

*République Algérienne Démocratique et Populaire*

*Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*



*Ecole Nationale Supérieure Agronomique*

**DEPARTEMENT DE TECHNOLOGIE  
ALIMENTAIRE ET NUTRITION HUMAINE**

*En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en sciences agronomiques  
Option Sciences alimentaires*

*Thème*

Optimisation des rendements  
d'extraction de quelques huiles  
végétales en vue d'améliorer leur  
qualité par la substitution du n-hexane  
par le d-limonène

Présenté par :

*Mme AKRETCHE-KELFAT Soraya*

*Soutenu le 18/03/2015 devant le jury :*

Présidente	Mme OUNANE	G.	Professeur à l'ENSA
Directrice de thèse	Mme FERHAT	Z.	Professeur à l'ENSA
Examineurs	M. AMIR	Y.	Professeur à l'UMMTO
	M. NASRALLAH	N.	MCA à l'USTHB

## REMERCIEMENTS

*Au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à sa réalisation.*

*Je remercie le bon Dieu qui malgré tout ce que j'ai traversé, m'a permis d'arriver au bout d'un long chemin.*

*Mes remerciements vont en premier lieu à ma directrice de thèse, Mme FERHAT Z., Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique d'El Harrach, pour m'avoir dirigé, conseillé, et encouragé, pour sa bonne volonté, sa patience et ses précieux conseils qu'elle m'a prodigués tout au long de ce travail. Je ne saurais exprimer ma reconnaissance et mon respect, pour son soutien dans les bons moments, comme dans les périodes de découragement, j'ai pu apprécier ses compétences professionnelles mais aussi ses qualités humaines.*

*J'exprime mes plus sincères remerciements aux membres de jury qui ont accepté la lourde tâche de lire l'intégralité de ce manuscrit et de participer à ce jury. Aussi, je leur suis reconnaissante de m'avoir accordé de leurs temps.*

*J'exprime ma gratitude à Mme OUNANE G., Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique d'El Harrach pour avoir bien voulu présider le jury et examiner ce travail.*

*Je remercie également M. AMIR Y., Professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, qu'il trouve ici mes vives remerciements et ma gratitude.*

*Je remercie vivement M. NASRALLAH N., Maître de conférences A à l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene, qu'il trouve ici mes sincères remerciements et l'expression de considération distinguée.*

*Je remercie M. CHEMAT F., Professeur à L'université d'Avignon et des pays de Vaucluse pour son aide précieuse.*

*Mes remerciements vont aussi à M. Hazzit M., Maître de conférences A à l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique d'El Harrach, pour son aide si précieuse, ses encouragements et ses conseils.*

*Je remercie vivement M. AIT AMAR H., Professeur à l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene pour son aide et ses conseils.*

*Je tiens à remercier tous les enseignants, ingénieurs, techniciens et administrateurs du département de technologie alimentaire et nutrition humaine de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique d'El Harrach.*

*Je remercie tout le personnel du laboratoire du centre Algérien de contrôle de qualité et de l'emballage d'El Harrach surtout Mme ZERWALE S. et BOUDOURN.*

*Je tiens à remercier tous les responsables et les travailleurs des huileries de la région d'Ouagennoune (Tigzirt) qui ont aidé à la réalisation de ce travail.*

# Dédicaces

Je dédie ce travail à :

- *A la mémoire de mon père en ma reconnaissance de mon affection et mon respect, lui qui n'a tant aidé et soutenu dans les moments les plus critiques.*
- *A ma mère en ma reconnaissance pour les sacrifices sans limites consentis pour moi, elle qui m'a aidé à me reconstruire, qu'elle retrouve ici le témoignage de ma profonde affection.*
- *A mon mari qui a fait preuve de beaucoup de patience, de compréhension et particulièrement pour son soutien moral durant les moments les plus difficiles qu'on a traversé.*
- *A mes enfants Zineddine et Marouane.*
- *A la mémoire de mes grands parents*
- *A la mémoire de dadda Amar.*
- *A mes frères adorés Hamid, Mohamed et Salim, à mes merveilleuses belles sœurs Farida, Saliha et Samira.*
- *A mon adorable sœur Mounia et son mari Djamel.*
- *A mes oncles et leurs familles, à mes tantes et leurs familles.*
- *A mes merveilleux neveux Anis, Lotfi, Ramzi, Abdessamed, Akram, walid et le petit Nazim.*
- *A mes adorables nièces Sarah, Meriem et Wissam.*
- *A mes cousins et cousines.*
- *A toute ma famille de Tizirt et d'Alger, à toute ma belle famille de Tizi-Ouzou, de Bejaïa et d'Alger.*
- *A mes amis (ies) qui étaient à mes côtés tout le long de ce parcours difficile surtout Karima Nabil et Ghania. A tous les collègues de l'UMMTO et de l'USTHB surtout Lamia pour son soutien. Enfin à tous ceux qui me sont chers.*

<b>Figure 1 :</b>	Structure et nomenclature des principales familles d'acides gras.....	<b>4</b>
<b>Figure 2 :</b>	Structure des triacylglycerols.....	<b>5</b>
<b>Figure 3 :</b>	Structure des glycérophospholipides.....	<b>6</b>
<b>Figure 4 :</b>	Voies de biosynthèse des acides gras polyinsaturés (AGPI).....	<b>6</b>
<b>Figure 5 :</b>	Structure du cholestérol.....	<b>7</b>
<b>Figure 6 :</b>	Structure chimique des différentes formes de tocophérols ainsi que celle du tocotriénols.....	<b>9</b>
<b>Figure 7 :</b>	Réactions d'oxydation des lipides.....	<b>12</b>
<b>Figure 8 :</b>	Mécanismes de l'oxydation des lipides et de ses conséquences sur les qualités des aliments.....	<b>13</b>
<b>Figure 9 :</b>	Les produits volatiles.....	<b>14</b>
<b>Figure 10 :</b>	Structure des acides cycliques et aromatiques de la première sous fraction.....	<b>14</b>
<b>Figure 11 :</b>	Structure d'un dimère thermique Diels Alder.....	<b>15</b>
<b>Figure 12 :</b>	Structure d'un dimère radicalaire.....	<b>15</b>
<b>Figure 13 :</b>	Structure d'un estolide.....	<b>15</b>
<b>Figure 14 :</b>	Structure d'un dimère à pont éther.....	<b>16</b>
<b>Figure 15 :</b>	Structure d'un dimère à double pont C-C et C-O-C.....	<b>16</b>
<b>Figure 16 :</b>	Représentation simplifiée des étapes de transformation des matières premières agricoles en aliments.....	<b>23</b>
<b>Figure 17 :</b>	Presse traditionnelle.....	<b>25</b>
<b>Figure 18 :</b>	Système discontinu d'extraction par presse.....	<b>26</b>
<b>Figure 19 :</b>	Système d'extraction continu avec centrifugation à trois phases.....	<b>27</b>
<b>Figure 20 :</b>	Système d'extraction continu avec centrifugation à deux phases.....	<b>27</b>
<b>Figure 21 :</b>	Structure de l'hexane.....	<b>33</b>
<b>Figure 22 :</b>	Principales étapes de la démarche de substitution.....	<b>37</b>
<b>Figure 23 :</b>	Structure de d-limonène.....	<b>38</b>
<b>Figure 24 :</b>	Schéma d'acquisition des connaissances, plans d'expériences.....	<b>42</b>
<b>Figure 25 :</b>	Domaine de variation du facteur.....	<b>43</b>
<b>Figure 26 :</b>	Définition de l'espace expérimental.....	<b>43</b>
<b>Figure 27 :</b>	Définition du point expérimental.....	<b>44</b>
<b>Figure 28 :</b>	Définition du domaine d'étude par l'expérimentateur.....	<b>44</b>
<b>Figure 29 :</b>	Définition de la surface de réponse.....	<b>45</b>
<b>Figure 30 :</b>	Dispositif de distillation du d-limonène (Clevenger).....	<b>58</b>
<b>Figure 31 :</b>	Schéma du montage de la distillation fractionnée.....	<b>59</b>
<b>Figure 32 :</b>	Schéma d'un extracteur de type réacteur à immersion.....	<b>60</b>
<b>Figure 33 :</b>	Cinétique d'extraction de l'huile d'olive par le n-hexane et le d-limonène.....	<b>68</b>
<b>Figure 34 :</b>	Evolution du rendement d'extraction par les deux solvants en fonction des différentes températures.....	<b>76</b>
<b>Figure 35 :</b>	Evolution du rendement d'extraction par les deux solvants en fonction de la granulométrie.....	<b>77</b>
<b>Figure 36 :</b>	Evolution du rendement d'extraction par les deux solvants en fonction des différents ratios solide/liquide...	<b>79</b>
<b>Figure 37 :</b>	Graphique de Pareto pour les effets principaux et les	

	interactions sur le rendement d'extraction de l'huile de grignons d'olive par les deux solvants.....	83
<b>Figure 38 :</b>	Présentation des résidus en fonction des valeurs prédites selon le solvant utilisé.....	87
<b>Figure 39 :</b>	Evolution des valeurs observées avec les valeurs prédites.....	88
<b>Figure 40 :</b>	Les effets principaux sur le rendement d'extraction de l'huile de grignons d'olive par le n-hexane et le d-limonène.....	89
<b>Figure 41 :</b>	Surfaces de réponse du rendement d'extraction de l'huile grignons d'olive par le n-hexane et le d-limonène en fonction de la température d'extraction et de la granulométrie.....	90
<b>Figure 42 :</b>	Les effets de l'interaction des différents facteurs sur le rendement d'extraction de l'huile de grignons d'olive par le n-hexane et le d-limonène.....	91
<b>Figure 43 :</b>	Graphique de Pareto pour les effets principaux et les interactions sur l'indice d'acide et de peroxyde de l'huile d'olive.....	97
<b>Figure 44 :</b>	Présentation des résidus en fonction des valeurs prédites pour les indices d'acide et de peroxyde.....	100
<b>Figure 45 :</b>	Evolution des valeurs observées avec les valeurs prédites pour les indices d'acide et de peroxyde.....	101
<b>Figure 46 :</b>	Les effets principaux sur les indices d'acide et de peroxyde.....	102
<b>Figure 47 :</b>	Surfaces de réponse de l'indice d'acide et de peroxyde en fonction de la durée de stockage et de la température de stockage.....	103
<b>Figure 48 :</b>	Les effets de l'interaction des différents facteurs sur les indices d'acide et de peroxyde.....	104

<b>Tableau 1 :</b>	Rôle biologique des vitamines liposolubles et apport nutritionnels conseillés par jour.....	<b>10</b>
<b>Tableau 2 :</b>	Les caractéristiques physiques du n-hexane.....	<b>34</b>
<b>Tableau 3 :</b>	Critères de sélection des nouveaux solvants.....	<b>36</b>
<b>Tableau 4 :</b>	Caractéristiques physico-chimiques de quelques agro solvants.....	<b>39</b>
<b>Tableau 5 :</b>	Matrice des expériences du plan $2^3$ .....	<b>48</b>
<b>Tableau 6 :</b>	Matrice des effets pour un plan $2^3$ .....	<b>48</b>
<b>Tableau 7 :</b>	Méthode de calcul des effets des facteurs.....	<b>49</b>
<b>Tableau 8 :</b>	Méthode de calcul des effets interactions.....	<b>50</b>
<b>Tableau 9 :</b>	Exemple d'une analyse de la variance.....	<b>53</b>
<b>Tableau 10 :</b>	Plan d'expériences en unités codées.....	<b>65</b>
<b>Tableau 11 :</b>	Plan d'expériences pour l'extraction de l'huile de grignons d'olive par solvant.	<b>66</b>
<b>Tableau 12 :</b>	Plan d'expériences pour l'extraction de l'huile d'olive.....	<b>66</b>
<b>Tableau 13 :</b>	Rendement d'extraction des huiles végétales en % par rapport à la matière sèche (% M.S).....	<b>67</b>
<b>Tableau 14 :</b>	Analyse de la variance pour le rendement d'extraction de l'huile de grignons d'olive avec les 2 solvants.....	<b>69</b>
<b>Tableau 15 :</b>	Indices d'acide et de peroxyde des huiles analysées...	<b>70</b>
<b>Tableau 16 :</b>	Profil en acides gras des huiles obtenues par le n-hexane et le d-limonène.....	<b>72</b>
<b>Tableau 17 :</b>	Acides gras majoritaires des huiles extraites comparés à d'autres travaux.....	<b>73</b>
<b>Tableau 18 :</b>	Intensité du trouble des différentes huiles extraites....	<b>75</b>
<b>Tableau 19 :</b>	Analyse de variance pour l'effet de la température d'extraction sur le rendement.....	<b>77</b>
<b>Tableau 20 :</b>	Analyse de variance pour l'effet de la taille des particules sur le rendement.....	<b>78</b>
<b>Tableau 21 :</b>	Analyse de variance pour l'effet du ratio solide/liquide sur le rendement.....	<b>79</b>
<b>Tableau 22 :</b>	Niveaux des facteurs de l'extraction des grignons d'olive par solvants.....	<b>80</b>
<b>Tableau 23 :</b>	Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux de l'extraction des grignons d'olive par solvants.....	<b>81</b>
<b>Tableau 24 :</b>	Coefficients pour le rendement d'extraction des grignons d'olive par solvants.....	<b>82</b>
<b>Tableau 25 :</b>	Analyse de la variance pour le rendement d'huile de grignons d'olive extraite par le n-hexane et le d-limonène.....	<b>84</b>
<b>Tableau 26 :</b>	Valeur des résidus du rendement d'huile de grignons d'olive extraite par solvants.....	<b>86</b>
<b>Tableau 27 :</b>	Rendement optimisé du rendement d'huile de grignons d'olive extraite par solvants.....	<b>92</b>
<b>Tableau 28 :</b>	Caractéristiques physicochimiques des huiles obtenues par pression, par système à deux et à trois phases.....	<b>93</b>
<b>Tableau 29 :</b>	Analyse de variance de l'acidité des huiles obtenues	

	par pression, par système à deux et à trois phases.....	<b>93</b>
<b>Tableau 30 :</b>	Analyse de variance de l'indice de peroxyde des huiles obtenues par pression, par système à deux et à trois phases.....	<b>93</b>
<b>Tableau 31 :</b>	Analyse de variance des polyphénols totaux des huiles obtenues par pression, par système à deux et à trois phases.....	<b>94</b>
<b>Tableau 32 :</b>	Analyse de variance de l' $\alpha$ -tocophérol des huiles obtenues par pression, par système à deux et à trois phases.....	<b>94</b>
<b>Tableau 33 :</b>	Niveaux des différents facteurs utilisés pour l'extraction de l'huile d'olive par pression.....	<b>95</b>
<b>Tableau 34 :</b>	Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux de l'extraction par pression de l'huile d'olive.	<b>95</b>
<b>Tableau 35 :</b>	Coefficients pour le rendement d'extraction de l'huile d'olive par pression.	<b>96</b>
<b>Tableau 36 :</b>	Analyse de la variance pour l'indice d'acide.	<b>98</b>
<b>Tableau 37 :</b>	Valeur des résidus de l'indice d'acide et de peroxyde de l'huile d'olive extraite par pression.	<b>99</b>
<b>Tableau 38 :</b>	Les différents niveaux de désirabilité en fonction de l'indice d'acide et de peroxyde.	<b>105</b>
<b>Tableau 39 :</b>	La désirabilité prédite et observée en fonction des différents essais.	<b>105</b>
<b>Tableau 40 :</b>	Optimisation de la désirabilité en fonction du niveau des différents facteurs.	<b>106</b>

# *Sommaire*



	<b>Introduction générale.....</b>	1
	<b>Partie bibliographique</b>	
<b>Chapitre I</b>	<b>Généralités sur les corps gras</b>	
I.1	Définition .....	3
I.2.	Composition .....	3
I.2.1.	Les acides gras.....	3
I.2.2.	Les triglycérides ou triacylglycerols.....	5
I.2.3.	Les phospholipides.....	5
I.2.4.	Le cholestérol et les dérivés isopréniques.....	7
I.3.	Intérêts des corps gras.....	8
I.3.1.	Les acides gras essentiels .....	8
I.3.2.	Les vitamines liposolubles .....	8
I.4.	Altération des corps gras.....	11
I.4.1.	Les étapes d'oxydation des lipides.....	11
I.4.2.	Les produits d'altération .....	11
I.4.2.1.	Les produits primaires d'oxydation .....	13
I.4.2.2.	Les produits secondaires d'oxydation.....	13
I.4.3.	Etude toxicologique des huiles chauffées.....	16
I.4.4.	Les défenses antioxydantes .....	17
<b>Chapitre II</b>	<b>Oléagineux et méthodes d'extraction des huiles végétales</b>	
II.1.	Définition .....	19
II.2.	Etude de quelques huiles végétales .....	19
II.3.	Obtention des huiles végétales .....	22
II.4.	Extraction par pression .....	24
II.4.1.	Principaux types de presses .....	24
II.4.1.1.	Presses discontinues.....	24
II.4.1.2.	Presses continues.....	26
II.4.2.	Les facteurs influençant la vitesse et le rendement d'extraction.....	28
II.5.	Extraction par solvants.....	28
II.5.1.	Etapes de l'extraction par solvants .....	29
II.5.2.	Facteurs influençant les performances de l'extraction.....	32
II.5.3.	Principaux types d'extracteurs .....	32
II.5.4.	Les solvants pétroliers.....	32
II.5.4.1.	Description et utilisation.....	32
II.5.4.1.1.	L'hexane .....	33
II.5.4.2.	Dangers et risques .....	34
II.5.4.3.	Prévention des risques .....	35
II.5.5.	Les agro-solvants.....	37
II.5.5.1.	Typologie des agro-solvants.....	37
II.5.5.1.1.	Le limonène .....	38
II.5.5.2.	Positionnement des agro-solvants .....	39
II.5.5.3.	Perspectives	40
<b>Chapitre III</b>	<b>Les plans d'expériences</b>	
III.1.	Définition .....	41
III.2	Etapes des plans d'expériences.....	41

III.3.	Principes de base .....	42
III.3.1.	Notion d'espace expérimental.....	42
III.3.2.	Notion de modélisation mathématique.....	46
III.4.	Plan factoriel à deux niveaux.....	47
III.4.1.	Définition du plan factoriel complet.....	47
III.4.2.	Ordre des essais et randomisation.....	47
III.4.3.	Etude du plan factoriel.....	47
III.5.	Notions de statistiques appliquées aux plans d'expériences.....	50
III.5.1.	Facteurs et interactions influents.....	50
III.5.2.	Analyse de la variance.....	52
III.6.	Optimisation et désirabilité.....	54
	<b>Partie expérimentale</b>	
	<b>Matériel et méthodes</b>	
I.	Matériel végétal.....	56
I.1.	Préparation des oléagineux.....	56
I.2.	Détermination de l'humidité.....	56
II.	Effet de la nature du solvant sur le rendement d'extraction.....	57
II.1.	L'extraction de l'huile par Soxhlet .....	57
II.2.	Extraction par immersion.....	59
III.	Analyse qualitative des huiles extraites.....	60
III.1.	Indice d'acide.....	60
III.2.	Indice de peroxyde .....	61
III.3.	Analyse des huiles par chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) .....	62
III.4.	Présence des polymères.....	62
IV.	Dosage de l' $\alpha$ -tocophérol et des polyphénols.....	63
V.	Analyse statistique .....	64
VI.	Modélisation et optimisation de l'extraction de l'huile de grignons d'olive et de l'huile d'olive.....	64
VI.1.	Présentation de l'étude.....	64
VI.2.	Plan d'expériences pour l'extraction de l'huile de grignons d'olive par solvants.....	65
VI.3.	Plan d'expériences pour l'extraction mécanique de l'huile d'olive par pression.....	66
	<b>Résultats et discussions</b>	
I	Etude du comportement des deux solvants .....	67
I.1.	Rendement d'extraction.....	67
I.2.	Cinétique d'extraction .....	68
II.	Caractéristiques qualitatives .....	70
II.1.	Indice d'acide et indice de peroxyde.....	70
II.2.	Profil en acides gras des huiles obtenues.....	71
II.3.	Présence de polymères.....	74
III.	Optimisation de l'extraction par solvants de l'huile de grignons d'olive par le n-hexane et le d-limonène.....	75
III.1.	Etapes préliminaires à l'optimisation.....	75
III.2.	Plan d'expérimentation.....	80
III.3.	Analyse du plan d'expérimentation.....	81
III.3.1.	Modélisation .....	81
III.3.2.	Validation du modèle.....	85
III.3.2.1.	L'analyse de la variance.....	85

III.3.2.2.	Etude des résidus .....	85
III.3.2.3.	Accord entre les réponses prédites et les réponses mesurées.....	87
III.3.3.	Analyse des résultats du modèle.....	88
III.3.3.1.	Les effets principaux.....	88
III.3.3.2.	Les interactions.....	90
III.4.	Optimisation.....	91
IV.	Optimisation de l'extraction de l'huile d'olive par voie mécanique...	92
IV.1.	Etapes préliminaires à l'optimisation.....	92
IV.2.	Plan d'expérimentation.....	95
IV.3.	Analyse du plan d'expérimentation.....	95
IV.3.1.	Modélisation .....	95
IV.3.2.	Validation du modèle.....	99
IV.3.2.1.	L'analyse de la variance.....	99
IV.3.2.2.	Etude des résidus.....	99
IV.3.2.3.	Accord entre les réponses prédites et les réponses mesurées.....	100
IV.3.3.	Analyse des résultats du modèle.....	101
IV.3.3.1.	Les effets principaux.....	101
IV.3.3.2.	Les interactions .....	104
IV.4.	Optimisation des indices d'acide et de peroxyde.....	104
IV.4.1.	Optimisation de la désirabilité.....	106
	<b>Conclusion générale</b> .....	107
	<b>Références bibliographiques</b> .....	111
	<b>Annexes</b>	

*Introduction  
générale*

Les oléagineux sont des aliments importants pour l'alimentation humaine. La consommation d'une portion de fruits à coque (noix, noisettes, amandes...) plus d'une fois par semaine semble protéger contre l'infarctus du myocarde et l'accident vasculaire cérébral, et cela selon une étude à grande envergure menée au début des années 1990. D'autres études ont ensuite régulièrement confirmé ces résultats préliminaires et ont démontré que les fruits à coque exerçaient un effet positif sur la santé cardiovasculaire des personnes âgées et des sujets qui présentaient ou non une hypertension artérielle (Sabate, 1999).

Dans la mesure où ces fruits sont très gras, ces constatations n'ont pas manqué d'intriguer les chercheurs qui se sont alors attelés à la tâche de découvrir les éléments responsables de ce phénomène et la manière dont ils exerçaient leurs effets bénéfiques sur l'organisme. L'image santé des huiles végétales est acquise aujourd'hui, à juste titre, chaque huile possède une saveur, un parfum et une qualité nutritive spécifique. L'évaluation de l'intérêt nutritionnel d'une huile passe principalement par sa teneur en vitamine E et sa composition en acides gras essentiels, mais chaque huile a son profil : certaines sont riches en oméga 6, d'autres en oméga 3 (peu d'huiles contiennent les deux acides gras essentiels en même temps et certaines en contiennent même très peu). Les huiles végétales sont très employées dans l'alimentation surtout dans les pays de faible production laitière (Alais, 1987), elles sont principalement utilisées en friture où elles servent d'intermédiaire pour transférer la chaleur et conférer aux aliments leur saveur et leur texture (FAO/OMS, 1996), mais elles sont soumises à des cycles successifs de chauffage et de refroidissement ce qui provoque des altérations importantes des chaînes insaturées (Naudet, 1977), il s'ensuit une diminution progressive de leur qualité organoleptique avec apparition en cas d'utilisation prolongée d'une coloration brunâtre et d'un goût désagréable qui se transmet aux aliments, par ailleurs, il a été montré qu'une huile chauffée pendant de nombreux chauffages peut posséder un certain caractère toxique (Poumeyrol, 1986).

Il existe deux procédés d'extraction des huiles végétales, par pression et par solvant. Différentes presses interviennent dans l'extraction par pression, alors que par solvant, le n-hexane est le solvant le plus utilisé.

Le remplacement du n-hexane est motivé par des contraintes réglementaires (la limite admissible en traces d'hexane dans les huiles raffinées est passée de 5 ppm d'après la directive de l'Union Européenne (U E) de 1990 à 1 ppm selon la directive de U E de 1998 applicable depuis le 27 avril 1999 ; et elle est de 500 ppm pour les tourteaux). Des solvants alternatifs tels que l'iso hexane, l'éthanol, l'iso-propanol ou des fluides supercritiques sont en phases d'étude et de développement. Des chercheurs proposent des voies de transformations

plus performantes spécifiques aux produits et à leurs qualités intrinsèques : réduction de chocs mécanique et thermique, mise en œuvre de process à basse température et non utilisation de solvants organiques (Evrard, 2003).

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre étude qui est structurée en deux volets. Un premier volet qui consiste à l'étude d'un solvant alternatif au n-hexane pour l'extraction des huiles végétales qui est le d-limonène ainsi que l'optimisation du rendement obtenu.

Un second volet, consiste à l'étude de l'optimisation de l'extraction mécanique de l'huile d'olive pour obtenir une huile d'olive qui a un indice d'acide et de peroxyde les plus bas possible pour bénéficier avantageusement de tous les bienfaits nutritionnels de l'huile d'olive.

Dans cette optique, nous avons structuré notre travail en :

- Une partie bibliographique comportant trois chapitres.
- Une partie expérimentale divisée en matériel et méthodes, et en résultats et discussion.

*Partie*  
*bibliographique*

# *Chapitre I*

## *Généralités sur les corps gras*



## **I.1.Définition**

Les corps gras alimentaires tiennent une place importante dans notre alimentation, ils comprennent les huiles et les graisses d'origine végétale et animale respectivement, on distingue selon leur état physique à 20° C, les graisses solides des huiles liquides.

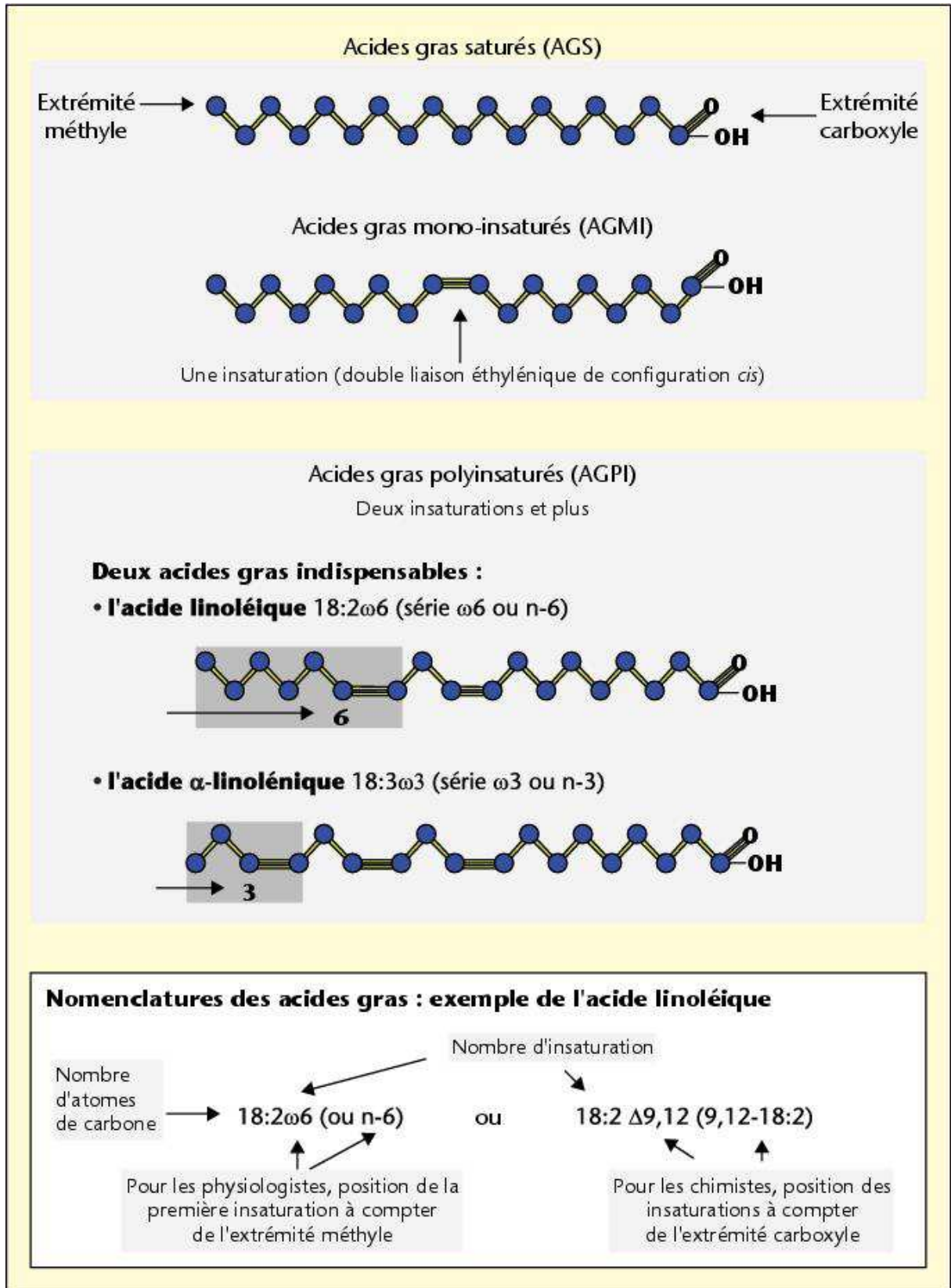
## **I.2.Composition**

### **I.2.1.Les acides gras**

Les acides gras étant des acides carboxyliques avec des chaînes carbonées (**figure 1**), sont rarement à l'état libre dans la nature, se trouvent essentiellement sous forme estérifiée comme constituant majeur des lipides (Voet D. et Voet J.G., 2004), dont découlent la plupart de leurs propriétés nutritionnelles et métaboliques.

La structure de la chaîne carbonée des acides gras permet de les classer en deux séries :

- Les acides gras saturés : ils ne présentent pas de doubles liaisons.
- Les acides gras insaturés ou éthyléniques : ils sont classés eux – mêmes en monoinsaturés possédant une seule double liaison ; et polyinsaturés possédant deux ou plusieurs doubles liaisons.

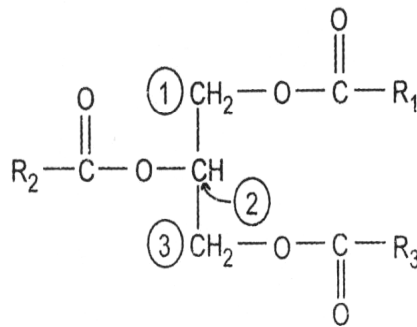


**Figure 1** : Structure et nomenclature des principales familles d'acides gras (Guesnet et al., 2005).

### I.2.2. Les triglycérides ou triacylglycerols

Les triglycérides sont les plus abondants des lipides simples et constituent la masse essentielle des corps gras. Ils résultent de la formation de liaisons esters entre 3 molécules d'acides gras et les 3 fonctions alcool du glycérol (**figure 2**). Selon la nature des acides gras, il existe :

- Des triglycérides homogènes (un seul d'acide gras) : qui n'apparaissent que si un acide gras représente au moins les 2/3 d'un corps gras.
- Des triglycérides hétérogènes, comportent 2 ou 3 types d'acides gras différents.

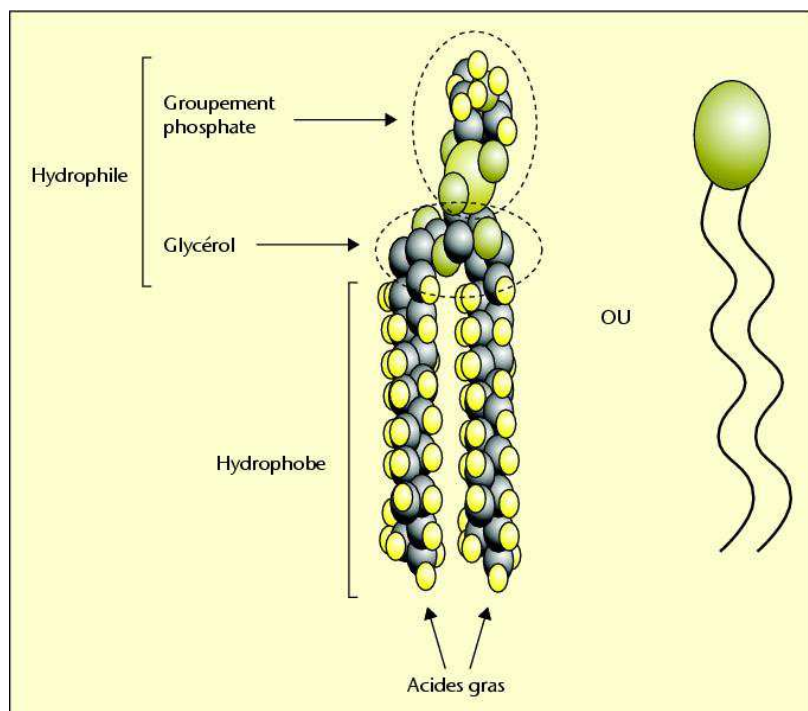


**Figure 2** : Structure des triacylglycerols (Alais et al., 2003).

### I.2.3. Les phospholipides

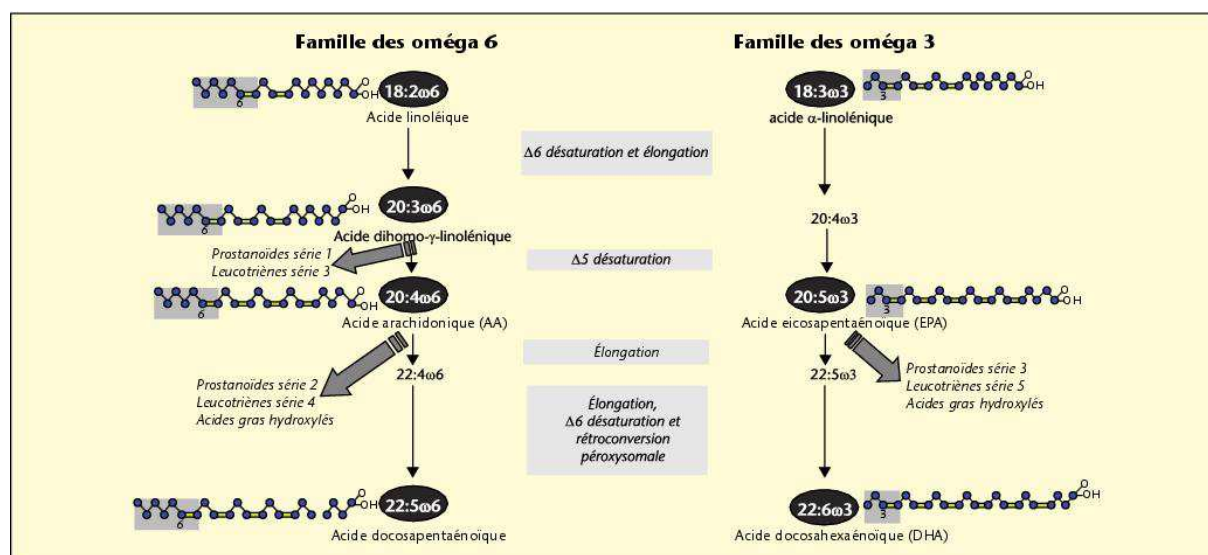
Les glycérophospholipides, plus simplement appelés phospholipides sont des molécules amphiphiles, la position 3 du diglycéride est estérifiée par une molécule d'acide phosphorique (donnant un acide phosphatidique) (**figure 3**), lui-même lié à une autre molécule :

- La choline dans les lécithines (appelées phosphatidyl-cholines).
- L'éthanolamine dans les céphalines (appelées phosphatidyl-éthanolamines).
- Un acide aminé, la sérine dans la phosphatidyl-sérine.
- Un polyalcool cyclique, l'inositol, dans les phosphatidyl-inositols.



**Figure 3 :** Structure des glycérophospholipides (Lefur et al., 2004).

Généralement, l'acide gras en position 1 est saturé, celui en position 2 insaturé est occupée fréquemment par l'acide arachidonique. A partir des acides gras insaturés, sont synthétisés divers médiateurs lipidiques, regroupés sous le terme d'eicosanoïdes (20 carbones). Ces derniers qui regroupent les prostanoïdes, les leucotriènes, AGPI hydroxylés, sont impliqués dans de nombreux mécanismes physiopathologiques (**figure 4**).

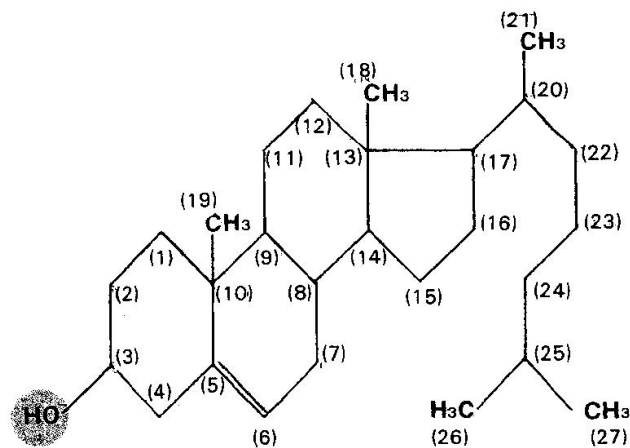


**Figure 4 :** Voies de biosynthèse des acides gras polyinsaturés (AGPI) précurseurs des eicosanoïdes (Guesnet et al., 2005).

Les enzymes impliquées dans la voie de biosynthèse des AGPI à longue chaîne sont localisées au niveau de deux organites intracellulaires : dans le réticulum endoplasmique pour les désaturases et élongases, dans les péroxysomes pour l'étape de rétroconversion du 24 :6 $\omega$ 3 en 22 :6 $\omega$ 3 par  $\beta$ -oxydation. (Guesnet et al., 2005).

#### I.2.4. Le cholestérol et les dérivés isopréniques

Le cholestérol (libre ou non estérifié) représenté sur la **figure 5** est une molécule à 27 atomes de carbone, comportant 4 cycles plus une chaîne latérale hydrocarbonée fixée sur le carbone 17 et une seule fonction polaire, la fonction alcool ou hydroxyle en position 3, cet alcool peut être estérifié par un acide gras, rendant la molécule totalement hydrophobe (Martin, 1992).



**Figure 5** : Structure du cholestérol (Louisot, 1980).

Il peut être synthétisé pratiquement par toutes les cellules de l'organisme selon un processus complexe impliquant une trentaine de réactions enzymatiques et régulé au niveau d'une enzyme clé, la HMG-CoA réductase.

Le cholestérol est le précurseur de nombreuses molécules ayant des rôles métaboliques importants : acides biliaires sécrétés dans la bile et impliqués dans la digestion des lipides et les hormones stéroïdiens. Les végétaux contiennent de nombreux stérols tels que le sitostérol, l'ergostérol etc..., regroupés sous le terme de phytostérols.

Les autres composés isopréniques ont un caractère vitaminique pour l'homme. Ils comprennent notamment :

- La vitamine D<sub>3</sub>
- Les carotènes
- La vitamine A

- Les quinones
- Les tocophérols
- Les dolichols (Martin, 1992).

### **I.3.Intérêts des corps gras**

Les corps gras jouent un rôle irremplaçable dans notre alimentation, ils possèdent un rôle nutritionnel par l'apport d'énergie, d'acides gras essentiels et de vitamines liposolubles, et un rôle organoleptique par la contribution à la texture et la sapidité des aliments en tant que support d'arômes et de précurseurs de molécules aromatiques ainsi que par leurs emplois culinaires (Jeantet et al., 2006).

#### **I.3.1.Les acides gras essentiels**

Parmi les acides gras insaturés certains sont dits essentiels, car l'organisme ne peut pas les synthétiser, ces derniers sont indispensables à la croissance, au bon fonctionnement des membranes cellulaires, à l'intégrité de la peau et à sa cicatrisation. Ils interviennent dans l'édification du tissu nerveux, ce sont des précurseurs des prostaglandines, substances qui contrôlent l'action de diverses hormones et dont les fonctions que l'on pense importantes, restent incomplètement connues.

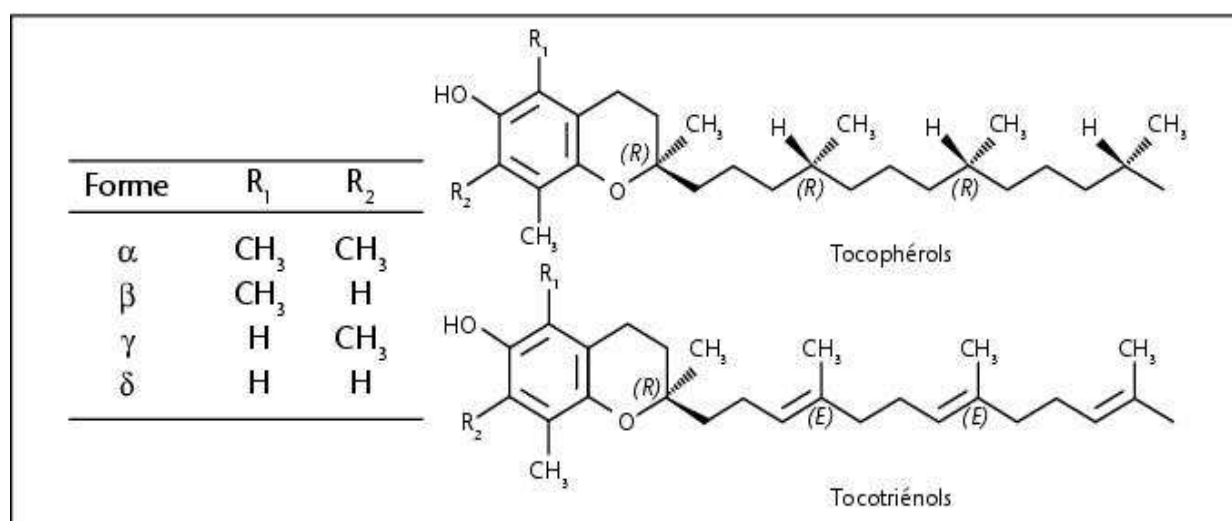
#### **I.3.2.Les vitamines liposolubles**

La découverte des vitamines liposolubles a permis de comprendre, de guérir et surtout de prévenir les maladies jusqu'alors inexplicables. Ces maladies frappaient des groupes de populations qui certes mangeaient à leur faim mais dont l'alimentation demeurait peu variée.

Les besoins quotidiens correspondent à de petites quantités pour chaque vitamine, mais celles-ci demeurent indispensables et le sont chaque jour. L'organisme ne synthétise pratiquement aucune vitamine et la plupart d'entre elles ne sont pas stockées. Chacune a une action spécifique et ne peut en remplacer une autre, mais un certain équilibre doit exister. L'excès d'une vitamine peut entraîner un déficit relatif pour une autre, il est donc préférable (sauf cas particulier) de puiser sa ration vitaminique dans une alimentation équilibrée, plutôt que prendre des vitamines de synthèse, presque toujours en doses trop importantes inutilisées et parfois sources de déséquilibre (Berard, 1985).

- La vitamine E (tocophérol) : Les tocophérols désignent un ensemble de molécules composées d'un noyau 2-méthyl-6-chromanol et d'une chaîne latérale de 16 atomes de carbone saturée en C2. La chaîne carbonée

existe sous deux formes : une forme comprenant trois insaturations qui caractérisent les tocotriénols et une forme totalement saturée pour les tocophérols. Pour chacune de ces catégories, on trouve quatre composés ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ ) selon la position des substitutions méthyle en C5, C7 et C8 de l'anneau aromatique (**figure 6**). L'ensemble constitue les tocochromanols (Berger et al.2010). Les activités biologiques des  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  tocophérols représentent 50, 15 et 30% respectivement de celle de l' $\alpha$  tocophérol (Bourgeois, 1981).



**Figure 6 :** Structure chimique des différentes formes de tocophérols ainsi que celle du tocotriénols (Berger et al., 2010).

Le rôle de la vitamine E est d'interférer avec la production des prostaglandines, mais la fonction la plus universellement reconnue à la vitamine E, est son action anti-oxydante, qui protège les acides gras poly insaturés et également les protéines membranaires (en particulier leur fonction thiol) contre l'oxydation.

L' $\alpha$  tocophérol possède trois groupes méthyles fixés sur le noyau hydroxychromane, tandis que le  $\beta$  et le  $\gamma$  n'en ont que deux et le  $\delta$  un seul. Bourgeois (1981) a montré qu'en vitro sur des modèles de membranes, une seule molécule d'  $\alpha$  tocophérol est capable de protéger 20 000 molécules d'acides gras.

- Les autres vitamines liposolubles sont les vitamines, A ; D et K, le **tableau 1** résume le rôle des vitamines liposolubles ainsi que les apports conseillés.

**Tableau 1 :** Rôle biologique des vitamines liposolubles et apport nutritionnels conseillés par jour.

<u>Différentes vitamines</u>	<u>Rôle :</u>	<u>Source alimentaire :</u>	<u>Apport nutritionnel conseillé/jour :</u>
<b>Vitamine A (Rétinol) et Provitamine A (carotène)</b>	<p>Constitution du pigment photosensible de l'œil, maintien l'intégrité de la conjonctivite et de la cornée.</p> <p>Joue un rôle au niveau des membranes cellulaires.</p> <p>Vitamine de croissance.</p> <p>Intervient dans la synthèse de la progestérone, des stéroïdes sexuels et corticosurrénales.</p> <p>Sa carence entraîne une perte de vision crépusculaire et une hyper kératinisation de la peau.</p>	<p><b>Vitamines A :</b> foie, beurre, jaune d'œuf, fromage, poissons gras.</p> <p><b>Carotènes :</b> épinard, laitue,</p>	800-1000µg.
<b>Vitamine D (calciférol)</b>	<p>Augmente l'absorption intestinale du calcium et du phosphore, elle a le comportement d'une hormone hypercalcimiante.</p> <p>Les états de carence (alimentaire et/ ou d'enseillement) conduisent au rachitisme chez l'enfant et à l'ostéomalacie chez l'adulte.</p>	Foie, poissons gras, lait et beurre.	10 µg.
<b>Vitamine K</b>	Indispensable à la coagulation du sang.	Foie, viande, épinard, chou vert, fraise.	45 µg.
<b>Vitamine E</b>	Puissant antioxydant qui protège les acides gras essentiels, les états de carence ne semblent pas exister chez l'homme.	Germes de céréales, chou, laitue, épinard, foie, lait, beurre.	12mg.

(Alais et al., 2003).



## I.4. Altération des corps gras

La fabrication de nombreux corps gras implique le recours à des traitements thermiques en vue de les extraire ou de les purifier, en particulier le raffinage, lors de la désodorisation des huiles, des températures variant entre 200 et 250°C sont employées durant 2 à 12 heures. Généralement, avant d'être utilisé en cuisine, ces corps gras ont déjà subi l'action de la chaleur, les effets éventuels des traitements culinaires s'ajoutent alors à ceux des traitements antérieurs (Causeret, 1982).

Les corps gras peuvent subir trois grands types d'altération : l'hydrolyse, l'oxydation et la polymérisation.

- L'hydrolyse des triglycérides : se caractérise par l'apparition d'acides gras libres, cette réaction s'accompagne souvent de phénomènes d'oxydation, car les acides gras s'oxydent dix fois plus vite que les triglycérides et donnent facilement naissance à des produits secondaires d'oxydation.
- La polymérisation : donne naissance à des dimères.
- L'auto oxydation : c'est une réaction d'oxydation auto catalysée, un corps gras auto oxydable ne s'oxyde pas lui-même mais accélère lui-même son oxydation ou plus exactement les produits formés catalysent son oxydation. L'auto oxydation est définie comme : « oxydation spontanée par l'oxygène libre dans des conditions ordinaires de température et de pression ».

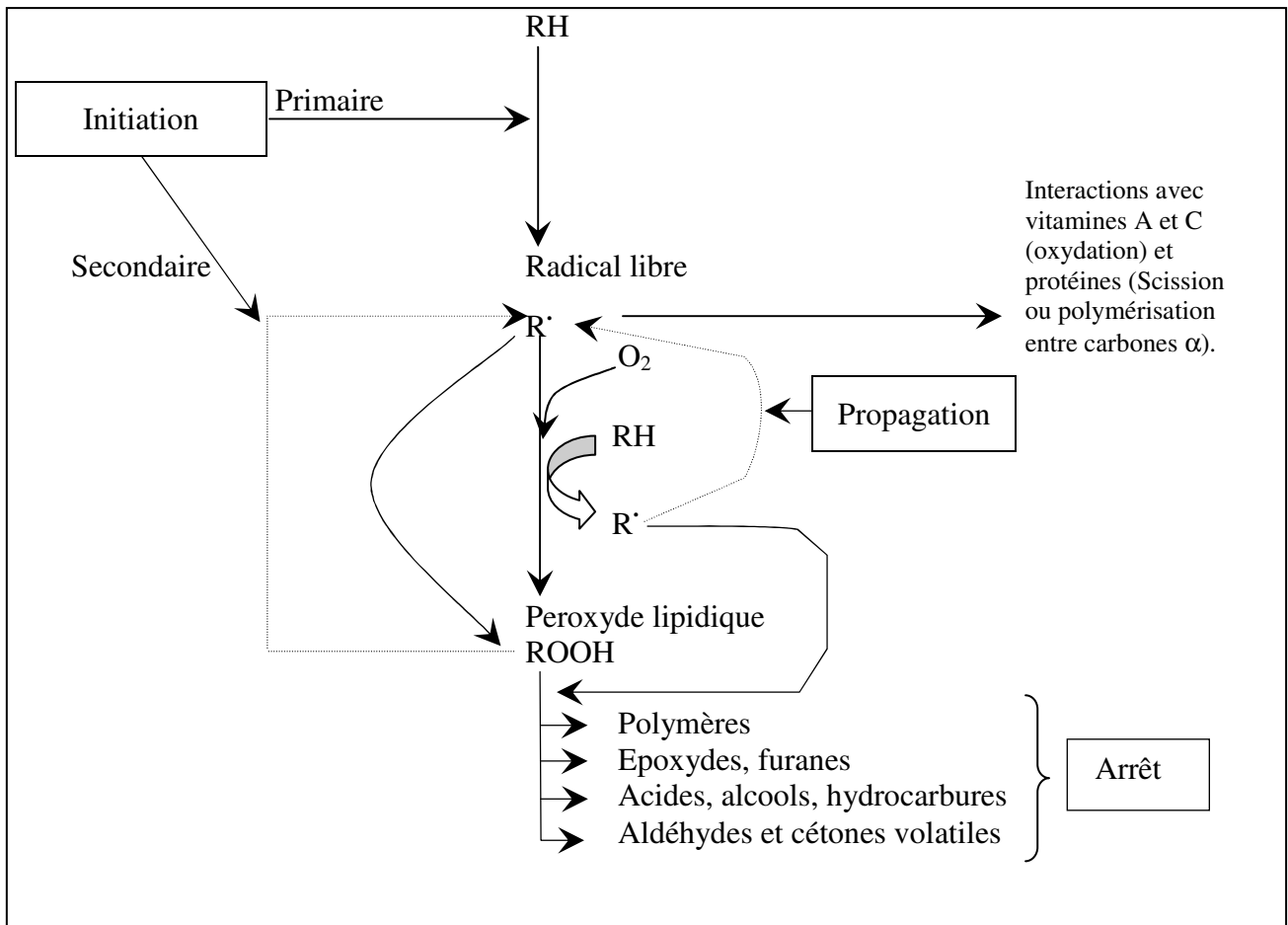
L'auto oxydation se manifeste après une période de latence dite « période d'induction », elle s'accélère ensuite brusquement par suite d'une action catalytique des produits formés (Pascal, 1979).

### I.4.1. Les étapes d'oxydation des lipides

Les réactions d'oxydation, comme le montre la **figure 7**, se déroulent selon les étapes suivantes :

- Les réactions d'initiation donnent lieu à la formation de radicaux libres à partir d'acides gras non saturés ou de peroxydes lipidiques (dits aussi hydro peroxydes) ;
- Les réactions de propagation se caractérisent par une certaine accumulation de peroxydes lipidiques, constituent l'étape d'oxydation par l'oxygène gazeux des lipides insaturés. Elles nécessitent l'intervention de radicaux libres mais en créant autant qu'elles en consomment ;

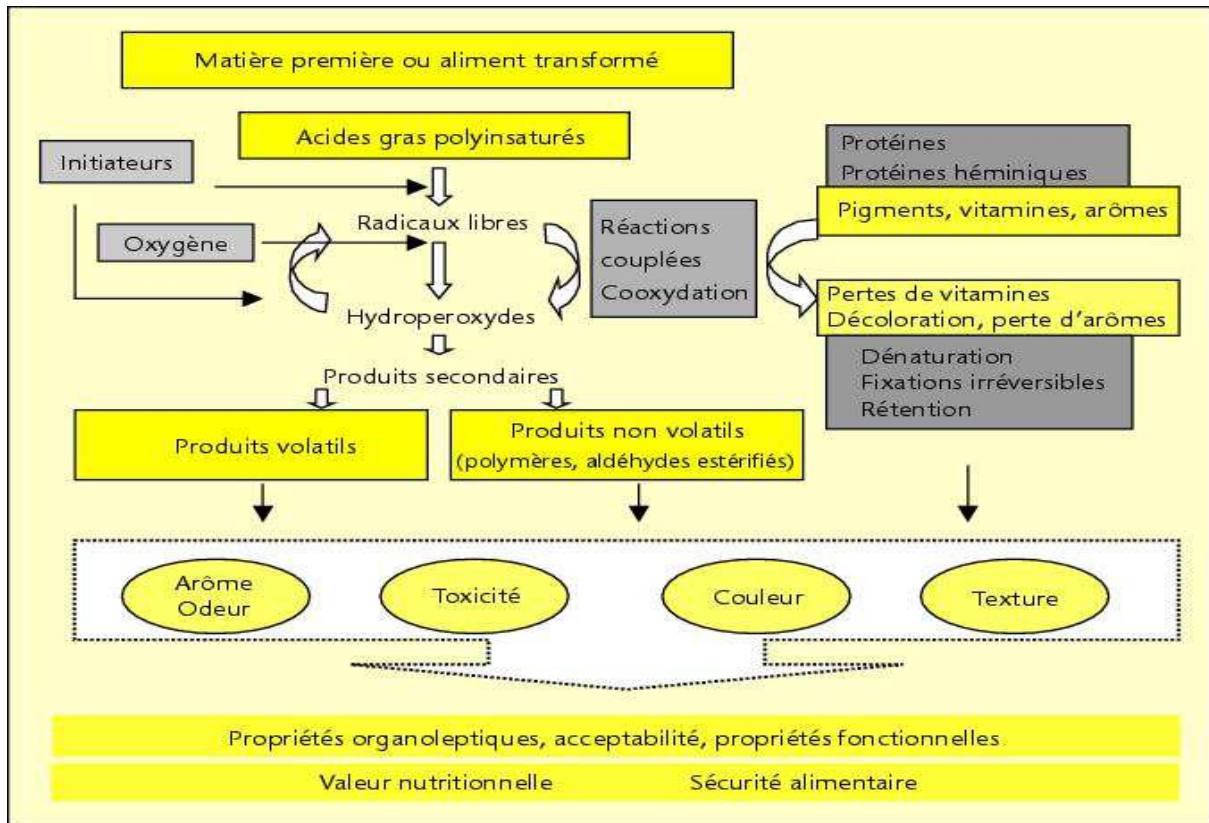
- Les réactions d'arrêt, par lesquelles des radicaux libres s'associent pour donner des composés non radicalaires, ces radicaux libres proviennent en grande partie de la décomposition des peroxydes lipidiques, substances très instables et réactives. Les composés formés sont les aldéhydes, les cétones, les acides, les alcools, les hydrocarbures, etc. (Cheftel J.C. et Cheftel H., 1984).



**Figure 7 :** Réactions d'oxydation des lipides (Cheftel J.C. et Cheftel H., 1984).

#### I.4.2. Les produits d'altération

L'oxydation des lipides a des conséquences sur les qualités des aliments qui sont résumés dans la **figure 8**.



**Figure 8 :** Mécanismes de l'oxydation des lipides et de ses conséquences sur les qualités des aliments (Genot et al., 2004).

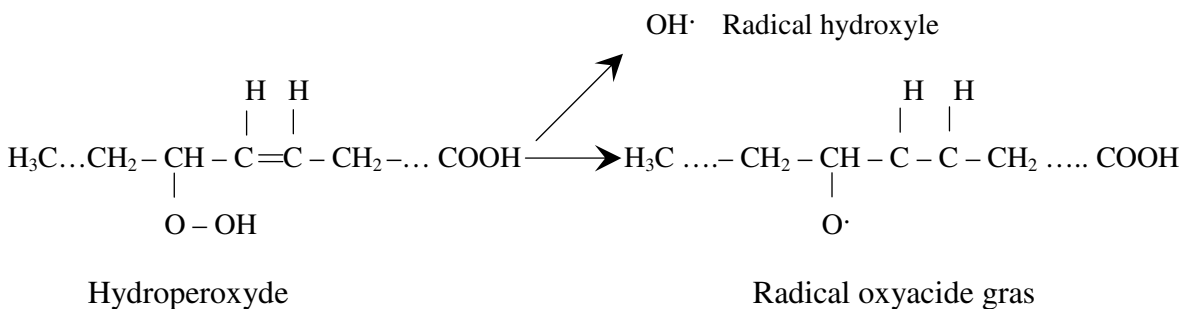
A températures élevées, lors des fritures plates (en surface) ou profondes (bain d'huile), les réactions d'oxydation vont s'accélérer et donner des réactions secondaires les plus variées, telles que l'isomérisation, la polymérisation, la cyclisation et l'hydrolyse.

#### I.4.2.1. Les produits primaires d'oxydation

Ce sont des radicaux peroxydes, des hydroperoxydes et des radicaux libres.

#### I.4.2.2. Les produits secondaires d'oxydation

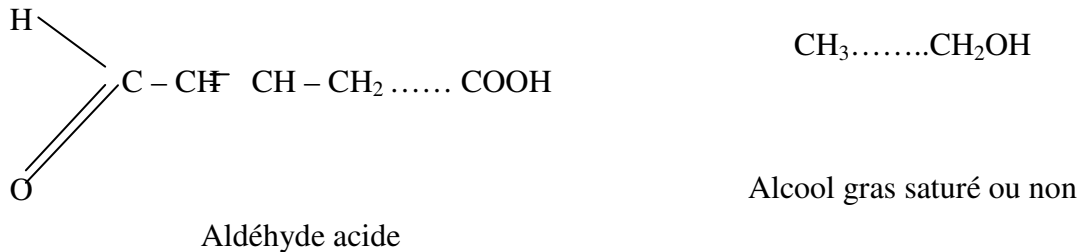
La température élevée favorise la décomposition de l'hydroperoxyde d'acides gras en radicaux libre :



Le radical libre oxyacide gras très instable, donne naissance à des produits volatils et des produits non volatils.

- **Les produits volatils**

Ces produits volatils à la température de friture ne resteront pas dans l'aliment frit et ne sont pas ingérés avec lui mais ils sont responsables de l'odeur de friture (Freinot et al., 1997).



**Figure 9 :** Les produits volatils (Naudet, 1977).

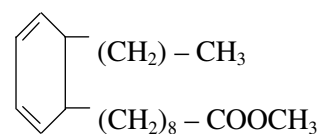
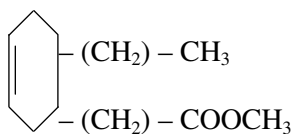
- **Les produits non volatils**

Les composés non volatils sont des composés qui restent dans le bain de friture et peuvent être donc par la suite absorbés par l'aliment frit avec toutes les conséquences que cela peut avoir sur le plan nutritionnel ; ces composés sont désignés comme espèces chimiques nouvelles (E.C.N).

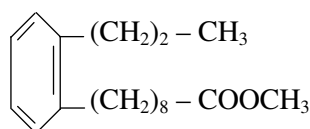
Deux types de fractions ont isolé : une fraction peu polaire (F I) et une autre très polaire (F II)

**a)- La F I est constituée de plusieurs sous fractions**

- Une sous fraction qui renferme tous les acides gras à structure normale ainsi que des acides altérés à caractère strictement apolaire, il s'agit d'acides cycliques et aromatiques, les structures les plus abondantes sont les suivantes :



**Acides cycliques**

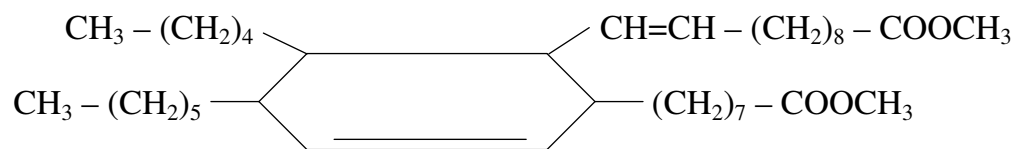


**Acides aromatiques**

**Figure 10 :** Structure des acides cycliques et aromatiques de la première sous fraction (Naudet, 1977).

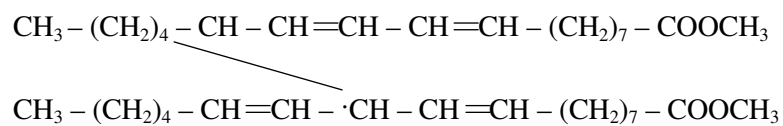
Le composé primaire est très probablement celui à structure cyclohexadénique disubstitué qui peut se transformer aussi bien en dérivé cyclohexénique disubstitué qu'en dérivé benzénique disubstitué, la présence d'acides à structure cyclopenténique a été également postulée ainsi que celle d'acides phénylés.

- Une sous fraction très faiblement polaire, renferme à la fois des dimères et des estolides :
  - ✓ Les dimères sont un mélange de deux groupes d'isomères dans lesquels les chaînes grasses sont liées uniquement par des ponts carbone-carbone, d'une part des dimères thermiques résultant de la combinaison selon Diels et Alder de deux molécules d'acides gras polyéniques conjugués (**figure 11**).



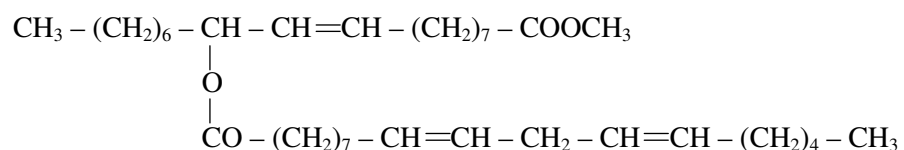
**Figure 11:** Structure d'un dimère thermique Diels Alder (Naudet, 1977).

D'autre part, des dimères non cycliques résultant de la duplication radicalaire de deux molécules d'acides insaturés (**figure 12**).



**Figure 12 :** Structure d'un dimère radicalaire.

- ✓ Les estolides résultant de l'estérification d'un acide hydroxyle et insaturés par un acide gras normal, ont la structure suivante :



**Figure 13 :** Structure d'un estolide (Naudet, 1977).



conditions de traitements (matières et dimensions du récipient, possibilités d'oxydation, nature des aliments éventuellement introduits, etc.) (Causeret, 1982).

Il est connu qu'après la digestion, les produits d'hydrolyse des lipides traversent la paroi intestinale, après certaines transformations au sein des entérocytes, gagnent la lymphe puis le sang qui les conduit aux organes d'utilisation ou de réserves. Si les espèces chimiques nouvelles (E.N.C) alimentaires se comportent comme les lipides normaux, elles vont se retrouver dans la lymphe puis dans le sang pour envahir l'ensemble de l'organisme où elles pourront provoquer des troubles si elles sont toxiques (Combe et al., 1978).

#### **I.4.4. Les défenses antioxydantes**

Il s'agit d'antioxydants, d'enzymes ou de systèmes enzymatiques :

##### **- Les antioxydants primaires ou anti radicalaires (type I)**

Leur action repose sur leur capacité à inactiver les radicaux libres. Ils inhibent la propagation des réactions radicalaires en fournissant des hydrogènes aux radicaux libres présents. Les radicaux A° sont stables et ne possèdent pas l'énergie suffisante pour arracher un hydrogène aux lipides, la propagation s'arrête alors. Les composés phénoliques naturels (tocophérols) ou de synthèse (butyl-hydroxy-toluène ou BHT, gallate de propyle) appartiennent à cette classe d'antioxydants. Les tocophérols sont les meilleurs antioxydants solubles dans les lipides connus, l' $\alpha$ -tocophérol naturel ou de synthèse étant l'antioxydant le plus utilisé. Par comparaison à ses isomères, il possède la plus grande aptitude à réagir avec les radicaux peroxydes car c'est un excellent donneur d'hydrogène. Les tocophérols inhibent en partie la décomposition des hydroperoxydes tout en la réorientant ; en leur présence, la nature des hydroperoxydes formés et les proportions des différents composés volatils issus de l'oxydation sont modifiées. L'activité anti-oxydante peut être amplifiée en utilisant un mélange d'isomères de l'  $\alpha$ -tocophérol.

##### **- Les antioxydants secondaires ou préventifs (type II)**

Préviennent la formation des radicaux libres et interviennent par différents mécanismes. Certains chélatent les ions métalliques réduisant l'effet pro-oxydant des ions, c'est le cas des acides phosphorique et citrique ou de protéines phosphorylées comme la caséine ou certains peptides ou hydrolysats qui en sont issus. D'autres sont des piègeurs d'oxygène, comme par exemple l'acide ascorbique qui, en outre, possède la propriété de régénérer les tocophérols avec lesquels il présente souvent un fort effet synergique. Des systèmes enzymatiques, des piègeurs d'oxygène singulet comme le  $\beta$ -carotène, les agents de décomposition des hydroperoxydes en espèces non radicalaires (acide thiodipropionique)

possèdent également une action anti oxydante. Il est à noter que de nombreuses molécules, certains composés phénoliques par exemple, possèdent à la fois des modes d'action de types I et II.

- **Les agents synergiques**

Ce sont des molécules qui améliorent l'action de certains antioxydants, ce qui se traduit souvent par un accroissement de la période de protection. Parmi eux se trouvent les acides lactiques, tartriques et ortho phosphoriques et leurs sels de sodium, potassium ou calcium. L'efficacité des antioxydants est ainsi souvent augmentée par l'utilisation d'un mélange d'antioxydants de types I et II, comme l'association tocophérols-acide ascorbique. L'association de ces deux antioxydants permet d'inhiber les phases d'initiation et de propagation de l'oxydation des lipides (Genot et al., 2004).



# *Chapitre II*

*Oléagineux et  
méthodes d'extraction  
des huiles végétales*

## **II.1.Définition**

Les oléagineux sont des plantes cultivées pour leurs graines ou leurs fruits riches en lipides, dont on extrait les huiles alimentaires ou industrielles (tournesol, arachide, lin, olivier, soja...), on distingue :

Les graines oléagineuses issues de plantes annuelles cultivées, soit pour la production de l'huile comme le colza, le tournesol, l'arachide, le soja, soit pour leurs fibres et dont l'huile est un produit accessoire comme le cotonnier et le lin.

Les fruits oléagineux comme le palmier à huile, l'olivier, noyer, noisetier...etc.

Certains oléagineux également riches en protéines sont appelés « oléo protéagineux » comme le soja (Mazoyer, 2002).

## **II.2.Etude de quelques huiles végétales**

Depuis 1973, la production mondiale des graines oléagineuses et consommation mondiale ont progressé régulièrement. La part de chacune de ces graines dans la production mondiale d'oléagineux reste assez stable au cours des années. En 2014, le soja occupe toujours la première place avec 59% des graines produites, le coton 9%, l'arachide 7%, le tournesol 7% et le colza 14%.

La croissance de la production d'huiles est nettement inférieure à celle des graines oléagineuses, cela est attribuable au soja, graine oléagineuse à faible rendement en huile, qui domine.

La croissance résulte à la fois de la poussée de la demande à des fins alimentaires et de l'accélération de la demande de l'industrie du biodiesel. Cette dernière résulte de l'amélioration des marges de production du biodiesel à base d'huiles végétales, de l'entrée en vigueur de réglementations exigeant d'augmenter les taux de mélange dans plusieurs pays (notamment dans l'union européenne et en Amérique du sud) et du regain de la demande d'importation de biodiesel (OCDE/FAO, 2014).

### **II.2.1.Huile d'amande**

L'amande (*Prunus amygdalus*) est originaire d'Asie où elle fut cultivée pendant des millénaires. Depuis le Moyen-âge, elle est présente sur tout le pourtour du bassin méditerranéen. Seule l'amande douce est comestible ; la variété amère contient un taux trop élevé d'acide cyanhydrique qui est toxique.

L'huile d'amande douce est peu colorée, fluide et d'un goût très doux. Elle ne contient qu'un faible taux d'acides gras saturés, ce qui lui confère de nombreuses propriétés, mais le reproche qu'on puisse lui faire, est son prix de revient élevé. Elle devrait être apportée le plus

souvent possible à l'enfant, ne serait ce que pour ses propriétés vermifuges. L'huile d'amande douce renferme des vitamines A, D à l'état de traces et E.

- ***Propriétés de l'huile d'amande douce***

L'huile d'amande douce est adoucissante, anti-anémique, anti lithiasique, anti-inflammatoire, anti-stérilité, expectorante, laxative, vermifuge, rééquilibrante du système nerveux ; mais elle peut être utilisée en cosmétique pour calmer les démangeaisons externe, crevasses et prurits (Clergeaud C. et Clergeaud L., 2003).

### **II.2.2.Huile d'arachide**

L'Arachide (*Arachis hypogaea L.*) est originaire d'Amérique du sud, cultivée aujourd'hui en Inde, en Chine, aux Etats Unis et en Afrique. Cet oléagineux fait partie de la famille des légumineuses au même titre que le soja, les lentilles et les haricots secs. Pressé à froid, l'arachide donne une huile très fruitée et de couleur brun pâle à jaune suivant la provenance (Clergeaud C. et Clergeaud L., 2003).

La particularité de l'huile d'arachide est d'avoir une composition très variable selon le type botanique principalement mais également selon la variété à l'intérieur d'un même type botanique et selon l'environnement pour une même variété (Karleskind, 1992).

- ***Propriétés de l'huile d'arachide***

L'huile d'arachide est un adoucissant du tube digestif et aide à la résorption des ulcères de l'estomac et de l'intestin. Sa teneur en vitamines A et E l'indique comme adjuvant au traitement de la stérilité. L'huile d'arachide possède un pouvoir hypocholestérolémiant mais moins important que celui des huiles de carthame, œillette et tournesol et elle est efficace contre les brûlures (Clergeaud C. et Clergeaud L., 2003).

### **II.2.3.Huile de maïs**

Le maïs (*Zea maïs*) est une graminée cultivée dans toutes les régions tempérées du monde. Les principaux producteurs sont les Etats-Unis, l'Europe, la Chine et l'Amérique du Sud.

L'huile est un « sous-produit » de l'industrie céréalière (maïserie, amidonnerie), les graines de maïs contiennent de 3 à 6,5 % d'huile (par rapport au grain entier sec), concentrée dans le germe dont elle représente 40 à 50% du poids. En fait cette teneur dépend du procédé de dégermage choisi : par voie sèche (de 15 à 25% d'huile) ou par voie humide (de 40 à 50%).

L'huile de maïs est essentiellement alimentaire, utilisée pour la friture et l'assaisonnement, elle est aussi employée en margarinerie, riche en acide linoléique, elle intéresse également la diététique (Karleskind, 1992).

- **Propriétés de l'huile de maïs**

L'huile de maïs est anti athéromateuse, anti-cholestérol, anti dermatoses et protectrice du système nerveux (Clergeaud C. et Clergeaud L., 2003).

#### **II.2.4.Huile de noisette**

La noisette (*Corylus avellana*), de la famille des Bétulinées (Karleskind, 1992), l'huile obtenue par pression à froid est assez fluide, d'une belle couleur jaune ambrée et délicieusement parfumée (Clergeaud C. et Clergeaud L., 2003).

La noisette est un fruit très riche en huile : de 50 à 65 %, voire 65 à 70%, après l'extraction par pression les tourteaux obtenus peuvent contenir jusqu'à 30% d'huile ; une extraction complémentaire par solvant est donc nécessaire (Karleskind, 1992).

- **Propriétés de l'huile de noisette**

L'huile de noisette est antianémique, anti lithiasique, vermifuge et utilisée en cas d'asthénie sexuelle (Clergeaud C. et Clergeaud L., 2003).

#### **II.2.5.Huile de noix**

Le noyer (*Juglans regia*) appartient à la famille des juglandacées (Karleskind, 1992), est importé d'Asie, il s'adapte à toutes les régions et à tous les climats.

Son fruit, la noix donne une huile de couleur jaune vert et agréablement parfumée.

- **Propriétés de l'huile de noix**

L'huile de noix est hypocholérémiant, anti athéromateuse, laxative et particulièrement efficace dans la lutte contre le ténia, anti lithiasique et protectrice du système nerveux (Clergeaud C. et Clergeaud L., 2003).

#### **II.2.6.Huile de noix de cajou**

La noix de cajou (*Anacardium occidentale*) appartient à la famille des Anacardiaceae, est importée d'Inde, d'Indonésie, de Thaïlande et du Brésil (Ucciani, 1995).

La noix de cajou donne une huile de couleur jaune foncée, riche et équilibrée en acides gras insaturés.

- **Propriétés de l'huile de l'huile de noix de cajou**

L'huile de noix de cajou trouve des applications en cosmétique grâce à sa richesse en acides gras insaturés oléique, linoléique et en vitamine E. L'huile de noix de cajou est utilisée dans les formulations pour des crèmes contre les rides et pour l'hydratation de la peau, les

acides gras insaturés d'une part, participent à la construction des couches supérieures de l'épiderme, par application externe directe, ils vont permettre une meilleure hydratation de la peau. D'autre part, la vitamine E va agir en tant qu'anti-radicaux libres qui sont responsables du vieillissement cellulaires.

### **II.2.7.Huile d'olive**

L'olivier (*Olea europea*), importée d'Asie centrale, est aujourd'hui répandu sur tout le pourtour du bassin méditerranéen, en Afrique du Sud et en Amérique centrale.

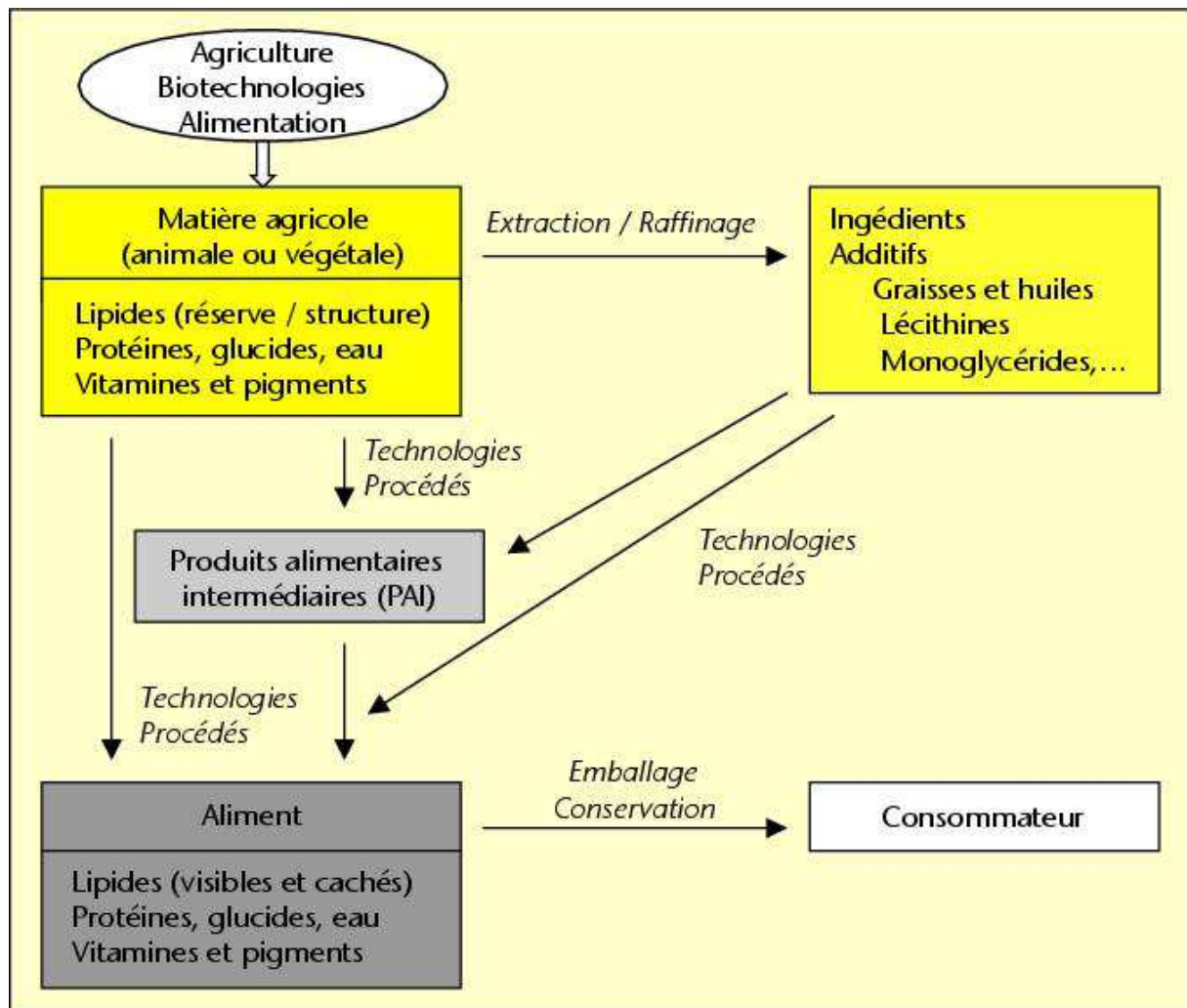
Les fruits récoltés, sont soumis à la presse, l'huile obtenue est limpide, de couleur jaune plus ou moins verte, d'une odeur et d'une saveur agréablement fruitée et c'est une des rares huiles que l'on trouve vierge dans le commerce.

- **Propriétés de l'huile d'olive**

L'huile d'olive est adoucissante, anti-athéromateuse, augmente et facilite l'évacuation biliaire, laxative et efficace contre le psoriasis (Clergeaud C. et Clergeaud L., 2003).

### **II.3.Obtention des huiles végétales**

L'obtention des huiles végétales comme tous produits alimentaires fait suite à des étapes successives de transformation. Il apparait d'après la **figure 16** que la qualité d'un produit dépend de la méthode et des procédés mis en œuvre.



**Figure 16 :** Représentation simplifiée des étapes de transformation des matières premières agricoles en aliments (Genot, 2004).

La trituration est l'opération consistant à extraire l'huile des graines et fruits oléagineux (Pagès-Xatart-Parès, 2008). Le traitement des graines riches en huile comprendra les phases suivantes :

- Nettoyage, décorticage, broyage, laminage, cuisson et extraction.

Celui des graines pauvres en huile comme le soja, sera constituée des étapes suivantes :

- Nettoyage, séchage, maturation, décorticage, aplatissage, éventuellement pelletisation et extraction (Karleskind, 1992).

Ces dernières ne s'appliquent pas à l'olive et au palm étant donné qu'ils sont caractérisés par la présence d'un noyau très dur, d'une part, et d'une forte teneur en eau, d'autre part. De plus, ces fruits ne pouvant être transportés sans risque de forte altération, il

est donc nécessaire de les traiter sur place et de préférence tout de suite après la cueillette (Trémolières et al., 1980).

Dans les graines oléagineuses par contre, l'huile est mieux protégée à l'intérieur des cellules aux parois rigides ; elles sont en outre entourées d'une coque et son humidité est beaucoup plus faible (de l'ordre de 10 %). Le stockage des oléagineuses de longue durée est possible (d'une campagne sur l'autre) et les traitements d'obtention des huiles peuvent se faire sur des sites industriels très éloignés du lieu de production (Pagès-Xatart-Parès, 2008).

## **II.4.Extraction par pression**

L'extraction par pression s'effectue par une pression relativement élevée de 500 bars dans des presses (Alais et Linden, 1997). L'huile s'écoule et le tourteau obtenu est appelé « expeller », qui est constitué de fibres, de protéines, d'amidon mais aussi d'huile qui sera extraite par un solvant volatil (généralement l'hexane) qui permet de récupérer l'huile et d'obtenir un tourteau presque définitivement déshuilé et exempt de solvant utilisé (Legoff, 2003).

### **II.4.1.Principaux types de presses**

Les presses utilisées pour l'extraction de l'huile sont représentées par deux types de presses, l'oléagineuse prise comme exemple est l'olive :

#### **II.4.1.1.Presses discontinues**

Traditionnellement, et jusqu'à l'apparition des méthodes modernes d'extraction, la méthode d'extraction par pression était l'unique procédé d'obtention d'huile d'olive.

Avec cette méthode, l'olive, stockée et lavée, est broyée dans un moulin en pierre. La pâte solide qui en résulte est étendue en fines couches sur des disques de matière filtrante (toile ou, plus récemment, fibre plastique) appelés scourtins (**figure 17**).



**Figure 17 :** Presse traditionnelle dans laquelle sont disposés des scourtins.

On entasse les scourtins les uns sur les autres dans un wagonnet, et ils sont guidés par une aiguille centrale. L'ensemble formé par le wagonnet, l'aiguille et les scourtins entassés enduits de pâte porte le nom de charge. On soumet cette charge au pressage à l'aide d'une presse hydraulique. La pression subie est générée par un groupe de pompes hydrauliques situées dans la boîte à pompes.

Cette opération est discontinue et se réalise en 3 étapes :

- Formation de la charge
- Pressage
- Nettoyage des scourtins.

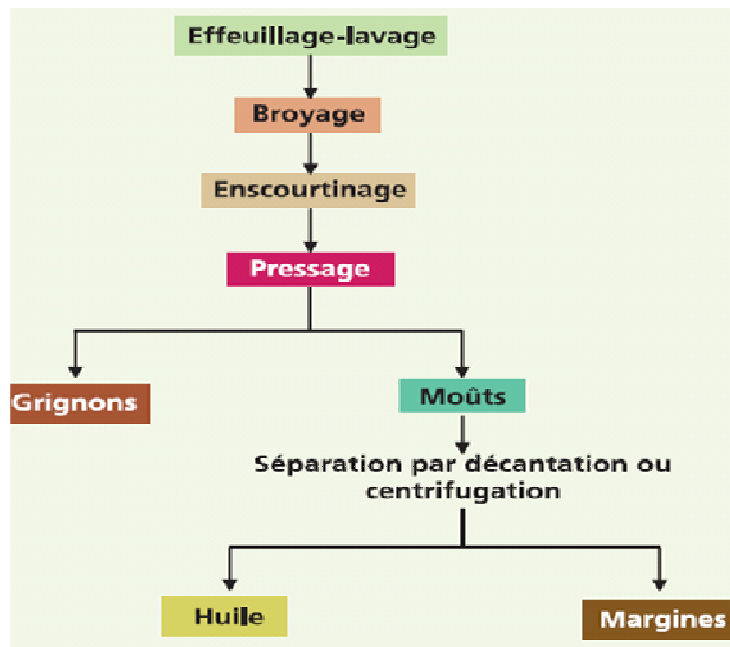
Une fois la charge formée, on commence à appliquer la pression et on obtient un liquide qui coule sur le wagonnet. Au début, le liquide obtenu est un moût riche en huile ; avec l'augmentation de la pression d'extraction, sa qualité diminue. Le pressage terminé, on transpose la phase liquide dans des réservoirs (puits ou citernes) ; on laisse alors la décantation naturelle se produire (séparation de la phase aqueuse et de la phase huileuse), et on obtient de l'huile d'olive vierge et de la margine (environ 40-60 l. de margine pour 100 Kg d'olives). Afin d'accélérer et d'améliorer l'efficacité de la décantation, on peut utiliser une centrifugeuse verticale qui séparera l'huile et la margine.



L'étape de pressage terminée, le résidu solide ôté, présente un taux d'humidité d'environ 26-30% et une teneur en huile d'approximativement 8%, on procède au nettoyage des scourtins, qui doit s'effectuer avec une attention toute particulière afin de garantir l'élimination totale des particules qui auraient pu rester dans le tissu et qui, étant donné les conditions d'humidité et de température, commencent à développer de rapides processus hydrolytiques et oxydants pouvant transmettre à l'huile un mauvais goût et une acidité élevée.

Le résidu solide est le grignon, un sous-produit qui, préalablement séché, est utilisé en présence de solvants organiques pour l'extraction de l'huile de grignons (Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000).

Le système discontinu d'extraction est représenté par la **figure 18**.



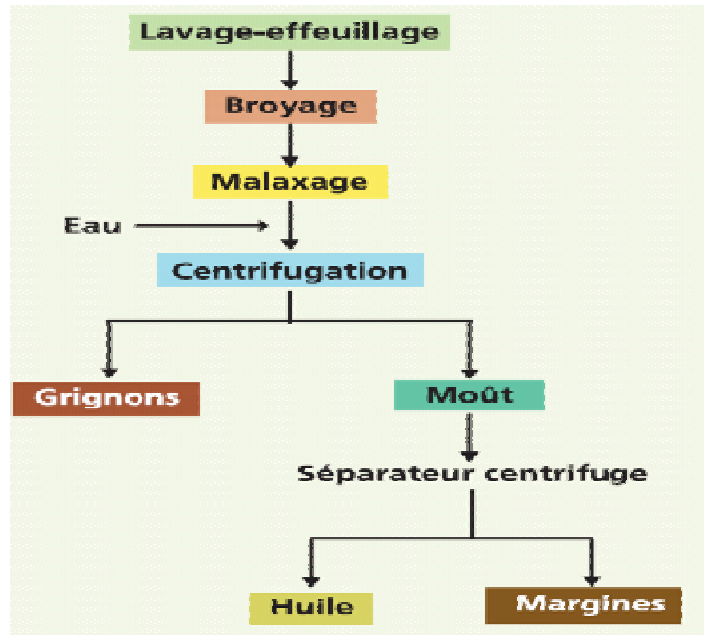
**Figure 18** : Système discontinu d'extraction par presse (Chimi, 2006).

#### II.4.1.2.Presses continues

Les presses continues sont conçues pour traiter des débits importants, pouvant atteindre des dizaines voire des centaines de tonnes à l'heure. La pression croît de l'entrée vers la sortie, une ou deux vis sans fin coniques pressent le produit contre une cage en tôle perforée ou constituée de barreaux métalliques (Mafart et Béliard, 2004 ; Bimbenet et al., 2006)

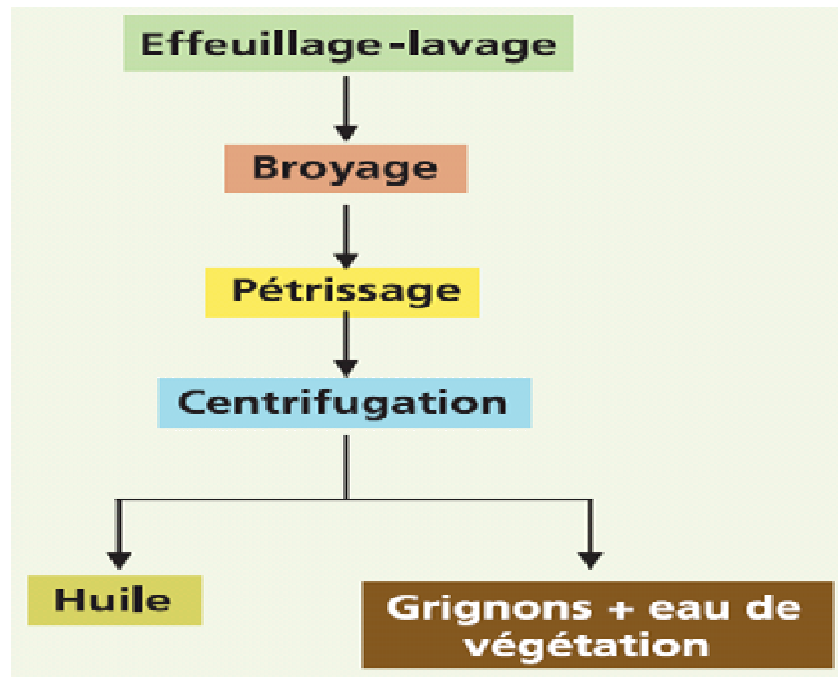
Le système d'extraction continu peut être réalisé en deux ou trois phases.

- La **figure 19** illustre le système à trois phases.



**Figure19** : Système d'extraction continu avec centrifugation à trois phases (Chimi, 2006).

- L'extraction continue à deux phases comme est représenté par la **figure 20**.



**Figure 20** : Système d'extraction continu avec centrifugation à deux phases (Chimi, 2006).

#### II.4.2. Les facteurs influençant la vitesse et le rendement d'extraction

### **II.4.2.1.Préparation de la matière première**

Toute extraction par pression est précédée d'une ou de plusieurs opérations préparatoires mécaniques ou thermiques : broyage et malaxage des oléagineux. Ces opérations visent à diviser la matière à traiter et à faciliter l'expression de la phase liquide par altération des tissus et des parois cellulaires. L'extraction commence dès que ces étapes préparatoires mettent en jeu du travail mécanique et des pressions déjà relativement élevées, si bien qu'il conviendrait de parler de chaînes d'extraction plutôt que d'une opération unitaire impliquant uniquement la presse.

Les deux facteurs importants résultant de la phase préparatoire sont :

- La taille des éléments divisés ;
- Le degré d'altération des tissus.

### **II.4.2.2.Pression et temps**

Le rendement d'extraction est fonction de la pression et du temps. Le rendement maximum est inaccessible dans des conditions économiques raisonnables et que la pression et la durée de l'opération doivent être optimisées selon des critères financiers.

### **II.4.2.3.Epaisseur de la couche de la matière première**

Il a été montré que la durée d'extraction est proportionnelle à l'épaisseur de la couche (Mafart et Béliard, 2004)

## **II.5.Extraction par solvants**

Un solvant est une substance généralement liquide qui a le pouvoir de dissoudre une autre substance. Le pouvoir solvant d'un solvant correspond à son pouvoir à dissoudre des solutés pour former des solutions. Il permet la dispersion moléculaire des substances non hydrosolubles sans altérer chimiquement ou modifier la substance dissoute. Les solvants ont des propriétés spécifiques et la plupart sont liquides et volatils à température ambiante, c'est la raison pour laquelle « extraction par solvant volatil » est souvent employée.

L'extraction par solvant est un procédé de transfert de masse dans lequel la matière provenant d'une matrice initiale (biomasse de départ) est transportée dans une autre phase (solvant) dans le but de séparer une ou plusieurs composants d'un mélange complexe.

### **II.5.1.Etapes de l'extraction par solvant**

Le procédé d'extraction par solvant est une séquence plus ou moins complexe de plusieurs étapes qui sont résumées comme suit :

#### **a). Préparation de la biomasse**

Cette étape est souvent d'importance cruciale pour l'obtention d'un rendement optimal ; elle consiste à modifier la structure de la matière initiale afin d'obtenir une libération maximale des substances actives à extraire. Pour cela, la biomasse fraîche peut subir toutes sortes de transformations dont, par exemple : nettoyage, séchage, broyage, cuisson, modification par un agent chimique, hydrolyse ou pressage.

#### **b). Choix du solvant d'extraction**

Dans un procédé d'extraction par solvant, il est facile de concevoir que le choix d'un solvant d'extraction constitue une étape importante. Celui-ci doit répondre à diverses conditions : avoir une forte capacité d'extraction, une grande sélectivité pour le soluté choisi (substances à extraire), des caractéristiques physico-chimiques assurant une récupération à la fois facile du soluté et du solvant, une volatilité importante, une solubilité négligeable dans le raffinat, une bonne stabilité chimique, une faible toxicité, une absence de résidus non volatils, etc....

Le choix d'un solvant d'extraction est conditionné d'abord par la solubilité du soluté dans ce solvant. Le solvant assure la sélectivité nécessaire pour la séparation du soluté du mélange initiale, comme règle général. Un soluté non polaire sera soluble dans un solvant non polaire (exemple : les huiles végétales sont solubles dans l'hexane) et un soluté polaire sera soluble dans un solvant polaire (exemple : les polyphénols sont solubles dans le méthanol), donc la connaissance de la polarité du solvant d'extraction et celle du soluté à extraire est primordiale dans la sélection d'un solvant d'extraction.

#### **c). Extraction de la biomasse**

L'extraction (solide – liquide, ou liquide – liquide) de substances actives est réalisée dans un réacteur fermé, avec agitation. L'extraction peut se faire à température variable jusqu'au point d'ébullition du solvant dans un système à pression atmosphérique (ambiante) ou, au-delà, dans un système sous pression ; l'agitation peut être de type conventionnel ou de préférence avec un agitateur – pulvérisateur. Les facteurs critiques de l'extraction sont la température, le ratio solide – solvant et le temps d'extraction.

#### **d). Filtration du mélange solide – liquide**

Dans le système solide – liquide, l'étape qui suit l'extraction est la filtration du mélange composé des résidus insolubles de biomasse et du solvant. Le but de la filtration est de séparer les phases d'un mélange solide – liquide par passage à travers un milieu filtrant.

Il existe trois types principaux de filtration :

- 1- la filtration par gravité : le mélange est soumis uniquement à la pression atmosphérique. Le liquide passe à travers le support filtrant tandis que le solide est récupéré sur ce même support ;
- 2- la filtration par surpression : la suspension arrive sous pression dans le filtre ;
- 3- la filtration sous pression réduite : le mélange est soumis d'un côté du filtre à la pression atmosphérique et, de l'autre côté, où sort le filtrat, à une dépression réalisée grâce à une pompe à vide.

Le choix des supports filtrants est vaste, il dépend de plusieurs facteurs, tels le type d'équipement, le débit et la concentration de la suspension, les caractéristiques physiques et chimiques des liquides et des solides. Il existe trois types de milieu filtrants :

- 1- les tissus filtrants : les textiles naturels (coton, jute), les toiles métalliques (fer, inox, laiton), les tissus en matière plastique (nylon, PVC, polyester, téflon) ;
- 2- les milieux filtrants poudreux : le sable, le charbon et la terre diatomée ;
- 3- les matières poreuses : la porcelaine, le verre, le charbon, la silice et les métaux.

Lors d'une extraction liquide – liquide, les deux solvants utilisés sont peu ou pas miscibles entre eux, ainsi, les deux phases sont séparées par décantation avant d'être évaporées.

#### **e). Evaporation du solvant**

Cette étape permet de récupérer (pour une autre extraction) le solvant et de concentrer dans l'extrait les substances actives recherchées. Elle peut être réalisée en continu ou en discontinu :

- 1- le procédé en discontinu est employé pour de faibles productions ou pour des productions différentes et nécessite un investissement moindre car il est simple à mettre en œuvre et il est d'usage fréquent dans le domaine pharmaceutique ;
- 2- le procédé en continu demande un coût d'investissement beaucoup plus important que le discontinu, par contre le coût de fonctionnement est plus faible si les productions sont importantes.

L'évaporateur peut fonctionner à la pression atmosphérique ou sous un vide partiel afin de réduire la température d'ébullition. La chaleur nécessaire à l'évaporation du solvant est habituellement fournie par un système à la vapeur d'eau ou par un système au glycol réduisant ainsi les risques avec les solvants inflammables.

Cette étape est probablement, avec le séchage du solide résiduel, l'étape la plus énergivore du procédé, un extrait primaire concentré en substances actives contenant habituellement moins de 1 % de solvant résiduel est recueilli.

### **f). Purification de l'extrait**

Elle consiste à purifier l'extrait primaire afin d'avoir un extrait raffiné prêt pour une application commerciale.

La purification peut se faire par simple élimination de solvants résiduels ou par une séparation complexe des divers composants de l'extrait primaire :

- 1- la désolvatation simple de l'extrait primaire pour avoir un extrait raffiné est habituellement réalisée dans un réacteur sous vide intermédiaire (~1 mm Hg) afin de réduire la teneur en solvants dans l'extrait à des valeurs inférieures aux normes en vigueur dans chaque secteur.
- 2- Le raffinage plus poussé des extraits primaires peut se réaliser par une multitude de techniques, allant d'une simple extraction secondaire à une séparation des composés par chromatographie liquide à haute performance. Parmi les techniques adoptées, en ordre croissant de complexité, on trouve le lavage avec agent chimique, l'extraction par un solvant de polarité différente, la précipitation sélective, l'extraction à contre-courant, la séparation par réaction chimique, la cristallisation, la séparation sur membrane, la distillation fractionnée ou moléculaire, l'extraction par fluide supercritique, la biotransformation, la séparation sur solide, et la chromatographie.

### **g). Séchage du solide résiduel**

Dans le cas d'une extraction solide – liquide, le solide résiduel insoluble, récupéré après filtration du mélange d'extraction, contient une teneur importante en solvant résiduel et doit être traité avant, de servir pour une valorisation subséquente (exemple : nutrition animale) ; ou tout simplement de le mettre dans un site d'enfouissement.

Le séchage consiste à chauffer un produit afin de faire évaporer le solvant qu'il contient. Il y'a une grande diversité dans les modes de séchage qui sont classés par ordre de coût croissant comme suit :

- 1- Le séchage conductif : le produit est mis en contact avec des surfaces chaudes.
- 2- Le séchage convectif : un courant gazeux chaud est appliqué sur le produit à sécher ; il fournit ainsi la chaleur nécessaire à l'évaporation du liquide et entraîne la vapeur formée.
- 3- Le séchage par rayons infrarouges : un rayonnement infrarouge est appliqué sur le produit.
- 4- Le séchage par micro-ondes : un rayonnement micro-onde est appliqué sur le produit.

Le choix du mode de séchage dépend des caractéristiques du produit (thermosensibilité, texture), de la qualité du produit à sécher, des critères de qualité et de rentabilité (Savard et Paré, 2005).

## **II.5.2.Facteurs influençant les performances de l'extraction**

Les facteurs qui interviennent et agissent plus ou moins directement sur la vitesse d'extraction des huiles par solvants sont :

- La nature du solvant
- La température d'extraction
- La taille des particules.

### **II.5.3.Principaux types d'extracteurs**

Il existe plusieurs types d'extracteurs classés en deux groupes :

- Appareils à percolation : la phase solide se présente sous forme d'un lit compact traversé par le solvant.
- Appareils à immersion : la phase solide ne se trouve plus sous forme d'un lit compact, mais dispersée en suspension dans la phase liquide (Mafart et Béliard, 2004).

### **II.5.4.Les solvants pétroliers**

#### **II.5.4.1.Description et utilisation**

La plupart des solvants pétroliers commercialisés sont des mélanges obtenus par séparations physiques du pétrole brut (craquage, distillation et fractionnement) et caractérisés par une plage de température de distillation. Cependant, deux produits de mêmes caractéristiques peuvent avoir des compositions différentes selon la provenance du pétrole brut utilisé et les étapes de raffinage qui peuvent varier selon les fournisseurs.

Très largement utilisés, on retrouve les solvants pétroliers comme solvants de peintures, d'adhésifs, de vernis, de laques, etc., comme intermédiaires de synthèse et également comme agents de dégraissage à froid ou à chaud en machine, solubilisent bien les corps gras et les huiles.

Les substances appartenant à cette famille sont composées exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Celles utilisées comme solvants sont :

des paraffines (ou alcanes) qui sont des chaînes linéaires saturées telles que l'hexane ( $C_6H_{14}$ ) ou l'heptane ( $C_7H_{16}$ ) ;

des oléfines (ou alcènes) beaucoup moins utilisées qui sont des hydrocarbures insaturés (possédant au moins une double liaison) ;

des composés cycliques (ou cycloalcanes) dont la chaîne est refermée sur elle-même, le plus utilisé en tant que solvant est le cyclohexane ( $C_6H_{12}$ ) ;

des mélanges complexes (les plus utilisés industriellement) dont font partie les kérosènes (ou pétroles lampants), les essences spéciales de pétrole, les White spirit ou les naphtas, ces mélanges sont souvent additionnés de divers additifs afin de réduire leur plage de

température d'ébullition et peuvent contenir quelques composés aromatiques en faible proportion de type xylène ou de toluène.

#### II.5.4.1.1. L'hexane

L'hexane commercial (figure 21) provient de la distillation du pétrole ou du gaz naturel. Il correspond à un mélange d'hydrocarbures saturés en C<sub>6</sub> dont le n-hexane qui est présent à des concentrations variables (jusqu'à 50%).

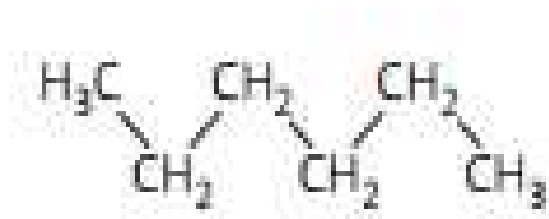


Figure 21 : Structure de l'hexane (Bonnard et al., 2005).

✓ **Propriétés physiques :** L'hexane est un liquide incolore, très volatil, ayant une odeur d'hydrocarbures semblable à celle des carburants. Il est pratiquement insoluble dans l'eau ; il est miscible à de nombreux solvants organiques. En outre, c'est un bon solvant des graisses, cires, résines...

Les principales caractéristiques physiques du n-hexane sont présentées sur le **tableau 2**.

**Tableau 2 :** les caractéristiques physiques du n-hexane.

Masse molaire	86,17
Point de fusion	- 94,3°C
Point d'ébullition	68,7°C
Densité (D <sub>4</sub> <sup>20</sup> )	0,6603
Densité de vapeur (air = 1)	2,97
Tensions de vapeur	16 kPa à 20°C 25 kPa à 30°C 53 kPa à 50°C
Point d'éclair	-22°C à -26°C
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume)	Limite inférieure : 1,1% Limite supérieure : 7,5%
Température d'auto-inflammation	225°C

(Bonnard et al., 2005).

✓ **Propriétés chimiques :** dans des conditions normales d'emploi, l'hexane est un produit stable, peut réagir vivement avec les agents fortement oxydants et ne corrode pas les métaux usuels (Bonnard et al., 2005).



## **II.5.4.2.Dangers et risques**

### **a). Toxicité**

D'une manière générale, tous les solvants pétroliers sont des déprimeurs du système nerveux central, leur inhalation répétée ou prolongée conduit à des manifestations telles que, maux de tête, vertiges, sensation d'ébriété.... Leur contact prolongé avec la peau aura une action dégraissante et desséchante se traduisant par des irritations ou des dermatoses.

Parmi les alcanes, l'hexane peut entraîner, lors d'une exposition prolongée, une atteinte des nerfs périphériques conduisant à une paralysie des membres inférieurs. le pentane, l'heptane ou le cyclohexane ont une toxicité moindre.

Les cycloalcanes ont une toxicité aiguë basse et grâce à leur complète élimination par l'organisme, ils présentent un faible danger d'intoxication chronique. Il est à noter qu'il n'existe que peu de données toxicologiques concernant les mélanges d'hydrocarbures pétroliers.

### **b). Risque d'incendie et explosion**

L'incendie et l'explosion sont des risques majeurs lors de l'utilisation des solvants pétroliers. En effet, ils sont tous inflammables et leurs vapeurs peuvent former avec l'air des mélanges explosifs.

### **c). Réactivité**

Dans des conditions normales de température et de pression, les solvants pétroliers sont des produits stables. Ils peuvent cependant réagir violemment avec des agents oxydants forts. Ils ne corrodent pas les métaux usuels et sont donc stockés dans des conteneurs métalliques.

### **d). Risques pour l'environnement**

Les solvants pétroliers sont tous des composés organiques volatils (COV). Leur émission dans l'atmosphère contribue à la production d'ozone dans la troposphère (couche atmosphérique la plus proche du sol) par réaction photochimique, augmentant ainsi les risques pour les personnes asthmatiques ou souffrant d'insuffisance respiratoire.

En cas de rejet dans un milieu aquatique, les solvants pétroliers surnageront à la surface. Il peut être envisagé de stopper leur progression par barrages flottants et éventuellement de récupérer cette pollution au moyen d'adsorbants par exemple. Leur biodégradabilité est faible et variable selon leur nature.

### **e). Reconnaître le risque**

Les dangers des solvants pétroliers seront identifiés par leur étiquetage. Dans de nombreux cas, les indications portées par l'étiquette ne sont pas suffisantes, il est important donc de connaître plus précisément la composition du mélange.

### II.5.4.3.Prévention des risques

#### a). Substitution

La substitution des solvants pétroliers les plus dangereux doit être étudiée (Boust, 2004). Les critères de sélection des nouveaux solvants alternatifs aux pétroliers sont résumés dans le **tableau 3**.

**Tableau 3** : Critères de sélection des nouveaux solvants.

<b>Pouvoir solvant</b>	-Paramètre de solubilité -Indice de Kauri-butanol	Technique
<b>Biodégradabilité/ Ecotoxicité/ Toxicité</b>	-Taux de biodégradation -Dose létale ou concentration efficace -Contact cutané, inhalation	Environnemental/sanitaire
<b>Volatilité</b>	-Pression de vapeur -Température d'ébullition -Indice d'évaporation	Technique/environnemental
<b>Inflammabilité</b>	-Point éclair	Technique/sécurité
<b>Matières premières</b>	-Origine -Disponibilité -Coût	Economique/environnemental
<b>Transformation chimique</b>	-Indicateurs de chimie verte - Coût	Economique/environnemental

(De Caro et Roux, 2008).

#### b). Protection collective

Il faut s'efforcer de minimiser l'emploi des solvants pétroliers. On veillera, par exemple, à ne stocker que les quantités nécessaires à l'utilisation.

Le stockage est généralement effectué dans des récipients métalliques fermés (fûts ou conteneurs) qui sont entreposés dans des locaux spécifiques munis de ventilation générale, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur. Pour des grandes quantités, on peut stocker en vrac dans des bacs qui posséderont un toit ou un écran flottant pour éviter toute émission à l'atmosphère.

Toutes les installations électriques, y compris l'éclairage des locaux où peuvent être présentes des vapeurs de solvants pétroliers, doivent être adaptées à la zone de risque.

### c). Protection individuelle

Elle consiste à éviter l'inhalation des vapeurs et éviter le contact cutané.

### d). Protection de l'environnement

Les rejets atmosphériques de vapeurs de solvants pétroliers doivent être limités et ils sont réglementés par une directive européenne dite « COV » (1999/13/CE) qui impose des valeurs d'émission atmosphériques très faibles.

Les solvants pétroliers usés ne doivent pas être rejetés dans le milieu naturel. Ce sont souvent des produits qui ne se dégradent pas facilement et qui peuvent être recyclés par distillation en vue de leur réutilisation.

Trop souillés, ils devront être détruits par incinération dans des centres de traitements spécialisés (Boust, 2004).

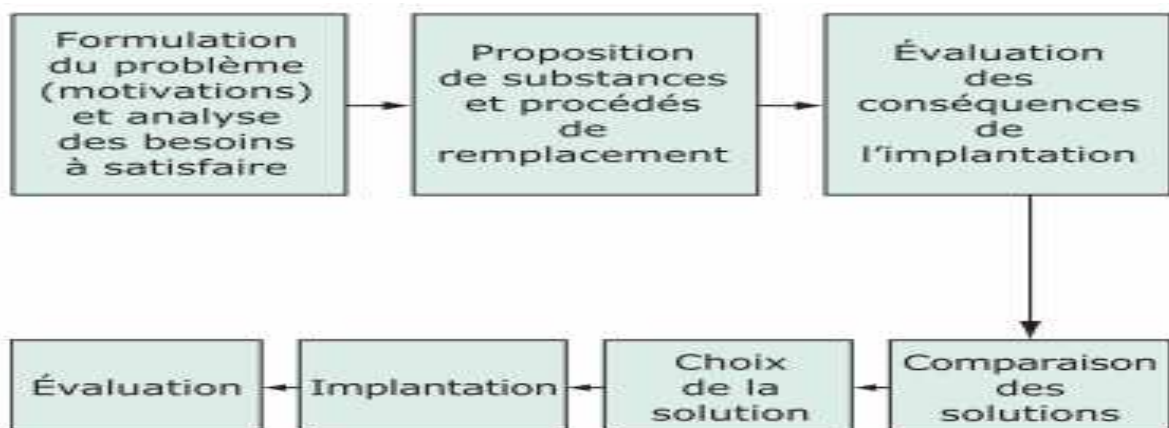
### II.5.5. Les agro-solvants

Trois réglementations ont aujourd'hui un impact direct sur la diminution de la consommation de solvants pétroliers :

la directive 1999/13/CE qui vise la diminution des émissions de composés organiques volatils (COV) provenant d'applications industrielles des solvants.

Les directives sur les substances dangereuses (67/548/EEC) et sur les produits dangereux (1999/45/EC) révisées en 2002, concernent essentiellement les solvants chlorés (par exemple : le trichloroéthylène) et aromatiques.

L'utilisation de molécules issues de l'agriculture présente une alternative intéressante directement liée à la fois aux productions agricoles et aux contraintes concernant le respect de l'environnement. La démarche de substitution se fait selon la **figure 22**.



**Figure 22** : Principales étapes de la démarche de substitution (De Caro et Roux, 2008).

#### II.5.5.1. Typologie des agro-solvants

Les agro-solvants se situent dans la catégorie des solvants de substitution aux solvants pétroliers. Trois classes d'agro-solvants présentent des caractéristiques techniques leur permettant de se substituer aux solvants pétroliers :

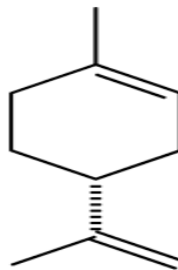
Les esters d'huiles végétales, possèdent un haut pouvoir solvant, une faible viscosité, un point d'ébullition et un point éclair élevés. Ils sont non inflammables, biodégradables et non toxiques. De plus ils n'émettent pas de COV, les acides gras utilisés en vue de l'estérification avec un alcool et donnant principalement des esters méthyliques ou éthyliques, proviennent majoritairement d'huiles de colza, de tournesol et de soja.

Les esters d'acides organiques fermentaires, ce sont des composés oxygénés et polaires, avec un haut point d'ébullition, sont biodégradables. Ces esters sont obtenus par estérification d'un alcool avec des acides organiques biosynthétisés tels que les acides acétique, citrique, lactique, succinique. Ils sont obtenus à partir de la chimie des sucres.

L'éthanol et les terpènes, ont un haut pouvoir solvant. L'éthanol est obtenu principalement par fermentation de matières riches en sucre comme la betterave et les céréales. Tandis que les terpènes sont des hydrocarbures insaturés extraits du pin ( $\alpha$  et  $\beta$  pinène) ou des agrumes (d-limonène). Les alcools terpéniques ne sont pas considérés comme étant des COV.

#### II.5.5.1.1. Le limonène

Le d-limonène (**figure 23**) est un hydrocarbure liquide appartenant à la famille des terpènes. Il est produit naturellement par divers végétaux, notamment les agrumes et représente le constituant principal des huiles extraites des pelures de ces fruits (Bégin et Gérin, 2000).



**Figure 23** : structure de d-limonène (Bégin et Gérin, 2000).

- ✓ **Propriétés physiques** : c'est un liquide incolore d'odeur citronnée relativement agréable, pratiquement insoluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol et l'éther.
- ✓ **Propriétés chimiques** : dans les conditions normales d'emploi, le d-limonène est un produit stable. Il peut cependant s'oxyder lentement en présence d'air et se polymériser. Il

peut réagir vivement avec les agents oxydants forts et les métaux sont insensibles à son action (Bonnard et al., 2004).

Les caractéristiques physico-chimiques du d-limonène et de quelques agro solvants sont représentées dans le **tableau 4**.

**Tableau 4 :** Caractéristiques physico-chimiques de quelques agro-solvants.

propriété	Ester méthylique de soja	Ester méthylique de colza	Lactate d'éthyle	Acétate d'isoamyle	d-limonène	Bioéthanol
Densité à 20°C	0,874	0,87 à 0,89	1,034	0,874	0,83 à 0,86	0,789
Température d'ébullition (°C)	> 300	> 300	154	142	170 à 182	78
Tension de vapeur à 20°C (kPa)	< 0,01	< 0,01	0,22	0,53	0,13	5,98
Indice d'évaporation	0,0098	paramètre non déterminé	0,22	4,5	0,2	8,3
Point éclair (°C)	>180	184	46 à 51	25	44 à 49	13
Indice de Kauri-butanol	58	55	> 1000	146	56	140
Paramètres théoriques de Hansen (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_d = 15,9$ $\delta_p = 1,5$ $\delta_n = 4,5$	$\delta_d = 14,8$ $\delta_p = 1,4$ $\delta_n = 4,2$	$\delta_d = 15,6$ $\delta_p = 6,1$ $\delta_n = 15,3$	$\delta_d = 15,3$ $\delta_p = 2,0$ $\delta_n = 6,9$	$\delta_d = 19,8$ $\delta_p = 0,0$ $\delta_n = 0,0$	$\delta_d = 15,4$ $\delta_p = 8,6$ $\delta_n = 18,5$
Paramètres expérimentaux de Hansen (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_d = 16,6$ $\delta_p = 5,2$ $\delta_n = 8,2$ rayon sphère =9,5	$\delta_d = 16,6$ $\delta_p = 5,2$ $\delta_n = 8,2$ rayon sphère =9,5	$\delta_d = 16,0$ $\delta_p = 7,6$ $\delta_n = 12,5$	$\delta_d = 15,3$ $\delta_p = 3,1$ $\delta_n = 7,0$	paramètre non déterminé	$\delta_d = 15,8$ $\delta_p = 8,8$ $\delta_n = 19,4$

(De Caro et Roux, 2008).

### II.5.5.2. Positionnement des agro-solvants

Une étude française a montré que certains secteurs d'application sont difficilement accessibles pour les solvants de substitution car d'une part, il n'y a pas eu de démarche de

recherche de solvants de substitution et, d'autre part, il existe des barrières techniques très fortes.

Au-delà de ces secteurs inaccessibles, les agro-solvants trouvent leur place à différents stades de développement sur les secteurs qui s'investissent encore dans une démarche de substitution

Les critères de choix des agro-solvants dans ces secteurs sont soit techniques, soit environnementaux, soit répondant à des besoins spécifiques.

Trois domaines sont distingués :

- Les secteurs difficilement accessibles tels que le nettoyage à sec, l'imprimerie, la pharmacie, les peintures industrielles... en raison du choix de technologies propres ou de l'investissement important dans des systèmes de traitement des rejets ;
- Les secteurs où les agro-solvants pourraient représenter à l'avenir la majorité des produits utilisés pour lesquels il existe déjà des applications industrielles (encres offset, nettoyage de surfaces, adjuvants phytosanitaires) ;
- Les secteurs où les applications sont envisageables (solvants phytosanitaires, peintures décoratives...), mais freinés par des aspects techniques.

### **II.5.5.3.Perspectives**

Il existe différents niveaux d'avancement dans l'implantation des agro-solvants, certains domaines demandent de la recherche, d'autres sont arrivés au stade du développement, enfin pour certains d'entre eux, il faut de la promotion et de la communication (Bewa et Alfos, 2005).

Pour développer la qualité de ces produits, des actions de recherche et développement sont menées : « Ces recherches doivent être complétées par une démarche de communication auprès des industriels, du grand public et des prescripteurs (départements, régions...). En termes de coût, les agro-solvants (2 à 3 fois plus chers actuellement que les solvants classiques) deviendront plus compétitifs lorsque leur diffusion s'étendra », affirme Bewa, du département biomasse de l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) (Pasty, 2004).

# *Chapitre III*

## *Les plans d'expériences*

### III.1. Définition

Le plan d'expériences est un plan d'organisation des essais expérimentaux dans le but de connaître le comportement du résultat (réponse) à partir de la variation des facteurs choisis. Un bon plan permet une diminution notable du nombre d'essais tout en donnant une bonne précision dans la détermination des résultats.

### II.2. Etapes des plans d'expériences

Avant d'avoir recours à un plan d'expérience, des essais préliminaires doivent être menés afin de déterminer le domaine d'étude.

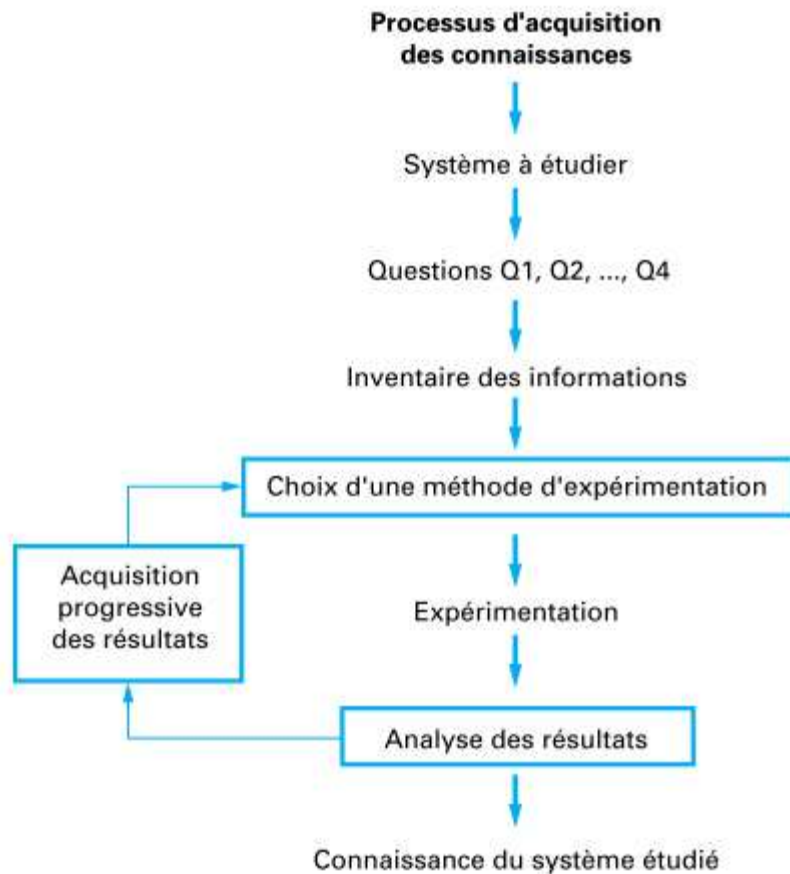
- Choix de la réponse la plus judicieuse.
- Moyens de mesure adaptés.
- Facteurs potentiellement influents.
- Choix du domaine d'étude de ces facteurs.
- Éventuelles interactions à rechercher (Triboulet, 2008).

Pour réaliser un bon plan d'expériences, on doit respecter les étapes suivantes :

- ✓ **Formalisation du problème** : Pour cela, il est nécessaire de recueillir un maximum d'informations sur le phénomène étudié permettant ainsi de définir les facteurs à faire varier ainsi que leur niveau de variation. En effet, le succès du plan d'expériences dépend d'une bonne connaissance des limites acceptables de variation des facteurs. Pour cela, une série d'essais préliminaires peut être programmée.
- ✓ **Choix et construction du plan retenu.**
- ✓ **Réalisation des essais.** Elle doit se faire en respectant les conditions expérimentales. Les facteurs doivent être bien aux niveaux préconisés. La réponse (le résultat) doit être donnée avec la plus grande précision. En cas de répétitions, les mesures doivent être réalisées de préférence par le même expérimentateur.
- ✓ **Traitements statistiques** : calcul des effets de facteurs étudiés et de leurs interactions, modélisation,... Le choix du logiciel ainsi que sa maîtrise est très déterminant pour la précision et l'interprétation des résultats statistiques.
- ✓ **Interprétation des résultats** : L'effet propre de chaque facteur est relativement simple à interpréter mais l'effet interaction est parfois délicat à expliquer car les causes ne sont pas toujours explicites (Sabre, 2006).

Le bon usage des plans d'expériences doit s'inscrire dans une méthode logique et rigoureuse dont la mise en œuvre est de la responsabilité de l'expérimentateur (**figure 24**).





**Figure 24:** Schéma d'acquisition des connaissances, plans d'expériences (Goupy, 2000).

### III.3. Principes de base

Les plans d'expériences sont utiles à toutes les personnes qui entreprennent des recherches scientifiques ou des études industrielles. Ils sont applicables à toutes les disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le **lien** qui existe **entre** une **grandeur d'intérêt**  $y$ , et des **variables**  $x_i$ , qui peuvent modifier la valeur de  $y$ . Dès que l'on s'intéresse à la fonction :  $y = f(x_i)$  il faut penser aux plans d'expériences.

Ils servent à optimiser l'organisation des essais expérimentaux pour obtenir le **maximum** de renseignements avec le **minimum** d'expériences et la meilleure précision possible sur les réponses calculées avec le modèle.

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'**espace expérimental** et celle de **modélisation mathématique** des grandeurs étudiées.

#### III.3.1. Notion d'espace expérimental

Supposons qu'un expérimentateur lance une étude. Il s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la **réponse**, c'est la grandeur d'intérêt. La

valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme « variable » nous emploierons le mot **facteur**. On dit que la réponse dépend de plusieurs facteurs.

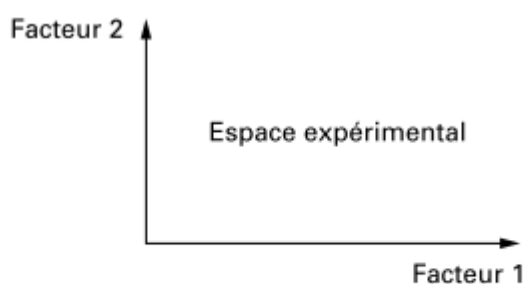
Le **premier facteur** peut être représenté par un axe gradué et orienté (**figure 25**). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée **niveau**. Lorsque l'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes :

- la borne inférieure est le **niveau bas** ;
- la borne supérieure est le **niveau haut** ;



**Figure 25** : Domaine de variation du facteur (Goupy, 2000).

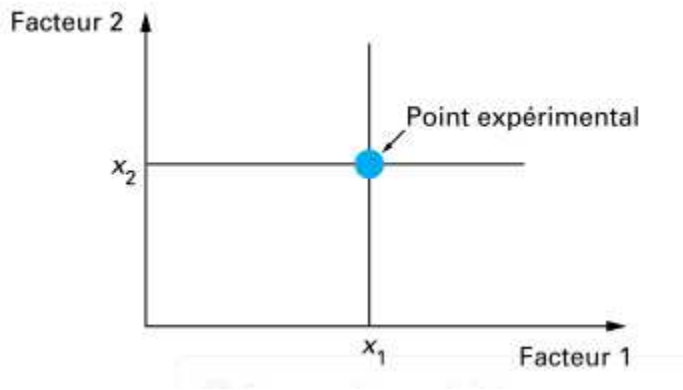
L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le **domaine de variation** du facteur, ou plus simplement, le **domaine** du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par  $-1$  et le niveau haut par  $+1$ . S'il y a un **second facteur**, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'**espace expérimental** (**figure 26**).



Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté.  
Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux.

**Figure 26** : Définition de l'espace expérimental (Goupy, 2000).

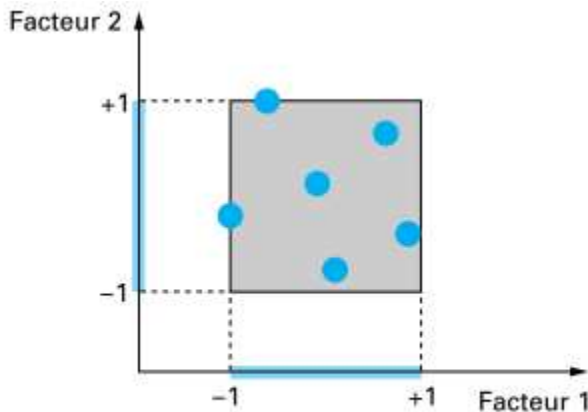
Le niveau  $x_1$  du facteur 1 et le niveau  $x_2$  du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (**figure 27**).



**Figure 27 :** Définition du point expérimental (Goupy, 2000).

Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

La réunion des domaines de chaque facteur définit le « **domaine d'étude** ». Ce domaine d'étude est la partie de l'espace expérimental retenu par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire un ensemble d'expériences bien définies, est représentée par une série de points disposés dans le domaine d'étude (**figure 28**).



Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude.

**Figure 28 :** Définition du domaine d'étude par l'expérimentateur (Goupy, 2000).

Cette manière de représenter une expérimentation par un ensemble de points dans un espace cartésien est une représentation géométrique de l'étude.

La définition que nous venons de donner s'applique bien aux variables continues. Mais il existe d'autres types de variables qui ne sont pas continues.

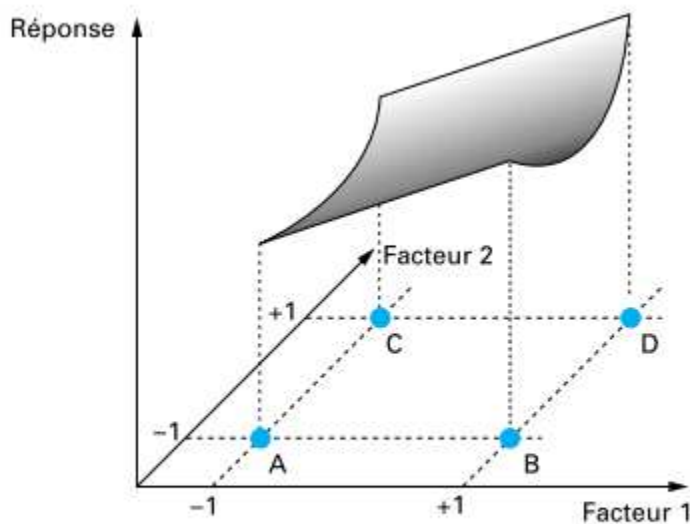
Il y a les variables discrètes comme, par exemple, des personnes : Jean, Pierre et Jacques. On peut encore parler d'espace expérimental, mais il n'aura pas les mêmes propriétés que l'espace des variables continues.

Il y a également les grandeurs ordonnables comme, par exemple, des hauteurs qui peuvent être petites, moyennes et grandes. Là aussi la notion d'espace expérimental existe toujours mais cet espace possède des propriétés différentes des deux premiers.

La conception et l'interprétation des plans devront prendre en compte les différents types de variables.

Les niveaux  $x_i$  représentent les coordonnées d'un point expérimental et  $y$  est la valeur de la réponse en ce point. On attribue à la réponse un axe orthogonal à l'espace expérimental. La représentation géométrique d'un plan d'expériences et des réponses associées nécessite donc un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. La représentation géométrique des résultats d'un plan à deux facteurs nécessite un espace à trois dimensions : une pour la réponse, deux pour les facteurs.

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la **surface de réponse** (figure 29).



En général, on ne connaît que quelques réponses, celles qui correspondent aux points expérimentaux A, B, C, D retenus par l'expérimentateur. On interpole les réponses connues pour obtenir la surface de réponse.

**Figure 29** : Définition de la surface de réponse (Goupy, 2000).

### III.3.2. Notion de modélisation mathématique

La modélisation est une démarche qui permet, à partir de faits expérimentaux, de construire un outil mathématique reliant les sorties d'un système à ses entrées. On entend par système, une structure physique prise de manière isolée : cristalliseur, réacteur chimique, atelier... etc. les entrées du système sont les paramètres qui agissent sur son comportement. Elles peuvent être contrôlées ou non. Les sorties du système sont les paramètres résultant des valeurs données aux entrées (Gourlia, 1995).

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne, a priori, une loi d'évolution dont la formulation la plus générale est la suivante :

$$y = f(x_1, x_2, x_3 \dots, x_n).$$

Cette fonction est trop générale et il est d'usage d'en prendre un développement limité de Taylor. Si les dérivées du développement de Taylor peuvent être considérées comme des constantes le développement précédent prend la forme d'un **polynôme** de degré plus ou moins élevé :

$$y = a_0 + a_i x_i + a_{ij} x_i x_j + a_{ii} x_i^2 + \dots$$

$y$  est la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur. C'est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.

$x_i$  représente le niveau attribué au facteur  $i$ . C'est la valeur du facteur  $i$  retenue par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On supposera même, par la suite, que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).

$a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii}$  sont les coefficients du modèle mathématique adopté à priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir utiliser tous les résultats de l'algèbre matricielle. Il est possible d'utiliser d'autres fonctions mathématiques ; toutefois, l'usage montre que les polynômes permettent de résoudre la plupart des problèmes.

Ce modèle est appelé **modèle à priori** ou **modèle postulé**. Si l'expérimentateur ne choisit pas de modèle, la théorie le choisit pour lui. C'est le cas, par exemple, des plans factoriels (Goupy, 2000).

### **III.4.Plan factoriel à deux niveaux**

#### **III.4.1. Définition du plan factoriel complet**

Les plans factoriels complets sont des plans dont le principe est d'associer chacune des modalités d'un facteur à chacune des modalités de l'autre ou des autres facteurs (Dagnelie, 2012).

Le plan factoriel à deux niveaux est le plus simple. Ce plan peut être utilisé quand l'expérimentateur a déjà déterminé les  $k$  facteurs soupçonnés influents sur le phénomène étudié ainsi que leurs limites de variation appelées : niveau bas et niveau haut.

Ce plan n'est possible que lorsque l'on peut réaliser les essais en combinant tous les facteurs à leurs deux niveaux. On note le plan factoriel de  $k$  facteurs à deux niveaux par  $2^k$  en référence au nombre d'essais réalisés dans ce plan (Sabre, 2006).

Il permet de décrire la stratégie utilisée dans les plans d'expériences à deux niveaux. On choisit comme points expérimentaux, les valeurs extrêmes de chaque facteur. Le cas le plus simple est le plan  $2^2$  : le 2 en exposant signifie qu'il y a deux facteurs étudiés ; l'autre 2 signifie que chaque facteur prend deux niveaux.

#### **III.4.2.Ordre des essais et randomisation**

La randomisation consiste à choisir l'ordre des essais de manière aléatoire. Cette démarche a l'avantage de minimiser l'erreur aléatoire en éliminant les erreurs systématiques que l'on peut maîtriser (Goupy, 1997).

#### **III.4.3.Etude du plan factoriel**

L'étude du plan factoriel consiste à la construction de la matrice d'expériences, et à la matrice des effets des facteurs et des interactions, au calcul des effets des facteurs étudiés et au calcul des effets des interactions.

##### **a- Construction de la matrice d'expériences**

Pour un plan factoriel à 3 facteurs, le nombre d'essais est déterminé par le nombre de triplets formés à partir des niveaux des trois facteurs :  $2^3 = 8$ .

La matrice d'expériences est à réaliser avant de commencer les essais. Elle est équivalente à un plan d'architecte avant la construction.

La colonne du facteur F1 est formée par alternance de « - 1 » et « + 1 » en commençant par « - 1 ». Celle du facteur F2 est formée par alternance de deux lignes de « - 1 » et deux lignes de « + 1 ». Celle du facteur F3 est formée de quatre lignes de « - 1 » suivies de quatre lignes de « + 1 » (**tableau 5**).

**Tableau 5 :** Matrice des expériences du plan  $2^3$ .

N° d'essai	Facteur F1	Facteur F2	Facteur F3	Réponse
1	- 1	- 1	- 1	y <sub>1</sub>
2	+ 1	- 1	- 1	y <sub>2</sub>
3	- 1	+ 1	- 1	y <sub>3</sub>
4	+ 1	+ 1	- 1	y <sub>4</sub>
5	- 1	- 1	+ 1	y <sub>5</sub>
6	+ 1	- 1	+ 1	y <sub>6</sub>
7	- 1	+ 1	+ 1	y <sub>7</sub>
8	+ 1	+ 1	+ 1	y <sub>8</sub>
Niveau bas	- 1	- 1	- 1	
Niveau haut	+ 1	+ 1	+ 1	

(Sabre, 2006).

**b- Matrice des effets des facteurs et des interactions.**

La matrice des effets des facteurs et des interactions est présentée sur le **tableau 6**.

**Tableau 6 :** Matrice des effets pour un plan  $2^3$ .

N° d'essai	Moyenne	Facteur F <sub>1</sub>	Facteur F <sub>2</sub>	Facteur F <sub>3</sub>	Interaction F <sub>1</sub> F <sub>2</sub>	Interaction F <sub>1</sub> F <sub>3</sub>	Interaction F <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	Interaction F <sub>1</sub> F <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	Réponse
1	+ 1	- 1	- 1	- 1	+ 1	+ 1	+ 1	- 1	y <sub>1</sub>
2	+ 1	+ 1	- 1	- 1	- 1	- 1	+ 1	+ 1	y <sub>2</sub>
3	+ 1	- 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	- 1	+ 1	y <sub>3</sub>
4	+ 1	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1	- 1	- 1	y <sub>4</sub>
5	+ 1	- 1	- 1	+ 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	y <sub>5</sub>
6	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1	- 1	y <sub>6</sub>
7	+ 1	- 1	+ 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	- 1	y <sub>7</sub>
8	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	y <sub>8</sub>
Niveau bas		- 1	- 1	- 1					
Niveau haut		+ 1	+ 1	+ 1					
Effet	E <sub>M</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>12</sub>	E <sub>13</sub>	E <sub>23</sub>	E <sub>123</sub>	

(Sabre, 2006).

### c- Calcul des effets des facteurs étudiés

Après avoir réalisé les essais et mesuré les réponses, nous calculons l'effet du facteur 1 selon l'exemple à 3 facteurs présenté dans le **tableau 7**.

**Tableau 7:** Méthode de calcul des effets des facteurs.

N° d'essai	Facteur F1	Facteur F2	Facteur F3	Réponse
1	- 1	- 1	- 1	y <sub>1</sub>
2	+ 1	- 1	- 1	y <sub>2</sub>
3	- 1	+ 1	- 1	y <sub>3</sub>
4	+ 1	+ 1	- 1	y <sub>4</sub>
5	- 1	- 1	+ 1	y <sub>5</sub>
6	+ 1	- 1	+ 1	y <sub>6</sub>
7	- 1	+ 1	+ 1	y <sub>7</sub>
8	+ 1	+ 1	+ 1	y <sub>8</sub>

<b>Produit : F<sub>1</sub> réponse</b>
- y <sub>1</sub>
+ y <sub>2</sub>
- y <sub>3</sub>
+ y <sub>4</sub>
- y <sub>5</sub>
+ y <sub>6</sub>
- y <sub>7</sub>
+ y <sub>8</sub>

<b>Moyenne de la colonne Produit</b>
$E_1 = 1/8 (- y_1 + y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8)$

(Sabre, 2006).

De la même manière nous calculons l'effet moyen du facteur F<sub>2</sub> ; F<sub>3</sub>, notés respectivement E<sub>2</sub> ; E<sub>3</sub> à partir des expressions suivantes :

$$\text{L'effet du facteur } F_2 : E_2 = 1/8 (- y_1 - y_2 + y_3 + y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8).$$

$$\text{L'effet du facteur } F_3 : E_3 = 1/8 (- y_1 - y_2 - y_3 - y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8).$$

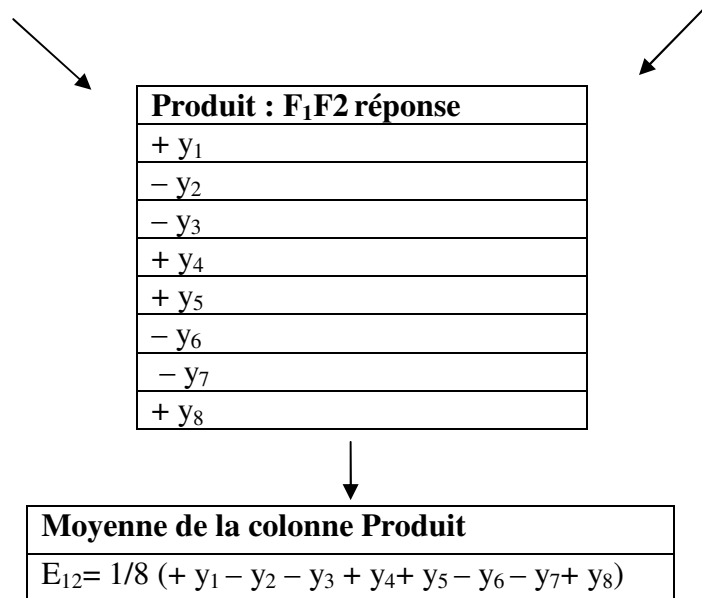
### d- Calcul des effets des interactions.

Nous calculons l'effet de l'interaction entre le facteur 1 et le facteur 2 selon l'exemple précédent, la méthode de calcul est présentée dans le **tableau 8**.



**Tableau 8:** Méthode de calcul des effets interactions.

N° d'essai	Interaction F <sub>1</sub> F <sub>2</sub>	Interaction F <sub>1</sub> F <sub>3</sub>	Interaction F <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	Interaction F <sub>1</sub> F <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	Réponse
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>
5	+ 1	- 1	- 1	+ 1	y <sub>5</sub>
6	- 1	+ 1	- 1	- 1	y <sub>6</sub>
7	- 1	- 1	+ 1	- 1	y <sub>7</sub>
8	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	y <sub>8</sub>



(Sabre, 2006).

De la même manière nous calculons les effets moyens des interactions entre les F<sub>1</sub>F<sub>3</sub> ; F<sub>2</sub>F<sub>3</sub> ; F<sub>1</sub>F<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, notés respectivement E<sub>13</sub> ; E<sub>23</sub> ; E<sub>123</sub> sont calculés à partir des expressions suivantes :

L'effet de l'interaction F<sub>1</sub>F<sub>3</sub> noté E<sub>13</sub> = 1/8 (+ y<sub>1</sub> - y<sub>2</sub> + y<sub>3</sub> - y<sub>4</sub> - y<sub>5</sub> + y<sub>6</sub> - y<sub>7</sub> + y<sub>8</sub>).

L'effet de l'interaction F<sub>2</sub>F<sub>3</sub> noté E<sub>23</sub> = 1/8 (+ y<sub>1</sub> + y<sub>2</sub> - y<sub>3</sub> - y<sub>4</sub> - y<sub>5</sub> - y<sub>6</sub> + y<sub>7</sub> + y<sub>8</sub>).

L'effet de l'interaction F<sub>1</sub>F<sub>2</sub>F<sub>3</sub> noté E<sub>123</sub> = 1/8 (- y<sub>1</sub> + y<sub>2</sub> + y<sub>3</sub> - y<sub>4</sub> + y<sub>5</sub> - y<sub>6</sub> - y<sub>7</sub> + y<sub>8</sub>).

### III.5. Notions de statistiques appliquées aux plans d'expériences

#### III.5.1. Facteurs et interactions influents

L'influence des facteurs et de leurs interactions est évaluée par l'intermédiaire des coefficients du modèle postulé. Il faut trouver une valeur étalon pour juger de l'importance d'un coefficient. Cet étalon sera l'écart-type du coefficient :

- Si le coefficient est nettement plus grand que son écart-type, nous estimerons que le coefficient est influent :  $a_1 \gg \sigma_{a_1}$ .
- Si le coefficient est nettement plus petit que son écart-type, nous estimerons que l'on peut éliminer ce coefficient :  $a_1 \ll \sigma_{a_1}$ .
- Si le coefficient est du même ordre que son écart-type, il faudra faire appel à ses connaissances du phénomène et aux enjeux de l'étude pour prendre une décision :  $a_1 \approx \sigma_{a_1}$ .

Pour évaluer l'importance d'un coefficient, la théorie des statistiques le compare à son écart-type en faisant le rapport  $a_1 / \sigma_{a_1}$ . Ce rapport est appelé le  $t$  de Student à partir duquel nous pouvons évaluer la probabilité que le coefficient soit nul, autrement dit, sans importance ou peu significatif. Cette probabilité est appelée la **p-value**. Si cette dernière est proche de 0 (probabilité nulle), le coefficient est influent car il n'est pas nul. Si elle est proche de 1, le coefficient est proche de 0 et donc négligeable. Si elle a une valeur intermédiaire, le coefficient est peut être légèrement significatif ou non significatif.

Savoir si un coefficient est négligeable ou non impose d'avoir une évaluation de l'écart-type de la population de ce coefficient. Nous savons que les coefficients ainsi que leurs variances dépendent des réponses du modèle postulé et de la méthode de calcul. Les statisticiens ont établi les formules donnant la variance des coefficients  $V(a_i) = \sigma_{a_i}^2$  en fonction de la variance des écarts  $V(e)$ , somme de la variance de l'erreur expérimentale et de la variance de l'erreur commise sur le modèle postulé :  $V(a_i) = K V(e)$ .

$K$  est une constante qui dépend du modèle postulé et de la matrice d'expériences,  $K$  est très long à calculer et seuls les logiciels spécialisés possèdent des algorithmes pour faire ce calcul. Dans le cas des plans factoriels dont les niveaux - 1 et + 1 sont parfaitement respectés et lorsque le modèle postulé est un polynôme, la relation se simplifie et devient :

$$V(a_i) = \frac{1}{n} V(e).$$

La variance des coefficients est donc directement liée à la variance de l'écart. Rappelons que l'écart peut être divisé en deux parties : le manque d'ajustement (*lack of fit*) et l'erreur expérimentale (pure error) :

$$e = \Delta + \varepsilon; \text{ donc } V(e) = V(\Delta) + V(\varepsilon).$$

Pour obtenir la grandeur étalon, il faut avoir la valeur de la variance de l'écart obtenue grâce à l'analyse de la variance.

### III.5.2. Analyse de la variance

L'analyse de la variance consiste à rechercher les sources de variation des réponses. On suppose que les réponses ont été calculées avec le modèle postulé suivant :  $y_i = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) + e_i$ ; en utilisant la méthode des moindres carrés c'est-à-dire en minimisant la somme des carrés des écarts. Dans ce cas, les réponses calculées s'écrivent  $\hat{y}_i$  et les écarts prennent  $e$  prennent des valeurs particulières  $r_i$  qui s'appellent les résidus.

Avec ces nouvelles notations, la relation donnant la réponse peut s'écrire :  $y_i = \hat{y}_i + r_i$ .

L'analyse classique de la variance fait intervenir non pas les réponses mais la différence entre les réponses et leur moyenne,  $y_i - \bar{y}$  ou  $\hat{y}_i - \bar{y}$ . Cette différence est désignée soit par les écarts à la moyenne, soit par la réponse corrigée de la moyenne. On a donc,  $\bar{y}$  étant la moyenne des réponses :

$$y_i - \bar{y} = \hat{y}_i - \bar{y} + r_i$$

Lorsqu'on élève les deux membres de cette relation au carré, on obtient :

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum r_i^2$$

C'est la relation de base de l'analyse de la variance. Le membre de gauche est la somme des carrés des écarts à la moyenne des réponses mesurées. Cette somme se décompose en deux éléments : la somme des carrés des écarts à la moyenne des réponses calculées avec le modèle et la somme des carrés des résidus.

La somme des carrés des résidus est la plus faible valeur de la somme des carrés des écarts. On a donc :

$$\sum r_i^2 = \text{minimum de } \sum e_i^2 = \text{minimum de } \sum (\Delta + \square)_i^2$$

Si l'on divise la somme des carrés des résidus par le nombre de degré de liberté des résidus, on obtient la variance des résidus  $V(r_i)$  qui est donc la plus petite variance des écarts  $V(e)$ .

$$\text{On peut écrire } V(r_i) = \text{minimum de } V(e) = \frac{1}{n-p} \sum r_i^2$$

C'est cette valeur minimale de la variance des écarts qui est généralement adoptée comme étalon de comparaison pour évaluer l'importance d'un coefficient :

- Soit par la formule générale utilisée par les ordinateurs :  $V(a_i) = K V(e)$ .
- Soit par la formule simplifiée lorsqu'il s'agit de plans factoriels et d'un modèle postulé polynomial :  $V(a_i) = \frac{1}{n} V(e) = \frac{1}{n} V(r_i)$ .

En résumé, la variance des résidus de l'analyse de la variance sert à calculer la variance des coefficients. C'est cette dernière qui sert d'étalon pour tester si un coefficient est significatif ou non.

### III.5.2.1. Présentation de l'analyse de la variance

Les logiciels et même les tableurs, ont des programmes qui construisent les tableaux d'analyse de la variance. Les plus simples de ces tableaux comportent 5 colonnes (sources de variation, somme des carrés, degrés de liberté, carré moyen et statistique de Fisher) et 4 lignes (titre, modèle corrigé de la moyenne, résidus et réponses mesurées corrigées de la moyenne) comme le montre l'exemple présenté sur le **tableau 9**.

**Tableau 9:** Exemple d'une analyse de la variance.

Source de variation	Somme des carrés	ddl	Carré moyen	Fisher
Modèle corrigé de la moyenne	965,30	10	96,530	Proba F <b>0,0003</b>
Résidus	10,42	5	2,084	
Réponses mesurées de la moyenne	975,72	15		

(Goupy et Creighton, 2009).

La première colonne indique les sources de variation. On y trouve le modèle, les résidus et les réponses mesurées. La deuxième colonne donne la somme des carrés des écarts à la moyenne. On remarque que la somme des carrés des réponses mesurées (corrigés de la moyenne) est égale à la somme des deux autres sommes de carrés. La troisième colonne indique le degré de liberté (ddl) de chaque somme des carrés. On remarque également que la somme des ddl du modèle et des résidus est égale aux ddl des réponses mesurées. Les carrés moyens de la quatrième colonne sont les sommes des carrés divisées par les ddl. On notera que la racine carré du carré moyen des résidus sert à calculer l'étalon permettant de tester les coefficients. C'est donc une statistique très importante. Enfin, la cinquième colonne indique le *F* de *Fisher* qui est le rapport du carré moyen du modèle à celui des résidus. Ce rapport permet de calculer la probabilité que ces deux carrés ne soit pas égaux. En d'autres termes, si le *F* de *Fisher* est élevé (faible probabilité que le modèle soit celui de la moyenne), les variations des réponses mesurées sont bien dues aux variations des facteurs, si le *F* de *Fisher*

est proche de 1 (forte probabilité que le modèle soit celui de la moyenne), les variations des réponses mesurées sont comparables à celle des résidus.

L'analyse de la variance permet aussi de calculer une statistique très utile : le  $R^2$  ou R carré. Elle est le rapport de la somme des carrés des réponses calculées (corrigés de la moyenne) à la somme des carrés des réponses mesurées (corrigés de la moyenne) :

$$R^2 = \frac{\text{Somme des carrés des réponses calculées corrigés de la moyenne}}{\text{Somme des carrés des réponses mesurées corrigés de la moyenne}}$$

Si le modèle permet de retrouver exactement la valeur des réponses mesurées, la somme des carrés des réponses calculées est égale à la somme des carrés des réponses mesurées et le  $R^2$  est égal ou proche 1 (Goupy et Creighton, 2009).

### **III.6.Optimisation et désirabilité**

L'optimisation, qui concerne toute amélioration économique, technologique et/ou de qualité, est devenue un objectif clef pour la production industrielle. Formellement, l'optimisation vise l'obtention, de manière systématique et efficiente, de la solution donnant le meilleur compromis entre divers critères, parmi un ensemble de solutions candidates.

Les critères d'optimisation les plus usuels sont : la minimisation du temps et de l'énergie, ainsi que la maximisation de la productivité et de la qualité. Mais les critères évoluent de pair avec les besoins de l'industrie : obtenir des points de fonctionnement plus robustes, diminuer la variabilité dans les produits, diminuer l'impact environnemental de la production, augmenter la contrôlabilité des procédés, sont des exemples d'objectifs industriels de plus en plus visés.

La fluctuation du prix de l'énergie, les conditions environnementales, la qualité variable des matières premières, les pannes des équipements et la connaissance imprécise des phénomènes physiques et chimiques, sont sources d'incertitude dans les procédés. Ces incertitudes ont une grande influence sur la performance économique de l'usine. L'industriel est donc de plus en plus intéressé par le développement des systèmes, économiquement optimaux, capables de répondre aux exigences de sécurité et de fiabilité, ayant un impact environnemental acceptable, ceci dans un grand intervalle de conditions et de paramètres incertains (Kookos et Perkins, 2001).

La fonction désirabilité est très utile quand il faut trouver le meilleur compromis entre plusieurs réponses. Elle est très facile à utiliser et figure dans de nombreux logiciels de plans

d'expériences. Elle varie de 0 à 1, la valeur 1 correspond à une satisfaction maximale, la valeur 0 à un refus complet (Goupy et Creighton, 2009).

*Partie  
expérimentale*

*Matériel et  
méthodes*



## I. Matériel végétal

Pour la réalisation de notre travail, les oléagineux utilisés sont : amande, arachide, maïs, noisette, noix, noix de cajou, olive ainsi qu'un sous produit de l'huile d'olive qui est le grignons d'olive.

L'olive utilisée pour cette étude est de variété « CHEMLAL », le grignon utilisé est le sous produit de l'extraction de l'huile d'olive de cette variété, ce dernier a été prélevé en mars 2009 d'une huilerie dotée d'un système d'extraction continu en trois phases située à Ouaguenoun (Tizi-Ouzou). L'extraction des huiles par solvants, les analyses des huiles obtenues et l'optimisation du rendement, ont été réalisées en 2009 et 2010.

L'étude de l'extraction de l'huile d'olive, les analyses des huiles obtenues et l'optimisation de l'indice d'acide et de peroxyde ont été réalisées en 2014.

### I.1.Préparation des oléagineux

- **Broyage**

Le broyage a été effectué à l'aide d'un broyeur à couteaux.

- **Conservation**

Les échantillons ont été conservés dans un endroit frais et sec.

### I.2.Détermination de l'humidité

L'humidité de l'échantillon est déterminée sur une prise d'essai de 20g, cette dernière est mise dans une capsule séchée et tarée dans une étuve portée à une température de  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

#### Expression des résultats :

Les résultats sont exprimés selon la relation suivante :

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

$m_1(\text{g})$  : masse de la prise d'essai avant séchage.

$m_2(\text{g})$  : masse de la prise d'essai après séchage.

## II. Effet de la nature du solvant sur le rendement d'extraction

### II.1.L'extraction de l'huile par Soxhlet

L'extraction de l'huile a été effectuée dans un appareil de type Soxhlet par la méthode décrite par la norme ISO 659- 1998(F).

Placer, dans un appareil à extraction, la cartouche contenant la prise d'essai. Verser, dans le ballon, la quantité nécessaire de solvant. Adapter le ballon à l'appareil à extraction sur

le bain à chauffage électrique ou sur la plaque chauffante. Conduire le chauffage dans des conditions telles que le débit du reflux soit d'au moins 3 gouttes par seconde (ébullition modérée, non tumultueuse)

Après une extraction d'une durée de 4 h, laisser refroidir. Enlever la cartouche de l'appareil à extraction et la placer dans un courant d'air afin d'éliminer la majeure partie du solvant résiduel.

Vider le contenu de la cartouche dans le tambour du micro broyeur et broyer pendant 7 min. Replacer le mélange dans la cartouche. Remettre la cartouche dans l'appareil à extraction et extraire à nouveau durant 2 h, en utilisant le même ballon contenant le premier extrait. Vider la cartouche, éliminer la plus grande partie de solvant et répéter le broyage comme décrit ci-dessus.

Replacer le mélange dans la cartouche et la remettre dans l'appareil à extraction. Procéder à une troisième extraction pendant 2h, en utilisant le même solvant.

Pour la séparation d'huile du solvant on :

- Procède à la distillation sur évaporateur rotatif pour séparer l'huile du n-hexane.
- Utilise le Clevenger (**figure 30**) pour séparer l'huile du d-limonène.



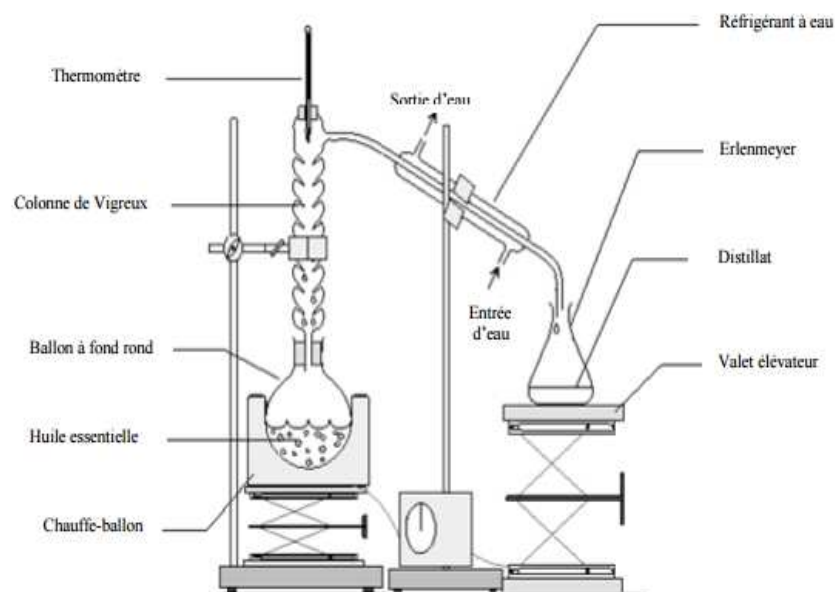
**Figure 30** : Dispositif de distillation du d-limonène (Clevenger).

Les traces d'eau restantes après séparation sont éliminées en plaçant le ballon contenant l'huile extraite dans une étuve portée à une température de 103° C jusqu'à l'obtention d'un poids constant puis on calcule le rendement final en huile.

### **II.1.2. Les solvants d'extraction**

Les extractions des huiles ont été réalisées par deux solvants :

- Le n-hexane utilisé à une température de 70° C (la température d'ébullition du n-hexane).
- Le d-limonène utilisé à une température de 175 C° (la température d'ébullition du d-limonène). Il est issu du fractionnement de l'huile essentielle de citron qui se fait avec un montage présenté à la **figure 31** cité par Duvillard (2013). On retrouve un ballon contenant l'huile essentielle à fractionner. Une colonne à fractionnement telle que la colonne de Vigreux dont l'intérieur est hérissé de piques creuses orientées vers le bas afin de condenser les vapeurs ascendantes des composés les moins volatils. En effet, comparée à une colonne droite (simple tube en verre), Un réfrigérant à eau pour condenser la vapeur qui arrive dans le tube. Un récipient permettant de récupérer le d-limonène. Placé en tête de colonne juste avant le réfrigérant, le thermomètre indique la température d'ébullition de 175°C qui permet de récupérer spécifiquement le d-limonène car le principe du fractionnement de différents constituants est basé leurs différences de température d'ébullition.



**Figure 31:** Schéma du montage de la distillation fractionnée (Duvillard, 2013).

➤ **Expression des résultats :**

$$R (\%M.S) = M_1 \cdot 100 / M_2$$

**R :** le rendement en % de la matière sèche.

$M_1$  : masse d'huile extraite en g.

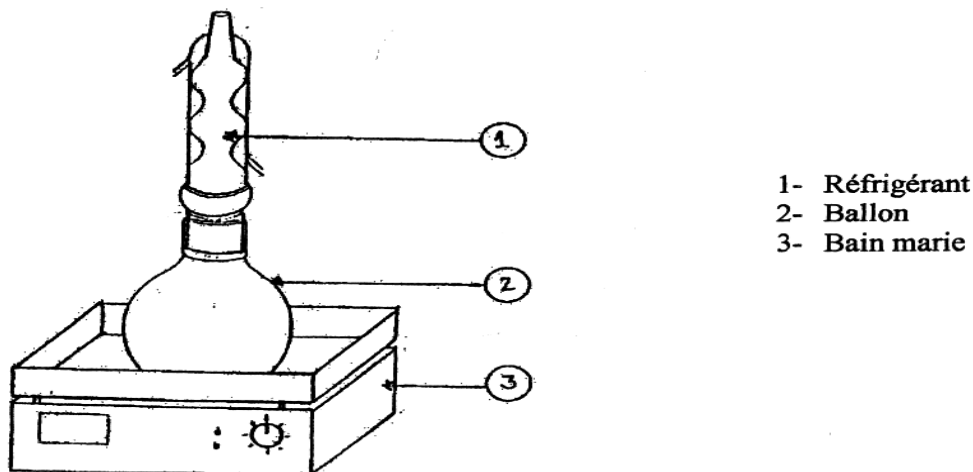
$M_2$  : masse de la prise d'essai sec en g.

### II.1.3. Etude de la cinétique d'extraction des huiles végétales

Pour l'étude de la cinétique d'extraction des huiles, l'extraction se fait par la méthode Soxhlet. 1 mL de l'échantillon a été recueilli à partir de l'extracteur, au bout de 10, 20, 30, 60, 120, 180, 360, et 480 min du début de l'extraction. Chaque échantillon a ensuite été placé dans une étuve à 37 ° C pendant 72 heures pour permettre l'évaporation complète du solvant.

### II.2. Extraction par immersion

L'extraction dans ce cas est réalisée en contact direct entre le solvant et l'échantillon dans un ballon de 250mL placé dans un bain marie thermostaté ou dans un chauffe ballon (**figure 32**), les deux portés à la température d'ébullition du solvant. Ce type d'extraction s'effectue en trois étapes : l'extraction proprement dite, la filtration et la distillation par évaporateur rotatif (n-hexane) ou Clevenger (d-limonène).



**Figure 32** : Schéma d'un extracteur de type réacteur à immersion.

## III. Analyse qualitative des huiles extraites

### III.1. Indice d'acide

L'acidité d'un corps gras indique la quantité d'acide gras libre présent dans le corps gras, elle s'exprime en % d'acide palmitique ou laurique pour l'huile de palme ou de palmiste et en % d'acide oléique pour les autres huiles. Plus l'acidité est élevée, l'hydrolyse est plus forte.

On définit également l'indice d'acide comme étant le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour neutraliser l'acidité d'un gramme d'un corps gras. L'acidité oléique A est pratiquement la moitié de l'indice d'acide IA ( $A = \frac{1}{2} IA$ ).

Pour déterminer cet indice, nous avons utilisé la méthode NFT60-204 de décembre 1985 dont le principe est basé sur la mise en solution d'une prise d'essai du corps gras dans un mélange de solvant ; l'éther éthylique et l'éthanol ( 50/50 ;V/V), puis titrage des acides gras libres présents dans le mélange à l'aide d'une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium 0,1N en présence d'un indicateur coloré (phénophtaléine éthanolique) jusqu'à l'obtention d'une coloration rose persistante.

➤ **Expression des résultats**

$$I_A = 56,1.T.V / M$$

**I<sub>A</sub> (mg de KOH/g d'huile):** l'indice d'acide.

**V (mL):** le volume de KOH employé.

**T (mol/L):** la normalité de la solution de potasse KOH.

**M(g) :** masse de la prise d'essai.

### **III.2.Indice de peroxyde**

L'indice de peroxyde pourrait s'exprimer en :

- Millimoles de peroxyde par kilogramme de lipide
- Milligrammes d'oxygène actif par gramme de lipide
- Milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme de lipide.

Cet indice renseigne sur le degré d'oxydation d'une matière grasse. La méthode utilisée est décrite par la norme NFT60 – 220 de décembre 1968.

#### **Principe :**

C'est le traitement du corps gras, en solution dans l'acide acétique et le chloroforme, par une solution d'iodure de potassium ; l'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium 0,01N.

#### **Expression des résultats :**

$$I_p = \frac{(V - V_0) \times N \times 1000}{P}$$

---

Ip (Meq O<sub>2</sub>actif /Kg de CG) : indice de peroxyde.

V<sub>0</sub> (mL) : volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc,

V (mL) : volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai,

N : Normalité de la solution de thiosulfate de sodium,

P(g) : Poids de la prise d'essai.

### **III.3. Analyse des huiles par chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM)**

#### **III.3.1. Préparations des esters méthyliques d'acides gras**

Les esters méthyliques d'acides gras (EMAG) sont préparés selon la méthode officielle AOCS Ce 2-66 (AOCS, 1989).

200mg de l'huile ont été dissous dans 4 mL de soude méthanolique à chaud (0,5 M), puis 5 mL de BF<sub>3</sub>-méthanol ont été ajoutés puis maintenu à ébullition pendant 2 minutes. 5 mL d'heptane sont ajoutés dans le ballon et l'ébullition est poursuivie durant 1 minute puis retiré du chauffe-ballon sans lequel on ajoute 15 mL de solution saturée de chlorure de sodium. Après agitation pendant 15 secondes puis la phase organique est récupérée puis filtrée sur filtre de 0,2µm en cellulose régénéré (Alltech Associates, Deerfield, IL, USA) avant injection en chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

#### **III.3.2. Profil en acides gras par CG/SM**

Les analyses sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG/SM) de type Shimadzu QP2010, équipé d'un passeur automatique, d'un injecteur split-splitless thermostaté à 250°C et d'une colonne capillaire CP-Wax (52 CB) de 30 m x 0,32 mm x 0,5 mm (Varian, Walnut Creek, CA, USA). La vitesse du gaz vecteur (Hélium) est de 47 cm / s. Les échantillons sont injectés par volume de 2 µL en mode split (ratio de 1 :15). La température du four est programmée de 60°C (1min) à 180°C à raison de 20°C/min, augmente de 180 ° C à 230 ° C à une vitesse de 4 ° C/min puis maintenue à 230 ° C pendant 15 min. Le débit est maintenu à 1,69 mL / min. Les spectres de masse sont enregistrés à 3 scans / s de 50 à 400 a.m.u. Le mode d'ionisation est réalisé par impact électronique (EI) à 70 eV. L'identification des acides gras communs est réalisée en utilisant les bases de données NIST'98 [National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD, USA], qui est décrite par Virot et al. (2008<sub>a</sub>).

### III.4. Présence des polymères

La recherche des polymères a été réalisée selon la méthode de Wolf (1968), dont le principe repose sur l'insolubilité de ces composés dans le propanol. Elle consiste à :

- Introduire dans un tube à essai 2 mL d'huile.
- Ajouter 20 ml de propanol.
- Agiter jusqu'à dissolution complète.
- Laisser reposer quelques minutes.

C'est un test qualitatif, s'il y a présence d'un culot, l'huile contient des polymères.

### IV. Dosage de l' $\alpha$ -tocophérol et des polyphénols

#### - L' $\alpha$ -tocophérol

Le dosage des l' $\alpha$ -tocophérol se fait selon la méthode officielle AOCS Ce 8-89 citée par Veillet (2010) et se fait en plusieurs étapes :

- La première étape consiste en un équilibrage du système. Pour cela le solvant de migration (hexane:isopropanol, 99/1) est amené dans le système à un débit d'élution de 1,5 mL/min puis il est maintenu jusqu'à obtention d'une pression constante en tête de colonne (30 min minimum). La colonne de séparation utilisée pour ce type d'analyse est une colonne de silice nucleosil (S.F.C.C.) 5  $\mu$ m de 4,6 mm x 250 mm.
- La seconde étape est la réalisation de la courbe d'étalonnage. Pour cela 10 mg d'étalon de tocophérol sont solubilisés dans 100 mL d'hexane puis 10 mL de cette solution sont placés dans un ballon puis évaporés à l'évaporateur rotatif. 10 mL de méthanol sont utilisés pour reprendre les tocophérols contenus dans le ballon et l'absorbance de cette solution est mesurée à 292 nm sur un spectromètre à barrette de diodes HP 8452. La concentration de la solution (en  $\mu$ g d' $\alpha$ -tocophérol par mL) est calculée en divisant l'absorbance de la solution par 0,0076. Différentes concentrations d'étalons sont ensuite injectées en HPLC afin de réaliser la courbe d'étalonnage (comprise entre 1 et 5  $\mu$ g/mL).
- Pour le dosage dans les huiles, 2 grammes d'huile sont solubilisés dans 25 mL d'hexane puis 20  $\mu$ L de cette solution sont injectés en HPLC. La concentration en tocophérols est ensuite calculée à partir de la courbe d'étalonnage.
- **Expression des résultats :**

$$C_{\alpha\text{-tocophérols}} \text{ (mg/kg)} = C . a . D . 25 / A . m$$

C = concentration de l' $\alpha$ -tocophérol dans l'étalon

A = moyenne des aires sous la courbe pour l'étalon

D = facteur de dilution

m = masse de l'échantillon

a = moyenne des aires sous la courbe pour l'échantillon

#### - **Les polyphénols totaux**

La méthode de dosage des polyphénols est décrite par Vasquez Roncero et al. (1973), qui consiste à les extraire par une solution aqueuse contenant 40% de méthanol.

La concentration polyphénols est déterminée en utilisant le réactif de Folin Denis. Ce dernier est constitué d'acide phosphomolybdique et d'acide phosphorique qui sont réduits en présence des polyphénols donnant une couleur bleue dont le maximum d'absorbance est situé à 760 nm. La courbe d'étalonnage (**annexe 1**) réalisée à partir de l'acide gallique comme standard, nous permet de déterminer la teneur en polyphénols des échantillons. Les résultats sont exprimés en équivalent d'acide gallique (GAE)/ kg d'huile.

#### **V. Analyse statistique**

Les résultats de cette étude sont exprimés en moyenne (de trois déterminations)  $\pm$  écart-type, la différence a été calculée par ANOVA et les valeurs  $p \leq 0.05$  sont considérés significatives.

### **VI. Modélisation et optimisation de l'extraction de l'huile de grignons d'olive et de l'huile d'olive**

#### **VI.1. Présentation de l'étude**

Le domaine expérimental défini pour les trois facteurs choisis, permet d'établir la matrice d'expérience factorielle complète de 3 facteurs à 2 niveaux chacun, notée  $2^3$ , formée des 8 combinaisons décrites dans le **tableau 10**.



**Tableau 10:** Plan d'expériences en unités codées.

Numéro d'essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Réponse 1	Réponse 2
1	- 1	-1	-1	y <sub>1</sub>	ŷ <sub>1</sub>
2	+ 1	-1	-1	y <sub>2</sub>	ŷ <sub>2</sub>
3	- 1	+1	-1	y <sub>3</sub>	ŷ <sub>3</sub>
4	+1	+1	-1	y <sub>4</sub>	ŷ <sub>4</sub>
5	-1	-1	+1	y <sub>5</sub>	ŷ <sub>5</sub>
6	+1	-1	+1	y <sub>6</sub>	ŷ <sub>6</sub>
7	-1	+1	+1	y <sub>7</sub>	ŷ <sub>7</sub>
8	+1	+1	+1	y <sub>8</sub>	ŷ <sub>8</sub>

## **VI.2.Plan d'expériences pour l'extraction de l'huile de grignons d'olive par solvants**

### **VI.2.1.Etude de l'effet de la température d'extraction, du ratio solide/liquide et de la granulométrie sur le rendement de l'huile des grignons d'olive**

L'extraction de l'huile de grignons d'olive se fait par immersion, les paramètres étudiés sont : la granulométrie, le ratio solide / liquide et la température d'extraction en utilisant les deux solvants d'extraction. Les conditions opératoires utilisées sont : prise d'essai de 10g et temps de contact de 3 heures.

- **Effet des températures d'extraction** : nous avons effectué des extractions à des températures différentes selon le solvant utilisé.
  - 25, 40 et 70 °C pour l'hexane ;
  - 25, 40, 70, 90 et 175 °C pour le limonène.
  
- **Effet de la granulométrie** : nous avons travaillé avec :
  - 5000 ; 2000 ; 800 µm.
  
- **Effet du ratio solide / liquide** : nous avons procédé à des extractions à des températures d'extraction respectivement de 70°C et 175°C pour le n-hexane et le d-limonène avec les ratios suivants : 1 / 2, 1 / 3 et 1 / 5.

Le plan d'expériences pour l'extraction en utilisant le n-hexane ou le d-limonène comme solvant est présenté sur le **tableau 11**.

**Tableau 11:** Plan d'expériences pour l'extraction de l'huile de grignons d'olive par solvant.

Numéro d'essai	n-hexane			d-limonène		
	T (°C)	G (µm)	Ratio	T (°C)	G (µm)	Ratio
1	40	800	1/2	175	800	1/5
2	40	2000	1/3	70	800	1/5
3	70	2000	1/3	70	2000	1/2
4	70	800	1/2	175	800	1/2
5	40	2000	1/2	175	2000	1/2
6	40	800	1/3	175	2000	1/5
7	70	800	1/3	70	2000	1/5
8	70	2000	1/2	70	800	1/2

**T : Température d'extraction (°C) ; G : Granulométrie (µm) ; R : Ratio solide/liquide**

### VI.3. Plan d'expériences pour l'extraction mécanique de l'huile d'olive

Le plan d'expériences pour l'extraction de l'huile d'olive est présenté sur le **tableau 12**. L'échantillonnage est présenté en **annexe 2**.

**Tableau 12:** Plan d'expériences pour l'extraction de l'huile d'olive.

Numéro d'essai	Mode de stockage	Durée de stockage	Temperature de stockage
1	Sacs (+)	15 (+)	4 (-)
2	Caisses (-)	15 (+)	4 (-)
3	Caisses (-)	1 (-)	4 (-)
4	Sacs (+)	1 (-)	4 (-)
5	Caisses (-)	15 (+)	Ambiante (+)
6	Caisses (-)	1 (-)	Ambiante (+)
7	Sacs (+)	1 (-)	Ambiante (+)
8	Sacs (+)	15 (+)	Ambiante (+)

# *Résultats et discussion*

# I. Etude du comportement des deux solvants

## I.1. Rendement d'extraction

Les rendements d'extraction des huiles obtenus ont été rapportés dans le **tableau 13**.

**Tableau 13:** Comparaison des rendements d'extraction des huiles végétales avec ceux d'autres travaux.

Oléagineux	Rendements d'extraction (%/MS) selon le solvant utilisé		Rendements d'extraction (% /MS) selon les données de la littérature
	n-hexane	d-limonene	
Amande	52,25 ±0,010	54,61 ±0,03	52,10 - 60,40 <sup>•</sup>
Arachide	51,30 ±0,010	52,96 ±0,030	49,40 - 53,8 <sup>•</sup>
Maïs	03,85 ±0,008	04,04 ±0,030	02,36 – 04,15 <sup>*</sup> , 05.00 <sup>■</sup>
Noisette	61,80 ±0,008	64,89 ±0,400	55,90 – 67,10 <sup>•</sup>
Noix	63,40 ±0,004	65,01 ±0,040	63,20- 65,20 <sup>•</sup>
Noix de cajou	46,70 ±0,004	48,61 ±0,030	44,80- 49,10 <sup>•</sup>
Olive	40,60 ±0,008	43,58 ±0,040	30,00 – 70,00 <sup>■</sup> , 40.3 <sup>—</sup>
Grignon d'olive	05,80 ±0,004	07,24 ±0,050	04,50 – 09,00 <sup>▲</sup>

• : Kornsteiner et al., (2006)

\* : Ali et al., (2011)

■ : Enig (2000)

— : Virot et al., (2008<sub>c</sub>)

▲ : Conseil Oléicole International (2011)

Les valeurs des rendements indiquées sont la moyenne de trois extractions.

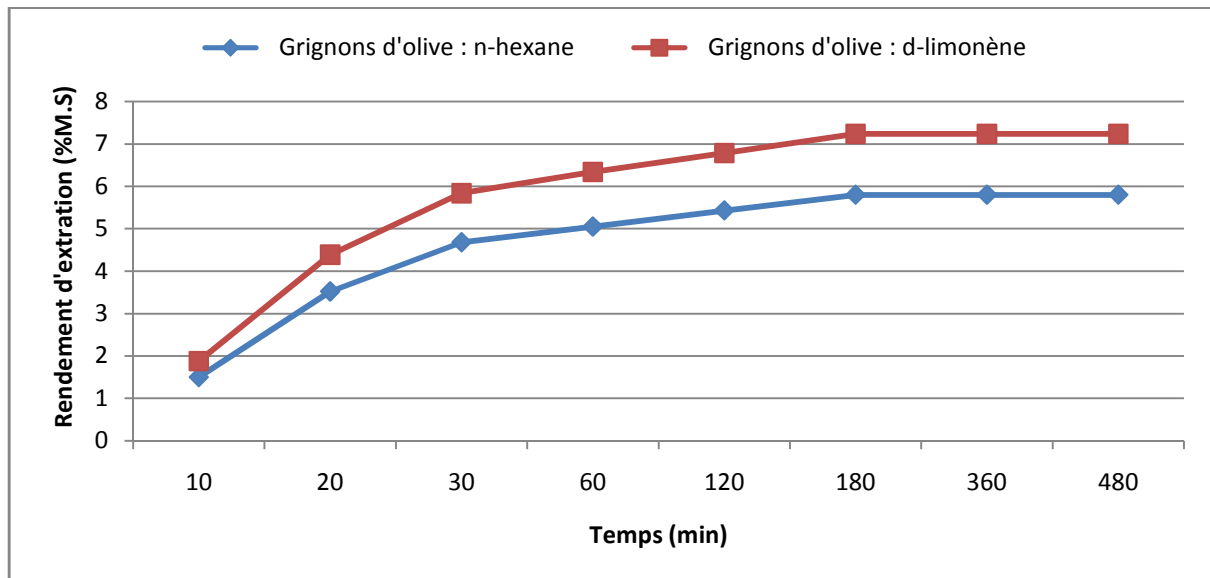
Il ressort du **tableau 13** que les rendements d'extraction en huiles végétales en utilisant le d-limonène comme solvant sont plus élevés que ceux obtenus par le n-hexane. Cela pourrait être dû à la grande vitesse de dissolution des triglycérides dans le d-limonène, ainsi qu'à son point d'ébullition élevé par rapport à celui du n-hexane, vu que, les températures élevées facilitent l'extraction (Johnson et al., 1983), provoquent l'abaissement de la viscosité du d-limonène et de l'huile, et augmentent le taux de diffusion du soluté de la phase solide vers le solvant. Cela pourrait être aussi attribué à la nature légèrement polaire du d-limonène par rapport à celle du n-hexane (Liu et al., 2005 ; Mamidipally et al., 2004).

Les résultats trouvés sont en accord avec ceux de la littérature, Liu et al. (2005), Mamidipally et al. (2004), Virot et al. (2008<sub>a</sub> ; 2008<sub>b</sub>) qui ont prouvé que quels que soient

les oléagineux et les conditions d'extraction, le rendement d'extraction en utilisant le d-limonène comme solvant est toujours plus élevé que celui obtenu par le n-hexane.

## I.2.Cinétique d'extraction

La cinétique d'extraction de l'huile de grignons d'olive est illustrée sur la **figure 33**. La cinétique d'extraction des autres oléagineux est présentée en **annexe 3**.



**Figure 33** : Cinétique d'extraction de l'huile de grignons d'olive par le n-hexane et le d-limonène.

On observe d'après la **figure 33** que le rendement d'extraction des huiles obtenues en utilisant le n-hexane et le d-limonène comme solvant, augmente avec le temps d'extraction.

On distingue trois phases dans cette cinétique d'extraction :

- La première phase (les premiers 60 min), qui montre une augmentation rapide du rendement d'extraction en fonction du temps. Elle correspond à une quantité importante de l'huile facile à extraire, provenant de la rupture des cellules, cette huile est transférée selon Johnson et al. (1983) par l'écoulement capillaire très rapide ;
- Durant la deuxième phase (entre 60 min et 180 min), le rendement d'extraction augmente, mais plus lentement que dans l'étape précédente. Une petite fraction de l'huile, est toujours bloquée à l'intérieur des cellules non rompues, transférée lentement par osmose ;
- La troisième phase (entre 180 mn et 480 mn) représentée par la ligne horizontale, c'est le palier correspond à l'épuisement qui marque la fin de l'extraction.

Ces trois phases sont observées dans les deux solvants. Ces résultats corroborent ceux trouvés par Fine et al. (2013) and Li et al. (2014) qui ont expliqué les mécanismes de

dissolution par l'étude théorique des paramètres de solubilité de Hansen (HSP) de différents solvants alternatifs utilisés pour l'extraction de l'huile de colza.

Leurs résultats montrent que le d-limonène et le n-hexane ont des valeurs similaires de HSP, ce qui explique leur comportement similaire à l'égard des huiles. Donc le d-limonène est aussi efficace que le n-hexane pour dissoudre les huiles. En outre, le d-limonène a une constante diélectrique, une polarité et une énergie de dissociation, supérieures à celles du n-hexane. De plus, il a un point d'éclair plus élevé que celui du n-hexane, ce qui signifie qu'il est moins inflammable et moins dangereux.

D'après l'analyse de la variance du rendement (**tableau 14**), il existe une différence du rendement final des huiles extraites entre le n-hexane et le d-limonène, d'après l'étude statistique, cette différence est significative ( $p \leq 0,05$ ).

**Tableau 14** : Analyse de la variance pour le rendement d'extraction de l'huile de grignons d'olive avec les 2 solvants.

Source de variation	Somme des carrés	ddl	Carré moyen	F	P
factorielle (inter-échantillons)	6,20784675	1	6,20784675	11312,70478	<b>0,00413425</b>
résiduelle (intra-échantillons)	0,0054875	10	0,00054875		
totale	6,21333425	11			

## II. Caractéristiques qualitatives

### II.1. Indice d'acide et indice de peroxyde

Les indices d'acide et de peroxyde obtenus pour chaque huile étudiée sont consignés dans le **tableau 15**.

**Tableau 15** : Indices d'acide et de peroxyde des huiles analysées.

Les huiles extraites	Indice d'acide (mg KOH/g d'huile)		Indice de peroxyde (még d'O <sub>2</sub> /g)	
	Valeurs obtenues	Normes codex alimentarius ALINORM 99/17	Valeurs obtenues	Normes codex alimentarius ALINORM 99/17
Amande H	5,90 ± 0,009	0,8 à 4 mg	21,25 ± 0,01	10 à 20
Amande L	7,01 ± 0,01		21,30 ± 0,01	
Arachide H	6,22 ± 0,01		21,90 ± 0,01	
Arachide L	7,35 ± 0,009		21,99 ± 0,01	
Maïs H	5,09 ± 0,01		22,50 ± 0,01	
Maïs L	7,18 ± 0,001		22,75 ± 0,01	
Noix H	6,00 ± 0,009		23,58 ± 0,01	
Noix L	6,90 ± 0,001		23,95 ± 0,01	
Noix de cajou H	7,20 ± 0,01		23,80 ± 0,01	
Noix de cajou L	7,75 ± 0,01		23,95 ± 0,01	
Noisette H	5,44 ± 0,001		20,60 ± 0,01	
Noisette L	5,90 ± 0,001		20,73 ± 0,01	
Olive H	6,66 ± 0,01		20,55 ± 0,01	
Olive L	7,00 ± 0,01		20,75 ± 0,01	
Grignon d'olive H	7,13 ± 0,009		23,30 ± 0,01	
Grignon d'olive L	7,89 ± 0,01		23,44 ± 0,01	

**H** : Huile extraite par le n-hexane.

**L** : Huile extraite par le d-limonène.

D'après le **tableau 15**, nous constatons que les huiles extraites avec le d-limonène présentent des indices d'acide supérieurs à ceux des huiles extraites avec le n-hexane.

Nous remarquons aussi que les indices d'acide des huiles étudiées sont supérieurs aux normes et que les huiles extraites en présence du d-limonène comme solvant sont énormément acides et cela pourrait être dû aux :

- Conditions et durée de stockage des huiles ; l'augmentation de l'acidité au cours du stockage (Wolff, 1968).
- Température et durée d'extraction de l'huile.
- Réaction d'hydrolyse des TG par l'eau contenue dans la graine, provoquant ainsi la libération des AG, ces derniers s'accumulent dans l'huile augmentant ainsi cette acidité (Guillaumin, 1969).

L'indice de peroxyde nous renseigne sur le degré d'oxydation d'une huile. Selon Bonnefis (2005) les peroxydes sont des composés chimiquement instables visant à stabiliser leur énergie.

Il ressort du **tableau 15**, que les huiles extraites par le d-limonène comme solvant présentent des indices de peroxyde supérieurs à celles extraites avec le n-hexane comme solvant, cela est dû à la formation des peroxydes à partir des acides gras insaturés après hydrolyse des triglycérides. La formation de ces peroxyde pourrait être influencée par :

- L'oxygène de l'air
- La chaleur
- La destruction des tocophérols qui jouent un rôle d'antioxydants (Constantin, 2000).

## **II.2.Profil en acides gras des huiles obtenues**

La composition en acides des différentes huiles obtenues est présentée sur le **tableau 16**.



**Tableau 16:** Profil en acides gras des huiles obtenues par le n-hexane et le d-limonène.

Acides Gras Huiles extraites	C 14:0	C 16:0	C16:1	C 18:0	C18:1	C18:1 trans	C18:2	C18:3	C 20:0	C20:1	C 22:0
Amande H	0,0	<b>6,3</b>	0,4	1,5	<b>62,4</b>	1,3	<b>27,8</b>	0,0	0,1	0,1	0,0
Amande L	1,3	<b>6,9</b>	0,5	1,6	<b>65,2</b>	1,6	<b>22,6</b>	0,0	0,3	0,0	0,0
Arachide H	0,3	<b>11,5</b>	0,0	4,1	<b>44,7</b>	0,5	<b>33,7</b>	0,0	1,7	0,9	2,7
Arachide L	0,4	<b>12,5</b>	0,2	4,5	<b>49,2</b>	0,5	<b>26,7</b>	0,1	1,9	1,0	2,9
Maïs H	0,0	<b>9,0</b>	0,0	2,0	<b>29,6</b>	0,8	<b>56,4</b>	1,0	0,5	0,3	0,4
Maïs L	0,6	<b>10,5</b>	0,8	2,7	<b>29,6</b>	1,2	<b>51,8</b>	1,1	0,8	0,5	0,5
Noix H	0,0	<b>6,3</b>	0,0	<b>2,3</b>	<b>23,0</b>	1,0	<b>59,1</b>	<b>8,2</b>	0,0	0,2	0,0
Noix L	0,1	<b>6,4</b>	0,1	<b>2,2</b>	<b>23,2</b>	1,0	<b>58,6</b>	<b>8,1</b>	0,1	0,2	0,0
Noix de cajou H	0,0	<b>8,1</b>	0,3	<b>7,5</b>	<b>64,7</b>	0,5	<b>18,3</b>	0,0	0,5	0,0	0,0
Noix de cajou L	0,2	<b>8,7</b>	0,3	<b>9,1</b>	<b>65,4</b>	0,4	<b>14,5</b>	0,2	0,7	0,3	0,1
Noisette H	0,0	<b>5,6</b>	0,0	<b>2,6</b>	<b>82,3</b>	1,4	<b>8,2</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
Noisette L	0,0	<b>6,7</b>	0,3	<b>2,9</b>	<b>80,0</b>	1,4	<b>8,1</b>	0,0	0,2	0,2	0,2
Olive H	0,1	<b>12,9</b>	1,2	1,9	<b>65,8</b>	3,0	<b>13,6</b>	0,6	0,4	0,4	0,1
Olive L	0,0	<b>18,9</b>	0,0	0,0	<b>54,4</b>	0,0	<b>8,3</b>	0,0	18,4	0,0	0,0
Grignon d'olive H	0,0	<b>13,2</b>	1,0	2,7	<b>63,8</b>	2,7	<b>14,7</b>	0,6	0,6	0,4	0,3
Grignon d'olive L	0,0	<b>13,8</b>	1,4	2,4	<b>65,3</b>	3,2	<b>12,5</b>	0,5	0,5	0,3	0,0

**H** : Huile extraite par le n-hexane.

**L** : Huile extraite par le d-limonène.

D'après les résultats obtenus (**tableau 16**), l'acide palmitique (C16: 0), oléique (C18: 1) et linoléique (C18: 2) sont les acides gras majoritaires dans les huiles d'amande, d'arachide, de maïs, d'olive et de grignons d'olive. Par contre, dans les huiles de noisette et de noix de cajou, les acides gras dominants sont : l'acide palmitique (C16: 0), stéarique (C18: 0), oléique (C18: 1) et linoléique (C18: 2). Les acides palmitique (C16: 0), oléique (C18: 1) linoléique (C18: 2) et linoléique (C18: 3), sont les acides gras majoritaires de l'huile de noix.

Les acides gras majoritaires sont illustrés sur le **tableau 17**.

**Tableau 17** : Acides gras majoritaires des huiles extraites comparés à d'autres travaux.

Pourcentage d'acides gras majoritaires (%)	Pourcentage d'acides gras majoritaires (%) selon le solvant utilisé		Pourcentage d'acides gras majoritaires(%) des autres travaux
	n-hexane	d-limonène	
<b>Les huiles extraites</b>			
Amande	96,50 ± 0,081	94,70 ± 0,014	91,93-97,83 <sup>1-2</sup>
Arachide	89,90 ± 0,016	88,40 ± 0,018	87,64 -96,00 <sup>3-4-5-6</sup>
Maïs	95,00 ± 0,016	91,90 ± 0,009	43,00-97,28 <sup>7-3-4-7-5</sup>
Noix	96,70 ± 0,008	96,30 ± 0,012	92,00-97,10 <sup>8-1-9-10</sup>
Noix de cajou	98,60 ± 0,004	97,70 ± 0,004	88,20-99,00 <sup>11-12-13</sup>
Noisette	98,70 ± 0,008	97,70 ± 0,035	97,20-99,10 <sup>1-7-9-13</sup>
Olive	92,30 ± 0,014	81,60 ± 0,009	79,43-96,35 <sup>14-15</sup>
Grignons d'olive	91,70 ± 0,042	91,60 ± 0,009	66,00-99,00 <sup>16-17-18</sup>

1 : Gecgel et al., 2011

2 : Zhang et al., 2009

3 : Fassinou et al., 2010

4 : Kapseu, 2009

5 : Silva et al., 2010

6 : Virot et al., 2008

7 : Ali et al., 2011

8 : Fabbri et al., 2005

9 : Moser, 2012

10 : Pereira et al., 2008

11 : Mexis et al., 2009

12 : Ucciani, 1995

13: Yang, 2009

14 : Azlan et al., 2010

15 : Boselli et al., 2009

16 : Che et al., 2012

17 : Conseil oléicole international, 2011

Il est à noter que le d-limonène n'a pas modifié le profil en acides gras et la composition chimique des huiles végétales extraites (**tableau 17**), ce résultat corrobore les travaux de Virot et al., (2008<sub>a</sub>; 2008<sub>b</sub>). D'après plusieurs travaux, la composition en acides gras est fonction :

- Du traitement reçu (Silva et al., 2010 ; Azlan et al., 2010 ; Bester et al., 2008 ; Boselli et al., 2009)
- De la méthode d'extraction et de la nature du solvant (Virot et al., 2008<sub>a</sub> ; Virot et al., 2008<sub>b</sub> ; Veillet et al., 2009 ; Virot et al., 2007 ; Moussaoui et al., 2005),
- De la variété étudiée et du site géographique (Allalout et al., 2009 ; Hannachi et al., 2007).

### **II.3.Présence des polymères**

La formation des polymères est fonction de la nature de l'huile et de sa composition en acides gras.

Les résultats obtenus sont présentés sur le **tableau 18**.

**Tableau 18** : Intensité du trouble des différentes huiles extraites.

Les huiles extraites	Intensité du trouble
Amande H	++
Amande L	+++
Arachide H	++
Arachide L	+++
Mais H	++
Mais L	+++
Noix H	++
Noix L	+++
Noix de cajou H	++
Noix de cajou L	+++
Noisette H	++
Noisette L	+++
Olive H	++
Olive L	+++
Grignon d'olive H	++
Grignon d'olive L	+++

**H** : Huile extraite par le n-hexane.

**L** : Huile extraite par le d-limonène.

Il ressort du **tableau 18** que les polymères sont présents dans toutes les huiles extraites surtout celles extraites par le d-limonène, ceci est dû à la température d'ébullition du d-limonène et aussi à la durée d'extraction longue, ce qui altère les huiles obtenues (Causeret, 1982).

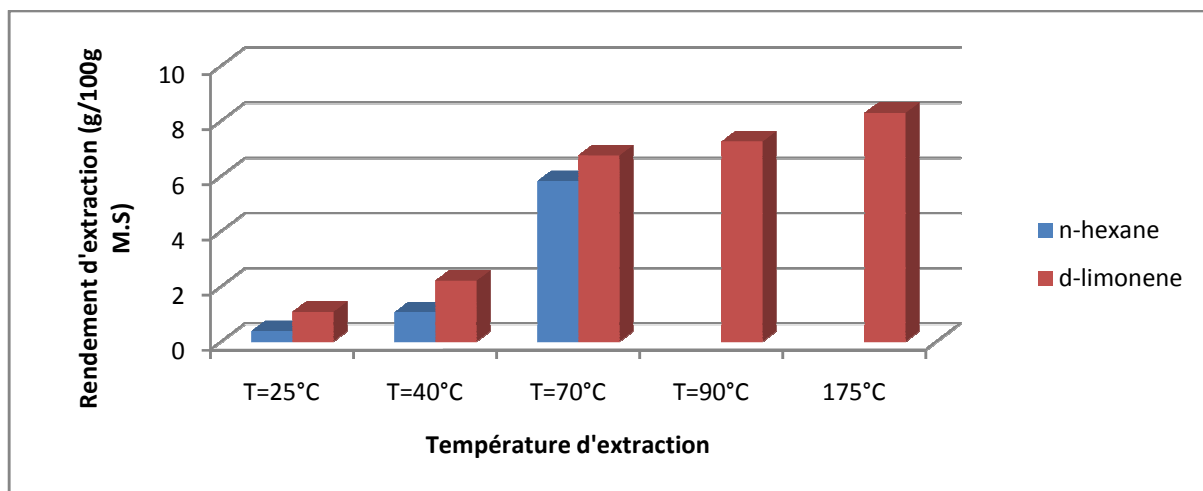
### **III. Optimisation de l'extraction par solvants de l'huile de grignons d'olive par le n-hexane et le d-limonène**

#### **III.1. Etapes préliminaires à l'optimisation**

Avant la construction du plan d'expérience, il faut fixer la réponse choisie, les facteurs potentiellement influents, les interactions possibles, et procéder à une étude préliminaire pour fixer les niveaux des facteurs.

- **Choix de la réponse** : la réponse est le rendement en huile.
- **Facteurs potentiellement influents** : Les facteurs qui sont à prendre en compte dans notre étude sont :
  - La température d'extraction ;
  - La taille des particules (la granulométrie) ;
  - Le rapport solide/liquide (le ratio solide/liquide).
- **Éventuelles interactions à rechercher** : rechercher les interactions entre les trois facteurs cités ci-dessus qui peuvent avoir un effet sur la réponse.
- **Essais préliminaires** :
  - **Température d'extraction**

Les résultats de l'effet de la température d'extraction sur le rendement en huile sont représentés sur la **figure 34**.



**Figure 34** : Evolution du rendement d'extraction par les deux solvants en fonction des différentes températures.

Les résultats présentés dans la **figure 34** montrent que le rendement d'extraction augmente avec la température et que l'extraction maximale est obtenue à la température d'ébullition des solvants à savoir 70 °C et 175 °C pour le n-hexane et le d-limonène respectivement. Selon Mafart et Béliard (2004), l'augmentation des températures d'extraction est favorable à l'efficacité de l'extraction, car la chaleur facilite l'extraction, dû aux parois cellulaires qui deviennent plus perméables par dénaturation, elles augmentent la solubilité de la matière à extraire et le coefficient de diffusion. En outre, elles diminuent la viscosité de l'extrait. Selon Johnson et Lusas (1983), les températures élevées sont utilisées pour faciliter l'extraction qui devient plus rapide.

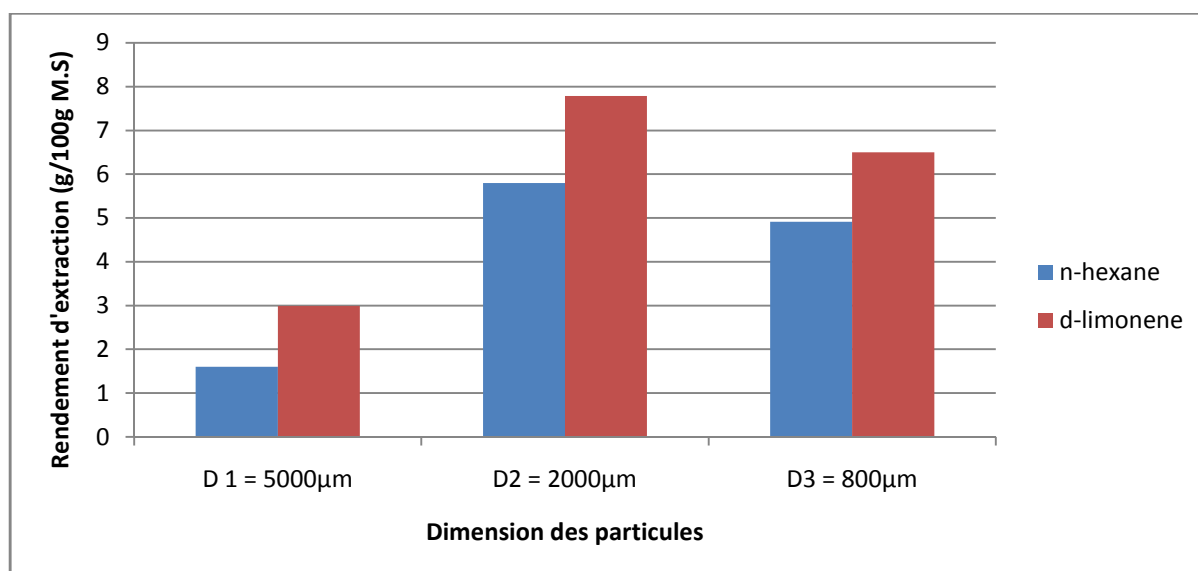
L'analyse de la variance (**tableau 19**) démontre que la température d'extraction a un effet significatif sur le rendement d'extraction ( $p \leq 0,05$ ).

**Tableau 19** : Analyse de variance pour l'effet de la température d'extraction sur le rendement.

Source de variation	Somme des carrés	ddl	Carré moyen	F	P
Type de solvant	13,7108	1	13,7108	25,09	<b>0,0376</b>
Type de température	118,931	4	29,7326	54,41	<b>0,0181</b>
Variation résiduelle	1,09293	2	0,546467		
totaux	189,716	7			

### ➤ Taille des particules (diamètre)

Les résultats de l'effet de la taille des particules sur le rendement en huile sont représentés sur la **figure 35**.



**Figure 35** : Evolution du rendement d'extraction par les deux solvants en fonction de la granulométrie.

Il ressort de la **figure 35**, que le rendement d'extraction des huiles obtenues par le d-limonène est supérieur à celui obtenu par le n-hexane, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus précédemment. Nous notons que les rendements d'extraction élevés sont obtenus avec une granulométrie moyenne (D2 = 2 mm) par rapport à ceux obtenus avec de petites particules (D3 = 800 µm) et les grandes (D1 = 5 mm). Cette tendance est liée à l'augmentation de la quantité d'huile à l'extérieur de ces particules (Jokic et al., 2012). Pour de grandes particules, le rendement obtenu est inférieure à celui obtenu avec la taille moyenne, ce qui est dû au fait qu'une partie de l'huile n'a pas été extraite à cause de l'augmentation du temps de

diffusion du solvant. D'autre part, lorsque les particules sont trop petites, posent des problèmes de canalisation du solvant à l'intérieur du lit d'extraction, entraînant une perte d'efficacité et une baisse de rendement (Jokic et al., 2012, Mezzomo, 2009).

Graines ou tourteaux sont généralement préparés par chauffage et broyage avant l'extraction par solvant. Ceci réduit l'épaisseur des particules et le temps de transfert de l'huile vers le solvant. Ce transfert est dépendant en grande partie des viscosités du solvant et de l'huile (Johnson et Lusas, 1983). Selon Mezzomo et al., (2009), la réduction de la taille des particules, permet d'améliorer le transfert de masse par diffusion et réduit la résistance au transfert dans la phase solide.

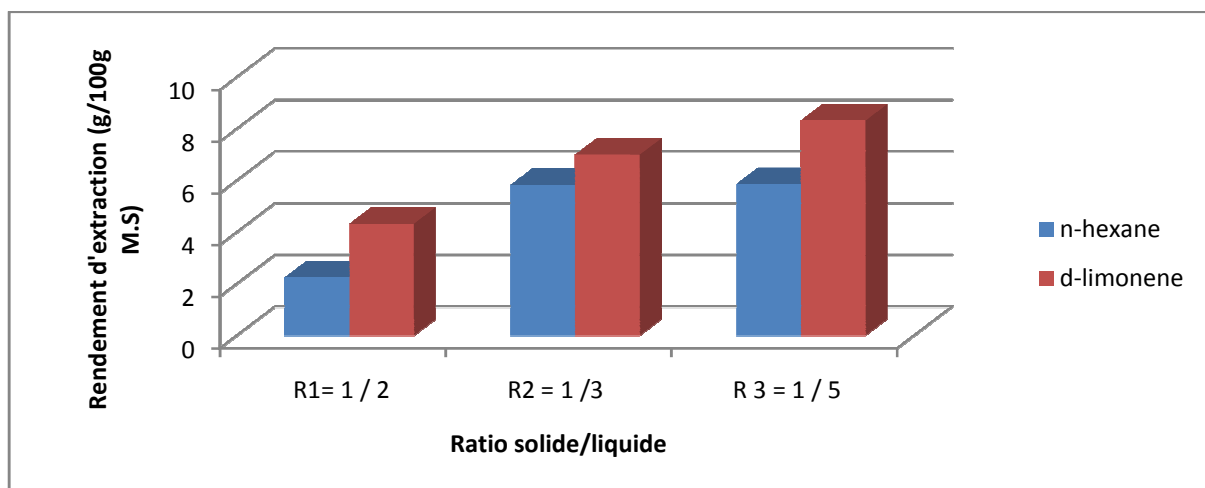
L'analyse de la variance (**tableau 20**) démontre que la taille des particules a un effet significatif sur le rendement d'extraction ( $p < 0,05$ ).

**Tableau 20** : Analyse de variance pour l'effet de la taille des particules sur le rendement.

Source de variation	Somme des carrés	ddl	Carré moyen	F	P
Type de solvant	69,5641	1	69,5641	178,10	<b>0,0056</b>
Type de taille des particules	18,8284	2	9,4142	24,10	<b>0,0398</b>
Variation résiduelle	0,7812	2	0,3906		
totaux	89,1737	5			

### ➤ Le rapport solide/liquide (le ratio solide/liquide)

Les résultats de l'effet du rapport solide / liquide sont représentés sur la **figure 36**.



**Figure 36** : Evolution du rendement d'extraction par les deux solvants en fonction des différents ratios solide/liquide.

Il semble que le rendement d'extraction des huiles obtenues par d-limonène est supérieur à celui obtenu par le n-hexane, cette augmentation est plus marquée par

l'augmentation du ratio qui est significatif ( $p \leq 0,05$ ). L'analyse de la variance est présentée sur le **tableau 21**.

**Tableau 21** : Analyse de variance pour l'effet du ratio solide/liquide sur le rendement.

Source de variation	Somme des carrés	ddl	Carré moyen	F observé	P
Type de solvant	10,1921	1	10,1921	27,52	<b>0,0345</b>
Type de ratio	31,4946	2	15,7473	42,51	<b>0,0230</b>
Variation résiduelle	0,740833	2	0,370417		
Totaux	42,4275	5			

Ces résultats sont cohérents avec ceux trouvés par Mamidipally et Liu (2004), qui ont noté que pour l'extraction de l'huile de son de riz, les meilleures conditions d'extraction pour obtenir un bon rendement est un rapport de 1/5 pour 1 h pour le d-limonène et un rapport de 1/3 pendant 1 h pour le n-hexane. Bhagya et Srinivas (1992), ont rapporté que pour l'extraction de l'huile de soja, le rapport optimal est de 1/5 pour 1 heure et que toute extraction supérieure à 1 h l'augmentation du rendement n'est pas significative, accompagnée d'une augmentation de la teneur en phospholipides et des pertes au raffinage.

Liu et Mamidipally (2005) ont noté que pour l'extraction de l'huile de son de riz par le d-limonène en tant que solvant, le rapport 1/5 pendant 0,5 h donnerait une huile sombre par rapport à celle extraite par un ratio de 1/5 pendant 1 h. Il ressort de ces résultats que l'extraction avec un ratio de 1/5 pour le d-limonène et un ratio de 1/3 pour le n-hexane sont les conditions optimales pour l'extraction de l'huile de bonne qualité.

- **Niveaux des différents facteurs :**

D'après les essais préliminaires les niveaux des facteurs pour les deux solvants sont présentés sur le **tableau 22**.

**Tableau 22** : Niveaux des facteurs de l'extraction des grignons d'olive par solvants.



Solvant	n-hexane			d-limonène		
Facteurs Niveaux des facteurs	Température d'extraction (°C)	Granulométrie (µm)	Ration solide/liquide	Température d'extraction (°C)	Granulométrie (µm)	Ration solide/liquide
Niveau □ 1	40	800	1/2	70	800	1/2
Niveau + 1	70	2000	1/3	175	2000	1/5

### III.2. Plan d'expérimentation

Le plan d'expérimentation et les résultats expérimentaux sont présentés sur le **tableau 23**.

**Tableau 23** : Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux de l'extraction des grignons d'olive par solvants.

Numéro d'essai	n-hexane					d-limonène				
	Ordre d'élaboration	T (°C)	G (µm)	Ratio	R (g/100g M.S)	Ordre d'élaboration	T (°C)	G (µm)	Ratio	R (g/100g M.S)
1	1	40	800	1/2	<b>0,1</b>	6	175	800	1/5	<b>4,5</b>
2	7	40	2000	1/3	<b>1,4</b>	5	70	800	1/5	<b>0,1</b>
3	8	70	2000	1/3	<b>5,65</b>	3	70	2000	1/2	<b>0,9</b>
4	2	70	800	1/2	<b>2</b>	2	175	800	1/2	<b>2,6</b>
5	3	40	2000	1/2	<b>0,1</b>	4	175	2000	1/2	<b>5,9</b>
6	5	40	800	1/3	<b>0,8</b>	8	175	2000	1/5	<b>8,32</b>
7	6	70	800	1/3	<b>3</b>	7	70	2000	1/5	<b>1,5</b>
8	4	70	2000	1/2	<b>4</b>	1	70	800	1/2	<b>0,01</b>

### III.3. Analyse du plan d'expérimentation

La démarche suivie pour réaliser l'analyse du plan expérimentation est la suivante :

- Modélisation;
- Validation du modèle;

- Analyse des résultats du modèle.

### III.3.1.Modélisation

Dans la présente étude, deux types de modèles statistiques peuvent être élaborés. Le premier est un modèle à effets principaux, le second est un modèle qui prend en considération les effets principaux et leurs interactions. Ce dernier a été adopté car il nous a semblé le plus approprié puisque il prend en considération les interactions entre les trois facteurs.

Le rendement est lié aux facteurs par un modèle de type :

$$Y = b_0 + b_A X_A + b_B X_B + b_C X_C + b_{AB} X_A X_B + b_{BC} X_B X_C + b_{AC} X_A X_C + b_{ABC} X_A X_B X_C$$

L'effet moyen et les effets principaux ainsi que les effets d'interaction (**tableau 24**), sont calculés à partir du logiciel STATGRAPHICS Centurion XV.

#### ➤ Estimation des effets des paramètres expérimentaux

**Tableau 24** : Coefficients pour le rendement d'extraction des grignons d'olive par solvants.

n-hexane			d-limonène		
Coefficient moyen	Coefficients principaux	Coefficients d'interaction	Coefficient moyen	Coefficients principaux	Coefficients d'interaction
$b_0 = 2,13125$	$b_A = 3,0625$	$b_{AB} = 1,0125$	$b_0 = 2,97875$	$b_A = 4,7025$	$b_{AB} = 1,2075$
	$b_B = 1,3125$	$b_{BC} = 0,3125$		$b_B = 2,3525$	$b_{BC} = 0,2575$
	$b_C = 1,1625$	$b_{AC} = 0,1625$		$b_C = 1,2525$	$b_{AC} = 0,9075$

D'après le tableau 24, le rendement d'extraction de l'huile de grignons d'olive extraite par le n-hexane est corrélé aux variables  $X_i$  par l'équation du modèle suivant :

$$Y = 2,13125 + 3,0625 X_A + 1,3125 X_B + 1,1625 X_C + 1,0125 X_A X_B + 0,3125 X_B X_C + 0,1625 X_A X_C$$

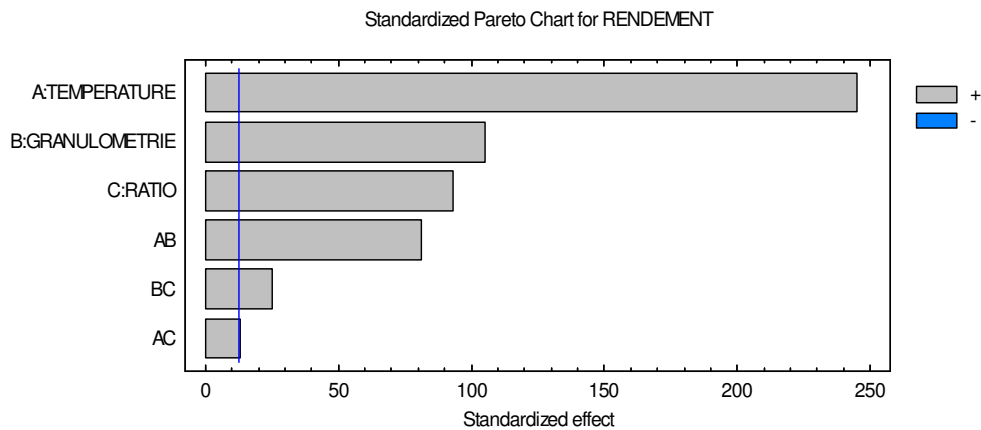
Pour l'extraction par le d-limonène, le rendement obtenu est corrélé aux variables  $X_i$  par l'équation du modèle suivant :

$$Y = 2,97875 + 4,7025 X_A + 2,3525 X_B + 1,2525 X_C + 1,2075 X_A X_B + 0,2575 X_B X_C + 0,9075 X_A X_C$$

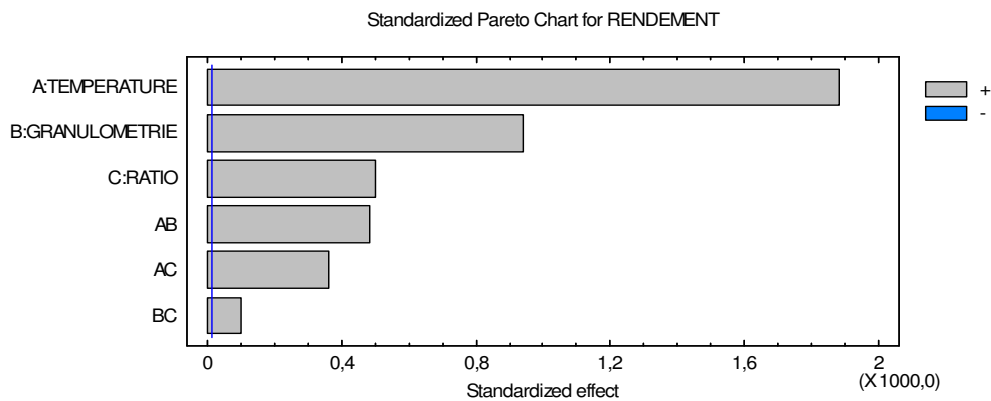
Le graphique de Pareto présenté sur la **figure 37**, classe par ordre décroissant d'importance tous les facteurs intervenants ainsi que leurs interactions. La ligne verticale de couleur bleu détermine les effets qui sont statistiquement significatifs à un niveau de signification de 5%.

Les paramètres dont l'effet est statistiquement non significatif seront retirés du modèle.

**(a) Extraction par le n-hexane.**



**(b) Extraction par le d-limonène.**



**Figure 37:** Graphique de Pareto pour les effets principaux et les interactions sur le rendement d'extraction de l'huile de grignons d'olive par les deux solvants, (a)n-hexane et (b) d-limonène.

Il ressort de la **figure 37** que la température d'extraction est le facteur le plus influant, suivi de la granulométrie puis du ratio pour les deux solvants.

Trois effets d'interactions ont été constatés, l'effet (AB) qui correspond à l'interaction entre la température d'extraction et la granulométrie, l'effet (BC) entre la granulométrie et le ratio solide/liquide et l'effet (AC) entre la température d'extraction et le ratio, parmi les interactions mentionnées ci-dessus, l'effet entre la température d'extraction et la granulométrie est le plus important. Les effets principaux ainsi que leurs interactions ont un

effet significatif sur le rendement, ceci est confirmé par l'analyse de la variance qui est présentée sur le **tableau 25**.

**Tableau 25** : Analyse de la variance pour le rendement d'huile de grignons d'olive extraite par le n-hexane et le d-limonène.

<b>n-hexane</b>					
<b>Source de variation</b>	<b>Somme des carrés</b>	<b>ddl</b>	<b>Carré moyen</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
A:TEMPERATURE	18,7578	1	18,7578	60025,00	<b>0,0026</b>
B:GRANULOMETRIE	3,44531	1	3,44531	11025,00	<b>0,0061</b>
C:RATIO	2,70281	1	2,70281	8649,00	<b>0,0068</b>
AB	2,05031	1	2,05031	6561,00	<b>0,0079</b>
AC	0,0528125	1	0,0528125	169,00	<b>0,0489</b>
BC	0,195313	1	0,195313	625,00	<b>0,0255</b>
Total error	0,0003125	1	0,0003125		
Total (corr.)	27,2047	7			
R <sup>2</sup> (%)	99,9989				
<b>d-limonène</b>					
<b>Source</b>	<b>Somme des carrés</b>	<b>ddl</b>	<b>Carré moyen</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
A:TEMPERATURE	44,227	1	44,227	3538161,00	<b>0,0003</b>
B:GRANULOMETRIE	11,0685	1	11,0685	885481,00	<b>0,0007</b>
C:RATIO	3,13751	1	3,13751	251001,00	<b>0,0013</b>
AB	2,91611	1	2,91611	233289,00	<b>0,0013</b>
AC	1,64711	1	1,64711	131769,00	<b>0,0018</b>
BC	0,132612	1	0,132612	10609,00	<b>0,0062</b>
Total error	0,0000125	1	0,0000125		
Total (corr.)	63,1289	7			
R <sup>2</sup> (%)	100,0				

### III.3.2. Validation du modèle

Il est primordial de vérifier la validité du modèle utilisé avant de l'accepter et cela par l'analyse de la variance, l'étude des résidus ainsi que la comparaison des réponses prédites en fonction des réponses mesurées.

#### III.3.2.1. L'analyse de la variance

Le R<sup>2</sup> est le pourcentage de la variabilité de la réponse obtenue expliqué par le modèle. L'analyse de la variance du rendement (**tableau 25**) montre un coefficient de corrélation (R<sup>2</sup>) égal à 99,9989 et à 100,0 pour le cas de l'extraction par le n-hexane et le d-limonène respectivement. Cette valeur de R<sup>2</sup> indique que le modèle trouvé explique 99,9989% de la

variabilité du rendement dans le cas du n-hexane et 100,0% dans le cas du d-limonène, ce qui permet de confirmer la bonne qualité de la modélisation du rendement.

Nous notons aussi que pour l'extraction par le n-hexane, la somme liée à l'erreur (SS erreur = 0,0003125) représente 0,001148% de la variabilité totale (SST = 27,2047). Ainsi 99,9988% de la variabilité totale du rendement obtenu par le n-hexane est due aux effets des paramètres retenus.

Pour l'extraction par le d-limonène, la somme liée à l'erreur (SS erreur = 0,0000125) représente 0,000019% de la variabilité totale (SST = 63,1289). Ainsi 99,9999% de la variabilité totale du rendement obtenu par le d-limonène est due aux effets des paramètres retenus.

### III.3.2.2. Etude des résidus

Les résidus sont la différence entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites (tableau 26).

**Tableau 26** : Valeur des résidus du rendement d'huile de grignons d'olive extraite par solvants.

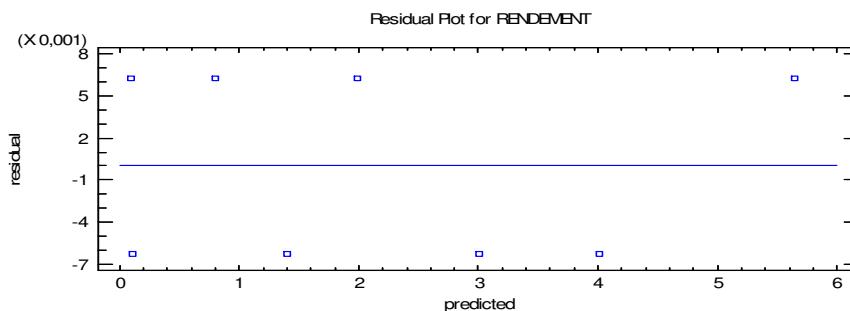
N ° d'essai	n-hexane			d-limonène		
	Valeur mesurée	Valeur prédite	Résidu	Valeur mesurée	Valeur prédite	Résidu
1	0,1	0,10625	-0,00625	4,5	4,50125	- 0,00125
2	1,4	1,40625	-0,00625	0,1	0,09875	0,00125
3	5,65	5,64375	0,00625	0,9	0,89875	0,00125
4	2,0	1,99375	0,00625	2,6	2,59875	0,00125
5	0,1	0,09375	0,00625	5,9	5,90125	- 0,00125
6	0,8	0,79375	0,00625	8,32	8,31875	0,00125
7	3,0	3,00625	0,00625	1,5	1,50125	- 0,00125
8	4,0	4,00625	0,00625	0,01	0,01125	- 0,00125

Les valeurs des résidus sur tous les essais sont négligeables. Le modèle est susceptible de correspondre correctement à la fonction réelle.

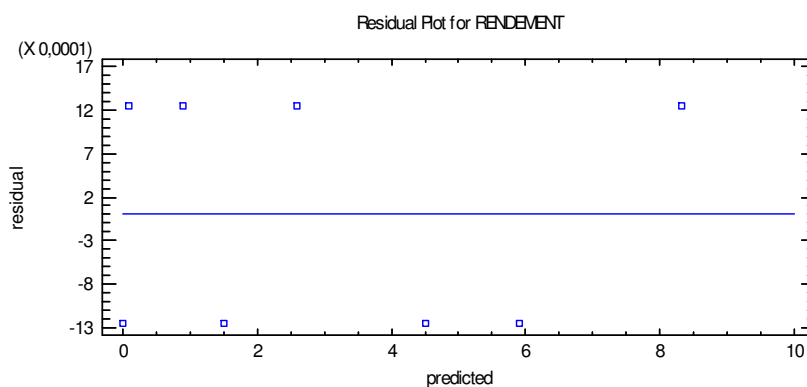
- Indépendance des résidus vis-à-vis des réponses:

La **figure 38** présente les résidus en fonction des réponses prédites.

#### (a) Extraction par le n-hexane



### (b) Extraction par le d-limonène



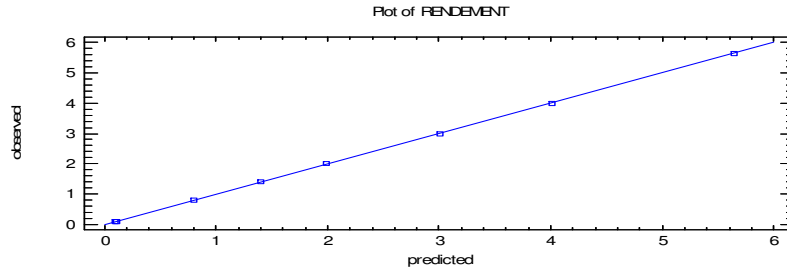
**Figure 38** : présentation des résidus en fonction des valeurs prédites selon le solvant utilisé, (a)n-hexane et (b) d-limonène.

Nous avons observé une variance homogène des résidus en fonction des valeurs prédites (**figure 38**). L'hypothèse de normalité des résidus est vérifiée et notre modèle est validé.

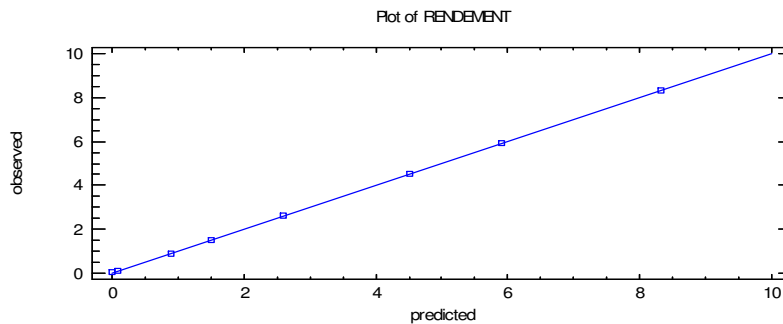
### III.3.2.3. Accord entre les réponses prédites et les réponses mesurées

Si le modèle correspond bien, les valeurs doivent se situer à proximité de la ligne. D'après le graphe (**figure 39**) les valeurs se trouvent sur la ligne, donc l'évolution des valeurs mesurées avec les valeurs estimées confirme la validation du modèle trouvé.

#### (a) Extraction par le n-hexane



**(b) Extraction par le d-limonène**



**Figure 39** : Evolution des valeurs observées avec les valeurs prédites selon le solvant, (a)n-hexane et (b) d-limonène.

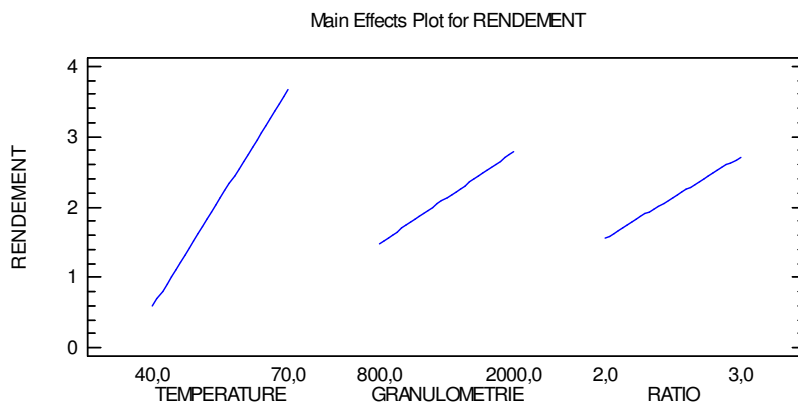
Après avoir étudié l’analyse de la variance; les résidus et enfin les réponses prédites en fonction des réponses mesurées ; **le modèle adopté** ainsi que les résultats obtenus **ont été validés**. En fonction des résultats obtenus, il est possible d’affirmer que trois principaux **facteurs et leurs interactions influencent** le rendement de l’huile.

**III.3.3.Analyse des résultats du modèle**

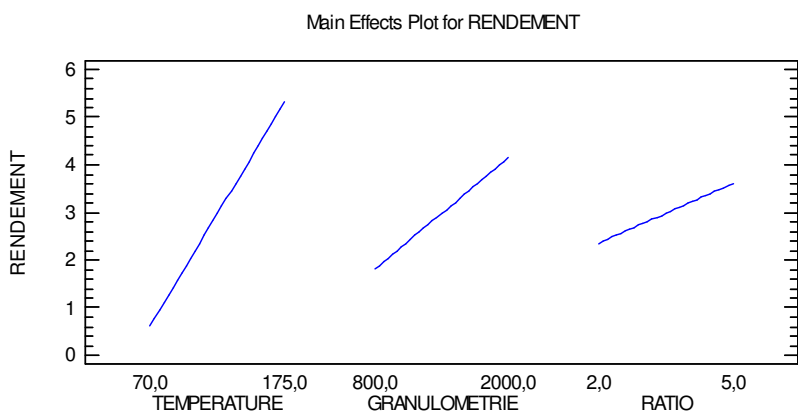
**III.3.3.1.Les effets principaux**

D’après la **figure 40**, nous remarquons que le rendement d’extraction augmente quand tous les facteurs passent de leur niveau bas à leur niveau élevé. Il ressort aussi que l’effet le plus important est celui de la température d’extraction.

**(a) Extraction par le n-hexane**



### (b) Extraction par le d-limonène



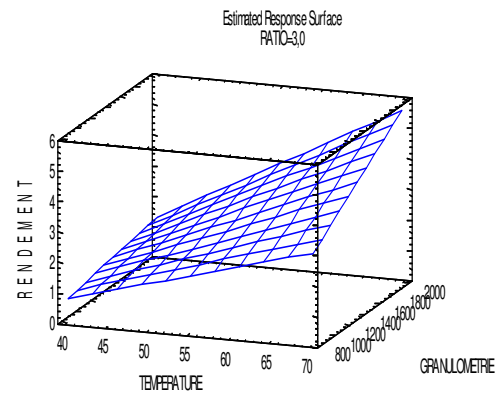
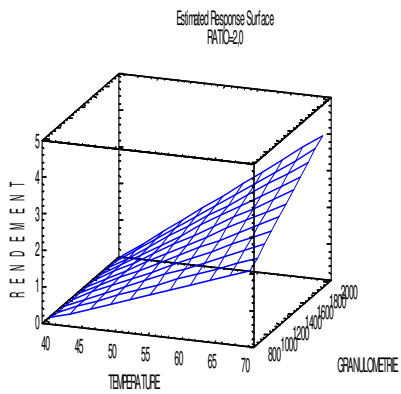
**Figure 40:** Les effets principaux sur le rendement d'extraction de l'huile de grignons d'olive par le n-hexane(a) et le d-limonène(b).

La **figure 41** représente l'évolution des rendements en fonction de la température d'extraction et de la granulométrie à un ratio fixé à 1/2 (a) et à 1/3 (b) pour le n-hexane et à un ratio fixé à 1/2 (c) et à 1/5 (d) pour le d-limonène.

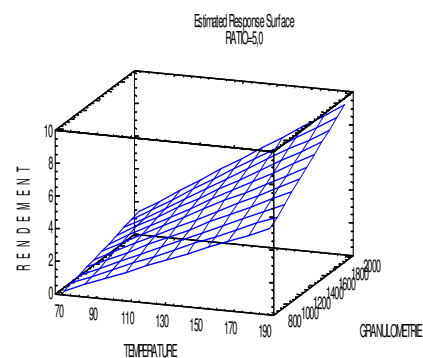
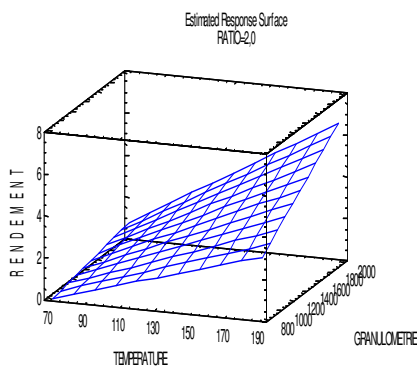
**(a) Extraction par le n-hexane ratio 1/2**

**(b) Extraction par le n-hexane ratio 1/3**





(c) Extraction par le d-limonène ratio 1/2 (d) Extraction par le d-limonène ratio 1/5



**Figure 41** : surfaces de réponse du rendement d'extraction de l'huile grignons d'olive par le n-hexane et le d-limonène en fonction de la température d'extraction et de la granulométrie à des ratios fixés pour le n-hexane à 1/2(a) et 1/3(b), pour le d-limonène à 1/2 (c) et 1/5 (d).

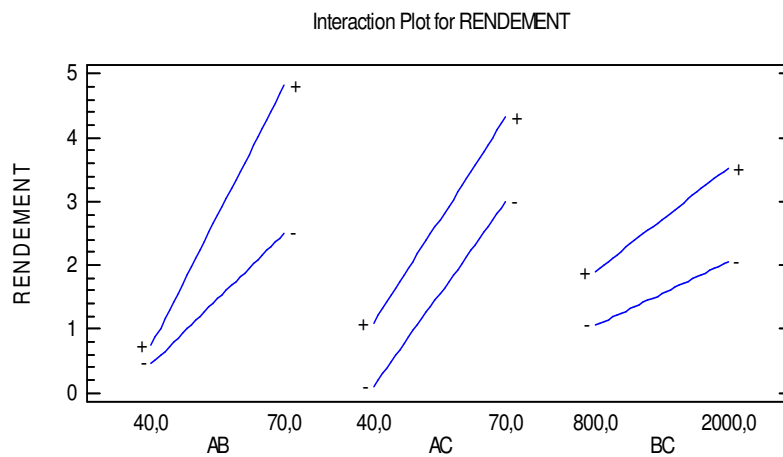
La **figure 41** montre que l'augmentation du rendement est proportionnelle à celle de la température et de la granulométrie ; nous notons que l'effet le plus important est observé quand le ratio est à son niveau haut.

### III.3.3.2. Les interactions

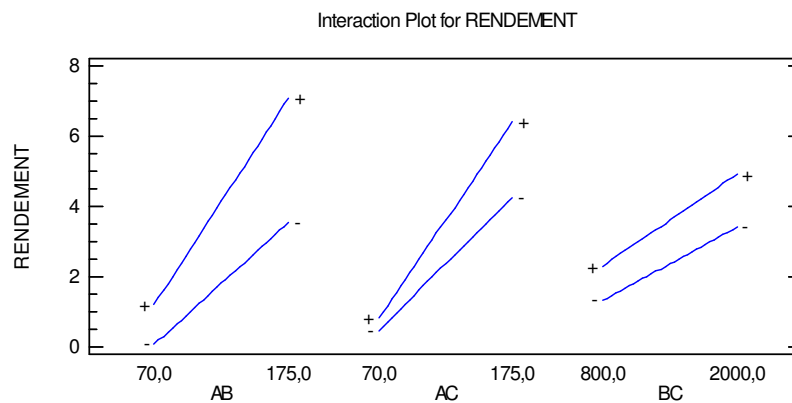
Il ressort de la **figure 42**, que les droites ne sont pas parallèles, elles peuvent se croiser, donc l'interaction des facteurs a un effet sur le rendement obtenu. On remarque que la granulométrie et le ratio solide/liquide ont peu d'effet sur la réponse à un niveau faible de la température d'extraction. Cependant, ils ont un effet important à un niveau haut de la

température. Nous observons aussi que le ratio solide/liquide a peu d'effet sur réponse à un niveau faible de la granulométrie mais quand cette dernière est à son niveau haut, l'effet est plus important.

**(a) Extraction par le n-hexane**



**(b) Extraction par le d-limonène**



AB : Interaction entre la température et la granulométrie

AC : Interaction entre la température et le ratio

BC : Interaction entre la granulométrie et le ratio.

**Figure 42:** Les effets de l'interaction des différents facteurs sur le rendement d'extraction de l'huile de grignons d'olive par le n-hexane et le d-limonène.

### III.4.Optimisation

Le but de l'optimisation de l'extraction par solvant est d'obtenir un rendement maximal, pour cela le logiciel sélectionne la combinaison de facteurs qui permet d'atteindre cet objectif (**tableau 27**).

**Tableau 27** : Rendement optimisé du rendement d'huile de grignons d'olive extraite par solvants.

Solvant	n-hexane				d-limonène			
	Bas	Haut	Optimum	Rendement optimisé	Bas	Haut	Optimum	Rendement optimisé
Température (°C)	40	70	70	5,64375	70	175	175	8,31875
Granulométrie (µm)	800	2000	2000		800	2000	2000	
Ratio solide/liquide	1/2	1/3	1/3		1/2	1/5	1/5	

Il ressort du **tableau 27** que le rendement optimal est obtenu avec la température d'ébullition du solvant, une granulométrie de 2000 µm et un ratio solide/liquide de 1/3 et 1/5 pour l'extraction par le n-hexane et le d-limonène respectivement.

## IV. Optimisation de l'extraction de l'huile d'olive par voie mécanique

### IV.1. Etapes préliminaires à l'optimisation

La même démarche expérimentale utilisée précédemment pour l'optimisation de l'extraction de l'huile de grignons d'olive par solvants est suivie pour l'optimisation de l'extraction de l'huile d'olive par pression.

- **Choix des réponses** : les réponses sont l'indice d'acide et l'indice de peroxyde.
- **Essais préliminaires**

Avant de choisir les facteurs, une extraction de l'huile d'olive a été réalisée d'une part par pression et d'autre part par centrifugation à deux et à trois phases. Les résultats obtenus sont présentés sur le **tableau 28**.

**Tableau 28:** Caractéristiques physicochimiques des huiles obtenues par pression, par système à deux et à trois phases.

Paramètre	Pression	système à deux phases	système à trois phases
Indice d'acide (mg de KOH/g d'huile)	0,44± 0,0163	0,46 ± 0,0081	0,48 ± 0
Indice de peroxyde (meq O <sub>2</sub> /Kg)	3,29 ± 0,0081	3,27 ± 0,01	3,30 ± 0,0161
Polyphénols totaux (mg EAG /kg)	422,29 ± 0,0081	422,29 ± 0,0065	422,30 ± 0,0055
α-Tocophérols (mg/kg)	179,65 ± 0,0089	179,22 ± 0,0044	179,33 ± 0,0776

L'analyse de la variance de l'effet de la méthode d'extraction sur l'indice d'acide est présentée sur le **tableau 29**.

**Tableau 29 :** Analyse de variance de l'indice d'acide des huiles obtenues par pression, par système à deux et à trois phases.

Source de variation	Somme des carrés	ddl	Carré moyen	F	P
Inter-échantillons	0,0006	2	0,0003	1,80	<b>0,2441</b>
Intra-échantillons	0,001	6	0,000166667		
Total (Corr.)	0,0016	8			

L'analyse de la variance de l'effet de la méthode d'extraction sur l'indice de peroxyde est présentée sur le **tableau 30**.

**Tableau 30 :** Analyse de variance de l'indice de peroxyde des huiles obtenues par pression, par système à deux et à trois phases.

Source de variation	Somme des carrés	ddl	Carré moyen	F	P
Inter-échantillons	0,0014	2	0,0007	4,20	<b>0,0723</b>
Intra-échantillons	0,001	6	0,000166667		
Total (Corr.)	0,0024	8			

L'analyse de la variance de l'effet de la méthode d'extraction sur les polyphénols totaux est présentée sur le **tableau 31**.

**Tableau 31** : Analyse de variance des polyphénols totaux des huiles obtenues par pression, par système à deux et à trois phases.

Source de variation	Somme des carrés	ddl	Carré moyen	F	P
Inter-échantillons	0,000355556	2	0,000177778	1,60	<b>0,2774</b>
Intra-échantillons	0,000666667	6	0,000111111		
Total (Corr.)	0,00102222	8			

L'analyse de la variance de l'effet de la méthode d'extraction sur l' $\alpha$ -tocophérol est présentée sur le tableau 32.

**Tableau 32** : Analyse de variance de l' $\alpha$ -tocophérol des huiles obtenues par pression, par système à deux et à trois phases.

Source de variation	Somme des carrés	ddl	Carré moyen	F	P
Inter-échantillons	0,296758	2	0,148379	1,79	<b>0,2462</b>
Intra-échantillons	0,498369	6	0,0830616		
Total (Corr.)	0,795128	8			

Il ressort d'après les résultats de l'analyse de la variance (**tableaux 29 – 32**), que la méthode d'extraction a une influence non significative sur les paramètres étudiés.

Pour les besoins de cette étude, nous avons choisis l'extraction à trois phases, mais il faut rechercher d'autres facteurs.

Nous avons fixés pour cette étude les facteurs qui influencent la qualité des olives avant extraction à savoir :

- Le mode de stockage ;
- La durée de stockage ;
- La température de stockage.
- **Niveaux des différents facteurs** : le niveau des différents facteurs est présenté sur le **tableau 33**.

**Tableau 33 :** Niveaux des différents facteurs utilisé pour l'extraction de l'huile d'olive par pression.

Facteurs Niveaux des facteurs	Mode de stockage	Durée de stockage (jours)	Température de stockage (°C)
Niveau □ 1	caisses	1	4
Niveau + 1	Sacs	15	Température ambiante

#### IV.2. Plan d'expérimentation

Le plan d'expérimentation et les résultats expérimentaux sont présentés sur le **tableau 34**.

**Tableau 34 :** Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux de l'extraction par pression de l'huile d'olive.

Numéro d'essai	Ordre d'élaboration	Mode de stockage	Durée de stockage	Temperature de stockage	Indice d'acide	Indice de peroxyde
1	4	Sacs (+)	15 (+)	4 (-)	<b>4,32</b>	<b>20,25</b>
2	3	Caisses (-)	15 (+)	4 (-)	<b>2,01</b>	<b>13,89</b>
3	1	Caisses (-)	1 (-)	4 (-)	<b>0,2</b>	<b>3,22</b>
4	2	Sacs (+)	1 (-)	4 (-)	<b>0,21</b>	<b>6,97</b>
5	7	Caisses (-)	15 (+)	Ambiante (+)	<b>6,47</b>	<b>41,19</b>
6	5	Caisses (-)	1 (-)	Ambiante (+)	<b>0,8</b>	<b>16,01</b>
7	6	Sacs (+)	1 (-)	Ambiante (+)	<b>0,9</b>	<b>22,98</b>
8	8	Sacs (+)	15 (+)	Ambiante (+)	<b>8,88</b>	<b>50,76</b>

#### IV.3. Analyse du plan d'expérimentation

##### IV.3.1. Modélisation

L'indice d'acide et l'indice de peroxyde sont liés aux facteurs par un modèle de type :

$$Y = b_0 + b_A X_A + b_B X_B + b_C X_C + b_{AB} X_A X_B + b_{BC} X_B X_C + b_{AC} X_A X_C + b_{ABC} X_A X_B X_C$$

➤ Estimation des effets des paramètres expérimentaux

**Tableau 35** : Coefficients pour le rendement d'extraction de l'huile d'olive par pression.

Indice d'acide			Indice de peroxyde		
Coefficient moyen	Coefficients principaux	Coefficients d'interaction	Coefficient moyen	Coefficients principaux	Coefficients d'interaction
$b_0 = 2,97375$	$b_A = 1,2075$	$b_{AB} = 1,1525$	$b_0 = 21,9088$	$b_A = 6,6625$	$b_{AB} = 1,3025$
	$b_B = 4,8925$	$b_{BC} = 1,9325$		$b_B = 19,2275$	$b_{BC} = 7,2525$
	$b_C = 2,5775$	$b_{AC} = 0,0475$		$b_C = 21,6525$	$b_{AC} = 1,6075$

D'après le **tableau 35**:

- L'indice d'acide est corrélé aux variables  $X_i$  par l'équation du modèle suivant :

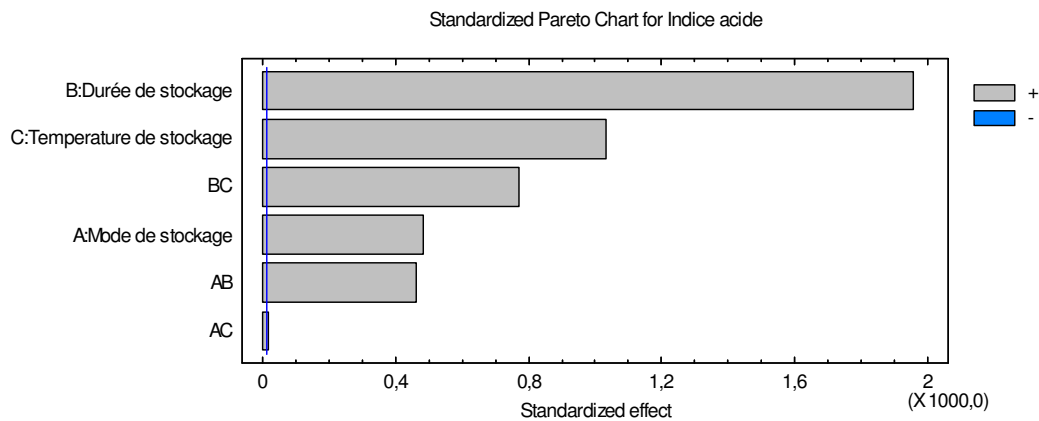
$$Y = 2,97375 + 1,2075 x_A + 4,8925 x_B + 2,5775 x_C + 1,1525 x_A x_B + 1,9325 x_B x_C + 0,0475 x_A x_C$$

- L'indice de peroxyde est corrélé aux variables  $X_i$  par l'équation du modèle suivant :

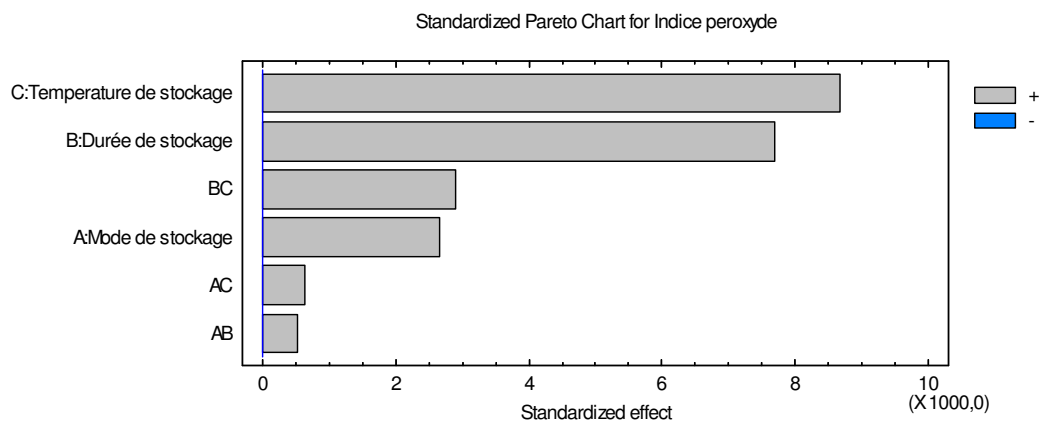
$$Y = 21,9088 + 6,6625 x_A + 19,2275 x_B + 21,6525 x_C + 1,3025 x_A x_B + 7,2525 x_B x_C + 1,6075 x_A x_C$$

Le graphique de Pareto est présenté sur la **figure 43**.

**(a) Indice d'acide**



**(b) Indice de peroxyde**



**Figure 43 :** Graphique de Pareto pour les effets principaux et les interactions sur l'indice d'acide et de peroxyde de l'huile d'olive.

La **figure 43** montre que :

- pour l'indice d'acide la durée de stockage est le facteur le plus influant suivi par la température de stockage et enfin le mode de stockage. Trois effets d'interactions ont été constatés, l'effet (BC) entre la durée et la température de stockage, l'effet (AB) entre le mode et la durée de stockage et enfin l'effet (AC) entre le mode et la température de stockage. Nous remarquons que l'interaction entre la durée et la température de stockage a un effet plus important que le mode de stockage.
- Pour l'indice de peroxyde, la température de stockage est le facteur le plus influant suivi par la durée de stockage et le mode de stockage. L'interaction la plus influente est l'effet (BC) entre la durée et la température de stockage, suivi de l'effet (AC) entre le mode et la température de stockage et enfin l'effet (AB) entre le mode et la durée de stockage.

La ligne verticale bleue indique que les effets principaux ainsi que les interactions ont un effet significatif sur l'indice d'acide et l'indice de peroxyde, ceci est confirmé par l'analyse de la variance qui est présentée sur le **tableau 36**.



**Tableau 36** : Analyse de la variance pour l'indice d'acide et l'indice de peroxyde.

<b>Indice d'acide</b>					
<b>Source de variation</b>	<b>Somme des carrés</b>	<b>ddl</b>	<b>Carré moyen</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
A:Mode de stockage	2,91611	1	2,91611	233289,00	<b>0,0013</b>
B:Durée de stockage	47,8731	1	47,8731	3829849,00	<b>0,0003</b>
C:Temperature de stockage	13,287	1	13,287	1062961,00	<b>0,0006</b>
AB	2,65651	1	2,65651	212521,00	<b>0,0014</b>
AC	0,0045125	1	0,0045125	361,00	<b>0,0335</b>
BC	7,46911	1	7,46911	597529,00	<b>0,0008</b>
Total error	0,0000125	1	0,0000125		
Total (corr.)	74,2064	7			
R <sup>2</sup> (%)	100,0				
<b>Indice de peroxyde</b>					
<b>Source de variation</b>	<b>Somme des carrés</b>	<b>ddl</b>	<b>Carré moyen</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
A:Mode de stockage	88,7778	1	88,7778	7102225,68	<b>0,0002</b>
B:Durée de stockage	739,394	1	739,394	59151486,66	<b>0,0001</b>
C:Temperature de stockage	937,662	1	937,662	75012928,18	<b>0,0001</b>
AB	3,39301	1	3,39301	271441,03	<b>0,0012</b>
AC	5,16811	1	5,16811	413449,04	<b>0,0010</b>
BC	105,198	1	105,198	8415801,81	<b>0,0002</b>
Total error	0,0000125	1	0,0000125		
Total (corr.)	1879,59	7			
R <sup>2</sup> (%)	100,0				

### IV.3.2. Validation du modèle

#### IV.3.2.1. L'analyse de la variance

L'analyse de la variance de l'indice d'acide et de peroxyde (**tableau 36**) montre un coefficient de corrélation ( $R^2$ ) égal à 100,0 pour l'indice d'acide et l'indice de peroxyde. Cette valeur de  $R^2$  indique que le modèle trouvé explique 100,0% de la variabilité des indices d'acide et de peroxyde, ce qui permet de confirmer la bonne qualité de la modélisation de ces indices.

Le **tableau 36** révèle que pour l'indice d'acide, la somme liée à l'erreur (SS erreur = 0,0000125) représente 0,0000168% de la variabilité totale (SST = 74,2064). Pour l'indice de peroxyde, la somme liée à l'erreur (SS erreur = 0,0000125) représente 0,0000007 % de la variabilité totale (SST = 1879,59). Ainsi 99,9999% de la variabilité totale des indices d'acide et de peroxyde est due aux effets des paramètres retenus.

#### IV.3.2.2. Etude des résidus

Les valeurs des résidus pour l'indice d'acide et de peroxyde sont présentées sur le **tableau 37**.

**Tableau 37** : Valeur des résidus de l'indice d'acide et de peroxyde de l'huile d'olive extraite.

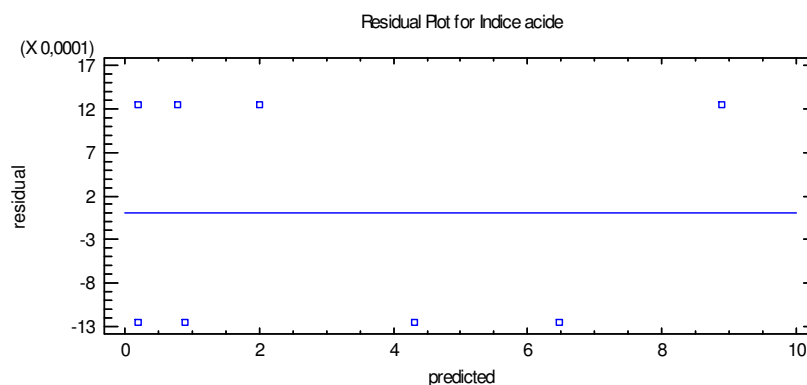
N ° d'essai	Indice d'acide			Indice de peroxyde		
	Valeur mesurée	Valeur prédite	Résidu	Valeur mesurée	Valeur prédite	Résidu
1	4,32	4,32125	-0,00125	20,25	20,2488	0,0012
2	2,01	2,00875	0,00125	13,89	13,8913	-0,0013
3	0,2	0,20125	-0,00125	3,22	3,21875	0,00125
4	0,21	0,20875	0,00125	6,97	6,97125	-0,00125
5	6,47	6,47125	-0,00125	41,19	41,1887	0,0013
6	0,8	0,79875	0,00125	16,01	16,0113	-0,0013
7	0,9	0,90125	-0,00125	22,98	22,9788	0,0012
8	8,88	8,87875	0,00125	50,76	50,7613	-0,0013

Les valeurs des résidus calculés pour les deux indices sont négligeables. On déduit que le modèle adopté est donc susceptible de correspondre correctement au modèle réelle.

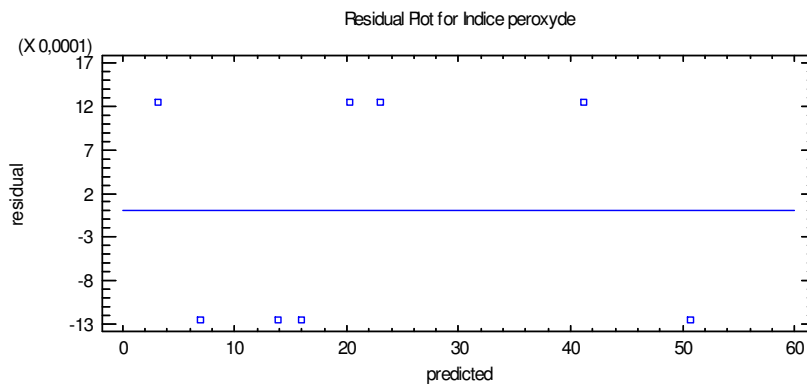
- Indépendance des résidus vis-à-vis des réponses:

La **figure 44** présente les résidus en fonction des réponses prédites.

##### (a) Indice d'acide



##### (b) Indice de peroxyde



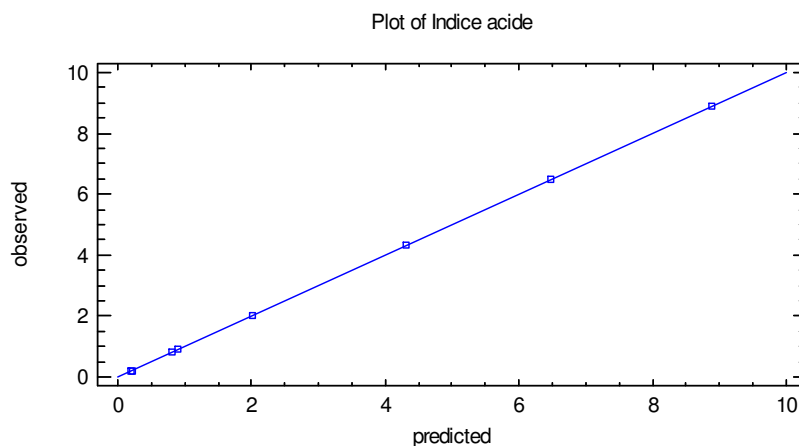
**Figure 44 :** présentation des résidus en fonction des valeurs prédites pour les indices d'acide et de peroxyde.

D'après la **figure 44**, nous notons une variance homogène des résidus en fonction des valeurs prédites, ce qui permet d'affirmer l'hypothèse de normalité des résidus.

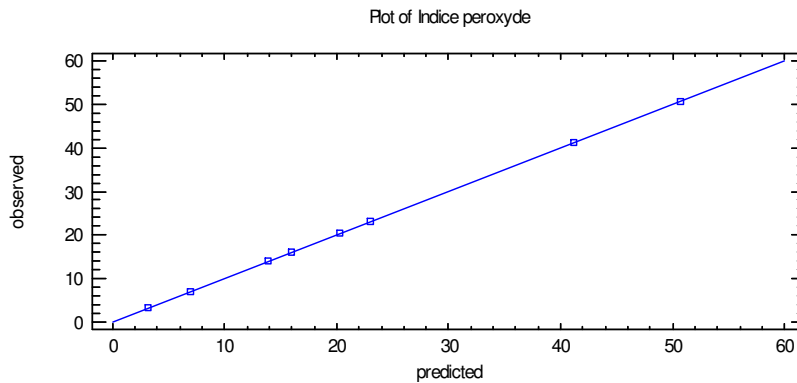
#### IV.3.2.3. Accord entre les réponses prédites et les réponses mesurées

La **figure 45** présente les valeurs obtenues en fonction des valeurs prédites pour les indices d'acide et de peroxyde. Nous remarquons que les valeurs se trouvent sur la ligne. Ceci permet de valider modèle utilisé.

##### (a) Indice d'acide



##### (a) Indice de peroxyde



**Figure 45:** Evolution des valeurs observées avec les valeurs prédites pour les indices d'acide et de peroxyde.

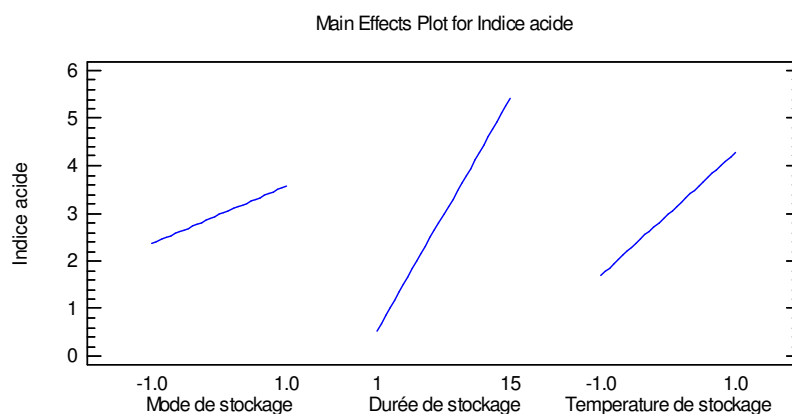
A partir des résultats de l'analyse de la variance; des résidus et enfin des réponses prédites en fonction des réponses mesurées, on peut **valider le modèle adopté** au départ et **les résultats obtenus**. Ceci permet d'affirmer que tous **les facteurs principaux et leurs interactions influencent les indices d'acide et de peroxyde**.

### IV.3.3. Analyse des résultats du modèle

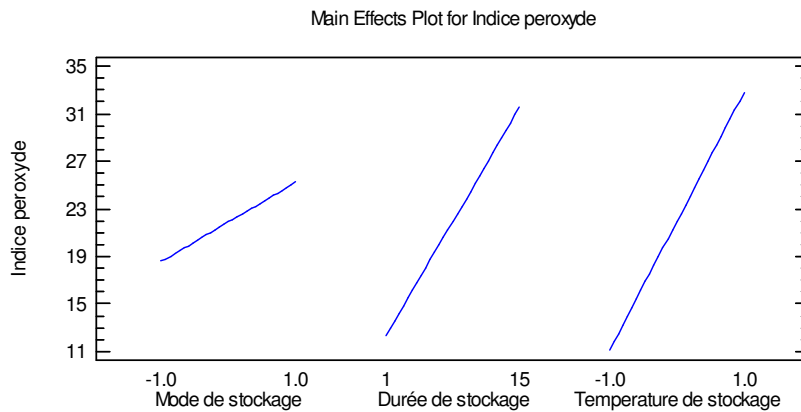
#### IV.3.3.1. Les effets principaux

La **figure 46** présente l'effet des facteurs principaux sur les indices d'acide et de peroxyde.

#### (a) Indice d'acide



#### (a) Indice de peroxyde



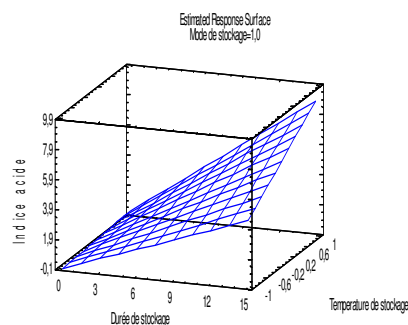
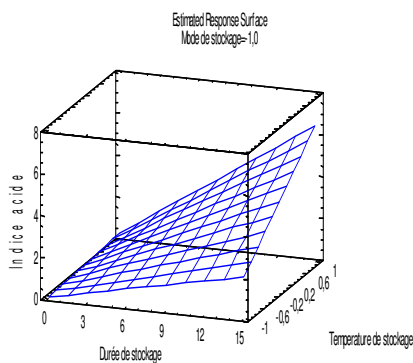
**Figure 46 :** Les effets principaux sur les indices d'acide et de peroxyde.

Nous remarquons d'après la **figure 46** que les deux indices augmentent quand les facteurs passent de leur niveau bas à leur niveau élevé. Il ressort aussi que l'effet le plus important est celui de la durée de stockage et la température de stockage pour l'indice d'acide et l'indice de peroxyde respectivement.

La **figure 47** présente les surfaces de réponses des indices d'acide et de peroxyde en fonction de la température et de la durée de stockage des olives quand ces dernières sont stockées en caisses ou en sacs.

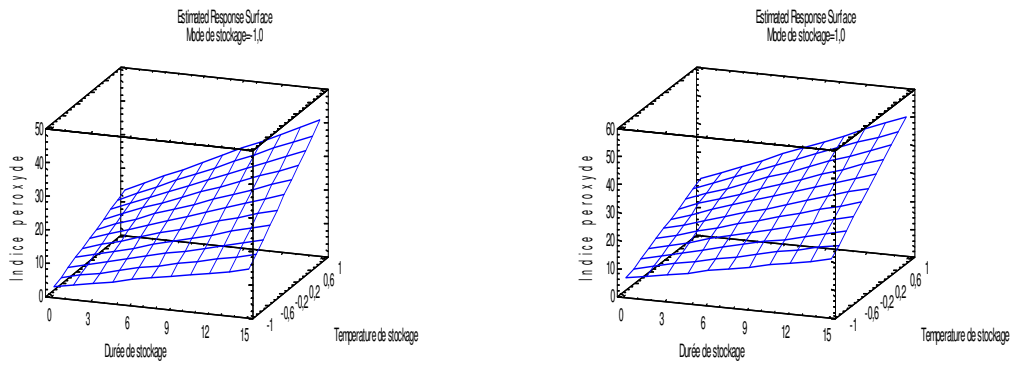
**(a) Indice d'acide pour les olives stockées en caisses.**

**(b) Indice d'acide pour les olives stockées en sacs.**



**(c) Indice de peroxyde pour les olives stockées en caisses.**

**(d) Indice de peroxyde pour les olives stockées en sacs.**



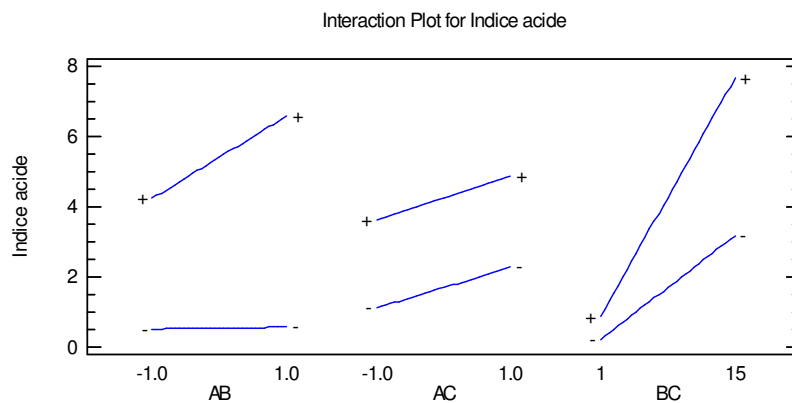
**Figure 47:** Surfaces de réponse de l'indice d'acide et de peroxyde en fonction de la durée et de la température de stockage.

Nous notons d'après la **figure 47**, que les valeurs des indices étudiés sont proportionnelles à l'augmentation de la température et la durée de stockage ; nous notons que l'effet le plus important est observé quand les olives sont stockées en sacs.

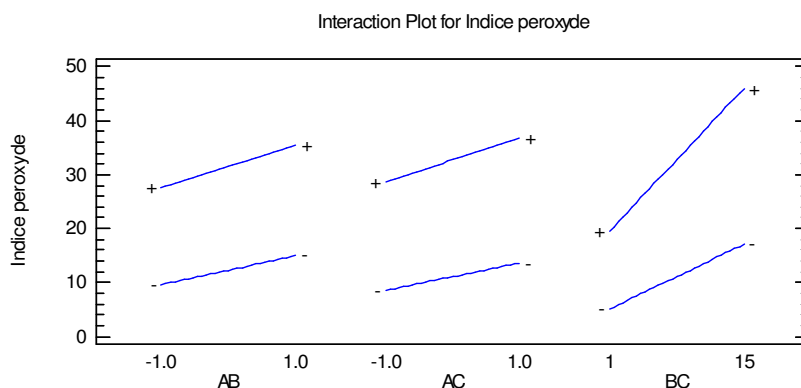
#### IV.3.3.2. Les interactions

La **figure 48** montre des droites qui ne sont pas parallèles, elles peuvent se croiser, donc il existe des interactions entre les facteurs principaux. L'interaction entre les facteurs principaux a un effet sur les indices étudiés.

##### (a) Indice d'acide



##### (a) Indice de peroxyde



**Figure 48 :** Les effets de l’interaction des différents facteurs sur les indices d’acide et de peroxyde.

Il ressort de la **figure 48** que toutes les interactions à leurs niveaux bas influencent faiblement les indices étudiés ; par contre, un effet plus accentué est observé à leurs niveaux hauts.

#### IV.4.Optimisation des indices d’acide et de peroxyde

L’optimisation multi-réponses permet de déterminer la combinaison de facteurs expérimentaux et d’optimiser simultanément plusieurs réponses. Ceci se fait en maximisant la fonction de désirabilité. L’objectif est de minimiser chacune des réponses (l’indice d’acide et de peroxyde).

Le **tableau 38** résume le but de l’optimisation ainsi que le niveau des réponses et de désirabilité obtenu.

**Tableau 38 :** Les différents niveaux de désirabilité en fonction de l’indice d’acide et de peroxyde.

Réponse	But	Minimum observé	Maximum observé	Niveau bas de désirabilité	Niveau haut de désirabilité
Indice d’acide (mg KOH/ g d’huile)	Minimisé	0,2	8,88	0,0	8,0
Indice de peroxyde (meq O <sub>2</sub> actif/Kg)	Minimisé	3,22	50,76	3,0	50,0

Le **tableau 39** illustre l’évolution de la fonction de désirabilité à chaque essai

**Tableau 39 :** La désirabilité prédite et observée en fonction des différents essais.

Essai	Indice d'acide	Indice de peroxyde	Désirabilité prédite	Désirabilité observée
1	4,32	20,25	0,539522	0,539602
2	2,01	13,89	0,758527	0,758461
<b>3</b>	0,2	3,22	<b>0,985041</b>	0,985107
4	0,21	6,97	0,944254	0,944192
5	6,47	41,19	0,189275	0,189339
6	0,8	16,01	0,806822	0,806767
7	0,9	22,98	0,714249	0,714296
8	8,88	50,76	0,0	0,0

Il ressort du **tableau 39** que la désirabilité maximale est atteinte à l'essai 3.

#### IV.4.1.Optimisation de la désirabilité

La valeur optimale de la désirabilité est égale à 0,985041, une combinaison de facteurs doit être trouvée pour d'atteindre cette valeur. Le **tableau 40** présente les niveaux et l'optimum des facteurs, la réponse et l'optimum des réponses obtenu.

**Tableau 40** : Optimisation de la désirabilité en fonction du niveau des différents facteurs.

Facteur	Bas	Haut	Optimum	Réponse	Optimum des réponses
Mode de stockage	-1,0	1,0	-1,0	Indice d'acide	<b>0,20125</b>
Durée de stockage	1,0	15,0	1,0	Indice de peroxyde	<b>3,21875</b>
Temperature de stockage	-1,0	1,0	-1,0		

Il ressort du **tableau 40** que pour atteindre une désirabilité égale à 0,985041 qui permet de protéger les caractéristiques physico-chimiques et nutritionnelles de l'huile d'olive, les olives doivent être stockés en caisses pendant 1 jour à une température de 4°C afin d'obtenir un indice d'acide égal à 0,20125 mg de KOH/g d'huile et un indice de peroxyde égal à 3,21875Meq O<sub>2</sub>actif/Kg d'huile.



*Conclusion*

*générale*

L'utilisation de matières premières renouvelables d'origine agricole pour la fabrication de bioproduits correspond à une double nécessité : d'une part, offrir une alternative aux ressources fossiles et d'autre part, répondre aux défis environnementaux actuels : lutte contre l'effet de serre, réduction des pollutions (air, sol, eau), innocuité et biodégradabilité des produits (Alfos, 2003).

A travers notre étude qui porte sur l'amélioration et optimisation de l'extraction des huiles végétales en vue d'en améliorer les qualités nutritionnelles et organoleptiques, nous avons noté un certain nombre d'observations :

- Les rendements d'extraction par le d-limonène sont plus importants que ceux obtenus par le n-hexane et cela quelque soit l'oléagineux utilisé et que le maximum est obtenu en utilisant la température d'ébullition du solvant, ce résultat est en accord avec celui de la littérature (Mamidipally et al., 2004 ; Virot et al., 2008<sub>a</sub> ; Virot et al., 2008<sub>b</sub>).

- La cinétique d'extraction des différents oléagineux en utilisant les deux solvants, est une succession de trois phases, une première phase qui montre une augmentation rapide du rendement, une deuxième phase où la vitesse d'extraction diminue par rapport à la première, et enfin la dernière phase qui est sous forme d'un palier.

- Les résultats des indices d'acide et de peroxyde sont supérieurs à la norme, suggèrent une hydrolyse des triglycérides, libération des acides gras libres et leur dégradation, confirmé par la présence de polymères qui est plus accentué dans les huiles extraites par le d-limonène par rapport à celles extraites par le n-hexane.

- Le profil en acides gras montre que les acides gras majoritaires des huiles extraites par le d-limonène sont plus faibles par rapport à ceux obtenus par le n-hexane mais comparables à d'autres travaux.

- Pour l'optimisation de l'extraction par solvants de l'huile de grignons d'olive, la température d'extraction, la taille des particules ainsi que le rapport solide/liquide sont les facteurs les plus influents sur le rendement obtenu, mais les interactions de ces différents facteurs ont aussi un effet significatif. Le rendement optimum est obtenu en utilisant la température d'ébullition du solvant (70 et 175°C pour le n-hexane et le d-limonène respectivement), la granulométrie de 2 mm et les ratios solide/liquide de 1/3 pour le n-hexane et 1/5 pour le d-limonène.

Plusieurs critères doivent être pris en compte pour le choix d'un nouveau solvant: l'utilisation du nouveau solvant dans l'équipement existant ou à faible coût de

réaménagement, les effets possibles sur la rentabilité des opérations qui résultent des changements de la nature du solvant (les coûts énergétiques et le rendement d'extraction).

Le d-limonène, n'induisant pas de problèmes environnementaux, pourrait être considéré selon Johnson et al. (1983) comme étant le meilleur solvant pour remplacer le n-hexane.

La question évidente qui permettra l'utilisation potentielle et généralisée du d-limonène dans l'extraction des huiles végétales en substitution du n-hexane, est d'étudier la réduction de la consommation d'énergie associée à la récupération du d-limonène, en raison de son point d'ébullition élevé (175 °C) par rapport à celui du n-hexane (70°C). Plusieurs études ont été menées dans ce sens, la plus intéressante semble être celle de Virost et al. (2008<sub>b</sub>), qui a mis au point un dispositif de récupération du d-limonène en utilisant une distillation par Clevenger assistée par micro-ondes. Ce dispositif peut rendre l'utilisation du d-limonène comme solvant d'extraction des huiles végétales une alternative intéressante au n-hexane.

Pour l'extraction mécanique de l'huile d'olive, le mode, la durée, la température de stockage, et l'interaction entre ces différents facteurs, ont une influence significative sur l'indice d'acide et l'indice de peroxyde. Ces derniers témoignent de la qualité physico-chimique, organoleptique et nutritionnelle de l'huile d'olive. Les valeurs optimales de ces indices (0,20125 mg de KOH/g d'huile pour l'indice d'acide, 3,21875 meq O<sub>2</sub> actif/Kg d'huile pour l'indice de peroxyde) ont été obtenues en utilisant des olives stockées en caisses pendant un jour à une température de 4°C.

D'après Moussouni (2009), les huileries agissent en prestation de services, n'interviennent pas sur les conditions de cueillette, de stockage et de transport des olives ; les normes de production ne sont pas respectées (statut privé). Equipés souvent de technologie, elles n'obéissent qu'à la seule idée de satisfaire une clientèle dont le seul souci est d'obtenir un rendement maximum.

L'Algérie peut acquérir une place de choix dans le domaine oléicole en projetant les bases d'une perspective réaliste de développement de sa filière oléicole.

Les pays oléicoles (méditerranéens notamment), étaient avant confrontés à des problèmes analogues pour rejoindre le cercle fermé du marché mondiale de l'huile d'olives ; et que leurs politiques respectives avaient toutes des objectifs similaires, alors que les solutions ne sont forcément pas les mêmes.

L'exemple de labellisation, ne peut constituer en soit une solution immédiate quand on sait que nos oléiculteurs n'arrivent pas à garantir le minimum de qualité. Il serait plus efficace

d'accompagner et de soutenir techniquement les demandes de reconnaissance et de certifications émanant des opérateurs ayant entamé le processus à titre individuel pour que la qualité soit rémunérée.

Connaître et évaluer les facteurs contraignants et positifs de l'état des lieux de notre filière est une étape incontournable pour dégager un dispositif efficace pour son développement. Parmi les contraintes pour son développement citons les conduites culturelles non maîtrisées, la recherche non valorisée, l'absence du véritable esprit de filière, le peu de professionnalisme, la mauvaise gestion des subventions de l'Etat, le non respect des normes de transformation.

Quant aux facteurs positifs et encourageants (possibilité d'extension des surfaces oléicoles, patrimoine oléastre très important, variétés nationales performantes, disponibilité de savoir faire national et possibilités de recyclage, disponibilité d'initiatives potentielles capables de servir d'exemple, volonté à la mobilisation de toutes les parties concernées par cette filière, possibilité de subventionnement de l'Etat, disponibilité des équipements performants, existence d'un marché potentiel, regain d'attention à l'égard de l'huile d'olive et possibilité d'engager une oléiculture intensive) permettront d'améliorer et d'optimiser les qualités nutritionnelles et organoleptiques de l'huile d'olive obtenue.

La seule façon de protéger les caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive revient au fait d'appliquer les bonnes pratiques d'hygiène, agricoles et de fabrication, et à la mise en place du système HACCP (Hazard Analysis Critical Control Point) qui signifie Analyses des Risques – Maîtrise des Points Critiques, qui est une approche systématique, rationnelle et organisée de la maîtrise des dangers : physiques, chimiques et microbiologiques et permet :

- d'identifier et d'analyser les dangers associés aux différents stades du processus de production.
- de s'assurer des moyens nécessaires à leur maîtrise.
- D'acquérir la certitude que ces moyens sont mis en œuvres de façon effective.

Pour cela, il serait impératif de créer des structures de stockage et de conditionnement, des unités de contrôle de qualité et d'analyse, d'assurer la formation de spécialistes du domaine.

*Références*

*Bibliographiqu*

1. Alais, C., Linden, G., Miclo, L. 2003. Biochimie alimentaire, 5<sup>ème</sup> édition, Dunod édition.
2. Alais, C., Linden, G. 1997. Abrégé de biochimie alimentaire, 4<sup>ème</sup> édition, Edition Masson.
3. Alfos, C. 2003. Lipochimie et innovations. OCL, Volume 10, 5-6 : 344-7
4. Ali, Q., Ashraf, M. 2011. Exogenously applied glycinebetaine enhances seed and seed oil quality of maize (*Zea mays* L.) under water deficit conditions. Environ Exp Bot, 71:249-259.
5. Allalout, A., Krichène, D., Methenni, K., Taamalli, A., Oueslati, I. 2009. Characterization of virgin olive oil from super intensive Spanish and Greek varieties grown in northern Tunisia. Scientia Horticulturae, 120:77-83.
6. AOCS Official Method Ce 2-66. 1989. Sampling and analysis of commercial fats and oils, Preparation of Methyl esters of long-chain fatty acids. American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, USA.
7. AOCS Official Method Ce 8-89. 1989. Determination of Tocopherols and Tocotrienols in Vegetable Oils and Fats by HPLC. American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, USA.
8. Azlan, A., Prasad, K. N., Khoo, H. E., Abdul-Aziz, N., Mohamad, A. 2010. Comparison of fatty acids, vitamin E and physicochemical properties of *Canarium odontophyllum* Miq. (Dabai), olive and palm oils. J of Food Composit and Analys, 23:772-776.
9. Bégin, D., Gerin, M. 2000. La substitution des solvants par le d-limonène. Bilans des connaissances. Edité par l'institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST). Québec.
10. Berard L. 1985. Le guide du savoir manger. Edition Larousse.
11. Berger, M., Ayerdi-Gotor, A., Sarrafi, A., Maury, P., Daydé, J., Calmon, A. 2010. Que sait-on du déterminisme de la qualité des huiles du tournesol face aux nouvelles attentes? OCL : V17, 3 MAI-JUIN.
12. Bester, E., Butinar, B., Bucar-Miklavcic, M., Golob, T. 2008. Chemical changes in extra virgin olive oils from Slovenian Istra after thermal treatment. Food Chemistry, 108:446-454.
13. Bewa, H., Alfos, C. 2005. Bio solvants : le marché des agro solvants. OCL, V12: 4, 295-298.

14. Bhagya, S., Srinivas, H. 1992. Extraction of soybean with hexane-acetic acid: effect on oil quality. *Food chem*, 44: 123-125.
15. Bimbenet, J. J., Duquenoy, A., Trystram G. 2006. *Génie des procédés alimentaires, des bases aux applications*. 2<sup>ème</sup> édition. Edition Dunod.
16. Bonnard, N., Brondeau, M., Falcy, M., Jargot, D., Schneider, O. 2008. Fiche toxicologique de l'hexane. Services techniques et médicaux de l'institut national de recherche et de sécurité.
17. Bonnard, N., Brondeau, M., Falcy, M., Jargot, D., Protois, J. C., Schneider, O. 2004. le d- limonène. Services techniques et médicaux de l'institut national de recherche et de sécurité.
18. Bonnefis, C.S. 2005. Effets biologiques des peroxydes et approches à la participation des aliments Composés à leur apport chez le chien et le chat, thèse de doctorat, l'Université Paul- Sabatier de Toulouse, France
19. Boselli, E., Di Lecce, G., Strabbioli, R., Pieralisi, G., Frega, N.G. 2009. Are virgin olive oils obtained below 27°C better than those produced at higher temperatures? *Food science and Technology*, 42:748-757.
20. Bourgeois, C.F. 1981. Propriétés antioxygènes des tocophérols et du palmitate d'ascorbyle dans les matières grasses. *RFCG*, 9.
21. Boust, C. 2004. Fiche solvants. Les solvants pétroliers ED 4224. l'institut national de recherche et de sécurité.
22. Causeret, J. 1982. Chauffage des corps gras et risque de toxicité. *Cah.Nutr.Diet*, 1:19-33.
23. Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP) Plan d'Action pour la Méditerranée, 2000. Prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive.
24. Charbonnier, A. 1996. *L'huile d'olive: Aliment-Santé-Cœur-Vaisseaux- Os- Digestion*. Edition Frison-Roche.
25. Che, F., Sarantopoulos, I., Tsoutsos, T., Gekas, V. 2012. Exploring a promising feedstock for biodiesel production in Mediterranean countries: A study on free fatty acid esterification of olive pomace oil. *Biomass And Bioenergy*, 36:427-431.
26. Cheftel, J.C., Cheftel, H. 1984. *Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments*. Vol 1. Edition Lavoisier.
27. Chimi, H. 2006. Technologie d'extraction de l'huile d'olive et gestion de sa qualité. *Bulletin mensuel d'information et de liaison du PNTTA* ,141 Juin 2006.

28. Clergeaud, C., Clergeaud, L. 2003. Les huiles végétales. Editions Amyris SPRL. Bruxelles.
29. Combe, N., Constantin, M., Entressangles, B.E.1978. Etude sur les huiles chauffées, Absorption intestinale des espèces chimiques nouvelles (E.C.N) formées lors du chauffage des huiles. RFCG, 1.
30. Conseil oléicole international. 2011. Norme commerciale applicable aux huiles d'olive et aux huiles de grignons d'olive, COI/T.15/NC n° 3/Rév.6.
31. Constantin, B. 2000. Les lipides; école polytechnique Fédérale de Lausanne:138-144.
32. Dagnelie, P., 2012. Principes d'expérimentation. Planification des expériences et analyse de leurs résultats. Les presses agronomiques de Gembloux. Belgique.
33. De Caro P, Roux S. 2008. Biosolvants. Techniques de l'Ingénieur, in102.
34. Duvillard E. 2013. Les parfums : utilisations thérapeutiques et reformulation. Thèse de doctorat en pharmacie. Université Claude Bernard - Lyon 1, Faculté de pharmacie, institut des sciences pharmaceutiques et biologiques.
35. Enig, M.G. 2000. The complete primer for understanding the nutrition of fats and cholesterol In *Know your fats*, Sylver Spring, Maryland U.S.A.
36. Evrard, J. 2003. Protéines et lipides : des technologies adaptées aux usages actuels et futurs. OCL, 10:57-60.
37. Fabbri, D., Baravelli, V., Chiavari, G., Prati, S. 2005. Profiling fatty acids in vegetable oils by reactive pyrolysis-gas chromatography with dimethyl carbonate and titanium silicate. J Chromatogr A, 1100:218-222.
38. FAO/OMS, 1996. Les graisses et les huiles dans la nutrition humaine. Rapport d'une consultation mixte d'experts FAO/OMS.
39. Fassinou, W.F., Sako, A., Fofana, A., Koua, K.B., Toure, S. 2010. Fatty acids compositions as a means to estimate the high heating value (HHV) of vegetable oils and biodiesel fuels. Energy, 35:4949-4954.
40. Freinot, M., Vierling, E. 2001. Biochimie des aliments, diététique du sujet bien portant 2<sup>ème</sup> édition, Doin édition.
41. Fine, F., Abert Vian, M., Fabiano-Tixier, A.S., Carre, P., Pages, X., Chemat, F. 2013. Les agro-solvants pour l'extraction des huiles végétales issues de graines oléagineuses. OCL, 20, A502.
42. Gecgel, U., Gumus, T., Tasan, M., Daglioglu, O., Arici, M. 2011. Determination of fatty acid composition of  $\gamma$ -irradiated hazelnuts, walnuts, almonds, and pistachios. Radiat Phys Chem, 80:578-581.



43. Gerin, M., Begin, D. 2000. la substitution des solvants par le d- limonène ; bilans de connaissance, Département de médecine du travail et d'hygiène du milieu, université de Montréal.
44. Genot, C., Eymard, S., Viau, M. 2004. Comment protéger les acides gras polyinsaturés à longues chaînes oméga 3 vis-à-vis de l'oxydation ? OCL, V 11: 2.
45. Guillaumin, R. 1969. Composés non volatils formés lors des fritures R.F.C.G V 4.
46. Goupy, J., Creighton. 2009. Introduction aux plans d'expériences avec applications. 4<sup>ème</sup> édition. Dunod édition.
47. Goupy, J. 2000. Modélisation par les plans d'expériences. Techniques de l'ingénieur.
48. Goupy, J, 1997. p230. Plans d'expériences. Techniques de l'ingénieur, r275.
49. Gourlia, J.P. 1995. Modélisation en génie des procédés. Techniques de l'ingénieur, J 1022.
50. Guesnet, P., Alessandri, J.M., Astorg, P., Pifferi, F., Lavalie, M. 2005. Les rôles physiologiques majeurs exercés par les acides gras polyinsaturés (AGPI), OCL, V 12 : 5.
51. Hannachi, H., Msallem, M., Ben Elhadj, S., El Gazzah, M. 2007. Influence du site géographique sur les potentialités agronomiques et technologiques de l'olivier (*Olea europaea* L.) en Tunisie. C R Biologies, 330:135-142.
52. International organization for standardization ISO 659: 1998(F). Graines oléagineuses-Détermination de la teneur en huile (Méthode de référence).
53. Jeantet, R., Brule, G., Croguennec, T., Schuck, P. 2006. Science des aliments Tec & Doc, Lavoisier.
54. Jensen, W.B. 2007. The origin of the Soxhlet Extractor. J Chem Educ 84:1913-1914.
55. Johnson L A, Lusas E W. 1983. Comparison of alternative solvents for oils extraction. J Am Oil Chem Soc, 60:229-242.
56. Jokic, S., Nagy, B., Zekovic, Z., Vidovic, S., Bilic, M., Velic, D., Simandi, B. 2012. Effect of supercritical CO<sub>2</sub> extraction parameters on soybean oil yield. Food and bioproducts processing, 90: 693-699.
57. Kapseu, C. 2009. Production, analyse et application des huiles végétales en Afrique. OCL, 16:215-229.
58. Karleskind, A. 1992. Manuel des cops gras. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris.
59. Kim, J., Kim, D.N., Lee, S.H., Yoo, S.H., Lee, S. 2010. Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behavior and oil uptake. Food Chem, 118:398-402.

60. Kookos, I.K., Perkins, J.D. 2001. An algorithm for simultaneous process design and control. *Industrial and Engineering Chemistry Research* V 40, 19: 4079-4088.
61. Kornsteiner, M., Wagner, K.H., Elmadfa, I. 2006. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. *Food Chemistry*, 98:381-387.
62. Lacoste, F., Brenne, E., Coustille, J.L. 2001. Amélioration des méthodes du dosage de traces d'hexane résiduel dans les huiles végétales raffinées. *OCL*, 8 :167-173.
63. Lefur, A., Arnaud, J.P., Meyer, L. 2004. Les lipides polaires : actifs et vecteurs cosmétiques. *OCL*, V 1 : 6.
64. Legoff, L. 2003. Raffinage des céréales, sucre, sel, huiles, médecines nouvelles, 91 : 13-28.
65. Li, Y., Fine, F., Fabiano-Tixier, A.S., Abert-Vian, M., Carre, P., Pages, X., Chemat, F., 2014. Evaluation of alternative solvents for improvement of oil extraction from rapeseeds. *C. R. Chimie*, 17: 242–251.
66. Liu, S.X., Mamidipally, P.K. 2005. Quality comparison of Rice Bran Oil Extracted with d-limonene and hexane. *Cereal chem*, 82:209-215.
67. Louisot, P.1980. *Biochimie générale et médicale/ structure métabolique, sémiologique*. T 2, SIMEP édition.
68. Mafart, P., Béliard, E. 2004. *Génie industriel alimentaire T 2*. 2<sup>ème</sup> édition, Lavoisier.
69. Mamidipally, P.K, Liu, S.X. 2004. First approach on rice bran oil extraction using limonene. *Eur J Lipid Sci Technol*, 106:122-125.
70. Martin, A. 1992. *Structure des lipides*. Dossiers scientifiques de l'institut français pour la nutrition. Edition Lavoisier.
71. Mazoyer, M. 2002. Larousse agricole.
72. Mezzomo, N., Martinez, J., Ferreira, S.R.S. 2009. Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) almond oil: kinetics, mathematical modeling and scale-up. *The journal of supercritical fluids*, 51:10-16.
73. Mexis, S.F., Kontominas, M.G. 2009. Effect of  $\gamma$ -irradiation on the physicochemical and sensory properties of cashew nuts (*Anacardium occidentale* L.). *Food Science and Technology*, 42:1501-1507.
74. Moser, B.R. 2012. Preparation of fatty acid methyl esters from hazelnut, high-oleic peanut and walnut oils and evaluation as biodiesel. *Fuel*, 92:231-238.
75. Moussaoui, R., Youyou, A. 2005. Extraction de l'huile à partir du grignon d'olive avec le mélange : Acétone-Trichloroéthylène. *Science & Technologie A*, 23:47-51.
76. Moussouni A, L'oléiculture : Technologie et développement. 2009. *Filaha Innov*, N°4.

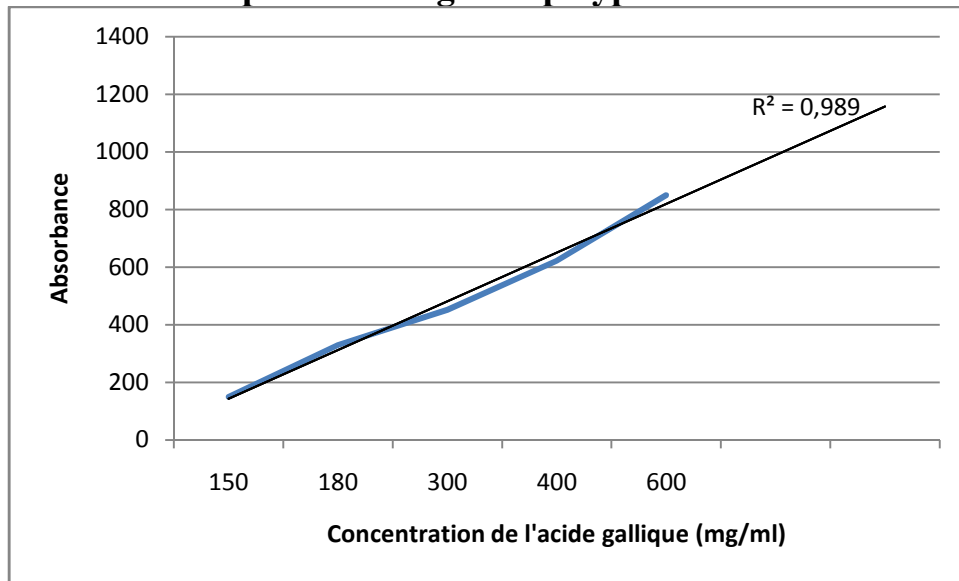
77. Naudet, M. 1977. Etude des huiles chauffées, constitution chimique des produits d'altération thermooxydative. RFCG, N°10.
78. Norme française homologuée NFT60 – 204 de décembre 1985. Détermination de l'indice d'acide.
79. Norme française homologuée NFT60 – 220 de décembre 1968. Détermination de l'indice de peroxyde.
80. Organisation de coopération et de développements économiques (OCDE) / FAO. 2014. Perspectives agricoles de l'OCDE et de la FAO.
81. Pagès-Xatart-Parès, X. 2008. Technologies des corps gras (huiles et graisses végétales). Techniques de l'Ingénieur, f6070.
82. Pascal, G. 1979. Les antioxygènes alimentaires : aspects technologiques, réglementaires, toxicologiques et nutritionnels. Cah.Nutr.Diet, XIV, N°4.
83. Pasty, J.C. 2004. Les débouchés non alimentaires des produits agricoles : un enjeu pour la France et l'union européenne. Rapports du conseil économique et social de la république Française.
84. Pereira, J.A., Oliveira I., Sousa, A., Ferreira I., Bento, A., Estevinho, L. 2008. Bioactive properties and chemical composition of six walnut (*Juglans regia* L.) cultivars. Food Chem Toxicol, 46:2103-2111.
85. Perez, E.E., Carelli, A.A., Crapiste, G.H. 2011. Temperature-dependent diffusion coefficient of oil from different sunflower seeds during extraction with hexane. Journal of food engineering 105:180-185.
86. Poumeyrol, C. 1986, Etude de l'altération des huiles de friture utilisées en restauration collective par dosage des composés polaires. RFCG, N°6-7.
87. Sabate, J. 1999. Nut consumption, vegetarian diets, ischemic heart disease and all-cause mortality: evidence from epidemiologic studies. American Journal of Clinical Nutrition
88. Sabre, R. 2006. Planification expérimentale en agroalimentaire. Techniques de l'Ingénieur. f1005.
89. Savard S., Paré, S. 2005. L'extraction par solvant. Bio Techno, V 4, N 4.
90. Trémolières, J., Serville, Y., Jacotot, R., Dupin, H. 1980. Manuel d'alimentation humaine. 9<sup>ème</sup> édition. Les éditions sociales françaises.
91. Silva, L., Pinto, J., Carrola, J., Paiva-Martin, F. 2010. Oxidative stability of olive oil after food processing and comparison with other vegetable oils. Food Chem, 121:1177-1187.

92. Soxhlet, F. 1879. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Milchfettes. *Dingler's Polytechnisches Journal*, 232, 461-472.
93. Triboulet, P. 2008. Notions de bases sur les plans d'expériences. Edité par le lycée Niepce – Chalon sur Saône.
94. Ucciani E. 1995. Nouveau dictionnaire des huiles végétales, Composition en acides gras, Lavoisier, Techniques et documentation.
95. Vasquez Roncero, A., Janer Delvallec, C., Janer Delvallec, M.L. 1973. Determination de los polifenols totales del aceite de oliva. *Grasas y aceites*, 24: 350-357.
96. Veillet, S., Tomao, V., Bornard, I., Ruiz, K., Chemat, F. 2009. Chemical changes in virgin olive oils as a function of crushing systems: Stone mill and hammer crusher. *C R Chimie*, 12:895-904.
97. Veillet, S. 2010. Enrichissement nutritionnel de l'huile d'olive : Entre Tradition et Innovation. Thèse de doctorat en sciences de l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, Spécialité : CHIMIE.
98. Virot, M., Tomao, V., Colnagui, G., Visinoni, F., Chemat, F. 2007. New microwave-integrated Soxhlet extraction. An advantageous tool for the extraction of lipids from food products. *J Chromatogr A*, 1174:138-144.
99. Virot, M., Tomao, V., Ginies, C., Chemat, F. 2008<sub>a</sub>. Total lipid extraction of food using d-limonene as an alternative to n-hexane. *Chromatographia*, 68:311-313.
100. Virot, M., Tomao, V., Ginies, C., Visinoni, F., Chemat, F. 2008<sub>b</sub>. Green procedure with a green solvent for fats and oils' determination. Microwave-integrated Soxhlet using limonene followed by microwave Clevenger distillation. *J Chromatogr A*, 1196-1197:147-152.
101. Virot, M., Tomao, V., Ginies, C., Vision, F., Chemat, F. 2008<sub>c</sub>. Microwave-integrated extraction of total fats and oils. *J Chromatogr A*, 1196-1197:57-64.
102. Voet, D., Voet, J.G. 2004. *Biochimie*. 2<sup>ème</sup> édition, John Wiley & Sons édition.
103. Wolff, J. P. 1968. *Manuel d'analyse des corps gras*. Azoulay édition, Paris.
104. Yang, J. 2009. Brazil nuts and associated health benefits: A review. *Food Science and Technology*, 42:1573-1580.
105. Zhang, Q.A., Zhang, Z.Q., Yue, X.F., Fan, X.H., Li, T., Chen, S.F. 2009. Response surface optimization of ultrasound-assisted oil extraction from autoclaved almond powder *Food Chem*, 116:513-518.

# *Annexes*

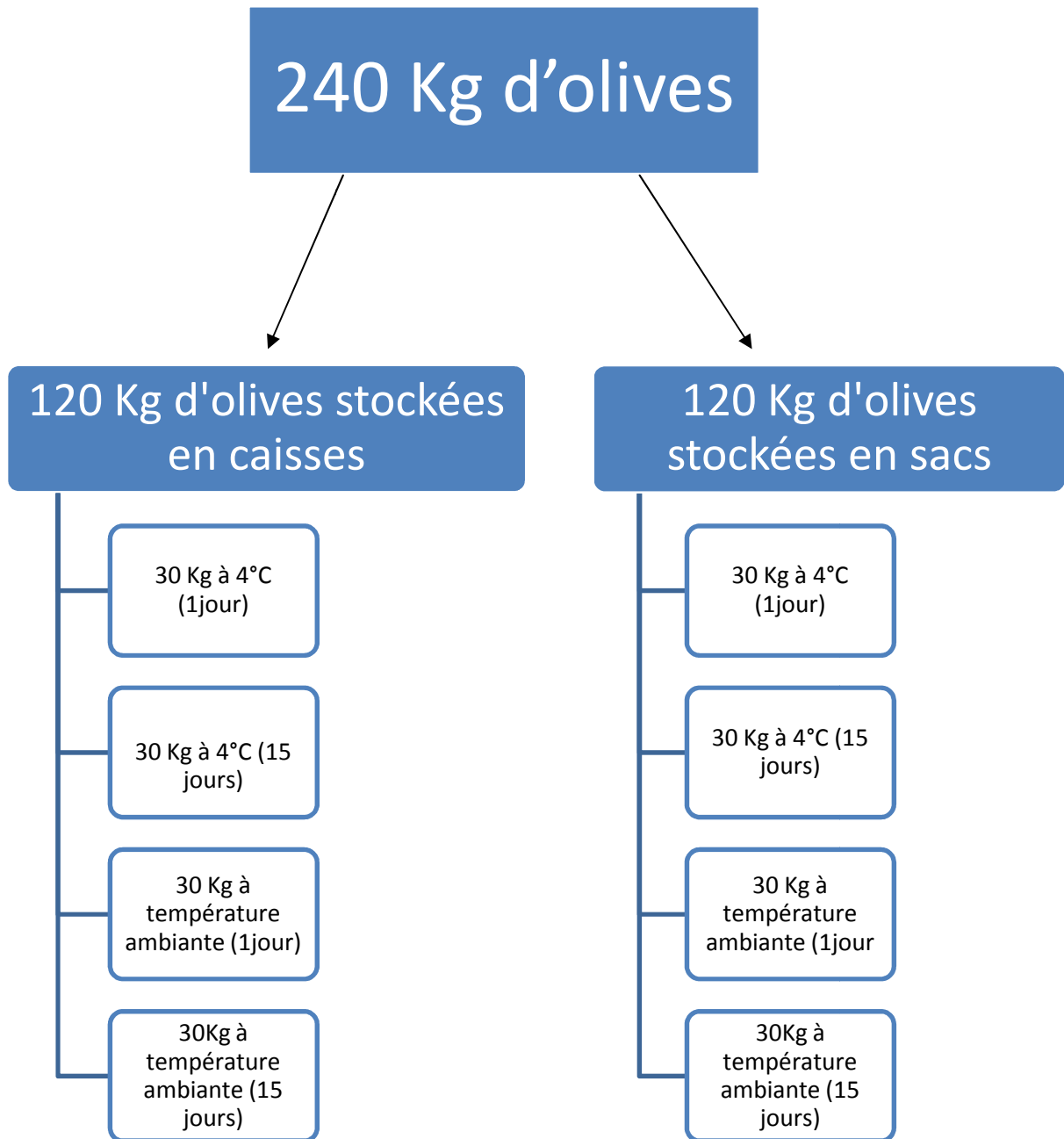
## Annexe 1

### Courbe étalon pour le dosage des polyphénols.



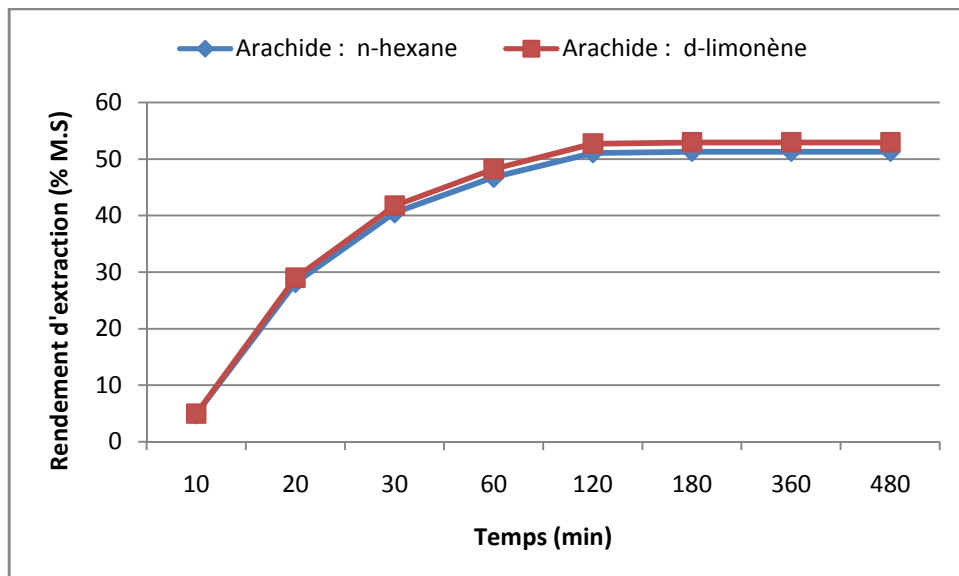
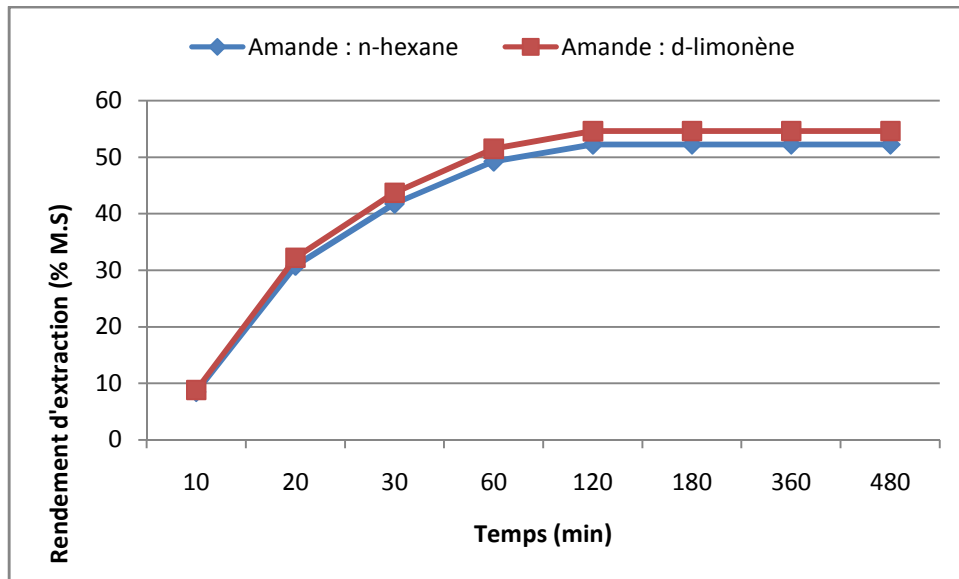
## Annexe 2

### L'échantillonnage pour l'extraction mécanique de l'huile d'olive

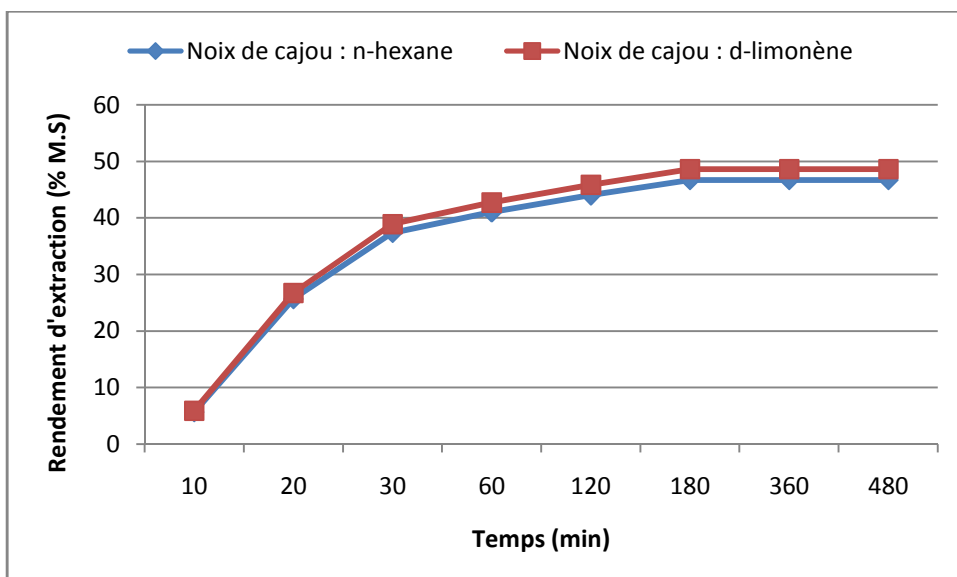
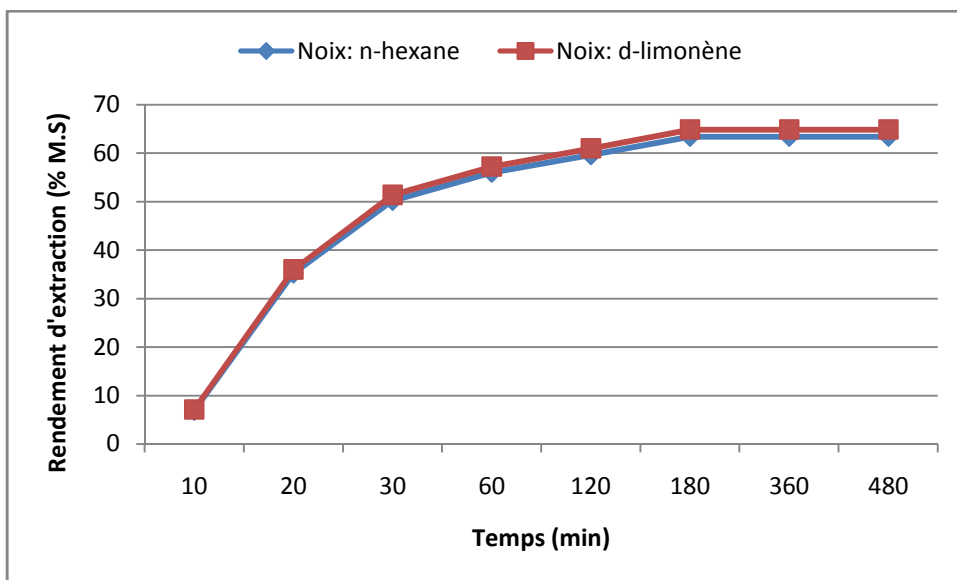
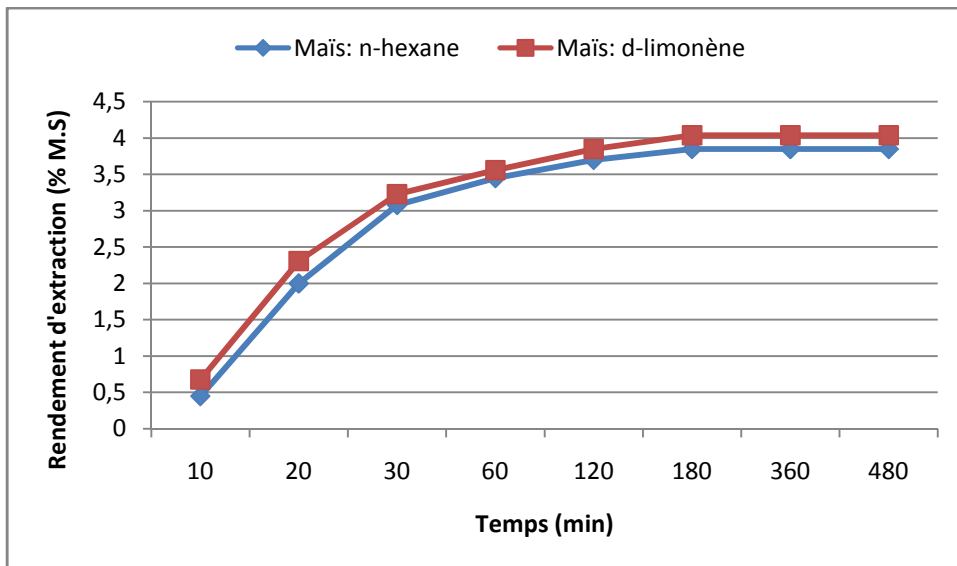


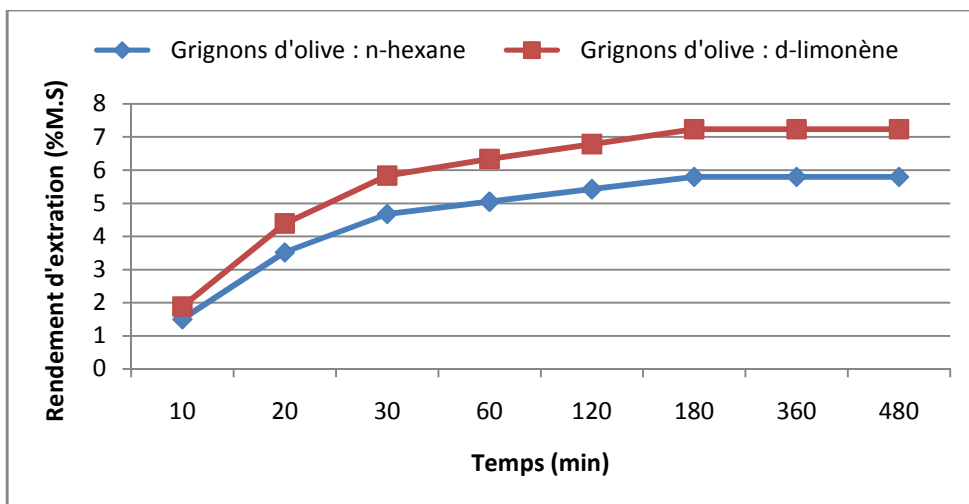
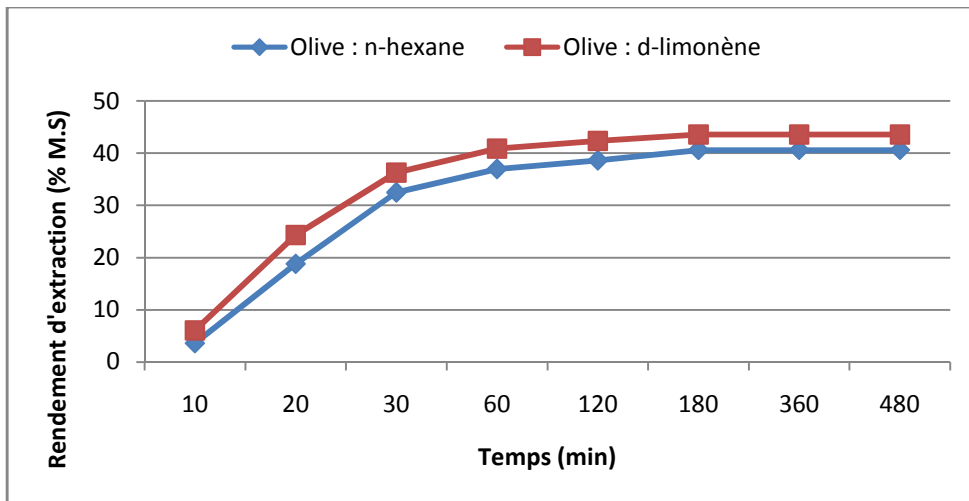
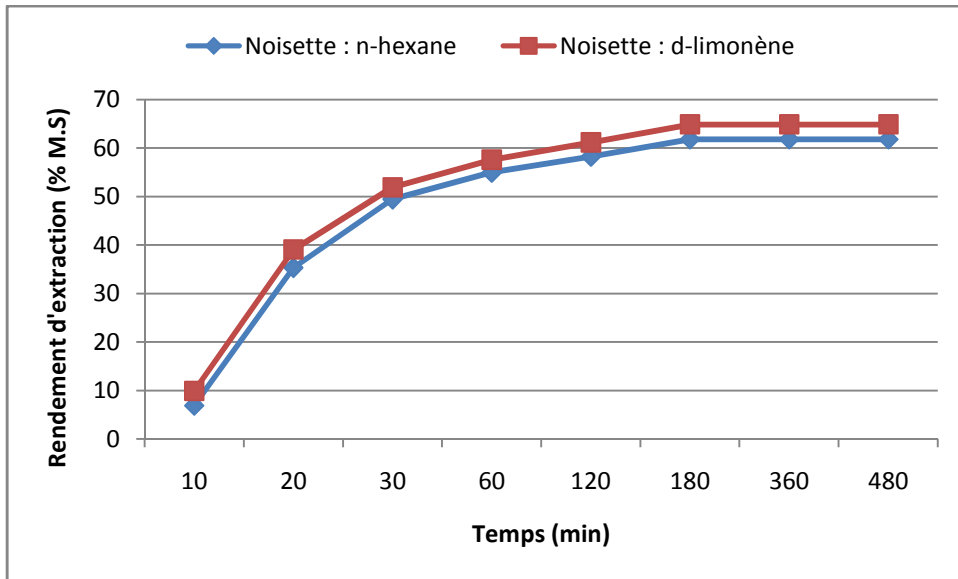
### Annexe 3

## La cinétique d'extraction des huiles végétales par le n-hexane et le d-limonène.









## **Annexe 4**

### **Chromatogrammes des Tocophérols des huiles obtenues par pression, par système à deux et à trois phases.**

**a- Système à deux phases**

**b- Système par pression**

**c- Système à trois phases**

## Résumé

Ce travail consiste à l'étude du rendement et de la cinétique d'extraction des huiles d'arachide, d'amande, de maïs, de noix, de noisettes, de noix de cajou, d'olive et de grignons d'olive et cela par le n-hexane et le d-limonène. Les résultats montrent que le rendement d'extraction par le d-limonène est plus important que ceux obtenus par le n-hexane et cela quelque soit l'oléagineux utilisé et que le maximum obtenu en utilisant la température d'ébullition du solvant. L'évolution du rendement en huile en fonction du temps se compose de trois phases, une première phase qui montre une augmentation rapide du rendement, une deuxième phase où la vitesse d'extraction diminue par rapport à la première, et enfin, la dernière phase qui est sous forme d'un palier.

L'optimisation de l'extraction par solvants de l'huile de grignons d'olive ainsi que celle de l'extraction mécanique de l'huile d'olive ont été étudiées. Les résultats montrent que pour l'extraction par solvant, la température d'extraction ; la taille des particules ainsi que le rapport solide/liquide sont les facteurs les plus influents sur le rendement obtenu, les interactions entre ces différents facteurs sont aussi influents. Pour l'extraction de l'huile d'olive, le mode, la durée, la température de stockage et l'interaction entre ces différents facteurs ont une influence significative sur l'indice d'acide et l'indice de peroxyde. Ces derniers témoignent de la qualité physico-chimique, organoleptique et nutritionnelle de l'huile d'olive.

**Mots clés :** Extraction, rendement, cinétique, optimisation, qualité, huiles végétales.

## Abstract

The present study is designed to evaluate the performances of d-limonene compared to n-hexane in pomace olive oil extraction and kinetics of extraction of oilseeds with. The results show that the extraction yield by the d-limonene is more important than those obtained by the n-hexane. The maximum yield obtained using the solvent boiling temperature.

Three phases are observed in extraction kinetic by n-hexane and d-limonene. The first phase shows a rapid increase in the extraction yield as a function of time. During the second phase the extraction yield increases, but more slowly than in the previous step. The third phase which indicates the end of the extraction.

The results show that for the solvent extraction, the extraction temperature; the particle size and the solid / liquid ratio are the most influential factors on the yield obtained, but not only because even the interactions between these different factors are also influential.

For the extraction of olive oil, the mode, the period, the temperature storage and the interaction between these factors have a significant influence on the acid and peroxide value. These reflect physicochemical quality, organoleptic and nutritional olive oil.

**Keywords:** Yield, extraction, Kinetic, optimization, quality, vegetables oils.

## المخلص

يعد هذا العمل دراسة أداء وحركية استخراج الزيوت النباتية مع الهكسان و الليمونين. أظهرت النتائج أن المردود المتحصل عليه باستعمال الليمونين هو أكثر أهمية من الذي تحصلنا عليه باستعمال الهكسان وهذا مهما كانت البذور الزيتية المستخدمة والحد الأقصى يكون باستخدام درجة حرارة الغليان. وينقسم تطور المردود إلى ثلاث مراحل، المرحلة الأولى تدل على الزيادة السريعة في الإنتاج، ومرحلة ثانية ينخفض فيها معدل استخراج ، وأخيراً، المرحلة الأخيرة التي تمثل نهاية العملية وقد تم دراسة الاستفادة المثلى من استخراج الزيوت وكذلك استخراج زيت الزيتون. وتظهر النتائج أن درجة الحرارة ، حجم الجسيمات، ونسبة الصلبة / السائلة هي العوامل الأكثر تأثيراً على المردود الذي تم الحصول عليه، ولكن ليس فقط بل التفاعلات بين هذه العوامل المختلفة تؤثر أيضاً. لاستخراج زيت الزيتون، طريقة، فترة، درجة حرارة التخزين؛ والتفاعل بين هذه العوامل لها تأثير هام على القيمة الحمضية وقيمة البيروكسيد، التي تعد شهادة لنوعية وجودة زيت الزيتون.

**الكلمات الرئيسية:** استخراج الأمثل ، المردود ، الجودة؛ الزيوت النباتية.