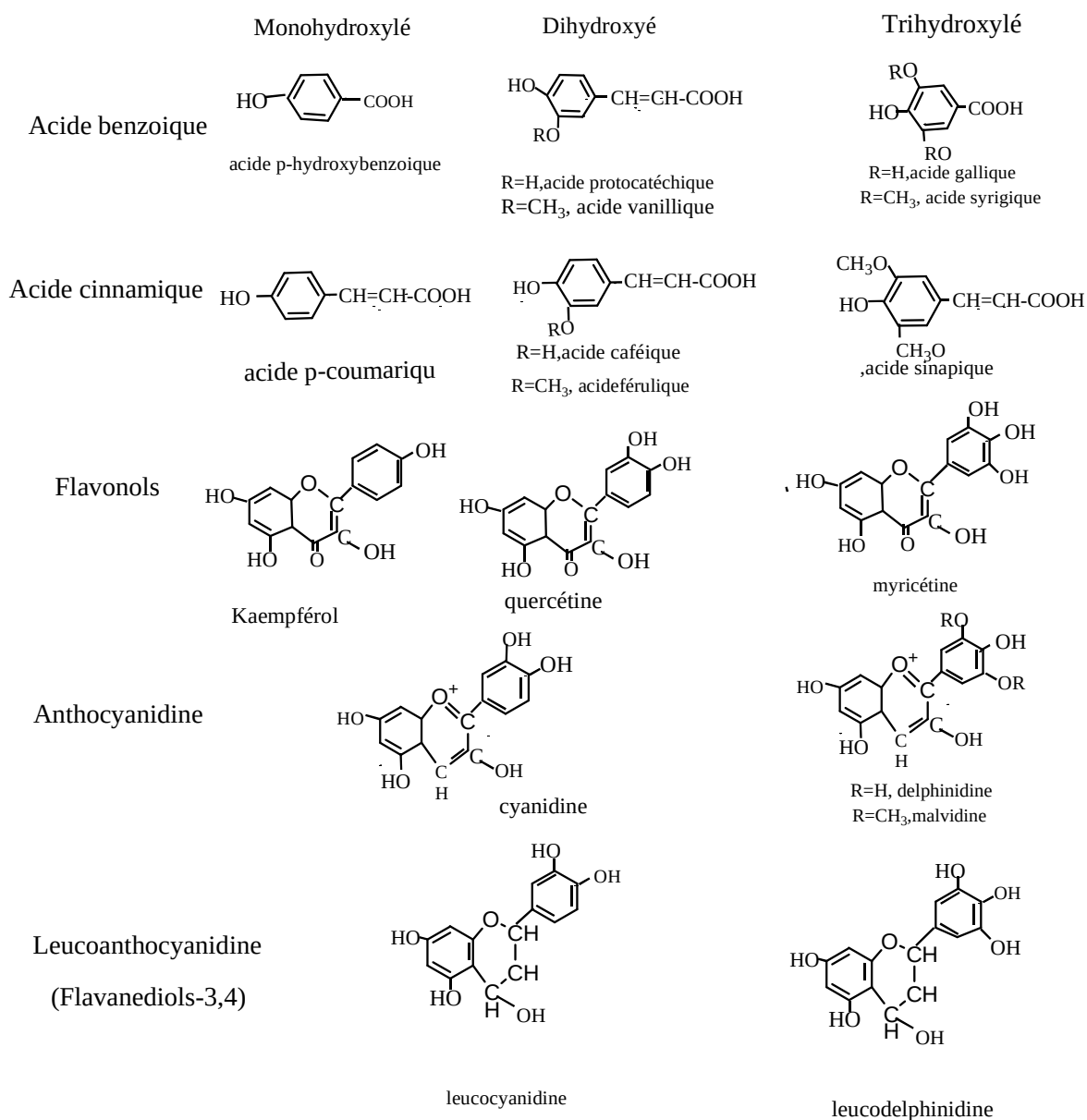
### V- Les composés phénoliques

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires des végétaux. Ils correspondent à une large série de structures chimiques, leur élément structural de base est un noyau benzénique auquel sont directement liés un ou plusieurs groupes hydroxyles libres ou engagés dans une autre fonction chimique.

Ces composés proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive. Leur solubilisation dans l'huile est cependant inférieure à celle qui se produit dans les margines selon Ranalli. Les polyphénols sont dix fois plus abondants dans les margines que dans l'huile.

La teneur en polyphénols des margines dépend essentiellement de la variété et du degré de maturité de l'olive, des conditions climatiques et les techniques d'extraction utilisées [37]. Elle dépend aussi du temps de conservation (durée de stockage avant l'extraction) [37].

Les composés phénoliques des margines sont très divers et leur structure est très variable. Plusieurs monomères ont été identifiés dans les margines. Ils sont représentés essentiellement par des acides et des alcools phénoliques. Les polyphénols identifiés dans les margines sont essentiellement les anthocyanes, la lignine et les tanins. Leur structure est très complexe et leur concentration peut atteindre  $12 \text{ g l}^{-1}$  [1].



**Figure 2 :** Les principaux composés phénoliques des végétaux [38].

### - Importance des composés phénoliques

#### 1-Sur la santé humaine

Les antioxydants jouent un rôle important dans le métabolisme humain. Les réactions biochimiques qui ont lieu dans notre organisme produisent des radicaux libres qui initient des réactions d'oxydation en chaîne destructrices. Les antioxydants peuvent neutraliser ces radicaux libres et empêcher les réactions en chaîne initialisées par ces derniers.

Les polyphénols préviennent le développement des maladies cancérigènes dans l'organisme en inhibant les réactions oxydatives et empêchant la formation d'ADN anormal [39].

Une étude sur le cancer du côlon a également montré que des extraits phénoliques d'huile d'olive semblaient réduire la capacité d'adhésion des cellules cancéreuses, ce qui ralentirait la prolifération du cancer du côlon [40]. L'hydroxytyrosol réduit le dépôt des LDL (Low Density Lipoprotein, ou mauvais cholestérol) dans les parois artérielles [41,42]. La présence de l'hydroxytyrosol et de quelques polyphénols est corrélée à une réduction de la formation des molécules pro-inflammatoires [43].

Les polyphénols améliorent le tonus veineux et les drainages lymphatiques, favorisent la circulation capillaire en diminuant le processus inflammatoire et accélèrent la cicatrisation des ulcères veineux.

Des médicaments à base des biflavonoides comme l'héspéridine sont utilisés dans le traitement des insuffisances veineuses chroniques et la prévention des thromboses post opératoire.

L'acide caféique, l'acide férulique ainsi que l'hydroxytyrosol sont impliqués dans la protection contre les maladies cardiovasculaires. Ils ont un effet cytoprotecteur sur les cellules endothéliales en bloquant l'augmentation de la concentration de  $\text{Ca}^{2+}$  en réponse à l'oxydation des LDL [44].

#### 2- En cosmétologie

L'intérêt des composés phénoliques en cosmétologie est lié aux propriétés suivantes : propriété antioxydante, capacité de chélater les métaux, pouvoir anti-inflammatoire, effet antimicrobien et l'intervention sur l'activité de nombreuses enzymes. Ils permettent de lutter

contre le vieillissement cutané en tant que molécule antiradicalaire et en tant que protecteur des protéines de la peau comme l'élastine et le collagène. Le seul frein de l'utilisation des polyphénols en cosmétologie est leur forte réactivité à l'oxydation et leurs instabilités dans les formulations cosmétiques conduisant ainsi à la variation possible de l'odeur et de la couleur [45].

### **3- Rôles des polyphénols dans les aliments et les végétaux**

Les polyphénols ont la capacité d'influencer l'aspect des aliments et notamment leurs couleurs. Ils peuvent provoquer leur brunissement car leur auto-oxydation conduit à une coloration. Ils améliorent le goût et la conservation des produits grâce à leurs propriétés anti-oxydantes.

Dans les végétaux, ils jouent un rôle dans la coloration des fleurs et des fruits qu'ils rendent attractifs à l'insecte qui assure la fécondation et dans la protection des végétaux contre le stress environnemental tout en luttant contre les micro-organismes, les bactéries et les champignons.

### Chapitre 2 : Extraction par solvant assistée par micro-ondes (ESAM)

#### I- Introduction

Le pouvoir énergétique des micro-ondes a été mis en évidence à la fin de la seconde guerre mondiale, fin 1945, par un physicien, le Dr Percy Spencer. Un jour, alors qu'il était à proximité d'un radar en cavité, il a ressenti une soudaine et étrange sensation. Il a également remarqué qu'une barre de chocolat qui était dans sa poche avait fondu.

En 1947, Raytheon construisit le premier four à micro-ondes sous le nom de Radarange. Il mesurait 1,8 m de haut pour un poids de 340 kg. Il était refroidi par un système à base d'eau, avait une puissance de 3000 Watts. Ces fours investirent les foyers puis les laboratoires de chimie dans les années 80.

En chimie, la technologie des micro-ondes recouvre quatre catégories de produits et applications: en chimie analytique pour la préparation d'échantillons, en synthèse organique, soit pour la recherche pharmaceutique ou la chimie fine, en biosynthèse et en extraction par solvant, notamment pour extraire ou purifier des produits naturels. Les premiers travaux utilisant les micro-ondes pour extraire des composés organiques ont été publiés par Ganzaler en 1986 [46]. Depuis cette date, l'extraction végétale assistée par micro-ondes a été le fruit de nombreuses recherches. L'extraction par micro-ondes regroupe différents procédés parmi lesquels :

- L'extraction par solvant assistée par micro-ondes.
- Hydrodistillation par micro-ondes sous vide.

#### II- Les micro-ondes (MO)

##### II.1- Définition

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques dans la gamme de fréquence 300 Mhz à 300 GHz ou entre les longueurs d'onde de 1 cm et 1m. Dans les spectres électromagnétiques, elles sont comprises entre les ondes radios ( $10^8$  Hz) et l'infrarouge ( $10^{12}$  Hz).

Les fréquences utilisables par les applications industrielles des micro-ondes sont réglementées pour éviter le risque d'interférence avec les autres applications du MO. La fréquence la plus utilisée est de 2450 MHz avec une puissance variant de 600 à 1000 Watts et une longueur d'onde de l'ordre de 12,2 cm.

Les applications des micro-ondes sont nombreuses dans la météorologie, les radars, la poursuite des satellites, la mesure des dimensions d'un objet en cavités résonnantes, la télévision, les télécommunications. Leur utilisation est fréquente dans les foyers domestiques (chauffage, cuisson, décongélation) et dans l'industrie (séchage, extraction).

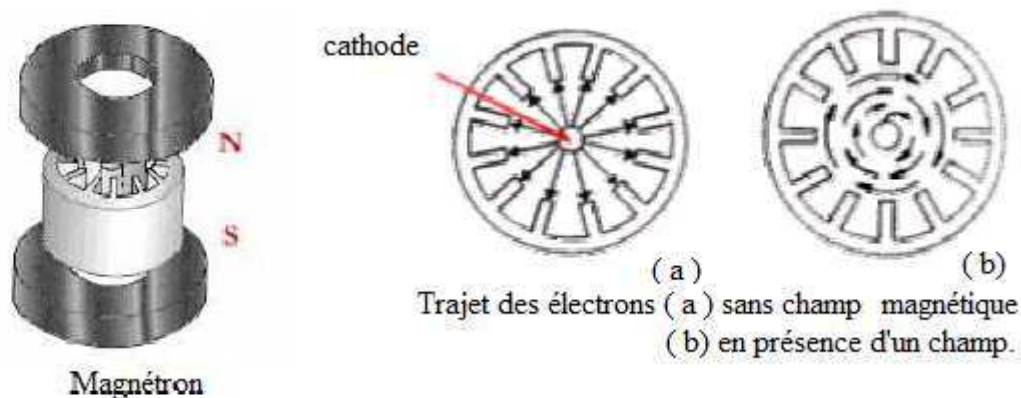
### II.2- Technologie du four à micro-ondes

Un four micro-ondes est constitué de trois éléments principaux

- Le générateur d'onde,
- Le guide d'onde,
- La cavité micro-ondes.

#### a) Le générateur d'onde

Les micro-ondes de forte puissance sont produites par des tubes à vide dont le plus habituel est magnétron : il s'agit d'une diode thermoïonique composée d'une cathode chauffée qui émet des électrons et d'une anode polarisée positivement par rapport à la cathode pour attirer les électrons par le champ électrique continu. Ce champ à haute tension est produit par une alimentation électrique à 50 Hz à partir du secteur redressé.



**Figure 3:** Représentation schématique d'un magnétron et le mouvement des électrons à l'intérieur

#### b) Le guide d'onde

Il permet de convoyer et de guider les ondes émises par le magnétron. Le guide est généralement un tube métallique ou un conducteur cylindrique dont la section droite est limitée par un contour fermé pouvant contenir d'autres contours. Sa génératrice sera choisie comme axe de propagation. Deux modes de propagation peuvent exister : le mode TM (transverse magnétique), ou bien, le mode TE (transverse électrique).

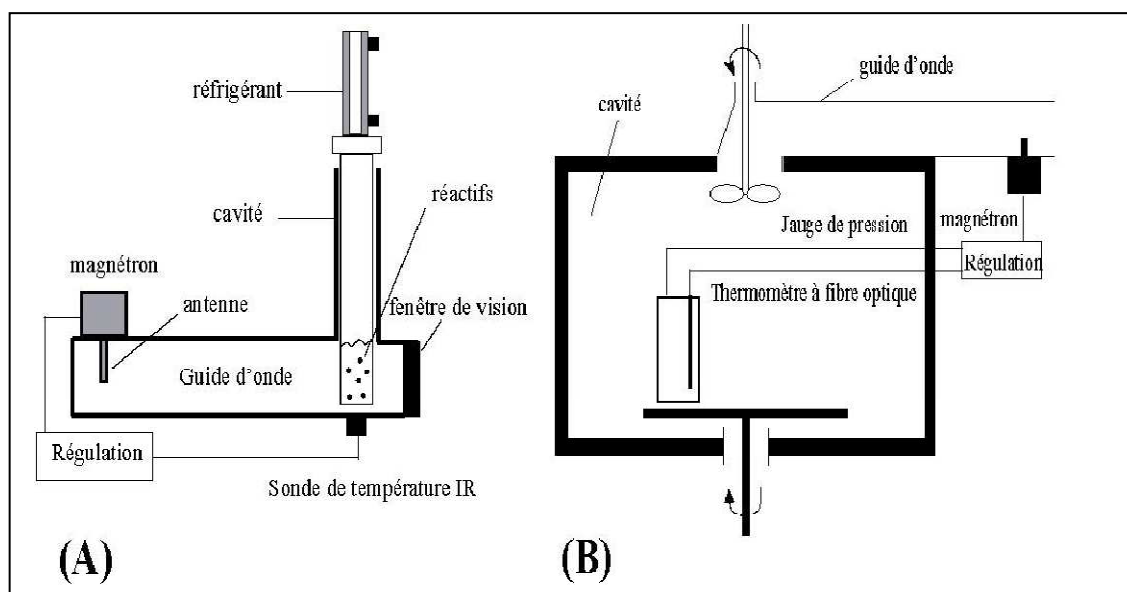


### c) Applicateur micro-onde

C'est une cavité fermée qui doit assurer le transfert au matériau à traiter de l'énergie électromagnétique provenant du magnétron. Il existe deux types principaux d'applicateurs : les applicateurs monomodes et les applicateurs multimodes.

Un applicateur est dit monomode lorsque ses dimensions géométriques sont choisies de telle sorte qu'à la fréquence de travail, il n'existe qu'une configuration de champ. L'énergie électromagnétique emprisonnée se réfléchit sur les parois et donne lieu à des ondes stationnaires. Ce type d'applicateur permet ainsi le contrôle précis du champ électrique. Il est cependant réservé aux matériaux de petit volume

L'applicateur multimodes consiste en une cavité suffisamment grande afin qu'il existe plusieurs types de configuration de champ. Ceci fait que le champ magnétique n'est pas homogène et sa distribution varie car les ondes sont émises de façon séquentielle. Ce type d'applicateur permet de traiter des volumes importants et des matériaux dont les paramètres électriques et magnétiques varient peu.



**Figure 4 :** Schéma d'un four micro-ondes monomode (A) et multimode (B).

## II.3- Principe du chauffage par rayonnement micro-onde

Le mécanisme de chauffage par micro-ondes, appelé aussi chauffage diélectrique, se fait par interactions entre la composante électrique de l'onde électromagnétique avec les substances lors que celles-ci sont soumises à un champ électrique statique ou alternatif. Il procède donc par un mécanisme de polarisation dipolaire des molécules et les substances

présentant un moment dipolaire différent de zéro (exemple : eau, acides, solvants) ou par conduction ionique des ions en phase liquide ou incrustés dans les interstices.

Ce phénomène est lié au déplacement des charges positives et négatives à l'intérieur du champ électrique. L'ensemble des molécules essaie de s'orienter en fonction des lignes de champ et sont de ce fait soumises à des rotations et vibrations. Le dégagement de chaleur à l'intérieur du matériau résulte de la friction produite.

Par rapport au chauffage classique, l'échauffement des molécules se traduit par un dégagement instantané de chaleur au cœur de la masse et la répartition finale de température est plus régulière. Sous l'effet des micro-ondes, l'élévation de température pour les solvants polaires sera rapide, par contre les solvants apolaires ne s'échaufferont pas ou très peu. En ce qui concerne les solides, l'augmentation de température serait liée au système cristallin ou à l'écart de stœchiométrie leur conférant ainsi un certain caractère polaire [47].

### **III- Extraction par solvant assistée par micro-ondes (ESAM)**

Les technologies traditionnelles d'extraction solide-liquide dont certaines sont séculaires, ont certes démontré leur efficacité mais aussi leurs limites en termes de productivité, de rentabilité et de qualité des extraits. La nécessité de dépasser ces limites a favorisé l'émergence de technologies nouvelles dont font partie les procédés d'extraction par solvant assistée par micro-ondes.

#### **III.1- Principe**

L'extraction par solvant assistée par micro-onde (ESAM) consiste à traiter sous micro-onde un solide, sec ou humide, en contact avec un solvant partiellement ou totalement transparent aux micro-ondes [48]. Ce procédé a pour vocation d'être une méthode d'extraction utilisable pour un grand nombre de matrices solides telles que les végétaux.

Dans l'ESAM, la matière végétale utilisée est généralement sèche. Toutefois, les cellules des matières contiennent toujours de petites et microscopiques traces d'humidité. Cette humidité ciblée par les radiations micro-ondes, une fois chauffée par l'énergie MO s'évapore et produit une pression énorme sur les parois de cellules de l'intérieur, l'étirant et finissant par la rompre [49]. Cette rupture libère les constituants des cellules vers le solvant organique. Ce phénomène peut être intensifié par l'usage d'un solvant polaire.

### III.2- Mécanismes ESAM

Selon les caractéristiques diélectriques du solvant utilisé, deux cas extrêmes sont envisagés :

- Dans le cas de réactions en solvant polaire, qu'il soit protique ou aprotique, « les molécules du solvant absorbent la totalité de l'énergie MO ». La principale interaction micro-ondes/matière se fait avec le solvant, le transfert d'énergie se fait du solvant vers les réactifs. Le mécanisme de l'extraction ESAM n'est donc pas fondamentalement différent de celui de l'extraction conventionnelle (ESC). Toutefois, le chauffage par micro-ondes n'a pas l'inertie thermique due à la conduction et la convection à partir d'une paroi chaude qui limitent l'efficacité du transfert de chaleur.
- Si le solvant utilisé est apolaire, les molécules de solvant sont « transparentes » vis-à-vis du rayonnement et n'absorbent pas ou absorbent très peu les microondes. Ainsi, avec des réactifs polaires capables donc d'absorber les rayonnements, le transfert d'énergie se fera des réactifs au solvant. Ce dernier ne sera donc chauffé que par les pertes thermiques issues de la surface du solvant. Le résultat de la réaction peut alors être différent entre micro-ondes et chauffage classique. Cependant, ces effets semblent être variables et dépendent de la réaction. Donc, aucune règle générale ne peut être définie.

### III.3- Les facteurs affectant l'ESAM

Les études effectuées sur de nombreuses matrices végétales montrent que plusieurs paramètres doivent être pris en considération lors de l'extraction microondes. On peut citer :

#### a) Nature et volume de solvant

Le choix correct d'un bon solvant est fondamental dans l'ESAM. Ce solvant doit avoir une sélectivité élevée vis-à-vis du soluté à extraire, mais ce sont ses propriétés diélectriques envers le chauffage MO qui définira le mécanisme du transfert de chaleur.

Si le solvant est transparent aux MO, c'est la matrice végétale qui captera directement le rayonnement. Par contre, si le solvant absorbe ces radiations, la matière végétale s'échauffera par conduction de la chaleur produite dans le solvant.

Les solvants les plus utilisés en ESAM sont : l'hexane, le toluène, le tétrachlorure de carbone, le dichlorométhane et l'éthanol. En général, l'ESAM peut être exécutée avec le même solvant utilisé dans l'extraction conventionnelle. Cependant, le solvant qui donnera le rendement optimal dans l'ESAM ne correspond pas toujours à celui qui conduira au meilleur rendement dans l'extraction conventionnelle. Signalons aussi, que l'utilisation d'un mélange

de solvant transparent et non-transparent aux radiations micro-ondes peut donner des résultats optimaux comme dans l'extraction du solanesol des feuilles de tabac [50]. Le mélange éthanol/hexane a donné de meilleurs rendements que l'éthanol utilisé seul. On peut expliquer cela par le fait que l'éthanol est un bon absorbant de l'énergie MO et pas un bon solvant d'extraction pour solanesol alors que l'hexane a les propriétés inverses.

Le volume du solvant est aussi un point important. En règle générale, la quantité de solvant utilisé doit être suffisante pour assurer que la matrice végétale soit toujours immergée tout au long de l'irradiation. Plusieurs travaux ont montré que l'extraction ESAM réduit la consommation de solvant comparativement à l'extraction traditionnelle [51,52]. Ainsi, une optimisation soigneuse de ce paramètre est d'une grande importance.

### **b) Temps d'extraction**

Dans la majorité des travaux [53, 54, 55], le paramètre le plus mis en avant est incontestablement le temps d'extraction. Pour un même rendement, l'extraction assistée par micro-onde ne nécessite qu'un temps de l'ordre de la minute alors que l'extraction conventionnelle peut varier de 30 à 60 minutes. Cette diminution du temps de contact préserve les composés les plus thermolabiles des réactions de dégradation traditionnelles [56]. De plus, en raison de la rapidité du procédé, on observe parfois une augmentation de la sélectivité de l'extraction par rapport à la méthode conventionnelle.

### **c) La puissance de la radiation micro-onde**

La puissance appliquée et le temps d'irradiation sont étroitement liés et sont les deux facteurs qui influencent le plus l'ESAM. La puissance doit être correctement choisie pour éviter une température excessive qui pourrait mener à la dégradation du corps dissous donc la combinaison d'une basse ou modérée puissance avec une plus longue exposition peut être une approche sage.

### **d) Caractéristique de la matrice**

La dimension des particules végétales peut avoir une grande influence sur l'extraction assistée par micro-ondes [57,58]. Une poudre fine peut augmenter l'extraction car elle présente une grande surface de contact avec le solvant mais aussi grâce à une pénétration plus profonde des radiations MO. Cependant l'utilisation de particules fines peut causer des problèmes lors de séparation de la matrice et de la solution.

## **III.4- Avantages de l'ESAM**

L'utilisation de l'énergie micro-onde pour le chauffage est un phénomène bien connu. Son emploi commercial a débuté depuis 1950 [59]. Ces performances accrues et son respect

de l'environnement ont favorisé son utilisation dans les milieux de l'industrie et de la recherche et notamment dans les procédés d'extraction.

Les avantages spécifiques à l'utilisation des radiations micro-ondes dans l'extraction des matrices végétales sont :

- La rapidité : les temps d'extraction sont souvent que de quelques minutes.
- La qualité : la mise en œuvre extrêmement courte de l'ESAM préserve les composés les plus thermolabiles (acides gras polyinsaturés, polyphénols, caroténoïdes, chlorophylles par exemple) des réactions de dégradation traditionnelles
- La sélectivité : en raison de la rapidité du procédé, on observe parfois une augmentation de la sélectivité de l'extraction par rapport à la méthode traditionnelle.
- La réduction de la consommation du solvant : les micro-ondes permettent d'accélérer la cinétique d'extraction et de réduire le ratio solvant/charge.
- La facilité d'utilisation : régulation de la puissance aisée, arrêts et mises en route instantanés.

## Chapitre 3 : Méthodologie de la recherche expérimentale (M.R.E)

La M.R.E appelée communément plans d'expériences est préconisée afin d'optimiser l'organisation des essais. L'objectif de cette méthodologie qui obéit à des règles mathématiques strictes est obtenir un maximum d'informations avec un minimum d'expériences.

### I- Généralités sur les plans d'expériences

Les plans d'expériences ont un vocabulaire et une terminologie qu'il est nécessaire de définir.

#### a- Réponse

On appelle réponse la grandeur d'intérêt observée dans l'étude d'un phénomène. Cette étude peut se traduire par plusieurs réponses. La valeur d'une réponse ne peut être modifiée que de manière indirecte en faisant varier les facteurs.

#### b- Facteur

On appelle facteur toute variable susceptible d'influer sur la réponse observée. Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discontinu, contrôlable ou incontrôlable. Les facteurs incontrôlables sont des variables perturbatrices difficiles à maîtriser. La M.R.E permet d'atténuer leurs effets ou de carrément s'en affranchir.

On fait toujours varier un facteur étudié entre une borne inférieure (le niveau bas) et une borne supérieure (le niveau haut). Il appartient aux spécialistes du phénomène étudié de définir cette plage de variation autorisée pour le facteur. C'est le domaine expérimental de la variable.

Si le phénomène étudié comporte plusieurs facteurs, chacun d'eux aura son domaine de variation. Afin d'avoir une représentation commune pour tous les facteurs, par convention, le niveau bas est noté par  $-1$  et le niveau haut par  $+1$ . Ces variables sont dites codées, normées ou centrées réduites.

#### c- Domaine expérimental d'intérêt

Le domaine expérimental d'intérêt est le domaine expérimental possible. Il présente la réunion des domaines de variation de chacun des facteurs. Les informations tirées des résultats expérimentaux ne seront valables que dans ce domaine.

### d- Variables centrées réduits

Soit  $A$ , la variable naturelle ou réelle dont le niveau bas  $A_-$  correspond à la variable normée  $-1$  et le niveau  $A_+$  à  $+1$ .

La valeur centrale ou milieu du domaine est :

$$A_0 = \frac{A_+ + A_-}{2}$$

On introduit également la notion de pas :

$$\text{pas} = \frac{A_+ - A_-}{2}$$

Le passage des variables d'origine  $A$  aux variables codées notées  $X$  est donnée par :

$$X = \frac{A - A_0}{\text{pas}}$$

### e- Matrice d'expériences

Une matrice d'expériences, toujours écrite sous forme codée ou normée, représente l'ensemble des expériences à réaliser. Elle comprend  $N$  lignes correspondant à  $N$  expériences à réaliser et  $k$  colonnes correspondant à  $k$  facteurs à faire varier.

Une matrice d'expériences, est un objet mathématique qui peut être utilisé pour différents spécialités (chimie, mécanique, biologie...).

### f- Plan d'expérimentation

Un plan d'expérimentation correspond à la « traduction » de la matrice d'expériences en une matrice directement utilisable par l'expérimentateur car les variables seront exprimées en variables naturelles. Le plan d'expérimentation doit faire l'objet d'une analyse minutieuse pour voir si toutes les expériences sont réalisables et si elles ne présentent pas de risque.

### g- Méthodologie

La démarche à respecter est la suivante :

- 1- Définition de l'objectif.
- 2- Choix des réponses expérimentales.
- 3- Choix des facteurs et du domaine expérimental d'intérêt.
- 4- Etablissement de la stratégie expérimentale

- Construction de la matrice d'expériences.
- Construction du plan d'expérimentation.
- Expérimentation.
- Calcul des estimations des informations recherchées.

### 5- Interprétation des résultats

## II- Objectif de la méthodologie de la recherche expérimentale

La stratégie adaptée doit apporter les informations sensées répondre à l'objectif fixé. Donc le choix de la stratégie dépend du type d'objectif. Les objectifs sont classés en cinq classes :

### - Recherche exploratoire

Il s'agit du cas où nous ne connaissons presque rien sur le domaine. La MRE offre des techniques permettant de cadrer la démarche pour éviter de travailler de façon anarchique

### - Criblage de facteurs

La technique de criblage permet de déterminer rapidement parmi les facteurs potentiellement influents sur une réponse donnée ceux qui le sont réellement.

### - Etude quantitative de facteurs

Contrairement à la stratégie classique qui consiste à faire varier un facteur à la fois tout en gardant les autres constants et où le nombre d'essais est élevé, la méthodologie de la recherche expérimentale permet d'avoir les informations désirées avec un minimum d'essais. Elle fait aussi apparaître les interactions entre les facteurs qui sont complètement ignorées dans la stratégie classique.

### - Etude quantitative des réponses

Appelée aussi optimisation, cette stratégie correspond à la modélisation du phénomène sous la forme d'une relation empirique qui permet de déterminer la valeur de la réponse en tout point du domaine expérimental sans qu'on soit obligé de faire l'expérience. Ainsi, l'expérimentateur peut accéder à la zone la plus intéressante du domaine.



- **Mélanges**

L'indépendance entre les facteurs présente dans les surfaces de réponses n'existe plus dans les mélanges. En effet, la somme des facteurs qui représentent les proportions des divers constituants d'une formule est toujours égale à l'unité.

### III- Criblage de facteurs

Les matrices de Hadamard sont les matrices les plus utilisées pour un criblage de facteurs. Dans ces matrices, les niveaux des facteurs ne prennent généralement que deux niveaux distincts notés -1 et +1 en variables codées. Elles permettent d'estimer le "poids" de chaque facteur. La variance de l'estimation de chaque facteur est donnée par la relation :

$$Var(b_j) = \sigma^2 / N$$

Où  $\sigma^2$  est la variance des réponses, N le nombre d'expériences à réaliser et  $b_j$  l'estimation du poids du facteur j.

Pour k facteurs à deux niveaux, le nombre d'expériences N qui est toujours un multiple de 4 doit satisfaire la condition:

$$N \geq k + 1$$

Les premières lignes des matrices de Hadamard sont données par le tableau suivant :

**Tableau 8 :** Les premières lignes des matrices de Hadamard

| Nombre de facteurs  | Nombre d'expériences | Ligne de départ                 |
|---------------------|----------------------|---------------------------------|
| $K \leq 3$          | 4                    | + + -                           |
| $4 \leq k \leq 7$   | 8                    | + + + - + - -                   |
| $8 \leq k \leq 11$  | 12                   | + + - + + + - - - + -           |
| $12 \leq k \leq 15$ | 16                   | + + + + - + - + + - - - -       |
| $16 \leq k \leq 19$ | 20                   | + + - - + + + - + - - - - + -   |
| $20 \leq k \leq 23$ | 24                   | + + + + - + - - + - - + - - - - |

L'algorithme de construction d'une matrice de Hadamard à k facteurs et N expériences est la suivante :

- 1- On écrit la première ligne ou la première colonne
- 2- Les autres lignes ou colonnes sont générées par permutation circulaire à droite ou à gauche ou vers le haut ou vers le bas

- 3- On s'arrête à la (N-1) ième ligne
- 4- La dernière ligne ne comporte que des -1
- 5- Supprimer les colonnes superflues et garder le nombre de lignes

## **IV- Etude quantitative des facteurs**

### **IV-1- Matrices factorielles complètes $2^k$**

Dans ces plans, les facteurs ne peuvent prendre que deux niveaux distincts correspondants à (-1) et (+1) en variables codées. Le nombre d'expériences à réaliser est  $N = 2^k$ .

L'algorithme de Yates permet de construire ces matrices d'expériences

- Toutes les colonnes commencent par (-1).
- On alterne les (-1) et les (+1) toutes  $2^{j-1}$  lignes pour la  $j^{\text{ème}}$  colonne.

On ajoutera ensuite une colonne ou plusieurs colonnes pour reporter les résultats expérimentaux (réponses notées  $Y_i$ ).

#### Modèle polynomiale et estimation des effets

Pour déterminer les effets principaux des facteurs et les interactions entre les facteurs, nous utiliserons un modèle polynomiale du premier degré :

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ij} X_i X_j$$

$Y$  représente la réponse mesurée

$X_i$  est le niveau du facteur attribué au facteur  $i$

$X_i X_j$  représente le niveau de l'interaction entre les facteurs  $i$  et  $j$

$b_0, b_i$  et  $b_{ij}$  sont les coefficients du modèle calculés en utilisant les résultats des expériences

Pour montrer comment calculer ces coefficients, nous traiterons à titre d'exemple un plan à deux facteurs  $2^2$  dont le nombre d'expériences à réaliser est  $N=4$ . Le modèle postulé dans ce cas est :

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2$$

Où  $X_1$  et  $X_2$  représentent respectivement les niveaux des facteurs 1 et 2 et  $X_1 X_2$  celui de l'interaction entre ces facteurs,  $b_0$  la moyenne des réponses mesurées,  $b_1$  l'effet principal du facteur 1,  $b_2$  celui du facteur 2 et  $b_{12}$  l'effet de l'interaction entre les facteurs.

A partir de la matrice d'expérience qui est :

| N°essai | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | Y              |
|---------|----------------|----------------|----------------|
| 1       | -1             | -1             | Y <sub>1</sub> |
| 2       | +1             | -1             | Y <sub>2</sub> |
| 3       | -1             | +1             | Y <sub>3</sub> |
| 4       | +1             | +1             | Y <sub>4</sub> |

Nous pouvons écrire la matrice du modèle ou des effets :

| N°essai | X <sub>0</sub> | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> | Y              |
|---------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|----------------|
| 1       | +1             | -1             | -1             | +1                            | Y <sub>1</sub> |
| 2       | +1             | +1             | -1             | -1                            | Y <sub>2</sub> |
| 3       | +1             | -1             | +1             | -1                            | Y <sub>3</sub> |
| 4       | +1             | +1             | +1             | +1                            | Y <sub>4</sub> |

Nous obtenons ainsi un système de 4 équations à 4 inconnues :

$$Y_1 = b_0 - b_1 - b_2 + b_{12}$$

$$Y_2 = b_0 + b_1 - b_2 - b_{12}$$

$$Y_3 = b_0 - b_1 + b_2 - b_{12}$$

$$Y_4 = b_0 + b_1 + b_2 + b_{12}$$

Ce système peut être écrit sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ Y_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_{12} \end{bmatrix}$$

$$Y = Xb$$

Y : la matrice colonne des réponses

X : la matrice du modèle ou des effets

b : matrice colonne des effets qui sont à calculer. En multipliant la matrice Y par la matrice inverse de X :

$$b = X^{-1} Y$$

Le calcul de la matrice inverse de X donne :

$$X^{-1} = \begin{bmatrix} +0.25 & +0.25 & +0.25 & +0.25 \\ -0.25 & +0.25 & -0.25 & +0.25 \\ -0.25 & -0.25 & +0.25 & +0.25 \\ +0.25 & -0.25 & -0.25 & +0.25 \end{bmatrix} = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} +1 & +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & +1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \end{bmatrix}$$

On trouve alors :

$$b_0 = \frac{1}{4}(Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4)$$

$$b_1 = \frac{1}{4}(-Y_1 + Y_2 - Y_3 + Y_4)$$

$$b_2 = \frac{1}{4}(-Y_1 - Y_2 + Y_3 + Y_4)$$

$$b_{12} = \frac{1}{4}(Y_1 - Y_2 - Y_3 + Y_4)$$

#### **IV-2- Matrices factorielles fractionnaires $2^{k-r}$**

Dans les plans factoriels complets qui sont sans risque car ils permettent de déterminer tous les effets et toutes les interactions sans ambiguïté, le nombre d'essais augmente très rapidement avec le nombre de facteurs. Pour réduire le nombre d'essais en gardant le nombre de facteurs, on utilise les plans d'expériences factoriels fractionnaires notés  $2^{k-r}$  où k est le nombre de facteurs et r le nombre de générateurs indépendants. Dans ce cas, le nombre d'essais à réaliser est  $N = 2^{k-r}$ . Ce nombre représente la fraction  $1/2^r$  de la matrice complète  $2^k$ . Elle peut être construite à partir de la matrice complète  $2^m$  où  $m = k-r$  variables indépendantes.

Donc, les plans factoriels fractionnaires sont des plans factoriels qui permettent d'étudier tous les facteurs mais dont le nombre d'essais est réduit par rapport aux plans factoriels complets. Un plan factoriel fractionnaire a 2 fois, 4 fois moins ou  $2^r$  fois moins d'essais que le factoriel complet correspondant.

##### **a- Notion d'alias**

Prenons comme exemple la matrice des effets du plan d'expériences à 3 facteurs et à deux niveaux. On regroupe dans cette matrice les essais ayant le même signe pour l'interaction  $X_1X_2X_3$  et on obtient ainsi deux demi plans.

| N°essai | X <sub>0</sub> | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> | X <sub>1</sub> X <sub>3</sub> | X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> | X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> |
|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|
| 2       | +1             | +1             | -1             | -1             | -1                            | -1                            | +1                            | +1                                           |
| 5       | +1             | -1             | -1             | +1             | +1                            | -1                            | -1                            | +1                                           |
| 3       | +1             | -1             | +1             | -1             | -1                            | +1                            | -1                            | +1                                           |
| 8       | +1             | +1             | +1             | +1             | +1                            | +1                            | +1                            | +1                                           |
| 1       | +1             | -1             | -1             | -1             | +1                            | +1                            | +1                            | -1                                           |
| 4       | +1             | +1             | +1             | -1             | +1                            | -1                            | -1                            | -1                                           |
| 6       | +1             | +1             | -1             | +1             | -1                            | +1                            | -1                            | -1                                           |
| 7       | +1             | -1             | +1             | +1             | -1                            | -1                            | +1                            | -1                                           |

### Demi-plan supérieur

On constate en utilisant le demi-plan supérieur que les colonnes du facteur X<sub>3</sub> et de l'interaction X<sub>1</sub>X<sub>2</sub> présentent la même structure, les mêmes signes (elles sont identiques). Cela signifie que les effets calculés à partir de ce demi-plan sont confondus.

$$\mathcal{L}'_3 = \mathbf{b}_3 + \mathbf{b}_{12}$$

On dit qu'il apparait un contraste qui est la somme de l'effet de X<sub>3</sub> et l'effet de l'interaction de X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>. Le contraste est la confusion de deux actions. On dit aussi que b<sub>1</sub> et b<sub>12</sub> sont aliasés.

Toujours dans le demi-plan supérieur, d'autres colonnes sont identiques. On peut donc écrire :

$$\mathcal{L}'_0 = \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_{123}$$

$$\mathcal{L}'_1 = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_{23}$$

$$\mathcal{L}'_2 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_{13}$$

### Demi-plan inférieur

Dans le demi-plan inférieur, on constate que des colonnes sont identiques au signe moins (-) près. Les effets représentant ces colonnes sont aussi aliasés. On peut écrire :

$$\mathcal{L}''_0 = \mathbf{b}_0 - \mathbf{b}_{123}$$

$$\mathcal{L}''_1 = \mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_{23}$$

$$\mathcal{L}'_2 = \mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_{13}$$

$$\mathcal{L}'_3 = \mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_{12}$$

Dans le plan complet, c'est la connaissance des combinaisons linéaires des deux demi-plans qui permettront de calculer chacun des effets séparément.

#### **b- Construction d'un plan factoriel fractionnaire**

La construction d'un plan fractionnaire peut se faire à partir d'un plan factoriel complet [60]. Aux colonnes des interactions, on affecte les variables supplémentaires, ces variables seront donc aliasées avec ces interactions.

Exemple : construction du plan factoriel fractionnaire  $2^{4-1}$

L'étude comprend 4 facteurs à deux niveaux. Ce plan impliquerait 8 expériences soit la moitié du nombre à réaliser avec un plan complet. La démarche à adopter pour construire ce plan est la suivante :

- On démarre avec le plan complet correspondant au nombre d'essais à réaliser qui est dans notre cas la plan complet  $2^3$ .
- On affecte à la colonne correspondant à l'interaction d'ordre la plus élevée le facteur supplémentaire à étudier :

$$X_4 = X_1 X_2 X_3$$

Cela veut dire que l'effet  $b_4$  est aliasée avec l'effet de l'interaction  $b_{123}$ . Pour simplifier l'écriture on écrit  $4 = 123$ .

On sait que si on multiplie la colonne 4 par elle-même, on obtient la matrice colonne unité notée I. Ainsi, on peut écrire :

$$4 * 4 = 123 * 4 \longrightarrow I = 1234$$

Le générateur indépendant est 1234 et  $I = 1234$  est appelé relation de définition. Ecrivons la matrice des effets de ce plan factoriel fractionnaire  $2^{4-1}$  où pour simplifier l'écriture, les colonnes seront notées par les indices des variables. Ainsi  $X_1$  sera noté par 1,  $X_2$  par 2....Ne pas oublier que la variable  $X_4$  remplace l'interaction  $X_1 X_2 X_3$ .

| N°essai | I  | 1  | 2  | 3  | 4  | 12 | 13 | 23 | 14 | 24 | 34 | 124 | 134 | 234 | 1234 |
|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|------|
| 1       | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | -1  | -1  | -1  | +1   |
| 2       | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1  | -1  | +1  | +1   |
| 3       | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | -1  | +1  | -1  | +1   |
| 4       | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | -1  | +1  | +1  | +1   |
| 5       | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1  | -1  | -1  | +1   |
| 6       | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | +1  | -1  | +1  | +1   |
| 7       | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1  | +1  | -1  | +1   |
| 8       | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1  | +1  | +1  | +1   |

On remarque que sur ce tableau que les colonnes I, 1, 2, 3, 12, 13 et 23 sont respectivement identiques aux colonnes 1234, 234, 134, 124, 34, 24 et 14. Leurs effets sont donc aliasés.

$$\mathcal{L}_0 = \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_{1234}$$

$$\mathcal{L}_4 = \mathbf{b}_4 + \mathbf{b}_{123}$$

$$\mathcal{L}_1 = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_{234}$$

$$\mathcal{L}_5 = \mathbf{b}_{12} + \mathbf{b}_{34}$$

$$\mathcal{L}_2 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_{134}$$

$$\mathcal{L}_6 = \mathbf{b}_{13} + \mathbf{b}_{24}$$

$$\mathcal{L}_3 = \mathbf{b}_3 + \mathbf{b}_{124}$$

$$\mathcal{L}_7 = \mathbf{b}_{23} + \mathbf{b}_{14}$$

### c- Calcul de Box

Il est difficile d'identifier les effets aliasés en comparant les colonnes. On peut les retrouver rapidement en utilisant le calcul de Box. Dans cette méthode où les règles de commutativité et d'associativité sont valides, il faut surtout retenir qu'une multiplication d'une colonne de signe par elle-même donne une colonne de signe (+1) notée I et qu'une multiplication d'une colonne de signes par I redonne la même colonne de signes.

$$1*1 = 2*2 = 3*3 = \dots = I$$

$$1*I = 1 ; 2*I = 2 ; 3*I = 3 \dots$$

A partir de la relation de définition écrite précédemment (**I= 1234**), on peut facilement retrouver tous les effets aliasés.

$$I=1234 \longrightarrow \mathcal{L}_0 = \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_{1234}$$

$$1= 234 \longrightarrow \mathcal{L}_1 = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_{234}$$

$$2= 134 \longrightarrow \mathcal{L}_2 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_{134}$$

$$3= 124 \longrightarrow \mathcal{L}_3 = \mathbf{b}_3 + \mathbf{b}_{124}$$

$$4= 123 \longrightarrow \mathcal{L}_4 = \mathbf{b}_4 + \mathbf{b}_{123}$$

$$12=34 \longrightarrow \mathcal{L}_5 = \mathbf{b}_{12} + \mathbf{b}_{34}$$

$$13=24 \longrightarrow \mathcal{L}_6 = \mathbf{b}_{13} + \mathbf{b}_{24}$$

$$23=14 \longrightarrow \mathcal{L}_7 = \mathbf{b}_{23} + \mathbf{b}_{14}$$

#### **d- Conclusion**

Les plans d'expériences factoriels fractionnaires nécessitent une phase de conception plus longue que celle des plans factoriels complets car l'interprétation des résultats dépend essentiellement du nombre de générateurs indépendants  $r$ . Plus le nombre  $r$  est élevé, plus le nombre d'expériences diminue mais le risque d'avoir des informations de moindre qualité augmente. Il est donc nécessaire d'évaluer les risques et construire le plan adéquat pour aboutir aux informations désirées.

### **IV-3- Les outils d'aide à l'interprétation**

Pour identifier les effets principaux et les effets des interactions impactant la/les réponse(s) observée(s) quand la matrice est saturée (elle comporte autant d'effets à calculer que d'expériences) et lorsque la variance expérimentale n'est pas connue, nous pouvons utiliser les outils d'aide à l'interprétation. Ces outils utilisant les différentes propriétés des distributions de la loi normale conduisent aux limites de signification des effets calculés. Dans ces outils, on considère que l'erreur expérimentale est une variable aléatoire distribuée selon une loi normale.

#### Approche de Lenth

Lenth a mis au point une méthode [61] qui consiste à estimer le pseudo écart-type des estimations des coefficients calculés. Il suppose qu'aucun facteur n'est actif c'est-à-dire que tous  $\beta_j$  sont nuls.

$$b_j = \beta_j + e_j$$



où  $\beta_j$  est la vraie valeur (valeur théorique) de l'effet  $j$ ,  $e_j$  est l'erreur expérimentale

Si  $\beta_j$  est nul, on aura  $b_j = e_j$ , alors les  $b_j$  sont alors distribués selon une loi normale autour de zéro (comme l'erreur  $e_j$ ).

Sous cette hypothèse Lenth démontre qu'il y a un lien entre la médiane des valeurs absolues des  $b_j$  et l'écart-type :

$$S_0 = 1.5 * \text{médiane}|b_j|$$

$S_0$  est appelé « pseudo écart-type » noté PSE

$|b_j|$  représente la valeur absolue des  $b_j$

Pour éliminer les effets qui ne respectent pas l'hypothèse de normalité, Lenth choisit de ne considérer que 99.5 % de la population c'est-à-dire d'éliminer les effets qui ont une probabilité inférieure à 0.5 % d'appartenir à cette population. Avec les effets restants ( $b_j < 2.5 S_0$ ), il calcule la nouvelle médiane et le nouveau pseudo écart-type et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de coefficient à éliminer. Le PSE correspond à la valeur de  $S_0$  trouvée à la dernière itération.

Les limites de signification sont calculées à l'aide de la relation :

$$\text{Limites} = \pm t_{\alpha,d} * \text{PSE}$$

$\alpha$  = seuil de signification qui est généralement de 5%

$d$  = nombre d'effets restants/3

Le logiciel Nemrodw calcule la valeur du  $t$  de Student même avec un nombre  $d$  non entier. Arrondir  $d$  à un entier permet d'accéder aux limites avec une bonne approximation.

Par ailleurs, Lenth propose la construction d'autres limites (avec un risque plus faible) à partir de la probabilité donnée par la relation

$$\alpha = 1 - 0.95^{1/m}$$

Les nouvelles limites sont données par  $\text{Limites} = \pm t_{\alpha,d} * \text{PSE}$

### Normal Plot et Half Plot

Comme dans l'approche de Lenth, on considère que tous les  $b_j = e_j$  sont distribués selon une loi normale autour de zéro. Les graphes Normal Plot et Half Plot permettent de tester la répartition des valeurs de ces effets.

La construction du Normal Plot se fait de la manière suivante :

- On ordonne les valeurs des effets dans un ordre croissant en affectant à chaque effet son rang  $j$  ( $j=1,2,\dots,k$ ). La valeur des effets constitue l'abscisse du graphe
- On calcule la fréquence correspondant au rang  $j$  à l'aide de la relation :

$$P = \frac{j - 0.5}{k}$$

- On obtient l'ordonnée du graphique en déterminant l'inverse de la fonction de répartition de la loi normale centrée réduite

$$F^{-1}\left(\frac{P + 1}{2}\right)$$

Les effets respectant la normalité se retrouvent alignés sur une droite. Les points qui s'écartent de la droite correspondent aux effets probablement actifs.

Pour la construction du half Plot, on adopte la même démarche mais le classement est fait avec la valeur absolue des valeurs des effets.

Les deux graphiques conduisent aux mêmes résultats. On peut utiliser l'un ou l'autre pour voir les effets probablement actifs.

### **PARTIE B : PARTIE EXPERIMENTALE**

Dans cette seconde partie, on décrit d'abord les différentes techniques expérimentales utilisées pour transférer les composés phénoliques des margines vers l'huile de grignon d'olive extraite sous micro-ondes en réalisant les opérations suivantes :

- Malaxage du grignon et des margines ;
- Séchage du mélange ;
- Récupération par l'hexane et sous micro-ondes de l'huile de grignon enrichie en polyphénols ;

Pour réaliser cette étude, nous avons d'abord réalisé un criblage de facteurs pour identifier les facteurs ayant une influence sur le rendement et la teneur en polyphénols. Nous avons ensuite utilisé un plan fractionnaire  $2^{5-1}$  pour déterminer les effets des facteurs et leurs éventuelles interactions.

## I- Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, on décrit le matériel utilisé et les méthodes suivies lors des procédés expérimentaux.

### I.1-Matériels utilisés

#### I.1.1- Matériel végétal

Le grignon d'olive ainsi que les margines utilisées au cours de cette étude proviennent de la trituration des olives de variété « chemlal » récoltées au cours de la saison 2009/ 2010. Ils proviennent de l'huilerie « ifriolive » située dans la région de Bejaia. Cette huilerie fonctionne avec un système de centrifugation à trois phases.

Les margines utilisées ont une teneur en polyphénols de  $15,0 \pm 0,5$  g/l.

#### I.1.2- Solvant d'extraction

Le solvant utilisé pour toutes les extractions est l'hexane d'une pureté de 95%. Ses caractéristiques physico-chimiques sont données dans le tableau 9 :

**Tableau 9:** Caractéristique physico-chimique de l'hexane

|                                             | PM    | Apparence et<br>odeur                   | $d_4^{20}$ | Teb<br>(°C) | Point de<br>congélation<br>(°C) | Solubilité<br>dans l'eau | Pression<br>de vapeur | IR     |
|---------------------------------------------|-------|-----------------------------------------|------------|-------------|---------------------------------|--------------------------|-----------------------|--------|
| HEXANE<br>(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ) | 86,17 | Liquide claire,<br>odeur<br>désagréable | 0,6603     | 68,7        | -95                             | Insoluble                | 150<br>mmHg à<br>25°C | 1,3680 |

## II- stockage des échantillons

Pour éviter les réactions de dégradation et le développement des moisissures, les échantillons (grignon et margines) ont été placés dans des boîtes et des bouteilles hermétiquement fermées et stockées dans un congélateur jusqu'à utilisation.

Avant le stockage, pour lui assurer une bonne conservation, est le grignon d'olive doit d'abord subir une opération de séchage. Son humidité initiale qui été  $48,3 \pm 0,5 \%$  a été réduite par séchage à l'air libre puis dans une étuve ( $103 \pm 1$ ) °C à  $6,0 \pm 0,4\%$ .

L'humidité de grignon d'olive utilisé est déterminée suivant la norme NFV (87). Le principe consiste à prendre une masse de 10 g de grignon et l'introduire dans une étuve portée à une température de ( $103 \pm 1$ ) °C. Le grignon reste soumis au séchage jusqu'à ce que son poids devienne constant.

L'humidité est donnée par la relation suivante :

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

$m_1$  : masse de la prise d'essai avant le séchage.

$m_2$  : masse de la prise d'essai après le séchage.

### III- Opérations de transfert des polyphénols

Pour réaliser le transfert des polyphénols des margines vers l'huile de grignon d'olive, nous mélangeons les margines au grignon en faisant varier le rapport M/G (volume de margines /masse de grignon) entre  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{5}{4}$ .

Si le rapport le plus bas a été choisi presque arbitrairement, le rapport supérieur correspond à l'imprégnation maximale du grignon par les margines c'est-à-dire sans qu'il y ait de liquide surnageant. Le mélange margines- grignon subit ensuite les opérations suivantes :

#### III.1- Malaxage

Le malaxage est une opération importante car il permet une bonne homogénéisation de l'échantillon.

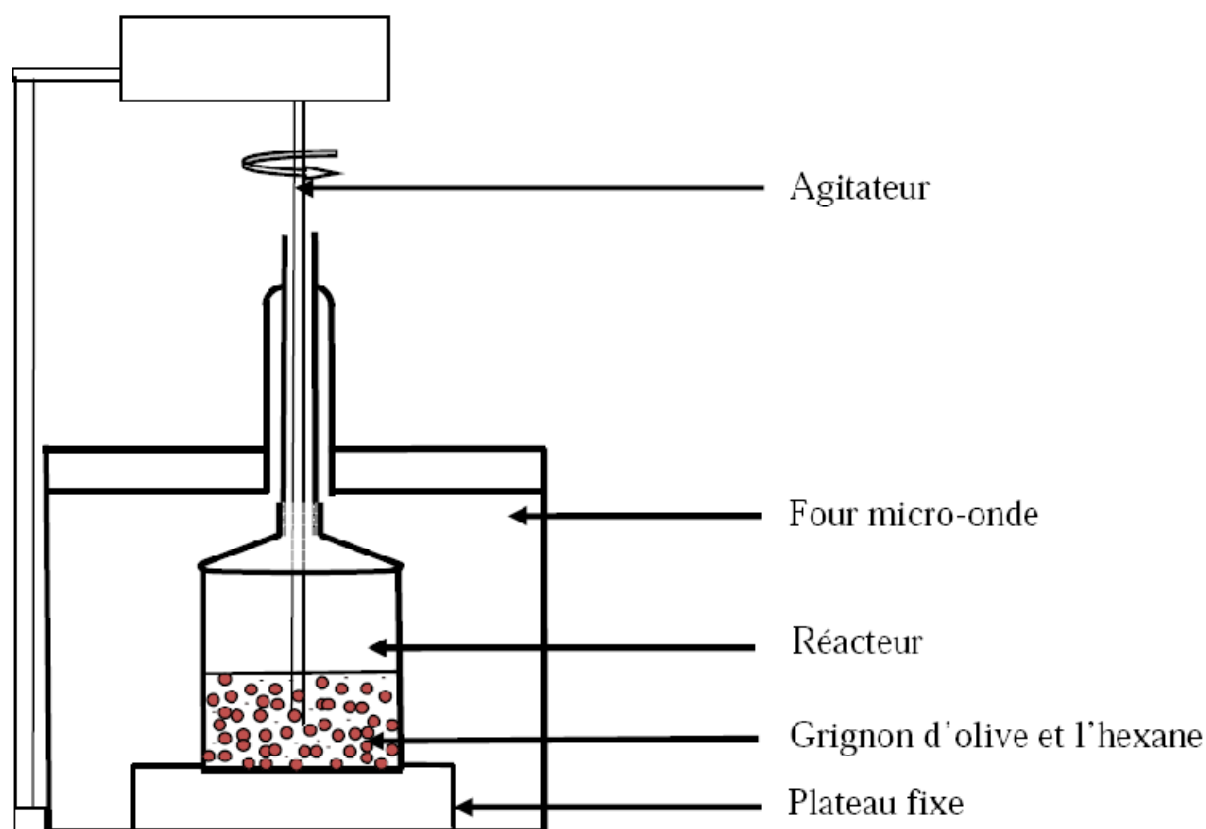
#### III.2- Séchage

Le séchage est une étape primordiale avant l'extraction car il est généralement admis que l'extraction des huiles végétales n'est efficace que si l'humidité de la phase solide est inférieure à 10%. En effet, une valeur élevée entrave l'action du solvant mais une humidité inférieure à 5% est aussi à éviter car elle peut conduire à la contraction des membranes cellulaires rendant plus difficile l'extraction. Dans notre cas, l'humidité a été réduite par séchage à une valeur d'environ 6 %.

### III.3- Extraction d'huile

Le système d'extraction utilisé (figure 5) comprend un four micro-onde, un réacteur et un agitateur en verre. Modifié dans notre laboratoire, le four micro-onde (Whirlpool, modèle MW 0611) a une puissance maximale de 850 watt avec un pas de 170 W. Les dimensions intérieures du micro-onde sont : 220mm × 354 mm × 358 mm.

Après l'extraction réalisée dans un réacteur cylindrique de 800 ml équipé d'un agitateur mécanique (figure 5), les solides sont séparés du miscella par filtration sous pression réduite. A l'aide d'un évaporateur rotatif, on récupère l'huile par distillation du miscella. Les traces de solvant sont éliminées par séchage dans une étuve à 103°C. Le flowsheet des opérations est donné par la figure 6.





**Figure 5 : Extraction assistée par micro-ondes**

Les extractions sont réalisées dans les conditions suivantes :

- rapport liquide /solide :  $L/S = 3$
- Puissance d'extraction :  $P = 340, 510$  et  $680$  Watt
- vitesse d'agitation :  $V_m = 400$  et  $800$  tr/min
- temps d'extraction :  $t = 0,5$  et  $2$  min,
- temps de malaxage :  $t_m = 5$  et  $20$  min
- Le rapport M/G :  $M/G = 1/4$  et  $5/4$ .
- Température de séchage :  $T = 35$  et  $100^\circ\text{C}$

La teneur en matière grasse est calculée en utilisant la relation :

$$\rho = \frac{m_1}{m_2} * 100.$$

$m_1$  : masse de la matière grasse extraite (g).

$m_2$  : masse de la prise d'essai de grignon (g).

La prise d'essai de grignon imprégné de margines soumise à l'extraction est toujours de 50g. Le rendement en huile déterminée par extraction épuisante dans un soxhlet est de  $8,8 \pm 0,4 \%$ . Cette valeur représente une moyenne de 3 essais.

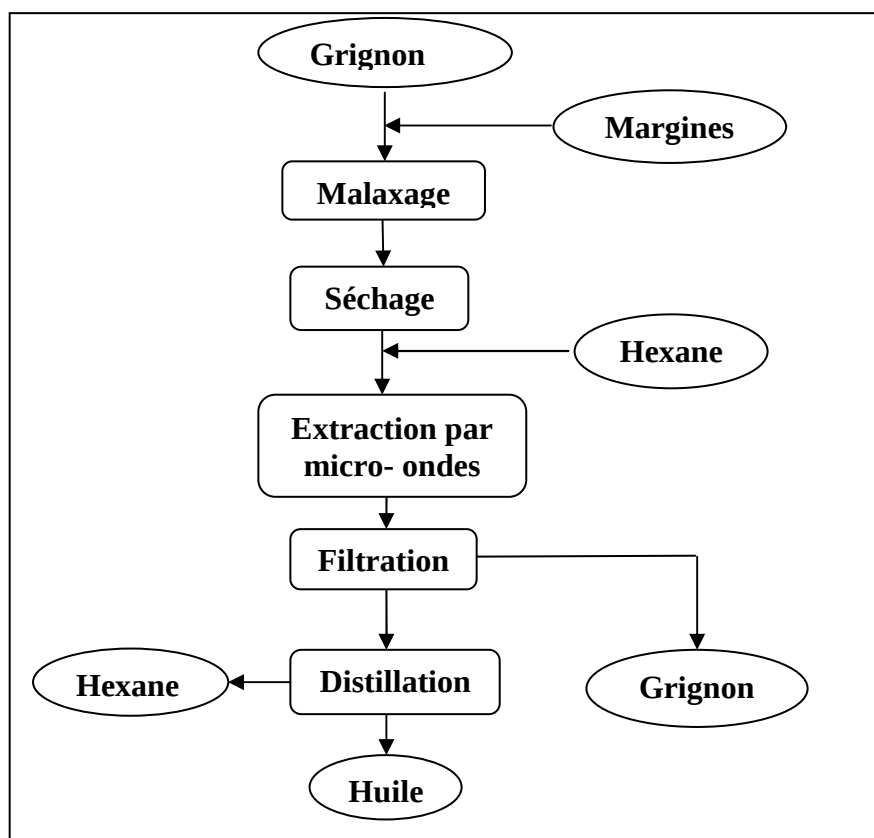


Figure 6 : flowsheet de la récupération de l'huile de grignon d'olive imprégné de margines.

#### IV. Analyses physico-chimiques

##### IV.1- Dosage des composés phénoliques

Le dosage des composés phénoliques a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Cette méthode utilise le réactif de Folin- Ciocalteu qui est un acide de couleur jaune constitué par un mélange de deux acides phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) et phosphomolybdique ( $H_3PM_{12}O_{40}$ ). En milieu basique, le réactif de Folin-Ciocalteu oxyde les groupements oxydables des composés phénoliques. Le produit de la réduction de deux acides est un mélange bleu d'oxyde de tungstène et de molybdène, l'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité des composés phénoliques présents dans l'échantillon. L'absorbance est mesurée à 750 nm.

Le spectrophotomètre utilisé est de type SHIMATZU UV- 1601PC. Le compartiment échantillon est doté de cellule en quartz de 1cm d'épaisseur.



## IV.2-Acidité

L'acidité d'un corps gras est le pourcentage d'acides gras libres exprimé conventionnellement en acide oléique. Pour déterminer l'acidité d'huile, on a utilisé la méthode décrite par la norme NF T60-204 dont le principe est le suivant : après dissolution d'une quantité connue du corps gras dans un mélange d'éthanol et d'oxyde diéthylique (25/25(V/V)), on titre les acides gras libres présents à l'aide d'une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium en présence de la phénolphthaléine comme indicateur.

L'acidité est exprimée en pourcentage d'acide oléique selon la formule suivante par:

$$\text{Acidité (\%)} = \frac{N \cdot V \cdot M}{m \cdot 1000} \times 100$$

N : normalité de la solution d'hydroxyde de potassium KOH en mole/l.

V : volume de titrage de la solution d'hydroxyde de potassium KOH en ml.

m : masse de la prise d'essai en g.

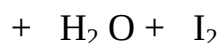
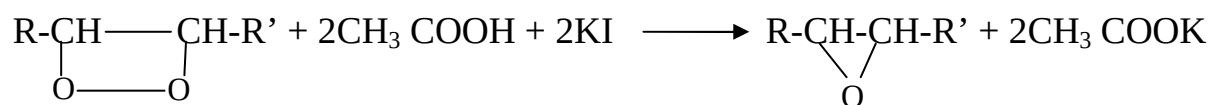
M : masse molaire de l'acide oléique en g/mole.

## IV.3- Indice de peroxyde

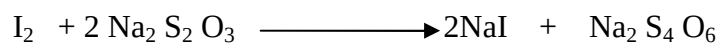
C'est la quantité de peroxyde présent dans l'échantillon, exprimée en milliéquivalents d'oxygène actif contenu dans un kilogramme de produit, oxydant l'iodure de potassium avec libération d'iode. L'indice de peroxyde nous permet d'évaluer l'état de fraîcheur de l'huile.

Pour déterminer l'indice de peroxyde, on suit la méthode décrite par la norme NF 60-220.

Le principe consiste à traiter le corps gras dissous dans une solution acide acétique/chloroforme par une solution d'iodure de potassium. L'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon comme indicateur.



L'iode libéré réagit avec le thiosulfate de sodium selon la réaction suivante:



L'indice de peroxyde est calculé selon l'équation :

$$\text{Indice de peroxyde} = \frac{(V - V_0) \times N \times 100}{m}$$

V : volume de la solution thiosulfate de sodium utilisé en ml.

V<sub>0</sub> : volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc en ml.

m : masse de la prise d'essai en g.

## **PARTIE C : RESULTATS ET DISCUSSION**

### I-Criblage de facteurs

On rappelle que le criblage est une stratégie qui permet d'identifier parmi un ensemble de facteurs potentiellement influents ceux qui le sont réellement.

Dans le cas du transfert des polyphénols des margines vers l'huile extraite du grignon d'olive, la liste des facteurs qui peuvent avoir un impact sur ce transfert sont :

- Vitesse d'agitation de l'extraction
- Le rapport margine/grignon (vol/masse) noté M/G
- Vitesse de malaxage du mélange margine-grignon
- Temps de malaxage du mélange
- Température de séchage

Le temps d'extraction ou d'irradiation et la puissance d'irradiation sont connues comme étant influents sur l'extraction [62]. Ils ne seront pas étudiés dans le criblage mais ultérieurement dans une étude plus fine.

Les conditions opératoires choisies pour réaliser le plan d'expériences factoriel fractionnaire à deux niveaux pour chaque facteur sont les suivantes (tableau10):

**Tableau 10** : domaine expérimental des facteurs (criblage)

| Facteurs                                      | Symboles | Niveau (-1) | Niveau (+1) |
|-----------------------------------------------|----------|-------------|-------------|
| U <sub>1</sub> Vitesse d'extraction (tr /min) | Ve       | 400         | 800         |
| U <sub>2</sub> Rapport M/G (ml/g)             | R        | 1/4         | 5/4         |
| U <sub>3</sub> Vitesse de malaxage (tr/min)   | Vm       | 400         | 800         |
| U <sub>4</sub> Temps de malaxage (min)        | tm       | 5           | 20          |
| U <sub>5</sub> Température de séchage         | T        | 100         | 35          |

#### I.1- Stratégie du criblage

Dans le criblage, l'additivité est une hypothèse forte : on détermine donc le " poids " de chacun des facteurs et on considère qu'il n'y a pas d'interactions. Ainsi, le modèle mathématique utilisé est un modèle linéaire du 1<sup>er</sup> degré.

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_k X_k. \quad k = 1 \text{ à } n.$$

Les estimations des  $b_j$  sont calculées comme il a été indiqué dans la partie bibliographique (IV) pour les plans factoriels complets.

### I.2-Construction de la matrice d'expérience

Nous allons utiliser une matrice de Hadamard. Comme le nombre de facteurs est égal à  $k = 5$ , le nombre d'expériences  $N$  à réaliser est un multiple de 4 et doit satisfaire à la relation  $N = k + 1$  et  $N \geq 4$ . Donc  $N = 8$  expériences.

Pour avoir une variance expérimentale, nous avons répété deux fois le plan.

La matrice d'expériences, construite par permutation circulaire à partir de la droite

sera donc (tableau 11):

**Tableau 11 : matrice d'expérience (criblage)**

| N°Exp | X1 | X2 | X3 | X4 | X5 |
|-------|----|----|----|----|----|
| 1     | 1  | 1  | 1  | -1 | 1  |
| 2     | 1  | 1  | 1  | -1 | 1  |
| 3     | -1 | 1  | 1  | 1  | -1 |
| 4     | -1 | 1  | 1  | 1  | -1 |
| 5     | -1 | -1 | 1  | 1  | 1  |
| 6     | -1 | -1 | 1  | 1  | 1  |
| 7     | 1  | -1 | -1 | 1  | 1  |
| 8     | 1  | -1 | -1 | 1  | 1  |
| 9     | -1 | 1  | -1 | -1 | 1  |
| 10    | -1 | 1  | -1 | -1 | 1  |
| 11    | 1  | -1 | 1  | -1 | -1 |
| 12    | 1  | -1 | 1  | -1 | -1 |
| 13    | 1  | 1  | -1 | 1  | -1 |
| 14    | 1  | 1  | -1 | 1  | -1 |
| 15    | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 16    | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |

La traduction de cette matrice en variables naturelles donne le plan d'expérimentation suivant (tableau 12):

**Tableau 12 : plan d'expérimentation (criblage)**

| N°Exp | Rand | Ve (extraction) | M/G  | Vm (Malaxage) | t (malaxage) | Température (Séchage) |
|-------|------|-----------------|------|---------------|--------------|-----------------------|
|       |      | tr/mn           | ml/g | tr/mn         | mn           | °C                    |
| 1     |      | 800             | 5/4  | 800           | 5            | 100                   |
| 2     |      | 800             | 5/4  | 800           | 5            | 100                   |
| 3     |      | 400             | 5/4  | 800           | 20           | 35                    |
| 4     |      | 400             | 5/4  | 800           | 20           | 35                    |
| 5     |      | 400             | 1/4  | 800           | 20           | 100                   |
| 6     |      | 400             | 1/4  | 800           | 20           | 100                   |
| 7     |      | 800             | 1/4  | 400           | 20           | 100                   |
| 8     |      | 800             | 1/4  | 400           | 20           | 100                   |
| 9     |      | 400             | 5/4  | 400           | 5            | 100                   |
| 10    |      | 400             | 5/4  | 400           | 5            | 100                   |
| 11    |      | 800             | 1/4  | 800           | 5            | 35                    |
| 12    |      | 800             | 1/4  | 800           | 5            | 35                    |
| 13    |      | 800             | 5/4  | 400           | 20           | 35                    |
| 14    |      | 800             | 5/4  | 400           | 20           | 35                    |
| 15    |      | 400             | 1/4  | 400           | 5            | 35                    |
| 16    |      | 400             | 1/4  | 400           | 5            | 35                    |

Les résultats des expériences sont donnés dans le tableau (13)

**Tableau 13** : Résultats des expériences (criblage)

| N° Essai | Rendement | Polyphénols | N° Essai | Rendement | Polyphénols |
|----------|-----------|-------------|----------|-----------|-------------|
| 1        | 5,41      | 0,16        | 9        | 5,21      | 0.09        |
| 2        | 5,39      | 0,13        | 10       | 5,62      | 0.08        |
| 3        | 5,74      | 0,13        | 11       | 4,63      | 0.03        |
| 4        | 5,55      | 0,17        | 12       | 4,46      | 0.02        |
| 5        | 4,79      | 0,07        | 13       | 4,73      | 0.11        |
| 6        | 5,39      | 0,06        | 14       | 5,32      | 0.10        |
| 7        | 5,64      | 0,05        | 15       | 5,33      | 0.03        |
| 8        | 4,68      | 0,04        | 16       | 4,83      | 0.03        |

### I.3- Estimation des poids des facteurs

Les estimations des poids  $b_j$ , les écart-types ainsi le seuil de signification sont calculées par le logiciel Nemrodw (Tableaux 14 et 15).

Pour identifier les effets principaux et les interactions entre les facteurs, nous devons calculer l'écart-type, le  $t$  de Student et le seuil de signification (%) pour chaque coefficient.

Rappels :

$$Var(b_j) = \frac{var(y)}{N} \quad \text{donc} \quad \sigma(b_j) = \sqrt{\frac{var(y)}{N}}$$

$$t_{exp} = \frac{b_j}{\sigma(b_j)}$$

$\sigma$  est l'écart-type et  $N$  est le nombre d'essais.

Connaissant  $t_{exp}$  et le nombre de degrés de liberté (ddl), on détermine le seuil de signification (%) en utilisant la loi de Student.

On considère généralement que si le seuil de signification est inférieur à 5 %, l'effet est significatif.

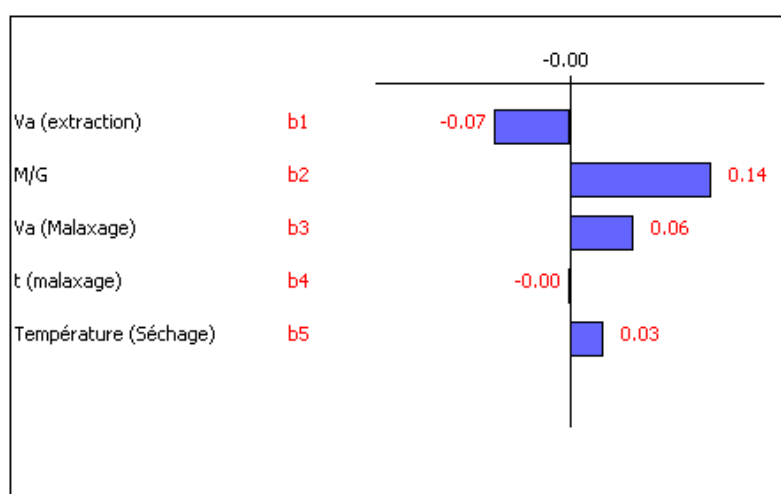
## a- Le rendement en huile

Le tableau (14) et la figure (7) montrent qu'aucun facteur n'a de l'influence sur le rendement en huile extraite.

**Tableau 14 :** Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y1 : Rendement

|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| Ecart Type de la réponse    | 0.40309428 |
| $R^2$                       | 0.228      |
| $R^2_A$                     | N.D.       |
| Nombre de degrés de liberté | 10         |

| Nom   | Coefficient | F.Inflation | Ecart-Type | t.exp. | Signif. %  |
|-------|-------------|-------------|------------|--------|------------|
| $b_0$ | 5.232       |             | 0.10077357 | 51.92  | < 0.01 *** |
| $b_1$ | -0.075      | 1.00        | 0.10077357 | -0.74  | 47.4       |
| $b_2$ | 0.139       | 1.00        | 0.10077357 | 1.38   | 19.9       |
| $b_3$ | 0.062       | 1.00        | 0.10077357 | 0.62   | 54.9       |
| $b_4$ | -0.003      | 1.00        | 0.10077357 | -0.02  | 98.1       |
| $b_5$ | 0.034       | 1.00        | 0.10077357 | 0.33   | 74.5       |



**Figure 7 :** Etude graphique des effets de rendement



### b- Polyphénols

Le tableau (15) et la figure (8) montrent que les facteurs présentant un poids significatif (ayant un seuil de signification inférieur à 5%.) sont les suivants :

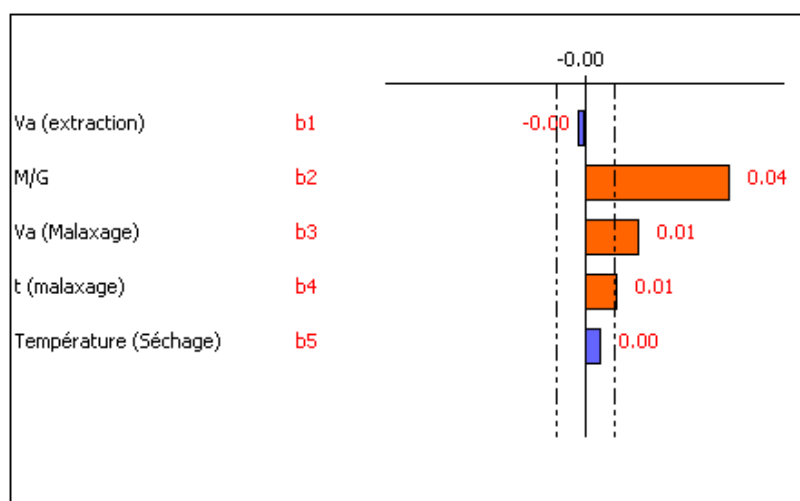
- Rapport margines-grignon M/G
- Vitesse de malaxage
- Temps de malaxage

On observe que ces facteurs, classés dans l'ordre d'importance, ont tous une influence positive sur la concentration en polyphénols. Les autres facteurs ne sont pas influents et ne seront donc pas pris en considération dans l'étude quantitative.

**Tableau 15 :** Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y2: Polyphénols

|                             |             |
|-----------------------------|-------------|
| Ecart Type de la réponse    | 0.013713588 |
| $R^2$                       | 0.882       |
| $R^2_A$                     | 0.823       |
| Nombre de degrés de liberté | 8           |

| Nom   | Coefficient | F.Inflation | Ecart-Type  | t.exp. | Signif. %  |
|-------|-------------|-------------|-------------|--------|------------|
| $b_0$ | 0.081       |             | 0.003428397 | 23.54  | < 0.01 *** |
| $b_1$ | -0.002      | 1.00        | 0.003428397 | -0.53  | 61.1       |
| $b_2$ | 0.039       | 1.00        | 0.003428397 | 11.43  | < 0.01 *** |
| $b_3$ | 0.015       | 1.00        | 0.003428397 | 4.25   | 0.281 **   |
| $b_4$ | 0.009       | 1.00        | 0.003428397 | 2.53   | 3.50 *     |
| $b_5$ | 0.005       | 1.00        | 0.003428397 | 1.33   | 22.0       |



**Figure 8 :** Etude graphique des effets des Polyphénols

### II-Etude quantitative des facteurs

Pour déterminer les effets des facteurs et des interactions entre les facteurs sur le rendement de l'extraction et sur la concentration en polyphénols dans l'huile extraite, nous proposons d'utiliser un plan d'expériences.

#### II.1-Les facteurs

Les facteurs pouvant avoir une influence sur le transfert des polyphénols des margines vers l'huile de grignon et éventuellement sur le rendement sont:

- La puissance de radiation P (Watt).
- Le temps d'exposition au radiation t (min).
- Le rapport entre le volume des margines et la masse de grignon M/G.
- La vitesse de malaxage du mélange margines-grignon.
- Le temps de malaxage.

Rappelons que le criblage de facteurs a montré que la température de séchage et la vitesse d'agitation n'ont pas d'influence ni sur le rendement ni sur la teneur en polyphénols dans l'huile extraite.

Les conditions opératoires choisies pour réaliser le plan d'expériences à deux niveaux pour chaque facteur sont les suivantes (tableau 16):

**Tableau 16 :** domaine expérimental des facteurs (étude quantitative)

| Facteurs                                        | Symboles       | Niveau (-1) | Niveau (+1) |
|-------------------------------------------------|----------------|-------------|-------------|
| U <sub>1</sub> Rapport M/G (ml/g)               | R              | 1/4         | 5/4         |
| U <sub>2</sub> Puissance de la radiation (watt) | P              | 340         | 680         |
| U <sub>3</sub> Temps d'exposition (min)         | Te             | 0.5         | 2           |
| U <sub>4</sub> Vitesse de malaxage (tr/min)     | V <sub>m</sub> | 400         | 800         |
| U <sub>5</sub> Temps de malaxage (min)          | tm             | 5           | 20          |

#### II.2- Choix du plan d'expériences

Pour faire une étude quantitative de facteurs sur le rendement et sur le transfert des polyphénols, nous pouvons être tentés proposons d'utiliser un plan factoriel complet  $2^k$  où k est le nombre de facteurs.

Comme le nombre de facteurs retenus est égal à cinq, le nombre d'expériences à réaliser serait de 32 expériences. Le temps que prendrait une telle expérimentation serait très long.

La seule solution pour réduire le nombre d'essais est d'utiliser un plan d'expériences fractionnaires  $2^{k-r}$ .

Pour décider pour quel type de plan fractionnaire nous pouvons opter, nous devons décider quelles sont les informations que nous désirons obtenir. Il est évident que nous cherchons à connaître l'effet principal de chacun des facteurs et les éventuelles interactions du 1<sup>ère</sup> ordre entre ces facteurs.

Rappelons que généralement, les interactions d'ordre 2 peuvent être considérées comme nulles avec un risque raisonnable et que celles supérieures à 2 peuvent être négligées sans risque.

### a) Matrice avec deux générateurs indépendants

L'idéal pour nous est de ne réaliser que 8 expériences c'est-à-dire de choisir une matrice fractionnaire avec deux générateurs indépendants. Ce choix nous permettra-t-il d'accéder aux informations désirées ?

La matrice de base est dans ce cas  $2^3$  et celle du modèle des effets sera (tableau 17) :

**Tableau 17 : matrice de base (plan  $2^3$ )**

| N°essai | $X_0$ | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ | $X_1X_2$ | $X_1X_3$ | $X_2X_3$ | $X_1X_2X_3$ | Y     |
|---------|-------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|-------------|-------|
| 1       | +1    | -1    | -1    | -1    | +1       | +1       | +1       | -1          | $Y_1$ |
| 2       | +1    | +1    | -1    | -1    | -1       | -1       | +1       | +1          | $Y_2$ |
| 3       | +1    | -1    | +1    | -1    | -1       | +1       | -1       | +1          | $Y_3$ |
| 4       | +1    | +1    | +1    | -1    | +1       | -1       | -1       | -1          | $Y_4$ |
| 5       | +1    | -1    | -1    | +1    | +1       | -1       | -1       | +1          | $Y_5$ |
| 6       | +1    | +1    | -1    | +1    | -1       | +1       | -1       | -1          | $Y_6$ |
| 7       | +1    | -1    | +1    | +1    | -1       | -1       | +1       | -1          | $Y_7$ |
| 8       | +1    | +1    | +1    | +1    | +1       | +1       | +1       | +1          | $Y_8$ |

On peut faire correspondre le facteur  $X_4$  à la colonne  $X_2X_3$  (ou  $X_1X_2$ ,  $X_2X_3$ ) et  $X_5$  à la colonne  $X_1X_2X_3$ . On peut donc écrire :

$$4=23 \longrightarrow I= 234$$

$$5=123 \longrightarrow I= 1235$$

La relation de définition sera :

$$I \equiv \begin{matrix} 234 \\ a \end{matrix} \equiv \begin{matrix} 1235 \\ b \end{matrix} \equiv \begin{matrix} 145 \\ ab \end{matrix}.$$

Ecrivons les différentes combinaisons linéaires :

$$\begin{aligned} l_0 &= b_0 + b_{234} + b_{145} + b_{1235}. \\ l_1 &= b_1 + b_{45} + b_{235} + b_{1234}. \\ l_2 &= b_2 + b_{34} + b_{135} + b_{1245}. \\ l_3 &= b_3 + b_{24} + b_{125} + b_{1345}. \\ l_4 &= b_4 + b_{23} + b_{15} + b_{12345}. \\ l_5 &= b_5 + b_{14} + b_{123} + b_{2345}. \\ l_6 &= b_{12} + b_{35} + b_{134} + b_{245}. \\ l_7 &= b_{13} + b_{25} + b_{124} + b_{345}. \end{aligned}$$

On observe dans ces combinaisons linéaires que des effets principaux sont aliasés à des interactions du premier ordre. Donc, la matrice d'expériences fractionnaire à deux générateurs indépendants ne nous conduira pas aux objectifs fixés.

### b) Matrice avec un seul générateur indépendant

Le nombre d'expériences à réaliser dans ce cas est  $2^{5-1} = 16$ . On affectera cette fois le facteur  $X_5$  à la colonne  $X_1X_2X_3X_4$ .

$$\begin{aligned} 5 &= 1234. \\ I &= 12345. \end{aligned}$$

Les 16 combinaisons linéaires possibles sont :

$$\begin{aligned} l_0 &= b_0 + b_{12345} \\ l_1 &= b_1 + b_{2345} \\ l_2 &= b_2 + b_{1345} \\ l_3 &= b_3 + b_{1245} \\ l_4 &= b_4 + b_{1235} \\ l_5 &= b_5 + b_{1234} \\ l_6 &= b_{12} + b_{345} \\ l_7 &= b_{13} + b_{245} \end{aligned}$$

$$l_8 = b_{14} + b_{235}$$

$$l_9 = b_{15} + b_{234}$$

$$l_{10} = b_{23} + b_{145}$$

$$l_{11} = b_{24} + b_{135}$$

$$l_{12} = b_{25} + b_{134}$$

$$l_{13} = b_{34} + b_{125}$$

$$l_{14} = b_{35} + b_{124}$$

$$l_{15} = b_{45} + b_{123}$$

Comme on peut considérer que les interactions d'ordre supérieur à 2 peuvent être considérés comme nulles sans risque, les combinaisons linéaires ci-dessus permettront d'accéder aux effets principaux  $b_j$  et aux interactions du 1<sup>ère</sup> ordre  $b_{ij}$ .

### II-3- Matrice d'expériences- Plan d'expérimentation

La matrice d'expérience que nous allons utiliser est donnée par le tableau (18). Pour pouvoir réaliser les expériences, il faut traduire cette matrice donnée en variable codées ou normées en variables naturelles ou réelles données dans le plan d'expérimentation (tableau 19).

**Tableau 18 :** Matrice d'expériences (étude quantitative)

| N°Exp | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | X <sub>4</sub> | X <sub>5</sub> |
|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1     | -1             | -1             | -1             | -1             | 1              |
| 2     | 1              | -1             | -1             | -1             | -1             |
| 3     | -1             | 1              | -1             | -1             | -1             |
| 4     | 1              | 1              | -1             | -1             | 1              |
| 5     | -1             | -1             | 1              | -1             | -1             |
| 6     | 1              | -1             | 1              | -1             | 1              |
| 7     | -1             | 1              | 1              | -1             | 1              |
| 8     | 1              | 1              | 1              | -1             | -1             |
| 9     | -1             | -1             | -1             | 1              | -1             |
| 10    | 1              | -1             | -1             | 1              | 1              |
| 11    | -1             | 1              | -1             | 1              | 1              |
| 12    | 1              | 1              | -1             | 1              | -1             |
| 13    | -1             | -1             | 1              | 1              | 1              |
| 14    | 1              | -1             | 1              | 1              | -1             |
| 15    | -1             | 1              | 1              | 1              | -1             |
| 16    | 1              | 1              | 1              | 1              | 1              |

**Tableau 19 :** Plan d'expérimentation (étude quantitative)

| N°Exp | M/G<br>ml/g | Puissance<br>Watt | t (Extraction)<br>min | Vm (Malaxage)<br>Tr/min | t (Malaxage)<br>°C |
|-------|-------------|-------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------|
| 1     | ¼           | 340               | 0.5                   | 400                     | 20                 |
| 2     | 5/4         | 340               | 0.5                   | 400                     | 5                  |
| 3     | ¼           | 680               | 0.5                   | 400                     | 5                  |
| 4     | 5/4         | 680               | 0.5                   | 400                     | 20                 |
| 5     | ¼           | 340               | 2                     | 400                     | 5                  |
| 6     | 5/4         | 340               | 2                     | 400                     | 20                 |
| 7     | ¼           | 680               | 2                     | 400                     | 20                 |
| 8     | 5/4         | 680               | 2                     | 400                     | 5                  |
| 9     | ¼           | 340               | 0.5                   | 800                     | 5                  |
| 10    | 5/4         | 340               | 0.5                   | 800                     | 20                 |
| 11    | ¼           | 680               | 0.5                   | 800                     | 20                 |
| 12    | 5/4         | 680               | 0.5                   | 800                     | 5                  |
| 13    | ¼           | 340               | 2                     | 800                     | 20                 |
| 14    | 5/4         | 340               | 2                     | 800                     | 5                  |
| 15    | ¼           | 680               | 2                     | 800                     | 5                  |
| 16    | 5/4         | 680               | 2                     | 800                     | 20                 |

Les résultats des expériences sont donnés par le tableau (20)

**Tableau 20 :** les résultats des expériences (étude quantitative)

| N° Essai | Rendement | Polyphénols | N° Essai | Rendement | Polyphénols |
|----------|-----------|-------------|----------|-----------|-------------|
| 1        | 4.10      | 0.03        | 9        | 4.66      | 0.03        |
| 2        | 4.56      | 0.04        | 10       | 4.70      | 0.12        |
| 3        | 4.72      | 0.03        | 11       | 4.94      | 0.06        |
| 4        | 4.96      | 0.05        | 12       | 4.32      | 0.07        |
| 5        | 5.10      | 0.06        | 13       | 5.06      | 0.05        |
| 6        | 5.28      | 0.05        | 14       | 4.50      | 0.07        |
| 7        | 5.42      | 0.06        | 15       | 5.48      | 0.05        |
| 8        | 5.32      | 0.14        | 16       | 5.58      | 0.14        |

## II.4- Méthodologie de détermination des effets

Les effets principaux et les interactions du premier ordre sont, nous l'avons montré précédemment, respectivement aliasés avec les interactions d'ordre 3 et 2 qui peuvent être négligées sans risque ou avec un risque acceptable. On peut donc facilement calculer les coefficients du modèle (effets principaux et interactions du premier ordre) en utilisant la matrice du modèle ou matrice des effets donnée par le tableau (21). Pour alléger l'écriture, nous noterons les colonnes par les indices des variables en caractères gras. Ainsi, la colonne  $X_1$  sera notée par 1, la colonne  $X_{23}$  par 23. La colonne  $X_0$  sera notée par I.

**Tableau 21 :** Matrice du modèle ou des effets (étude quantitative)

| N°<br>Essai | I | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 12 | 13 | 14 | 15 | 23 | 24 | 25 | 34 | 35 | 45 | y               |
|-------------|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----------------|
| 1           | + | - | - | - | - | + | +  | +  | +  | -  | +  | +  | -  | +  | -  | -  | y <sub>1</sub>  |
| 2           | + | + | - | - | - | - | -  | -  | -  | -  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | y <sub>2</sub>  |
| 3           | + | - | + | - | - | - | -  | +  | +  | +  | -  | -  | +  | +  | +  | +  | y <sub>3</sub>  |
| 4           | + | + | + | - | - | + | +  | -  | -  | +  | -  | -  | +  | +  | -  | -  | y <sub>4</sub>  |
| 5           | + | - | - | + | - | - | +  | -  | +  | +  | -  | +  | +  | -  | -  | +  | y <sub>5</sub>  |
| 6           | + | + | - | + | - | + | -  | +  | -  | +  | -  | +  | -  | -  | +  | -  | y <sub>6</sub>  |
| 7           | + | - | + | + | - | + | -  | -  | +  | -  | +  | -  | +  | -  | +  | -  | y <sub>7</sub>  |
| 8           | + | + | + | + | - | - | +  | +  | -  | -  | +  | -  | -  | -  | -  | +  | y <sub>8</sub>  |
| 9           | + | - | - | - | + | - | +  | +  | -  | +  | +  | -  | +  | -  | +  | -  | y <sub>9</sub>  |
| 10          | + | + | - | - | + | + | -  | -  | +  | +  | +  | -  | -  | -  | -  | +  | y <sub>10</sub> |
| 11          | + | - | + | - | + | + | -  | +  | -  | -  | -  | +  | +  | -  | -  | +  | y <sub>11</sub> |
| 12          | + | + | + | - | + | - | +  | -  | +  | -  | -  | +  | -  | -  | +  | -  | y <sub>12</sub> |
| 13          | + | - | - | + | + | + | +  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | +  | +  | +  | y <sub>13</sub> |
| 14          | + | + | - | + | + | - | -  | +  | +  | -  | -  | -  | +  | +  | -  | -  | y <sub>14</sub> |
| 15          | + | - | + | + | + | - | -  | -  | -  | +  | +  | +  | -  | +  | -  | -  | y <sub>15</sub> |
| 16          | + | + | + | + | + | + | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | y <sub>16</sub> |



### II.5- Estimation des effets

Bien que nous ayons utilisé le logiciel Nemrodw pour faire tous les calculs et toutes les figures, nous avons refait toutes les opérations en utilisant Excel. Des différences non significatives sont apparues dans la méthode de Lenth où il faut passer par le calcul du t de Student avec un nombre de degrés de liberté non entier. Comme nous n'avons pas l'algorithme permettant ce calcul, nous avons arrondi à chaque fois à un nombre entier. Les estimations des coefficients pour le rendement et la concentration en polyphénols sont données par le tableau (22).

**Tableau 22 :** Les estimations des coefficients pour le rendement et la concentration en polyphénols

| Nom       | Rendement | Polyphénols |
|-----------|-----------|-------------|
| $b_0$     | 4.919     | 0.0656      |
| $b_1$     | -0.016    | 0.0194      |
| $b_2$     | 0.174     | 0.0094      |
| $b_3$     | 0.299     | 0.0119      |
| $b_4$     | -0.014    | 0.0081      |
| $b_5$     | 0.086     | 0.0044      |
| $b_{1-2}$ | -0.031    | 0.0056      |
| $b_{1-3}$ | -0.031    | 0.0031      |
| $b_{2-3}$ | 0.059     | 0.0106      |
| $b_{1-4}$ | -0.114    | 0.0069      |
| $b_{2-4}$ | 0.001     | -0.0031     |
| $b_{3-4}$ | -0.049    | -0.0081     |
| $b_{1-5}$ | 0.141     | 0.0006      |
| $b_{2-5}$ | 0.046     | -0.0019     |
| $b_{3-5}$ | 0.031     | -0.0069     |
| $b_{4-5}$ | 0.079     | 0.0144      |

## II.6- Interprétation des résultats : variance expérimentale inconnue

La variance expérimentale étant inconnue, on ne peut qu'utiliser les outils d'aide à l'interprétation

### a- Rendement

#### Approche de Lenth

Les valeurs absolues des estimations des effets sont classées par ordre croissant dans le tableau (23).

**Tableau 23 :** approche de Lenth

| Coefficients            | [bj]        | [bj]        |
|-------------------------|-------------|-------------|
|                         | Itération 1 | Itération 2 |
| b <sub>2-4</sub>        | 0,001       | 0,001       |
| b <sub>1-4</sub>        | 0,014       | 0,014       |
| b <sub>1</sub>          | 0,016       | 0,016       |
| b <sub>1-2</sub>        | 0,031       | 0,031       |
| b <sub>1-3</sub>        | 0,031       | 0,031       |
| b <sub>3-5</sub>        | 0,031       | 0,031       |
| b <sub>2-5</sub>        | 0,046       | 0,046       |
| b <sub>3-4</sub>        | 0,049       | 0,049       |
| b <sub>2-3</sub>        | 0,059       | 0,059       |
| b <sub>4-5</sub>        | 0,079       | 0,079       |
| b <sub>5</sub>          | 0,086       | 0,086       |
| b <sub>1-4</sub>        | 0,114       | 0,114       |
| b <sub>15</sub>         | 0,141       | 0,141       |
| b <sub>2</sub>          | 0,174       | 0,174       |
| b <sub>3</sub>          | 0,299       | 0,299*      |
| Médiane                 | 0,049       | 0,048       |
| So                      | 0,074       | 0,071       |
| b <sub>j</sub> < 2.5*So | 0,184       | 0,178       |

Première itération : On trouve :

$$\text{Médiane} = 0.049$$

$$S_0 = 0.074$$

Un seul facteur (b3) est éliminé par le test  $b_j \leq 2.5 * S_0$

Seconde itération : On trouve :

$$\text{Médiane} = 0.048$$

$$S_0 = 0.071$$

Aucun facteur n'est éliminé par le test  $b_j \leq 2.5 * S_0$ . Donc le pseudo écart type est  $PSE = 0.071$

### Calcul des limites

Les limites calculées pour  $d \approx 5$  ( $d = 14/3 = 4.67$ ) et un seuil de signification  $\alpha = 0.05$  [ $t_{(0.05, 5)} = 2.57$ ] sont :

$$\text{Limites 1} = \pm 2.57 * 0.071 = \pm 0.182. \quad L_1 = \pm 0.182.$$

Les secondes limites sont calculées avec un risque plus faible

$$\alpha = 1 - 0.95^{1/14} = 0.0037 \quad \text{et } t_{(0.0037, 5)} = 5.14$$

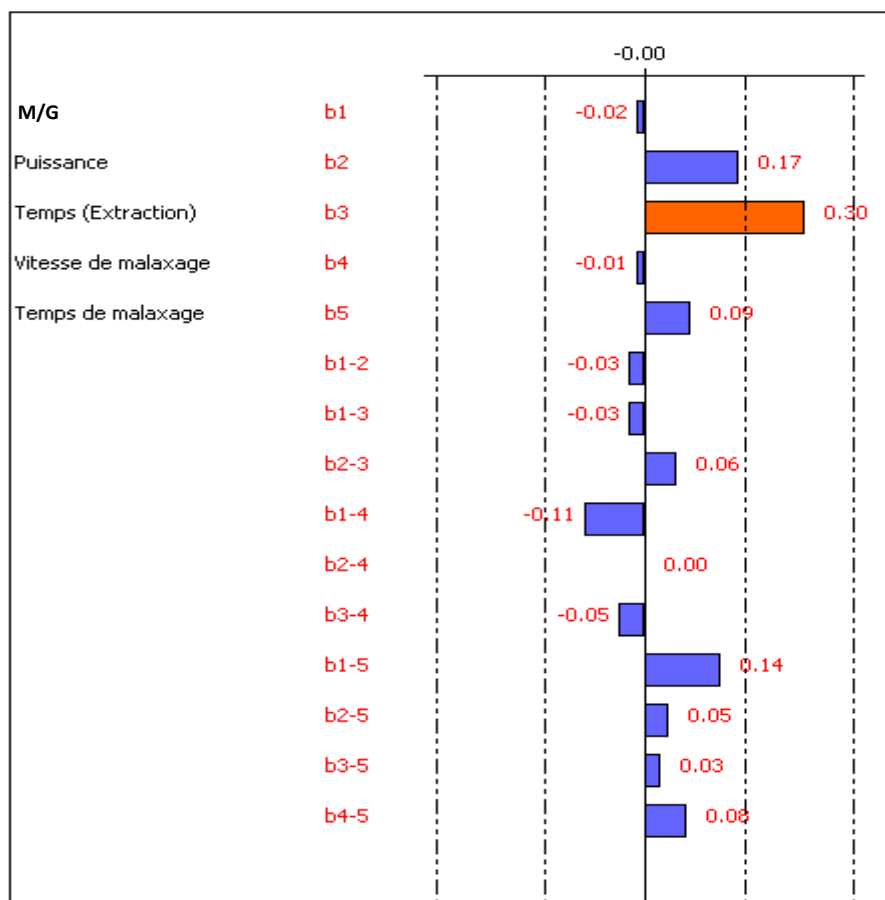
$$\text{Limites 2} = \pm 5.14 * 0.071 = \pm 0.365. \quad L_2 = \pm 0.365.$$

Les résultats donnés par le logiciel Nemrodw sont consignés dans le tableau (24). La légère différence entre nos résultats et ceux du logiciel sont dus au fait que nous avons pris un nombre entier pour le nombre de degrés de liberté, ce qui a influé sur le t de Student et donc sur les limites.

**Tableau 24** : Les résultats donnés par le logiciel Nemrodw (rendement)

|               |                |
|---------------|----------------|
| ITERATION     | 1              |
| Médiane       | 0.049          |
| So            | 0.073          |
| Valeur limite | 0.183          |
| ITERATION     | 2              |
| Médiane       | 0.048          |
| So            | 0.071          |
| Valeur limite | 0.178          |
| texp/ddl      | 2.64 / 4.67    |
| MSE/Alpha     | 0.188 / 0.050  |
| SME/Alpha     | 0.389 / 0.0037 |

Les résultats trouvés ont une meilleure lisibilité sur la figure (9) qui montre que seul le temps d'exposition a une influence sur le rendement.



**Figure (9) :** Etude graphique des effets de rendement (variance expérimentale inconnue)

### Normal plot- Half plot

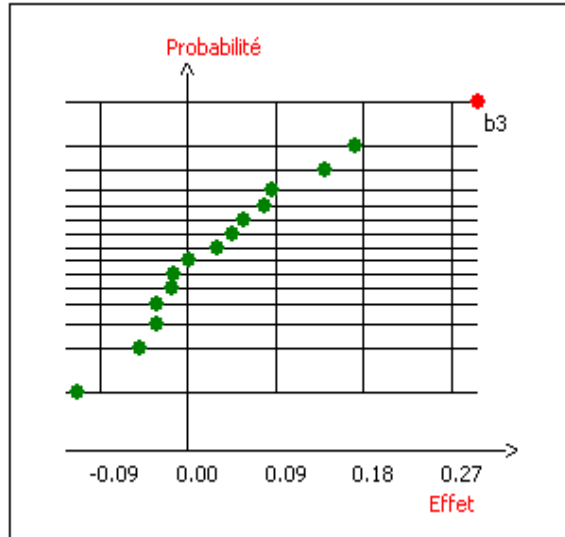
Les tableaux (25 et 26) donnant les différents calculs permettent de tracer les graphes half plot et normal plot qui montrent que seul l'effet b3 semble être significatif.

**Tableau 25 :** les différents calculs permettant de tracer le graphe half plot

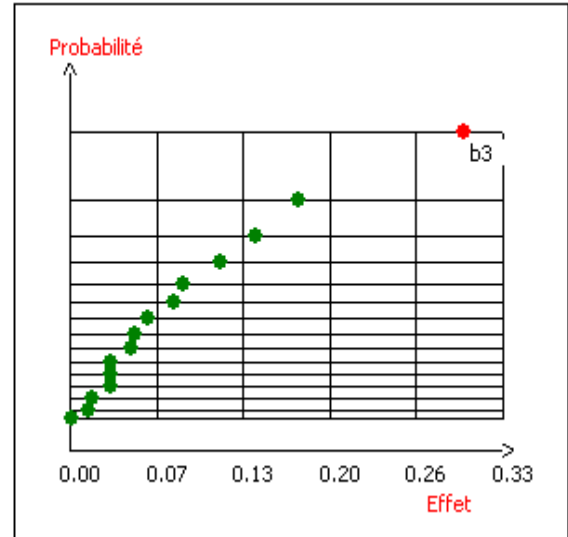
| Effets           | bj     | Rang | P      | (P+1)/2 | F      |
|------------------|--------|------|--------|---------|--------|
| b <sub>1-4</sub> | -0,114 | 1    | 0,0333 | 0,5167  | 0,0418 |
| b <sub>3-4</sub> | -0,049 | 2    | 0,1000 | 0,5500  | 0,1257 |
| b <sub>1-2</sub> | -0,031 | 3    | 0,1667 | 0,5833  | 0,2104 |
| b <sub>1-3</sub> | -0,031 | 4    | 0,2333 | 0,6167  | 0,2967 |
| b <sub>1</sub>   | -0,016 | 5    | 0,3000 | 0,6500  | 0,3853 |
| b <sub>4</sub>   | -0,014 | 6    | 0,3667 | 0,6833  | 0,4770 |
| b <sub>2-4</sub> | 0,001  | 7    | 0,4333 | 0,7167  | 0,5730 |
| b <sub>3-5</sub> | 0,031  | 8    | 0,5000 | 0,7500  | 0,6745 |
| b <sub>2-5</sub> | 0,046  | 9    | 0,5667 | 0,7833  | 0,7835 |
| b <sub>2-3</sub> | 0,059  | 10   | 0,6333 | 0,8167  | 0,9027 |
| b <sub>4-5</sub> | 0,079  | 11   | 0,7000 | 0,8500  | 1,0364 |
| b <sub>5</sub>   | 0,086  | 12   | 0,7667 | 0,8833  | 1,1918 |
| b <sub>1-5</sub> | 0,141  | 13   | 0,8333 | 0,9167  | 1,3830 |
| b <sub>2</sub>   | 0,174  | 14   | 0,9000 | 0,9500  | 1,6449 |
| b <sub>3</sub>   | 0,299  | 15   | 0,9667 | 0,9833  | 2,1280 |

**Tableau 26 :** les différents calculs permettant de tracer le graphe normal plot

| Effets           | bj    | Rang | P      | (P+1)/2 | F      |
|------------------|-------|------|--------|---------|--------|
| b <sub>2-4</sub> | 0,001 | 1    | 0,0333 | 0,5167  | 0,0418 |
| b <sub>4</sub>   | 0,014 | 2    | 0,1000 | 0,5500  | 0,1257 |
| b <sub>1</sub>   | 0,016 | 3    | 0,1667 | 0,5833  | 0,2104 |
| b <sub>1-2</sub> | 0,031 | 4    | 0,2333 | 0,6167  | 0,2967 |
| b <sub>1-3</sub> | 0,031 | 5    | 0,3000 | 0,6500  | 0,3853 |
| b <sub>3-5</sub> | 0,031 | 6    | 0,3667 | 0,6833  | 0,4770 |
| b <sub>2-5</sub> | 0,046 | 7    | 0,4333 | 0,7167  | 0,5730 |
| b <sub>3-4</sub> | 0,049 | 8    | 0,5000 | 0,7500  | 0,6745 |
| b <sub>2-3</sub> | 0,059 | 9    | 0,5667 | 0,7833  | 0,7835 |
| b <sub>4-5</sub> | 0,079 | 10   | 0,6333 | 0,8167  | 0,9027 |
| b <sub>5</sub>   | 0,086 | 11   | 0,7000 | 0,8500  | 1,0364 |
| b <sub>1-4</sub> | 0,114 | 12   | 0,7667 | 0,8833  | 1,1918 |
| b <sub>1-5</sub> | 0,141 | 13   | 0,8333 | 0,9167  | 1,3830 |
| b <sub>2</sub>   | 0,174 | 14   | 0,9000 | 0,9500  | 1,6449 |
| b <sub>3</sub>   | 0,299 | 15   | 0,9667 | 0,9833  | 2,1280 |



**Figure 10:** Half Plot



**Figure 11:** Normal Plot

**Conclusion :** Les deux outils utilisés montrent que seul le temps d'exposition a de l'influence sur le rendement en huile extraite.

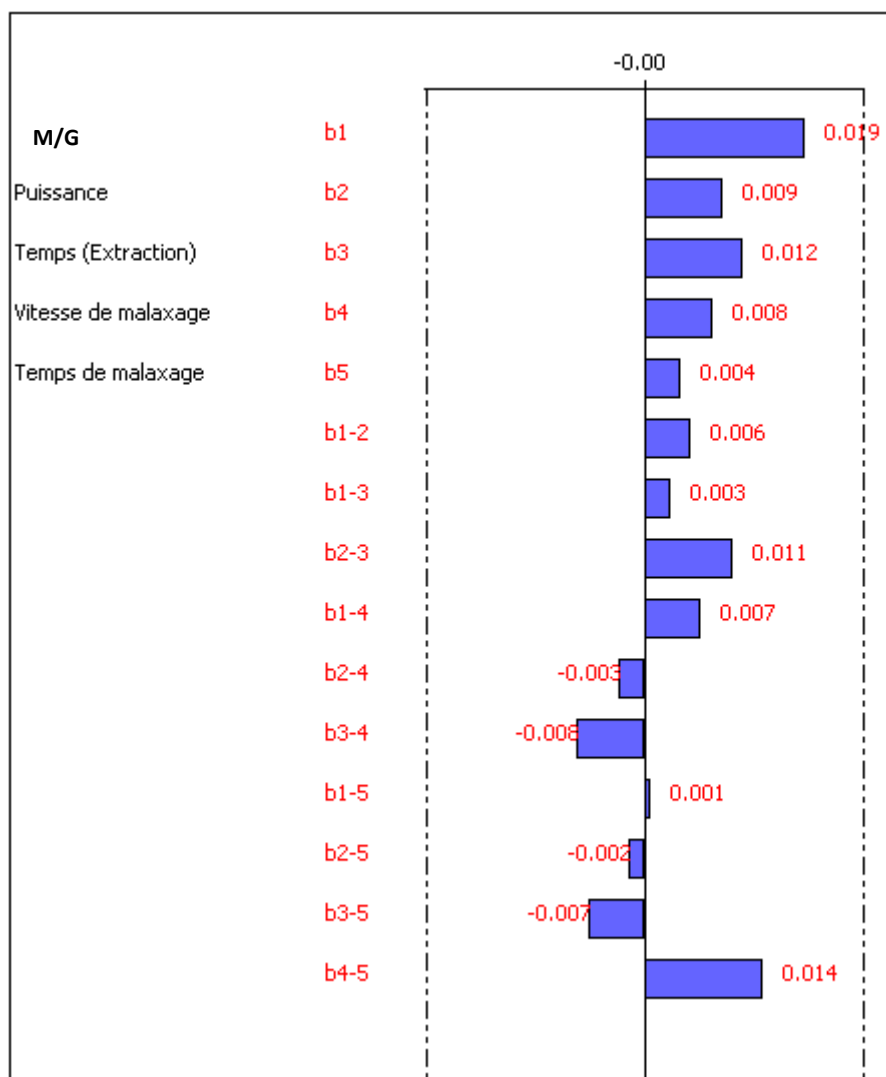
## b- Polyphénols

### Approche de Lenth

Bien que tous les calculs aient été faits, nous donnons seulement les résultats donnés par le logiciel Nemrodw (tableau 27). La figure 12 issue de ce tableau indique qu'aucun facteur n'est influent sur la concentration en polyphénols.

**Tableau 27 :** Les résultats donnés par le logiciel Nemrodw (polyphénols)

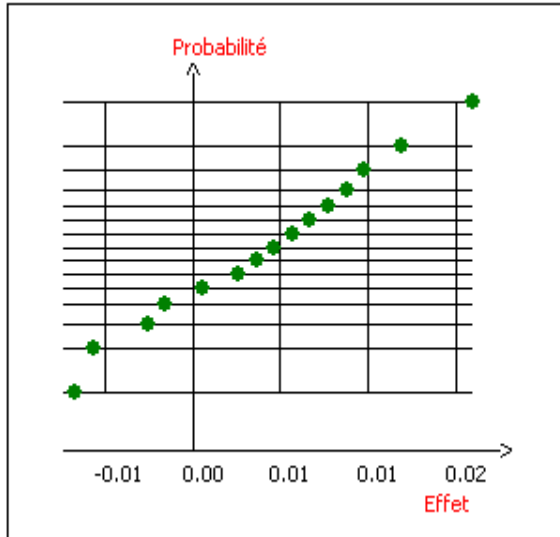
|               |                 |
|---------------|-----------------|
| ITERATION     | 1               |
| Médiane       | 0.0069          |
| So            | 0.0103          |
| Valeur limite | 0.0258          |
| ITERATION     | 2               |
| texp/ddl      | 2.57 / 5.00     |
| MSE/Alpha     | 0.0265 / 0.050  |
| SME/Alpha     | 0.0538 / 0.0034 |
| texp/ddl      | 2.64 / 4.67     |
| MSE/Alpha     | 0.188 / 0.050   |



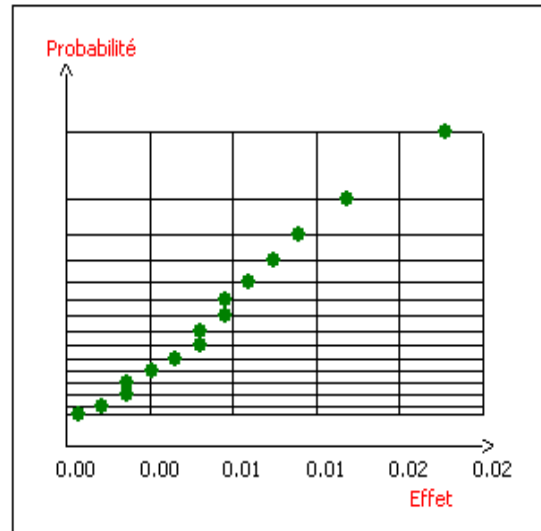
**Figure 12:** Etude graphique des effets de la réponse Y2: polyphénols (variance expérimentale inconnue)

### Normal Plot – Half Plot

Les résultats donnés par nos calculs et le logiciel sont identiques car le nombre de degrés de liberté est un entier ( $d=15/3=5$ ). La lecture des figures 13 et 14 issues du tableau 22 montre qu'il n'y a aucun facteur influent.



**Figure 13:** Normal Plot



**Figure 14:** Half Plot (variance)

**Conclusion :** Les résultats obtenus en utilisant les outils d'aide à l'interprétation ne sont pas suffisants pour la prise de décision. On sait par expérience que le rendement est impacté par la puissance de radiation et que la concentration en polyphénols dans l'huile est au moins influencée par le rapport M/G de même nous ne retrouvons pas les facteurs donnés comme influents par l'étude de criblage. Donc, la nécessité de passer par la variance expérimentale est impérative.

### II.7- Interprétation des résultats : variance expérimentale connue

Pour calculer la variance de nos résultats expérimentaux, nous avons réalisé plusieurs points au centre c'est-à-dire dans les conditions suivantes :

- Rapport M/G=3/4.
- Puissance d'irradiation= 510 watts.
- Temps d'extraction = 1.25 min.
- Vitesse de malaxage= 600 tr/min.
- Temps de malaxage= 12.5 min.

Nous avons réalisé 14 extractions pour pouvoir avoir seulement cinq valeurs de la concentration en polyphénols. Nous avons bien sûr obtenu 14 valeurs de rendement. La variance calculée est donc :

$$\text{Var (rendement)} = 0.049 \text{ avec ddl} = 13$$

$$\text{Var (polyphénols)} = 2.2 \cdot 10^{-5} \text{ avec ddl} = 4$$



Pour identifier les effets principaux et des interactions entre les facteurs, nous devons calculer l'écart-type, le  $t$  de Student et le seuil de signification (%) pour chaque coefficient.

La variance et l'écart-type des  $b_j$ , le  $t_{exp}$  et le seuil de signification sont calculés en utilisant la même méthode que dans l'étude du criblage.

### a- Rendement

Dans le tableau (27) et sur la figure (14), sont consignés les résultats donnés par le logiciel Nemrodw pour le rendement. On observe que les effets principaux significatifs sont :

- La puissance de radiation ( $b_2$ )
- Le temps d'exposition ou d'extraction ( $b_3$ )

Ces effets ont une influence positive sur le rendement. Ils confirment ainsi les résultats donnés par l'étude de criblage et également ceux obtenus dans une précédente étude [62].

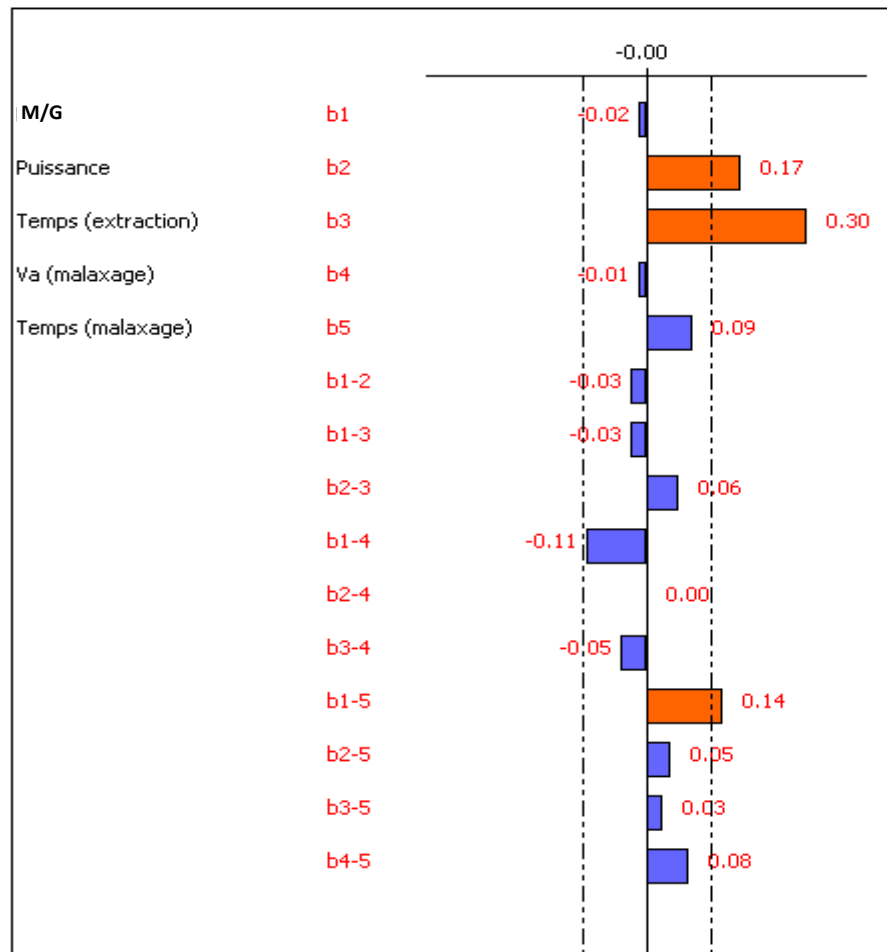
On observe aussi que l'interaction  $b_{15}$  entre le rapport M/G et le temps de malaxage a une influence positive sur le rendement en huile extraite. Généralement, une interaction entre deux effets non significatifs est faible. Dans notre cas, cette interaction expliquerait la récupération du peu d'huile contenue dans les margines.

Cette interaction représentée par la figure (15) montre si on travaille avec un temps de malaxage de 5 min, l'augmentation de M/G a un impact négatif sur le rendement. Avec un temps de 20 min, on observe l'inverse. Il est évident qu'il est plus intéressant de travailler avec  $M/G = 5/4$  et un temps de malaxage de 20 min.

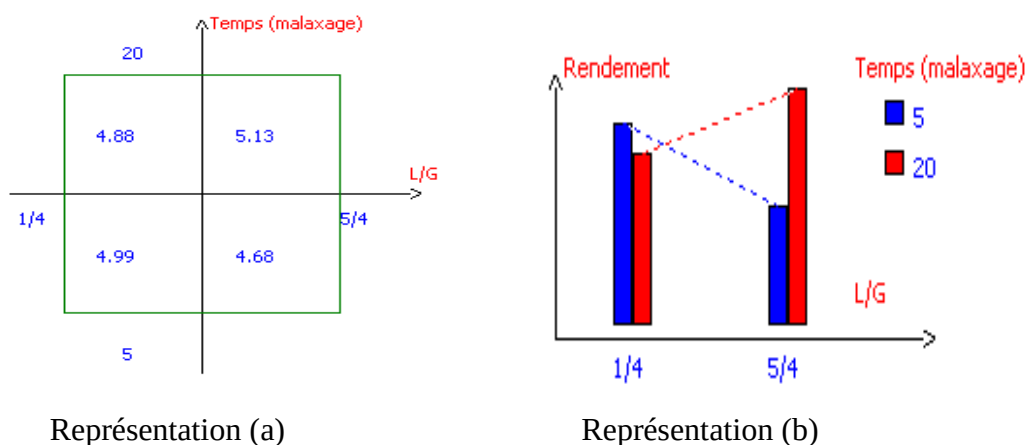
**Tableau 28:** Les résultats donnés par le logiciel Nemrodw

|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| Ecart Type de la réponse    | 0.22135944 |
| $R^2$                       | 1.000      |
| $R^2_A$                     | N.D.       |
| Nombre de degrés de liberté | 13         |

| Nom       | Coefficient | F.Inflation | Ecart-Type  | t.exp. | Signif. %  |
|-----------|-------------|-------------|-------------|--------|------------|
| $b_0$     | 4.919       |             | 0.055339859 | 88.88  | < 0.01 *** |
| $b_1$     | -0.016      | 1.00        | 0.055339859 | -0.29  | 77.4       |
| $b_2$     | 0.174       | 1.00        | 0.055339859 | 3.14   | 0.783 **   |
| $b_3$     | 0.299       | 1.00        | 0.055339859 | 5.40   | 0.0121 *** |
| $b_4$     | -0.014      | 1.00        | 0.055339859 | -0.25  | 80.8       |
| $b_5$     | 0.086       | 1.00        | 0.055339859 | 1.56   | 14.3       |
| $b_{1-2}$ | -0.031      | 1.00        | 0.055339859 | -0.56  | 58.2       |
| $b_{1-3}$ | -0.031      | 1.00        | 0.055339859 | -0.56  | 58.2       |
| $b_{2-3}$ | 0.059       | 1.00        | 0.055339859 | 1.06   | 30.8       |
| $b_{1-4}$ | -0.114      | 1.00        | 0.055339859 | -2.06  | 6.0        |
| $b_{2-4}$ | 0.001       | 1.00        | 0.055339859 | 0.02   | 98.2       |
| $b_{3-4}$ | -0.049      | 1.00        | 0.055339859 | -0.88  | 39.4       |
| $b_{1-5}$ | 0.141       | 1.00        | 0.055339859 | 2.55   | 2.41 *     |
| $b_{2-5}$ | 0.046       | 1.00        | 0.055339859 | 0.84   | 41.8       |
| $b_{3-5}$ | 0.031       | 1.00        | 0.055339859 | 0.56   | 58.2       |
| $b_{4-5}$ | 0.079       | 1.00        | 0.055339859 | 1.42   | 17.8       |



**Figure 15:** Etude graphique des effets de la réponse Y1: rendement (variance expérimentale connue)



**Figure16 :** l'interaction b15

On peut choisir l'une ou l'autre des deux représentations. Mais à notre avis, la représentation (a) offre plus de lisibilité dans l'analyse des résultats. Dans la représentation (b), l'intersection des droites en pointillés indiquent que l'interaction existe.

### **b- Les polyphénols**

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau (24) et sur la figure (17). On observe que les effets principaux suivants sont significatifs et influent positivement sur la réponse.

- Le rapport M/G ( $b_1$ )
- La puissance de radiation ( $b_2$ )
- Le temps d'exposition ou d'extraction ( $b_3$ )
- La vitesse de malaxage ( $b_4$ )
- Le temps de malaxage ( $b_5$ )

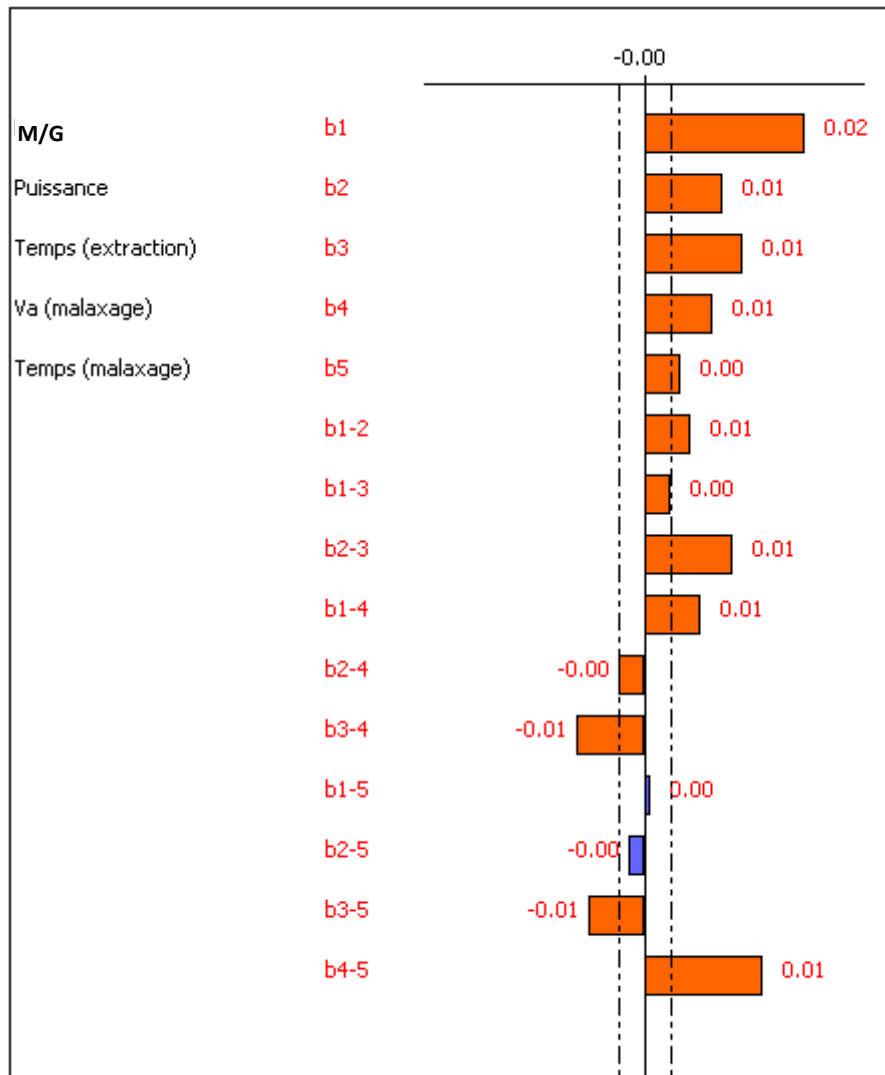
On remarque que les trois facteurs sélectionnés ( $b_1$ ,  $b_4$  et  $b_5$ ) lors du criblage sont retrouvés significatifs et avec une influence positive sur le rendement.

Les interactions à prendre en compte sont :

- $b_{12}$  entre M/G et P ( $X_1X_2$ )
- $b_{23}$  entre P et t (extraction) ( $X_2X_3$ )
- $b_{14}$  entre M/G et Va (malaxage) ( $X_1X_4$ )
- $b_{34}$  entre le t (extraction) et Va (malaxage) ( $X_3X_4$ )
- $b_{35}$  entre t (extraction) et t (malaxage) ( $X_3X_5$ )
- $b_{45}$  entre Va (malaxage) et t (malaxage) ( $X_4X_5$ )

**Tableau 29:** Estimations et statistiques des coefficients : polyphénols

| Nom              | Coefficient | F.Inflation | Ecart-Type   | t.exp. | Signif. %   |
|------------------|-------------|-------------|--------------|--------|-------------|
| b <sub>0</sub>   | 0.066       |             | 0.0011726039 | 55.97  | < 0.01 ***  |
| b <sub>1</sub>   | 0.019       | 1.00        | 0.0011726039 | 16.52  | < 0.01 ***  |
| b <sub>2</sub>   | 0.009       | 1.00        | 0.0011726039 | 8.00   | 0.133 **    |
| b <sub>3</sub>   | 0.012       | 1.00        | 0.0011726039 | 10.13  | 0.0535 ***  |
| b <sub>4</sub>   | 0.008       | 1.00        | 0.0011726039 | 6.93   | 0.228 **    |
| b <sub>5</sub>   | 0.004       | 1.00        | 0.0011726039 | 3.73   | 2.03 *      |
| b <sub>1-2</sub> | 0.006       | 1.00        | 0.0011726039 | 4.80   | 0.867 **    |
| b <sub>1-3</sub> | 0.003       | 1.00        | 0.0011726039 | 2.67   | 5.6         |
| b <sub>2-3</sub> | 0.011       | 1.00        | 0.0011726039 | 9.06   | 0.0822 **** |
| b <sub>1-4</sub> | 0.007       | 1.00        | 0.0011726039 | 5.86   | 0.422 **    |
| b <sub>2-4</sub> | -0.003      | 1.00        | 0.0011726039 | -2.67  | 5.6         |
| b <sub>3-4</sub> | -0.008      | 1.00        | 0.0011726039 | -6.93  | 0.228 **    |
| b <sub>1-5</sub> | 0.001       | 1.00        | 0.0011726039 | 0.53   | 62.2        |
| b <sub>2-5</sub> | -0.002      | 1.00        | 0.0011726039 | -1.60  | 18.5        |
| b <sub>3-5</sub> | -0.007      | 1.00        | 0.0011726039 | -5.86  | 0.422 **    |
| b <sub>4-5</sub> | 0.014       | 1.00        | 0.0011726039 | 12.26  | 0.0254 **** |

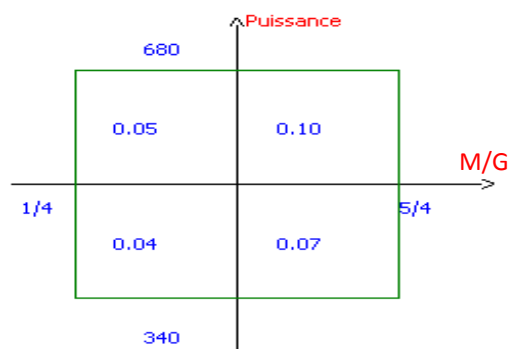


**Figure 17:** Etude graphique des effets de la réponse Y2: Polyphénols (variance expérimentale connue)

## Interprétation des interactions :

### Interaction $X_1X_2$

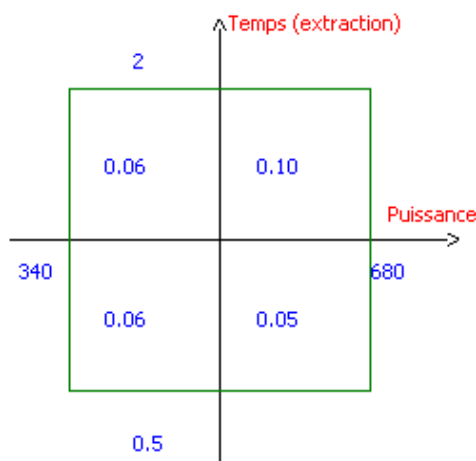
Si  $P = 340$  W, on remarque que le rapport M/G a une certaine influence sur les polyphénols. Par contre, pour  $P = 680$  W, la teneur en polyphénols double quand M/G augmente. Pour transférer le maximum de polyphénols vers l'huile récupérée, il est évident qu'il faut utiliser une puissance de 680 W et un rapport M/G égale à 5 /4.



**Figure 18 :** l'interaction  $X_1X_2$

### Interaction $X_2X_3$

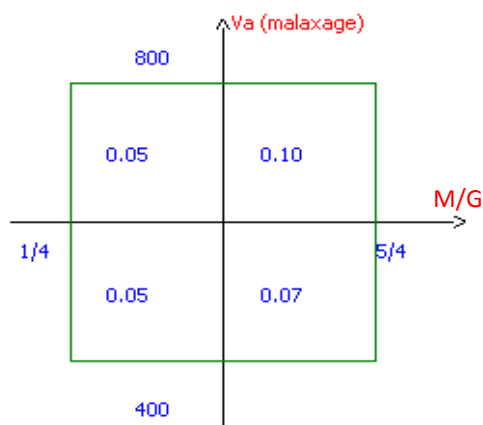
Si on travaille avec un temps d'extraction de 0.5 min, la puissance de radiation semble ne pas avoir de l'influence sur les polyphénols. Par contre, pour un temps de 2 min, la teneur en polyphénols est sensible à la puissance. Pour avoir le maximum d'antioxydants dans l'huile, il est recommandé de travailler avec un temps d'extraction de 2 min et une puissance de 680 watts.



**Figure 19 :** l'interaction  $X_2X_3$

### Interaction $X_1X_4$

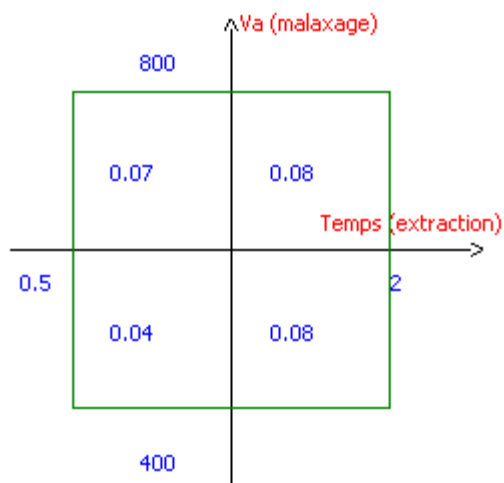
A  $M/G = 1/4$ , la vitesse de malaxage n'a pas d'influence sur la réponse. Par contre, si on travaillait à  $M/G = 5/4$ , La teneur en polyphénols augmente avec la vitesse de malaxage. Pour avoir le maximum d'antioxydants dans l'huile, il est recommandé de travailler avec une vitesse de malaxage de 800 tr/min et un rapport  $M/G=5/4$ .



**Figure 20** : l'interaction  $X_1X_4$

## Interaction $X_3X_4$

Le temps d'extraction ne semble pas influencer sur la teneur en polyphénols quand on travaille avec une vitesse de malaxage de 800 tr/min. Par contre si on réduit cette vitesse à 400 tr/min, la concentration en polyphénols double quand le temps d'extraction augmente. Le maximum est obtenu avec un temps d'extraction de 2min et quelle que soit la vitesse de malaxage.

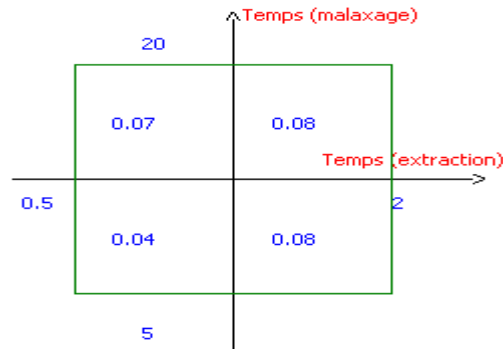


**Figure 21** : l'interaction  $X_3X_4$



### Interaction $X_3X_5$

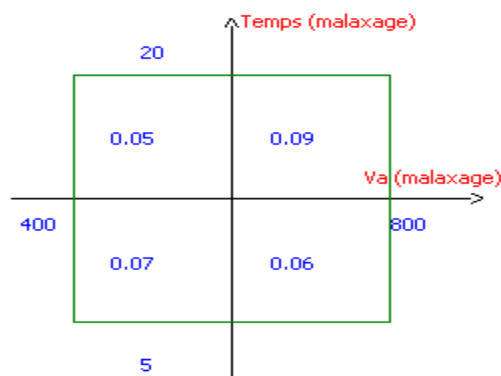
Pour un temps de malaxage de 5 min, la teneur en polyphénols double quand le temps d'extraction augmente. Par contre, pour un temps de malaxage de 20 min, cette teneur est presque insensible au temps d'extraction. Pour atteindre le maximum, il faut surtout éviter de travailler simultanément avec un temps de malaxage de 5 min et un temps d'extraction de 0,5 min (éviter le carré du bas, à gauche).



**Figure 22** : l'interaction  $X_3X_5$

### Interaction $X_4X_5$

Le taux en polyphénols varie très peu avec la vitesse de malaxage quand le temps de malaxage est de 5 min. Ce taux est sensible à la vitesse de malaxage quand le temps de malaxage est au maximum. Le meilleur transfert est obtenu avec une vitesse de malaxage de 800 tr/min et un temps de malaxage de 20 min.



**Figure 23** : l'interaction  $X_4X_5$

### Conclusion

Le tableau 30 résume les niveaux des facteurs maximalisent la teneur en polyphénols pour chaque interaction significative. Pour atteindre la meilleure réponse, il est nécessaire de maximaliser en même temps toutes les interactions. Donc les meilleures conditions seront :

- Rapport margines-grignon  $M/G = 5/4$ .
- Puissance de radiation  $P = 680$  W.
- Temps d'extraction  $t$  (extraction) = 2 min.
- Vitesse de malaxage  $V_m$  (malaxage) = 800 tr/min.
- Temps de malaxage  $t$  (malaxage) = 20 min.

**Tableau 30:** Résumés des niveaux de facteurs des interactions

| Interaction                    | facteurs |      |          |                         |                      |
|--------------------------------|----------|------|----------|-------------------------|----------------------|
|                                | R        | P(W) | te (min) | V <sub>m</sub> (tr/min) | t <sub>m</sub> (min) |
| R-P                            | 5/4      | 680  |          |                         |                      |
| P-te                           |          | 680  | 2        |                         |                      |
| R-V <sub>m</sub>               | 5/4      |      |          | 800                     |                      |
| Te-V <sub>m</sub>              |          |      | 2        | 400 ou 800              |                      |
| te-t <sub>m</sub>              |          |      | 2        |                         | 5 ou 20              |
| V <sub>m</sub> -t <sub>m</sub> |          |      |          | 800                     | 20                   |
| CO                             | 5/4      | 680  | 2        | 800                     | 20                   |

### III- Analyses des huiles extraites

Les analyses de l'huile extraite ont été réalisées dans des conditions différentes des conditions optimales trouvées précédemment. Cela est dû à une erreur par la suite corrigée dans le plan d'expérimentation. Malheureusement, nous n'avons pas eu le temps de refaire ces analyses.

Nous présentons donc les résultats obtenus à titre indicatif, les conditions opératoires ont été les suivants :

- Rapport margines-grignon M/G= 5/4.
- Puissance de radiation P= 680 W.
- Temps d'extraction t (extraction) = 2 min.
- Vitesse de malaxage  $V_a$  (malaxage)= 400 tr/min.
- Temps de malaxage t (malaxage) = 5 min.

Les résultats des analyses regroupés dans le tableau 31 :

**Tableau 31:** Analyses des huiles extraites

| Analyse \ Huile       | Huile extraite du grignon seul | Huile extraite du grignon avec ajout de margines |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------|
| Teneur en polyphénols | $0,04 \pm 0,01$                | $0,13 \pm 0,02$                                  |
| Acidité               | $54,0 \pm 0,5$                 | $51,0 \pm 0,2$                                   |
| Indice de peroxyde    | $36 \pm 2$                     | $17,5 \pm 2,5$                                   |

#### a) Teneur en polyphénols

L'ajout de margines au grignon conduit à une huile plus riche en polyphénols que celle obtenue sans ajout de margines. La teneur en antioxydant a triplé.

#### b) Acidité

L'acidité de l'huile extraite sans ajout de margines est anormalement élevée. Cela est dû à la mauvaise récolte de l'année 2009 – 2010 et probablement au stockage du grignon avant son arrivée au laboratoire.

L'huile extraite sans ajout de margines est plus acide que celle extraite avec ajout. Donc cet ajout exercerait un effet réparateur en rendant l'huile extraite moins acide.

### c) Indice de peroxyde

On observe que l'ajout de margines réduit l'indice de peroxyde de moitié.

### Conclusion

La variation de l'acidité et de l'indice de peroxyde montre qu'il y aurait un effet réparateur sur la qualité de l'huile suite à l'ajout des margines au grignon d'olive. Cet effet, s'il venait à être confirmé, ne serait pas imputable aux polyphénols qui ne peuvent avoir qu'un pouvoir antioxydant ralentissant la dégradation de l'huile.

Ce phénomène doit d'abord être vérifié avant de penser à lui trouver une explication.

## **CONCLUSION GENERALE**

### Conclusion générale

En plus de l'utilisation des radiations micro-ondes qui est récemment introduite dans l'extraction de l'huile de grignon d'olive, le procédé que nous avons mis en place vise deux objectifs. Il permet le traitement des margines très nocives à l'environnement tout en améliorant le pouvoir antioxydant de l'huile récupérée. Dans le travail réalisé axé essentiellement sur les plans d'expériences, les réponses étudiées sont :

- Le rendement en huile de l'extraction par solvant
- La teneur en polyphénols dans l'huile extraite

En amont de l'étude quantitative qui occupe la place la plus importante dans ce travail, un criblage de facteurs a été réalisé. Ce dernier nous a permis d'alléger l'étude quantitative en éliminant les variables ayant un « poids » non significatif.

Le criblage de facteurs a été réalisé avec une matrice de Hadamard à cinq facteurs. Pour accéder à la variance expérimentale, nous avons préféré répéter le plan d'expérimentation deux fois. Les variables identifiées comme ayant un « poids » significatif sur le transfert des polyphénols vers les margines sont :

- Le rapport margine - grignon d'olive : M/G
- La vitesse de malaxage du mélange :  $V_m$  malaxage
- Le temps de malaxage :  $t$  malaxage

Deux paramètres ont été donc éliminés. Il s'agit de la température de séchage et de la vitesse d'agitation. Aucun des cinq facteurs étudiés n'a de l'influence sur le rendement de l'extraction. Notons que le temps d'extraction (exposition aux radiations micro-ondes) et la puissance de radiation n'ont pas été pris en compte dans ce criblage étant donné qu'il a été prouvé dans une étude antérieure qu'ils ont un impact sur l'extraction de l'huile de grignon.

Pour que le nombre d'expériences ne soient pas trop important dans l'étude quantitative où cinq facteurs entrent en jeu, nous avons opté pour un plan factoriel fractionnaire  $2^{5-1}$ . Ce plan ayant un seul générateur indépendant offre l'avantage de réduire de moitié le nombre d'essais et de conduire aux estimations des effets principaux et des interactions du premier ordre car ces effets ne sont aliasés qu'avec des interactions d'ordre 2 (ou plus) qui peuvent être considérés comme nulles avec un risque acceptable (ou sans risque).

L'étude quantitative des facteurs a montré que le rendement de l'extraction est impacté par le temps d'extraction, la puissance de radiation et l'interaction entre le rapport M/G et le temps de malaxage. Cette interaction s'expliquerait par le fait que le peu d'huile contenue dans les margines a été récupéré lors de l'extraction.

Les effets principaux des facteurs étudiés ont tous un effet significatif positif sur la teneur en polyphénols. Les interactions ayant une influence sont les interactions entre :

- Le rapport margine – grignon d'olive
- La puissance de radiation et le temps d'exposition ou d'extraction
- Le rapport margine- grignon et la vitesse de malaxage
- Le temps d'extraction et le temps de malaxage
- La vitesse de malaxage et le temps de malaxage.

L'analyse de tous ces effets d'interaction entre les facteurs a conduit aux conditions optimales suivantes :

- Rapport margines-grignon  $M/G = 5/4$
- Puissance de radiation  $P = 680 \text{ W}$
- Temps d'extraction  $t (\text{extraction}) = 2 \text{ min}$
- Vitesse de malaxage  $V_m (\text{malaxage}) = 800 \text{ tr/min}$
- Temps de malaxage  $t (\text{malaxage}) = 20 \text{ min}$

Suite à une erreur dans le plan d'expérimentation que nous avons par la suite refait, les huiles soumises aux analyses sont extraites dans des conditions légèrement différentes des conditions optimales. Ces analyses que nous n'avions pas eu le temps de refaire montrent que la process mis en place a fait croître la teneur en polyphénols dans l'huile d'au moins trois fois. Elles indiquent aussi une amélioration de la qualité de l'huile. Cet effet réparateur devrait cependant être confirmé avant de penser à expliquer le phénomène.

### Références bibliographiques

- [1] Belaid C, Kallel M, et Elleuch B. (2002). Identification de nouveaux composés phénoliques présents dans les rejets liquides d'huileries d'olive (margines). *Déchets sciences & technique*, 27, pp. 30-34.
- [2] Amarni F, Kadi H. (2010). Kinetics study of microwave-assisted solvent extraction of oil from olive cake using hexane Comparison with the conventional extraction. *Innovative Food science and Emerging Technologies* 11, pp 323- 327.
- [3] Chalabi A. L'olivier et l'huile d'olive. <http://iquebec.ifrance.com/tasacora/huiledolive>.
- [4] Amoretti MC, Comet G. (1985). Le livre de l'olivier. EDISUD
- [5] Brousse G, Loussert R. L'olivier. (1978). Maisonneuse la rose, Paris.
- [6] Polese Jean-Marie La culture des oliviers Éditions Artémis 2005 2 -Site : l'olivier de Provence.
- [7] Faostat-FOO. (2001) Base de données agricoles
- [8] Conseil oléicole international. (2000). Le marché mondial de l'huile d'olive. *Olivae*, 102: 14 – 16.
- [9] CNUCED. Informations sur l'huile d'olive; le marché: production et consommation. <http://r0.unctad.org/infocomm/français/olive/marche.htm>
- [10] Conseil Oléicole International. (2009a). Production mondiale d'huile d'olive, tableau 1. Novembre 2009.
- [11] Conseil Oléicole International. (2009b). Consommation mondiale d'huile d'olive, tableau 4. Novembre 2009.
- [12] Sadoudi M. (1996). Production et commercialisation de l'huile d'olive en Algérie. Documentation du ministère de l'agriculture et de la pêche.
- [13] Kerboua M. (2003). Huile d'olive en Algérie: production et consommation à l'horizon de 2010. *Revue Olivae*, 99, 56-58.
- [14] Conseil oléicole international. (2004). Indicateur macroéconomique et agricoles: l'oléiculture en Algérie



- [15] Chimi H. (1997). Sous produits de la transformation des olives: possibilités de valorisation et de traitement des margines. Cours international sur l'amélioration de la qualité de l'huile d'olive. 30-11
- [16] museo de l'olivo: document Internet
- [17] A l'olivier online.htm
- [18] Di-Giovacchino L. (1996). L'influence des systèmes d'extraction, sur la qualité de l'huile d'olive, *Olivea*, 63, 52-63.
- [19] Hamdi M. (1993c). Valorisation et épuration des effluents des huileries d'olives: l'utilité de la microbiologie industrielle. *Olivæ*, 46, 20-24.
- [20] Conseil oléicole international. (2003). Détermination des huiles d'olive et de grignon d'olive. COI/T.15/NC num3/Rev. 1.
- [21] Tamburino V, Zimbone S M et Quottrone P. (1999). Accumulation et écoulement des margines sur le sol agricole. *Olivæ*, 76: 36 – 45.
- [22] Amirante P, Drenzo L, Digiovacchino, Bianchi B et Catalano P. (1993). Evolution technologique des installations d'extraction de l'huile d'olive. *Olivæ*, 48
- [23] Nefzaoui A. (1991) « contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous produits» option méditerranéennes série séminaire N°16, pp101-108, Ecole Supérieure d'horticulture Sousse, Tunisie,
- [24] Kadi H, Fellag H. (2001). Modelling of extraction from olive foot cake using hexane, *Grasas y Acetces* .VOL 52, N°6.
- [25] Meziane S, Kadi H. (2008). kinetics and thermodynamics of oil extraction from olive cake. *Journal of the American oil chemist's society*. NOL 85, N°4 2008, 391-396.
- [26] Conseil oléicole international. (1997). Encyclopédie mondiale de l'olivier. Espagne.
- [27] Ramos-Cormenzana A. (1986) Physical, chemical, microbiological and biochemical characteristics of vegetation water. In: Inter. Symp: On olive by-products valorization. Sevilla-Spain. 41-60.
- [28] Khoufi S, Feki F, Sayadi S. (2007). Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials* 142, 58-67.

- [29] Ranalli G, Alfano G, Bahammi M, Belli C, Lustrato G. (2003). Gestion des sous produits de la filière oléicole au Maroc, pp 56-78.
- [30] Vercauteren J, Cheze C, Triaud J. (1998). Polyphenols. 18<sup>th</sup> international conference on polyphenols, N°87. Ed. IRNA.
- [31] Francesco GL. (1993). Evaluations économiques sur l'innovation technologique. Les problèmes de l'environnement dans le secteur oléicole en Italie. *Olivae*. 74, 15-20.
- [32] Loulan PY, Thelie Y. (1987). Procédé et dispositif de traitement par fermentation méthanique des eaux résiduaires lipidiques, Brevet français, 2620439.
- [33] Knupp G, Rücker G, Ramos-Cormenzana A, Garrido Hoyos S, Neugebauer M, Ossenkop T. (1996). Problems of identifying phenolic compounds during the microbial degradation of olive mill waste water. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 38, 277-282.
- [34] El Alami B. (2000). Contribution à l'étude de l'activité anti-oxydante de la fraction phénolique des margines. Mémoire de 3<sup>ème</sup> cycle, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Rabat, Maroc. p 93.
- [35] Tomati U, Galli E. (1992). In *Humus, its structure and role in agriculture and environment*, Kubat J. Ed. Elsevier, London. 117-126.
- [36] Galli E, Pasetti L, Volterra E, Tomati U. (1994). Compost from olive processing industry waste waters. *Congresso Internazionale, L'apporoccio Integrato della Moderna Biologia: Uomo, Territorio, Ambiente*, 1, 22-25. Vieste (FG). 22-25 Settembre Italia.
- [37] Khoufi S, Aloui F, Sayadi S. (2006). Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. *Water Research* 40, 2007-2016.
- [38] Ribereau- Gayon P. (1968). *Les composés phénoliques des végétaux*. Edition Dumond, Paris.
- [39] Ross R. (1999). Atherosclerosis, an inflammatory disease. *New England Journal of Medicine*. 340 (2) pp 115-126.
- [40] Nkondjock A, Shatenstein B, Maisonneuve P. & Ghadirian P. (2003). Assessment of risk associated with specific fatty acids and colorectal cancer among French-Canadians in Montreal: a case-control study. *International Journal of Epidemiology*. 32 (2) pp 200-209.

- [41] Kratz M, Cullen P, Kannenberg F, Kassner A, Fobker M, Abuja PM, Assmann G et Wahrburg U. (2002). Effect of dietary fatty acids on the composition and oxidizability of low density lipoprotein. *European Journal of Clinical Nutrition*. 56 (1) pp 72-81.
- [42] Reaven P, Witztum J L. (1996). Oxidized low density lipoproteins in atherogenesis: role of dietary modification. *Annual Review of Nutrition*. 16 pp 51-71.
- [43] Rotondo S et De Gaetano G. (2000). Protection from cardiovascular disease by wine and its derived products. Epidemiological evidence and biological mechanisms. *World Review of Nutrition and Dietetics*. 87 pp 90-113.
- [44] Viera O, Laranjinha J, Madeira V et Almeida L. (1998). Cholesteryl ester hydroperoxyde formation in myoglobin-catalysed low density lipoprotein oxidation: concerted antioxidant activity of caffeic and p-coumaric acids with ascorbate. *Biochemical Pharmacology*. 55 (3) pp 333-340
- [45] Macheix JJ, Fleuriet A, Jay-Allemand C. (2005). Les composés phénoliques des végétaux (Un exemple de métabolites secondaires d'importance économique). Edition technique et documentation, Lavoisier.
- [46] Roussy, G0, Rochas, JF, Oberlin, C. (2003). Chauffage diélectrique: Technologie. *Technique de l'Ingénieur*, D 5 941, 1-15.
- [47] Bram G, Loupy A et Villemin D. (1992). Microwaves activation of reactions on inorganic solid supports and catalysis in organic synthesis, edit. K. Smith, E. Harwood and p. Hall, Chichester, england, P. 30.
- [48] Anizon JY, Lemaire B, Surbled M. (2003). Extraction assistée par microondes. *Technique de l'Ingénieur*, F 3 060, 1-10.
- [49] Mandal V, Mohan Y, Hemalatha S. (2007). Microwave assisted extraction: an innovative and promising extraction tool for medicinal plant research. *Phcog rev*; 1: 7-18.
- [50] Zhou H et Liu C. (2006). Microwave assisted extraction of solanesol from tobacco leaves. *J. Chromatogr. A*. 1129: 135-39.
- [51] Letellier M, Budzinski H, Charrier L, Capes S et Dorthe AM. (1999). Optimization by factorial design of focused microwave assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediment. *J. Anal. Chem*. 364: 228-37.

- [52] Alfaro MJ, Belanger JMR, Padilla FC et Pare JRR. (2003). Influence of solvent, matrix dielectric properties and applied power on the liquid-phase microwave assisted extraction of ginger (*Zingiber officinale*). *Food Res. Int.* 36: 499-504.
- [53] Lucchesi M E, Chemat F, Smadja, J. (2004). Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation. *J. Chromatogr A*, 1043, 323 - 327.
- [54] Wang Z, Ding L, Zhou X, Wang L, Zhang H, Liu L, Liu Z, Wang H, Zeng H. (2006). Improved solvent-free microwave extraction of essential oil from dried cuminum *cuminum* L. and *zanthoxylum bungeanum* Maxim. *J. Chromatogr. A*, 1102, 11-17.
- [55] Yong Y, Zi-Ming, W, Yu-Tang W, Tie-Chun L, Jian-Hua C, Zhong-Ying L, Han-Qi, Z. (2007). Non-polar solvent microwave - assisted extraction of volatile constituents from dried *zingiber officinale* rosc. *Chinese Journal of Chemistry*, issue 25, P 346 – 350.
- [56] Anizon, JY, Lemaire B, Surbled M. (2003). Extraction assistée par microondes. *Technique de l'Ingénieur*, F 3 060, 1-10.
- [57] Perez-serradilla J A, Japon-lujan R, Luque de castro, M D. (2007). Simultaneous microwave-assisted solid-liquid extraction of polar and non polar compounds from alperujo. *Analytica chimica acta*, 602, 82-88.
- [58] Brachet A P, Christen P et Veuthey JL. (2002). Focused microwave assisted extraction of cocaine and benzoylecgonine from coca leaves. *Phytochemical analysis: PCA* 13, 162-169.
- [59] Edgar R H. (2001). *Handbook of microwave technology for food applications*, datta. A.K. et anantheswaran. R.C. eds New York: Marcel Dekker, Inc.
- [60] Jacques Goupy “ introduction aux plans d'expériences” Dunod- paris. 303 pages 2001.
- [61] Lenth R V. “Quick and easy analysis of unreplicated factorials”, *Technometrics*, Vol. 31, N°4, 469-473, 1989.
- [62] Amarni F. Kadi H, Moussaoui R. (2010). Kinetics study of microwave-assisted solvent extraction of oil from olive cake using hexane Comparison with the conventional extraction. *International conference olivebiotech*, Dec 2009, p. 301-307 SFAX (tunisie).

## **Annexe 1 : Détermination de la teneur en composés phénoliques**

### ***Réactifs***

- Hexane pur.
- Solution aqueuse de méthanol à 60 %.
- Réactif de Folin Denis.
- Solution saturée de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- Méthanol pur.
- Acide gallique : solution standardisée (on dissout 0.4 g d'acide gallique dans 100 ml d'eau distillée).
- Eau distillée.

### ***Mode opératoire***

#### **➤ Courbe d'étalonnage**

On dilue la solution standardisée de l'acide gallique de manière à obtenir les concentrations (C) suivantes : 0.025, 0.05, 0.1, 0.2 mg dans un ml de la solution.

On dilue 0.5 ml de chacune de ces solutions standardisées dans 10 ml d'eau distillée. On ajoute 0.5 ml du réactif de Folin Denis puis on laisse reposer pendant trois minutes. On ajoute ensuite 1 ml de la solution saturée de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , la couleur bleu apparaît.

On mesure la densité optique (D) des solutions standardisées avec un spectrophotomètre UV-visible à 750 nm.

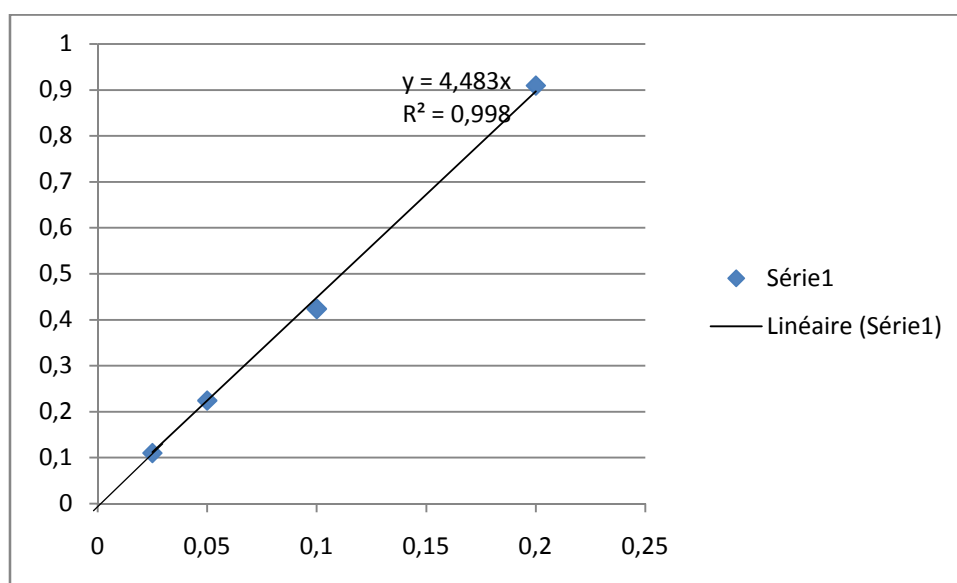
#### **➤ Extraction des composés phénoliques**

Une fois l'échantillon est dissous dans 10 ml d'hexane, on procède à l'extraction des polyphénols successivement dans trois volumes de 5 ml dans la solution de méthanol à 60%.

On garde les extraits riches en composés phénoliques à  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  jusqu'à utilisation.

#### **➤ Détermination de la teneur en composés phénoliques**

On dilue 0.5 ml de chaque extrait riche en composés phénoliques dans 10 ml d'eau distillée. On ajoute 0.5 ml du réactif de Folin Denis, après 3 minutes, on rajoute 1 ml de la solution saturée de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . On agite et on laisse à l'obscurité pendant 1 heure jusqu'à apparition d'une coloration bleue. On mesure la densité optique des solutions contre l'essai à blanc par un spectrophotomètre UV-visible à 750 nm.



**Courbe d'étalonnage**

## **Annexe 2 : Détermination de l'acidité**

### **Réactifs**

- Mélange 1+1 (en volume) d'oxyde diéthylique et d'éthanol 96%.
- Hydroxyde de potassium : solution 0,1 N.
- Phénolphtaléine.

### **Mode opératoire**

Peser 0.01g près 2g d'huile. Ajouter à la prise d'essai 50 ml du mélange à parties égales d'éthanol et d'oxyde diéthylique. Titrer en agitant énergiquement avec la Solution éthanolique d'hydroxyde de potassium 0.1 N jusqu'au virage de l'indicateur coloré. On note le volume de KOH.

### **Annexe 3 : Détermination de l'indice de peroxyde**

#### ***Réactifs***

- Chloroforme.
- Acide acétique.
- Iodure de potassium : solution aqueuse saturée.
- Thiosulfate de sodium : solution 0.01 N.
- Empois d'amidon.

#### ***Mode opératoire***

Dans un flacon de 250 ml, on introduit 2 g d'huile que l'on dissout dans 10 ml de chloroforme et 15 ml d'acide acétique. Ajouter 1ml de solution d'iodure de potassium, boucher aussitôt le flacon, l'agiter pendant une minute et l'abandonner pendant cinq minutes à l'abri de la lumière puis ajouter 75 ml d'eau distillée. Titrer en agitant vigoureusement et en présence d'empois d'amidon comme indicateur, l'iode libéré avec la solution de thiosulfate de sodium 0.01 N. Effectuer sans le corps gras un essai à blanc.