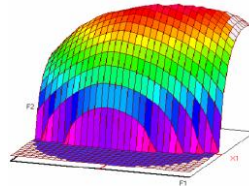


Année Universitaire : 2020-2021



**Master Sciences et Techniques CAC Ageq**

**Chimométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion de la qualité**

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**

**Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et  
Techniques**

**Optimisation d'extraction par solvant assistée par  
ultrasons des concrètes à partir des feuilles d'arganier  
par la méthodologie des plans d'expériences**

**Présenté par :**

**ABDENNACER EL MRABET**

**Encadré par :**

- Mohamed SAFI (Les arômes du Maroc)
- Abdellah FARAH (FST Fès)

**Soutenu Le 12 juillet 2021 devant le jury composé de :**

**Pr : Abdellah Farah (FST FES)**

**Pr : Khalil Fouad (FST FES)**

**Pr : Adiba kandri Rodi (FST FES)**

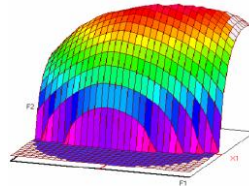
**Mohamed Safi (Les arômes du Maroc)**

**Stage effectué à : les arômes du Maroc**

Faculté des Sciences et Techniques - Fès

☒ B.P. 2202 – Route d'Imouzzer – FES

☎ 212 (0) 35 60 29 53 Fax : 212 (0) 35 60 82 14



## Master ST CAC Ageq

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Nom et prénom : Abdennacer EL Mrabet

Année Universitaire : 2020/2021

Titre : Optimisation d'extraction par solvant assistée par ultrasons des concrètes à partir des feuilles d'arganier par la méthodologie des plans d'expériences

### Résumé

Le plan de surface de réponse RSM (Box Behnken) va nous permettre d'optimiser l'extraction de la feuille d'arganier assisté par ultrason en basant sur la température, le titre du solvant et le temps. Deux modèles sont obtenus, un modèle pour le rendement de l'extraction par Ethanol, et un modèle pour le rendement d'extraction par méthanol. Un rendement 2.54% est atteint pour des valeurs des facteurs  $T=50^{\circ}\text{C}$ , Titre de l'éthanol  $96^{\circ}\text{C}$  pendant 17min (Rdt=3.05%,  $T=34^{\circ}\text{C}$ , titre du méthanol  $70^{\circ}\text{C}$  et temps=15min). La validation des deux modèles prédictifs se fait par l'analyse de la variance, vérifier existence ou non du manque d'ajustement, coefficient de détermination  $R^2$  et analyse des résidus.

**Mots clés :** Extraction, Ultrasons, plan de surface de réponse, Box behnken, feuille d'arganier, concrète.

# *Remerciements*

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Directeur de la société les arômes du Maroc de m'avoir donné l'occasion de découvrir le domaine de travail afin de le confronter et d'approfondir mes connaissances.

Je remercie vivement tous les agents travaillant à l'usine de l'extraction à Tiddas qui se sont montrés dès le premier jour accueillants, chaleureux et disponibles.

Je remercie mon encadrant industriel M : SAFI MOHAMMED pour son encadrement et le temps qu'il m'a consacré. Je suis très reconnaissant pour tous les conseils qu'il a pu me prodiguer durant toute la durée de mon stage.

J'ai également le grand plaisir de remercier mon encadrant académique Monsieur FARAH ABDELLAH pour son temps consacré, son aide et ses conseils. Je remercie tous les professeurs de la faculté des sciences et techniques pour leur compréhension, leur disponibilité et leur soutien qu'ils nous ont apportés afin de nous assurer une formation solide.

## Table des matières

Introduction générale.....	1
Synthèse bibliographique.....	3
I Généralités sur l'arganier.....	4
II Propriété thérapeutique et pharmacologique de la feuille d'arganier .....	6
III Compositions chimique de l'extrait de feuille d'arganier.....	7
III. 1 Définition des composées phénoliques.....	7
III. 2 Les flavonoïdes.....	7
IV Les techniques d'extraction :.....	8
IV. 1 Extraction par solvant.....	8
IV. 2 Extraction par les ultrasons : .....	9
V Méthodologie des plans d'expériences :.....	11
V. 1 Principe : .....	12
V. 2 Vocabulaire de base des plans d'expériences : .....	13
V. 3 Niveau d'un facteur : .....	14
V. 4 Domaine expérimental .....	14
V. 5 Les surfaces de réponses :.....	15
V. 6 Modélisation par régression linéaire multiple :.....	16
V. 7 Conditions d'application des plans d'expériences :.....	16
V. 8 Validation du modèle postulé :.....	17
a- Analyse de la variance : .....	17
b- Coefficient de détermination ( $R^2$ ) : .....	18
c- Analyse des Résidus : .....	19
d- Signification des effets de facteurs :.....	19
e- Exploitation du modèle :.....	20
V. 9 Plan de surface de réponse de type Box-Behnken .....	20
a- Plan de Box-Behnken à 3 facteurs : .....	20
b- Modèle mathématique postulé.....	21
Matériels et méthodes .....	21
VI Matériel végétal utilisé .....	22
VII Protocole expérimentale.....	22
VII. 1 Protocole expérimentale (éthanol) .....	22
VII. 2 Protocole expérimentale :( méthanol).....	23
VIII Etude d'optimisation.....	23
VIII. 1 Définir le problème.....	23
VIII. 2 Déterminer les objectifs .....	23

VIII. 3	Définir les réponses .....	24
VIII. 4	Définir les entrées .....	24
VIII. 5	Caractéristiques des facteurs.....	24
VIII. 6	Les paramètres influents : .....	25
VIII. 7	Matrice d'expérience.....	25
VIII. 8	Plan d'expérimentation : .....	26
	Résultats et discussion .....	28
IX	Résultat de l'étude d'optimisation : (extraction par éthanol) .....	29
IX. 1	Analyse des résultats et l'étude de l'optimisation .....	29
IX. 2	Analyse des effets des facteurs : .....	30
IX. 3	Validation du modèle .....	31
a-	Par l'analyse de la variance :.....	31
b-	Analyse du manque d'ajustement.....	32
c-	Coefficient de détermination ( $R^2$ , et $R^2_{ajusté}$ ) .....	32
d-	Analyse des résidus.....	33
X	Optimisation du rendement d'extraction assisté par ultrasons (Ethanol comme solvant)...	34
XI	Analyse des résultats et l'étude de l'optimisation (Extraction par méthanol) .....	36
XI. 1	Analyse des effets des facteurs.....	36
XI. 2	Validation statistique du modèle.....	38
a-	Analyse de la variance.....	38
b-	Analyse du manque d'ajustement.....	38
c-	Coefficient de détermination ( $R^2$ , $R^2_{ajusté}$ ) .....	39
d-	Analyse des résidus.....	39
XI. 3	Optimisation du rendement d'extraction assisté par ultrasons (méthanol comme solvant) 40	
XII	Statistique descriptive des données.....	41
XII. 1	Représentation graphique des données .....	41
XII. 2	Box plot.....	42
XII. 3	Test de comparaison des deux écarts types (test de Fisher) .....	42
XII. 4	Test de comparaison des moyennes .....	43
	Conclusion.....	44

## *Liste des figures*

Figure 1 : Distribution géographique de l'arganier au Maroc.....	4	
Figure 2 : L'arganier.....	5	
Figure 3 : Feuille d'arganier.....	5	
Figure 4: Fleur d'arganier.....	6	
Figure 5 : Fruit d'arganier.....	6	
Figure 6: Structure chimiques des flavonoles isolée à partir des feuilles d'arganier.....	8	
Figure 7 : Gamme de fréquence des ondes sonores.....	10	
Figure 8: Cycles de compression et raréfaction induits par les ondes sonores.....	11	
Figure 9: Implosion des bulles et libération du matériel végétal.....	11	
Figure 10: Démarche pratique des plans d'expériences.....	13	
Figure 11: Système d'un plan d'expérience.....	14	
Figure 12 : Domaine expérimental.....	15	
Figure 13 : Surface de réponse.....	15	
Figure 14: Plan de box behnken pour 3 facteurs.....	20	
Figure 15 : Sonicateur à bain d'eau.....	22	
Figure 16 : Mélange matière /Ethanol	Figure 17 Filtration du mélange.....	23
Figure 18 : Diagramme d'Ishikawa.....	24	
Figure 19 : Graphe de Paréto (éthanol).....	31	
Figure 20 : Diagramme des résidus en fonction des valeurs prévues du rendement.....	34	
Figure 21: Coordonnée optimum.....	34	
Figure 22: Résultat d'optimisation.....	35	
Figure 23: Résultat d'optimisation.....	35	
Figure 24: Diagramme de paréto (méthanol).....	37	
Figure 25: Diagramme des résidus en fonction des valeurs prévues du rendement.....	40	
Figure 26: Coordonnées de l'optimum.....	40	
Figure 27: Résultat d'optimisation (méthanol).....	41	
Figure 28: Histogramme de méthanol	Figure 29: Histogramme de l'éthanol.....	42
Figure 30: Boite à moustache de Méthanol	Figure 31: Boite à moustache de l'Ethanol.....	42

## *Liste des tableaux*

Tableau 1: Classification botanique .....	4
Tableau 2: composition chimique de l'extrait.....	8
Tableau 3: Table de l'analyse de la variance .....	18
Tableau 4: Caractéristiques du plan .....	25
Tableau 5: Facteurs variables et leur domaine de variation .....	25
Tableau 6: Matrice d'expérience.....	25
Tableau 7: Plan d'expérimentation .....	26
Tableau 8: Résultats des essais d'extraction .....	29
Tableau 9: Analyse des effets des facteurs .....	30
Tableau 10: Analyse de la variance .....	31
Tableau 11: Analyse du manque d'ajustement.....	32
Tableau 12: Erreur Calculée .....	33
Tableau 13: Résultats des essais d'extraction.....	36
Tableau 14: Analyse des effets des facteurs .....	36
Tableau 15: Analyse de la variance (méthanol) .....	38
Tableau 16: Analyse du manque d'ajustement (méthanol).....	38
Tableau 17: Erreur observée .....	39

# **Introduction générale**



L'arganier (*Argania spinosa*) est un arbre endémique au Maroc. C'est un arbre très résistant à la sécheresse et à la chaleur qui pousse d'une façon sauvage et en abondance dans les zones arides et semi-arides du sud-ouest marocain. Dans cette zone géographique, l'arganier joue un rôle irremplaçable dans l'équilibre écologique et dans la préservation de la biodiversité. En plus de ce rôle environnemental, l'arganier présente un intérêt économique très important, l'huile d'argane étant le principal produit issu de l'arganier

La feuille d'arganier est caractérisée par ses effets bénéfiques sur la santé et par sa richesse en composés bioactifs. Parmi ces derniers, les antioxydants et les piègeurs de radicaux qui exerçant un effet protecteur dans plusieurs maladies et il a été démontré que les composés phénoliques ont une relation étroite avec ces propriétés. Néanmoins, l'extraction est l'étape initiale et la plus importante pour récupérer les composés bioactifs à partir de matières végétales. En outre, de nombreux facteurs tels que le titre du solvant, la température d'extraction le temps de lavage peuvent influencer d'une manière significative l'efficacité de l'extraction, l'activité antioxydant et le contenu phénolique. Par conséquent, il est nécessaire d'optimiser les conditions d'extraction pour obtenir les teneurs les plus élevées en ces composés.

Dans cette optique, la présente étude vise à optimiser les conditions d'extraction des concrètes des feuilles d'arganier en utilisant la méthodologie des plans d'expériences.

Cette étude va nous permettre de répondre à la question suivants, qu'elles sont les meilleures conditions pour extraire des taux importants en concrètes des feuilles d'arganier, afin de répondre à cette problématique la démarche suivante est adoptée : La première partie est une synthèse bibliographique qui présente la description des feuilles d'arganier et les méthodes d'extraction des polyphénols. La deuxième partie de ce travail est une étude expérimentale qui a pour but :

- D'optimiser les conditions d'extraction (extraction par solvant assistée par ultrasons) des concrètes à partir des feuilles d'arganier.
- De déterminer le meilleur solvant d'extraction.
- Et nous allons finir avec la présentation, l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus.

# **Synthèse bibliographique**

## I Généralités sur l'arganier

L'arganier est un arbre endémique du Sud-Ouest du Maroc (Figure 1). Il peut croître en zones de plaine ou sur les versants abrupts de l'Atlas jusqu'à une altitude de 1500m. Il joue un rôle irremplaçable dans l'équilibre écologique et économique du Sud Marocain en protégeant les sols de l'érosion éolienne.

L'arganier constitue ainsi la deuxième essence forestière du Maroc après le chêne vert. La superficie de l'arganier marocaine est actuellement estimée à 800 000 ha et elle compte plus de 20 millions d'arbres.

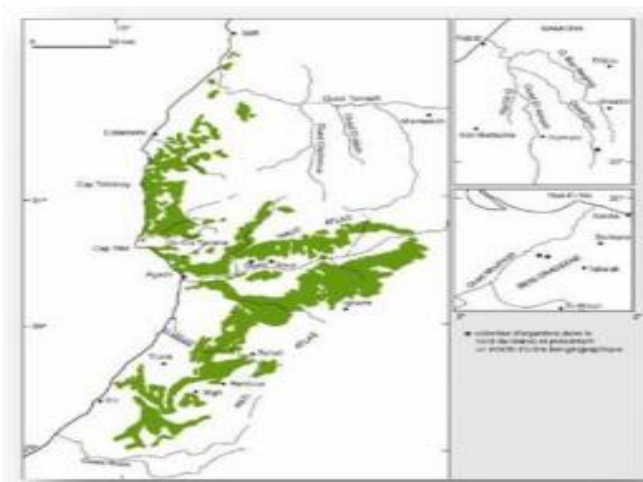


Figure 1 : Distribution géographique de l'arganier au Maroc

L'arganier appartient à la famille des Sapotacées, du genre *Argania* et d'espèce *spinosa*. Sa classification botanique se présente comme suit :

Tableau 1: Classification botanique

<b>Nom</b>	<b><i>Argania spinosa</i></b>
Embranchement	Phanérogames
Sous-embranchement	Angiospermes
Classe	Dicotylédones
Sous-classe	Gamopétales
Ordre	Ebenales
Famille	Sapotacées
Genre	<i>Argania</i>
Espèce	<i>Spinosa</i>

L'arganier est un arbre épineux, il est le seul représentant de la famille des sapotacées à se développer en dehors de la zone intertropicale. Parfaitement adapté à l'aridité du sud-ouest marocain, il supporte des températures allant de 3° à 50° C. L'arganier présente sous forme de buissons ou dressé (7 à 10m). Sa croissance est lente mais l'arganier est un arbre très résistant qui peut vivre de 150 à 200 ans. Sa silhouette est caractéristique : cime large et ronde, tronc noueux, tortueux et assez court, souvent formé de plusieurs parties entrelacées (Figure 2).



Figure 2 : L'arganier

Les feuilles alternes, souvent réunies en fascicules, entières lancéolées, généralement longues de 2 à 3 cm, de couleur vert sombre à la face supérieure, plus claire en dessous, glabres, avec une nervure médiane très nette et des nervures latérales très fines et ramifiées. Les feuilles d'arganier sont sub-persistantes même en période de sécheresse.



Figure 3 : Feuille d'arganier

La fleur de l'arganier est monoïque (hermaphrodite), pentamère, constituée en glomérules localisés au niveau des entrenœuds et à l'aisselle des feuilles et pouvant être composés de 15 fleurs et plus. Celles-ci sont blanches à jaune verdâtre. Le calice de la fleur est composé de cinq sépales pubescents succédant à deux bractées. La corolle, en cloche, est

formée de cinq pétales obtus et arrondis. La floraison a lieu en mai-juin et conduit à des fruits qui deviennent matures vers septembre.



Figure 4: Fleur d'arganier

Le fruit de l'arganier est une drupe dont la couleur à maturité évolue vers le jaune ou le rouge. Il présente six formes différentes fusiforme, ovale, apiculée, goutte, arrondie et globuleuse. Sa taille varie de 1 à 5 cm. Il est formé d'un péricarpe charnu (ou pulpe) qui couvre un noyau très dur (ou noix), représentant environ un quart du poids du fruit frais



Figure 5 : Fruit d'arganier

## **II Propriété thérapeutique et pharmacologique de la feuille d'arganier**

Ce patrimoine naturel connu par leur richesse en polyphénols, Les polyphénols luttent contre les radicaux libres et donc ralentissent le vieillissement cellulaire. Les laboratoires cosmétiques s'intéressent donc de près à ces composés moléculaires et leur propriété antioxydant afin de les intégrer dans les crèmes anti-âge.

Les derniers travaux de recherche montrent que les polyphénols ont également une action contre les maladies cardiovasculaires puisque ceux ingérés lors des repas permettent de lutter contre l'oxydation du mauvais cholestérol et donc diminueraient le risque d'obstruction

des artères. Comme tous les éléments antioxydants, les polyphénols aident à lutter contre les cancers.

Le système immunitaire est essentiel pour notre organisme. Il est notre meilleur système de défense contre la maladie : il chasse les virus, lutte contre les mauvaises bactéries et tue les parasites ainsi que les cellules tumorales.

Des études démontrent que les polyphénols régularisent la fonction immunitaire et ont un effet sur les mécanismes épigénétiques qui jouent un rôle de médiateur dans la modulation de la réponse immunitaire.

### **III Compositions chimique de l'extrait de feuille d'arganier**

#### **III. 1 Définition des composées phénoliques**

Le terme polyphénol a été introduit en 1980 en remplacement au terme ancien de tanin végétal. Cette classe chimique de métabolites secondaires constitue une famille de molécules très largement répandues dans le règne végétal rencontrées dans les plantes depuis les racines jusqu'aux fruits. L'expression de composées phénoliques est utilisée pour toutes substances chimiques possédant dans sa structure un ou plusieurs cycles benzéniques, portant un ou plusieurs groupements hydroxyles. Trois principales classes de polyphénol sont largement répandues :

- ✓ Les acides phénoliques
- ✓ Les flavonoïdes
- ✓ Les tanins obtenus par polymérisation des flavonoïdes

#### **III. 2 Les flavonoïdes**

Plusieurs études effectuées ont montrés que l'extrait de la feuille d'arganier est riche en flavonoïdes, l'ensemble des flavonoïdes ont une structure générale en C<sub>15</sub> (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), il comprend à lui seul plusieurs milliers de molécules regroupées en plus de dix classes. Ces composés existent sous forme d'hétérosides dont certains ont une très grande importance biologique et technologique : les anthocyanes pigment rouge ou bleu les flavones et les flavonols de couleur crème ou jaune claire, les flavanes dont les produits

de condensation sont à l'origine d'un groupe important de tanins et les isoflavones qui jouent un rôle dans la santé humaine

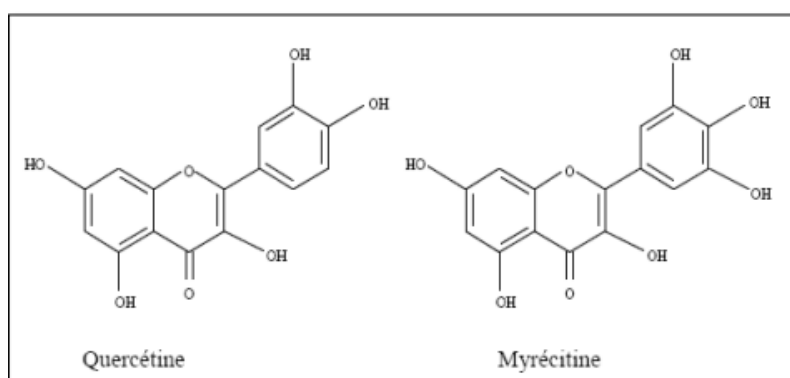


Figure 6: Structure chimiques des *flavonoïdes* isolée à partir des feuilles d'arganier

L'étude par HPLC montre l'existence de quatre flavonoïdes majoritaires dans les extraits des feuilles d'arganier, ces flavonoïdes sont :

Tableau 2: composition chimique de l'extrait

Les composés chimiques	Extrait obtenus
Myricitine	+
la quercitine	+
l'hypéroside	+
myricétine 3-O-galactoside	+

#### IV Les techniques d'extraction :

##### IV.1 Extraction par solvant

La technique d'extraction par solvant, consiste à placer dans un extracteur un solvant volatil et la matière végétale à traiter. Grâce à des lavages successifs, le solvant va se charger en molécules aromatiques, avant d'être envoyé au concentrateur pour y être distillé à pression

atmosphérique. Le produit ainsi obtenu est appelé « concrète ». Cette concrète pourra être par la suite brassée avec de l'alcool absolu, filtrée et glacée pour en extraire les cires végétales.

#### **IV. 2 Extraction par les ultrasons :**

L'ultrason a été considéré comme une technique innovante et prometteuse du 21<sup>e</sup> siècle, avec de nombreuses applications dans l'industrie pharmaceutique, cosmétique, chimie et domaines alimentaires depuis la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle. Les ultrasons peuvent être appliqués soit au niveau du laboratoire ou à l'échelle industrielle. De nombreuses installations industrielles ont appliqué avec succès cette technique dans la transformation des aliments, la conservation et l'extraction d'une manière plus avantageuse que les procédures classiques.

Les applications de l'ultrason proviennent principalement de leurs effets physiques, il permet l'utilisation des conditions plus douces sur un temps de traitement plus court par rapport aux techniques classiques, ce qui se traduit par des produits de qualité améliorée avec un coût inférieur. En outre, l'ultrason est utilisé dans les procédures d'extraction assistée dans une large gamme de matrices pour d'autres applications directes ou indirectes des composés cibles. Les avantages proposés d'extraction assistée par ultrasons comprennent l'amélioration des taux global d'extraction et possibilité d'utilisation des solvants alternatifs et l'amélioration de l'extraction de composés sensibles à la chaleur.

##### **✓ Principe de l'ultrason :**

Les ultrasons sont des ondes mécaniques qui nécessitent un milieu élastique de propagation. Ils se différencient des sons par la fréquence de l'onde. Les fréquences audibles pour les êtres humains sont comprises entre 16 et 20 kHz, tandis que les fréquences ultrasonores vont de 20 kHz à 10 MHz. A partir de cette large gamme de fréquence, deux groupes principaux sont distingués et les deux sont utilisés dans l'industrie alimentaire : ultrasons de diagnostic et de puissance. Les principaux paramètres physiques qui caractérisent les ultrasons sont la puissance (W), la fréquence (Hertz)

- L'ultrason diagnostique (également appelé ultrasons à haute fréquence) compris entre 2 et 10 MHz est utilisé dans de nombreux domaines tels que l'imagerie médicale ou même pour la détection des défauts (Inspection de cautionnement pour les plastiques).



- L'ultrason de puissance conventionnel (appelé aussi ultrason à basse fréquence) vont de 20 kHz à 100 kHz. Une gamme étendue est utilisé dans la chimie sonore (20 kHz à 2 MHz) et dans cette gamme, l'échographie est capable de produire des effets physiques et / ou chimiques dans le milieu afin de faciliter ou d'accélérer les réactions chimiques ou même pour d'autres applications dans l'industrie (découpe, soudage plastique). Une faible puissance et haute fréquence des ultrasons est un moyen non destructif de gagner des informations structurels et / ou chimiques, sur le milieu utilisé.

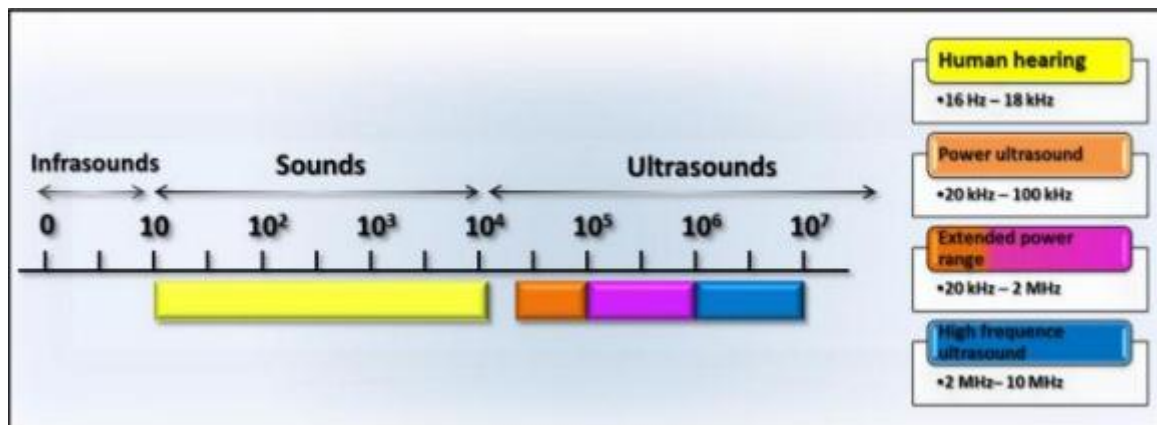


Figure 7 : Gammes de fréquence des ondes sonores

Les principaux effets des ultrasons dans un milieu liquide sont attribuées aux phénomènes de cavitations qui sont émis à partir des processus physiques qui créent, agrandissent et implosent des micros bulles de gaz dissous dans le liquide. Les molécules qui constituent le liquide support sont maintenues ensemble par des forces d'attraction et comme une vague d'ultrasons passe par un milieu élastique. Il induit un déplacement longitudinal de ces molécules, agissant comme un piston sur la surface, résultant d'une succession de phases de compression et de raréfaction

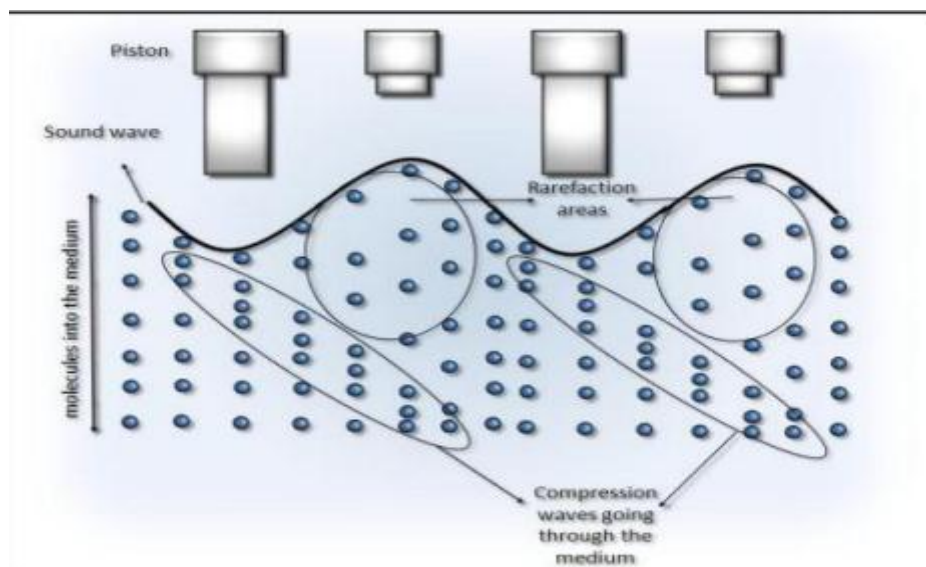


Figure 8: Cycles de compression et raréfaction induits par les ondes sonores

– Comment cela fonctionne-t-il ?

Les ondes ultrasoniques produites par le transducteur produisent des vibrations longitudinales (compression et raréfactions alternatives) sur le bain d'eau. Ces fluctuations de pression créent des millions de bulles microscopiques (cavités) provoquées par les pressions négatives produites par l'étape de raréfaction. Pendant que les cavités sont exposées aux pressions positives, produites par l'étape de compression, elles oscillent et augmentent à une taille instable (jusqu'à 100 microns de diamètre). Enfin, les cavités imploseront en produisant des températures et pression extrêmes aux sites d'implosion. En outre, les ondes chocs et les remous rayonnent à l'extérieur du site de l'effondrement de cavité. Les points chauds localisés qui durent pendant des microsecondes peuvent avoir des températures de  $\sim 5,000^{\circ}\text{C}$ , des pressions de  $\sim 500$  atmosphères. L'énergie cumulative produite par ce phénomène de cavitation est extrêmement haute et produit les forces de cisaillement intenses qui détruisent les parois cellulaires de la matrice de la plante et son contenu sera libéré dans le milieu

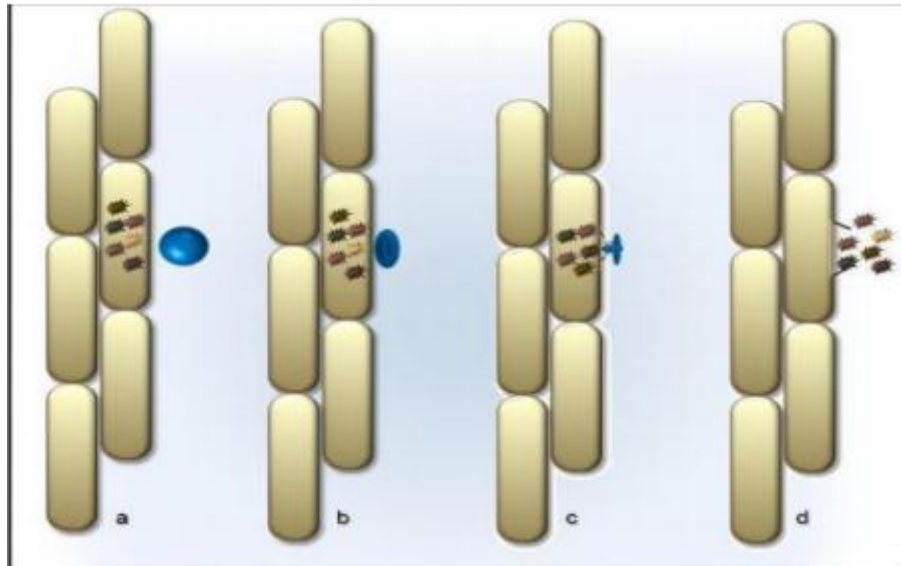


Figure 9: Implosion des bulles et libération du matériel végétal

## V Méthodologie des plans d'expériences :

Dans toutes les disciplines, il est fréquent d'étudier un phénomène dépendant de différents paramètres. La méthode intuitive n'est pas toujours la meilleure et qui consiste

généralement à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et de mesurer la réponse pour plusieurs valeurs de la variable mobile

### **V. 1 Principe :**

La technique des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse en permettant de modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision des résultats. Donc la construction d'un plan d'expériences consiste à extraire du domaine expérimental, un nombre  $N$  suffisant de combinaisons particulières afin d'estimer, avec une incertitude à la fois minimale mais aussi homogène, les  $p$  inconnues du modèle tout en respectant au mieux les contraintes techniques et économiques de l'étude. Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. Nous pouvons cependant citer quelques types des plans d'expériences :

- ❖ **Les plans de criblage (screening)**
- ❖ **Les plans d'optimisation (MSR)**
- ❖ **Les plans de mélange**

L'expérimentateur doit concevoir le plan d'expérience adéquat afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées. On ne pourra donc pas utiliser le même plan pour étudier efficacement les effets des paramètres tout en cherchant un optimum.

Pour pouvoir utiliser les plans d'expérience, il existe une démarche bien précise à mettre en œuvre. Cette démarche s'articule selon les étapes présentées sur la figure 10 et qu'on peut résumer en trois grandes lignes :

La formalisation du problème expérimental c.à.d. les étapes préliminaires qui posent la problématique

- ✓ Connaitre les réponses étudiées
- ✓ Définir les facteurs à optimiser

L'analyse du problème conduit à choisir une stratégie de construction d'un plan d'expérience, dans notre étude on aura accès au plan d'optimisation (surfaces de réponses).

Les analyses (statistiques et graphiques) et les résultats (interprétation, validation).

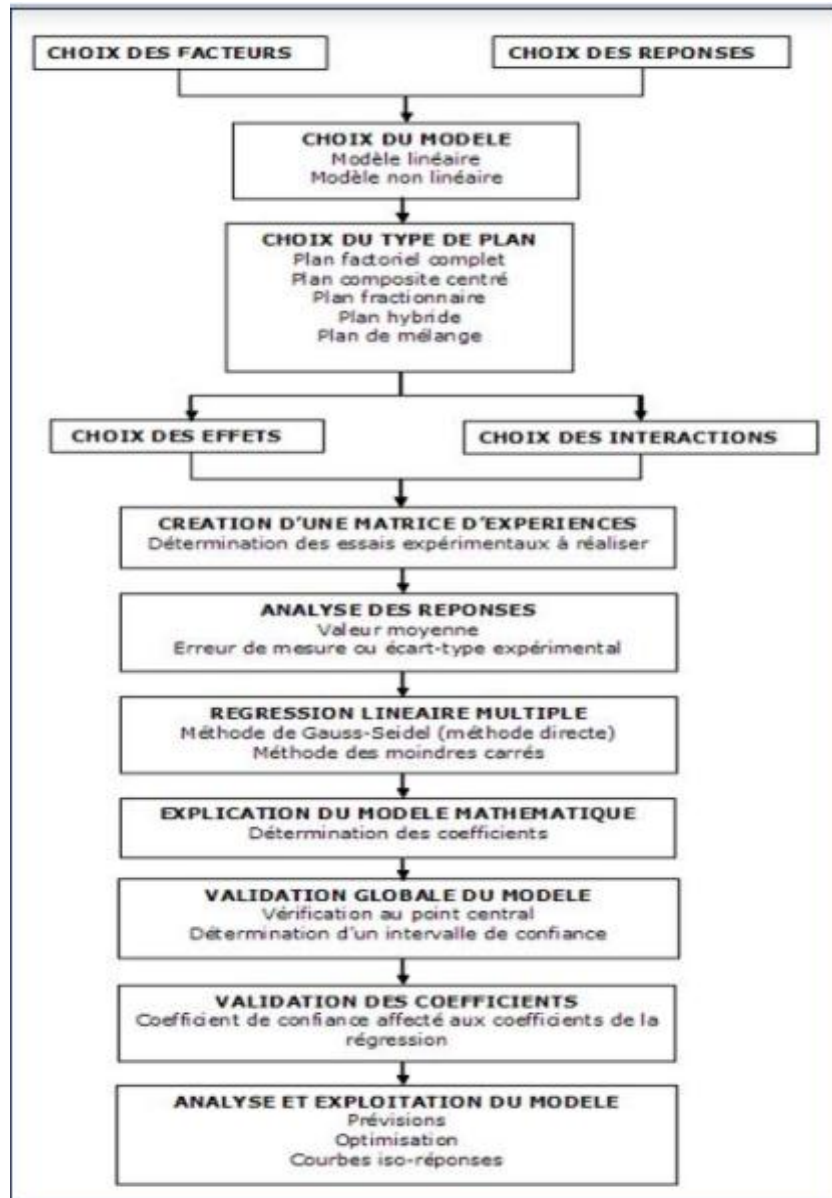


Figure 10: Démarche pratique des plans d'expériences

## V. 2 Vocabulaire de base des plans d'expériences :

Le scientifique est souvent amené à comprendre comment réagit un système en fonction des facteurs susceptibles de le modifier. Pour visualiser cette évolution, il mesure une réponse et va ensuite essayer d'établir des relations de cause à effet entre les réponses et les facteurs à travers le système

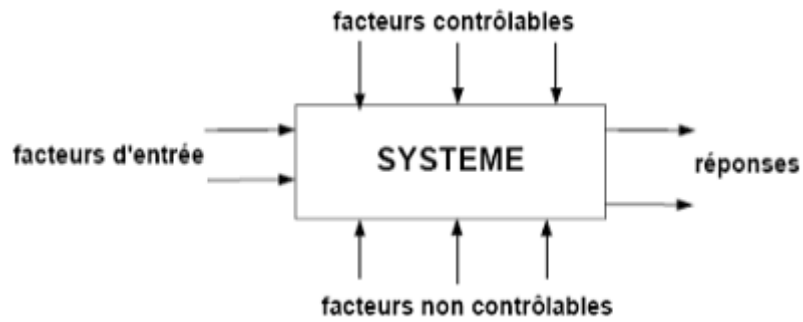


Figure 11: Système de base d'un plan d'expérience

Parmi les facteurs on distinguera :

- les facteurs contrôlables qui dépendent directement du choix (pression, température, ...)
- les facteurs non contrôlables qui varient indépendamment du choix (conditions climatiques, environnement d'utilisation...)
- les facteurs d'entrée dont on cherche à analyser une influence (matière première, vitesse d'agitation, température,...)

### V. 3 Niveau d'un facteur :

La Valeur que prend le facteur au cours des essais, il importe d'attribuer à chaque facteur au moins deux niveaux : un niveau supérieur et un niveau inférieur. Pour les facteurs quantitatifs la valeur est algébrique, donc classé numériquement. Pour les facteurs qualitatifs les valeurs ne sont pas mesurables, alors peu importe leur classement l'important est de mettre une borne inférieure et une borne supérieure (+1 et -1). Les niveaux extrêmes de chaque facteur délimitent le domaine de l'étude

### V. 4 Domaine expérimental

Le domaine est délimité par les niveaux supérieurs et inférieurs de chaque facteur (figure 12).

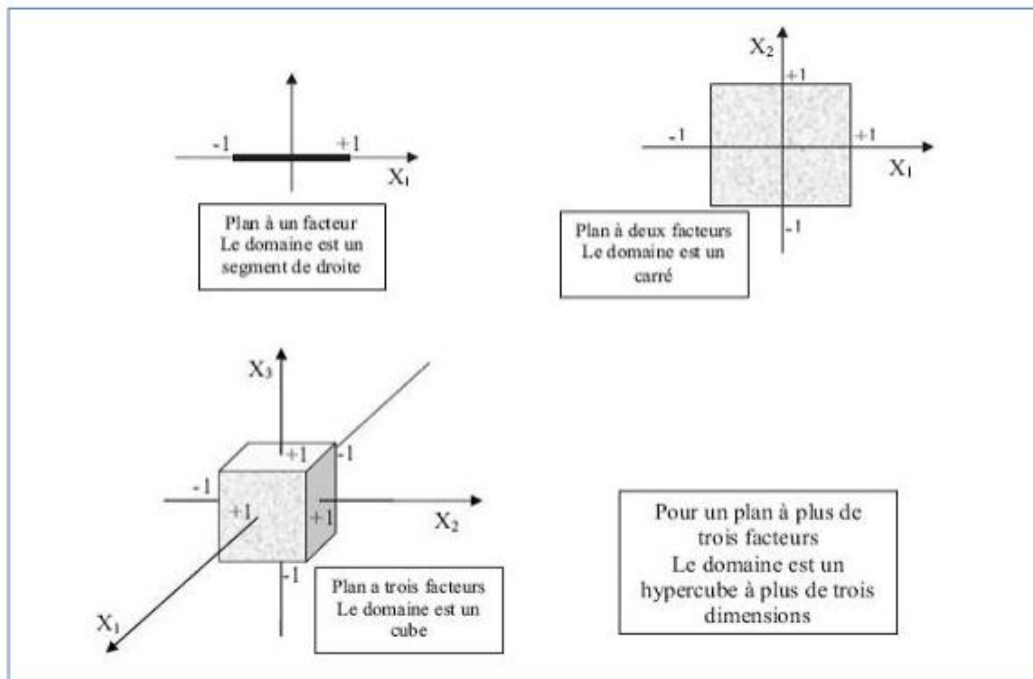


Figure 12 : Domaine expérimental

### V. 5 Les surfaces de réponses :

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 localise sur une surface appelée surface de réponse

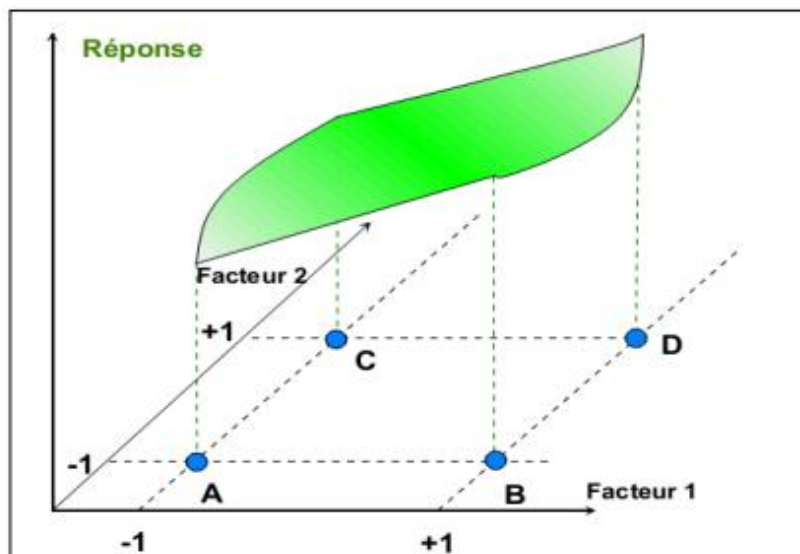


Figure 13 : Surface de réponse

En général, on ne connaît que quelques réponses, celles qui correspondent aux points expérimentaux retenus par l'expérimentateur. On interpole à l'aide d'un modèle

mathématique, les réponses inconnues pour obtenir la surface de réponse. Les points d'expériences retenus par la théorie des plans d'expériences assurent la meilleure précision possible sur la forme et la position de la surface.

#### **V. 6 Modélisation par régression linéaire multiple :**

Pour permettre la prévision de la réponse et l'optimisation du système, la méthode des plans d'expérience de part sa conception et sa structure permet une représentation mathématique de la réponse « y » en fonction des facteurs sujets de l'étude. Nous nous limiterons aux modèles polynomiaux linéaires en utilisant la régression linéaire multiple qui se base principalement sur la méthode des moindres carrés. Deux conditions doivent être respectées :

- Le nombre minimal des essais effectués doit être égal au nombre des inconnues  $A_i$ , et augmente avec le degré du polynôme. Donc il est de notre intérêt de rechercher les modèles les plus simples avant tout.
- Le modèle constitué doit être validé afin que les prévisions soient fiables.

Modèle postulé :

Les modèles recherchés sont des modèles exprimant la ou les réponses «y» en fonction des facteurs « $X_i$  »et leurs interactions :

$$Y = A_0 + \sum_{i=1}^k A_i X_i + \sum_{ij} A_{ij} X_i X_j + \sum_{ijk} A_{ijk} X_i X_j X_l + \dots \sum A_{ii} X_{ii}^2 + e$$

Avec :

**$A_i$**  : effet principale

**$A_{ij}$**  : effet d'interaction

**$A_{ii}$**  : effet quadratique

#### **V. 7 Conditions d'application des plans d'expériences :**

Les plans d'expériences sont une méthodologie bien adaptée à la recherche à chaque fois qu'intervient un grand nombre de paramètres. Ils permettent de réduire fortement le nombre d'essais, de gagner du temps et de l'argent, tout en parvenant à un meilleur résultat. Trois éléments sont indispensables pour réussir cette méthodologie : la planification des essais et la qualité de l'expérience, ensuite, la maîtrise d'outils mathématiques tels que la régression

linéaire multiple, enfin, l'apport des statistiques pour la validation globale des modèles et la détermination des effets significatifs. Pour appliquer la méthode des plans d'expériences, il faut que les deux conditions suivantes soient réalisées :

- **Condition 1**

La valeur que prend chaque variable doit être connue sans erreur, or dans un travail d'expérimentation on ne peut nier la présence d'erreur. Donc pour satisfaire cette condition on doit s'assurer que l'erreur induite sur la valeur de la variable soit très petite.

- **Condition 2**

La réponse doit être homoscedastique. Cela signifie que l'erreur de mesure doit être la même sur tout le domaine expérimental. Pour cela il appartient à l'expérimentateur de garder les mêmes pratiques expérimentales, le même matériel et la même cadence lors de toute la campagne d'expérimentation.

## **V. 8 Validation du modèle postulé :**

Un modèle postulé doit sûrement être validé statistiquement avant d'être utilisé. Une fois les coefficients sont identifiés, il est recommandé de s'assurer de la validité du modèle obtenu dans le domaine concerné.

### **a- Analyse de la variance :**

L'analyse de la variance est une technique statistique permettant de savoir si une ou plusieurs variables dépendantes (variables à expliquer) sont en relation avec une ou plusieurs variables dites indépendantes (variables explicatives). La forme générale de l'analyse de variance repose sur le test de Fisher et donc sur la normalité des distributions et l'indépendance des échantillons. La première étape de l'analyse de la variance consiste à expliquer la variance totale sur l'ensemble des échantillons en fonction de la variance due aux facteurs (la variance expliquée par le modèle) et de la variance résiduelle (la variance non expliquée par le modèle). Le modèle sera explicatif si la valeur de p-value est inférieure au seuil de risque 5%. La deuxième décomposition de la variance en deux source d'erreur permet de calculer Le « Manque d'ajustement » ou « lack of fit » (en anglais) qui mesure la différence qui existe entre le modèle a priori (modèle postulé) qui a été choisi par l'expérimentateur et le modèle réel qui régit le phénomène étudié. Le modèle sera statistiquement accepter (pas de manque d'ajustement) si la valeur de p-value est supérieure au seuil de risque 5%. Pour réaliser la table de l'ANOVA il faut :



### Déterminer les sources de variation

- Calculer les degrés de liberté (ddl) de chaque source
- Calculer les sommes des carrés des écarts (SCE) de chaque source
- Calculer les carrés moyens (CM) de chaque source

La table d'ANOVA permet de résumer les calculs nécessaires :

Tableau 3: Table de l'analyse de la variance

Source de la variance	Sommes des carrés des écarts	Degrés de liberté	Carré moyen	F	p-value
Modèle	SCE facteur	DDL facteur	$S^2_{facteur} = \frac{SCE_{facteur}}{DDL_{facteur}}$	$F = \frac{S^2_{facteur}}{S^2_{résidu}}$	P (Fobs>Fcr)
Résiduelle	SCE résidu	DDL résidu	$S^2_{résidu} = \frac{SCE_{résidu}}{DDL_{résidu}}$		
Totale	SCE total	DDL total			

### b- Coefficient de détermination (R<sup>2</sup>) :

L'analyse de la variance permet de calculer aussi une statistique très utile nommée coefficient de détermination R<sup>2</sup>. Cette statistique est le rapport de la somme des carrés des réponses calculées à la somme des carrés des réponses mesurées :

$$R^2 = \frac{\sum(\hat{y} - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2}$$

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. Le R<sup>2</sup> est égal à 1. Si le modèle fournit des réponses calculées égales à la moyenne, la somme des carrés des réponses calculées est égale à 0. Le R<sup>2</sup> est égal à 0. On dit que le modèle n'a pas de puissance d'explication

- ✓ Le  $R^2$  est une mesure de la qualité du modèle. S'il est égal à 1, le modèle permet de retrouver la valeur des réponses mesurées. S'il est égal à 0, le modèle n'en dit pas plus que la moyenne des réponses.
- ✓ Le  $R^2$  joue véritablement son rôle d'indicateur de la qualité du modèle à condition que les résidus ne soient pas nuls. Si les résidus sont nuls, le  $R^2$  est égal à 1 quelle que soit la qualité du modèle. On observe un tel cas lorsqu'il n'y a pas de degrés de liberté.

### c- Analyse des Résidus :

Les résidus ou " erreurs observées " sont définis comme étant les différences entre les valeurs observées et les valeurs estimées par un modèle de régression, ils ont la particularité de représenter la partie non expliquée par l'équation de régression.

On les note communément comme suit

$$e_i = Y_i - \hat{Y}_i$$

L'analyse des résidus a pour objectif de tester la validité d'un modèle de régression. Elle permet de déceler les défaillances d'un modèle, c'est pourquoi il est nécessaire de l'effectuer avant toute analyse de régression. Les méthodes d'analyse des résidus, ou des résidus réduits sont principalement des méthodes d'analyse graphique. Pour détecter la présence d'une défaillance dans le modèle considéré, deux graphiques peuvent être utilisés :

- Courbe des résidus en fonction des valeurs ajustées de Y.
- Courbe des résidus en fonction des valeurs des régresseurs

L'analyse de ces Courbe est assez simple. En effet, il s'agit de vérifier que la représentation des résidus ne présente aucune structure particulière.

### d- Signification des effets de facteurs :

Le calcul d'un effet de facteur ou d'une interaction entre facteurs fait intervenir l'ensemble des résultats de mesure. Or, ces derniers sont collectés tout le long de la campagne expérimentale, ils sont entachés d'erreurs de mesure. Et que seul l'écart type de mesure permet son estimation. Après avoir établi le modèle mathématique, il s'agit de savoir si les coefficients du modèle (facteurs et interactions) sont significativement différents de zéro. En effet, des valeurs mathématiques voisines de zéro peuvent être la conséquence de la dispersion expérimentale autour d'une valeur moyenne nulle. On va donc comparer la valeur du coefficient à l'erreur étalon de mesure. Si ces deux valeurs sont du même ordre de

grandeur, on conclura à la nullité de l'effet (ou de l'interaction) envisagé. Un test de Student est réalisé pour vérifier la signification de ces effets en comparant la valeur de p-value (probabilité qu'un coefficient soit négligeable) avec le seuil de risque 5%.

**e- Exploitation du modèle :**

Le modèle final retenu sera exploité par intermédiaire des surfaces de réponses, courbes d'isorréponses et fonction de désirabilité afin de définir les points optimums pour l'étude d'optimisation.

**V. 9 Plan de surface de réponse de type Box-Behnken**

Le plan de Box-Behnken est un plan qui conduit directement à un modèle du second degré, il commence à trois facteurs et peut ensuite être utilisé pour quatre, cinq facteurs et plus. Il possède la propriété de séquentialité par rapport aux facteurs, une propriété précieuse quand on veut étudier les deux ou trois facteurs les plus utiles tout en réservant la possibilité d'en étudier d'autres plus tard.

**a- Plan de Box-Behnken à 3 facteurs :**

Les points expérimentaux sont placés au milieu des arêtes du cube comme l'indique la figure 14. Cette disposition a pour conséquence de placer tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude, donc sur une sphère. Les plans de Box-Behnken pour 3 facteurs contiennent 12 essais, plus 3 essais au centre du domaine d'étude (qui serviront au calcul de l'erreur expérimentale et le manque d'ajustement) ce qui fait 15 essais au total

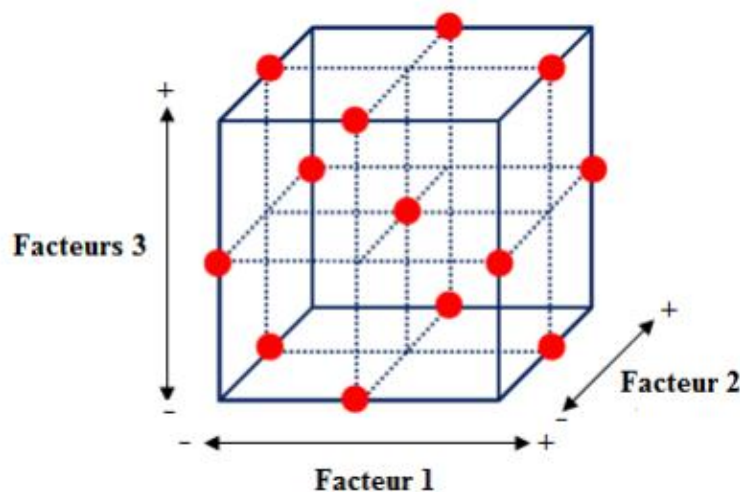


Figure 14: Plan de box behnken pour 3 facteurs

### b- Modèle mathématique postulé

$$Y = a_0 + a_1 * X_1 + a_2 * X_2 + a_3 * X_3 + a_{12} * X_1 * X_2 + a_{13} * X_1 * X_3 + a_{23} * X_2 * X_3 + a_{11} * X_1^2 + a_{22} * X_2^2 + a_{33} * X_3^2 + e$$

Ce modèle comporte 10 coefficients, il faut donc au minimum 10 équations pour les estimer. Le plan de Box-Behnken pour 3 facteurs comporte 13 équations indépendantes, il y'a donc une solution mathématique à ce problème.

# Matériels et méthodes



## VI Matériel végétal utilisé

Le matériel végétal de l'arganier a été collecté au cours de la phase de floraison sur le jardin expérimental du domaine agricole de la région d'Agadir. Le matériel végétal a été identifié, séché à 40°C dans l'étuve et broyé

## VII Protocole expérimentale

L'extraction a été effectuée par la méthode de sonication à l'aide d'un sonicateur à bain d'eau, plusieurs études effectuées ont montrées une grande efficacité de la sonication vis-à-vis d'autres méthodes d'extraction classique.



Figure 15 : Sonicateur à bain d'eau

- **Extraction assistée par ultrasons**

### VII. 1 Protocole expérimentale (éthanol)

- 20.00g de matière végétale broyée est placée dans une bouteille à bouchon de 300ml de verre.

- On ajoute 200ml d'éthanol, puis on place éventuellement dans un bain à ultrasons à une fréquence de 40khz et une puissance de 400W.
- Le mélange est filtré à travers un papier Whatman.
- On obtient l'extrait par l'élimination de solvant dans un rotavapeur à une température de bain ne dépasse pas 40 °C.
- L'extrait est déshydraté par une étuve à 50 °C pendant 24 heures.



Figure 16 : Mélange matière /Ethanol



Figure 17 Filtration du mélange

#### ✚ Détermination du rendement en extrait

$$Rdt\% = \left[ \frac{m_{\text{extrait}}}{m_s} \times 100 \right]$$

**Rdt %** : rendement en extrait.

**m<sub>extrait</sub> (g)** : masse de l'extrait récupéré.

**m<sub>s</sub> (g)** : masse végétal sèche.

### VII. 2 Protocole expérimentale :( méthanol)

- L'extrait est obtenu comme décrit au-dessus dans 200 ml de méthanol.

## VIII Etude d'optimisation

### VIII. 1 Définir le problème

Le problème à lequel on fait face dans notre projet est l'optimisation des résultats d'extraction obtenus par la méthode de sonication. Ce travail vise de trouver un point optimum d'extraction par sonication à partir des feuilles d'arganier qui assurera un compromis entre les différents facteurs agissant sur ce processus tout en maximisant les réponses choisies.

### VIII. 2 Déterminer les objectifs

De manière générale les objectifs qu'on a spécifiés pour cette étude sont les suivants :

- « Débroussailler », c'est-à-dire faire le tri parmi l'ensemble des variables d'entrée susceptibles d'influencer les variables de sortie pour avoir plus de précision sur le réglage de ces variables influentes.
- « prévoir » et estimer avec beaucoup de précision l'effet de l'ensemble des variables d'entrées influentes, de façons à pouvoir modéliser de manière assez fiable, la valeur des variables de sortie

### VIII. 3 Définir les réponses

Dans notre projet, on a choisi de travailler sur deux réponses concernant l'extraction par sonication : le rendement de l'extraction avec Ethanol (Y1) et le rendement de l'extraction avec méthanol (Y2) qu'on devra maximiser

### VIII. 4 Définir les entrées

Les Facteurs X représentent des causes possibles de variation de la réponse Y. Le choix des facteurs influençant nos réponses se basera d'abord sur une phase de recensement faisant appel aux intervenants dans le processus d'extraction pour établir une liste des facteurs potentiels qui sera présentée sous forme de diagramme d'Ishikawa :

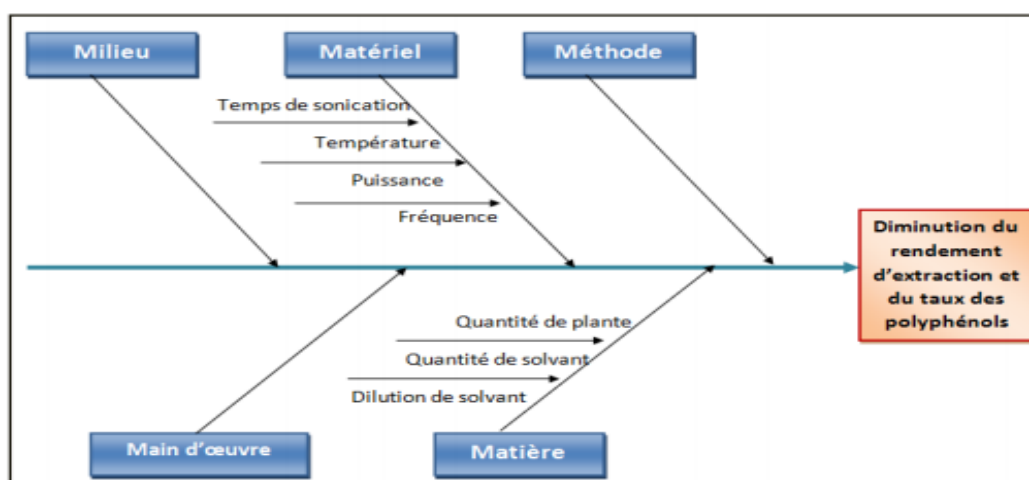


Figure 18 : Diagramme d'Ishikawa

Afin de réaliser l'étude d'optimisation, les expériences ont été réalisées selon le plan de surface de réponse de type Box-Behnken.

### VIII. 5 Caractéristiques des facteurs

Nous proposons pour cette étude un modèle de second degré. Notre choix s'est porté sur un plan Box-Behnken. Ce plan nécessite 12 essais pour 3 facteurs. Nous ajouterons 3 essais au centre pour évaluer l'erreur expérimentale et faire une analyse de la variance du

modèle postulé a priori, ce qui porte le nombre des essais à 15 essais. Les caractéristiques du plan sont regroupées dans le tableau :

Tableau 4: Caractéristiques du plan

<b>Objectif de l'étude</b>	<b>Etude dans un domaine expérimental :</b>
<b>Nombre de variable</b>	3
<b>Nombre d'expérience</b>	15
<b>Nombre de coefficients</b>	10
<b>Nombre de réponse</b>	2

### **VIII. 6 Les paramètres influents :**

La détermination de l'ensemble des facteurs agissant sur le processus d'extraction par sonication est une étape vitale pour lancer le travail. Après une réunion avec personnel responsable du laboratoire d'extraction travaillant sur le processus de « sonication », nous avons déterminé que les paramètres principaux pouvant influencer l'extraction assistée par ultrasons (le rendement d'extraction) sont : la puissance, la fréquence des ultrasons, la température et le titre du solvant et le temps.

Tableau 5: Facteurs variables et leur domaine de variation

<b>Paramètre</b>	<b>Unité</b>	<b>Niveau (-1)</b>	<b>Niveau (+1)</b>	<b>Centre</b>
<b>Temps</b>	Min	15	45	30
<b>Titre de solvant</b>	°C	70	96	83
<b>Température</b>	°C	30	50	40

### **VIII. 7 Matrice d'expérience**

La matrice d'expérience est représentée par le tableau :

Tableau 6: Matrice d'expérience

<b>N° d'expérience</b>	<b>X1</b>	<b>X2</b>	<b>X3</b>
<b>1</b>	-1	-1	0
<b>2</b>	1	-1	0
<b>3</b>	1	1	0
<b>4</b>	1	1	0



5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

X1 : Température

X2 : Titre du solvant

X3 : Temps

### VIII. 8 Plan d'expérimentation :

Le tableau représente le plan des expériences réalisées :

Tableau 7: Plan d'expérimentation

N° d'expérience	X1	X2	X3
1	30	70	30
2	50	70	30
3	30	96	30
4	50	96	30
5	30	83	15
6	50	83	15
7	30	83	45
8	50	83	45
9	40	70	15
10	40	96	15
11	40	70	45
12	40	96	45

13	40	83	30
14	40	83	30
15	40	83	30

✚ Plan de Box-Behnken est un plan de surface admettant le modèle suivants :

$$Y = b_0 + b_1 * \text{Température} + b_2 * \text{Titre du solvant} + b_3 * \text{Temps} + b_{12} * \text{Température} * \text{Titre du solvant} + b_{13} * \text{Température} * \text{Temps} + b_{23} * \text{Titre du solvant} * \text{Temps} + b_{11} * \text{Température}^2 + b_{22} * (\text{Titre du solvant})^2 + b_{33} * (\text{Temps de lavage})^2$$

# Résultats et discussion

## **IX Résultat de l'étude d'optimisation : (extraction par éthanol)**

Le tableau suivant représente les rendements obtenus des 15 essais du plan d'expérience :

Tableau 8: Résultats des essais d'extraction

<b>N° d'exp</b>	<b>Température</b>	<b>Titre du solvant</b>	<b>du Temps</b>	<b>Rendement</b>
<b>1</b>	30	70	30	1,3
<b>2</b>	50	70	30	0,24
<b>3</b>	30	96	30	2
<b>4</b>	50	96	30	1,96
<b>5</b>	30	83	15	0,64
<b>6</b>	50	83	15	0,4
<b>7</b>	30	83	45	0,84
<b>8</b>	50	83	45	0,08
<b>9</b>	40	70	15	0,16
<b>10</b>	40	96	15	2,4
<b>11</b>	40	70	45	1,85
<b>12</b>	40	96	45	1,44
<b>13</b>	40	83	30	0,36
<b>14</b>	40	83	30	0,44
<b>15</b>	40	83	30	0,32

### **IX. 1 Analyse des résultats et l'étude de l'optimisation**

Les réponses obtenus après avoir réalisé les 15 essais du plan d'expérience selon un ordre aléatoire seront traités par le logiciel Nemrodw et minitab

## IX. 2 Analyse des effets des facteurs :


La validation des coefficients composant le modèle mathématique postulé est une étape cruciale de la validation globale du modèle, Cela s'effectue via un test de Student et c'est la valeur de p-value qui nous permettra décider le modèle retenu.

Tableau 9: Analyse des effets des facteurs

Terme	Coefficient	Ecart type	T-exp	Signif%
<b>a<sub>0</sub></b>	0,373	0,091347	4,09	0,948
<b>a<sub>1</sub></b>	-0,263	0,0559389	-4,69	0,537
<b>a<sub>2</sub></b>	0,538	0,0559389	9,61	0,0207
<b>a<sub>3</sub></b>	0,070	0,0559389	1,25	26,6
<b>a<sub>12</sub></b>	0,255	0,0791096	3,22	2,34
<b>a<sub>13</sub></b>	-0,130	0,0791096	-1,64	16,1
<b>a<sub>23</sub></b>	-0,650	0,0791096	-8,22	0,0435
<b>a<sub>11</sub></b>	0,021	0,082339912	0,25	81
<b>a<sub>22</sub></b>	0,981	0,082339912	11,91	0,01
<b>a<sub>33</sub></b>	0,096	0,082339912	1,16	29,7

D'après le tableau d'analyse des effets des facteurs pour la réponse « rendement », les facteurs  $a_3$  (le temps) et  $a_{13}$  (interaction entre température et le temps) et  $a_{11}$  (terme quadratique de température) et terme quadratique du temps ne sont pas significatifs

Pour lesquels le test de «Student» a donné une valeur supérieure au seuil de signification 5

 Le graphe de paréto montre les facteurs ont un effet sur le Rendement

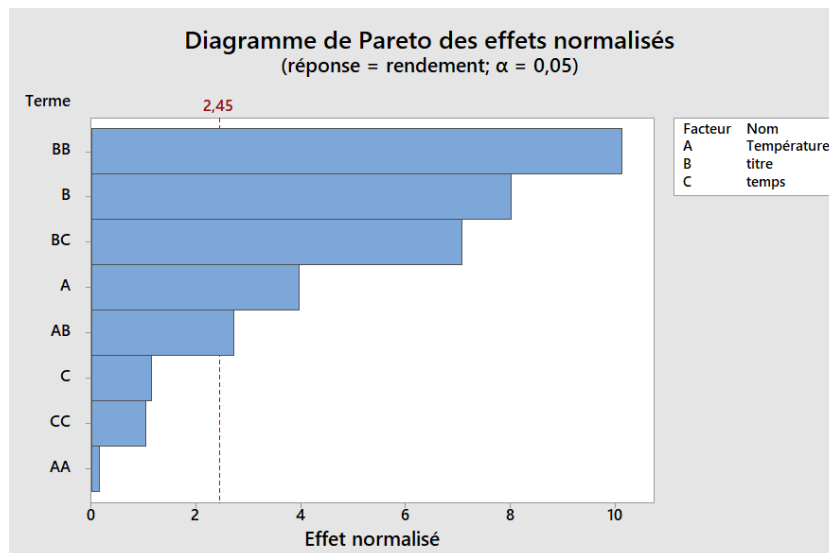


Figure 19 : Graphe de Paréto (éthanol)

- ✓ Terme quadratique du titre du solvant (effet positif)
- ✓ Interaction entre la température et le titre du solvant (effet positif)
- ✓ Interaction entre le temps et le titre (effet négatif)
- ✓ la température (effet négative)
- ✓ Titre du solvant (effet positif)

Ce qui fait que le modèle retenu de cette réponse sera de la forme :

$$Y = a_0 + a_1 * X_1 + a_2 * X_2 + a_{12} * X_1 X_2 + a_{23} * X_2 * X_3 + a_{22} * X^2$$

Le modèle mathématique retenu pour la réponse Rendement est le suivant :

$$Y = 0,373 - 0,263 * \text{Température} + 0,538 * \text{Titre du solvant} + 0,255 * \text{Température} * \text{Titre du solvant} - 0,650 * \text{Temps} * \text{Titre du solvant} + 0,981 * \text{Titre du solvant}^2$$

### IX. 3 Validation du modèle

#### a- Par l'analyse de la variance :

Le tableau suivant montre les résultats de l'analyse de la variance de la réponse étudiée (Rendement) :

Tableau 10: Analyse de la variance

Source	Degré de liberté	Somme des carrés	Carrés moyen	Rapport F	P-value
--------	------------------	------------------	--------------	-----------	---------

<b>Modèle</b>	9	8,4848	0,9428	37,66	0,0458
<b>Résidus</b>	5	0,1252	0,0250		
<b>Total</b>	14	8,61			

D'après le résultat de la table de la variance, nous pouvons conclure que la régression explique bien la totalité de la réponse mesurée puisque le risque que je peux accepter inférieur à 5% (P-value=0,0458)

#### **b- Analyse du manque d'ajustement**

Le tableau suivant montre les résultats de l'analyse du manque d'ajustement de la réponse étudiée (Rendement) :

Tableau 11: Analyse du manque d'ajustement

<b>Source</b>	<b>Degré de liberté</b>	<b>Somme des carrés</b>	<b>Carrés moyen</b>	<b>Rapport F</b>	<b>P-value</b>
<b>Inadéquation de l'ajustement</b>	3	0,08640	0,02880	7,71	0,117
<b>Erreur pur</b>	2	0,00747	0,00373		
<b>Total</b>	14	8,02896			

D'après les résultats de l'analyse du manque d'ajustement on voit P-value > 0,05 donc l'erreur expérimentale est plus grande que l'erreur du modèle, dans ce cas le modèle est statistiquement satisfaisant et prédictif.

#### **c- Coefficient de détermination (R<sup>2</sup>, et R<sup>2</sup>ajusté)**

Coefficient de détermination aussi appelé coefficient de régression multiple, mesure la proportion de la variance de Y expliquée par les facteurs X, Symbolisé par R<sup>2</sup> ce coefficient est égale à :

$$R^2 = \frac{\text{dispersion expliquée par la régression}}{\text{dispersion totale}} = \frac{SCE}{SCT}$$

$R^2 = 98,5\%$  cela signifie que 98.5% de la variation de la variable dépendante est expliquée par les variations de la variables indépendantes le reste de la variation est inexpliqué 1,5% alors le modèle a une meilleure qualité explicative

$R^2_{\text{ajusté}} = 95,9\% > 70\%$

$R^2_{\text{prédicatif}} = 77,9\%$  donc le modèle est prédictif


#### **d- Analyse des résidus**

Les résidus ou " erreurs observées " sont définis comme étant les différences entre les valeurs observées et les valeurs estimées par un modèle de régression, ils ont la particularité de représenter la partie non expliquée par l'équation de régression.

$$e_i = Y_i - \hat{Y}_i$$

Tableau 12: Erreur Calculée

<b>Y expérimentale</b>	<b>Y calculé</b>	<b>Erreur</b>
<b>1,3</b>	1,355	-0,055
<b>0,24</b>	0,320	-0,080
<b>2</b>	1,920	0,080
<b>1,96</b>	1,905	0,055
<b>0,64</b>	0,552	0,088
<b>0,4</b>	0,287	0,113
<b>0,84</b>	0,952	0,112
<b>0,08</b>	0,167	-0,087
<b>0,16</b>	0,192	-0,032
<b>2,4</b>	2,567	-0,167
<b>1,8</b>	1,632	0,168
<b>1,44</b>	1,407	0,033
<b>0,36</b>	0,373	-0,013
<b>0,44</b>	0,373	0,067
<b>0,32</b>	0,373	-0,053

 Le graphe suivant montre la distribution des résidus en fonction des valeurs prévus



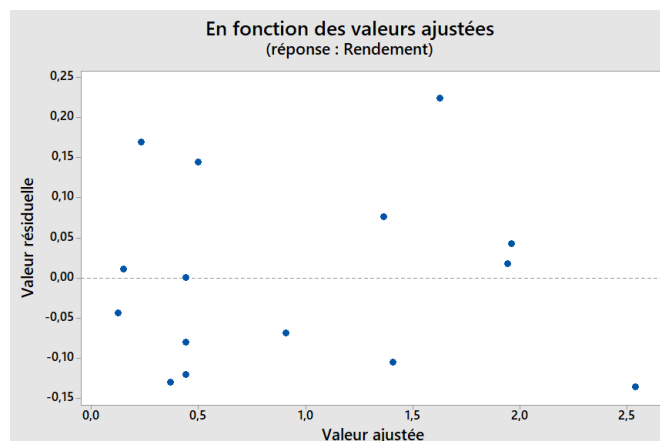


Figure 20 : Diagramme des résidus en fonction des valeurs prévues du rendement

L'analyse de ce graphe des résidus en fonctions des valeurs prévus de la réponse permet de constater que les points sont répartis au hasard et qu'il n'y a aucune structure particulière qui se dégage de la représentation des résidus, c'est-à-dire l'homogénéité des variances est remplie, donc conclure que le modèle considéré est validé.

### X Optimisation du rendement d'extraction assisté par ultrasons (Ethanol comme solvant)

Le but de l'étude d'optimisation est la maximisation du rendement de l'extraction. La fonction de désirabilité permet de déterminer préalablement les valeurs optimales des facteurs étudiés pour atteindre ce but tout en maximisant la valeur de la fonction.

✚ Le logiciel me propose les résultats suivants :

Variable	Valeur	Facteur	Valeur
X1	0.996006	Température	49.96
X2	0.984746	titre du solvant	95.80
X3	-0.861416	temps	17.08

<b>Caractéristiques du maximum</b>						
Réponse	Nom de la réponse	Valeur	di %	Poids	di min	di max
Y1	rendement	2.54	100.00	1	75.72	100.00
	DESIRABILITE		100.00		75.72	100.00

Figure 21: Coordonnée optimum

Le maximum de la fonction de désirabilité est atteint pour des valeurs des facteurs : une température de 50°C et un temps de 17min et un titre de solvant de 96°C, le rendement sera 2,54%

On est intéressé aux conditions expérimentales les plus avantageuses économiquement, alors on a intérêt à utiliser le temps plus ou moins faible, alors vous fixez par exemple la valeur du temps=15min vous aurez un rendement qui égale 2,51%, si vous travaillez avec un titre de solvant de 96°C et une température de 39°C

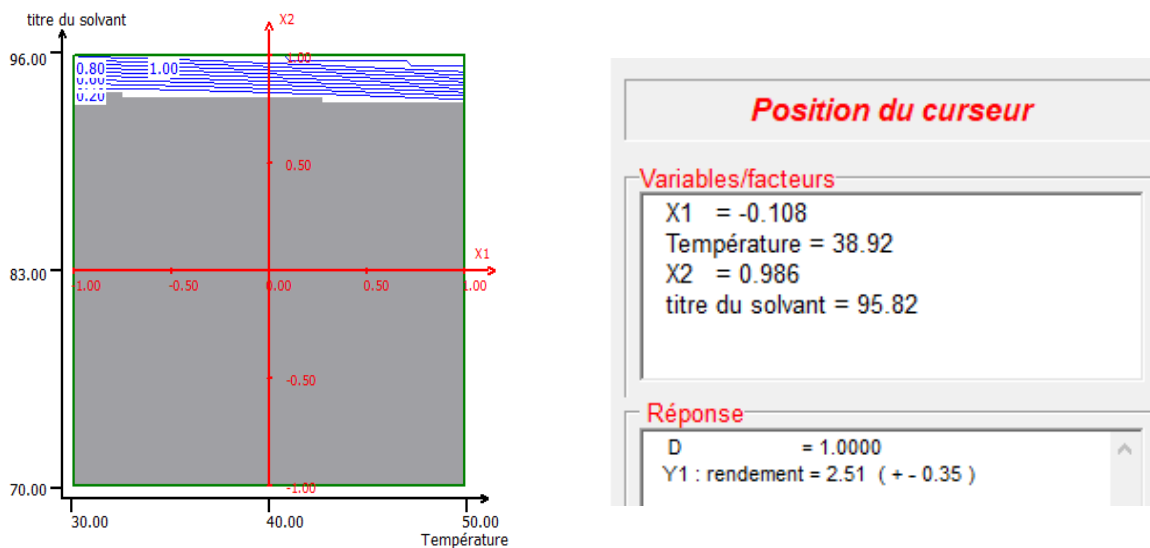


Figure 22: Résultat d'optimisation

Si vous fixez le titre du solvant à 70°C et travailler avec une température de 30°C et un temps de 44min vous aurez un rendement supérieur à 2%



Figure 23: Résultat d'optimisation

## XI Analyse des résultats et l'étude de l'optimisation (Extraction par méthanol)

Le tableau suivant montre les résultats des rendements obtenus des 15 essais du plan d'expériences

Tableau 13: Résultats des essais d'extraction

N° d'expérience	Température	Titre du solvant	Temps	Rendement %
1	30	70	30	1,05
2	50	70	30	0,95
3	30	96	30	0,25
4	50	96	30	0,5
5	30	83	15	2,4
6	50	83	15	0,9
7	30	83	45	0,75
8	50	83	45	0,75
9	40	70	15	3,1
10	40	96	15	1,1
11	40	70	45	0,95
12	40	96	45	0,35
13	40	83	30	0,55
14	40	83	30	0,9
15	40	83	30	0,5

### XI. 1 Analyse des effets des facteurs

La validation des coefficients composant le modèle mathématique postulé est une étape cruciale de la validation globale du modèle cela s'effectue via un test de Student et c'est la valeur de p-value qui nous permettra décider le modèle retenu.

Tableau 14: Analyse des effets des facteurs

Terme	Coefficient	Ecart type	T-exp	Signif%
a <sub>0</sub>	0,650	0,23300572	2,79	3,85
a <sub>1</sub>	0,169	0,14268628	-1,18	29
a <sub>2</sub>	-0,481	0,14268628	-3,37	1,98

<b>a<sub>3</sub></b>	-0,588	0,14268628	-4,12	0,920
<b>a<sub>22</sub></b>	0,106	0,21002852	0,51	63,4
<b>a<sub>33</sub></b>	0,619	0,21002852	2,95	3,20
<b>a<sub>12</sub></b>	0,088	0,20178887	0,43	68,3
<b>a<sub>11</sub></b>	-0,069	0,21002852	-0,33	75,7
<b>a<sub>23</sub></b>	0,350	0,20178887	1,73	14,3
<b>a<sub>13</sub></b>	0,375	0,20178887	1,86	12,2

D'après le tableau d'analyse des effets des facteurs pour la réponse rendement les facteurs a<sub>11</sub> (terme quadratique de température) et a<sub>22</sub> (terme quadratique du titre du solvant) a<sub>23</sub> (terme interaction du titre de solvant et temps) et a<sub>13</sub> (terme interaction entre température et temps) et a<sub>12</sub> (terme interaction entre température et titre du solvant), et a<sub>13</sub> (terme interaction entre température et temps) ne sont pas significatifs pour lesquels le test de Student a donné une valeur supérieur au seuil de signification 5%

Le graphe de paréto montre les facteurs ont des effets sur le rendement

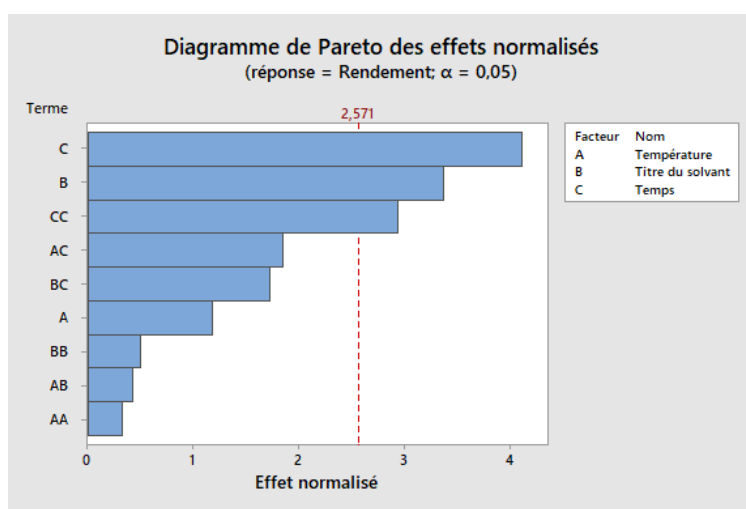


Figure 24: Diagramme de paréto (méthanol)

- ✓ Titre du solvant
- ✓ Temps
- ✓ Terme quadratique du temps

Ce qui fait que le modèle retenu de cette réponse sera de la forme :

$$Y = a_0 + a_2 * X_2 + a_3 * X_3 + a_{33} * X_3^2$$

Le modèle mathématique retenu pour la réponse est le suivant :

$$Y = 0,650 - 0,481 * \text{Titre du solvant} - 0,588 * \text{Temps} + 0,619 * \text{Temps}^2$$

## XI. 2 Validation statistique du modèle

### a- Analyse de la variance

Le tableau suivant montre les résultats de l'analyse de la variance de la réponse étudiée (rendement)

Tableau 15: Analyse de la variance (méthanol)

Source	Degré de liberté	Somme des carrés	Carrés moyen	Rapport F	P-value (%)
Modèle	9	7,4056	0,8228	5,0520	4,46
Résidu	5	0,8144	0,1629		
Total	14	8,22			

D'après le résultat de la table de la variance nous pouvons conclure que la régression explique bien la totalité de la réponse mesurée, puisque le risque que je peux accepter est inférieur à 5%

### b- Analyse du manque d'ajustement

Tableau 16: Analyse du manque d'ajustement (méthanol)

Source	Degré de liberté	Somme des carrés	Carrés Moyen	Rapport F	P-value
Inadéquation de l'ajustement	3	0.71938	0.23979	5.05	0,170
Erreur pur	2	0,09500	0,04750		
Total	14	8.22000			

D'après les résultats de l'analyse du manque d'ajustement on voit que P-value > 0,05 donc l'erreur expérimentale est plus grande que l'erreur du modèle, dans ce cas le modèle est statistiquement satisfaisant et prédictif

### c- Coefficient de détermination ( $R^2$ , $R^2_{ajusté}$ )

$R^2 = 90,09\%$  cela signifie que 90,09% de la variation de la variable dépendante est expliquée par la variation de la variable indépendantes, le reste de la variation est inexpliqué alors le modèle a une meilleur qualité explicative

$R^2_{ajusté} = 72.26\%$

### d- Analyse des résidus

Les résidus sont définis comme étant les différences entre les valeurs observées et les valeurs estimées par un modèle de régression

Tableau 17: Erreur observée

<b>Y expérimentale</b>	<b>Y calculé</b>	<b>Erreur</b>
1.05	1.42500	-0.37500
0.95	0.9125	0.03750
0.25	0,28750	-0.03750
0,5	0,12500	0.37500
2.4	2.33125	0.06875
0.9	1.24375	-0.34375
0.75	0.40625	0.34375
0.75	0.81875	-0.06875
3.1	2.79375	0.30625
1,1	1.13125	-0.03125
0.95	0.91875	0.03125
0.35	0.65625	-0.30625
0.55	0.65000	-0.1000
0.9	0.65000	0,25
0.5	0.65000	-0.1500

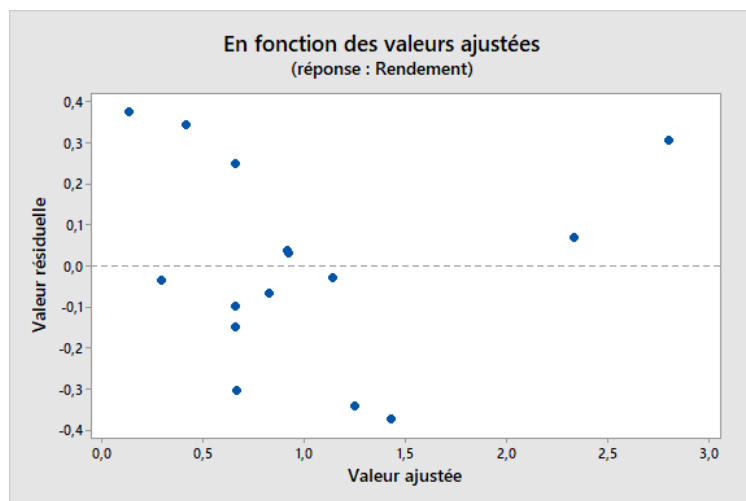


Figure 25: Diagramme des résidus en fonction des valeurs prévues du rendement

L'analyse du diagramme des résidus en fonction des valeurs prévues de la réponse permet de constater que les points sont répartis aléatoire c'est-à-dire l'homogénéité des variances est remplie le modèle considéré est validé

### XI. 3 Optimisation du rendement d'extraction assisté par ultrasons (méthanol comme solvant)

Le but d'optimisation est la maximisation du rendement, la fonction de désirabilité permet de déterminer les valeurs optimales des facteurs étudiés pour atteindre l'objectif de cette étude, le logiciel Nemrodw me propose les résultats suivants :

<b>Coordonnées de l'optimum</b>			
Variable	Valeur	Facteur	Valeur
X1	-0.569889	Température	34.30
X2	-0.986889	Titre du solvant	70.17
X3	-0.969748	Temps	15.45

<b>Caractéristiques du maximum</b>						
Réponse	Nom de la réponse	Valeur	di %	Poids	di min %	di max
Y1	Rendement	3.05	100.00	1	28.34	100.00
	DESIRABILITE		100.00		28.34	100.00

Figure 26: Coordonnées de l'optimum

Le maximum de la fonction de désirabilité est atteint pour des valeurs des facteurs : une température de 34°C et un temps de 15min et un titre du solvant de 70°C, le rendement sera 3.05%

On a intérêt à utiliser le temps le plus moins faible alors vous fixez le temps en 16min vous aurez un rendement de 2,57% si vous travaillez avec un titre de solvant de 70°C et une température de 40°C

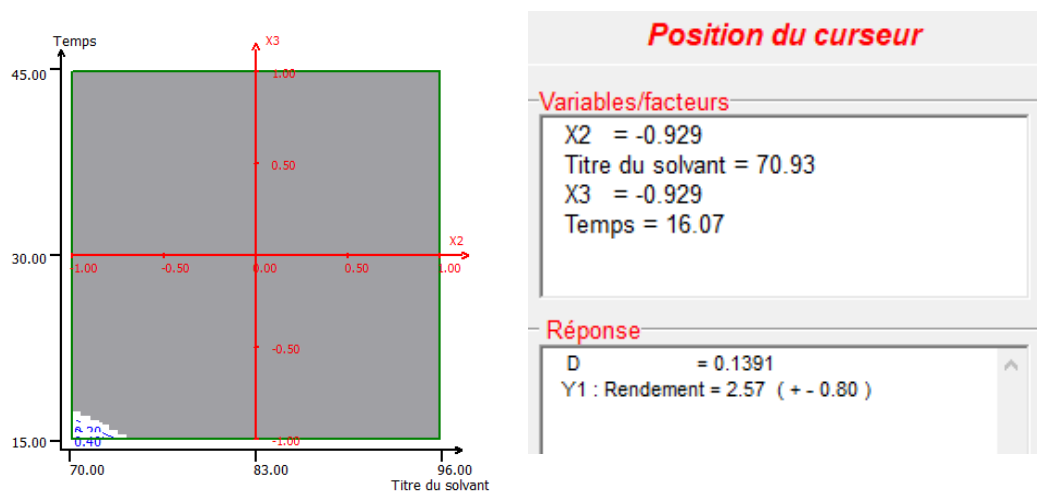


Figure 27: Résultat d'optimisation (méthanol)

## XII Statistique descriptive des données

La statistique descriptive a pour objectif de décrire la façon dont les résultats se distribuent en utilisant les paramètres de position (moyenne, médiane, mode...) et les paramètres de dispersion (l'écart-type et la variance...). Elle permet aussi de montrer la différence entre la valeur maximale et la valeur minimale pour toutes les variables, afin de décrire et caractériser leurs dispersions et distributions. L'analyse statistique des rendements obtenue par l'extraction avec deux solvants différents : Méthanol et l'éthanol est résumé dans le tableau suivant :

	Moyenne	Médiane	Ecart type	CV%	Min	Max
<b>Ethanol</b>	0,962	0,64	0,78	86	0,08	2,4
<b>Méthanol</b>	1	0,9	0,76	32,61	0,25	3,1

### XII. 1 Représentation graphique des données

L'histogramme est un type de représentation graphique de la distribution des échantillons des données quantitatives. A partir des résultats de la distribution on voit l'histogramme du méthanol a la forme d'une cloche donc la distribution suit une loi normale, la distribution des résultats d'extraction par éthanol a la forme d'une cloche donc la distribution est normale pour l'éthanol



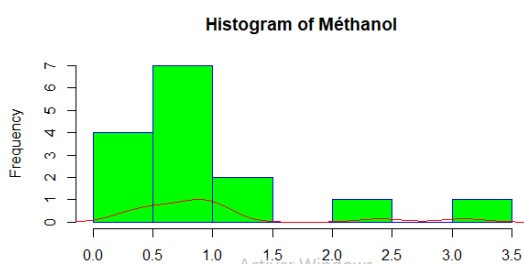


Figure 28: Histogramme de méthanol

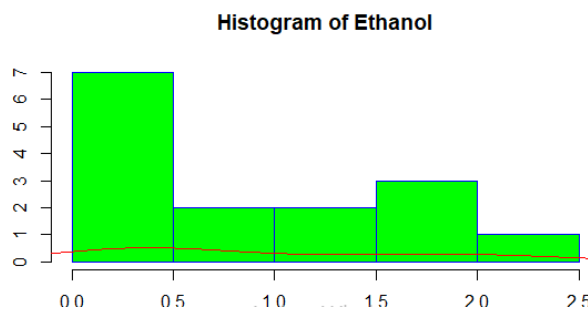


Figure 29: Histogramme de l'éthanol

## XII. 2 Box plot

La boîte à moustache (ou aussi Box-plot) est tracée en se servant des trois quartiles (Q25, Q50 et Q75). Elle permet de donner des informations sur la symétrie de la distribution et l'existence ou non de valeurs atypiques. Les valeurs repérées par des petites étoiles sont des valeurs hors norme, éventuellement suspectes ou aberrantes.

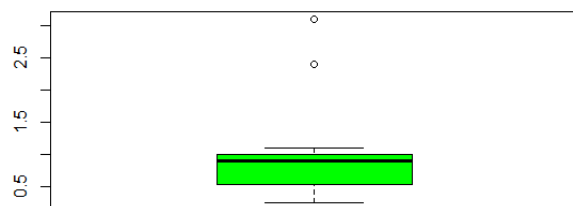


Figure 30: Boite à moustache de Méthanol

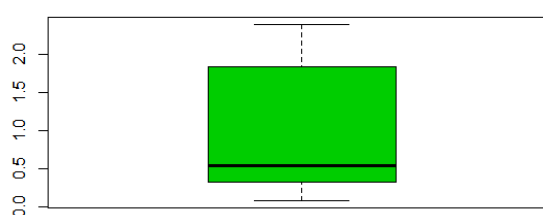


Figure 31: Boite à moustache de l'Ethanol

D'après les deux figures on voit qu'il n'existe aucune valeur aberrante dans les résultats d'extraction Ethanol mais il existe deux valeurs aberrantes dans les résultats d'extraction par Méthanol

## XII. 3 Test de comparaison des deux écarts types (test de Fisher)

En chimie analytique ce test pourra servir à monter que l'extraction par méthanol donne un résultat significativement différent de l'extraction par éthanol

**Méthode 1** : Extraction par méthanol

Nombre de mesure =15 ; degré de liberté=14 ;  $S_2^2= 0,587$

**Méthode 2** : Extraction par éthanol

Nombre de mesure =15 ; degré de liberté =14 ;  $S_1^2= 0,621$

La statistique calculée est :

$$F_{obs} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad S_1 \geq S_2$$

$F_{obs}$  à comparer avec  $F_{crit}$  dans la table de Fisher pour un risque 0,05

Si :  $F_{obs} < F_{crit}$  : les deux écarts types sont du même ordre de grandeur

$F_{obs} > F_{crit}$  : les écarts types sont significativement différent

On trouve que  $F_{obs} = 1.057$  ;  $F_{crit} = 5,5$  (D'après la table de Fisher)

$F_{obs} < F_{crit}$  alors les écarts types sont du même ordre de grandeur

#### **XII. 4 Test de comparaison des moyennes**

On cherche à comparer les moyennes observées dans les deux échantillons

- La statistique calculée est :

$$T_{obs} = \frac{|\bar{y}_1 - \bar{y}_2|}{\sqrt{\frac{S^2}{n_1} + \frac{S^2}{n_2}}}$$

Puisque les deux échantillons sont du même effectif  $n_1 = n_2$

$$S^2 = \frac{S_1^2 + S_2^2}{2} \quad T_{obs} = \frac{|\bar{y}_1 - \bar{y}_2|}{S \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{n}}}$$

$S^2 = 0,604$  et  $T_{obs} = 0.132$  ;  $T_{crit} = 2,145$

$T_{obs} < T_{crit}$ , Donc il n'existe aucune différence significative entre les deux moyennes c'est-à-dire il n'existe aucune différence significative entre extraction par méthanol et l'extraction par éthanol

# Conclusion

Cette étude a pour but la maîtrise du procédé d'extraction assistée par ultrasons de la feuille d'arganier dans la région d'Agadir. Cette optimisation a été réalisée par l'utilisation des plans d'expériences qui nous ont permis d'obtenir deux modèles, un modèle pour le rendement de l'extraction par Ethanol, et autre modèle par méthanol. Leur utilisation s'avère très utile en pratique et nous permettent d'apprécier un réglage optimum des paramètres du procédé d'extraction par sonication de la feuille d'arganier. Les mesures obtenues lors des essais réalisés nous ont permis la détermination des modèles prédictifs du rendement d'extraction par Ethanol et par méthanol. Les modèles développés peuvent être employés pour sélectionner les réglages les plus économiques, tout en évitant de réaliser un grand nombre d'essais pour un mélange optimal et qui répond aux cahiers de charges. Ces modèles peuvent être développés et améliorés en prenant en considération d'autres paramètres intrinsèques importants comme la puissance et la température. La généralisation de ces modèles prédictifs demande une extension dans le domaine de la recherche et ouvre de nouvelles perspectives :

- Prendre en considération d'autres paramètres comme, la puissance, l'effet de ratio solvant/Matière végétale la fréquence etc...

- Prendre en considération d'autres réponses à optimiser en vue de développer les recherches d'extraction des composées phénoliques.
- Optimiser l'extraction par sonication pour d'autre plantes.

## **Références**

Ninad R. J., Abhijeet R.C./ Chemical, Civil and Mechanical Engineering Tracks of 3rd Nirma University International Conférence on Engineering .Ultrasonic Assisted Extraction of Aloin from Aloe Vera Gel. 487-493 (2012).

Daniella.P. /Application of ultrasounds for transformation processes of agroalimentary products. Food and Nutrition. Université d'Avignon, 5-25(2012).

Bellakhdar, J./ La pharmacopée marocaine traditionnelle. Médecine arabe ancienne et savoirs populaires. Medicinal plants of north Africa 318 (1997).

Geoclimatic influences on flavonoids contents of the leaves of the argan tree Influences géoclimatiques sur la composition en flavonoides des feuilles de l'arganier *Argania spinosa* F. Fahmi, S. Tahrouch, A. Hatimi Laboratoire de Biotechnologies Végétales. Université Ibn Zohr, Faculté des sciences Agadir, BP 8106 cité Dakhla, Agadir 80000, Maroc.

Modeling of polyphenols extraction from pomegranate by-product using rotatable central composite design of experiments Zayneb Hayder a,b , Walid Elfalleh a,c, □, Khadija Ben Othman a,d , Mohamed Ali Benabderrahim d , Hédia Hannachi a,e, □

J Jennan.S, Farah.A, MahjoubiJ F./ Optimisation of ultrasound assisted extraction of T.hyemalis using the response surface methodology. J .Mater. Environ. Sci. 773-778 (2015).

Ayad.M., yassine.B./modélisation des betons ordinaires par des plans d'expériences, université aboubekr belkaid – tlemcen faculte de technologie, département de genie civil. 48-75 (juin 2013).

Simeonov, E. , Tsibranska, I. , Minchev, A./Solid – liquid extraction from plants – experimental kinetics and modeling ,Chem.Eng.Journal, 73 (1999)

Negin Fasih.R , Alireza.G, Mashkouri .N.N ,Ensieh.G./Optimization of ultrasonic assisted extraction of fatty acids from Borago Officinalis L. flower by central composite design. King Saud University. Arabian Journal of Chemistry . June 2012

Zhang, R., Xu Y., Shi Y./ The extracting technology of flavonoids compounds, Food and Machinery,. 21-22 (2003)