

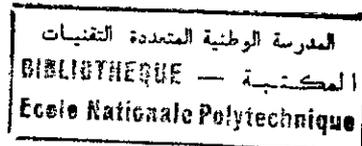
M0018/02B

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE



THESE DE MAGISTER EN GENIE CHIMIQUE

Présenté par
Melle LOUCIF SEIAD LINDA
Ingénieur en génie des procédés organiques

Thème

**EXTRACTION DES TANINS D'ECORCE DE PIN
D'ALEP**

Soutenu publiquement en Mai 2002 devant le jury composé de :

Monsieur	CE.CHITOUR	Professeur	ENP Alger	Président
Madame	S.CHARCHARI	Maître de conférence	ENP Alger	Examinatrice
Monsieur	M. HACHEMI	Maître de conférence	Université de Boumerdes	Examineur
Monsieur	T. AHMED . Zaid	Maître de conférence	ENP Alger	Examineur
Madame	R. DERRICHE	Maître de conférence	ENP Alger	Rapporteur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département de génie chimique (ENP) sous la direction de Madame R. DERRICHE (Maître de conférence à ENP), qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et confiée ce sujet. Ses nombreux conseils, ses suggestions d'une constante bienveillance ainsi que ses encouragements ont contribué au bon de ce travail.

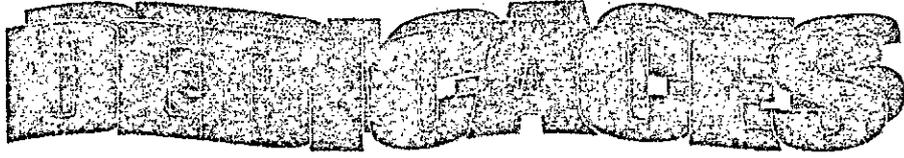
Je suis particulièrement heureuse de remercier Monsieur le professeur CE.CHITOUR qui me fait un grand honneur de siéger au jury de cette thèse pour laquelle il a manifesté beaucoup d'intérêt.

Je remercie Monsieur M.HACHEMI, Maître de conférence à l'université de BOUMERDES qui a beaucoup contribué par ses connaissances en ce domaine (TANNERIE) à la réalisation de ce travail, je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'attention particulière qu'il a constamment manifesté et sa disponibilité tout au long de ce travail .

Je remercie vivement Monsieur T.AHMED. Zaid et Madame S.CHARCHARI, Maîtres de conférence à ENP pour avoir accepté de juger ce travail et de me faire le privilège de faire partie de ce jury.

Je voudrai que Madame S. BOUCHTAOUI , Chercheur à ENP, accepte mes remerciements pour les longs discussions que nous avons eues, ses critiques, ses remarques très judicieuses, sans oublier la motivation constante et les connaissances qu'elle m'a communiqué.

Je terminerai en remerciant tout le personnel du centre de calcul , périodique, bibliothèque de ENP. Sans oublier le personnel du département de technologie (bibliothèque) de l'INA, de chimie industrielle (USTHB), de l'université de BOUMERDES et du département du génie chimique .



Je dédie ce manuscrit à :

- *mes très chers parents qui sans eux je ne saurai arriver*
- *mes frères et sœurs*
- *et tout ceux qui me sont chers*

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I : LA MATIERE VEGETALE</u>	2
I) LA FORET ALGERIENNE	2
I.1) CARACTERES GENERAUX DE LA FORET ALGERIENNE	2
I.2) LA SITUATION FORESTIERE EN ALGERIE	2
I.2.1) LES POTENTIALITES GLOBALES	3
I.2.2) LES RESSOURCES FORESTIERES ACTUELLES	5
I.3) POSSIBILITES D'INVESTISSEMENT DANS LE SECTEUR FORESTIER	6
II) GENERALITE SUR LES PINS	8
III) LE PIN D'ALEP	9
III.1) TAXONOMIE -CLASSIFICATION	9
III.2) DESCRIPTION BOTANIQUE	9
III.2.1) CARACTERES MORPHOLOGIQUES ET FORESTIERS	9
III.2.2) CARACTERISTIQUES ANATOMIQUES	11
III.3) LE PIN D'ALEP EN ALGERIE	12
III.3.1) LOCALISATION GEOGRAPHIQUE EN ALGERIE	12
III.3.2) CARACTERES BIOLOGIQUES, EXIGENCES CLIMATIQUES	ET
EDAPHIQUES	12
III.3.3) ETAT PHYSIONOMIQUE ET STRUCTURAL	13
III.3.4) ECORCAGE	13
III.3.5) VALORISATION DE L'ECORCE	13
<u>CHAPITRE II : LES TANINS</u>	14
I) HISTORIQUE	14
II) TANIN	14
II.1) STRUCTURE ET CLASSIFICATION DES TANINS	16
II.1.1) LES TANINS HYDROLYSABLES	17
II.1.2) LES TANINS NON HYDROLYSABLES	18
II.2) PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES TANINS	18
II.3) EXTRACTION DES TANINS	18
II.4) CARACTERISATION DES TANINS	18
II.5) DOSAGE DES TANINS	19
II.6) LOCALISATION DES TANINS CHEZ LES VEGETAUX	19
III) TANINS ET CORPS HUMAIN	20
III.1) INTRODUCTION	20
III.2) LES TANINS COMME ANTINUTRITIONNEL	20
III.3) LES TANINS COMME ANTICANCERIGENES	20
III.4) LES TANINS COMME ANTIMUTAGENES	21
III.5) LES TANINS COMME AGENTS ANTIMICROBES	22
III.6) L'EFFET DES TANINS SUR LES ACTIVITES D'ENZYMES DES MICROBES	23
III.7) D'AUTRES EFFETS BIOLOGIQUES ET APPLICATION DES TANINS	23
IV) LE TANNAGE AUX EXTRAITS VEGETAUX	24
IV.1) LA RICHESSE D'UN TANIN	24
IV.2) NATURE DU TANIN	24
IV.3) ACTION DU TANIN SUR LE DERME	24

IV . 4) OPERATIONS PRECEDENTS LE TANNAGE	24
IV . 5) LE PRINCIPE DU TANNAGE	24
V) AUTRES UTILISATIONS DES TANINS	25
VI) PRINCIPAUX TRAVAUX EFFECTUES SUR L'EXTRACTION DES TANINS	26
<u>CHAPITRE III : EXTRACTION DES TANINS</u>	29
I) INTRODUCTION	29
II) LES PROCEDES D'EXTRACTION	29
III) TECHNIQUES ET APPAREILLAGES	29
III.1) EXTRACTEUR A LIT FIXE OU IMMOBILE	30
III.2) EXTRACTEURS A LIT MOBILE	30
III.3) EXTRACTEURS A IMMERSION	30
III.4) EXTRACTEURS A AGITATION A CHARGES DISPERSEES OU EN SUSPENSION	30
IV) FACTEURS INTERVENANT DANS L'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE	30
IV.1) LA TEMPERATURE	30
IV. 2) L'AGITATION DU FLUIDE	31
IV.3) LE TAUX D'HUMIDITE	31
IV.4) LA NATURE DU SOLVANT	31
IV.5) LA DUREE D'EXTRACTION	31
IV.6) NATURE ET ETAT DU SOLIDE ET DU SOLUTE	31
V) EXTRACTION DES TANNINS	31
V . 1) TRAVAUX ANTERIEURS	31
V.2) PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA MATIERE VEGETALE	32
V.3) PROTOCOLE EXPERIMENTAL	32
V.4) ESSAIS PRELIMINAIRES	35
V.4.1) CHOIX DU SOLVANT	35
V.4 .1.1) TRAVAUX ANTERIEURS	35
V.4 .1.2) COMPARAISON DE LA SELECTIVITE DES SOLVANTS	35
V.4.2) L'EFFET DE LA TEMPERATURE	38
V.4.2.1) TRAVAUX ANTERIEURS	38
V.4.2.2) RESULTATS	38
V.4.3) L'EFFET DE L'AGITATION	38
<u>CHAPITRE IV : OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES TANINS</u>	40
I) INTRODUCTION	40
II) LES MODELES	40
II.1) FORMULATION DES MODELES	40
III) LA PLANIFICATION D'EXPERIENCE	40
III .1) SCHEMATISATION DU PHENOMENE	40
III.2) DEFINITION DU PLAN D'EXPERIMENTATION	41
III.3) OBJECTIF FINAL DU PLAN D'EXPERIMENTATION	41
III.4) LES TYPES DE PLAN OU MATRICES D'EXPERIENCES	41
III.4.1) LES MATRICES D'HADAMARD	41
III.4.2) MATRICES FACTORIELLES	42
III.4.3) LES SURFACES DE REPONSE	43
IV) APPLICATION A L'EXTRACTION DES TANINS	44

TABLEAUX

Tableau I.1 : Superficie des essences forestières.	3
Tableau I.2 : Ressources forestières potentielles en Algérie .	3
Tableau I.3 :Superficies des principales essences forestières (en hectares) .	5
Tableau I.4 : Opportunités d'investissement dans le secteur des forêts .	6
Tableau I.5 : Caractères biologiques, exigences climatiques et édaphiques .	12
Tableau II.1 :Teneur en tannins de divers produits alimentaires.	15
Tableau II.2 :Principales matières tannantes végétales	15
Tableau II.3 : Classification des tannins dans la plante.	16
Tableau II.4 : L'activité anticancerigène des tanins	21
Tableau II.5 : Tannins illustrant l'activité antimutagique.	21
Tableau II.6 : L'effet toxique des tannins sur certaines bactéries.	22
Tableau II.7 : Les effets physiologiques des tannins .	24
Tableau II.8 : Principaux travaux effectués sur l'extraction des tannins .	26
Tableau III.1 : Les différentes propriétés physico-chimiques des solvants utilisés.	36
Tableau III.2 : Rendement en tanins extraits de l'écorce du pin d'Alep par l'eau .	37
Tableau III.3 : Effet des solvants polaires sur le rendement en tanins d'extraits de l'écorce du pin d'Alep.	37
Tableau III.4 : Effet de la température sur le rendement en tanins d'écorce de pin d'Alep.	38
Tableau III.5 : Effet de l'agitation sur le rendement en tanin de l'écorce du pin d'Alep .	39
Tableau IV .1 : Premières lignes de départ pour chaque nombre de facteur à étudier.	41
Tableau IV . 2 : Matrice d'expériences de Dohlerlert pour 6 facteurs .	43
Tableau IV.3 :Paramètres opératoires; niveaux inférieurs et supérieurs du plan factoriel.	46
Tableau IV .4 : Condition opératoires du plan factoriel.	46
Tableau IV .5 : Résultats par plan d'expériences (plan factoriel).	46
Tableau IV . 6 : Analyse de la variance du rendement d'extraction (plan factoriel 1 ^{er} cas).	48
Tableau IV .7 :Coefficients du modèle empirique correspondant au rendement d'extraction (plan factoriel 1 ^{er} cas).	49
Tableau IV.8 : Valeurs expérimentales et calculées du rendement d'extraction (plan factoriel 1 ^{er} cas) .	49
Tableau IV.9 : Analyse de la variance du rendement d'extraction (plan factoriel 2 ^{ème} cas).	49
Tableau IV.10 :Coefficients du nouveau modèle empirique correspondant au rendement d'extraction(plan factoriel 2 ^{ème} cas).	50
Tableau IV.11 : Valeurs expérimentales et calculées du rendement d'extraction (plan factoriel 2 ^{ème} cas) .	50
Tableau IV.12 :Paramètres opératoires; niveaux inférieurs et supérieurs du plan composite rotastable .	52
Tableau IV.13 : Conditions opératoires du plan composite rotastable	52
Tableau IV.14 : Résultats par plan d'expériences (plan rotastable) .	53
Tableau IV.15 : Analyse de la variance du rendement d'extraction(plan rotastable 1 ^{er} cas).	54
Tableau IV.16 :Coefficients du modèle empirique correspondant au rendement d'extraction (plan rotastable 1 ^{er} cas) .	54
Tableau IV.17 : Valeurs expérimentales et calculées du rendement d'extraction (plan rotastable 1 ^{er} cas) .	55
Tableau IV.18 : Analyse de la variance du rendement d'extraction(plan rotastable 2 ^{ème} cas).	56
Tableau IV.19 :Coefficients du nouveau modèle empirique correspondant au rendement d'extraction (plan rotastable 2 ^{ème} cas) .	56
Tableau IV.20 : Valeurs expérimentales et calculées du rendement d'extraction (plan rotastable 2 ^{ème} cas) .	56

Tableau IV.21 : Conditions opératoires du plan composite rotastable et orthogonal.	58
Tableau IV.22 : Résultats par plan d'expériences (plan rotastable et orthogonal 1 ^{er} cas)	58
Tableau IV.23 : Analyse de la variance du rendement d'extraction (plan rotastable et orthogonal 1 ^{er} cas).	59
Tableau IV.24: Coefficients du modèle empirique correspondant au rendement d'extraction (plan rotastable et orthogonal 1 ^{er} cas).	60
Tableau IV.25 : Valeurs expérimentales et calculées du taux d'extraction (plan rotastable et orthogonal 1 ^{er} cas).	60
Tableau IV.26 : Analyse de la variance du rendement d'extraction (plan rotastable et orthogonal 2 ^{ème} cas).	61
Tableau IV.27 : Coefficients du nouveau modèle empirique correspondant au rendement d'extraction (plan rotastable et orthogonal 2 ^{ème} cas).	61
Tableau IV.28 : Valeurs expérimentales et calculées du rendement d'extraction (plan rotastable et orthogonal 2 ^{ème} cas).	62
Tableau IV.29 : Récapitulation des résultats obtenus.	63
Tableau V.1 : Equations de continuité pour différents cas particuliers.	68
Tableau V.2 : Les coefficients de la solution de la 2 ^{ème} loi de FICK pour l'extraction en batch où α est constant et B_n infini	72
Tableau V.3 : Les paramètres de l'équation (V.11) pour α fini et un temps très faible.	73
Tableau V.4 : Les paramètres de l'équation (V.19)	73
Tableau V.5 : Données de validité des solutions des équations différentielles pour l'extraction en discontinu avec α infini (erreur < 1%).	73
Tableau V.6 : Dimension moyennes des particules	74
Tableau V.7 : Grandeurs caractéristiques des particules	74
Tableau V.8 : Les résultats des modèles ajustés.	75
Tableau V.9 : Coefficient de diffusion pour les temps longs.	76
Tableau V.10 : Résultats du statistica pour les temps courts.	77
Tableau V.11 : Coefficients de diffusion pour les temps courts.	77

FIGURES :

I.1 : Pin d'Alcep	10
II.1 : Pyrogallol	17
II.2 : L'acide gallique	17
III.1 : Le montage expérimental de l'extraction solide-liquide par solvant volatil	33
III.2 : La procédure officielle AOAC de l'analyse des tanins par la méthode de FOLIN-DENIS	33
III.3 : L'analyse des tanins par la méthodes de FOLIN –CIOCALTEU [27]	33
IV.1 : Schématisation de l'opération de la modélisation	41
IV.2 : Diagramme de PARETO – du plan factoriel 1 ^{er} cas	ANNEXE 5
IV.3 : Effets simples des paramètres du plan factoriel 1 ^{er} cas	ANNEXE 5
IV.4 : Effets d'interaction des paramètres du plan factoriel 1 ^{er} cas	ANNEXE 5
IV.5 : Erreur relative des différents essais du plan factoriel 1 ^{er} cas	ANNEXE 5
IV.6 : Diagramme de PARETO – du plan factoriel 2 ^{ème} cas	ANNEXE 5
IV.7 : Effets simples des paramètres du plan factoriel 2 ^{ème} cas	ANNEXE 5
IV.8 : Erreur relative des différents essais du plan factoriel 2 ^{ème} cas	ANNEXE 5
IV.9 : Diagramme de PARETO – du plan rotastable 1 ^{er} cas	ANNEXE 5
IV.10 : Effets simples des paramètres du plan rotastable 1 ^{er} cas	ANNEXE 5
IV.11 : Effets d'interaction des paramètres du plan rotastable 1 ^{er} cas	ANNEXE 5
IV.12 : Erreur relative des différents essais du plan rotastable 1 ^{er} cas	ANNEXE 5
IV.13 : Surface de réponse correspondant au couple température –hydromodule	ANNEXE 5
IV.14 : Courbes d'iso-réponse du couple T-H du plan rotastable	ANNEXE 5
IV.15 : Diagramme de PARETO – du plan rotastable 2 ^{ème} cas	ANNEXE 5
IV.16 : Effets simples des paramètres du plan rotastable 2 ^{ème} cas	ANNEXE 5
IV.17 : Erreur relative des différents essais du plan rotastable 2 ^{ème} cas	ANNEXE 5
IV.18 : Diagramme de PARETO – du plan rotastable et orthogonal 1 ^{er} cas	ANNEXE 5
IV.19 : Effets simples des paramètres du plan rotastable et orthogonal 1 ^{er} cas	ANNEXE 5
IV.20 : Effets d'interaction des paramètres du plan rotastable et orthogonal 1 ^{er} cas	ANNEXE 5
IV.21 : Erreur relative des différents essais du plan rotastable et orthogonal 1 ^{er} cas	ANNEXE 5
IV.22 : Surface de réponse correspondant au couple température –hydromodule du plan rotastable et orthogonal	ANNEXE 5
IV.23 : Courbes d'iso-réponse du couple T-H du plan rotastable et orthogonal	ANNEXE 5
IV.24 : Diagramme de PARETO – du plan rotastable et orthogonal 2 ^{ème} cas	ANNEXE 5
IV.25 : Effets simples des paramètres du plan rotastable et orthogonal 2 ^{ème} cas	ANNEXE 5
IV.26 : Erreur relative des différents essais du plan rotastable et orthogonal 2 ^{ème} cas	ANNEXE 5
V.1 : Modèle de la plaque essais 2 temps longs	ANNEXE 6
V.2 : Distribution fréquences : Résidus, plaque essais 2 temps longs	ANNEXE 6
V.3 : Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais 2 temps longs	ANNEXE 6
V.4 : Modèle du cylindre essais 2 temps longs	ANNEXE 6
V.5 : Distribution fréquences : Résidus, cylindre essais 2 temps longs	ANNEXE 6
V.6 : Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais 2 temps longs	ANNEXE 6
V.7 : Modèle de la sphère essais 2 temps longs	ANNEXE 6
V.8 : Distribution fréquences : Résidus, sphère essais 2 temps longs	ANNEXE 6
V.9 : Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais 2 temps longs	ANNEXE 6
V.10 : Modèle de la plaque essais 3 temps longs	ANNEXE 6
V.11 : Distribution fréquences : Résidus, plaque essais 3 temps longs	ANNEXE 6

V.12 : Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais 3 temps longs	ANNEXE 6
V.13: Modèle du cylindre essais 3 temps longs	ANNEXE 6
V.14: Distribution fréquences : Résidus, cylindre essais 3 temps longs	ANNEXE 6
V.15 : Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais 3 temps longs	ANNEXE 6
V.16: Modèle de la sphère essais 3 temps longs	ANNEXE 6
V.17: Distribution fréquences : Résidus, sphère essais 3 temps longs	ANNEXE 6
V.18: Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais 3 temps longs	ANNEXE 6
V.19 : Modèle de la plaque essais 4 temps longs	ANNEXE 6
V.20 : Distribution fréquences : Résidus, plaque essais 4 temps longs	ANNEXE 6
V.21 : Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais 4 temps longs	ANNEXE 6
V.22: Modèle du cylindre essais 3 temps longs	ANNEXE 6
V.23: Distribution fréquences : Résidus, cylindre essais 4 temps longs	ANNEXE 6
V.24 : Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais 4 temps longs	ANNEXE 6
V.25: Modèle de la sphère essais 4 temps longs	ANNEXE 6
V.26: Distribution fréquences : Résidus, sphère essais 4 temps longs	ANNEXE 6
V.27: Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais 4 temps longs	ANNEXE 6
V.28 : Modèle de la plaque essais 6 temps longs	ANNEXE 6
V.29 : Distribution fréquences : Résidus, plaque essais 6 temps longs	ANNEXE 6
V.30 : Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais 6 temps longs	ANNEXE 6
V.31: Modèle du cylindre essais 6 temps longs	ANNEXE 6
V.32: Distribution fréquences : Résidus, cylindre essais 6 temps longs	ANNEXE 6
V.33 : Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais 6 temps longs	ANNEXE 6
V.34: Modèle de la sphère essais 6 temps longs	ANNEXE 6
V.35: Distribution fréquences : Résidus, sphère essais 6 temps longs	ANNEXE 6
V.36: Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais 6 temps longs	ANNEXE 6
V.37 : Modèle de la plaque essais 7 temps longs	ANNEXE 6
V.38 : Distribution fréquences : Résidus, plaque essais 7 temps longs	ANNEXE 6
V.39 : Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais 7 temps longs	ANNEXE 6
V.40: Modèle du cylindre essais 7 temps longs	ANNEXE 6
V.41: Distribution fréquences : Résidus, cylindre essais 7 temps longs	ANNEXE 6
V.42 : Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais 7 temps longs	ANNEXE 6
V.43: Modèle de la sphère essais 7 temps longs	ANNEXE 6
V.44: Distribution fréquences : Résidus, sphère essais 7 temps longs	ANNEXE 6
V.45: Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais 7 temps longs	ANNEXE 6
V.46 : Modèle de la plaque essais 8 temps longs	ANNEXE 6
V.47 : Distribution fréquences : Résidus, plaque essais 8 temps longs	ANNEXE 6
V.48 : Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais 8 temps longs	ANNEXE 6
V.49: Modèle du cylindre essais 8 temps longs	ANNEXE 6
V.50: Distribution fréquences : Résidus, cylindre essais 8 temps longs	ANNEXE 6
V.51 : Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais 8 temps longs	ANNEXE 6
V.52: Modèle de la sphère essais 8 temps longs	ANNEXE 6
V.53: Distribution fréquences : Résidus, sphère essais 8 temps longs	ANNEXE 6
V.54: Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais 8 temps longs	ANNEXE 6
V.55 : Modèle de la plaque essais 11 temps longs	ANNEXE 6
V.56 : Distribution fréquences : Résidus, plaque essais 11 temps longs	ANNEXE 6
V.57 : Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais 11 temps longs	ANNEXE 6
V.58: Modèle du cylindre essais 11 temps longs	ANNEXE 6
V.59: Distribution fréquences : Résidus, cylindre essais 11 temps longs	ANNEXE 6
V.60 : Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais 11 temps longs	ANNEXE 6
V.61: Modèle de la sphère essais 11 temps longs	ANNEXE 6

V.62: Distribution fréquences : Résidus, sphère essais 11 temps longs	ANNEXE 6
V.63: Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais 11. temps longs	ANNEXE 6
V.64 : Modèle de la plaque essais 15 temps longs	ANNEXE 6
V.65 : Distribution fréquences : Résidus, plaque essais 15 temps longs	ANNEXE 6
V.66 : Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais 15 temps longs	ANNEXE 6
V.67: Modèle du cylindre essais 15 temps longs	ANNEXE 6
V.68: Distribution fréquences : Résidus, cylindre essais 15 temps longs	ANNEXE 6
V.69 : Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais 15 temps longs	ANNEXE 6
V.70: Modèle de la sphère essais 15 temps longs	ANNEXE 6
V.71: Distribution fréquences : Résidus, sphère essais 15 temps longs	ANNEXE 6
V.72: Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais 15 temps longs	ANNEXE 6
V.73 : Modèle de la plaque essais 16 temps longs	ANNEXE 6
V.74 : Distribution fréquences : Résidus, plaque essais 16 temps longs	ANNEXE 6
V.75 : Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais 16 temps longs	ANNEXE 6
V.76: Modèle du cylindre essais 16 temps longs	ANNEXE 6
V.77: Distribution fréquences : Résidus, cylindre essais 16 temps longs	ANNEXE 6
V.78 : Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais 16 temps longs	ANNEXE 6
V.79: Modèle de la sphère essais 16 temps longs	ANNEXE 6
V.80: Distribution fréquences : Résidus, sphère essais 16 temps longs	ANNEXE 6
V.81: Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais 16 temps longs	ANNEXE 6
V.82 : Modèle de la plaque essais 18 temps longs	ANNEXE 6
V.83 : Distribution fréquences : Résidus, plaque essais 18 temps longs	ANNEXE 6
V.84 : Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais 18 temps longs	ANNEXE 6
V.85: Modèle du cylindre essais 18 temps longs	ANNEXE 6
V.86: Distribution fréquences : Résidus, cylindre essais 18 temps longs	ANNEXE 6
V.87 : Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais 18 temps longs	ANNEXE 6
V.88: Modèle de la sphère essais 18 temps longs	ANNEXE 6
V.89: Distribution fréquences : Résidus, sphère essais 18 temps longs	ANNEXE 6
V.90: Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais 18 temps longs	ANNEXE 6
V.91 : Modèle de la plaque essais 19 temps longs	ANNEXE 6
V.92 : Distribution fréquences : Résidus, plaque essais 19 temps longs	ANNEXE 6
V.93 : Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais 19 temps longs	ANNEXE 6
V.94: Modèle du cylindre essais 19 temps longs	ANNEXE 6
V.95: Distribution fréquences : Résidus, cylindre essais 19 temps longs	ANNEXE 6
V.96 : Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais 19 temps longs	ANNEXE 6
V.97: Modèle de la sphère essais 19 temps longs	ANNEXE 6
V.98: Distribution fréquences : Résidus, sphère essais 19 temps longs	ANNEXE 6
V.99: Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais 19 temps longs	ANNEXE 6

استخراج الدباغ من قشرة شجرة الصنوبر الحلبي

الملخص:

يستهدف هذا البحث في مساهمة استخراج الدباغ المستخلص من قشرة شجرة الصنوبر الحلبي. تم التحصل على الشروط المثالية بواسطة دراسة التخطيط الرياضي للتجارب مما مكنتنا من الإقتراب من القيم المثلى لمختلف المتغيرات العملية لإستخراج الدباغ، أخيراً تم إيجاد معمل انتشار المادة .
الكلمات الأساسية : الدباغ، قشرة شجرة الصنوبر الحلبي، استخلاص، معامل الانتشار.

EXTRACTION DES TANINS D'ECORCE DE PIN D'ALEP

Résumé

L'objet de ce travail consiste à étudier l'effet de certains paramètres opératoires sur l'extraction en discontinu des tanins de l'écorce de pin d'Alep (Pinus Halepensis Mill). Une étude d'optimisation a été menée par les méthodes de planification factorielle des expériences et les surfaces de réponses. Enfin, une modélisation du processus de transfert de matière nous a permis de décrire le processus de transfert de matière, le coefficient de diffusion a été déterminé à partir des résultats expérimentaux.

Mots clés : Tanins, Ecorce, Extraction, Optimisation, Coefficient de diffusion.

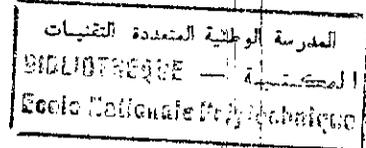
EXTRACTION OF TANNINS FROM BARK OF PINUS HALEPENSIS MILL

Abstract

The aim of this work is to study the influence of process parameters on the extraction of tannins from Pinus Halepensis Mill bark. Experimental design and optimisation technics (response surface methodology) have been used in order to produce a high yield of tannins. Finally, modelisation of mass transfert during extraction process has permitted to evaluate the diffusion coefficient.

Key words : Tannins, Bark, Extraction, Optimisation, diffusion coefficient.

NOMENCLATURE



- H : Taux d'humidité (%)
Y : Rendement d'extraction (%)
V : Vitesse d'agitation (tr / mn)
T, A : Variable réelle et réduite respectivement de la température
H, B : Variable réelle et réduite respectivement de l'hydromodule
d, C : Variable réelle et réduite respectivement de la dimension de la particule
 R^2 : Coefficient de détermination du modèle
k : le coefficient de transfert de matière dans la phase liquide
m : la constante de partage entre la concentration du soluté dans la phase liquide et dans la phase solide.
 C_s : la fraction massique moyenne du soluté dans la phase solide.
 C_l : la fraction massique moyenne du soluté dans la phase liquide.
 t : Le temps .
 m_t : Masse de l'extrait à un instant t
 m_∞ : Masse de l'extrait à l'infini
L : Longueur (m)
l : Largeur (m)
e : Epaisseur (m)
 R_p : $\frac{1}{2}$ de l'épaisseur plaque infinie (m)
 R_c : Rayon du cylindre infinie (m)
 R_s : Rayon de la sphère (m)
 D_s : Coefficient de diffusion (m^2/s)

ABREVIATION

- DGF : Direction générale des forêts
DO : Densité optique
AOAC : Méthode officielle de la société internationale des chimistes des industries du cuir

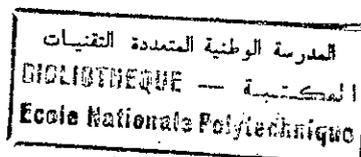
LETTRES GRECQUES

- ρ : La masse volumique du solide
 λ : Le libre parcours moyen des molécules
 η : La viscosité
 ϕ : Rapport de rayons
 τ : Nombre de Fick
 α : Rapport de volumes

NOMBRES ADIMENTIONNELS

- Nombre de Biot $B_i = kmd / D_a$
Nombre de KNUDSEN $N_k = \lambda / d_p$
Nombre de Fick $\tau = D_s t / R^2$

INTRODUCTION GENERALE



Les substances naturelles issus des végétaux ont des intérêts multiples mis à profit dans l'industrie: en alimentation, en cosmétologie et en dermopharmacie; parmi ces composés on retrouve les polyphénols.

C'est vrai qu'on a longtemps employé des remèdes traditionnels à base de plantes sans savoir à quoi étaient dus leurs actions bénéfiques mais, la thérapeutique officielle accepte parfois avec une certaine méfiance l'emploi de végétaux ou d'extraits complexes de végétaux dont l'action est confirmée par l'usage sans être attribuée de façon certaine à une molécule type.

Plusieurs travaux ont montré que, les polyphénols interviennent dans la qualité alimentaire des fruits, participent à la coloration des fruits mûrs et déterminent également leurs saveurs. Ces derniers sont probablement les composés naturels les plus répandus dans la nature et de ce fait sont des éléments faisant partie de notre alimentation. A titre d'exemple, l'homme consomme jusqu'à 10g de ces composés par jour. Certes les aliments riches en tanins (polyphénols) ont une grande valeur nutritionnelle. Cependant, les dernières recherches indiquent que l'effet majeur des tanins n'était pas du à leur digestion, mais beaucoup plus à une faible efficacité à transformer les aliments en d'autres substances.

A l'image des travaux effectués sur les polyphénols et particulièrement les tanins et en tenant compte de leurs propriétés biologiques intéressantes, une étude similaire a été initiée sur une plante locale répertoriée comme productrice de ces composés : le pin d'Alep.

Pour notre part, nous nous sommes proposés dans le premier volet de notre travail de faire quelques essais préliminaires qui ont été réalisés sur l'écorce de pin d'Alep algérien (BATNA). Ces essais concernent le choix du solvant, l'effet de la température et l'effet de l'agitation.

Le deuxième volet quant à lui concerne la planification d'expériences dans le but de mettre en œuvre un nombre restreint de manipulations ce qui nous fait gagner en temps et les produits.

L'établissement d'un modèle mathématique qui nous permettra de décrire au mieux le mécanisme de transfert de matière sera l'objectif du troisième volet.

CHAPITRE I

LA MATIERE VEGETALE

I) LA FORET ALGERIENNE :

I.1) CARACTERES GENERAUX DE LA FORET ALGERIENNE [1]:

Les forêts méditerranéennes sont caractérisées par leur hétérogénéité (biogéographique, historique, climatique, géomorphologique et physionomique), leur instabilité (érosion, fragilité des sols, violence des orages), leur vulnérabilité (liée à la diversité géomorphologique), et une sécheresse estivale prononcée.

La forêt algérienne qui couvre une région d'ancienne civilisation essentiellement pastorale a de tout temps été ruinée par l'incendie, l'exploitation désordonnée et l'érosion. Elle est le lieu d'intenses modifications démographiques, qui entraînent une désagrégation des sociétés locales par rupture des rapports de solidarité, un abandon total ou partiel des pratiques culturelles anciennes et un développement important de l'élevage, avec une dégradation et une évolution profonde des ressources de la couverture végétale, des sols et des eaux. Outre l'impact économique, la dégradation forestière a des conséquences désastreuses sur les milieux naturels et les répercussions sur les milieux naturels et sur le bilan hydrique sont particulièrement alarmantes (Direction générale des forêts DGF, 1997).

Bien qu'ayant une grande importance historique la «vraie forêt» est exceptionnelle en Algérie. Elle ne totalise que 1,32 millions d'hectares souvent dégradés ou menacés de disparition, le reste étant constitué de matorrals et de maquis. Le déficit forestier représente environ 3,8 millions d'hectares et le couvert végétal devrait atteindre 7 millions d'hectares pour atteindre l'équilibre biologique (DGF 1997). Les reboisements à raison de 60000 ha/an n'assurent que 40% de réussites; ce gain compense à peine les pertes subites.

L'objectif actuel de la politique nationale est donc de faire passer le taux de couverture forestière de 11 à 25% avec la mise en œuvre de moyens pour réduire de 20 à 30% le déficit en bois et un programme de 133798 ha de plantations forestières et arboricoles.

I.2) LA SITUATION FORESTIERE EN ALGERIE [1]:

I.2.1) LES POTENTIALITES GLOBALES :

En 1955, comme le rapporte BOUDY (cité en [1]), l'Algérie était divisée en grandes « Régions forestières » subdivisions qui sont reprises par la suite par les chercheurs LEUTRICH et BELAROUCl en 1995 (cité en [1]).

Les surfaces et les essences forestières se répartissent comme l'indique le tableau I.1 .

Tableau I.1 : Superficie des essences forestières.

ESSENCES FORESTIERES	SUPERFICIE (ha)
Le pin d'Alep	825000
Le chêne liège	426000
Le cèdre	4500
Le chêne vert	679000
Le genévrier	279000
Le chêne zeen	12800
Thuya	157000

Si certaines surfaces ont toutes au moins gardé leurs limites forestières, le matériel forestier est dans la plupart des cas grandement endommagé. D'autres surfaces ont totalement disparu par le fait de dégradations et de transformations diverses (incendies, défrichements, parcours, infrastructures routières, urbanisation etc...).

Les potentialités par région sont donnés dans le tableau I.2 .

Tableau I.2 : Ressources forestières potentielles en Algérie .

REGIONS	SUPERFICIE (ha)	TAUX DE REBOISEMENT (%)	ESSENCES	SUPERFICIE DES ESSENCES (ha)
Région 1 Algéro-Tunisienne (sans la Tunisie)	241000	14 %	Pin d'Alep Chêne vert Genévrier rouge Oléastre	154000 / 53000 22000

<u>Région 2</u> Kabylic	690000		Chêne liège Pin maritime Chêne zeen Chêne afrès Cèdre Chêne vert Olivier sauvage SapindeNumédie Orme Frêne Peuplier noir Laurier sauce Erable à feuilles d'aubier Erable napolitain Sorbier Merisier Aulne	400000 7550 65000 65000 1800 9000 6000 250 1500 1500 - - - - - - - 2000
<u>Région 3</u> Des plateaux constantinois et de l'Aurès	652000	15,9 %	Pin d'Alep Chêne vert Genévrier Cèdre Chêne liège Chêne zeen Essences secondaires Genévrier rouge Genévrier oxycèdre Genévrier Thurifere Frene dimorphe	208000 224000 136000 2500 250 300 57000 Assez abandon - - - Rare Très abandon
Région 4 Algéro- Ouarsenienne	420000	19,4 %	Pin d'Alep Chêne vert Thuya Chêne liège Chêne zeen Genévrier Cèdre Maquis (olivier, chêne, kermès, lentistique)	170000 136000 27000 12000 2000 7000 2000 64000

<u>Région 5</u> Orano- Marocaine (sans le Maroc)	858000	21%	Pin d'Alep	212000
			Chêne vert	200000
			Thuya	130000
			Chêne Kermès	38000
			Genévrier	40000
			Chêne liège	14000
			Chêne zeen	4000
Olivier pur	600			
Maquis (olivier, lentistique, diver)	214000			
<u>Région 6</u> De l'Atlas saharien et des hauts plateaux	324000	63%	Pin d'Alep	108000
			Genévrier	74000
			Chêne vert	57000

1.2.2) LES RESSOURCES FORESTIERES ACTUELLES [1]:

En 1976, les statistiques agricoles indiquent une surface forestière de 2953000 ha. En 1983, selon KADIK (cité en [1]), cette surface est estimée à 2910000 d'hectares (chiffre qui devrait être confirmé ou infirmé par un inventaire forestier rigoureux). BENSSAID (cité en [1]) en 1994 l'estime à 3 millions d'hectares. Dans un rapport récent, GHAZI et LAHOUATI (cité en [1]) en 1997 donnent le chiffre de 4150000 ha répartis en forêts naturelles bien venantes (1300000), maquis (1850000 ha), et forêts artificielles (1000000 ha). Il est certainement compté dans la dernière catégorie, les reboisement (le barrage vert notamment), et/ou les peuplements artificiels résultant de traitements sylvicoles.

L'évolution des principales essences forestières est réparties comme il est indiqué sur le tableau I.3.

Tableau I.3 : Superficies des principales essences forestières (en hectares).

ESSENCES	1955	1966	1981	1983	1989	1997
Pin d'Alep	852000	792000	—	850000	800000	800000
Chêne liège	426000	463000	200000	—	100000	463000
Chêne vert	679000	354000	—	—	400000	354000
Chêne zeen	12800	—	—	—	—	—
Chênezeen	—	65000	—	—	65000	65000
+afares	—	—	—	—	—	—
Cèdre	4500	23000	—	—	—	12000
Pin maritime	—	12000	—	—	—	38000
Genévrier	279000	—	—	—	—	—

Genévrier rouge	-	227000	-	-	-	-
Genévrier Rouge et oxycèdre	-	-	-	-	-	217000
Thuya	157000	191000	-	-	-	143000
Eucalyptus +Cèdre+Maquis ;	-	-	-	-	800000	-
Eucalyptus seul	-	-	-	-	-	52000
Divers Orme, peup, frêne	-	-	-	-	-	116000
Divers	-	143000	-	-	-	-
Maquis	-	780000	-	-	-	-
Broussailles	-	1940000	-	-	-	-

De point de vu juridique, le statut des terres forestières est donné par la D.G.F (1997) : 3251791 ha (74,5 % sont du domaine public, 215000 ha (4,91%) sont de statut communal, 100000 ha (2,25%) font partis du domaine autogéré, 350000 ha (8,02) sont propriété privée et 10% de la surface sont de statut indéterminé .

I . 3) POSSIBILITES D'INVESTISSEMENT DANS LE SECTEUR FORESTIER | 2 | :

Les modalités de mise en œuvre des opportunités d'investissements identifiées dans le secteur forestier s'inspirent à la fois de la réglementation en vigueur et de la volonté d'encourager les investisseurs potentiels.

La multiplicité et la diversité des produits issus de la forêt offrent des potentialités très importantes notamment dans le domaine des industries du bois, du papier, des produits cosmétiques et pharmaceutiques, ainsi que pour le secteur de l'artisanat. Ces opportunités d'investissement se résument dans le tableau I.4 .

Tableau I.4 : Opportunités d'investissement dans le secteur des forêts .

WILAYA	CRENEAUX D'INVESTISSEMENT
Annaba	Exploitation de bois Valorisation des plantes aromatiques et médicinales Production de charbon de bois Exploitation de souche de bruyéré
Batna	Exploitation de bois Valorisation des plantes aromatiques et médicinales Transformation de gland de chêne en aliment du bétail
	Première transformation du bois

B-B-Argeridj	Transformation de gland de chêne en aliment du bétail
Djelfa	Exploitation de bois Exploitation et transformation de l'alfa Extraction de résine Récolte d'écorce à tan
El-Taref	Première transformation du bois Charbon actif Création d'unités de fabrication de pipe Distillation de feuillage
Jijel	Première transformation du bois Production de plants en pépinières Production de charbon de bois Production de charbon actif Création d'unités de fabrication de pipe Distillation de feuillages
Laghouat	Exploitation et transformation de l'alfa
Mila.	Première transformation du bois Valorisation des plantes aromatiques et médicinales Exploitation des oléastres
M'sila	Exploitation et transformation de l'alfa
Saida	Valorisation des plantes aromatiques et médicinales
Sidi Bel-Abbes	Première transformation du bois Exploitation et transformation de l'alfa Production de charbon de bois
Sétif.	Première transformation du bois Valorisation des plantes aromatiques et médicinales Transformation de gland de chêne en aliment du bétail Récolte de câpres Récolte de champignons Extraction de goudron végétal
Skikda	Première transformation de bois Production de charbon de bois
Souk Ahras	Production de plants en pépinières Valorisation des plantes aromatiques et médicinales Production de charbon de bois Exploitation de souche de bruyère Extraction de résine Récolte de feuilles d'eucalyptus Récolte d'écorce à tan Extraction du <<tout venant>>

Tiaret	Exploitation et transformation de l'alfa
--------	--

Vu la répartition des principales essences forestières, les opportunités d'investissements dans le secteur des forêts, en particulier le pin d'Alep, nous semble être une source non négligeable en tanins.

II) GENERALITE SUR LES PINS [3]:

Les arbres ont permis à l'homme préhistorique de se nourrir, de se réchauffer et de s'abriter. Ce qui a poussé ensuite les scientifiques de les classer selon plusieurs critères de forme, de lieu de développement et d'anatomie.

Les conifères parmi les quels on range les pins d'Alep sont des arbres, à feuilles persistantes de longueurs variant entre 6 à 7 centimètres, en formes d'aiguilles. Les fruits formés à partir de ces arbres ont une forme conique d'un rouge brun, formés de pédoncules très épais, et d'écaillés à l'aisselle se forment les graines, celles-ci sont ailées d'environ 7 mm. Les cônes des pins peuvent différer d'un pin à l'autre; ils peuvent être pédonculés (pin d'Alep), isolés ou par petits groupes toujours longuement persistant. L'anatomie du bois est caractérisée par des parois minces et dépourvues d'ornementation et de trachéide horizontale .

La liste des pins est très vaste, parmi eux on peut trouver en plus du pin d'Alep :

- Pin du Mexique : ce pin vient du Mexique et du Guatemala, on le trouve aussi particulièrement en Bretagne, sur la côte atlantique
- Pin Monterey : originaire de Californie, on le trouve en France dans les pays Basque et en grande Bretagne.
- Pin pleureur : il pousse sur les très hautes altitudes en Himalaya et de l'Afghanistan, jusqu'au Népal.
- Pin Weymouth : originaire de l'Amérique du nord, il fut introduit en Europe vers 1705.
- Pinus muricata : originaire de la Californie, ses feuilles souvent par paires sont gris vert ou bleu vert.
- Pin jaune de l'ouest : Il est répandu dans les régions de l'Amérique du nord jusqu'au Mexique et en Colombie .
- Pinus rigida : il se trouve dans le Nord-Est de l'Amérique du nord.
- Pin de Banks : il se trouve dans le grand Nord du Canada.
- Pin de Macédoine : il est très répandu en Bulgarie, dans le Montenegro, en Yougoslavie du sud, et en Algérie.
- Pinus parviflora : il vient du Japon et pousse en montagne sur un sol cailloux.

➤ Pin Wallichiana (ou pin de l'Himalaya) : il pousse jusqu'à 45 m de hauteur. C'est l'un des pins les plus ornementaux. Il tolère le vent, la sécheresse et l'humidité.

III) LE PIN D'ALEP :

III.1) TAXONOMIE –CLASSIFICATION [4]:

Le pin d'Alep (figure 1.1) fut décrit pour la première fois par DUHAMEL (cité par Meddour) en 1755 sous le nom de Pinus hierosolimitana (Pinus Hierosolimitana Duham). En 1768 Miller (cité par Meddour) l'a décrit une deuxième fois sous le nom de Pinus Halepensis (Pinus halepensis Mill)

Plus tard ,il fut décrit par différents auteurs dans la région méditerranéenne et a reçu des noms divers avant que les botanistes ne s'accordent sur le nom définitif de Pinus Halepensis Mill .

En 1962 , Nahal (cité par Meddour) qui a réalisé une étude exhaustive sur le pin d'Alep dans le bassin méditerranéen note que les pins que Miller a décrit doivent être d'origine artificielle: les graines furent importées vraisemblablement des pays voisins (Liban , Palestine , Jordanie).

Le pin appartient à :

Embranchement :GYMNOSPERMES

Ordre :CONIFERALES

Sous ordre :ABIETALS

Famille :PINACEES

Genre :PINUS

Sous –genre :PINUS

Espèce :PINUS HALEPENSIS MILL

Nom vernaculaires :SNAOUBER HALABI (Arabe) ou AZOUMBEI TAYADA (Berbère)

III.2) DESCRIPTION BOTANIQUE [4]:

III.2.1) CARACTERES MORPHOLOGIQUES ET FORESTIERS :

* VARIABILITE : « Le pin d'Alep n'est pas une espèce homogène dans toute son aire géographique. Il se présente sous des formes se distinguant dans le port ,le caractère des cônes et la morphologie des pollens ». Il s'agit là des résultats des études biochimiques, palynologiques ,anatomiques, phytogéographiques et morphologiques des travaux menés par NAHAL(cité par Meddour) en 1962 dans le bassin méditerranéen. QUEZEL(cité par Meddour) en 1985 indique à ce sujet que « l'analyse génétique de pinus halepensis n'a pas été réalisée et qu'il est évident pour tous ceux qui ont étudié cette espèce sur le terrain que ce pin individualise de nombreuses races en fonction des localités, de l'altitude, du substrat etc » .

En Algérie, KADIK (cité par Meddour) en 1986 encouragé par les résultats des recherches entreprises par différents auteurs dans le même domaine sur de nombreuses essences forestières. s'est penché sur la variabilité écologique de cette espèce dans les limites du territoire algérien. Selon l'auteur, l'aspect d'un individu et son comportement biologique sont déterminés par les caractéristiques de son patrimoine génétique, qui lui permet d'accomplir son cycle biologique dans le cadre des variations des facteurs du milieu .

Comme le souligne KADIK 1986 « La question de la variabilité géographique du pin d'Alep n'a pas fait l'objet d'études approfondies en Algérie ». Il propose d'utiliser la notion pratique

de provenance, qui est définie à la conférence mondiale sur la génétique et l'amélioration des arbres forestiers de Stockholm (1964) par CALLAHAN (cité par Meddour) s'énonce ainsi « En matière forestière, la provenance indique le lieu où poussent des arbres ou celui d'où proviennent des graines forestières ». KADIK (1986) utilise la définition suivante « La provenance est pour une espèce déterminée, l'ensemble des territoires soumis à des conditions écologiques pratiquement identiques et sur lesquels se trouvent des peuplements présentant des caractères phénotypiques ou génotypiques analogues ».

* Hauteur : Le pin d'Alep est un arbre de taille moyenne pouvant atteindre une hauteur totale de 25 à 27 mètres.

* Longévité : Le pin d'Alep ne vit pas longtemps. Sa longévité est généralement limitée à 150 ans.

* Enracinement : Le type d'enracinement dépend des conditions édaphiques .

* Ecorce : Les jeunes sujets ont une écorce lisse, gris argenté. Avec l'âge, l'écorce devient fortement crevassée et s'épaissit. Ayant entrepris une étude comparée de l'épaisseur de l'écorce en fonction des provenances en Algérie, KADIK (cité par Meddour) en 1986 a montré que les valeurs obtenues dépendent en grande partie des conditions climatiques générales de la zone. L'auteur signale que l'épaisseur de l'écorce augmente du nord au sud du pays, et qu'elle est d'autant plus importante que l'amplitude thermique est grande .

* Tronc : Généralement le pin d'Alep présente un tronc souvent tortueux et très branchu.

* Cônes : Généralement isolés ,rarement par paire ou verticillés, pédonculés et réfléchis vers la base du rameau. La floraison a lieu au printemps. Les cônes mûrissent au cours de la dernière année et persistent indéfiniment sur l'arbre après avoir perdu leurs graines, qui peuvent rester plusieurs années dans les cônes. La fructification s'observe dès l'âge de 10 à 12 ans, mais les graines ne sont pas aptes à germer, et suffisamment abondantes qu'à partir de l'âge de 18 à 20 ans .

* Couronne : Dans son jeune âge le pin d'Alep présente une couronne conique, qui s'étale au fur et à mesure qu'il vieillisse .

III .2.2) CARACTERISTIQUES ANATOMIQUES :

D'une manière générale, la structure anatomique du bois des conifères présente une limite très tranchée entre les zones d'accroissements successives. Les trachéides formées au début de la saison de végétation ,correspondant au bois initial, présentent des parois minces et un lumen large . Par contre celles formées en fin de saison, correspondant au bois final, sont aplaties radialement, avec des parois épaisses et lumen réduit. Dans cette zone finale le bois est plus dense. Le genre pinus se distingue aisément des autres conifères par la présence de canaux résinifères à celles non lignifiées. Chez le pin d'Alep, il n'y a pratiquement pas de différences

III. 3) LE PIN D'ALEP EN ALGERIE :

III.3.1) LOCALISATION GEOGRAPHIQUE EN ALGERIE [4] :

Actuellement, il occupe la plus grande surface forestière. Son aire couvre 850000 hectares, s'étendant essentiellement dans la partie septentrionale du pays, exception faite de la région Nord-Orientale (KADIK 1986).

On peut le rencontrer dans tous les étages bioclimatiques depuis l'humide jusqu'à l'aride supérieur. Mais la grande forêt de pin d'Alep, se trouve principalement dans les zones semi-aride caractérisé par une tranche pluviométrique de 300 à 600 mm (LETREUCH 1982)

- A l'est : On a les forêts des monts de Tébessa et Aurès (Beni Melloul)
- Au centre : Les forêts de l'Ouarsenis
- Al'ouest : Les forêts de Saida , Mascara , Sidi-Bel-Abbès et Telagh
- Dans l'Atlas Saharien :Les forets des monts des Ouled Nail , près de Djelfa et du Djebel Amour près d'Aflou.

III .3. 2) CARACTERES BIOLOGIQUES, EXIGENCES CLIMATIQUES ET EDAPHIQUES [1] :

Les caractères biologiques du pin d'Alep, ses exigences climatiques et édaphiques sont résumés dans le tableau suivant .

Tableau I. 5 : Caractères biologiques, exigences climatiques et édaphiques .

PROPRIETE	PARTICULARITE DU PIN D'ALEP
Caractères biologiques	Taille moyenne(rarement 25m) Longivité 120ans
Altitude	Au littoral jusqu'à 1400m (Atlas tellien) 1200-1300(pin d'Alep continental) Jusqu'à 1600m(Aurès) Jusqu'à 1700m(Monts des Ksour) Jusqu'à 2200m(Saharien)
Les facteurs édaphiques	Indifférent au sol Préfère les sols calcaires et marno-calcaires Ne supporte pas les sols salés Dunes littorales fixées
Climat	Xérophile 300 mm (en moyenne ,Atlas saharien) à 600mm de pluie/ans (continental tellien :400mm<p<500mm,continental saharien :p<550mm) Ne supporte pas p>800mm Semi-aride,parfois plus aride Subhumide, parfois moins humide Essence frileuse thermophile(-3°C jusqu'à 7°C)

	Thermoméditerranéen(zone littorales sublittorales.bas versant de l'atmias tellien) Mésoméditerranien(en faible altitude)
--	---

III.3.3) ETAT PHYSIONOMIQUE ET STRUCTURAL [1]:

En peuplements purs ou en mélanges avec le chêne vert, le thuya, le genévrier, l'olivier et l'alfa.

III.3.4) ECORCAGE:

On récolte l'écorce lorsqu'elle a 2 cm d'épaisseur; elle fournit la scorza rossa ou l'écorce snobar de la région algérienne et tunisienne, souvent celle ci provient d'autres pins, par exemple, du Pinus maritima et du Pinus pinea. La portion externe de l'écorce renferme 4 à5% de tanins, tandis que la partie interne peut en contenir de 15 à 20% [5] .

L'écorce se détache le plus facilement à l'époque de la sève (de mai à juillet) moment où même des troncs abbâtus pendant l'hivers ,se laissent peler. Pendant l'écorçage ,on ne doit pas déchirer l'écorce, car l'oxygène peut pénétrer à l'intérieur de l'écorce et, sous l'action des enzymes transformer partiellement le produit tannant en phlobaphènes insolubles, qui teintent l'écorce en brun [6] .

III.3.5) VALORISATION DE L'ECORCE [6]:

Les gros besoins en écorce tannantes et les difficultés provoqués par le ramassage des écorces, bloqué pendant les mois d'été en raison de l'abattage des pins, ont fait se développer un procédé adapté à la récupération des bandes d'écorces en dehors de la période de la sève . Ces bandes restent, en général , inutilisés et pourrissent dans la forêt. Elles contiennent, à l'origine , autant de principes tannants que l'écorce mère, mais, en raison du séchage difficile sous une forme non appropriée et par temps humide, la valeur de ces écorces est rapidement diminuée par la formation de phlobaphènes. La conservation de cette écorce peut être obtenue, par sulfitage , étuvage ou par séchage brutal, mais rentable, dans des tambours de séchage. L'écorce de pin devient aussi, pendant les périodes de pénuries, une matière première remarquable pour l'industrie du cuir et des produits tannants.

CHAPITRE II

LES TANINS

I) HISTORIQUE :

D'après la littérature , c'est Seguin (cité par B.Monties [7]) qui a utilisé en premier, en 1797, le mot << tanin >>, pour désigner le constituant chimique de la noix de galle qui est capable de transformer la peau fraîche en cuir imputrescible et peu perméable, la fabrication du cuir, était connue auparavant, mais était attribuée à un processus physique, ne faisant pas intervenir de substances chimiques définies. Hippocrate (cité par G.Dupont [8]) en signale l'emploi au 5^{ème} siècle avant JESUS –CHRIST. Les Gaulois, depuis des temps immémoriaux, utilisaient pour le tannage l'écorce de chêne particulièrement riche en tannin.

Swain et Bate-Smith (cité par K.T.Chung, T.Y.Yung,C.I.Wei,Y.Werhungand [9]) en 1962 définissent les tanins comme étant toute substance (qui est apte à la préparation du cuir) naturelle qui a des propriétés physiques et chimiques voisines de celles d'une substance qui est apte à la préparation du cuir. Ceci signifie que cette substance doit être un composé phénolique soluble dans l'eau, avoir un poids moléculaire compris entre 500 et 3000 et donner les réactions classiques des phénols ; en outre, elle doit avoir certaines propriétés spéciales, telle que l'aptitude à la précipitation des alcaloïdes, de la gélatine et des autres protéines.Si cette définition reste valable, elle a perdu de son intérêt depuis que l'on a pu préciser la structure chimique exacte de ces polyphénols que sont les proanthocyanidols et les polyesters des acides galliques et ellagiques (ces deux derniers termes tendent à se substituer à celui ,imprécis ,de tanin). Plus récemment, Mole et Waterman (cité par J.Bruton [10])en 1987 ont défini les tanins comme des « produits naturels phénoliques qui peuvent précipiter les protéines à partir de leurs solutions aqueuses ». Depuis une vingtaine d'années, le développement rapide des méthodes d'investigations structurale a permis de grands progrès dans la connaissance de la structure des tanins. Cependant ,la complexité structurale des tanins implique encore malgré tout le recours à des études chimiques plus ou moins complexes[hydrolyse , dégradation, réarrangement, corrélation ,détermination du DP (degré de polymérisation)]

II) TANIN :

Le tanin est une substance d'origine végétale, présente dans certaines graines de céréales et de légumineuses, ainsi que dans des fourrages le tableau II.1 illustre cela [11] .

Tableau II.1 :Teneur en tannins de divers produits alimentaires.

PRODUIT ALIMENTAIRE	TENEUR EN TANINS (g/100g ou ml)
Laitue (matière fraîche)	1,5
Céleri (//)	0,55
Petit pois (//)	0
Persil (//)	0,40
Pêche (//)	0,07 à 0,25
Poire (//)	0,4
Pomme (//)	0,17 à 0,25
Cerise (//)	0,01
Fraise (//)	0,20
Vin :blanc	0,025 à 0,031
Vin rouge	0,14 à 0,32
Vin bordeaux	0,15 à 0,44
Vin madère	0,08
Café(poudre)	1,1
Thé(feuille) vert	9,1
Thé noir (feuille)	9,9 à 11,80
Cacao (poudre)	2,50 à 12,15

Cette substances peuvent provenir des différentes parties de végétaux en teneur variable(annexe 2): écorce bois racine et souches, feuilles, fruits, gomme et sucs. On la trouve ainsi dans les excroissances provoquées par des piqûres d'insectes (noix de galles). Comme le montre le tableau II.2.

Tableau II.2 :Principales matières tannantes végétales.

PARTIE DES VEGETAUX	VEGETAL
Ecorce d'arbres	Indigènes :Chêne, Sapin, Pin, Saul, Aulne, bouleau,..... Exotiques :Acacias ou Mimosas, Palutivier, Eucalyptus.....
Bois	Indigènes :Chêne, Chataigier Exotiques :Quebracho, Urunday, Zizerah, Acacia(Cachou)
Racines et souches	Palmetto,Canaigre, Badan, Taran, Kermek, Tizerah, Cu-nao
Feuilles	Sumac vrai ou faux, Mangue, Gambier
	Valonées, myrobalams, Algarobilles, Dividivi,

Fruits	Tara-téri, Bablah, Gonakie
Galle (production pathologique)	Noix de galle, les gallons ou knoppenn, les roves, le takaoute, les galles de pistachier, galles de chine
Gommes et sucs	Les kinos

La plupart des plantes médicinales aussi contiennent du tanin (annexe I).

Ces substances considérées comme des polymères de nature phénoliques répondant à la formule brute $(C_{76}H_{52}O_{46})_n$ de poids moléculaire compris entre 5000 et 20000 [12].

Leur nature chimique dépend de leur origine. Les tanins sont, le plus souvent, formés de glucosides complexes donnant, par hydrolyse, à coté de glucose, des acides polyphénols. Les tanins sont eux même acides et sont souvent, de ce fait, appelés acides tanniques [8 p 105].

II.1) STRUCTURE ET CLASSIFICATION DES TANINS:

Du point de vu de leurs caractères et de leurs propriétés, on classe souvent les tanins végétaux en deux groupes [8] :

-TANINS HYDROLYSABLES (pyrogalliques)

-TANINS NON HYDROLYSABLES ou CONDENSES (catéchiques).

En plus de ces deux principaux groupes, on peut trouver le tanin sous d'autres formes comme le montre le tableau II.3 [13]

Tableau II.3 : Classification des tanins dans la plante.

Nomenclature	Structure	Poids moléculaire	Précipitation des protéines
Tanins condensés *Proanthocyanidines (ou flavalans)	Oligomères de catéchines et flavanes-3-4-diols	1000-3000	++++
Tanin hydrolysables *Gallotannins	*Esters d'acide gallique et glucose	1000-1500	+++++
*Ellagitannins	*Esters d'acide hexahydroxy-diphénique et de glucose	1000-3000	+++++
Prototannins			

*Tanins précurseurs	Catéchines (gallocatéchines et flavanes -3-4-diols)	200-600	+ -
---------------------	---	---------	--------

Tandis que les tanins condensés sont présents dans la plupart des plantes vasculaires ; les pyrogalliques sont rencontrés dans les dicotylédons et uniquement dans certains ordres [7].

Ces deux types de tanins peuvent se différencier par l'action du formol, en présence de l'acide chlorhydrique, qui, à l'ébullition précipitent totalement les solutions des tannins catéchiques, ce qui n'est pas le cas des tanins pyrogalliques [8] .

II.1.1) LES TANINS HYDROLISABLES:

Leur poids moléculaire est de 500 à 3000 environ. Les tanins hydrolysables sont appelés tanins pyrogalliques car soumis à la distillation sèche [8], donnent du pyragallool .

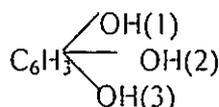


Figure II .1 : Pyrogallool

Hydrolysés par les acides, ils donnent du glucose et de l'acide gallique accompagné de produits plus condensés tels que l'acide élagique auquel on attribue la formule .

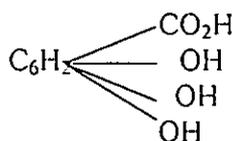


Figure II .2 : L'acide gallique

Les tanins hydrolysables sont subdivisés [8]:

- > GALLOTANINS
- > ELLAGITANINS

LES GALLOTANINS :

Bien que les ellagitanins soient représentatifs des tanins hydrolysables les plus répandus, les gallotanins n'en sont pas moins intéressants pour leur intérêt à la fois commercial et historique [7]. Ils sont constitués par des esters du glucose, ou d'un polysaccharide, et de l'acide gallique, ou de l'acide m-digallique qui redonne lui-même de l'acide gallique par hydrolyse [14]. Après hydrolyse avec l'acide, des bases ou par certaines enzymes, les gallotanims donne du glucose et de l'acide gallique.

Les galonnais les plus connus [6] sont les tanins chinois et les tanins turcs .

LES ELLAGITANINS :

Les ellagitanins peuvent être considérés comme des esters du glucose et de l'acide hexahydroxy diphénique II qui est souvent accompagné de ses dérivés biogénétiques [7]. Leur hydrolyse avec des acides des base ou certains enzymes ,donne de l'acide ellagiques. Parmi les ellagitanins les plus connus [9] on a le corilagin .

II.1. 2) LES TANINS NON HYDROLYSABLES :

Bien que les tanins condensés soient certainement plus importants que les tanins hydrolysables, leur connaissance est beaucoup moins avancée ; de nombreux éléments de leur structures restent encore à élucider [14] .

Les tanins condensés ou catéchiques donnent, par distillation, de la pyrocatéchine tandis que, par hydrolyse, ils conduisent principalement à des matières colorantes rouges insolubles, les phlabaphènes, de constitution mal définie. Ces phlabaphènes semblent être des produits d'oxydation des tanins catéchiques [8] .

Ce sont essentiellement les produits de polymérisation de flavanols-3 comme les catéchines, les gallocatéchines et les épicallotéchines et flavanols-3,4 comme les cyanidines, les leucocyanidines et leucodelphinisme ou un mélange des deux [9] .

II. 2) PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES TANINS [10] :

Les tanins se dissolvent dans l'eau sous forme de solutions colloïdales , mais leur solubilité varie selon le degré de polymérisation (elle diminue lorsque celui-ci augmente). Ils sont solubles dans les alcools et l'acétone. Les solutions aqueuses ont une stabilité variable selon la structure, généralement modérée. Comme tous les phénols les tanins réagissent avec le chlorure ferrique. ils sont précipités de leurs solutions aqueuses par les sels de métaux lourds et par la gélatine. Tanins hydrolysables et tanins condensés peuvent être distingués sur la base de leur comportement en milieu acide à chaud .

II .3) EXTRACTION DES TANINS [10] :

L'extraction des tanins est en règle général , réalisée par un mélange d'eau et d'acétone (on évite le méthanol qui provoque la méthanolyse de depsides et galliques). Un rendement optimal est obtenu avec les tissus frais ou conservés par congélation ou lyophilisation car une partie des tanins est irréversiblement combinée à d'autres polymères. L'obtention de molécules pures nécessite le recours à des techniques chromatographiques appropriées, le plus souvent une (ou des) chromatographie (s) d'exclusion sur gel suivie (s) de chromatographies en phase inverse. toujours en milieu hydro-alcoolique ou hydro- acétonique .

II. 4) CARACTERISATION DES TANINS [10] :

Avec les sels ferriques, les tanins galliques et ellagiques donnent des colorations et des précipités bleu-noir et les tanins condensés des précipités brun verdâtre .

Les tanins galliques donnent une coloration rose avec l'iodate de potassium (l'acide gallique libre est, lui , coloré en orange par ce réactif). Les tanins ellagiques sont colorés par l'acide

nitreux en milieu acétique (d'abord rose, la coloration vire au pourpre puis au bleu) et les tanins condensés sont colorés en rouge par la vanilline chlorhydrique .

L'analyse des extraits fait appel aux techniques habituelles : CCM (sur cellulose ou silice, révélation par examen des fluorescences en UV et par les réactifs (Folin-Denis, Folin-Ciocalteuetc), HPLC (phases inverse, solvants alcooliques légèrement acides) .

II.5) DOSAGE DES TANNINS [15]:

Le test le plus courant pour la recherche des tanins est basé sur la précipitation d'une solution aqueuse de gélatine à 0,5 % .

Les méthodes d'analyse des composés phénoliques sont basés sur la polarité des groupements hydroxyls des phénols. Ils peuvent être classés selon qu'ils mesurent un seul type ou classe de phénols. L'acidité du groupement hydroxyl permet la séparation des phénols des autres substances, et l'activité du noyau benzénique avec les réactifs engendre les couleurs spécifiques. Les phénols absorbent aussi dans UV .

Schanderl en 1970 a classé les méthodes d'analyse des tanins selon les propriétés physiques ou chimiques :

1- La précipitation par un réactif inorganique exemple; l'acétate de fer, les sels d'ammoniums, le zinc et le fer.

2- La précipitation par un réactif organique exemple; cinchonine, la gélatine et le formaldéhyde.

3- La formation de produits colorés exemple; le réactif Folin – Denis, Vanilline acide, les acides nitriques.

4- L'oxydation avec l'acide permanganate par la méthode volumétrique.

Les méthodes les plus fréquentes pour les tanins des légumes et céréales sont celles du test de Vanilline ,le test Prussian blue et le test de Folin –Denis. Les autres méthodes sont rarement utilisées pour les produits alimentaires. Le Prussian blue et Folin – Denis sont basés sur la réduction du fer des groupements hydroxyls des phénols. Ces méthodes ne sont pas très spécifiques et déterminent tous les phénols (acides phénoliques, flavanoides ,et tanins)avec une sensibilité variée. De là, il est préférable d'utiliser le test de Vanilline à cause de sa grande sensibilité et sa simplicité. Quoique ce réactif détecte les flavanoides aussi bien les monomères que les polymères. Les leucoanthocyanidines (catéchines) et les proanthocyanidines (tanins) réagissent avec le vanilline en présence de HCl pour donner une couleur rouge brillante . Quoique le vanilline réagit en premier avec les flavanols (leucoanthocyanidines), d'autres composés flavanoides intensifient la couleur. Les anthocyanidines sont rouges dans des acides minéraux , donc l'essai à blanc est utile si on analyse seulement les tanins .

II.6) LOCALISATION DES TANINS CHEZ LES VEGETAUX [5]:

D'une manière général, le tannin est très répandu chez les végétaux ; on le trouve aussi bien chez de beaux arbres à structures compliquées, que chez les végétaux inférieurs, comme les spirogyres, petites algues filamenteuses communes dans les flaques d'eau. Il est très rarement observé chez les champignons végétaux sans chlorophylle .

Le tannin est toujours contenu dans des cellules vivantes; celles-ci peuvent être identiques aux cellules voisines, ou bien se différencier en éléments particuliers, les cellules tannifères, qui

peuvent parfois constituer par leur groupements des parenchymes spécialisés (parenchyme tannifère des galles) ou de véritables laticifères, comme on l'observe chez les Musacées.

Dans l'intérieur des cellules, le tanin se trouve localisé dans le suc vacuolaire et quelques fois dans des vacuoles spéciales. Il s'y trouve à l'état colloïdal, souvent associé ou combiné à des substances protéiques, des alcaloïdes, des polysaccharides ou des mucillages. Généralement, il est facile de l'extraire, par exemple dans le spirogyre, l'écorce de chêne etc; mais, dans d'autres cas, le tanin est fortement retenu par le complexe qui l'englobe et cela d'autant mieux que les cellules sont plus âgées.

III) TANINS ET CORPS HUMAIN :

III .1) INTRODUCTION :

Certes les aliments riches en tanins ont une grande valeur nutritionnelle. Cependant, les dernières recherches indiquent que l'effet majeur des tanins n'était pas du à leur digestion mais beaucoup plus à une faible efficacité (une diminution) à transformer les aliments en d'autres substances. Certains cancers, comme celui de l'oesophage, ont été liés à la consommation de certains aliments riches en tanin. Mais, les rapports indiquent que l'activité cancérigène des tanins n'était pas peut être du aux tanins proprement dit mais à leur association avec d'autres composés [9]. D'autre part, ils peuvent être utilisés pour lutter contre le cancer.

III .2) LES TANINS COMME ANTINUTRITIONNEL [9] :

Les tanins forment des complexes avec les protéines et les enzymes digestives et causent ainsi la réduction en valeur alimentaire des aliments.

III .3) LES TANINS COMME ANTICANCERIGENES [9] :

Miyamoto et ses collaborateurs ont montré que le tanin peut avoir un effet anticancérigène, comme indiqué dans le tableau II.4

Tableau II . 4 : L'activité anticancerigène des tanins

L'acide Chlorogénique	Colon, œsophage, poumon , peau (rongeur)
L'acide Ellagique	
Epigallocatechin-3-gallate (EGCG)	Duodénum
Polyphénols du thé Vert	Le poumon (souris)
	La peau (souris)
Le thé Vert	Le colon
	Pupille (souris)
	Œsophage, colon, duodénum, poumon, de l'estomac, de l'intestin grêle, des mammaires, des glandes, et pancréas
Quercétin	Poumon (souris)
	Peau , colon et mammaire (rongeurs)
Rutin	La peau
L'acide tannique	Colon(souris)
	La peau (souris)
La consommation du thé	De l'estomac , pulmonaire et gastrique

III . 4) LES TANINS COMME ANTIMUTAGÈNES [9] :

Les tanins qui présentent cette activité sont donnés dans le tableau II.5

Tableau II .5 : Tannins illustrant l'activité antimutagénique.

COMPOSE	ACTIVITE ANTIMUTAGENIQUE
Epigallocatechin, epigallocatechin-gallate, epicatechin gallate	B (a)
Acide gallique	MNU, MNNG
Polyphénols du thé vert	B(a), aflatoxine B 1 and 2-aminofluorène
Acide tannique	B(a)P-7, 8-diol-9, 10-époxyde, B(a)P-4, 5-époxyde B(a) époxyde d'antracène B(a) phénatrène MNNG B(a)P ENU

III.5) LES TANINS COMME AGENTS ANTIMICROBES [9] :

Le tableau II.6 illustre cela.

Tableau II.6 : L'effet toxique des tannins sur certaines bactéries.

L'ESPECE BACTERIENNE	LE TANIN
Hydrophila Aeromonas	Acide tannique, propyl de gallate
Sobria Aeromonas	Flavanols, les flavanes du thé, acide tannique, propyl de gallate
Agmenellum quadriplicatum PR 6	Acide tannique, propyl de gallate
Faecalis Alcaligenes	Acide tannique, propyl de gallate
Cereus du bacille	Flavanols, les flavanes du thé
Anthraxis du bacille	Les tanins
Subtilis du bacille	Flavanols, les flavanes du thé
Stearothermophilus B	
Botulinum Clostridium	Flavanols, les flavanes du thé
Perfringens Clostridium	Flavanols, les flavanes du thé
Nigrificans Desulfomaculum	
Desulfovibrio Sp	L'acide tannique
Ictaluri Edwardsiella E.tarta	Acide tannique, propyl de gallate
Aerogenes Enterobacter	Acide tannique, propyl de gallate
Cloacae Enerobacter	Procyanidin, tannin codensés(coton)
Coli Escherichia	Extrait de la feuille de portoricencis du galliandra
	Acide tannique, propyl de gallate
	L'éthanol extrait de ferruginea du boridellia, 1,3,6-tri-o-galloyl-β-glucopyranose, acid chebulagique, 1,2,3,6,-penta-o-galloyl-β-D-glucopyranose
Pneumoniae Klebsiella	Acide tannique, propyl de gallate
	Acide tannique, gallate du propyl, Colrilagin, punicalagin, 1,3,6-tri-o-galloyl-β-D-glucopyranose, acide du chebulagique, 1,2,3,4,6-penta-o-galloyl-β-D-glucopyranose
Sp Klebsiella	L'éthanol extrait de ferruginia du boridelia
Monocytogenes Listeria	Acide tannique, gallate du propyl
Sp Nitrobacter	Tannins(chestnut),
Nitrosomnas	Tanin Hydrolyzable, acide tannique,
Sp Nostoc	Acide tannique, gallate du propyl,
Phosphoreum Photobacterium	L'acide tannique
Shigelloides Plesiomonas	Flavanols, flavanes du thé
Sp Polyangium	Tannins(myrobalan et barbillon)
Mirabillis Proteus	L'éthanol extrait de ferruginea du boridelia 2, 3 ; 4 -tetrakis - (3, 4, 5-trihydroxybenzoyl)-glucosylpyranose, ellagitannin,
Vulgare Proteus	

Vulgaris Proteus	Acide tannique, propyl de gallate, L'éthanol extrait de ferruginea du boridelia
Acruginosa Pseudomonas	Corilagin, punicalagin, 1,2 3 4 6-penta-o-galloyl- β -D-glucopyranose,
Fluorescens Pseudomonas	Acide tannique, propyl de gallate Procyanidin,
Malthophila Pseudomonas	tanin concentré (coton)
Solanaceacrum Pseudomonas	Le tanin (myrobalan et barbillon)
Enteritidis du salmonella	Acide tannique, propyl de gallate
Paratyphi du salmonella	Acide tannique, gallate du propyl
Senftenberg du salmonella	Le tanin (pecan)
Dysentereae Shigella	Les tanins
Flexneri Shigella	Acide tannique, propyl de gallate
Sp Sporocytophaga	Extrait de la feuille d'hippocastanum de l'aesculus et platanoides de l'acer des tanins
Aureus du staphylocoque	Extraits de la feuille de portoricensis du galliandra Flavanols, les flavanes du thé 2,3,4-tetrakis-(3,4,5-trihydroxybenzoyl)-D-glucosylpyranose, ellagitannin, Acide tannique, propyl de gallate
L'épiderme du staphylocoque	L'éthanol extrait de ferruginea du boridelia
Faecalis du streptocoque	Corilagin, punicalagic, acide, 1, 3, 6, Tri-o-galloyl- β -D-glucopyranose, acide du chebulagique, 1, 2, 3, 4, 6-penta-o-galloyl- β -D-glucopyranose
Lactis Stretococcus	Extacts d'éthanol de ferruginea du boridelia
Mutans du streptocoque	Extraits de la feuille de portoricensis du galliandra Acide tannique, propyl gallats L'éthanol extrait de ferruginea du boridelia PGG, tanin concentré, gallate du flavanols Gallotannins

III .6) L'EFFET DES TANINS SUR LES ACTIVITES D'ENZYMES DES MICROBES [9] :

Les effets peuvent se résumer comme suit :

- Le caractère d'astringence des tanins produit leur compléxation avec les enzymes ou les substrats .
- La toxicité des tanins peut être due à leur action sur les membranes des microorganismes .
- La toxicité des tanins est due aussi à leur compléxation avec les ions métalliques .

III.7) D'AUTRES EFFETS BIOLOGIQUES ET APPLICATION DES TANINS [9] :

Le tableau II.7 illustre cela .

Le tableau II .7 : Les effets physiologiques des tanins .

LE TANIN	EFFET
Agrimoniin	La réponse immunisée
Apigénin	L'empoisonnement (venin)
L'acide ellagique	La coagulation du sang L'hémorragie La tension
Kaempferol	L'empoisonnement (venin)
Luteolin	L'empoisonnement (venin)
L'acide tannique	Hépatotoxicité Métabolisme des lipides L'empoisonnement (venin) La réponse immunisée test d'hémagglutination L'agent d'actualité
Les tanins	La prévention des caries

IV) LE TANNAGE AUX EXTRAITS VÉGÉTAUX :

IV.1) LA RICHESSE D'UN TANIN :

La richesse d'un tanin peut être appréciée par une méthode dite à "la poudre de peau". On fait un extrait aqueux du tanin. On filtre 200 centimètres cubes de cet extrait sur 6 à 7 grammes de poudre de peau; et on détermine le résidu sec de l'extrait avant et après filtration; la différence donne le tanin absorbé par la poudre de peau. Si les résultats ne sont pas rigoureusement exacts, ils sont au moins suffisants pour apprécier la valeur d'un tanin comme matière tannante [16] .

IV.2) NATURE DU TANIN :

La qualité du tannage est influencée par la nature du tanin; un cuir tanné au moyen de tanin catéchique est plus résistant à l'eau qu'un cuir tanné au moyen de tanin pyrogallique [16]

IV.3) ACTION DU TANIN SUR LE DERMIS :

Meunier et Seyewetz (cité par J.Ferdinand) en 1909 ayant remarqué que l'oxygène de l'air est indispensable au tannage par le tanin admettent qu'il y a d'abord dissolution du tanin dans la peau, puis action chimique. L'action chimique consisterait alors en phénomènes d'oxydation et de réduction : le tanin, par ses fonctions phénols, serait oxydé par l'oxygène de l'air avec formation de produits de nature quinonique ; ces derniers agiraient ensuite comme oxydants sur les groupements aminés des albuminoïdes de la peau en même temps qu'ils seraient ramenés à l'état de composés phénoliques, et ainsi de suite. Cette interprétation paraît être confirmée par l'influence favorable qu'exerce la quinone sur le tannage du tanin .

Ces réactions se produiraient, non seulement pendant le tannage, mais encore quand la peau est séchée; c'est pourquoi le cuir devient cassant avec le temps [16] .

IV. 4) OPERATIONS PRECEDENTS LE TANNAGE [8] :

La peau est soumise à une série de traitements comme suit :

- Trempe ou reverdissage .
- Epilage et pelanage .
- Ebouillage, écharnage, façonnage .
- Déchauffage.

IV. 5) LE PRINCIPE DU TANNAGE :

Il est nécessaire de pousser à cœur l'absorption du tanin par la peau. Or, cette pénétration est lente et d'autant plus difficile que les molécules tannantes, sont plus grosses. Ces grosses molécules, sont très rapidement adsorbées par les couches superficielles de la peau dont elles colmatent les pores. Il convient donc de commencer le tannage, par des solutions << peu astringentes >>, données par des jus déjà débarrassés en grande partie des plus grosses molécules par leur usage dans les opérations de finissage ou bien des tanins particulièrement traités [8p107].

Les facteurs contrôlant le tannage avec des tanins végétaux [17] sont :

- La condition de la peau en tripe : Elle même, déterminée, dans une large mesure, par les procédés de pelanage, déchauffage et prétannage .
- La diffusion : peut être influencée par l'équilibre électrolytique entre sels et acides dans la peau en tripe, et dans le jus de tannerie en usage, par le mouvement mécanique, par la température, et par la différence de concentration en tanin entre les jus intérieurs et extérieurs influencée par la proportion jus/ peaux .
- La fixation ou l'adsorption : Le pH (plus il est bas, plus la fixation est grande). la concentration en sels, la teneur en non tanins, la teneur en acides, la teneur en tanins, la température, la taille des particules et la viscosité .

V) AUTRES UTILISATIONS DES TANINS :

Le Chili , le Brésil et l'Argentine représentent les plus grands producteurs de tanin ,localisés dans les régions forestières et cotières d'Amérique du sud .

Le prix du tanin peut varier selon son origine et de sa provenance; toute fois, le tanin produit par le Chili coûte jusqu'à deux fois plus cher que le tanin d'Argentine et du Brésil. Cette matière première est indispensable à la fabrication du tanin ,lequel se trouve largement utilisé dans l'industrie du cuir

Ormis les domaines déjà cités ,le tanin peut être utilisé :

- * Comme encre, en le faisant réagir avec les sels ferriques .
- * Comme apprêt anticorrosion ,qui sert à traiter les surfaces d'acier rouillées avant l'application des peintures, de telles surfaces devraient auparavant être nettoyées par des moyens mécaniques ou chimiques .
- * Comme antirouille; le tanin est ajouté à l'huile minérale pour protéger l'acier laminé à froid contre la corrosion durant le transfert et l'entreposage .
- * Comme convertisseur de rouille en transformant l'acier oxydé en une surface lisse .
- * Comme colle à bois, le tanin extrait est ajouter aux colles utilisées pour lier les copeaux de bois dans la production de panneaux pour la construction .
- * Pour la coagulation du caoutchouc .
- * Pour la clarification des vins et des bières .

On peut donc conclure en disant que si les tanins naturels n'ont pas trouvé jusqu'à présent d'application importantes en dehors du tannage des peaux ,de la fabrication de produits adhésifs, ou encore d'agent de floculation pour le traitement des eaux; il n'en est pas moins vrai qu'une meilleure connaissance des mécanismes de polycondensation, d'oxydation et de combinaison avec les protéines revêt un intérêt considérable pour l'amélioration de la valeur nutritive et des qualités organoleptiques d'un certain nombre de produits alimentaires qui les incorporent .

VI) PRINCIPAUX TRAVAUX EFFECTUES SUR L'EXTRACTION DES TANINS :

Tableau II.8 : Principaux travaux effectués sur l'extraction des tannins .

Matière végétal	Solvant utilisé	Soluté	Méthode d'analyse	Objectif	Référence
La graine de Sorghum	95 % éthanol	Tanin condensé	Chromatographie sur couche mince	*Isolation *fractionnement *caractérisation	[47]
Feuilles du saule	Plusieurs	Tanin condensé	Chromatographie gazeuse Méthode Folin-Ciocalteu	*Effet du séchage *Temps d'extraction *Effet du solvant	[28]
Feuilles de dicotyledon	Acétone - eau (7:3 , v/v)	Phénols solubles+Tanins	*Détermination gravimétrique par précipitation du Trivalent Ytterbium	*Détermination gravimétrique par précipitation des protéines	[48]

Robinia pseudo acacia-L (Feuilles)	Acétone - eau (7:3 , v/v) avec 0,5% d'acide ascorbique	Tanin condensé	Chromatographie sur couche mince	*Fractionnement *Caractérisation *Capacité de précipitation des protéines	[49]
Tourteau oléagineux	Plusieurs	Tanin	/	Effet des solvants organiques et leurs combinaisons avec l'eau	[29]
/	Plusieurs	Tanin condensé	Méthode de vanilline-Hcl	Effet du solvant	[30]
Feuilles	Acetone-eau (7:3)	Tanin	Détermination gravimétrique Méthode Folin-Ciocalteu Méthode de vanilline-Hcl Précipitation des protéines	Détermination gravimétrique et corrélation avec les méthodes chimiques et la précipitation des protéines	[50]
Feuille d'arbres (5 types d'arbres)	70 % d'acétone aqueuse avec 0,1 % d'acide ascorbique	Tanin	Chromatographie sur couche mince	Isolation des tanins par chromatographie sur couche mince et leurs propriétés	[51]
Le bois de chêne	Solution à 12 % d'éthanol	Ellagitanins	/	Extraction des ellagitanins selon leurs teneurs	[52]

Quebracho (feuilles)	70 % d'acétone aqueuse	Tanin condensé	Chromatogra- phie sur couche mince précipitation par la méthode de Trivalent Ytterbium	Isolation avec le Trivalent -Ytterbium et par chromatogra- phie sur couche mince	[53]
Haricot séché	Méthanol 1% HCl Méthanol à 100 %	Tanin	Méthode de vanilline - HCl	Effet du stockage et du broyage sur l'analyse	[54]
Ecorce de palétuvier	Eau	Tanin condensés + tanin hydrolysables	Méthode Folin- Ciocaiteut	Modélisation du transfert de matière dans une colonne pulsée à disques et couronnes	[27]
Thé vert	plusieurs	Cathéchine Caffeines Acide gallique	HPLC	Isolation par HPLC	[55]
Graines légumineuse	Pusieurs	Tanin condensé	Précipitation des protéines	Effet themique(cuis- son)	[4]

CHAPITRE III

EXTRACTION DES TANINS

I) INTRODUCTION [18] :

L'extraction solide –liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire ,de séparer ou de dissoudre, par immersion dans un liquide ou par arrosage par un liquide, un ou plusieurs composants (solide ou liquide) mélangés à un liquide. C'est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, la matière à extraire, et une phase liquide, le solvant d'extraction, les constituants recherchés pouvant être soit le soluté, soit le résidu .

II) LES PROCEDES D'EXTRACTION [18] :

L'extraction solide - liquide regroupe plusieurs méthodes différentes. Cette diversité de méthodes, a été induite par plusieurs facteurs, dont la variété de matières premières, l'utilisation industrielle des extraits ainsi que les conditions de mise en contact entre les deux phases, on distingue :

- * La lixiviation ou lessivage :Elle s'applique essentiellement à l'hydrométallurgie. Le solide (minerai), finement divisé, est mis en contact avec une liqueur d'attaque, chaude ou froide, qui solubilise le soluté .

- * La percolation : Cette méthode consiste à laisser couler le solvant chaud sur un lit de solide finement divisé afin de dissoudre les composants solubles qui y sont contenus .

- * La décoction : C'est l'opération dans laquelle le solide est mis à bouillir dans un liquide en vue d'extraire les parties solubles .

- * L'infusion : C'est la mise en suspension d'un solide dans un liquide chaud ou l'arrosage du solide par ce liquide, afin de dissoudre les constituants utiles, suivie du refroidissement du mélange .

- * La macération : C'est la mise en contact plus ou moins prolongé à froid d'un solide dans un solvant en vue d'extraire les parties solubles .

- * La digestion : C'est une macération à chaud. Cette opération et la macération sont utilisées particulièrement en pharmacie et en parfumerie .

- * L'élution : Elle consiste à enlever un soluté fixé à la surface d'un solide par simple contact avec un solvant. C'est l'opération complémentaire à la fixation dans les opérations d'échange d'ions. Elle est fréquemment employée dans les méthodes d'analyse (chromatographie).

III) TECHNIQUES ET APPAREILLAGES [19] :

La diversité des matières premières traités en extraction solide- liquide se traduit par l'emploi de techniques très variées. Les trois grandes méthodes d'extraction sont : à étage unique, à co-courant et à contre courant .

D'autres considérations interviennent dans la technologie de mise en œuvre : on distingue les processus continus ou discontinus, avec la phase solide en lit fixe, mobile ou dispersée ce qui distingue les appareils d'extractions :

III.1) EXTRACTEUR A LIT FIXE OU IMMOBILE :

Dans cette catégorie, les appareils sont constitués par des récipients ouverts ou fermés munis en leur base d'un dispositif d'égouttage supportant le lit de solide (tôle perforée, toile métallique, barres transversales). Des orifices sont prévus pour l'arrivée du solvant, la sortie de la solution, le changement et le déchargement du solide. Ils ne sont employés que dans le cas où l'extraction est facile et selon la méthode à étage unique ou à étages multiples .

On distingue deux types :

* Extracteurs ouverts : utilisés en extraction à l'eau et à basses températures. L'extraction se fait par percolation ou immersion complète.

* Extracteurs fermés : utilisés pour le traitement de solides de toutes tailles, avec des solvants chauds en phase liquide ou partiellement vaporisés, sous pression ou non, c'est le cas du SOXHLET .

III.2) EXTRACTEURS A LIT MOBILE :

Ce sont des appareils automatiques constitués par un système de convoyage entraîné mécaniquement, supportant les charges de solides, afin de pouvoir réaliser une extraction continue à étages multiples .

On distingue quatre types :

* Extracteurs à compartiments mobiles .

* Extracteurs à paniers mobiles .

* Extracteurs à chaîne de convoyage .

* Extracteurs à bande transporteuse .

III.3) EXTRACTEURS A IMMERSION :

Ce sont des appareils dans lesquels la charge contenant beaucoup de fines particules, que les appareils à percolation auraient des difficultés à traiter, est immergé dans le solvant. Ils sont plus ou moins sensibles aux conditions de préparation du solide que les appareils précédents .

III.4) EXTRACTEURS A AGITATION A CHARGES DISPERSEES OU EN SUSPENSION :

Les appareils de cette catégorie sont des mélangeurs dans lesquels le solide et le solvant sont mis en contact intime par agitation mécanique ou pneumatique. Ils sont utilisés pour l'extraction de particules de toutes tailles en discontinu et en continu .

On distingue deux types :

* Extracteur à simple agitation .

* Extracteurs à agitation multiples et à charge dispersée ou en suspension .

IV) FACTEURS INTERVENANT DANS L'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE [18] :

L'extraction par solvant peut être influencée par plusieurs facteurs :

IV.1) LA TEMPERATURE :

L'élévation de la température permet généralement l'accroissement de la solubilité, de la diffusion du soluté et la diminution de la viscosité de la solution. Elle est limitée par le risque d'extraire des composés nuisibles, par le risque de dégradation thermique du soluté .

IV. 2) L'AGITATION DU FLUIDE :

L'agitation du solvant en contact du solide permet le maintien des particules en suspension et l'homogénéité du milieu, a un effet toujours favorable sur l'opération .

IV.3) LE TAUX D'HUMIDITE :

Généralement l'humidité influe négativement sur le rendement dans le cas d'utilisation des solvants hydrophobes qui peuvent pénétrer dans la cellule pour extraire les produits.

IV.4) LA NATURE DU SOLVANT :

Le choix du solvant repose sur plusieurs paramètres :

- * Sélectivité.
- * Température d'ébullition peu élevée .
- * Grande capacité de dissolution .
- * Faible viscosité .
- * Sécurité de manipulation (point d'éclair ,inflammabilité ,toxicité).
- * Prix du solvant et possibilité de recyclage .

IV.5) LA DUREE D'EXTRACTION :

Il est conseillé d'arrêter l'extraction à l'instant où le rendement en produit de meilleur qualité soit maximum.

IV.6) NATURE ET ETAT DU SOLIDE ET DU SOLUTE :

Plus la matière est divisée et plus la surface d'échange est grande et plus le parcours moyen du soluté est petit. La fragmentation fine s'impose lorsque le soluté est occlus dans un réseau d'inerte, mais une grande finesse du solide peut devenir un inconvénient quoique la division n'est pas une règle générale.

V) EXTRACTION DES TANNINS :

V.1) TRAVAUX ANTERIEURS:

Le temps d'extraction varie largement de 20 mn à 24 h. Cependant, plusieurs phénols tendent à s'oxyder facilement durant une simple préparation et extraction, et de là une longue durée de temps d'extraction peut résulter d'une teneur faible en tanin. Quelque fois l'addition d'agents convenables de réduction aux solvants d'extraction résulte en une augmentation en rendement des composés phénoliques [15] .

Il est difficile de comparer les résultats obtenus à partir des différents laboratoires du moment que les conditions ne sont pas clairement mentionnés. Price et ses collaborateurs [20] obtiennent une extraction presque complète à partir du grain de sorghum en utilisant le méthanol absolu pendant les premières 20 mn. Ces auteurs observent une diminution de 10 à 15% en tanins lorsque l'extraction s'est déroulée pendant une période de 24 h comme le recommande Burns [21] . L'utilisation du méthanol acidifié (généralement 1% HCl dans du méthanol) pour l'extraction des tanins du sorghum était suggérée pour la première fois par Maxon et Rooley [22] . Les extractions se sont déroulées pendant 24 h lors de leur travail . Price et ses collaborateurs, cependant observent une diminution graduelle en tanin en poursuivant l'extraction jusqu'à 2 h et en utilisant le méthanol acidifié comme solvant. Les extractions se déroulant jusqu'à 24 h donnent une baisse en tanins de 40 à 70% pour toutes les variétés de sorghum utilisées en les comparant par rapport à une extraction se déroulant pendant 1 h ceci est dû en fait comme l'expliquent –ils à la destruction des tanins par HCl . Price et ses collaborateurs ont atteint un maximum au bout de 10 à 20 mn, ces valeurs ont commencé à diminuer lentement lorsque le temps d'extraction augmente ; sûrement du à l'oxydation des

tanins. D'autre part, au moins 50 à 60 min d'extraction était nécessaire en utilisant du méthanol acidifié.

V.2) PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA MATIERE VEGETALE :

Le substrat végétal utilisé lors de nos études est l'écorce de pin d'Alep récupérée en Juin 1999 d'une menuiserie de Khenchla (SAFA BATNA , projet Khenchela « KAHS ») sous forme de fragments de grandeurs différentes non uniformes .

La préparation de l'écorce avant l'extraction consiste à rassembler les fragments sur une large feuille de papier et les casser en fragments plus petits avec des instruments non rouillés (risque de contamination). Ensuite les broyer dans un mortier en porcelaine pour obtenir une substance fibreuse afin qu'elle puissent passer après dans des tamis .

Tous les résultats obtenus le long de ce travail sont exprimés par rapport à la matière sèche (MS). Cette dernière est déterminée en mesurant l'humidité de notre écorce dans l'appareil DEAN et STARCK (ANNEXE 3), elle est de 13,97 %

La masse volumique de l'écorce est : $\rho = 1,79 \text{ g/ml}$

V.3) PROTOCOLE EXPERIMENTAL :

Le montage expérimental de l'extraction solide -liquide par solvant volatil est donné par la figure III.1 :

Le protocole expérimental suivi pour la réalisation de cette étude est :

- * Mettre en marche le bain thermostaté à une température selon les conditions opératoires.
- * Fixer le ballon de 500 ml (réacteur) contenant l'agitateur magnétique à la position convenable sans pour autant qu'il touche l'eau chauffée par le bain thermostaté.
- * Mettre l'écorce broyée (quantité nécessaire) dans un bûcher et peser avec une balance électronique digitale SARTORIUS 1602 MP8-1 de précision 10^{-4} mg.
- * Verser dessus le solvant par petite quantité afin d'éviter l'écoulement le long des parois (risque de perte)
- * Assembler le montage ,les vapeurs du solvant se condensent dans le réfrigérant .
- * Mettre en marche l'agitation magnétique .
- * Avec une seringue graduée prélever la quantité désirée de la solution en un laps de temps précis (selon les conditions opératoires).
- * Mettre ces prélèvements dans des tubes à essais .
- * Faire une analyse par spectrophotométrie.

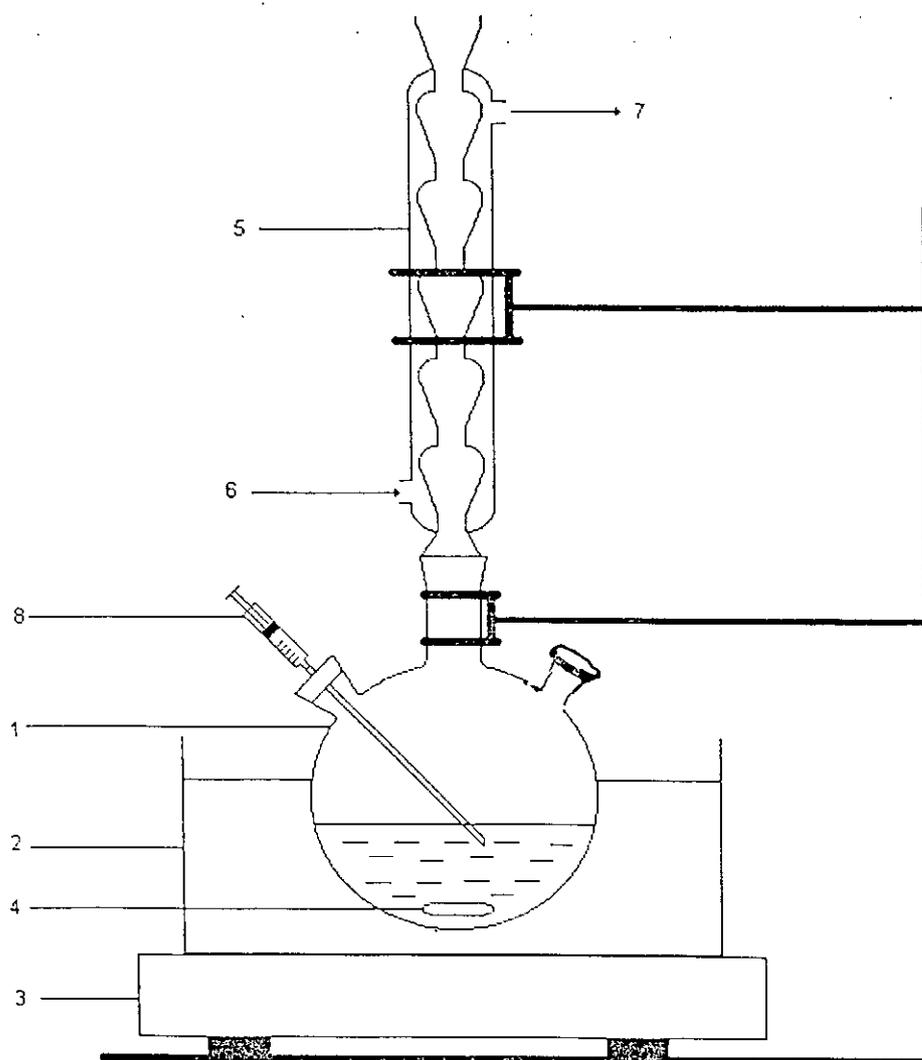


Figure III.1 Appareillage de l'extraction solide-liquide.

1. Ballon.
2. Bain thermostaté.
3. Plaque avec agitation magnétique.
4. Barreau magnétique.
5. Réfrigérant.
6. Entrée d'eau de refroidissement.
7. Sortie d'eau de refroidissement.
8. Seringue

Analyse des tanins par spectrophotométrie (figure III .2)

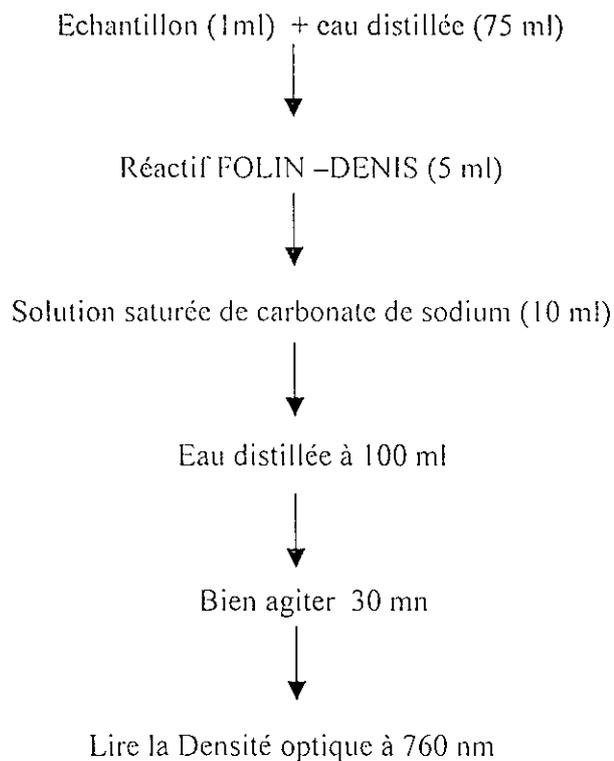
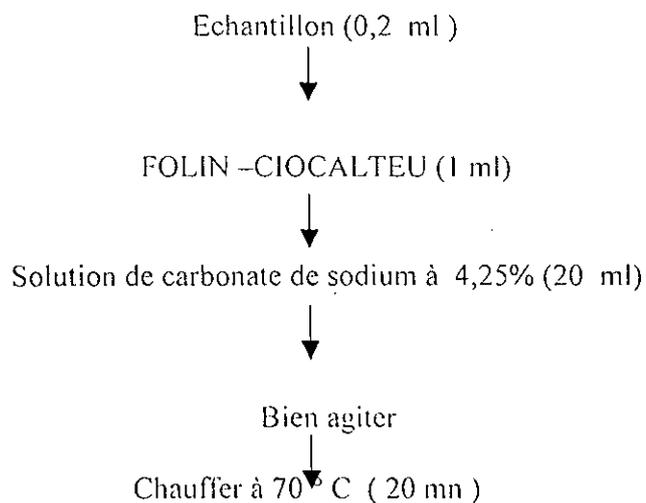


Figure III .2 : La procédure officielle AOAC [23] de l'analyse des tanins par la méthode de FOLIN -DENIS.

Cependant , Swain et Hillis [24] ont suggéré quelques modifications. Le réactif FOLIN -DENIS peut être remplacé par FOLIN -CIOCALTEU (mélange d'acide phosphotungstique et de phosphomolybdique) [25]. Vu la spécificité du réactif, Singleton et Rossi [26] recommandent de travailler à une température bien précise et pendant un temps déterminé.

La méthode pour les tanins utilisant le réactif FOLIN -CIOCALTEU [27] est donnée sur la figure III .3.



↓
Refroidir sous un courant d'eau froide

↓
Lire la Densité optique à 760 nm

Figure III .3 : L'analyse des tanins par la méthode de FOLIN –CIOCALTEU [27] .

V.4) ESSAIS PRELIMINAIRES :

Il est difficile de comparer les résultats d'extraction des tanins, des différents laboratoires, car les conditions ne sont pas toujours mentionnés clairement. Ceci nous a incité à entreprendre une série d'essais préliminaires destinées à cerner un ou plusieurs domaines expérimentaux ,à s'assurer la maîtrise du phénomène, à choisir les grandeurs qui nous serviront ultérieurement de réponses et à en contrôler la reproductibilité. Ces expériences sont conduites de façon aléatoire.

V.4.1) CHOIX DU SOLVANT :

V.4.1.1) TRAVAUX ANTERIEURS :

L'extraction des tanins a fait l'objet de plusieurs études. Nous exposerons brièvement les principaux résultats obtenus .

Riitta Julkunen- Titto [28] trouvent, suite aux essais de différents solvants que le méthanol à 80% est le meilleur solvant. Les résultats par ordre décroissant sont comme suit : méthanol à 80% -Eau distillée – 0,2M NaCl – Diéthyl ether.

Nacz M , Shahidi F ,Sullivan [29] procèdent à l'extraction des tanins en testant plusieurs solvants ; le méthanol, l'acetone, le N, N dimethyl formamide, ainsi que leurs combinaisons avec de l'eau ou d'HCl concentré. Ils ont trouvé que l'utilisation de solvants purs était sans efficacité pour l'extraction des phénols et particulièrement des tanins. Cependant, comme le soulignent-ils, l'addition de l'eau augmentent cette efficacité .

Aussi une année après Makkar HPS et Bekker [30] notent que du moment que les tanins sont généralement extraits en utilisant des solutions organiques comme solvants, généralement le méthanol ou l'acétone, la présence de concentrations différentes de méthanol dans l'échantillon contenant les catéchines ou les tanins n'altèrent pas les cinétiques de leur réaction ; mais l'absorbance en dépendait; plus il y a du méthanol ,plus l'absorbance est grande. Comme le rapportent ils ,en présence d'acétone ,la durée de temps de la réaction pour les catéchines et les tanins est différente, elle dépend de la concentration en acétone et de la température de la réaction .

V.4.1.2) COMPARAISON DE LA SELECTIVITE DES SOLVANTS [31]:

L'avènement des techniques analytiques performantes a beaucoup apporté quant aux choix et la mise en œuvre d'un solvant qui reposaient initialement sur des observations empiriques. Nous pouvons à présent comparer la composition des différents extraits et l'efficacité extractive d'un solvant à ses caractéristiques physico-chimiques

Lors de l'extraction, des mécanismes diffusionnels sont mis en jeu sur lesquels vont intervenir différentes caractéristiques physico-chimiques du solvant. Nous donnons dans le tableau III .1 les propriétés physico-chimiques des solvants utilisés .

Tableau III .1 : Les différentes propriétés physico-chimiques des solvants utilisés.

SOLVANT	Ether diéthylique (C ₂ H ₅) ₂ O	N, N diméthyl -formamide C ₃ H ₇ NO	L'acétate d'éthyl CH ₃ COOC ₂ H ₅	L'acétone C ₃ H ₆ O	Méthanol CH ₄ O
Masse moléculaire M _r (g/mole)	74,12	73,10	88,11	58,08	32,04
d ₄ ²⁰	0,713	0,948	0,899 à 0,901	0,79	0,791
Solubilité g/100 mol à 20°C -dans l'eau -de l'eau dans le solvant	Non miscible Non miscible	/	Non miscible Non miscible	Miscible Miscible	Miscible Miscible
Viscosité (centipoïse) à 20°C	0,0085	/	/	0,0085	/
Température d'ébullition sous 760 mm Hg (°C)	34,5	153	76,5 à 77,5	56	63 à 65
Chaleur de vaporisation (cal/g)	83,85	/	/	122,7	/
Chaleur spécifique (cal/g°C)	/	/	0,457	0,538	/
Indice de réfraction D ₂₀	1,352	1,431	/	1,3584	1,329
Pureté (%)	99,8	99	/	99	99

Les propriétés physico- chimiques peuvent prévoir quel serait le solvant le plus approprié mais le compromis existerait toujours entre la sélectivité et la capacité extractante. Ce qui fait appel à l'expérience.

Nous avons alors mené une étude similaire sur l'écorce de pin d'Alep à l'échelle laboratoire . La recherche bibliographique que nous avons menée rapporte que l' eau a longtemps été utilisée comme solvant lors de l'extraction des tanins. Pour cette première série d'essais nous avons mis 5 g de matière végétale broyée en contact avec 100 ml de solvant (plusieurs eaux) à une température de 60 °C et une vitesse d'agitation de 900 t r/ mn (l'agitation étant magnétique), pendant 100mn le tableau III . 2 regroupe les rendements des différents extraits obtenus .

Tableau III . 2 : Rendement en tanins extraits de l'écorce du pin d'Alep par l'eau .

ESSAIS	EXTRAIT	Y (%)
III.1	A l'eau de robinet	8,37
III.2	A l'eau de pluie	16,69
III.3	A l'eau distillée	18,09

L'eau de pluie a été récupérée le 20-12-1999 à Meftah.

Les meilleurs rendements sont donnés avec l'eau de pluie et l'eau distillée car le sel dans l'eau provoque une perte du tanin à cause de l'oxydation ou la précipitation. Les constituants existants dans l'eau influent sur la qualité du produit extrait; si l'eau contient du fer, elle donnera à la solution une couleur bleue –noirâtre ,peu adaptée aux besoins ultérieurs; ce qui a été prouvé par Galaya Srisuwan dans leurs travaux [27]. Pour cela, l'eau distillée a été choisie.

Pour une deuxième série d'essais notre eau a été associée à d'autres solvants afin d'augmenter le rendement en extrait vu que les composés phénoliques sont solubles dans les solvants polaires. Le tableau III .3 regroupe les rendements des différents extraits obtenus. L'opération d'extraction s'est déroulée dans les mêmes conditions que celles de la première série, le rapport est fixé comme suit :eau –acétone (25 :75 , v/v) .

Tableau III .3 : Effet des solvants polaires sur le rendement en tanins d'extraits de l'écorce du pin d'Alep.

ESSAIS	SOLVANT+EAU	Y (%)
III.4	Acétate d'éthyl (75%)	4 ,78
III.5	N,Ndimethyl formamide (75%)	21,06
III.6	Acétone(75%)	25,63
III.7	Diethyl ether(75%)	04,91

L'extraction des tanins par un mélange aqueux de solvants organiques polaires dépend du solvant. Le choix du solvant est basé principalement sur le nombre des hydroxydes et des sucres présents dans les molécules phénoliques .

Le meilleur solvant est le méthanol mais il est connu comme un mauvais solvant pour certains composés phénoliques comme les glucosides (il provoque la méthanolyse des depsides et des galliques).

L'acétate d'éthyl et le diéthyl éther ont tous deux donné des rendements très faibles. Le diéthyl éther comme l'a mentionné Riitta Tulkumen– Tiitto dans son travail [28] est très utilisé pour les acides phénoliques à haut poids moléculaire et il peut être utilisé également pour la purification des pigments lipides (comme la chlorophylle) à partir d'extraits de plantes.

Certes le N,N diméthyl formamide comme l'acétone donnent un rendement élevé mais l'acétone ne décomposent pas les glucosides comme l'a mentionné Riitta Tulkumen– Tiitto toujours dans le même article et qu'il inhibe la dégradation enzymatique durant l'extraction.

Pour cela notre choix s'est porté sur l'acétone –eau (75/25) comme solvant dans la suite de nos expériences.

V.4.2) L'EFFET DE LA TEMPERATURE :

V.4.2.1) TRAVAUX ANTERIEURS [32]:

A notre connaissance ,peu d'études ont été menées sur l'effet de la température. Néanmoins, dans un travail fait par Chavan et ses collaborateurs ,en trempant les graines dans de l'eau distillée à 30 °C , le taux d'extraction atteint est de 31% pendant 24 h. Une fois trempés à 100°C , on obtient le même rendement mais pendant une durée de temps égale à 20 mn. L'hydroxyde de sodium à une concentration de 0,05 M donne un taux d'extraction de 84 % , une fois trempés à 30°C pendant une durée de temps égale à 24 h. Lorsque l'extraction s'est déroulée à 100°C ,le temps nécessaire à l'obtention de la même quantité est de 20 mn. Ainsi, l'extraction à haute température augmente le rendement et réduit le temps. L'augmentation de la concentration en hydroxyde de sodium de 0,005 à 0,05 améliore le taux d'extraction de 36 à 84 % . L'hydroxyde de potassium et le carbonate de sodium produisent des résultats similaires .

V.4.2.2) RESULTATS :

Selon notre recherche bibliographique, chaque type d'arbre a une température optimum. Avons été amené à étudier l'effet de la température sur notre écorce de pin d'Alep.

Concernant cette série d'essais, 5 g de matière végétal broyée sont mis en contact avec 100 ml de solvant (acétone 75%) pendant 100mn . La vitesse étant maintenue constante (900 t r/mn). on fait varier la température. Le tableau III .4 donne les résultats obtenus .

Tableau III .4: Effet de la température sur le rendement en tanins d'écorce de pin d'Alep.

ESSAIS	Température (°C)	Y (%)
III.8	40	26,20
III.9	50	25,70
III.10	60	26,06
III.11	70	23,23
III .12	75	21,99

Comme on le voit le rendement varie peu avec la température. Certes , cette dernière permet l'accroissement de la solubilité et de diffusivité du soluté et une diminution de la viscosité du solvant ce qui facilite son mouvement à l'intérieur du solide. Cependant , dès que la température atteint 60°C, le rendement commence à diminuer; ceci est dû à certains composés phénoliques (les tanins condensés) qui se décomposent simplement ou se combinent avec les autres composés de la plante de telle façon qu'ils ne peuvent plus se dissocier ensuite.

V.4.3) L'EFFET DE L'AGITATION :

L'agitation des particules dans le solvant permet leur maintien en suspension et l'homogénéité du milieu. Son effet est souvent favorable sur l'opération d'extraction. C'est dans ce sens qu'on a fait les expériences suivantes.

Cette série consiste à mettre 5 g de matière végétal broyée en contact avec 100 ml de solvant - acetone (25 :75 , v/v) à la même température. L'étude consiste à faire varier la vitesse d'agitation; les résultats sont regroupés dans le tableau III.5 .

Tableau III . 5 : Effet de l'agitation sur le rendement en tanin de l'écorce du pin d'Alep .

ESSAIS	V (t r / mn)	Y (%)
III.13	500	20,88
III.14	700	21,68
III.15	900	25,64
III.16	1000	25,84
III .17	1100	25,75

Les résultats montrent que le rendement d'extraction augmente faiblement avec la vitesse d'agitation jusqu'à une certaine valeur à partir de laquelle l'effet de la vitesse devient négligeable puisque le rendement ne varie plus. En effet, l'agitation des particules dans le solvant permet leur maintien en suspension et l'homogénéité du milieu, elle annule la résistance au transfert de matière dans la phase liquide à partir de 900 tr / min .

CHAPITRE IV

OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES TANINS

I) INTRODUCTION :

La modélisation des processus est une opération fondamentale qui répond à plusieurs objectifs dont l'importance relative dépend du phénomène étudié. Une fois établi il est possible de se rendre compte du comportement du système à la suite d'une modification d'un ou plusieurs paramètres. Le modèle permet alors de faire des prévisions, de formuler des recommandations, il ouvre donc la voie aux problèmes de l'optimisation.

II) LES MODELES [33] :

Un modèle est la représentation plus ou moins approchée d'un processus, il en existe plusieurs types, mais lorsque l'ensemble du processus soumis à un examen est décrit de manière simplifiée au moyen d'un ensemble d'équations mathématiques on dit que l'on a affaire à un « MODELE MATHEMATIQUE ».

II.1) FORMULATION DES MODELES :

L'établissement d'un modèle requiert des résultats expérimentaux, et le problème est de connaître le nombre, la précision des résultats et la localisation des renseignements nécessaires à l'établissement du modèle, d'où une planification des expériences à réaliser s'impose.

III) LA PLANIFICATION D'EXPERIENCE [33] :

Schématiquement les deux grandes étapes qui encadrent l'expérimentation sont :

- * En amont, la planification des expériences.
- * En aval, l'analyse des données.

La planification nécessite impérativement l'établissement d'une relation de cause à effet entre certains paramètres du phénomène appelée facteurs qui sont supposés influencer le comportement du phénomène et d'autres appelés réponses qui caractérisent le résultat du phénomène.

III.1) SCHEMATISATION DU PHENOMENE :

Le schéma explicatif de la boîte noire figure IV.1 représente très bien la situation dans laquelle les entrées sont les facteurs et les résultats sont les réponses. Dans notre cas les facteurs seront :

- * x_1 : La température (°C)
- * x_2 : L'hydromodule (mg/l)
- * x_3 : La dimension des particules (mm)

La réponse Y quant à elle sera le rendement Y:

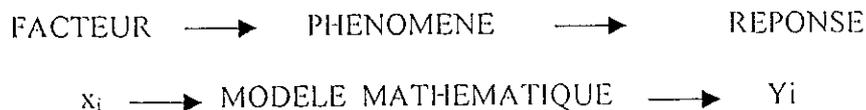


Figure IV .1 : Schématisation de l'opération de la modélisation

III.2) DEFINITION DU PLAN D'EXPERIMENTATION :

C'est l'ensemble des conditions expérimentales imposées aux facteurs qui se traduit par une série d'essais effectués selon un programme systématique, ces conditions sont choisies par la sélection de niveaux fixes pour chaque variable .

III.3) OBJECTIF FINAL DU PLAN D'EXPERIMENTATION :

L'objectif final du plan est de permettre l'élaboration d'un modèle mathématique moyennant le minimum d'essais. Ce modèle mathématique peut être à vocation explicative et donc la détermination de la valeur de ses coefficients sert à expliquer le phénomène étudié, ou à caractère prévisionnel, dans ce cas, il sera utiliser ultérieurement pour connaître la valeur (estimée)de la réponse sans effectuer l'expérience, cette utilisation est apparentée à une simulation, elle permet par exemple de rechercher un extremum. Toute fois, il ne faut pas perdre de vue l'intérêt financier à tirer par l'utilisation de tel plan puisque l'élaboration d'un nombre restreint de manipulation, nous fait gagner et le temps et les produits .

III.4) LES TYPES DE PLAN OU MATRICES D'EXPERIENCES :

Les matrices d'expériences existent sous différentes formes dont :

III.4.1) LES MATRICES D'HADAMARD :

Le nombre d'expériences N qui les composent est toujours un multiple de 4. Ce sont les matrices d'expériences dont les niveaux de chaque facteur ne prennent que deux états distincts (-1 et +1),où (-1) et (+1) correspondent respectivement aux valeurs limites inférieur et supérieur du domaine expérimentale d'étude.

a) Objectif d'utilisation :

La matrice d'Hadamard constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour rechercher les facteurs influents dans un domaine expérimentale donné. Cependant, ces matrices doivent être utilisées pour séparer les facteurs suivant leurs influences sur la réponse. Ainsi seront distingués des facteurs importants, moyens ou négligeables .

Ce type de matrice permet de calculer les effets de K facteurs avec $K \leq N-1$,où N est le nombre d'expériences .

b) Construction de la matrice d'Hadamard :

Le tableau ci-dessous donnent les lignes de départ pour chaque nombre de facteur à étudier .

Tableau IV .1 : Premières lignes de départ pour chaque nombre de facteur à étudier.

Nombre de facteur	Nombre d'expériences	Ligne de départ
$K \leq 3$	4	++-
$4 \leq K \leq 7$	8	+++ - + - -
$8 \leq K \leq 11$	12	++ - + + + - - - + -
$12 \leq K \leq 15$	16	++++ - + - + + - - - -
$16 \leq K \leq 19$	20	++ - - + + + + - + - - - - + + -

$20 \leq K \leq 23$	24	++++-+-+---+ +---+---
---------------------	----	--------------------------

c) Algorithme de construction de la matrice d'Hadamard :

En partant de la ligne sélectionnée à partir du tableau précédent. L'élaboration de la matrice d'Hadamard se fait par application de l'algorithme suivant :

- *Ecrire la première ligne .
- *La permuter N-2 fois à droite, avec N le nombre d'expériences à réaliser .
- *Supprimer les deux dernières colonnes .
- *Ajouter une ligne de signes (-) .

III.4.2) MATRICES FACTORIELLES :

a) Matrices factorielles complètes 2^k :

Définition :

Une matrice factorielle complète notée 2^n est une matrice d'expérience obtenue en formant toutes les combinaisons des deux niveaux (-1) et (+1) de chacun des K facteurs à étudier .

Objectif :

Ce type de matrice permet de calculer l'effet moyen, les effets principaux, leur interactions deux à deux, trois à trois ,jusqu'à l'interaction générale entre les K facteurs .

Construction :

Ce type de matrice est très facile à mettre en œuvre en formant toutes les combinaisons de -1 et +1 pour chaque facteur. Graphiquement, une telle matrice peut être représentée par les sommets d'un cube ou d'un hypercube à k dimensions .

b) Définition des effets principaux et des interactions :

*L'effet principal :

L'effet principal appelé aussi l'effet simple est défini comme la variation de la réponse provoquée par un changement de niveau de ce facteur. Il caractérise l'influence individuelle de ce facteur, et se calcule en faisant la moyenne entre les valeurs obtenues par la différence entre la moyenne des réponses et les valeurs de la réponse quand la variable associée est au niveau (+1) ou (-1) .

**Les interactions :

Elles correspondent à l'effet simultané de deux ou plusieurs facteurs .

Interactions deux à deux : L'interaction entre les deux variables x_1 et x_2 a lieu si l'effet du changement de x_1 n'est pas le même pour les deux niveaux (-1) et (+1) de x_2 ; cette interaction est notée x_{12} .

Ces interactions se calculent en faisant d'abord leurs produits, puis par la différence entre la moyenne arithmétique des valeurs de la réponse quand la variable associée est au niveau (+1) et la moyenne arithmétique des valeurs de la réponse quand la variable associée est au niveau (-1).

Interaction de plusieurs facteurs :

Ce type d'interaction se traduit par les différentes combinaisons des variables associées .

c) Matrices factorielles fractionnaires 2^{k-r} :

Définition :

L'étude de k facteurs par une matrice factorielle complète à deux niveaux conduit à 2^k expériences. Il est possible de n'en choisir qu'un sous-ensemble homogène possédant de nombreuses qualités, une matrice fractionnaire, qui est une fraction de la matrice complète .

Objectif :

Le but est d'utiliser une matrice d'expériences qui reste capable de résoudre le problème spécifique donné tout en réduisant le nombre d'expériences, ce qui s'accompagne d'une prise de risque calculée, certains effets sont volontairement confondus dans une seule et même estimation.

Construction :

La construction est assez complexe; la matrice est formée de k colonnes correspondant aux k variables, pouvant prendre chacune 2 niveaux distincts, notés -1 et $+1$, et de $N = 2^{k-r}$ lignes correspondant aux 2^{k-r} expériences possibles. Elle représente la fraction $1/2^r$ de la matrice complète 2^k , c'est à dire $2^{k-r} = 2^k / 2^r$. Elle peut être construite à partir d'une matrice factorielle complète 2^m avec $m = k-r$ variables indépendantes, les structures des colonnes des $k-m$ variables restantes étant à choisir parmi les variables produites entre les m premières variables.

III.4.3) LES SURFACES DE REPONSE :

a) Matrice de Doehlert :

Définition :

Les matrices d'expériences de Doehlert sont des mailles élémentaires d'un réseau de points distribués uniformément dans l'espace des variables codées.

Objectif :

La matrice permet d'estimer les coefficients d'un modèle mathématique polynomial du second degré dont l'intérêt essentiel est de pouvoir prédire en tout point du domaine expérimental les valeurs de la réponse Y . Les prévisions doivent être aussi proche que possible de l'expérimentation .

Construction :

Cette matrice est constituée de deux parties :

* Les sommets d'un simplexe régulier, figure régulière de $k+1$ sommets dans un espace à k dimensions .

* Les points complémentaires .

L'un des sommets du simplexe initial est le centre du domaine expérimental, l'orientation est quelconque. Le tableau IV. 2 donne les coordonnées (en variables codées) des sommets du simplexe de départ. Si le nombre de facteurs k est inférieur à 6, il suffit de conserver les k premières variables (colonnes) et les $k+ 1$ premières expériences (lignes) .

Tableau IV. 2 : Matrice d'expériences de Doehlert pour 6 facteurs .

Expériences	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
1	0	0	0	0	0	0
2	1	0	0	0	0	0
3	0,5	0,866	0	0	0	0
4	0,5	0,288	0,816	0	0	0
5	0,5	0,288			0	0
6	0,5	0,288				0
7	0,5	0,288				

b) Les matrices composites :

Définition :

Les expériences d'une matrice composite se répartissent en trois sous-ensembles : une matrice factorielle à 2 niveaux (complète ou fractionnaire), une matrice « en étoile » (points sur les axes) et un ou plusieurs points au centre.

Objectif :

Comme les matrices de Doehlert, les matrices composites permettent d'estimer les coefficients d'un modèle mathématique polynomial du second degré.

Construction :

Les plans composites centraux constituent un bon outil statistique et sont particulièrement développés dans la méthodologie des réponses. Ces plans, avec cinq niveaux pour chaque paramètre, permettent d'une part, d'évaluer les effets quadratiques et, d'autre part, de tracer les surfaces de réponses et les contours des iso-réponses en fonction des paramètres opératoires. Un plan composite central est composé de trois parties principales :

*Un plan factoriel complet à deux niveaux. Celui-ci a été présenté au début du chapitre.

*Des répétitions au point central du domaine expérimental dans le but d'estimer la reproductibilité des expériences.

*Des points axiaux ayant pour but l'évaluation non linéaire des paramètres. Ces points sont situés sur les axes de chaque variable à une distance α du centre et représentent deux essais par paramètre.

La distance α varie suivant le nombre de facteurs et suivant le nombre de points centraux afin d'obtenir des plans jouissant de propriétés intéressantes :

- "La rotabilité" ou isovariance par rotation; la variance d'une valeur prédite par le modèle dépend seulement de la distance au centre du modèle :

$$\alpha = 2^{k/4} \quad (\text{IV.1})$$

- "L'orthogonalité" (ou plutôt quasi-orthogonalité) est réalisée pour un certain nombre de points centraux et pour une certaine distance déterminé par le logiciel conformément à la théorie.

IV) APPLICATION A L'EXTRACTION DES TANINS :

IV.1) ALGORITHME DE METHODOLOGIE :

1- Définir le but de l'investigation. Sélectionner les réponses que l'on veut mesurer, les variables qui seront utilisés comme facteurs et leurs niveaux, c'est à dire définir la région d'expérimentation. Aller en 2).

2- Construire un plan du premier ordre. Utiliser le logiciel STATGRAPHICS pour définir le type de plan voulu, le nombre de répétitions au point central souhaitées (ou le nombre de répétitions en chaque point du plan), puis l'ordre des expériences de manière aléatoire afin d'éliminer les sources d'erreurs tenant à l'expérimentation (il est également important de ne pas faire les répétitions au point central successivement). Faire les expériences et analyser. Aller en 3).

3- Y a il un manque d'ajustement ?

Si oui, aller en 4 a).

Si non, aller en 4 b).

4 a) Augmenter le nombre de répétitions au point central (ou le nombre de répétitions en chaque point du plan) et collecter les données. Aller en 5).

4 b) Analyser le modèle .

5) Y a il encore un manque d'ajustement ?

Si oui, augmenter le plan jusqu'au second ordre. Faire des expériences et collecter les données. Analyser le modèle . Aller en 6) .

6) Y a il un manque d'ajustement ?

Si oui, essayer de transformer la variable (ou les variables) ou ajuster un modèle différent .

Si non, calculer l'optimum correspondant au modèle proposé . Aller en 7) .

7) L'optimum est il en dehors du domaine ?

Si oui, utiliser la méthode de l'optimisation du simplexe que le STATGRAPHICS donne .

Si non, une vérification expérimentale de l'optimum est nécessaire .

IV.2) APPLICATION DU PLAN FACTORIEL :

L'objectif de cette étude est la modélisation du phénomène de l'extraction des tanins en faisant le moins possible d'expériences. Cette modélisation se fera étape par étape en commençant par l'établissement du modèle du 1^{er} ordre, les résultats obtenus décideront si une amélioration de ce modèle doit avoir lieu ou non .

Dans le cadre de ce travail, le nombre de paramètres étudié est égal à trois : la température, l'hydromodule et la dimension des particules.

La relation entre la variable codée (réduite) et la variable réelle est donnée par la relation suivante :

$$x = X^* \Delta x + x_m \quad (IV.2)$$

X (A,B,C) et x étant respectivement la variable codée (réduite) et la variable réelle .

Avec x_m et Δx les moyennes arithmétiques de la variable réelle; définit respectivement comme suit :

$$x_m = (x_s + x_i) / 2 \quad (IV.3)$$

$$\Delta x = (x_s - x_i) / 2 \quad (IV.4)$$

Pour avoir une bonne précision quant à la reproductibilité des expériences, le nombre de répétitions au point central a été fixé à 3 .

Le domaine de variation des facteurs est ramené à l'intervalle (-1,+1), qui représentent respectivement la valeur minimale et maximale de la variable codée.

Dans le cas du plan factoriel, le modèle mathématique choisi est un modèle du premier ordre à trois paramètres :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i X_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 a_{ijk} X_i X_j X_k \quad (IV.5)$$

Où

Y : la réponse ; le rendement dans notre cas

X_i (A,B,C) : un des paramètres opératoires [A ; la température avec $i=1$, B ; l'hydromodule avec $i=2$, C ; la dimension des particules ou la moyenne des tamis entre lesquelles est récupéré l'échantillon avec $i=3$]

a_0 : la moyenne arithmétique des réponses des 6 essais ,

a_i : l'effet simple du paramètre i ,

a_{ij} : l'effet d'interaction entre les paramètres i et j .

a_{ijk} : l'effet d'interaction entre les paramètres i , j , et k .

En se basant sur les essais préliminaires, nous avons construit le plan d'expériences factoriel. Les paramètres opératoires de ce plan sont résumés dans le tableau IV.3 .

Tableau IV.3 : Paramètres opératoires; niveaux inférieurs et supérieurs du plan factoriel.

Paramètres / Niveaux	-1	0	+1
Température (°C)	30	45	60
Hydromodule (ml/g)	80	90	100
Dimension des particules (mm)	0,4	0,825	1,25

Les conditions opératoires des 11 essais programmés par le plan d'expériences sont données dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Condition opératoires du plan factoriel.

	ESSAIS	VARIABLE REELLE			VARIABLE REDUITE (CODEE)		
		Température	L'hydromodule	Dimension des particules d	X ₁	X ₂	X ₃
		T (°C)	H (ml/g)	d (mm)	A	B	C
PLAN FACTORIEL COMPLET	IV.1	30	80	0,4	-1	-1	-1
	IV.2	60	80	0,4	+1	-1	-1
	IV.3	30	100	0,4	-1	+1	-1
	IV.4	60	100	0,4	+1	+1	-1
	IV.5	30	80	1,25	-1	-1	+1
	IV.6	60	80	1,25	+1	-1	+1
	IV.7	30	100	1,25	-1	+1	+1
	IV.8	60	100	1,25	+1	+1	+1
REPETITION AU CENTRE	IV.9	45	90	0,825	0	0	0
	IV.10	45	90	0,825	0	0	0
	IV.11	45	90	0,825	0	0	0

Les résultats obtenus pour les différents essais du plan factoriel sont regroupés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Résultats par plan d'expériences (plan factoriel).

	ESSAIS	Y (%)
PLAN FACTORIEL COMPLET	IV.1	14,30
	IV.2	17,38
	IV.3	19,37
	IV.4	18,71
	IV.5	10,76
	IV.6	07,98
	IV.7	10,33
	IV.8	10,70

REPETITION CENTRE	IV.9	16,17
	IV.10	15,90
	IV.11	15,66

La valeur optimale du rendement d'extraction est obtenue pour l'essai IV.3 correspondant au point de coordonnées :

* réduite : (-1 , +1 , -1) .

* réelle (30 °C , 100 ml/g , 0,4 mm) .

En comparant les valeurs du rendement d'extraction obtenues pour les essais dont deux paramètres sont identiques alors que le troisième varie, nous avons abouti aux conclusions suivantes :

- Le rendement d'extraction n'est affecté par les variations de la température que dans le cas où l'hydromodule est à son niveau inférieur et la dimension des particules à son niveau supérieur et inférieur .
- Les variations de l'hydromodule influent sur le rendement d'extraction lorsque la température et la dimension des particules sont à leurs niveaux inférieurs .
- On remarque une influence importante de la dimension des particules sur le rendement d'extraction . Cette variation est maximale lorsque la température est à son niveau supérieur et l'hydromodule à son niveau inférieur. Elle est presque similaire lorsque l'inverse se produit c'est à dire lorsque la température est à son niveau inférieur et l'hydromodule à son niveau supérieur, un peu moins lorsque la température et l'hydromodule sont à leurs niveaux supérieurs.

Par ailleurs, les résultats obtenus pour les essais relatifs aux répétitions au centre montrent une bonne reproductibilité .

VI.2.1) RESULTATS DE L'ANALYSE PAR LE LOGICIEL STATGRAPHIC :

Les résultats du plan factoriel ont été analysés par le logiciel STATGRAPHIC . Cette analyse a pour but de déterminer les effets simples de chaque paramètre, les interactions entre eux ainsi que l'élaboration du modèle empirique décrivant le comportement du système étudié .

* Analyse de la variance :

L'analyse de la variance permet de tester les différents effets des facteurs étudiés et analyse leurs influences sur la réponse du système. L'estimation des différents facteurs se fait par une analyse de variance ou le rapport F, appelé F-ratio , est donné par la relation suivante :

$$F(\text{effet}) = [\sum (\text{effets})^2 / n_1] / [\sum (\text{erreurs})^2 / n_2] \quad (IV.6)$$

Avec n_1, n_2 : degrés de liberté respectivement de l'effet et de l'erreur pure F suit alors une loi de FISCHER à (n_1, n_2) degrés de liberté .

Le premier objectif vise à éliminer les paramètres dont l'effet semble non significatif. Pour cela, une hypothèse dite hypothèse nulle et notée H_0 est posée; elle suppose que l'effet du paramètre fixé est égal à zéro. La probabilité d'accepter cette hypothèse est notée $VAL - P$.

- Si $VAL - P$ est inférieur à 5%, l'hypothèse H_0 est rejetée et le paramètre testé est alors significatif .
- Si $VAL - P$ est supérieur à 5%, l'hypothèse H_0 est retenue et le paramètre est non significatif .

Ainsi nous étudierons deux cas, selon l'hypothèse émise. Le premier; ne négligeant aucun terme, le second ; en éliminant les termes non significatifs .

1^{er} cas :

Les résultats de l'analyse de la variance du rendement d'extraction Y sont donnés dans le tableau IV . 6. Cette analyse montre que parmi les effets simples seul l'effet des dimensions des particules est significatif (on retrouve l'effet peu significatif de la température que nous avons relevé dans le tableau III.4).

Tableau IV . 6 : Analyse de la variance du rendement d'extraction (plan factoriel 1^{er} cas).

Paramètres	VAL - P (%)
Température : A	99,86
Hydromodule : B	20,49
Dimension : C	1,14
AB	91,97
AC	43,58
BC	50,08
ABC	29,06

Les effets des paramètres peuvent être vérifiés graphiquement à l'aide du diagramme de PARETO - CHART ,donnant la représentation des effets standardisés (figure IV.2 donnée en annexe 5). Ces derniers sont significatifs s'ils dépassent la valeur représentée par le trait vertical avec un risque d'erreur de 5% . Nous rappelons que l'effet standardisé est exprimé par l'effet observé rapporté à l'écart type estimé de l'effet .

Les effets simples :

Les effets simples des paramètres représentent le passage d'un paramètre de son niveau bas à son niveau haut, les deux autres paramètres étant au niveau zéro (central) .

L'examen de la figure IV .3 , donnée en annexe 5, montre apparemment que la température n'a pas d'effet sur le rendement d'extraction alors que les effets de l'hydromodule et de la dimension des particules sont significatifs et contradictoires. En effet, le rendement d'extraction augmente lorsque l'hydromodule augmente et la dimension des particules diminue .

Les effets d'interaction :

La représentation des effets d'interaction permet d'illustrer l'influence d'un paramètre sur un autre lorsque ce dernier est à son niveau inférieur puis à son niveau supérieur, le troisième étant à son niveau zéro. Graphiquement, ces effets sont significatifs lorsque les courbes les représentant ne varient pas dans le même sens aux deux niveaux inférieur et supérieur .

La figure IV.4 donnée en annexe 5 donnant la représentation graphique de ces effets, montre qu'il n'y a pas d'interactions entre les paramètres. Cependant, l'effet d'interaction entre la température et la dimension des particules est relativement plus important [Les signes (+) et (-) correspondent respectivement au niveaux supérieur et inférieur du second paramètre] .

* Coefficients de détermination du modèle R² :

La valeur du coefficient de détermination R² est un indicateur du degrés d'ajustement du modèle. Plus ce coefficient est proche de 100%, plus le modèle décrit bien l'expérience. Cependant, celui-ci présente un inconvénient dans la mesure où il augmente avec le nombre de paramètres même peu corrélé avec la réponse. Dans le cadre de cette étude, la valeur de R² est égale à 92,44 % .

*** Détermination des coefficients du modèle:**

Les coefficients du modèle peuvent être exprimés en variables réduites ou réelles; ils sont donnés dans le tableau IV.7.

Le modèle en variables réduites s'écrit alors :

$$Y=14,2964+0,0012A+1,0862B-3,7487C-0,0737AB-0,6037AC-0,5137BC+0,8612ABC.$$

Tableau IV.7 : Coefficients du modèle empirique correspondant au rendement d'extraction (plan factoriel 1^{er} cas).

Paramètres	Coefficients codés
Constante	14,2964
Température : A	+0,0012
Hydromodule : B	+ 1,0862
Dimension de particule :C	-3,7487
AB	-0,0737
AC	-0,6037
BC	-0,5137
ABC	+0,8612

L'ajustement du modèle peut être vérifié en comparant les valeurs expérimentales obtenues pour le rendement d'extraction et les valeurs prédites par le modèle (tableau IV.8). Plus les valeurs sont proches, plus l'ajustement du model est satisfaisant et donc le modèle décrit bien le comportement du système étudié. La représentation graphique (figure IV.5 donnée en annexe 5) de l'erreur relative commise sur le rendement d'extraction montre que celle-ci ne dépasse pas 2,1%.

Tableau IV.8 : Valeurs expérimentales et calculées du rendement d'extraction (plan factoriel 1^{er} cas).

	ESSAIS	TAUX D'EXTRACTION	
		Valeur expérimentale	Valeur calculée
PLAN FACTORIEL COMPLET	IV.1	14,30	14,90
	IV.2	17,38	17,98
	IV.3	19,37	19,97
	IV.4	18,71	19,31
	IV.5	10,76	11,36
	IV.6	7,98	08,58
	IV.7	10,33	10,93
	IV.8	10,70	11,30
REPETITION AU CENTRE	IV.9	16,17	14,30
	IV.10	15,90	14,30
	IV.11	15,66	14,30

2^{ème} cas :

Une nouvelle analyse de la variance permet de vérifier que les paramètres pris en considération sont réellement significatifs. Ces résultats sont donnés dans le tableau suivant .

Tableau IV.9 : Analyse de la variance du rendement d'extraction (plan factoriel 2^{ème} cas).

Paramètres	VAL - P (%)
Dimension : C	0,03

Les effets des paramètres peuvent être vérifiés graphiquement à l'aide du diagramme de PARETO – CHART, donnant la représentation des effets standardisés (figure IV .6 donnée en annexe 5).

*** Les effets simples :**

L'examen de la figure IV.7, donnée en annexe 5, montre l'effet simple de la dimension des particules sur le rendement d'extraction; celui-ci augmente lorsque la dimension des particules diminue. En effet, le rendement passe de 18,04 % à 10,55 % lorsque la dimension des particules passe du niveau bas au niveau haut .

*** Coefficients de détermination du nouveau modèle R^2 :**

La valeur du coefficient de détermination R^2 égal à 78,21 %. Ce dernier étant faible, le modèle ne peut pas être pris en considération.

*** Détermination des coefficients du nouveau modèle :**

Le nouveau modèle en variables codées s'écrit alors :

$$Y = 14,30 - 3,75 C .$$

Les coefficients du nouveau modèle sont donnés dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10 :Coefficients du nouveau modèle empirique correspondant au rendement d'extraction(plan factoriel 2^{2mc} cas).

Paramètres	Coefficients codés
Constante	+ 14,30
Dimension de particule :C	- 3,75

L'ajustement du modèle peut être vérifié en comparant les valeurs expérimentales obtenues pour le rendement d'extraction et les valeurs prédites par le model (tableau IV.11). La représentation graphique (figure IV.8 donnée en annexe 5) de l'erreur relative commise sur le taux d'extraction montre que celle-ci ne dépasse pas 3,8 % .

Tableau IV.11 : Valeurs expérimentales et calculées du rendement d'extraction (plan factoriel 2^{2mc} cas).

	ESSAIS	TAUX D'EXTRACTION	
		Valeur expérimentale	Valeur calculée
	IV.1	14,30	18,04
	IV.2	17,38	18,04
	IV.3	19,37	18,04
	IV.4	18,71	18,04
	IV.5	10,76	10,55
	IV.6	7,98	10,55
	IV.7	10,33	10,55
	IV.8	10,70	10,55
REPETITION AU CENTRE	IV.9	16,17	14,30
	IV.10	15,90	14,30
	IV.11	15,66	14,30

IV.2.2) DETERMINATION DE L'OPTIMUM :

Le calcul l'optimum d'une fonction de n variables $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ se fera en cherchant les points stationnaires de cette fonction (condition nécessaire) et en vérifiant que l'ont est effectivement à l'optimum cherché en examinant les dérivées d'ordre supérieur (condition suffisante). Pour la fonction correspondant au plan factoriel, nous avons résolu le système compris de trois équations en annulant respectivement les dérivées partielles du polynôme obtenu pour ce plan ; par rapport à A, B et C :

$$\frac{\partial Y}{\partial A} = 0,0012 - 0,0737 B - 0,6037 C + 0,8612 BC = 0$$

$$\frac{\partial Y}{\partial B} = 1,0862 - 0,0737 A - 0,5137 C + 0,8612 AC = 0 \quad I$$

$$\frac{\partial Y}{\partial C} = -3,7487 - 0,6037 A - 0,5137 B + 0,8612 AB = 0$$

la résolution du système I donne lieu au point stationnaire correspondant en variable réduite à :

$$A = 0,5965 + 9,9278 i .$$

$$B = 0,7010 - 0,4805 i .$$

$$C = 0,0856 + 0,1219 i .$$

Ces valeurs sont des valeurs imaginaires or, le domaine expérimental est réel donc ils sont à rejeter et ne peuvent pas être des solutions pour notre système .

Il faut souligner aussi que dans le cas où certains effets ont été négligés, le nouveau système est réduit à une seule équation et la solution est impossible .

$$\frac{\partial Y}{\partial C} = -3,7487 = 0 . IV$$

L'optimum à prendre en considération donc, ne se basant que sur le tableau 6, est celui correspondant à l'essai IV.3 .

L'optimum n'étant pas cerné avec précision nous allons élargir le domaine d'étude en testant le modèle du second ordre.

IV.3) APPLICATION DU PLAN COMPOSITE :

IV.3.1) LE PLAN COMPOSITE ROTASTABLE :

Pour avoir une bonne précision quant à la reproductibilité des expériences, le nombre de répétitions au point central a été fixé à 6 .

Le domaine de variation des facteurs est ramené à l'intervalle $(-\alpha, +\alpha)$, La valeur de α dans ce cas est égal à 1.68 .

Dans le cas de cette étude, le modèle mathématique choisi est un modèle du second ordre à trois paramètres :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i X_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^3 a_{ii} X_{ii}^2 \quad (IV.7)$$

Où Y : la réponse ;

X_i : un des paramètres opératoires

a_0 : la moyenne arithmétique des réponses des 6 essais ,

a_i : l'effet simple du paramètre i ,

a_{ii} : l'effet quadratique du paramètre i ,
 a_{ij} : l'effet d'interaction entre les paramètres i et j .

Nous avons donc élargi notre domaine d'étude pour mieux élucider l'effet des paramètres étudiés et par conséquent pouvoir améliorer le modèle sous la forme quadratique (Tableau IV.12).

Tableau IV.12 : Paramètres opératoires; niveaux inférieurs et supérieurs du plan composite rotatable.

Paramètres / Niveaux	-1.68	-1	0	+1	+1.68
Température (°C)	19.80	30	45	60	70.20
Hydromodule (ml/g)	73.18	80	90	100	106.82
Dimension des particules (mm)	0.11	0.40	0.82	1.25	1.54

Les conditions opératoires des 20 essais programmés par le plan d'expériences sont données dans le tableau IV.13.

Tableau IV.13 : Conditions opératoires du plan composite rotatable

	ESSAIS	VARIABLE REELLE			VARIABLE REDUITE (CODEE)		
		Température (°C)	L'hydromodule (ml/g)	Dimension des Particules (mm)	A	B	C
PLAN FACTORIEL COMPLET	IV.1	30	80	0,40	-1	-1	-1
	IV.2	60	80	0,40	+1	-1	-1
	IV.3	30	100	0,40	-1	+1	-1
	IV.4	60	100	0,40	+1	+1	-1
	IV.5	30	80	1,25	-1	-1	+1
	IV.6	60	80	1,25	+1	-1	+1
	IV.7	30	100	1,25	-1	+1	+1
	IV.8	60	100	1,25	+1	+1	+1
REPETITION AU CENTRE	IV.9	45	90	0,82	0	0	0
	IV.10	45	90	0,82	0	0	0
	IV.11	45	90	0,82	0	0	0
	IV.12	45	90	0,82	0	0	0
	IV.13	45	90	0,82	0	0	0
	IV.14	45	90	0,82	0	0	0
PONTS AXIAUX	IV.15	45	90	0,11	0	0	$-\alpha$
	IV.16	45	90	1,54	0	0	$+\alpha$
	IV.17	45	73,18	0,82	0	$-\alpha$	0
	IV.18	45	106,82	0,82	0	$+\alpha$	0
	IV.19	19,80	90	0,82	$-\alpha$	0	0
	IV.20	70,20	90	0,82	$+\alpha$	0	0

Les résultats obtenus pour les différents essais du plan composite rotastable sont regroupés dans le tableau IV.14 .

Tableau IV.14 : Résultats du plan d'expériences (plan rotastable).

	ESSAIS	Y (%)
PLAN FACTORIEL COMPLET	IV.1	14,30
	IV.2	17,38
	IV.3	19,37
	IV.4	18,71
	IV.5	10,76
	IV.6	7,98
	IV.7	10,33
	IV.8	10,70
REPETITION AU CENTRE	IV.9	16,17
	IV.10	15,90
	IV.11	15,66
	IV.12	16,15
	IV.13	16,10
	IV.14	15,80
POINTS AXIAUX	IV.15	45,57
	IV.16	14,12
	IV.17	11,81
	IV.18	15,77
	IV.19	13,01
	IV.20	14,73

La valeur optimal du rendement d'extraction est obtenue pour l'essai IV. 15 correspondant au point axial de coordonnées :

* réduite : (0 , 0 , - α)

* réelle (45 °C , 90 ml/g , 0,11 mm) .

Les résultats obtenus pour les essais relatifs aux répétitions au centre, montrent une bonne reproductibilité .

Concernant les essais relatifs aux points axiaux, la température et l'hydromodule ont des effets similaires sur le rendement d'extraction des tanins. En effet , celui-ci augmente lorsque ces deux paramètres passent du niveau - α au niveau + α . Par contre, il diminue lorsque la dimension des particules varie entre - α et + α . Le rendement de 45.57% correspondant aux particules dont les dimension sont les plus faibles; ces dernière étant faibles pouvaient s'infiltrer et s'y trouvaient en grandes quantité lors de l'analyse .

VI.3.1.1) RESULTATS DE L'ANALYSE PAR LE LOGICIEL STATGRAPHIC :

Les résultats du plan composite central ont été analysés par le logiciel STATGRAPHIC . Cette analyse a pour but de déterminer en plus des effets simples de chaque paramètre, leurs effets quadratiques, les interactions entre eux et permet ainsi l'élaboration du modèle empirique décrivant le comportement du système étudié .

L'analyse de la variance permet de tester les différents effets des facteurs étudiés et analyser leurs influences sur la réponse du système .

1^{er} cas :

Les résultats de l'analyse de la variance du rendement d'extraction Y sont donnés dans le tableau IV.15.

Tableau IV.15 : Analyse de la variance du rendement d'extraction(plan rotastable 1^{er} cas) .

Paramètres	VAL - P (%)
Température : A	86,85
Hydromodule : B	39,01
Dimension : C	00,07
AA	14,28
AB	96,49
AC	71,96
BB	13,77
BC	75,97
CC	01,23

Les effets des paramètres peuvent être vérifiés graphiquement à l'aide du diagramme de PARETO - CHART, donnant la représentation des effets standardisés (figure IV .9 donnée en annexe 5) .

*** Les effets simples :**

L'examen de la figure IV.10, donnée en annexe 5, montre des effets simples similaires de la température et de l'hydromodule sur le rendement d'extraction; celui-ci varie proportionnellement à ces paramètres opératoires. Par contre, l'effet simple de la dimension des particules est différent . En effet, le rendement d'extraction augmente pour de faibles dimensions .

*** Les effets d'interaction :**

La figure IV.11, donnée en annexe 5, donne la représentation graphique de ces effets, montre qu'il n y a pas d'interactions entre les paramètres. Cependant, l'interaction entre la température et l'hydromodule est relativement plus importante

***Coefficients de détermination du modèle R² :**

La valeur du coefficient de détermination R² est égal à 80,24 %.

***Détermination des coefficients du modèle :**

Les coefficients du modèle en variables réduites sont donnés dans le tableau IV.16 .

Tableau IV.16 :Coefficients du modèle empirique correspondant au rendement d'extraction (plan rotastable 1^{er} cas) .

Paramètres	Coefficients codés
Constante	+16,1465
Température : A	+0,2125
Hydromodule : B	+1,1240
Dimension de particule :C	-6,069
A ²	-1,9370
AB	-0,0737
AC	-0,6037
B ²	-1,9652
BC	-0,5137
C ²	+3,7111

L'ajustement du modèle peut être vérifié à partir du tableau suivant ou à partir de la représentation graphique (figure IV .12 donnée en annexe 5), l'erreur relative commise sur le rendement d'extraction est de 9 % :

Tableau IV.17 : Valeurs expérimentales et calculées du rendement d'extraction (plan rotatable 1^{er} cas).

	ESSAIS	TAUX D'EXTRACTION	
		Valeur expérimentale	Valeur calculée
PLAN FACTORIEL COMPLET	IV.1	14,30	19,50
	IV.2	17,38	21,28
	IV.3	19,37	22,92
	IV.4	18,71	24,41
	IV.5	10,76	09,59
	IV.6	7,98	08,96
	IV.7	10,33	10,96
	IV.8	10,70	10,03
REPETITION AU CENTRE	IV.9	16,17	16,15
	IV.10	15,90	16,15
	IV.11	15,66	16,15
	IV.12	16,15	16,15
	IV.13	16,10	16,15
	IV.14	15,80	16,15
POINTS AXIAUX	IV.15	45,57	36,85
	IV.16	14,12	16,44
	IV.17	11,81	08,70
	IV.18	15,77	12,48
	IV.19	13,01	10,31
	IV.20	14,73	11,02

Les surfaces de réponses :

Les surfaces de réponse sont des représentations graphiques en trois dimensions de la réponse du système étudié en fonction de deux paramètres opératoires, le troisième étant pris à son niveau central (zéro). Ce type de représentation permet de rechercher des régions expérimentales pour lesquelles la réponse est optimal. La figure IV.13 donnée en annexe 5 représentant les variations du rendement d'extraction en fonction couple température et de l'hydromodule .

* Les courbes d'iso-réponses :

La projection des surfaces de réponse sur un plan permet de tracer des courbes en fonction de chaque couple de paramètres pour lesquels une même réponse est obtenue. Ce sont les contours ou courbes d'iso-réponse. Ces courbes sont précieuses pour visualiser le comportement du phénomène étudié (mise en évidence de l'optimum par exemple) en particulier pour une étude de compromis s'il y a plusieurs réponses à considérer simultanément[34] .

La figure IV .14, donnée en annexe 5 ,montre à titre d'exemple, que le taux d'extraction est identique en manipulant à (35°C, 88ml/g) ou à (35°C,98ml/g) .

2^{ème} cas :

Une nouvelle analyse de la variance permet de vérifier que les paramètres pris en considération sont réellement significatifs. Ces résultats sont donnés dans le tableau IV.8 .

Tableau IV.18 : Analyse de la variance du rendement d'extraction(plan rotastable 2^{ème} cas).

Paramètres	VAL - P (%)
Dimension : C	00,01
CC	00,28

Les effets des paramètres peuvent être vérifiés graphiquement à l'aide du diagramme de PARETO - CHART, donnant la représentation des effets standardisés (figure IV .15 donnée en annexe5) .

* Les effets simples :

L'examen de la figure IV.16, donnée en annexe 5, montre l'effet simple de la dimension des particules sur le taux d'extraction; celui-ci augmente lorsque la dimension des particules diminue. En effet, le rendement passe de 23,37 % à 11,24 % lorsque la dimension des particules passe du niveau bas au niveau haut .

* Coefficients de détermination du nouveau modèle R² :

La valeur du coefficient de détermination R² est égal à 68,90 %. Ce dernier étant faible, le modèle ne peut pas être pris en considération.

* Détermination des coefficients du nouveau modèle :

Les coefficients du nouveau modèle sont donnés dans le tableau IV.19 .

Tableau IV.19 :Coefficients du nouveau modèle empirique correspondant au rendement d'extraction (plan rotastable 2^{ème} cas).

Paramètres	Coefficients codés
Constante	13,24
Dimension de particule :C	-6,0689
C ²	4,0636

L'ajustement du modèle peut être vérifié à partir du tableau suivant ou à partir de la représentation graphique(figure IV.17 donnée en annexe 5) l'erreur relative commise sur le rendement d'extraction est inférieure à 13 % .

Tableau IV.20 : Valeurs expérimentales et calculées du rendement d'extraction (plan rotastable 2^{ème} cas).

	ESSAIS	RENDEMENT D'EXTRACTION	
		Valeur expérimentale	Valeur calculée
PLAN FACTORIEL COMPLET	IV.1	14,30	23,37
	IV.2	17,38	23,37
	IV.3	19,37	23,37
	IV.4	18,71	23,37
	IV.5	10,76	11,24
	IV.6	7,98	11,24
	IV.7	10,33	11,24
	IV.8	10,70	11,24
REPETITION AU CENTRE	IV.9	16,17	13,24
	IV.10	15,90	13,24

	IV.11	15,66	13,24
	IV.12	16,15	13,24
	IV.13	16,10	13,24
	IV.14	15,80	13,24
POINTS AXIAUX	IV.15	45,57	34,94
	IV.16	14,12	14,53
	IV.17	11,81	23,37
	IV.18	15,77	13,24
	IV.19	13,01	13,24
	IV.20	14,73	13,24

Remarque : l'essai IV.15 a été réalisé le même jour, avec le même appareil que l'essai IV. 18 et IV. 19.

IV. 3.1.2) DETERMINATION DE L'OPTIMUM :

Pour calculer l'optimum de la fonction correspondant au plan rotatable, sans négliger aucun terme, nous avons résolu le système compris de trois équations, en annulant respectivement les dérivées partielles du polynôme obtenu pour ce plan; par rapport à A, B et C :

$$\frac{\partial Y}{\partial A} = 3,8738 A + 0,0737 B + 0,6037 C - 0,2125 = 0$$

$$\frac{\partial Y}{\partial B} = 0,0737 A + 3,930 B + 0,5137 C - 1,1239 = 0 \quad \text{II}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial C} = -0,6037 A - 0,5137 B + 7,4222 C - 6,0689 = 0$$

La résolution de ce système d'équations nous fournit un point correspondant au point de l'espace de variable réduite, situé dans le domaine d'étude, en l'occurrence :

$$A = - 0,0709$$

$$B = - 0,0247$$

$$C = + 0,8102$$

Ce point est un minimum relatif et correspond en variables réelles à :

$$T = 43,94 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$H = 89,75 \text{ ml/g}$$

$$d = 1,17 \text{ mm}$$

Le rendement est de 14,51 %, expérimentalement le rendement correspondant à ce point (T=44°C, H=90ml/g, d=1,17mm) est de 13,15 % .

Il faut souligner aussi que dans le cas où certains effets ont été négligés, le nouveau système est réduit à une seule équation :

$$\frac{\partial Y}{\partial C} = - 6,0689 + 3,7111 * 2 * C = 0 \quad \text{IV}$$

La résolution de cette équation nous donne un point de l'espace dont la variable réduite C est : C = + 0,7467

Ce point correspondant en variable réelle à un diamètre : d = 1,11 mm

Le rendement est de 10,97 %.

L'optimum à prendre en considération donc, ne se basant que sur le tableau IV.14, est celui correspondant à l'essai IV.15.

VI.3.2) LE PLAN COMPOSITE ROTASTABLE ET ORTHOGONAL :

Ce plan diffère du plan orthogonal par le nombre de points au centre; ce plan comporte 9 points au centre et par conséquent il nécessite 23 essais. Ce qui nous a conduit à réaliser encore trois essais supplémentaires au point central. Les conditions opératoires des 23 essais programmés par le plan d'expériences sont données dans le tableau IV.21 .

Tableau IV.21 : Conditions opératoires du plan composite rotastable et orthogonal.

	ESSAIS	VARIABLE REELLES			VARIABLE CODEES		
		Température (°C)	L'hydromodule (ml/g)	Dimension des particules	A	B	C
PLAN FACTORIEL COMPLET	IV.1	30	80	0,40	-1	-1	-1
	IV.2	60	80	0,40	+1	-1	-1
	IV.3	30	100	0,40	-1	+1	-1
	IV.4	60	100	0,40	+1	+1	-1
	IV.5	30	80	1,25	-1	-1	+1
	IV.6	60	80	1,25	+1	-1	+1
	IV.7	30	100	1,25	-1	+1	+1
	IV.8	60	100	1,25	+1	+1	+1
REPETITION AU CENTRE	IV.9	45	90	0,82	0	0	0
	IV.10	45	90	0,82	0	0	0
	IV.11	45	90	0,82	0	0	0
	IV.12	45	90	0,82	0	0	0
	IV.13	45	90	0,82	0	0	0
	IV.14	45	90	0,82	0	0	0
PONTES AXIAUX	IV.15	45	90	0,11	0	0	- α
	IV.16	45	90	1,54	0	0	+ α
	IV.17	45	73,18	0,82	0	- α	0
	IV.18	45	106,82	0,82	0	+ α	0
	IV.19	19,80	90	0,82	- α	0	0
	IV.20	70,20	90	0,82	+ α	0	0
Rajout de points centraux	IV.21	45	90	0,82	0	0	0
	IV.22	45	90	0,82	0	0	0
	IV.23	45	90	0,82	0	0	0

Les résultats obtenus pour les différents essais du plan composite rotastable et orthogonal sont regroupés dans le tableau IV .22 .

Tableau IV.22 : Résultats par plan d'expériences (plan rotastable et orthogonal 1^{er} cas)

	ESSAIS	Y (%)
PLAN FACTORIEL COMPLET	IV.1	14,30
	IV.2	17,38
	IV.3	19,37
	IV.4	18,71
	IV.5	10,76

	IV.6	7,98
	IV.7	10,33
	IV.8	10,70
REPETITION AU CENTRE	IV.9	16,17
	IV.10	15,90
	IV.11	15,66
	IV.12	16,15
	IV.13	16,10
	IV.14	15,80
	POINTS AXIAUX	IV.15
IV.16		14,12
IV.17		11,81
IV.18		15,77
IV.19		13,01
IV.20		14,73
Rajout de points centraux	IV.21	16,14
	22	15,98
	IV.23	16,01

VI.3.2.1) RESULTATS DE L'ANALYSE PAR LE LOGICIEL STATGRAPHIC :

1^{er} cas :

Les résultats de l'analyse de la variance du rendement d'extraction Y sont donnés dans le tableau IV.23. Cette analyse montre que l'effet simple et quadratique des dimensions des particules est toujours significatif comme le cas du modèle rotastable. Par comparaison, ces effets sont plus importants dans le cas du modèle plan rotastable et orthogonal que dans le cas du rotastable.

Tableau IV.23 : Analyse de la variance du rendement d'extraction (plan rotastable et orthogonal^{er} cas).

Paramètres	VAL - P (%)
Température : A	84,94
Hydromodule : B	32,44
Dimension : C	00,01
A ²	08,09
AB	95,98
AC	68,06
B ²	07,70
BC	72,58
C ²	00,29

Les effets des paramètres peuvent être vérifiés graphiquement à l'aide du diagramme de PARETO - CHART, donnant la représentation des effets standardisés (figure IV.18 donnée en annexe 5) .

*Les effets simples :

L'examen de la figure IV.19, donnée en annexe 5 , montre des effets simples similaires de la température et de l'hydromodule sur le rendement d'extraction; celui-ci varie proportionnellement à ces paramètres opératoires. Par contre, l'effet simple de la dimension des

particules est différent. En effet, le rendement d'extraction augmente pour de faibles dimensions .

***Les effets d'interaction :**

La figure IV .20, donnée en annexe 5, donnant la représentation graphique de ces effets, montre qu'il n'y a d'interactions entre les paramètres. Cependant l'interaction entre la température et la dimension des particules est relativement plus importante .

***Coefficients de détermination du modèle R^2 :**

La valeur du coefficient de détermination R^2 égal à 80,24 % .

***Détermination des coefficients du modèle :**

Les coefficients du modèle sont donnés dans le tableau IV.24

Tableau IV.24: Coefficients du modèle empirique correspondant au rendement d'extraction (plan rotastable et orthogonal 1^{er} cas) ..

Paramètres	Coefficients codés
Constante	16,1121
Température : A	0,2125
Hydromodule : B	1,1240
Dimension de particule : C	-6,0689
A ²	-1,9252
AB	-0,0737
AC	-0,6037
B ²	-1,9535
BC	-0,5127
C ²	3,7228

L'ajustement du modèle peut être vérifié à partir du tableau IV.25 ou à partir de la représentation graphique (figure IV .21 donnée en annexe 5) l'erreur relative commise sur le rendement d'extraction est de 9 % .

Tableau IV.25 : Valeurs expérimentales et calculées du taux d'extraction (plan rotastable et orthogonal 1^{er} cas) .

	ESSAIS	RENDEMENT D'EXTRACTION	
		Valeur expérimentale	Valeur calculée
PLAN FACTORIEL COMPLET	IV.1	14,30	19,50
	IV.2	17,38	21,28
	IV.3	19,37	22,92
	IV.4	18,71	24,40
	IV.5	10,76	09,59
	IV.6	7,98	08,96
	IV.7	10,33	10,96
	IV.8	10,70	10,03
REPETITION CENTRE	AU IV.9	16,17	16,11
	IV.10	15,90	16,11
	IV.11	15,66	16,11
	IV.12	16,15	16,11

	IV.13	16,10	16,11
	IV.14	15,80	16,11
POINTS AXIAUX	IV.15	45,57	36,85
	IV.16	14,12	16,43
	IV.17	11,81	8,696
	IV.18	15,77	12,48
	IV.19	13,01	10,31
	20	14,73	11,02
	Rajout de points centaux	IV.21	16,14
IV.22		15,98	16,11
IV.23		16,01	16,11

*** Les surfaces de réponses :**

La figure IV .22, donnée en annexe 5 , représentant les variations du rendement d'extraction en fonction couple couple(T-H).

*** Les courbes d'iso-réponses :**

La figure IV .23, donnée en annexe 5, représente la courbe d'iso-réponse du rendement d'extraction en fonction du couple(T-H).

2^{ème} cas :

Les résultats de l'analyse de la variance du rendement d'extraction Y sont donnés dans le tableau IV .26 .

Tableau IV.26 :Analyse de la variance du rendement d'extraction(plan rotastable et orthogonal 2^{ème} cas).

Paramètres	VAL – P (%)
Dimension : C	00,00
CC	00,20

Les effets des paramètres peuvent être vérifiés graphiquement à l'aide du diagramme de PARETO – CHART, donnant la représentation des effets standardisés (figure IV .24 donnée en annexe 5) .

***Les effets simples :**

L'examen de la figure IV .25, donnée en annexe 5, montre l'effet simple de la dimension des particules sur le rendement d'extraction; celui-ci augmente lorsque la dimension des particules diminue. En effet, le rendement passe de 23,61 % à 11,47 % lorsque la dimension des particules passe du niveau bas au niveau haut .

*** Coefficients de détermination du nouveau modèle R² :**

La valeur du coefficient de détermination R² est égal à 67,15 %. Ce dernier étant faible; ce modèle n'est pas pris en considération.

*** Détermination des coefficients du nouveau modèle :**

Les coefficients du nouveau modèle sont donnés dans le tableau IV .27 .

Tableau IV.27 :Coefficients du nouveau modèle empirique correspondant au rendement d'extraction (plan rotastable et orthogonal 2^{ème} cas) .

Paramètres	Coefficients codés
Constante	+13,7932

Dimension de particule :C	-6,0689
C ²	+3,7494

L'ajustement du modèle peut être vérifié à partir du tableau IV.28 ou à partir de la représentation graphique (figure IV.26 donnée en annexe 5) l'erreur relative commise sur le rendement d'extraction est moins de 13 %.

Tableau IV.28 : Valeurs expérimentales et calculées du rendement d'extraction(plan rotatable et orthogonal 2^{ème} cas).

	ESSAIS	RENDEMENT D'EXTRACTION	
		Valeur expérimentale	Valeur calculée
PLAN FACTORIEL COMPLET	IV.1	14,30	23,61
	IV.2	17,38	23,61
	IV.3	19,37	23,61
	IV.4	18,71	23,61
	IV.5	10,76	11,47
	IV.6	7,98	11,47
	IV.7	10,33	11,47
	IV.8	10,70	11,47
REPETITION AU CENTRE	IV.9	16,17	13,79
	IV.10	15,90	13,79
	IV.11	15,66	13,79
	IV.12	16,15	13,79
	IV.13	16,10	13,79
	IV.14	15,80	13,79
POINTS AXIAUX	IV.15	45,57	34,60
	IV.16	14,12	14,19
	IV.17	11,81	13,79
	IV.18	15,77	13,79
	IV.19	13,01	13,79
	IV.20	14,73	13,79
Rajout de points centraux	IV.21	16,14	13,79
	IV.22	15,98	13,79
	IV.23	16,01	13,79

IV.3.2.2) DETERMINATION DE L'OPTIMUM :

Pour calculer l'optimum de la fonction correspondant au plan rotatable et orthogonal , nous avons résolu le système III :

$$\frac{\partial Y}{\partial A} = + 0,2125 - 1,9252*2*A - 0,0737 B - 0,6037 C = 0$$

$$\frac{\partial Y}{\partial B} = + 1,1240 - 0,0737 A - 1,9535*2*B - 0,5137 C = 0$$

III

$$\frac{\partial Y}{\partial C} = - 6,0689 - 0,6037 A - 0,5137 B + 3,7228*2*C = 0$$

La résolution de ce système d'équations nous fournit un point correspondant au point de l'espace de variable réduite, situé dans le domaine d'étude, en l'occurrence :

$$A = -0,0771$$

$$B = +0,1832$$

$$C = +0,8215$$

Ce point est un minimum relatif qui correspond en variables réelles à :

$$T = 43,84 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$H = 91,83 \text{ ml/g}$$

$$d = 1,17 \text{ mm}$$

Le rendement est de 13,71 %, le rendement expérimental qui correspond à ce point (T=44°C,H=92ml/g,d=1,17mm) est de 13,26 % .

Il faut souligner aussi que dans le cas où certains effets ont été négligés, le nouveau système est réduit à une seule équation :

$$\frac{\partial Y}{\partial C} = -6,06892 + 3,74945*2*C = 0 \quad \text{IV}$$

La résolution de cette équation nous donne un point de l'espace dont la variable réduite C est : $C = 0,8093$

Ce point correspondant en variable réelle à un diamètre : $d = 1,16895 \text{ mm}$

Le rendement est de 11,34 %.

L'optimum à prendre en considération donc, ne se basant que sur le tableau IV.22, est celui correspondant à l'essai IV.15.

IV. 4) LE MODELE MATHEMATIQUE PROPOSE :

La récapitulation des résultats obtenus suite à cette étude est représentée dans le ~~Tableau IV.22~~ Tableau IV.29 : Récapitulation des résultats obtenus.

	Modèle factoriel	Modèle rotastable	Modèle Rotastable et orthogonal
Coefficient de corrélation	0,92	0,80	0,80
Analyse des résidus	Distribution uniforme	Distribution non uniforme	Distribution moyennement uniforme
Coefficients de détermination	0,75	0,63	0,67
ajustement des régression	Très bonne	Moyenne	Bonne

Le tableau IV.29 nous amène à faire la conclusion suivante :

Le modèle mathématique à prendre en considération est le modèle factoriel . Cependant le modèle rotastable et orthogonal nous a permis de mieux réajuster le modèle du second ordre et a permis de mettre en évidence l'effet de la température qui était masqué dans le plan factoriel.

Chapitre V

MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE

I) INTRODUCTION :

Bien que l'extraction par solvant soit simple, en réalité le mécanisme est complexe, à cause de la structure cellulaire des substances végétales. Donc, il n'est pas possible d'expliquer tout le phénomène qui prend place durant l'extraction par solvant avec une seule théorie, comme le lavage, l'élution, l'osmose, ou la diffusion. La diffusion moléculaire est un mécanisme important dans l'extraction. Pour expliquer la vitesse de diffusion durant l'extraction par solvant, des équations empiriques basées sur les données expérimentales sont souvent employées, à la place de l'équation théorique de la diffusion. Cependant, il est possible et utile d'obtenir une estimation, basée sur la seconde loi de FICK.

Nous tenterons, lors de cette étude, de proposer un modèle qui puisse représenter au mieux le procédé d'extraction par solvant de l'écorce de pin d'Alep algérien. Par ailleurs, l'effet des conditions opératoires sur l'extraction solide-liquide sera mis en évidence.

II) SOLIDE POREUX :

Les fluides sont quasi-stagnants dans les pores des solides, si bien que les mécanismes qui régissent les transferts sont diffusionnels, les principaux sont :

- ♣ La diffusion moléculaire.
- ♣ La diffusion de KNUDSEN.
- ♣ La diffusion de surface ou surfacique.

Pour pouvoir distinguer entre les trois diffusions, on définit un nombre « N_k », appelé nombre de KNUDSEN, qui permet de comparer le libre parcours moyen des molécules « λ » au diamètre des pores « d_p » :

$$N_k = \lambda / d_p \text{ avec } \lambda = 1 / \sqrt{2} * \pi * d^2 * n \quad (V.1)$$

Où n : le nombre de moles,

d : le diamètre des molécules.

Diffusion moléculaire ($N_k < 10^{-2}$) Régime de transition ($N_k > 10$) Diffusion de Knudsen

II. 1) LA DIFFUSION MOLECULAIRE ($d_p \ll \lambda$) :

La diffusion dans les solides poreux est affectée par la taille et la forme des pores. Quand la dimension dans les solides est importante (plusieurs fois le libre parcours moyen) et quand la concentration moléculaire est élevée, le nombre de chocs entre molécules est très supérieur au nombre de chocs molécule-paroi. Dans ces conditions, la diffusion est de type moléculaire et le coefficient de diffusion peut être calculé à l'aide de la relation V.3 qui utilise les corrélations en phase liquide, dont la plus répandue est celle de WILK et CHANG [35] :

$$D_{AB} = [7,4 * 10^{-2} * (\Psi M_B)^{0,5} * T] / \eta_B * V_A \quad (V.2)$$

où D_{AB} est le coefficient de diffusion du soluté A dans le solvant B en cm^2/s .

M_B est la masse molaire du solvant ,

T , la température absolue (°K),

η_B , la viscosité du solvant en cP,

V_A , le volume molaire du soluté A à son point d'ébullition normal dont le calcul peut se faire à l'aide de la règle d'additivité de LE BASS [36] ,

Ψ , facteur d'association du solvant. Il est égal à 1 pour les solvants non polaires .

A cause de leur structure complexe, on considère souvent le milieu hétérogène des solides poreux comme un milieu pseudo-homogène et nous définissons alors un coefficient de diffusion apparent « D_a » par la relation suivante :

$$D_a = \varepsilon * D_{AB} / \tau \quad (V.3)$$

Où ε est la porosité du solide ,

τ , la tortuosité des pore.

Avec $0,07 < \varepsilon / \tau < 0,15$.

II.2) LA DIFFUSION DE KNUDSEN ($d_p \gg \lambda$) :

La diffusion de KNUDSEN a lieu lorsque la probabilité de chocs entre les molécules et la paroi est supérieure à la probabilité des chocs entre molécule, le coefficient de diffusion peut être calculé par la corrélation suivante :

$$D_K = 1,94 * 10^2 [\varepsilon / S_s * \rho] * [T / M_A]^{0,5} \quad (V.4)$$

Où S_s est la surface spécifique du solide ,

ρ , la masse volumique du solide ,

M_A , la masse molaire du soluté.

Dans le cas du régime de transition, le coefficient de diffusion effectif D_{ef} est lié aux coefficients de diffusion moléculaire et de diffusion de KNUDSEN par la relation :

$$D_{ef} = 1 / [1 / D_{AB} + 1 / D_K] \quad (V.5)$$

II.3) LA DIFFUSION SURFACIQUE :

Des molécules adsorbées sur une surface solide présentent une très grande mobilité. Le transfert de matière par mouvement moléculaire sur la surface est appelée diffusion surfacique (ou de surface). La diffusion surfacique se produit dans le sens des concentrations décroissantes sur la surface [18] .

III) MECANISME D'EXTRACTION DES VEGETAUX :

Le transfert du soluté dans la phase liquide exige un certain temps pour être complet et il est essentiel de déterminer la vitesse globale du phénomène c'est à dire la vitesse de transfert (ou d'extraction), pour définir un appareil d'extraction [18] . Dans cette optique Angélidis [37] et [38] a décrit l'extraction solide- liquide dans le cas des végétaux comme étant la succession de trois étapes [31] :

1) Imbibition et dissolution du soluté, c'est une étape rapide, elle est basée sur la théorie de transfert de matière en phase liquide. Elle est aussi appelée, étape de lavage par certains auteurs. La vitesse de transfert est très dépendante de la vitesse de diffusion surfacique ou par capillarité et peut être accrue par l'agitation du milieu.

2) Diffusion de la solution (soluté + solvant) de l'intérieur des pores vers la surface extérieure de la particule solide. C'est l'étape qui contrôle la vitesse globale du phénomène. Trois cas peuvent être distingués suivant la dimension des pores.

- Diffusion convective, avec des pores assez large (de l'ordre du micromètres).
- Diffusion libre, la dimension des capillaires (macropores) n'empêche pas la diffusion moléculaire dans les pores.
- Diffusion empêchée, la dimension de la molécule et du capillaire se rapprochent, cette étape est généralement lente.

3) Transfert du soluté vers la masse restante du solvant, cette étape sera influencée par la vitesse d'écoulement du solvant dans les espaces vides restants des pores capillaires qui est lente, lors de cette étape ce sera la vitesse d'écoulement qui imposera la loi de vitesse et non la diffusion.

Le retard de la diffusion dans le solide est dû soit à :

Au blocage mécanique du soluté.

A la résistance due à la proximité des molécules diffusantes aux parois des capillaires.

Une augmentation de la viscosité du milieu due dans certain cas à la dégradation du soluté .

La corrélation suivante relie le coefficient de diffusion dans la phase liquide D_l et celui dans la phase solide D_s :

$$D_l = D_s (1 + \pi)(1 + 2,4 * r_m / R_c) (1 + p) \quad (V.6)$$

Où π est le facteur de corrélation du blocage mécanique ;

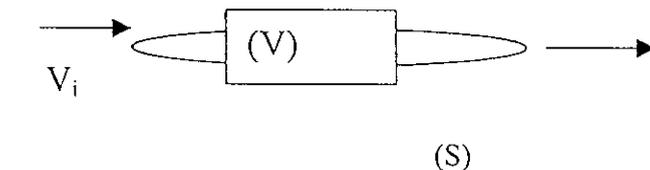
r_m , le rayon des molécules diffusantes ;

R_c , le rayon du capillaire où a lieu la diffusion ;

p , le facteur de corrélation du changement de viscosité.

IV) BILAN DE MATIÈRE :

Afin d'établir l'équation de continuité relative à un constituant i se déplaçant à une vitesse V_i , isolons un volume (V), limitée par une surface (S) invariante dans le temps [35]



n est le vecteur unitaire de la normale à la surface (S)

le bilan de matière s'écrit alors :

$$E - S \pm R = A \quad (V.7)$$

Où E : flux entrant ;

S : flux sortant ;

R : génération (+), disparition(-) ;

A : accumulation .

Or

$$E - S = - n \cdot (C_i * V_i) \cdot dS \quad (V.8)$$

et

$$A = (\partial C_i / \partial t) dV$$

en remplaçant l'intégrale de surface par une intégrale de volume (théorème de GREEN - OSTROGRADSKY), l'équation (V.8) devient :

$$-\int_S \vec{n} \cdot (\vec{C}_i * \vec{V}_i) dS = - \int_V \text{div} ((\vec{C}_i * \vec{V}_i)) dV$$

En supposant qu'il n'y ait pas de réaction chimique (R=0), l'équation (V.7) devient :

$$- \text{div} ((\vec{C}_i * \vec{V}_i)) = (\partial C_i / \partial t) \quad (V.11)$$

le produit n'est autre que le flux de transfert qui s'écrit :

$$\vec{N}_i = (\vec{C}_i * \vec{V}_i) - D_i \text{grad } C_i \quad (V.12)$$

→

\vec{V}_i est la vitesse moyenne du constituant i.

Par combinaison on trouve :

$$- \text{div} (\vec{C}_i * \vec{V}_i - D_i \text{grad } C_i) + \partial C_i / \partial t = 0. \quad (V.13)$$

Le tableau V.1 présente plusieurs cas particuliers, correspondant à des conditions opératoires différentes.

Tableau V.1 : Equations de continuité pour différents cas particuliers.

Cas particuliers	Equation de continuité
D_i Constant	$\partial C_i / \partial t = \text{div} (C_i * \vec{V}_i) - D_i \nabla C_i$
D_i, \vec{V} Constants	$\partial C_i / \partial t = -\vec{V} \text{grad } C_i - D_i \nabla C_i$
Terme de transport (convection) négligeable	$\partial C_i / \partial t = \text{div} (D_i \nabla C_i)$
Terme de transport négligeable et D_i constant	$\partial C_i / \partial t = D_i \nabla C_i$
Régime permanent	$\text{div} (\vec{N}_i) = 0$

V) MODELISATION :

A partir des résultats de la cinétique, nous pouvons envisager d'établir un modèle nous permettant de mettre en évidence l'influence de la vitesse de diffusion sur la vitesse globale du processus de transfert de matière :

V.1) HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES :

Les hypothèses que nous posons pour aboutir à la solution analytique sont :

- 1- Les dimensions du solide sont uniformes et le restent durant l'extraction.
- 2- La masse volumique du solide reste constante durant toute l'opération d'extraction.
- 3- Le solide est poreux et inerte et de structure uniforme.
- 4- La température est constante .
- 5- Le terme de transport est négligeable.
- 6- L'extrait sera considéré comme un soluté unique ayant des propriétés diffusionnelles moyennes.
- 7- Le solvant est une phase parfaitement agitée d'où une résistance au transfert côté liquide négligeable donc un nombre de Biot très élevé [18] .Sachant que $B_i > 200$, l'erreur sur le coefficient de diffusion apparent D_s dans le solide est inférieur à 1 % [35]

$$B_i = km_d / D_s$$

k est le coefficient de transfert de matière dans la phase liquide et m , la constante de partage entre la concentration du soluté dans la phase liquide et dans la phase solide.

8 - La répartition initiale du soluté est supposée homogène dans le solide

9 – L'opération d'extraction se déroulant en mode batch avec un volume de solvant infini donc α infini tel que :

$$\alpha = m V_L / V_S$$

Où V_L est le volume de l'extrait (phase liquide) ;

V_S le volume du raffinat (phase solide).

10 – A l'interface l'équilibre a lieu

sont les concentrations respectives du soluté dans les phases liquides et solides.

11 – Le rapport de la grandeur caractéristique par la longueur de la particule permet de supposer un transfert unidirectionnel .

V.2) CONDITIONS AUX LIMITES ET INITIALES :

♦ A l'état initial :

$$t = 0 \quad -R < x < +R \quad C_S(x,0) = C_S = C_0$$

♦ Au centre de la particule, la concentration en soluté est maximale de fait de la symétrie :

$$x = 0 \quad \forall t \quad \partial C_S / \partial x (t, 0) = 0$$

♦ A la surface, il y a équilibre des concentrations :

$$x = \pm R \quad \forall t \quad -D_S \partial C_S / \partial x = k_l [C_S(R,t) / \alpha - C_l(t)]$$

$$-D_S \partial C_S / \partial x = (k_l / \alpha) [C_S(R,t) - \alpha C_l(t)]$$

$$-D_S \partial C_S / \partial x = (k_l / \alpha) [C_S(R,t) - C_p(t)]$$

$C_p(t)$ est la fraction massique du soluté dans la phase solide qui serait en équilibre avec la fraction massique du soluté dans la phase liquide :

$$C_p(t) = m C_l(t)$$

L'équation de bilan de matière global permet de relier la fraction massique du soluté dans la phase solide et celle dans la phase liquide à chaque instant grâce à l'expression suivante :

$$V_S [\bar{C}_S(0) - \bar{C}_S(t)] = V_L [C_S(t) - C_L(0)]$$

$$\bar{C}_S(0) - \bar{C}_S(t) = V_{L,m} / V_S [C_S(t) - C_p(0)]$$

$$\bar{C}_S(0) - \bar{C}_S(t) = \alpha [C_S(t) - C_p(0)]$$

Avec \bar{C}_S , la fraction massique moyenne du soluté dans la phase solide.

V. 3) SOLUTIONS DE L'EQUATION DE CONTINUITÉ :

L'équation de continuité peut s'écrire en régime unidirectionnel :

$$\partial C_s / \partial t = [1/x^{v-1}] [\partial (x^{v-1} D_s \partial C_s / \partial x) / \partial x] \quad (V.9)$$

Avec D_s coefficient de diffusion coté solide .

v , facteur de forme géométrique, égal à 1, 2 et 3 respectivement pour le plan ,le cylindre et la sphère.

x ; la direction selon l'épaisseur pour le plan et le rayon pour le cylindre et la sphère. La valeur de x variera entre 0 et R qui est la demi épaisseur de la plaque plane ou le rayon des particules sphériques ou cylindriques.

Définissons les grandeurs adimensionnelles pour la résolution de l'équation différentielle :

$$Y(\varphi, \tau) = [\bar{C}_S(0) - C_S(\varphi, \tau)] / [\bar{C}_S(0) - C_p(0)]$$

Avec $\varphi = r/R$ et $\tau = D_s t / R^2$

L'équation différentielle s'écrit alors :

$$\partial Y(\varphi, \tau) / \partial \tau = \partial^2 Y(\varphi, \tau) / \partial \varphi^2 - [(v-1) \partial Y(\varphi, \tau) / \partial \varphi]$$

Avec de nouvelles conditions initiales et limites :

$$\triangleright t = 0 \quad Y(\varphi, 0) = 0$$

$$\triangleright \varphi = \pm 1 \quad \partial Y(\varphi, \tau) / \partial \varphi = B_i [1 - Y(1, \tau) - \bar{Y}(\varphi) / \alpha].$$

Avec $B_i = kRm / D_s$.

$$\bar{Y} = \int_0^1 Y(\varphi, \tau) d\varphi .$$

Les fonctions $F_v(x)$ et $\varphi(x)$ sont définies par les équations suivantes :

$$F_v(x) = \begin{cases} \cos(x) & v = 1 \\ I_0(x) & v = 2 \\ \sin(x) / x & v = 3 \end{cases}$$

$$\varphi_v(x) = \begin{cases} \sin(x) & v = 1 \\ I_1(x) & v = 2 \\ \sin(x) - x \cos(x) / x^2 & v = 3 \end{cases}$$

$I_0(x)$ et $I_1(x)$ sont respectivement les fonctions de BESSEL d'ordre 0 et 1.
La solution de l'équation est :

$$Y(\varphi, \tau) = \left[\alpha / \alpha + 1 - \sum_{n=1}^{\infty} b_{n,v} v F_v(u_n, \varphi) \exp(-u_n^2 \tau) \right].$$

Avec $b_{n,v} = 2 [u_n^2 / B_i - v / \alpha] / F_v(u_n) [(u_n^2 / B_i - v / \alpha)^2 + u_n^2 (1 + (2-v) / B_i) + v^2 / \alpha]$.
Et

$$\bar{Y}(\tau) = \left[\alpha / \alpha + 1 - \sum_{n=1}^{\infty} b_{n,v} v F_v(u_n, \varphi) \exp(-u_n^2 \tau) \right].$$

u_n sont les solutions positives de l'équation :

$$F_v(u_n) / \varphi_v(u_n) = u_n / B_i - v / \alpha u_n.$$

D'où l'expression de \bar{Y} lorsqu'on remplace chaque terme par son expression est la suivante

$$\bar{Y}(\tau) = \left[\alpha / \alpha + 1 - \sum_{n=1}^{\infty} 2v \exp(-u_n^2 \tau) / u_n^2 [(u_n / B_i - (v / \alpha u_n))^2 + (1 + (2-v) / B_i) + v^2 / \alpha] \right]$$

Si $\tau \rightarrow \infty \Rightarrow \bar{Y}(\tau) \rightarrow \alpha / \alpha + 1 \Rightarrow \bar{Y}_{\infty} = \alpha / \alpha + 1$

La dernière expression peut présenter deux cas limites :

$$* u_n / B_i \gg v / u_n \Rightarrow B_i \rightarrow 0$$

$$* u_n / B_i \ll v / u_n \Rightarrow B_i \rightarrow \infty$$

Pour le premier cas on obtient :

$$\bar{Y}(\tau) / \bar{Y}_{\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} 2v(\alpha+1) \exp(-u_n^2 \tau) / \alpha u_n^2 [u_n^2 + B_i^2 + (2-v) B_i]$$

qui est l'équation proposée par CRANCK [39] lorsque $\alpha \rightarrow \infty$

Pour le deuxième cas on obtient :

$$\bar{Y}(\tau) / \bar{Y}_{\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} 2v \alpha (\alpha+1) \exp(-u_n^2 \tau) / v^2 (\alpha+1) + \alpha^2 u_n^2]$$

qui est la solution CRANCK pour les systèmes parfaitement agités.

Nous remarquons que les deux solutions se confondent si $\alpha \rightarrow \infty$ et $B_i \rightarrow \infty$ et nous obtenons :

$$\bar{Y}(\tau) / \bar{Y}_{\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} 2v \exp(-q_n^2 \tau) / q_n^2]$$

Pour nos essais qui ont été réalisés en batch, les conditions aux limites et initiales, et les hypothèses simplificatrices nous conduisent à un nombre de Biot infini et un rapport α infini

($B_i \rightarrow \infty$ et $\alpha \rightarrow \infty$). Les essais ont été réalisés avec du solvant pur alors $C_1(0) = 0$,

$$Y(\tau) / Y_\infty = C_1(t) / C_{1\infty} = m_t / m_\infty = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} 2\nu \exp(-q_n^2 \tau) / q_n^2$$

$$\Rightarrow 1 - m_t / m_\infty = \sum_{n=1}^{\infty} (2\nu / q_n^2) \exp(-q_n^2 \tau)$$

La solution peut être présentée comme suit :

$$x = y = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-q_n^2 \tau) \quad (V.10)$$

Avec $x = y = 1 - m_t / m_\infty$.

Les équations donnant B_n et q_n sont regroupées dans le tableau V.2 [39] et [40].

Tableau V.2 : Les coefficients de la solution de la 2^{ème} loi de FICK pour l'extraction en batch où α est constant et B_n infini

Forme du solide	α	q_n	B_n
Plaque infinie	*Fini	* $-\tan(q_n) / \alpha$	* $2\alpha(\alpha+1) / (\alpha+1) + (\alpha q_n)^2$
	*Infini	* $(2n-1)\pi/2$	* $2 / q_n^2$
Cylindre infini	*Fini	* $-2 J_1(q_n) / \alpha J_0(q_n)$	* $4\alpha(\alpha+1) / 4(\alpha+1) + (\alpha q_n)^2$
	*Infini	* $J_0(q_n) = 0$	* $4 / q_n^2$
Sphère	*Fini	* $(3 + \alpha q_n^2) \tan(q_n) / 3$	* $6\alpha(\alpha+1) / 9(\alpha+1) + (\alpha q_n)^2$
	*Infini	* $q_n = n\pi$	* $6 / q_n^2$

L'équation (V.17) s'écrit différemment pour les temps courts et longs, deux cas peuvent se présenter :

a) Temps courts :

Lorsque τ est petit, il est plus convenable d'utiliser l'équation (V.11) que l'équation (V.10)

$$1 - x = 1 - y = (1 + \alpha) (F\sqrt{\tau} / \alpha - G\tau / \alpha + H\tau^{3/2} / \alpha^3) \quad (V.11)$$

les paramètres F, G et H de l'équation V.11 sont regroupés dans le tableau V.3

Tableau V . 3 :Les paramètres de l'équation (V.11) pour α fini et un temps très faible.

Coefficient	Forme de la particule		
	Plaque infinie	Cylindre infini	Sphère
F	$2/\sqrt{\pi}$	$4/\sqrt{\pi}$	$6/\sqrt{\pi}$
G	1	$4 + \alpha$	$3(3 + \alpha)$
H	$4/3\sqrt{\pi}$	$(32 + 16\alpha - \alpha^2)/3\sqrt{\pi}$	$12(3 + 2\alpha)/\sqrt{\pi}$

Pour α infini et un temps moyennement faible :

$$1-x = 1-y = J\sqrt{\tau} - K\tau - L\tau^{3/2} \quad (V.12)$$

les paramètres J , K et L de l'équation V.12 sont regroupés dans le tableau V.4.

Tableau V . 4 : Les paramètres de l'équation (V.19)

Coefficient	Forme de la particule		
	Plaque infinie	Cylindre infini	Sphère
J	$2/\sqrt{\pi}$	$4/\sqrt{\pi}$	$6/\sqrt{\pi}$
K	0	1	3
L	0	$1/3\sqrt{\pi}$	0

b) Temps longs :

L'équation (V.10) se résume à son premier terme pour les temps suffisamment longs, soit :

$$x = y = B_1 \exp(q_1^2 \tau) \quad (V.13)$$

Donc comme on le voit l'équation V.10 s'exprime différemment pour les temps longs et les temps courts. Les valeurs de τ et de x ou y pour lesquelles ces équations peuvent être utilisées avec une erreur de 1% sont regroupés dans le tableau V.5 [40] .

Tableau V . 5 :Domaine de validité des solutions des équations différentielles pour l'extraction en discontinu avec α infini (erreur < 1%).

Géométrie	Temps longs		Temps courts	
	x ou y	τ	x ou y	τ
Plaque infinie	< 0,606	> 0,122	> 0,398	< 0,288
Cylindre infini	< 0,361	> 0,119	> 0,306	< 0,141
Sphère	< 0,209	> 0,109	> 0,098	< 0,185
Cylindre(l :l longueur :diamètre)	< 0,152	> 0,162	/	/
Cube	< 0,144	> 0,178	/	/

V. 4) CARACTERISATION DES PARTICULES BROYEE DE L'ECORCE DU PIN D'ALEP :

Après le broyage, nos particules ont une dimension caractéristique; la moyenne des mailles des tamis mais, pour la forme, il fallait songer à une autre méthode qui permettrait d'avoir le maximum d'informations; sur nos particules quant à leurs dimensions. Le tableau V.6 regroupe les dimensions moyennes d'un échantillon de 100 particules d'écorce mesurées au moyen d'une lampe binoculaire à chambre claire et d'un pied à coulisse par mesure de précision. La distribution granulométrique est donnée en Annexe 4.

Tableau V.6 : Dimension moyennes des particules

Lot (n°)	Moyenne des mailles	Longueur	Largeur	Epaisseur	e/l	e/L	e/2
	« d » 10 ³ (m)	« L » 10 ³ (m)	« l » 10 ³ (m)	« e » 10 ³ (m)			
1	0,4	2,04	1,43	0,44	0,30	0,21	0,22
2	0,825	2,27	1,36	0,8	0,59	0,35	0,40
3	1,25	4,56	2,26	1,20	0,53	0,26	0,6
4	1,54	5,75	2,71	1,45	0,35	0,25	0,725

Or le tableau V.6 montre que le rapport épaisseur /longueur ou largeur devient de plus en plus significatif surtout pour le lot N°=2 et 3 et ne comporte pas de retenir l'hypothèse d'une diffusion unidirectionnel.

V. 5) CHOIX DE LA DIMENSION CARACTERISTIQUE :

Pour faire le choix de la dimension caractéristique; nous allons assimilés nos particules à des plaques, cylindres ou sphère ayant le même volume que nos particules dont les rayons seront pris en considération comme étant la dimension caractéristique. Les résultats sont regroupés dans le tableau V.7.

Tableau V.7 : Grandeurs caractéristiques des particules

Lot (n°)	Moyenne des mailles	Longueur	Largeur	Epaisseur	½ épaisseur de la plaque infinie	Rayon du cylindre infinie	Rayon de la sphère
	« d » 10 ³ (m)	« L » 10 ³ (m)	« l » 10 ³ (m)	« e » 10 ³ (m)	« R _p » 10 ³ (m)	« R _c » 10 ³ (m)	« R _s » 10 ³ (m)
0	0,11	/	/	0,11	0,055	0,055	0,055
1	0,4	2,04	1,43	0,44	0,22	0,48	0,67
2	0,825	2,27	1,36	0,80	0,40	0,59	0,84
3	1,25	4,56	2,26	1,2	0,60	0,93	1,43
4	1,54	5,75	2,71	1,45	0,725	1,12	1,75

Pour le lot N°=0, il représente la fraction inférieure récupérée entre les tamis d'ouvertures de mailles 0,125-0,16 10^3 m, il a été considéré comme constitué de particules sphériques de 0.11 10^3 m de diamètre.

V. 6) CHOIX DE LA FORME :

Le problème de non uniformité de la dimension des particules étant résolu, reste alors celui de la forme irrégulière. Pour y remédier à cela, l'observation visuelle est exigée quant au choix de la géométrie, mais le choix peut aussi être basé sur le test de diffusion en traçant $\log(x)$ ou $\log(y)$ en fonction du temps on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine ($t=0$) doit être la plus proche que possible de B_1 pour la géométrie la plus appropriée [43],[44],[45], [46].

V. 7) DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION :

La détermination des paramètres des modèles se fait grâce à l'utilisation du logiciel STATISTICA qui permet d'avoir la régression linéaire et non linéaire pour les temps longs et les temps courts. Les critères de base pour le choix du modèle sont l'analyse des résidus et la valeur du coefficient de corrélation .

Temps longs :

L'équation (V.20) peut s'écrire comme suit :

$$\ln(1 - m_t / m_\infty) = a t + b \quad (V.21)$$

Où $a = D_s q_l^2 / R^2$

$b = \ln(B_1)$

Les données expérimentales sont introduites dans l'équation (V.21) . Le coefficient b est imposé à la formule selon que l'on a affaire à une sphère, un cylindre ou une plaque. Les résultats des modèles ajustés sont donnés dans les figures présentées en annexe (figures V.1 à V.99 annexe 6). Le tableau V .8 donne le coefficient de corrélation .

Tableau V.8 : Les résultats des modèles ajustés.

Série	Essais	Forme géométrique	Conditions opératoires			Coefficient de corrélation
			A	B	C	
1	IV.15	Plaque	0	0	-1,68	0,7977
		Cylindre				0,7949
		Sphère				0,7920
2	IV.3	Plaque	-1	+1	-1	0,8476
		Cylindre				0,8557
		Sphère				0,8607
	IV.4	Plaque	+1	+1	-1	0,9014
		Cylindre				0,9255
		Sphère				0,9370
	IV.2	Plaque	+1	-1	-1	0,7903
		Cylindre				0,8206
		Sphère				0,8423
	IV.19	Plaque	-1,68	0	0	0,8323

3	IV.18	Cylindre	0	+1,68	0	0,8636						
		Sphère				0,8809						
	Plaque	0,8388										
	Cylindre	0,8586										
	Sphère	0,8615										
	IV.11	Plaque				0	0	0	0,7421			
4	IV.8	Plaque	+1	+1	+1	0,6225						
		Cylindre				0,6927						
		Sphère				0,6814						
	IV.6	Plaque				-1	-1	+1	0,6564			
		Cylindre							0,7890			
		Sphère							0,7436			
	IV.7	Plaque							-1	+1	+1	0,8569
		Cylindre										0,9000
		Sphère										0,8831
5	IV.16	Plaque	0	0	+1,68							0,8919
		Cylindre										0,8672
		Sphère										/

L'essai IV.20 n'a pas été pris en considération vu que l'équilibre n'a pas été atteint à cause des produits indésirables qu'a causé l'élévation de la température .

On peut maintenant déterminer le coefficient de diffusion :

$$D_s = aR^2 / q_1^2$$

Le choix de la forme étant fait, les valeurs de q_1^2 et R correspondantes sont regroupés dans le tableau V.9, ainsi que les valeurs des coefficients de diffusion relatifs à chaque essais .

Tableau V.9 : Coefficient de diffusion pour les temps longs.

Série	Essais	Forme géométrique	Le rayon R 10^3 (m)	q_1^2	Coefficient de diffusion D_s 10^{11} (m^2 / s)
1	IV.15	Sphère	0,055	9,8696	0,023
2	IV.3	Sphère	0,67	9,8696	2,67
	IV.4				2,17
	IV.2				3,17
3	IV.19	Sphère	0,84	9,8696	5,67
	IV.18				4,33
	IV.11				3,67
4	IV.8	Cylindre	0,93	5,7831	8,5
	IV.6				7,5
	IV.7				9,5
5	IV.16	Plaque	0,725	2,4674	14,3

On remarque que pour la même série d'essais, le coefficient de diffusion est approximativement le même.

Temps courts :

Comme le prévoyait déjà les courbes cinétiques, les points correspondants aux temps courts ne sont pas nombreux, vu que l'extraction se fait dès les premières minutes. L'équation (V.18) peut se mettre sous la forme généralisée suivante :

$$1-x = 1-y = a'\sqrt{t} + b'*t + c'*t^{3/2} \quad (V.22)$$

avec $b' = c' = 0$ pour une plaque

$c' = 0$ pour une sphère.

Les résultats obtenus en tenant compte des données du tableau V.4 et du domaine de validité des solutions sont présentés dans le tableau V.10; figures sont données en annexe (figures V.100 à V.102 annexe 6)

Tableau V.10 :Résultats du statistica pour les temps courts.

Série	Essais	Forme géométrique	Coefficient de corrélation
1	IV.15	Sphère	//
2	IV.3	Sphère	//
	IV.4		0,5582
	IV.2		/
3	IV.19	Sphère	//
	IV.18		//
	IV.11		/
4	IV.8	Cylindre	/
	IV.6		/
	IV.7		/
5	IV.16	Plaque	/

/ indique qu'il n'y a pas de données et // indique que le coefficient de corrélation est faible.

Le tableau V.10 montre qu'on ne peut calculer le D_s pour les temps courts que pour une seule série et pour un essai seulement. Comme le montre le tableau, soit qu'il n'y a pas de points ou que le nombre de points est insuffisant et là le logiciel ne répond plus, soit que la corrélation est mauvaise.

Le calcul de D_s se fait à partir des données du tableau V.11.

Tableau V.11 :Coefficients de diffusion pour les temps courts.

Série	Essais	Forme géométrique	Rayon R_s 10^3 (m)	Coefficient de diffusion D_s 10^{11} (m^2/s)
2	IV.4	Sphère	0,67	5,67

En comparant ce coefficient à celui obtenu pour les temps longs, on remarque qu'il a une valeur supérieure. Ceci, peut s'expliquer par le fait qu'aux temps courts le coefficient de corrélation est de 0,55, donc on est un peu loin de la réalité ce qui n'est pas le cas aux temps longs. Pour avoir des valeurs aux temps courts (quelques secondes), il faut enregistrer la réponse.

V . 8) EFFETS DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR LE COEFFICIENT DE DIFFUSION :

La diminution de la température a un effet légèrement positif sur le coefficient de diffusion. En effet, ceci est le cas des essais 8,7,3 et 4 pris deux à deux respectivement. L'explication qui peut être donnée ici est que l'augmentation de la température certes, diminue la viscosité du solvant ce qui facilite la pénétration du solvant dans le solide mais qu'en parallèle peut donner lieu aux produits indésirables et peut provoquer une dégradation en soluté.

Par contre, l'augmentation de la dimension des particules a un effet positif sur le coefficient de diffusion. C'est le cas des essais 8,4,6,2,7,3,15 et 16 pris respectivement deux à deux. Ce cas a déjà été rapporté par H.G SCHWARTZBERG et R.Y.CHAO [19] (Ce qui a déjà été dit au chapitre II paragraphe II.6).

V . 9) EFFETS DE LA FORME GEOMETRIQUE SUR LE COEFFICIENT DE DIFFUSION :

La modélisation du transfert de matière nous a permis de calculer le coefficient de diffusion pour toutes les formes géométriques établies selon les données disponibles. Les résultats donnés en annexe 6, montre que la forme géométrique a une influence sur le coefficient de diffusion.

CONCLUSION GENERALE

Les plans expérimentaux élaborés au cours de cette étude ont consisté en premier lieu à une identification des facteurs exerçant une influence sur le procédé d'extraction des tanins par le biais des essais préliminaires qui ont montré l'influence de la température, de l'hydromodule et de la dimension des particules .

Une étude complémentaire par l'utilisation du plan factoriel nous a permis un meilleur aperçu en introduisant les effets d'interactions entre les facteurs c'est à dire l'action simultanée de ces facteurs qui ont été regroupé sous forme de modèle mathématique. Les résultats obtenus ont montré que le rendement d'extraction en tanins augmente lorsque l'hydromodule augmente et la dimension des particules diminue, la température quant à elle semble ne pas avoir d'effet. Cependant l'effet conjugué de la température et de la dimension des particules est relativement important.

La présence de courbure nous a amené à la correction du modèle obtenu en proposant un autre modèle qui met en évidence les termes élevés au carré tel que le polynôme du deuxième degré et permet d'élargir le domaine expérimental.

Le plan composite rotatable a permis de mettre en évidence l'effet de la température qui était masqué dans le plan factoriel. On note le même effet de l'hydromodule et de la dimension des particules sur le rendement d'extraction comme au plan précédent; l'effet de la température et de la dimension des particules semble relativement important; celui de la dimension des particules est le plus important.

Toute fois on a suggéré encore l'utilisation du plan composite rotatable et orthogonal en rajoutant encore des points au centre. Ce qui nous a permis de nous rapprocher encore du phénomène étudié et de mieux ajuster le modèle du second ordre.

La modélisation nous a permis de décrire le processus de transfert de matière des tanins à partir d'écorce de pin d'Alep, l'étude de la forme choisie et de la dimension caractéristique montre que ces derniers sont importants ; vu que la valeur du coefficient peut varier du simple au double toute fois l'ordre de grandeur est respecté.

Le coefficient de diffusion étant déterminé, une désignation de l'équipement de transfert de masse à l'échelle semi-pilote devient plus facile. Ceci fera l'objet de futures recherches.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Rapport ministériel. Etat, conservation et gestion des écosystèmes forestiers, steppique et sahariens en Algérie. Ministère de l'agriculture et de la pêche , 1997
- [2] Ministère de l'agriculture et de la pêche .Promotion des investissements dans le secteur des forêts. Agence nationale des forêts, 1995
- [3] S.Benslama . Optimisation de l'extraction du tanin à partir de l'écorce de pin d'Alep. P.F.E. ENP ,Alger, 2000
- [4] R.Meddour. Régénération naturelle de cedrus atlantica et de divers pins après incendie dans l'arboretum de Meurdja. T.M ,INA, 1992
- [5] L.Meunier. Tannerie étude ,préparation essais des matières premières. Théorie et pratique. Ed Gauthier Villars, Paris, 1936
- [6] Chimie organique. Le bois et sa transformation chimique, les intermédiaires et produits chimiques aliphatiques. Ed Ayrolle, Paris, 1967.
- [7] B.Monties . Les polymères végétaux. Ed Gauthier Villars, Paris, 1980
- [8] G. Dupont. Cours de chimie industrielle T.V Industrie organique. Ed Gauthier Villars, Paris, 1954.
- [9] K.T.Chung ,T.Y.Wong, C.Iwei,Y .Wenhungand . Tannins and human health. C.R.C, V38 ,N6,1998 .
- [10] J.Bruneton. Pharmacognesie, Phytochimie, Plants médicinaux. Ed médicales internationales 1999.
- [11] J. Adrian. Dictionnaire de la biochimie alimentaire et de nutrition , Paris ,1985
- [12] R.Duval. Dictionnaire de la chimie et ses applications, 3ed, Paris, 1978
- [13] J.B.Harborne. Phytochemical methods . Aguide to modern techniques of plant analysis . 2ed Chapman and Hall, London, 1973
- [14] P.Ribereau.Gayon . Les composés phénoliques des végétaux. Ed Dunod, Paris, 1968
- [15] Sudhir.S.Despande, Munir.Cheryan, D.Ksalunkhe. Tannins analysis of food products. C.R.C, V:24, N:4, 1986
- [16] J. Ferdinand. Industrie des cuirs et des peaux. Ed Gauthier Villars et fils , G. Masson
- [17] N. Hachemi. Etude du tannage végétal. Rapport de stage. Faculté des sciences de l'ingénieur (ex INIM), Boumerdes, 1989
- [18] J.Leybros et P.Fremeaux. Extraction solide-liquide. Technique de l'ingénieur, Paris, J2780, 1990
- [19] J.Leybros et P.Fremeaux. Extraction solide-liquide. Technique de l'ingénieur, Paris, J2782, 1990
- [20] Price. A critical evaluation of the vanillin reaction assay for tannin in sorghum grain, J. Agric. Food. Chem ,V : 26 , 1978
- [21] Burnus. Methods for estimation of tannin in grain sorghum. A. J, V: 63, 1971
- [22] Maxon et Rooney. Evaluation of methodes for tannin analysis in sorghum grain. C. Chem. V :49,1972
- [23] AOAC. Official methods of analysis. Association of official agricultural chemists, Washinton, D.C, 1980
- [24] T. Swain et W.E Hillis. Phenolic constituents of prunus domestica : quantitative analysis of phenolic constituents. J. Sci. Food .Agric, V :10,1959.
- [25] O.Folin et V.Ciocalteu. On tyrosine and tryptophan determination in proteines. J Biol Chem, V :73,1927.
- [26] V.L Singleton et J.A Rossi. Colorimetry of total phenols with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagen. Am J Enol Vitic, V : 16, 1965 .

- [27] Galaya Srisuwan. Extraction solide-liquide en colonne pulsée à disque et couronnes : Modélisation et application au cas du tanin. T.D, INP, Toulouse, 1988.
- [28] Riita Julkunen Tiito. Phenolic constituents in the leaves of northern willows ,Method for analysis of certain phenolics. J.Agric.food. Chem,V33,1985.
- [29] M.Naczka,F.Shahdi,A.Sullivan. Recovery of rapped tannins by various solvent systems. Food .chem,V45,N1,1992.
- [30] HPS.Makkar et K.Becker. Method for condensed tannins: effect of organic solvents used for extraction of tannins. J.Chem.Ecol,V19,N4,1993.
- [31] R. Amari Epouse Derriche. Extraction des essences de bois de cèdre de l'atlas algérien. T.D, ENP, Alger, 1997.
- [32] D.K .Salunkhe, S.J.Jadhav,S.S.Kadam,J.K.Chavan. Chemical, biochemical, and biological significance of polyphenols in cereals and legumes. C.R.C, V17,N3,1986.
- [33] Perrin et J. P scharff. Chimie industrielle. Ed Masson, Paris ,1995.
- [34] H. Y. Chung, J.Park,J.H.Kim,U.Y.Kong. Preparation of sorbital fatty acid polyesters, potential fat substitutes : Optimization of reaction conditions by response surface methodology. JAOCS,V :73,N :5, 1996.
- [35] R.E.Treybal. Mass transfert operations, 3^e ed,1988.
- [36] R.H PERRY et C.H CHILTON Chemical engineer's hand book 6^e édition, McGraw-Hill book Company,1984.
- [37] O.M. Angélidis. Revue oléagineux.,8 et 9, 1968
- [38] O.M. Angélidis. Revue oléagineux.,11, 1968.
- [39] J.CRANCK. The mathematics of diffusion.2ⁱe édition Clarendon Press, London ,1975
- [40] H.G SCHWARTZBERG et R .Y. CHAO ,Solute diffusivities in leaching process. Food Technology , February, 1982.
- [41] H.G SCHWARTZBERG, Mathematical analysis of solubilization .Kinetic and diffusion in food. J. Food .Sci, V10, 1975.
- [42] D. Sasmaz. Evaluation of the diffusion coefficient of rapped oil during solvent extraction with hexane. JAOCS, V :73 ,N :5, 1996.
- [43] S.Mayint, W.Daud , H.Kadhum. Temperature-dependent diffusion coefficient of soluble substances during ethanol extraction of clove, JAOCS, V :73 , N :5, 1996.
- [44] M.Spiro et R .M.Selwood. The kinetics.and mechanism of caffeine in fusion from coffee : The effect of particule size. J. Sci. Food. Agric, V :35, 915-924, 1984.
- [45] M.G.Marinov,E.D Dimitrova and J.L Puech .Kinetic of ellagitannin. Extraction from oak wood wine. J.W.R, V :8, N :1, 1997.
- [46] S.Krim. Extraction de la concrète de romarin par circulation continue de solvant.T.M. USTHB,2001.
- [47] David H. Strumeyer et Michael J. Malin . Condensed tannins in grain sorghum : isolation, fractionation, and characterization . J. Agric. Food. Chem, V:23 , N:5, 1975.
- [48] Jess D . Reed, Peter J. Horvalth, Michael S. Allen and Peter J. Van Soest. Gravimetric determination of soluble phenolics including tannins from leaves by precipitation with trivalent ytterbium . J. Sci. Food. Agric. V:36, 255-261,1985.
- [49] Ravindra Kumar et Takao Horigome . Fractionation, characterization, and proteine-precipitating capacity of the condensed tannins from Robinia pseudo acacia L. leaves . J. Agric. Food . Chem. V :34. 487-489.1986.
- [50] Harinder PS.Makkar and Klaus Becker . Gravimetric determination of tannins and their correlations with chemical and protein precipitation methods . J. Sci. Food. Agric. V :61,161-165,1993.

- [51] Harinder PS.Makkar, Michael Blumnel, Norbert K.Borowy and Klaus Becker . Isolation of tannins from leaves of some trees and shrubs and their properties . J.Agric. Food. Chem. V: 42, 731-734,1994.
- [52] Vitis. V :35 , N :4, 1996.
- [53] Bertha I Giner-Chavez , Peter J. Van Soest , James B Robertson, Carlos Lascano, Jess Dreed et Alice N Pell. A method for isolating condensed tannins from crude plant extracts with trivalent Ytterbium . J.Sci. Food. Agric. V : 74, 359-368, 1997 .
- [54] J.Sci.Food.Agric. V:56,N:3,1991.
- [55] H. Wang , K. Helliwell, X. Xon . Isocratic elution system for the determination of catechins , caffeine and gallic acid in green tea using HPLC . Food. Chem. V:68, N:1, 2000.

ABBREVIATIONS :

P.F.E : Projet de fin d'étude

T.M : Thèse de Magister

T.D : Thèse de doctorat

JAOCS : Journal of the american oil chemist's society

IALINE : Industries Agro-alimentaire . Bibliographie internationale

CRC : Critical Reviews in Food Science and Nutrition

Food . Chem : Food Chemistry

I.A.A : Industries alimentaires et agricoles

J. Agric. Food . Chem : Journal of agricultural and Food Chemistry

J. Sci. Food . Agric : Journal of the science of Food and agriculture

J.Food . Sci : Journal of Food Science

ANNEXE 1
PLANTES MEDICINALES ET TANINS

Houblon	Nom latin	Récolte	Composition chimique	Action physiologique et emplois	Parties utilisées
Houblon	Humulus lupulus L.Urticacées	Août, septembre, et octobre	Tanin, essence, pigments flavoniques, résines	Tonique ,sédatifs, préparation des bières, teinture	Cônes (Pharmacopée française 1949)
Kinkéliba	Combretum micranthum G.Don	Avant l'apparition des fruits	Composés phénoliques, pigments flavoniques, acide gallique, et surtout les tanins catéchiqes	Teinture, contre la fièvre, bilieuse, complication du paludisme	Feuilles
Lierre terrestre	Glechoma hederacea L.Labiées	Au moment de la floraison	Tanin, trace d'essence	Tonique et pectoral	Sommités fleuries (Pharmacopée française 1945)
Marronnier d'Inde	Aesculus hippocastanum L.Hippocastanacées	*les graines quand elles sont mures *L'écorce est prélevée au printemps	*Graines riches en amidon, pigments flavoniques *L'écorce renferme du tanin	La graine dans les affections veineuses L'écorce ,contre les affections vasculaires	*Graines *Ecorce du tronc et des branches (Pharmacopée française 1965)
Mélèze	Larix europaea D.CConifères	/	*Bois riche en oléorésines *L'écorce riche en tanin	L'écorce ,comme antisudoral et purgatif	*Bois *Ecorce
Mélisse	Mélissa officinalis L.Labiées	Avant la floraison	Tanin, essences	Antispasmodique des plus populaires	Tiges feuillées
Menthe poivrée	Mentha piperita Hudus Labiées	Au début de la floraison	Feuille renferme du tanin	Possède es propriétés stimulantes et digestives L'essence de menthe ,en parfumerie,en distillerie, et en	Feuilles et les sommités fleuries (Pharmacopée française 1965)

				confiserie	
Cognassier	Cudonia vulgaris Pers / Rosacées		*Le suc des coings renferme du tanin, acides organiques *Graine riche en mucilage	Les coings, astringents et antidiarrhéique, Les graines, adoucissantes et émoullientes	*Fruits *Graines
Tanaisie	Tanacetum vulgare L. Composées-Radiées	Au moment de la floraison	Du tanin, une huile essentielle toxique	Remède populaire, emménagogue, vermifuge et insecticide	Sommités fleuries
Millepertuis officinal	Hypéricacées perforatum L. Hypéricacées	Au moment de la floraison	Du tanin, pigments flavoniques	Antiseptique, remède populaire en digestion	Sommités fleuries (Pharmacopée française 1949)
Murier noir	Morus nigra L	/	Du tanin, acides citrique, les anthocyanes	En gargarisme (maux de gorge)	Fruits
Nénuphar jaune	Nuphar luteum sibth et Sm. Nymphéacées	/	Du tanin, alcaloïdes	Astringents	Rhizomes
Noisetier	Corylus avellana L. Corylacées	A partir de décembre	*Ecorce renferme du tanin, pigment flavonique *Feuilles renferme les pigments flavoniques	L'écorce comme astringent Les feuilles, contre les hémorroïdes, les varices.	*Ecorce *Feuilles *Fruits
Noyer	Juglans regia L. Juglandacées	Juin-juillet	*Feuille renferme du tanin *Graine riche en huile	Les feuilles comme astringent, en gargarisme L'huile de noix est alimentaire et très estimée	*Feuilles *Fruits
Olivier	Olea europaea L. Oléacées	/	*Feuille renferme du tanin *Noyaux, l'huile d'amandons non officinale	Excellente huile de table, Les feuilles, comme astringents, hypotensives, et hypoglycémique	*Fruits *Ecorce *Feuilles

Petite pervenche	Vinca minor L. Apocynacées	En toute saison	Du tanin, des flavanoides	Les feuilles, comme astringents, hypotensives	Feuille mondées (Pharmacopée française 1965)
Pied de chat	Antennaria dioica Gaertn	Au moment de la floraison	Du tanin, du mucilage, résines	Les feuilles contre la toux	Capitules (Pharmacopée française 1965)
Fraisier	Fragaria vesca L. Rosacées	A part le fruit, les rhizomes courbés noirâtres	Riche en tanin (Feuilles et rhizome)	Riche en tanin les feuilles et le rhizome sont employés comme astringents et antiarrhéique	*Rhizome *Feuilles *Fruits
Quinquina rouge	Cinchona succirubra Pavon. Rubiacées	L'écorçage se fait sur les grands arbres	Du tanin, les alcaloides	Ecorce astringent Sous forme de poudre en teinture et en vin	*Ecorce *Tronc *Branche (Pharmacopée française 1965)
Ratanhia officinal	Krameria radice Ruiz et Pavon. Légumineuses - Césalpiniées	/	Du tanin catéchiques,	Astringent, antiarrhéique, et contre les hémorroïdes	Racines (Pharmacopée française 1965)
Romarin	Rosmarinus officinalis L. Labiées	Toute l'année	Tanin, acide rosmarinique, principe amer, essence	En affection hépatique, c'est un cicatrisant un stimulant du cuir chevelu	Sommités fleuries (Pharmacopée française 1965)
Ronce (parmi les espèces voisines le framboisier)	Rubus fruticosus L. Rosacées	Durant la belle saison	Feuille renferme du tanin pigments anthocyaniques, acides organiques	Les feuilles, comme astringents, en gargarisme,	*Fruit *Boutons *Feuilles (Pharmacopée française 1965)
Rosier de Provins	Rosa gallica L.	Juin-Juillet	Roses rouges renferme une quantité importante de tanin, pigments anthocyaniques des traces d'essence	Les roses sont astringentes, en gargarisme	*Pétales *Boutons *Feuilles (Pharmacopée française 1965)

Sabine	Juniperus Sabina L. Conifères	Juin	Résine ,du tannin, essence à sabinol	Comme emménagogue,toxique à faible dose	Rameaux (Pharmacopée française 1949)
Salicaire	Lythrum Salicaria L. Lythracées	Au moment de la floraison	Tanin gallique, pigments flavoniques, les anthocyanes	Comme astringents Sous forme de poudre en teinture	Sommités fleuries (Pharmacopée française 1965)
Renouée des oiseaux	Polygonum aviculare L. Polygonacées	Toute l'année	Riche en tannin, pigments flavoniques	Comme astringents	Plante entière sans les racines
Sauce officinale	Salvia officinalis L. Labiées	*Feuilles avant la floraison *Parties fleuris au moment de l'épanouissement	Tanin, essences	Propriétés oestrogènes et hypoglycémiantes	*Feuilles *Sommités fleuries (Pharmacopée française 1949)
Saule blanc	Salix alba L. Salisalées	L'écorce est récoltée à l'âge de deux ou trois ans	Riche en tannin, la salicine ou salicoside	Propriétés toxiques Comme antispasmodique et sédatif nerveux	*Ecorce *Chatons femelles
Sumac des corroyeurs ou de Cécile	Rhus coricoria L.	/	Feuilles fournissent du tan, l'écorce et les feuilles ,des pigments flavoniques	Ornement	Feuilles
Théier	Thea sinensis Sims Ternstroemiaceées ou théacées	On ne récolte que le bourgeon terminal non épanoui et les toutes premières feuilles	Essences, du tannin catéchique, des catéchois, des pigments flavoniques, de la caféine	Stimulant, diurétique, digestive	Feuilles jeunes (Pharmacopée française 1965)
Tilleuls	Tilia cordata Mill	/	Du tannin, du mucilage, des pigments flavoniques	Comme antispasmodique, et sédatif nerveux	Aubier (écorce privée de suber) (Pharmacopée française 1965)
Tussilage	Tussilage farfara L.	On récolte les	Du tannin, des pigments	Contre la toux	Fleurs

	Composées -Radiées	fleurs en boutons	flavoniques,		(Pharmacopée française 1965)
Verveine odorante	Lippia citriodora L.Vernacées	Deux récolte : * En mi-juillet * En mi-octobre	Huiles essentielles à odeur de citron	Stomachique et digestif	Feuilles (Pharmacopée française 1965)

ANNEXE 2
TENEURS EN TANINS ET EN NON TANINS

	Tanin (%)	Non tanin (%)	Substances sucrées (%)	Insolubles (%)
Ecorce de chêne (Europe centrale)	10(6-7)	5,5	2,6	71
Ecorce de pin (Europe centrale)	12(7-20)	7-9	5	65
Ecorce d'hemlock nord des USA, Canada)	10(7-18)	8-10	/	65-70
Ecorce de châtaignier (Sud de l'Europe)	12(7-18)	7	5	64
Ecorce de mimosa (Afrique du sud, Australie)	36(22-48)	7,5	2(1-4)	42
Ecorce de mangrove (Côte maritime des régions tropicales)	36(22-48)	7,5	2	42
Ecorce de maletto (Australie)	42(35-56)	8	2	36
Ecorce de saule (Nord de l'Europe, Russie)	10(7-14)	4-7	2	70-75
Ecorce de bouleau (Amérique du nord, Europe, Russie)	12(7-18)	5-9	3-5	70-75
Ecorce de redunca (Amérique du sud)	EXTRAITS			
Bois de quebracho (Amérique du sud)	20(14-26)	1,5-2	0,1-0,3	61
Bois de chêne (Europe centrale)	6,5(4-10)	1,5-2)	1,3-1,5	70-78
Bois de châtaignier (Sud de l'Europe)	9(6-15)	1-2	0,6-1,2	65-70
Bois d'Urunday (Amérique du sud)	14(11-16)	1-3	/	65
Bois de zizerah (Afrique du nord, Sicile)	20-22	2-3	/	60-63
Bois de cachou (Inde Afrique orientale)	EXTRAITS			
Vallonée, Trillo (Turquie, Balkan)	20-50	8-13	3-4	33-47
Divi-divi (Amérique centrale et du sud)	42(25-50)	15-19	8-10	25-28
Algarobilles (Amérique centrale et	43(35-52)	18-22	6-8	21-25

du sud)				
Myrobolams(Inde ,Asie du sud -est)	34(25-48)	14-17	5-8	20-40
Teri(Amérique du sud , Inde)	48-52	15-20	3-5	25-30
Ballah(Babul)(Inde orientale)	30-35	12-15	3-5	25-30
Feuilles de sumac (Pays méditerranéens)	28(22-35)	14-15	4	5
48-50 Gambier (Inde, Chine, Asie)	EN EXTRAITS SEULEMENT			
Canaigre (Mexique, Sud de la France)	18-25	/	3-6	/
Badan (Russie)	17-20	18-21	7-9	48-50
Taran, Kerek	16-22	9-11	2-5	60-65
Glands Yougoslavie (Hongrie)	30	7,5	0,5-1	46-48
Bagarunwwa (Afrique occidentale et centre Afrique)	30-35	11-14	/	45-50
Galles (Chine ,Japon, Turquie, de nord)	60-77	/	/	/

ANNEXE 4
DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DU SOLIDE

Lot N°1				Lot N°2			
Echantillon N°	Longueur L 10 ³ (m)	Largeur l 10 ³ (m)	Epaisseur e 10 ³ (m)	Echantillon N°	Longueur L 10 ³ (m)	Largeur l 10 ³ (m)	Epaisseur e 10 ³ (m)
1	2.3	1.4	0.35	1	2.8	1.8	0.35
2	2.1	1	0.30	2	3	1.5	0.40
3	1.8	1.5	0.30	3	3	1.2	1
4	2.4	1.5	0.45	4	2	2	0.4
5	2.5	1.1	0.30	5	2	1.9	1
6	2.2	1.2	0.45	6	2	1.5	0.35
7	2.5	1.5	1	7	2	1.9	0.4
8	2	1.2	1	8	3	1.2	1.05
9	1.8	1.4	0.25	9	2.2	1	0.3
10	2.5	1.2	0.4	10	1.2	1.5	0.35
11	2	1.2	0.4	11	2	1.5	0.40
12	2	1	0.45	12	2	1.2	0.35
13	2.5	1.8	0.40	13	2	1.5	0.30
14	2	1.1	0.45	14	2.5	1.2	0.45
15	2.3	1.5	1.15	15	2	1.5	0.35
16	2	1.4	1	16	2	1.8	0.4
17	3	1.6	1.20	17	2.9	1.2	1
18	2	1.5	0.35	18	2.8	1.4	0.3
19	2	1.8	0.35	19	2	1.5	0.45
20	2.5	1.1	0.45	20	2	1.2	0.4
21	3.4	1.3	0.3	21	2	1.2	0.4
22	2	1	1.1	22	2.2	1.2	0.4
23	2.5	1.3	0.25	23	2	1.5	0.35
24	2	1.5	0.40	24	2	1	0.35
25	2	1.5	0.25	25	2.4	1	0.4
26	2	1	0.40	26	1.8	1.5	0.4
27	1.5	1.5	0.40	27	2	1.5	0.35
28	2.5	1.5	0.35	28	2	1.6	0.15
29	1.8	1.5	0.45	29	2.5	1.5	0.40
30	2	1.1	0.45	30	2.5	1.5	0.40
31	1.8	1.5	1.10	31	3	1.5	0.40
32	1.5	2.5	0.30	32	1.5	1.5	0.35
33	2.5	1.5	0.40	33	2	1.2	0.45
34	2.5	1.5	0.45	34	2	1.5	0.25
35	2	1.8	0.40	35	2	1.5	0.35
36	2	1.1	0.40	36	1.5	1.5	0.35
37	1.1	1.1	0.35	37	2	1.8	0.35
38	1.8	1.1	0.30	38	1.5	1.1	0.4
39	2.5	1.2	1	39	1.5	1.8	0.3
40	3	1	0.40	40	1.5	1.5	0.45
41	2.5	1	0.40	41	2	1	0.45
42	3.5	1.5	0.35	42	1.5	1.5	0.4
43	3.5	1	0.45	43	2	1.5	0.3
44	2.5	1.5	1.05	44	1.5	1.2	0.35
45	3	1.2	0.35	45	1.8	1.3	0.3
46	3	1	0.3	46	1.5	1.5	0.45
47	2	1.8	0.4	47	1.8	1.5	0.4
48	2	1.1	0.4	48	1.2	1.5	1.15
49	2.5	1.5	0.4	49	1.5	1.5	0.3
50	2	1.8	0.4	50	2	1	0.45
51	2.3	1.4	1.1	51	2.04	1.43	0.44

Lot N°4				Lot N°3			
Echantillon N°	Longueur L. 10 ³ (m)	Largeur l 10 ³ (m)	Epaisseur e 10 ³ (m)	Echantillon N°	Longueur L. 10 ³ (m)	Largeur l 10 ³ (m)	Epaisseur e 10 ³ (m)
1	6	2.5	1.30	1	5	2.5	1.3
2	5	2.5	1.45	2	8	2	1.45
3	3	2.5	1.25	3	8.4	2	1.15
4	4	2.5	1.30	4	4	2.8	1.30
5	7	2.1	1.25	5	5.2	1.9	1.25
6	4.5	2.8	1.25	6	6.8	1.9	1.05
7	4	2.3	2.10	7	9	2	1.20
8	4	2	1.15	8	5	2.6	1.1
9	4	3.8	1.20	9	8	2.5	2.3
10	9	2.9	0.1	10	3	3.5	1.35
11	6	1.8	1.2	11	4.5	2.5	1.1
12	9	3	1.2	12	4	2.5	1.2
13	5	2.8	1.15	13	6	2	1.1
14	7	2.8	1.35	14	4.5	2	1.3
15	6.5	3	1.15	15	5	2.1	1.25
16	6	2.1	1	16	4	1.3	1.1
17	4	3	1.25	17	4.8	2.9	1.3
18	5.5	2.9	2	18	4	2.9	1.2
19	5	2.9	1.3	19	3	2.2	1.45
20	5	3	1	20	5	1.8	1.25
21	6	3	2.2	21	4	2.2	1.4
22	5.9	3	2.15	22	6.4	2.8	1.25
23	7	3	1.25	23	4	3	1.25
24	5	3	1	24	4	2	1.15
25	6	3.1	1.1	25	4	2	1.2
26	8.2	3.1	2.15	26	4	2	1.25
27	8	2.8	1.45	27	4.1	2.1	1.25
28	4	3	2	28	3	2	1.4
29	7	3	1.25	29	4	2	1.35
30	6	2.5	0.4	30	4.5	2.2	1.35
31	5	2.5	2.20	31	4.6	2	1.25
32	6	2.5	1.1	32	5	2	1.35
33	5	2	1.35	33	4	2.4	1.15
34	6	2	1.150	34	3.1	2.2	1.25
35	5	2.5	2.15	35	4	2.1	1.25
36	5.5	3	1.4	36	3.8	2.8	1.05
37	6	2.5	1.45	37	3.1	2.8	1.20
38	5.6	2.5	1	38	4	2	2.30
39	5	2	1.25	39	3.1	3.4	1.35
40	5.5	2.8	2.20	40	4	2.4	1.20
41	6	3	1.20	41	4	2	1.30
42	9	2.9	1.15	42	4	1.8	1.30
43	3.5	3	1.35	43	4	1.5	1.40
44	4.5	2.4	3.30	44	4.8	2.8	1.45
45	6	2.2	1.05	45	3.8	1.8	1.10
46	5	3	1.15	46	4	1.8	1.20
47	5.5	2.2	2.20	47	4	2.5	1
48	6	2.5	1.30	48	3.5	2	1.4
49	5	2.1	1.15	49	4.1	2.5	1.05
50	5	3.1	2.15	50	4	2.1	1.35
51	5.75	2.71	1.45	51	4.56	2.26	1.11

Remarque : L'échantillonnage comporte 100 particules les quatre lots , 52 échantillons ont les même dimensions que l'échantillon n° 51 .

ANNEXE 5

OPTIMITATION (GRAPHES)

Plan factoriel

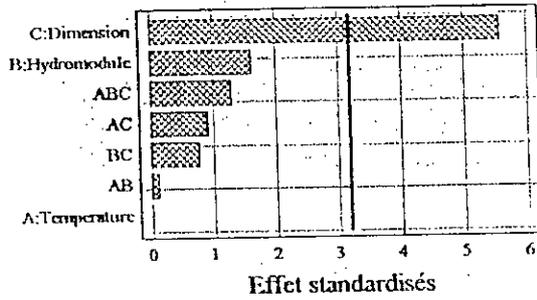


Figure IV.2: Diagramme PARETO-CHART (1^{er} cas)

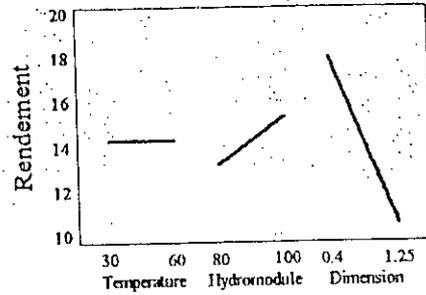


Figure IV.2: Effets simples des paramètres (1^{er} cas)

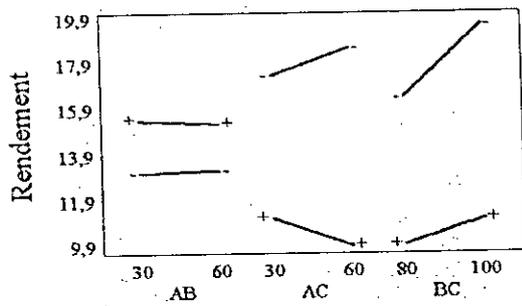


Figure IV.4: Effets d'interaction des paramètres (1^{er} cas)

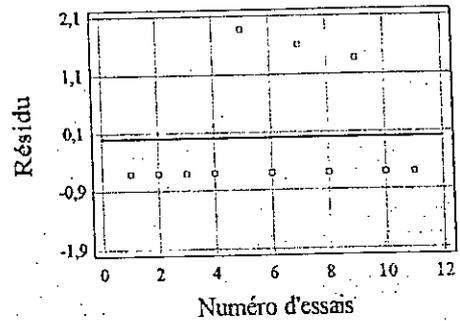


Figure IV.5: Erreur relative des différents essais (1^{er} cas)

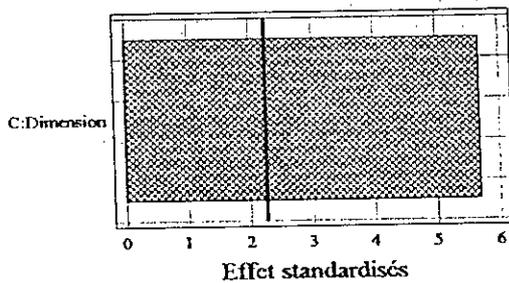


Figure IV.6: Diagramme PARETO-CHART (2^{ème} cas)

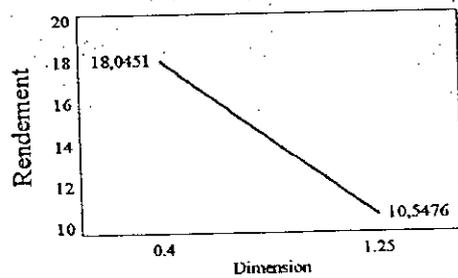


Figure IV.7: Effets simples des paramètres (2^{ème} cas)



Figure IV.8 : Erreur relative des différents essais (2^{ème} cas)

Plan rotatable :

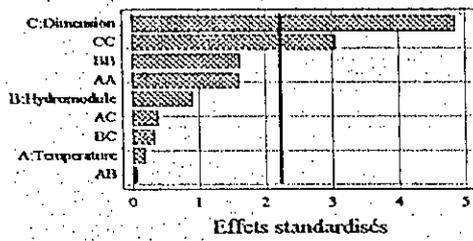


Figure IV.9: Diagramme PARETO-CHART(1^{er} cas)

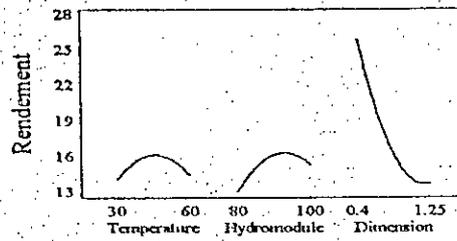


Figure IV.10: Effets simples des paramètres(1^{er} cas)

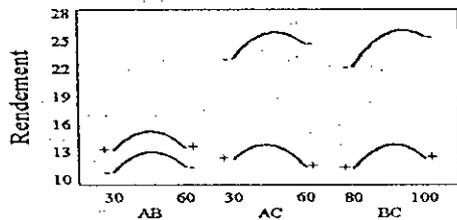


Figure IV.11: Effets d'interaction des paramètres(1^{er} cas)



Figure IV.12: Erreur relative des différents essais(1^{er} cas)

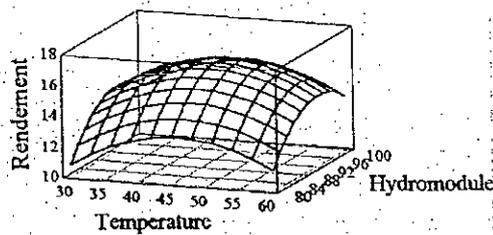


Figure IV.13: Surface de réponse du couple (T,H)

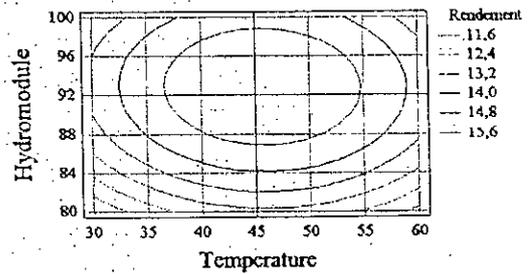


Figure IV.14: Courbe d'iso-réponse du couple (T,H)

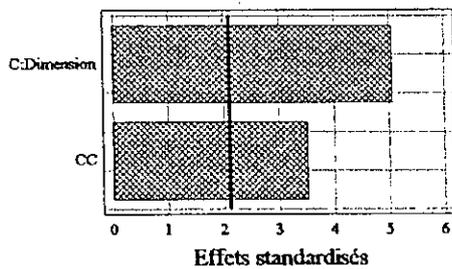


Figure IV.15: Diagramme PARETO-CHART(2^{ème} cas)

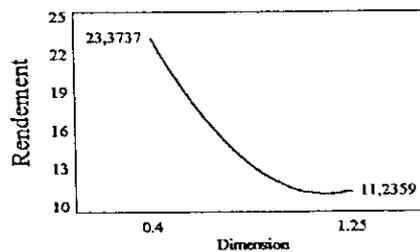


Figure IV.16: Effets simples des paramètres(2^{ème} cas)

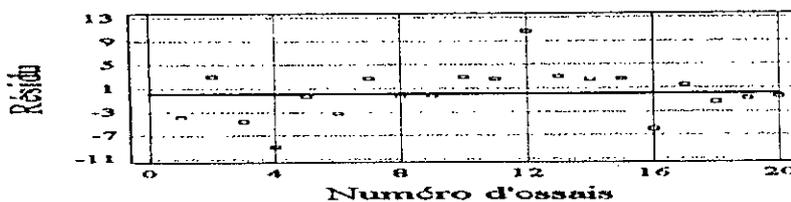


Figure IV.17: Erreur relative des différents essais(2^{ème} cas)

Plan rotastable et orthogonale :

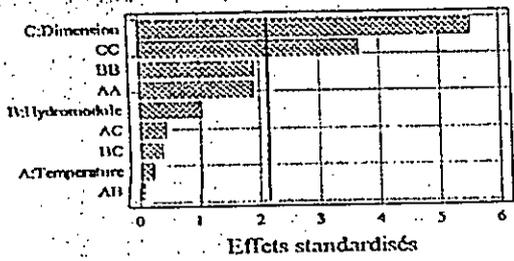


Figure V.18: Diagramme PARETO-CHART (1^{er} cas)

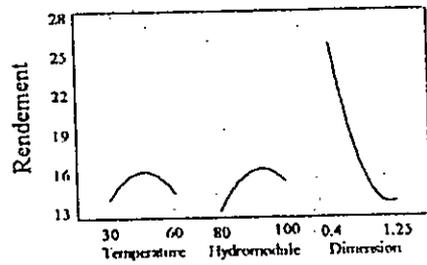


Figure V.19: Effets simples des paramètres (1^{er} cas)

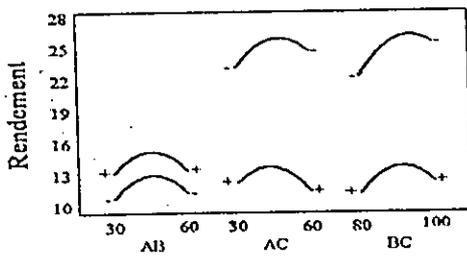


Figure V.20: Effets d'interaction des paramètres (1^{er} cas)

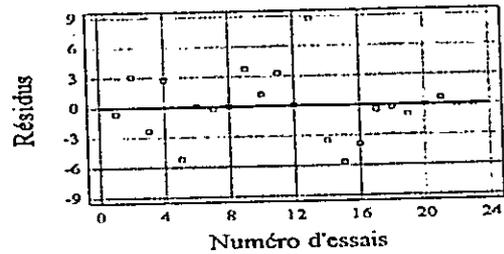


Figure V.21: Erreur relative des différents essais (1^{er} cas)

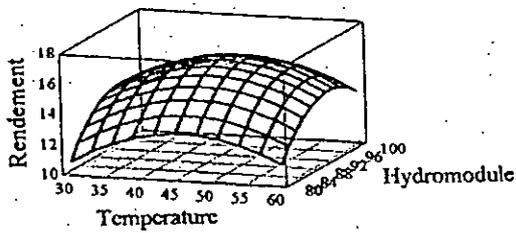


Figure V.22: Surface de réponse du couple (T,H)

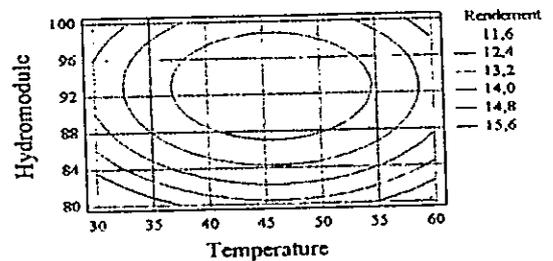


Figure V.23: Courbe d'iso-réponse du couple (T,H)

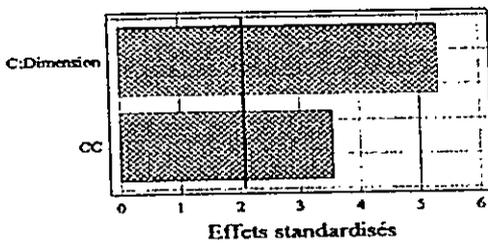


Figure V.24: Diagramme PARETO-CHART (2^{ème} cas)

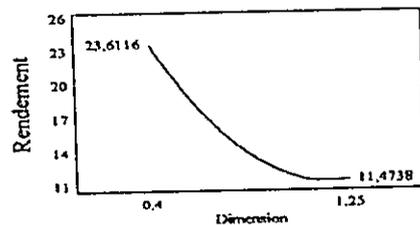


Figure V.25: Effets simples des paramètres (2^{ème} cas)

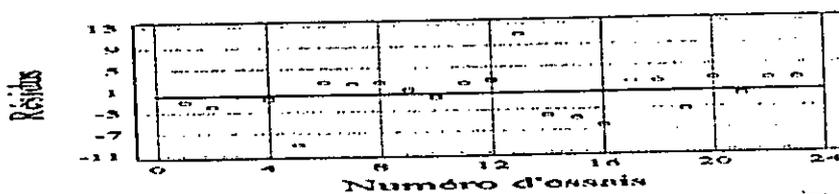


Figure V.26 : Erreur relative des différents essais (2^{ème} cas)

ANNEXE 6 MODELISATION (GRAPHES)

Temps longs :

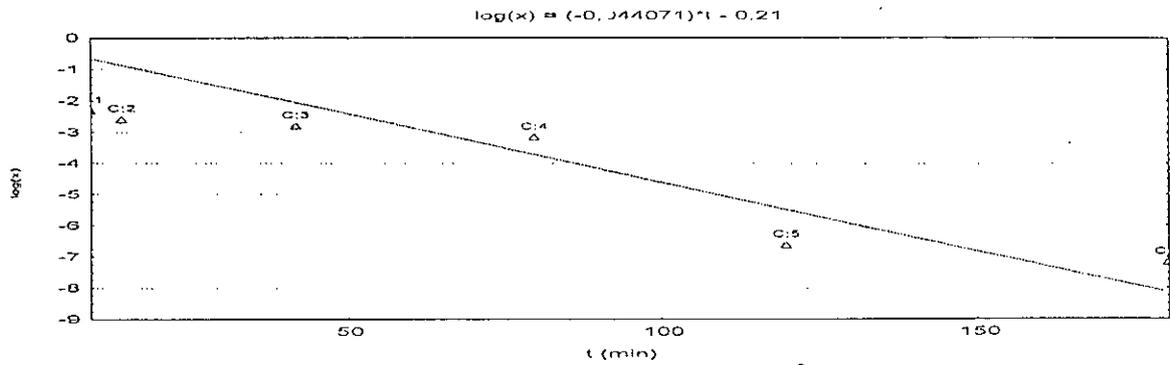


Figure V.1: Modèle de la plaque essais 2 temps longs

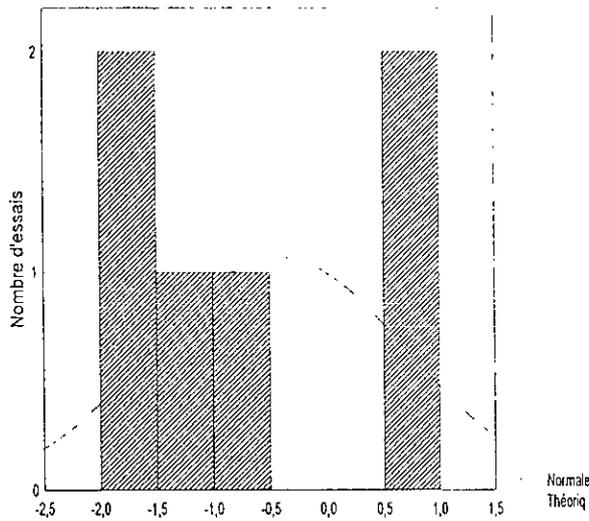


Figure V.2: Distribution fréquences Résidus, plaque essais 2 temps longs

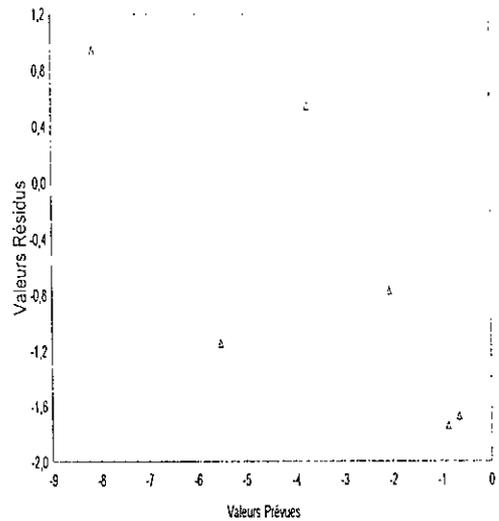


Figure V.3: Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais 2 temps longs

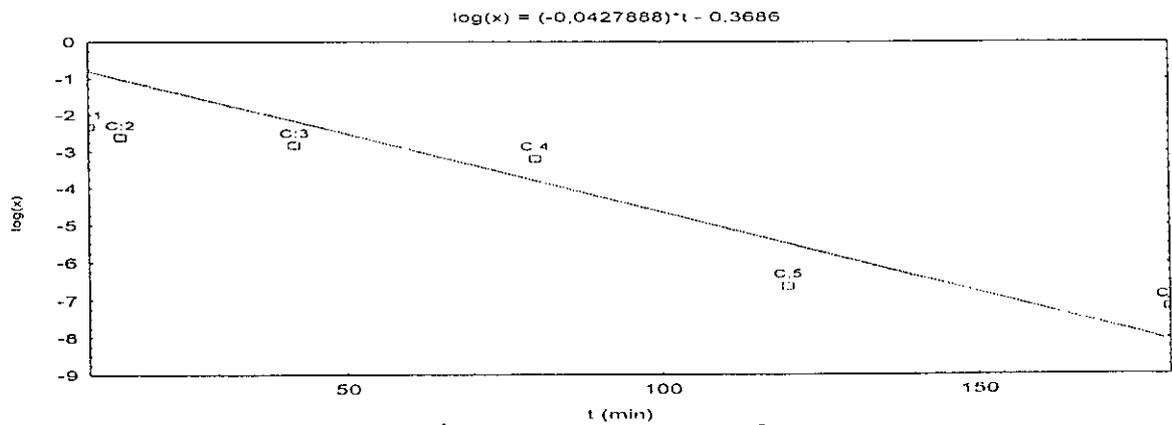


Figure V.4: Modèle du cylindre essais 2 temps longs

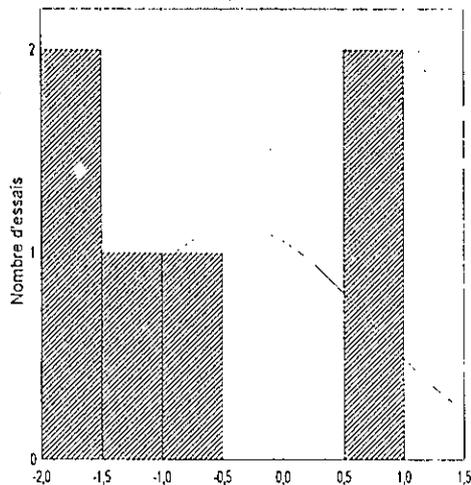


Figure V.65 Distribution fréquences: Résidus cylindre essais 2 temps longs

Normale
Théoriq.

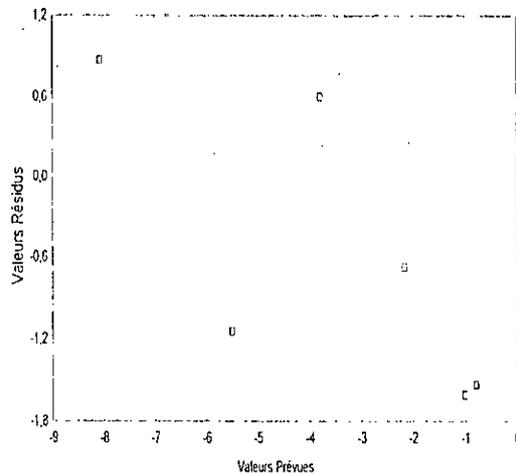


Figure V.66 Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais 2 temps longs

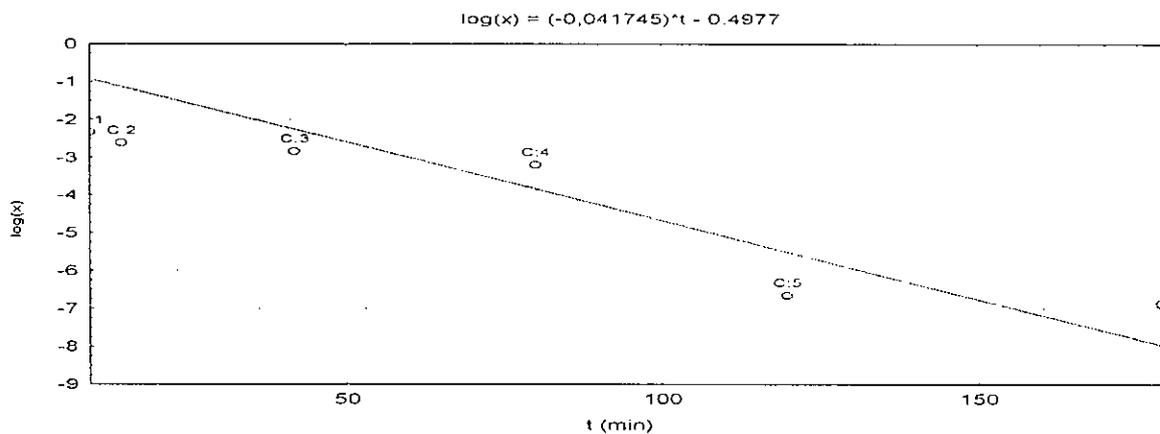


Figure V.67 Modèle de la sphère essais 2 temps longs



Figure V.68 Distribution fréquences: Résidus sphère essais 2 temps longs

Normale
Théoriq.

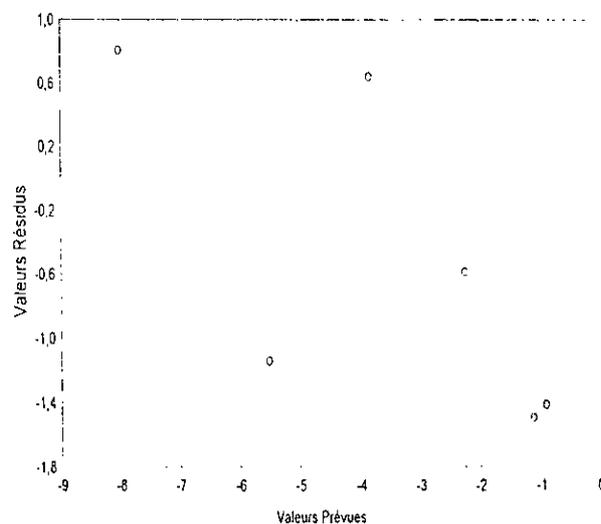


Figure V.69 Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais 2 temps longs

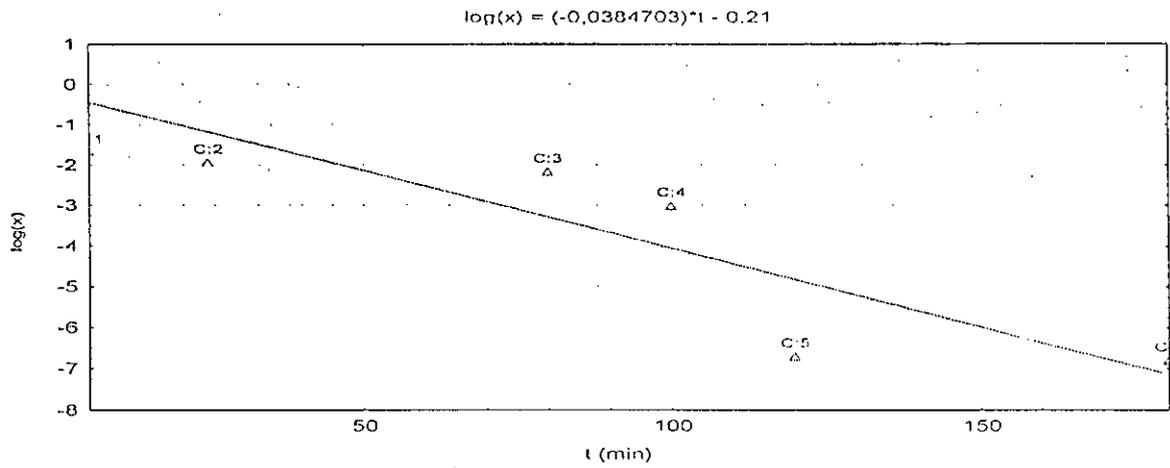


Figure V.10: Modèle de la plaque essais 3 temps longs

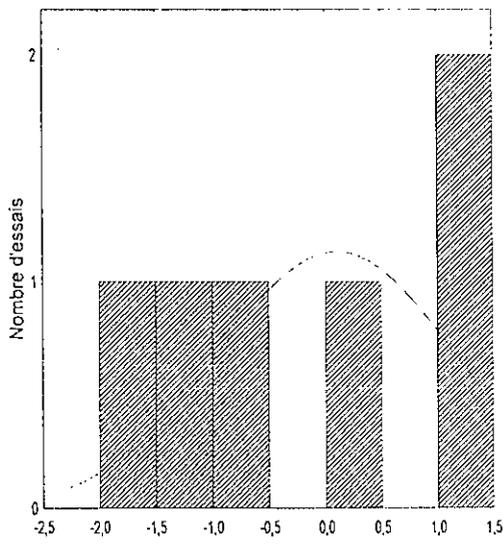


Figure V.4: Distribution fréquences: Résidus, cas de la plaque essais 3 temps longs

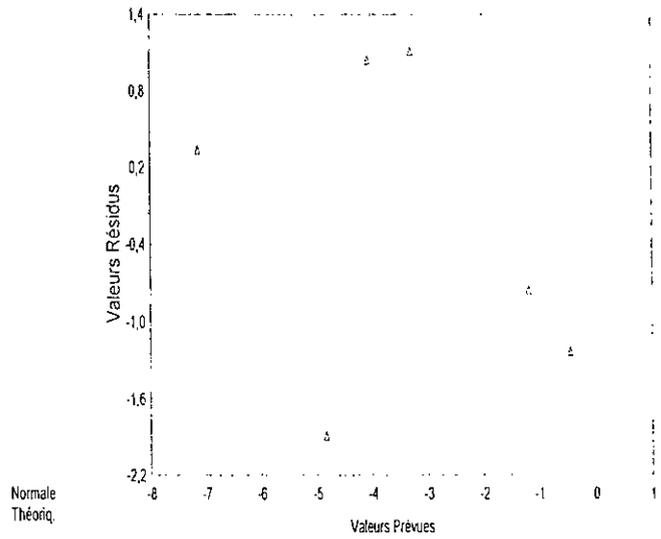


Figure V.12: Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais 3 temps longs

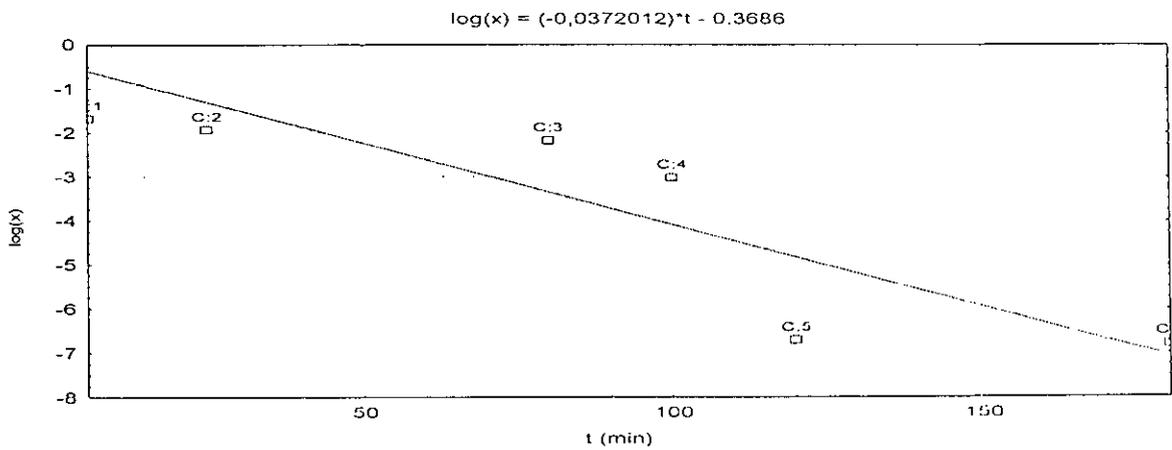


Figure V.13: Modèle du cylindre essais 3 temps longs

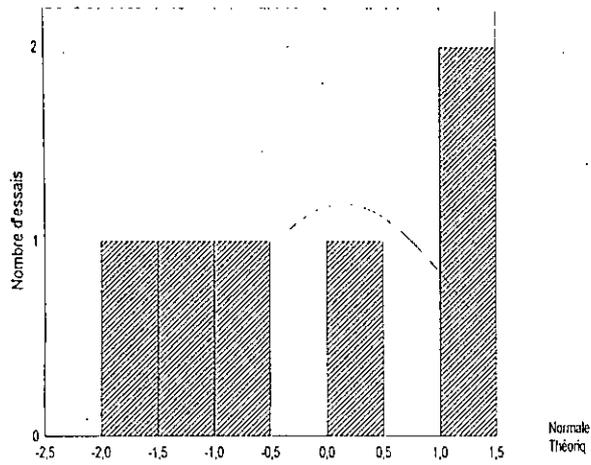


Figure V.4: Distribution fréquences: Résidus, cas du cylindre essais temps longs

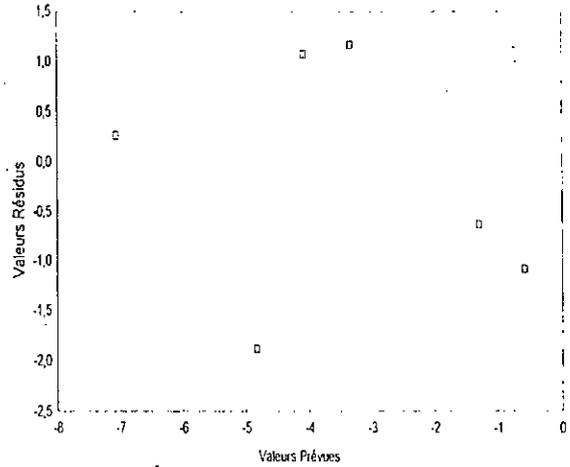


Figure V.5: Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais temps longs

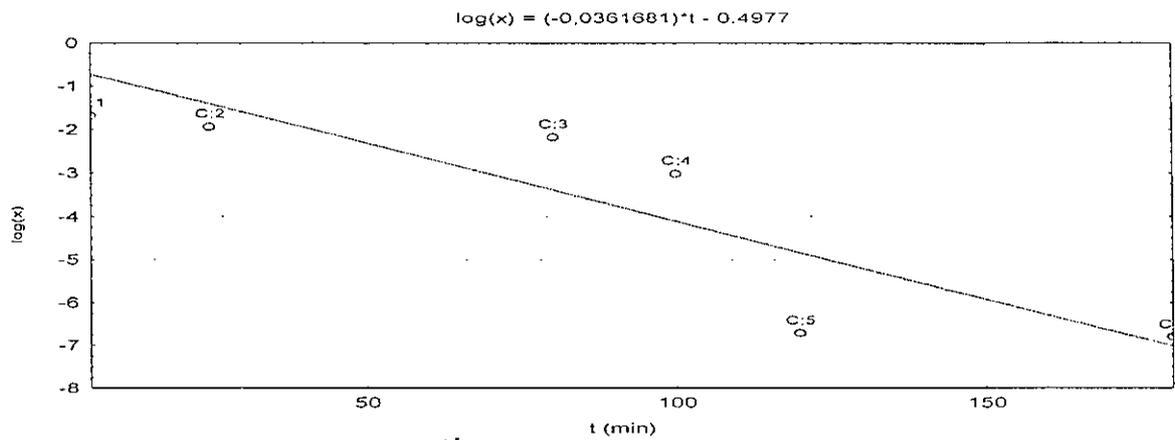


Figure V.6: Modèle de la sphère essais temps longs

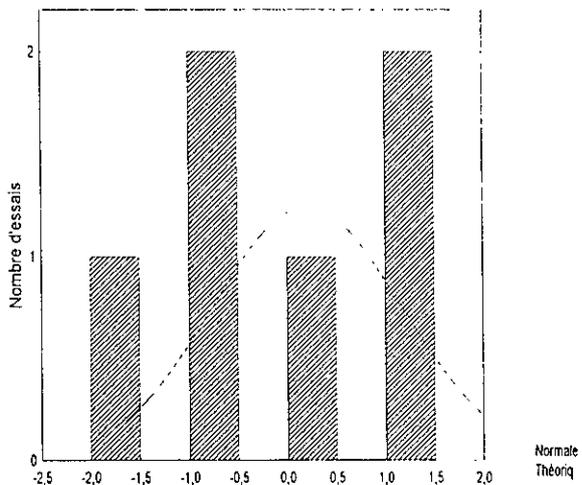


Figure V.7: Distribution fréquences: Résidus, cas de la sphère essais temps long

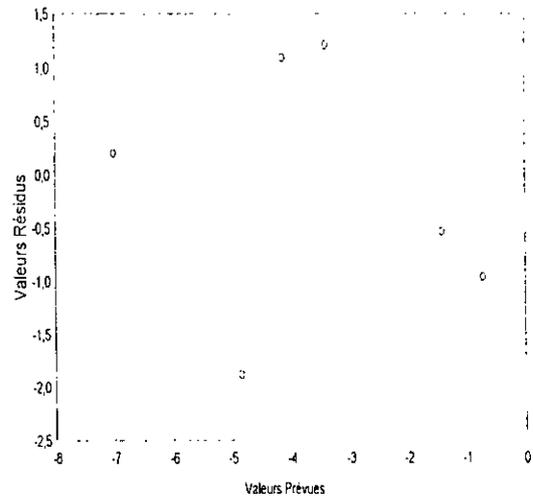


Figure V.8: Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais temps longs

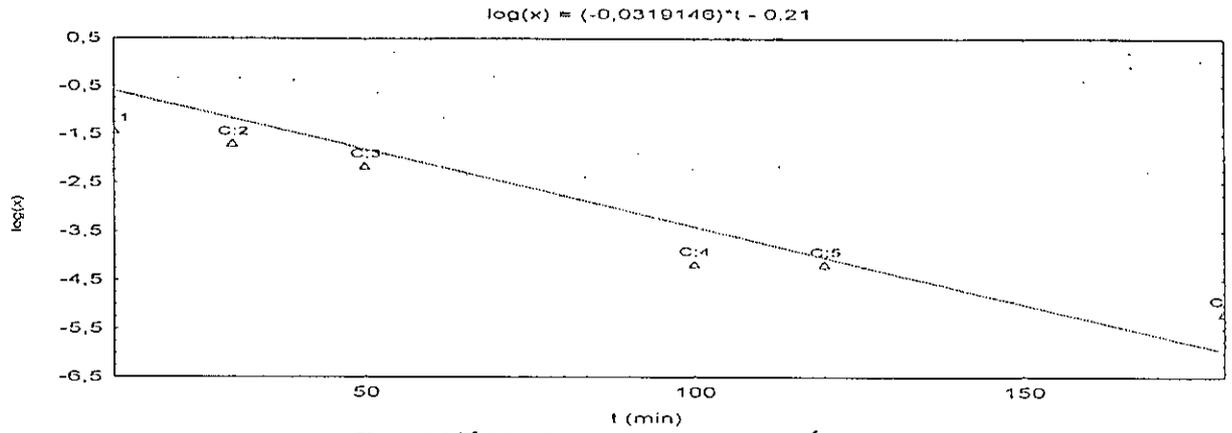


Figure V.13: Modèle de la plaque essais $\frac{1}{2}$ temps longs

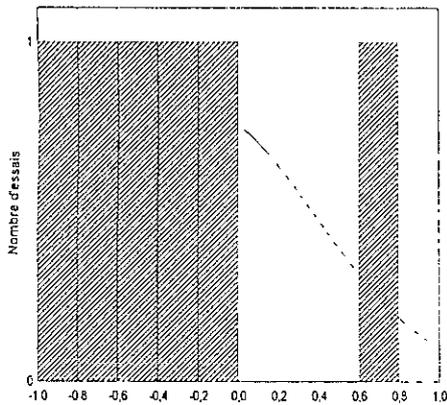


Figure V.16: Distribution fréquences: Résidus, cas de la plaque essais $\frac{1}{2}$ temps long

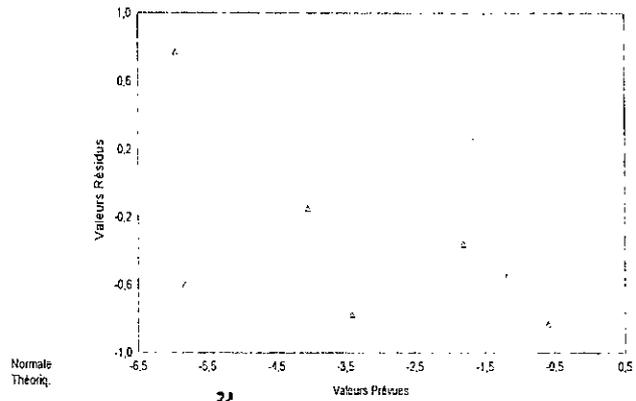


Figure V.15: Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais $\frac{1}{2}$ temps longs

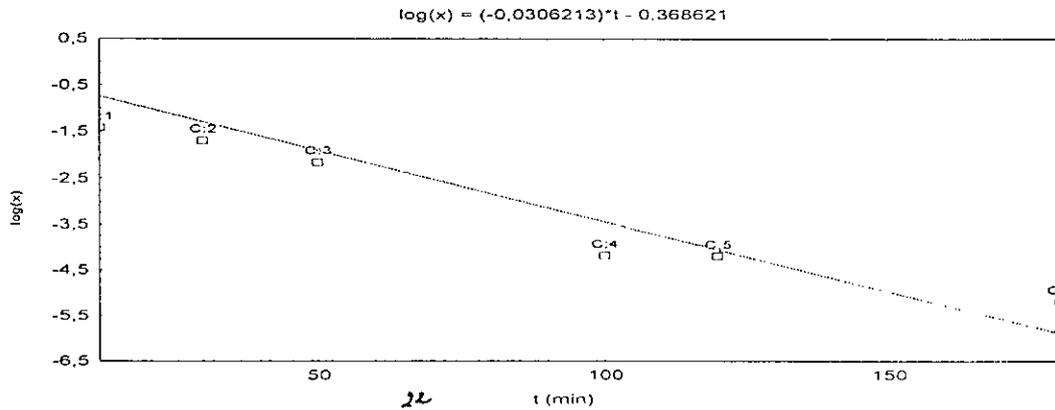


Figure V.14: Modèle du cylindre essais $\frac{1}{2}$ temps longs

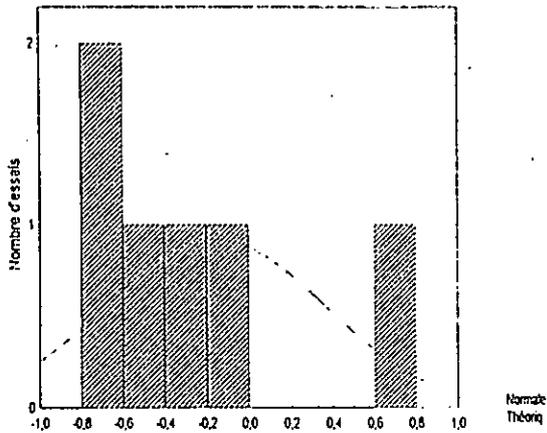


Figure V.3) Distribution fréquences Résidus, cas du cylindre essais / temps longs

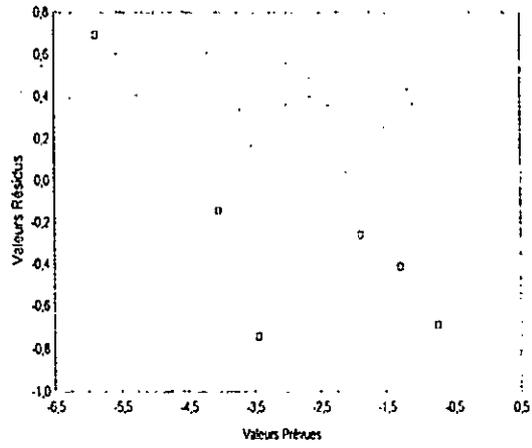


Figure V.4) Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais / temps longs

$$\log(x) = (-0,0294551) \cdot t - 0,4977$$

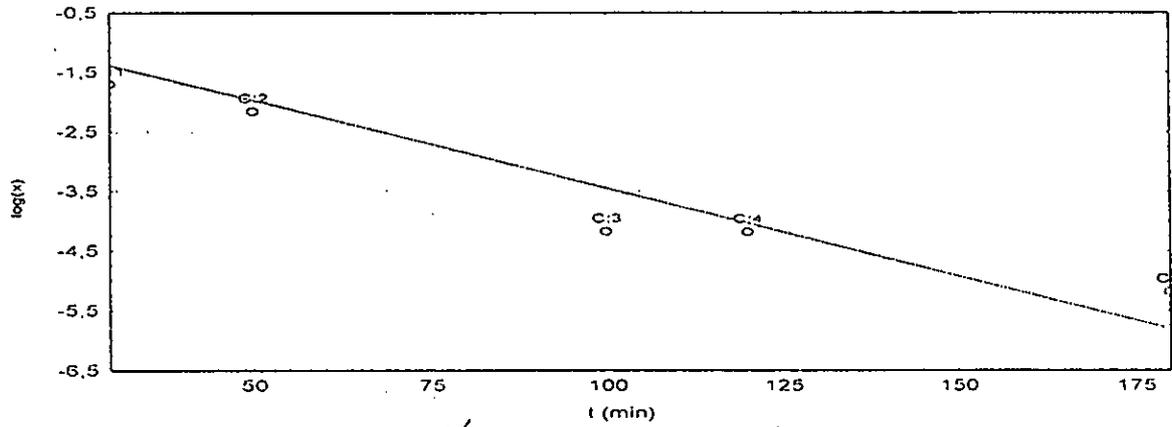


Figure V.5) Modèle de la sphère essais / temps longs

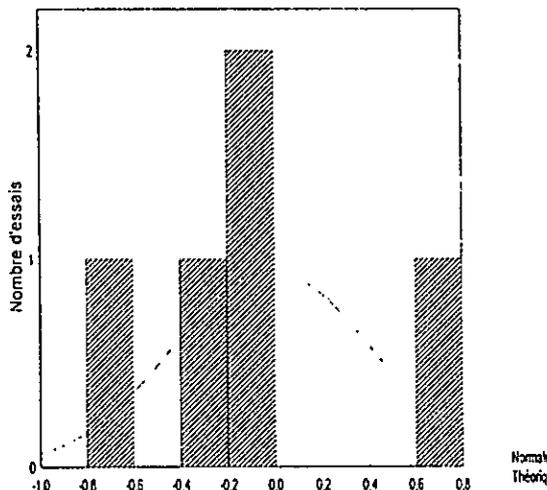


Figure V.6) Distribution fréquences Résidus, cas de la sphère essais / temps longs

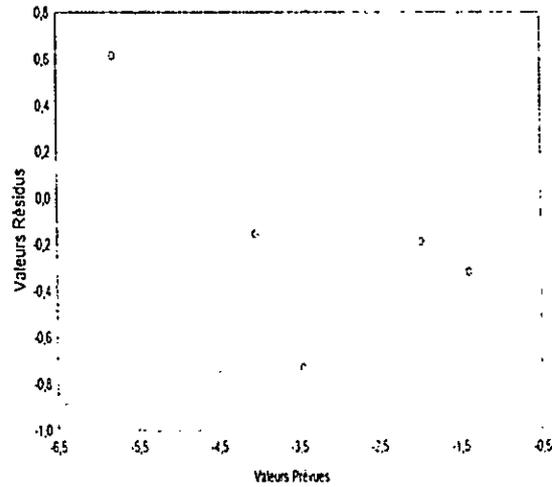


Figure V.7) Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais / temps longs

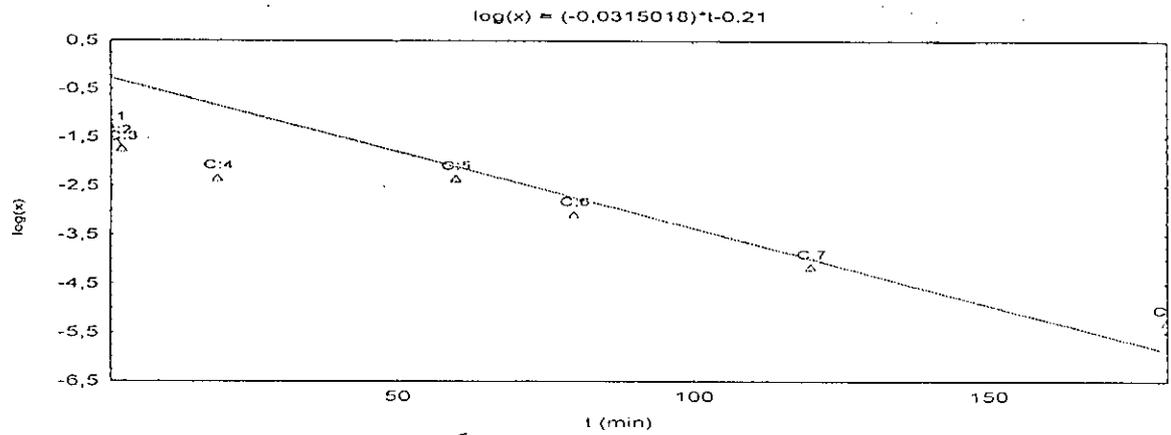


Figure V.25: Modèle de la plaque essais à temps longs

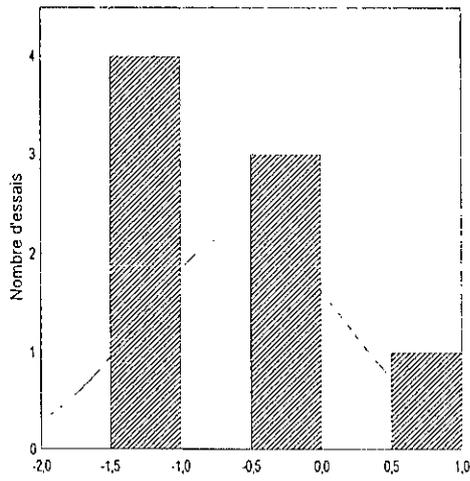


Figure V.24: Distribution fréquences. Résidus, cas de la plaque essais à temps longs

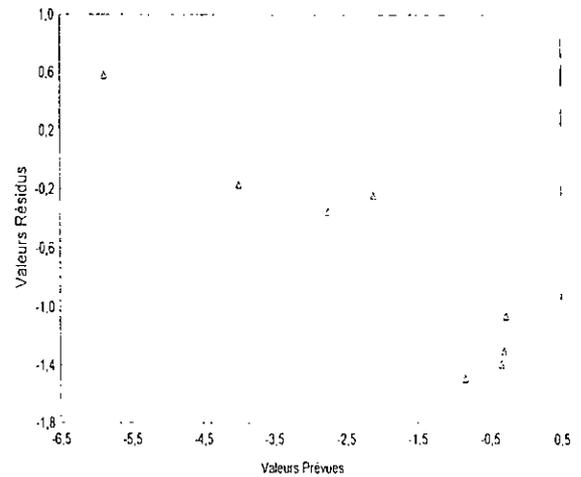


Figure V.26: Valeurs Prévis en fonction des résidus cylindre essais à temps longs

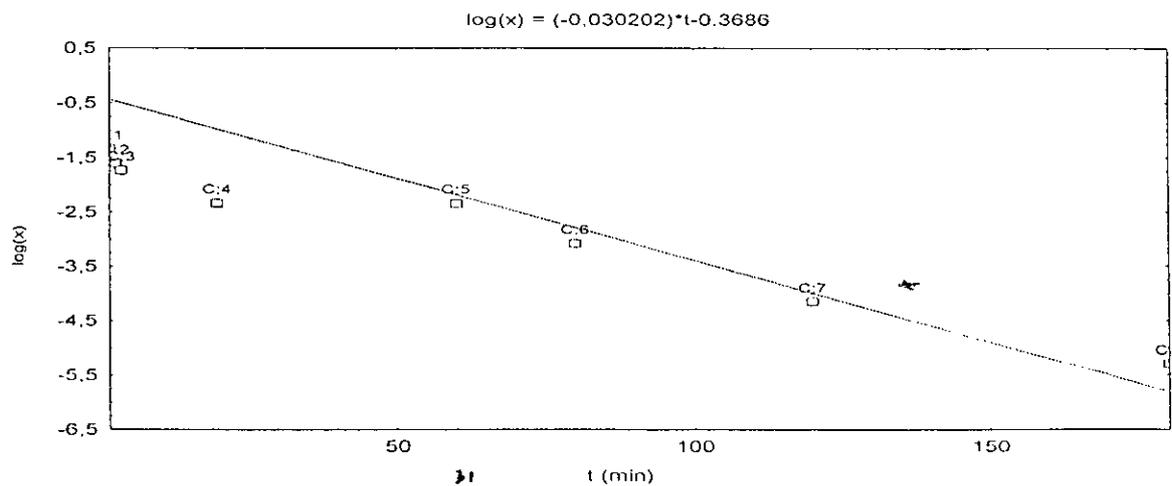


Figure V.27: Modèle du cylindre essais à temps longs

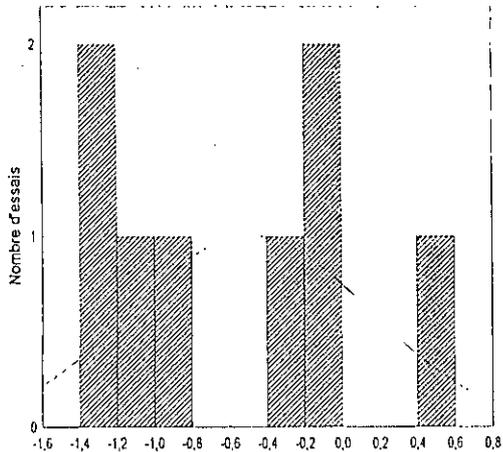


Figure V.32 Distribution fréquences. Résidus, cas du cylindre essais temps longs

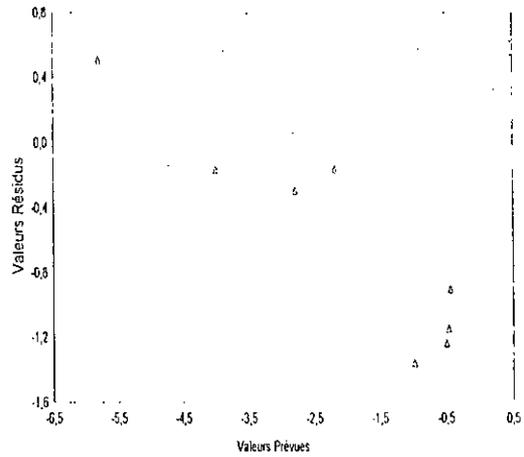


Figure V.33 Valeurs Prévues en fonction des résidus, cylindre essais temps longs

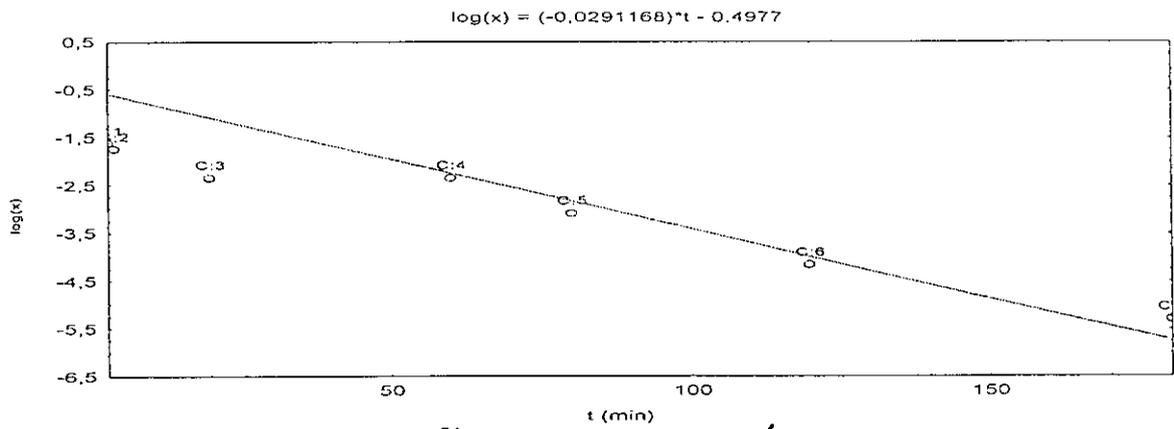


Figure V.34 Modèle de la sphère essais temps longs

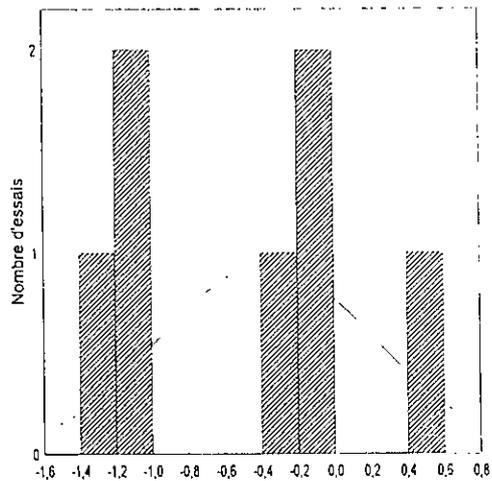


Figure V.35 Distribution fréquences. Résidus, cas de la sphère essais temps longs

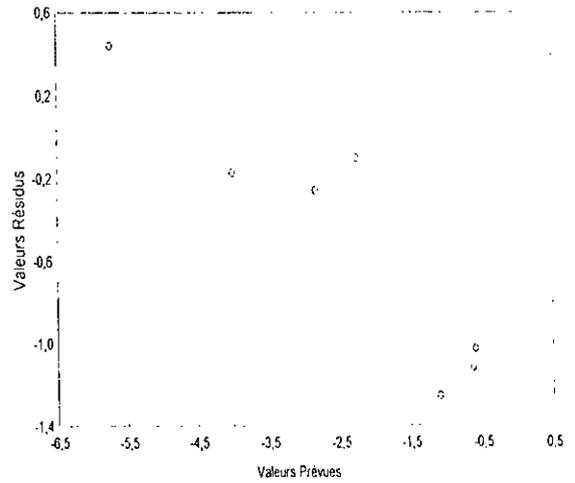


Figure V.36 Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais temps longs

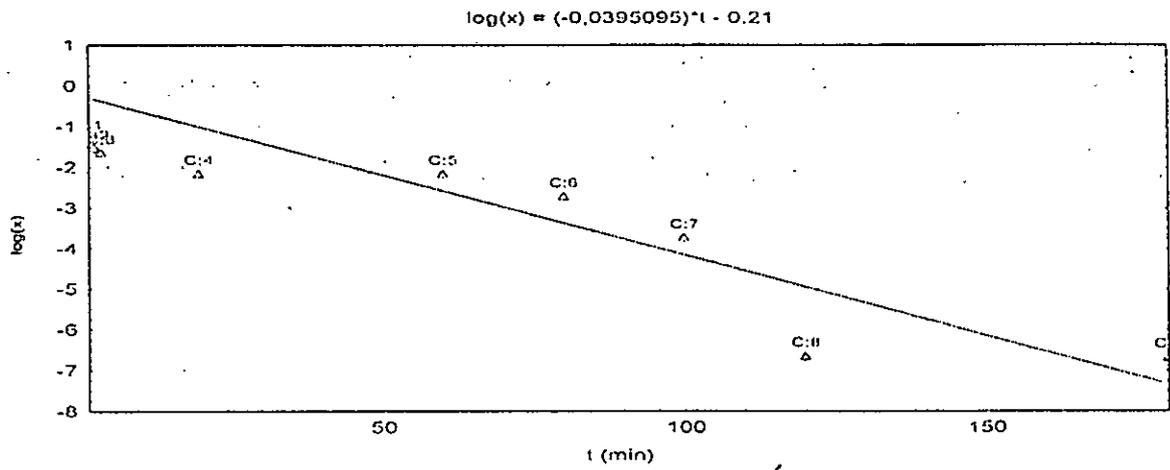


Figure V.39: Modèle de la plaque essais 6 temps longs

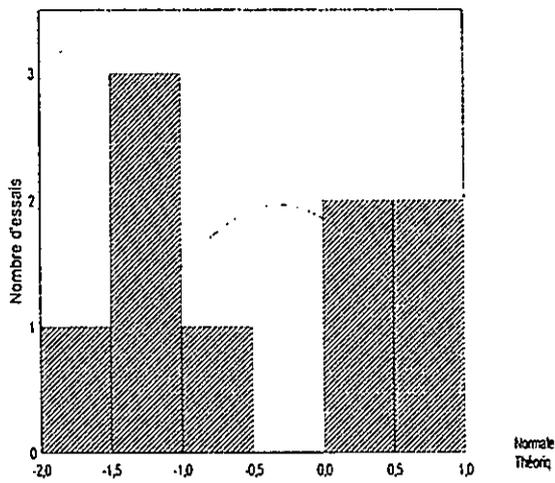


Figure V.38: Distribution fréquences: Résidus cas de la plaque essais 6 temps longs

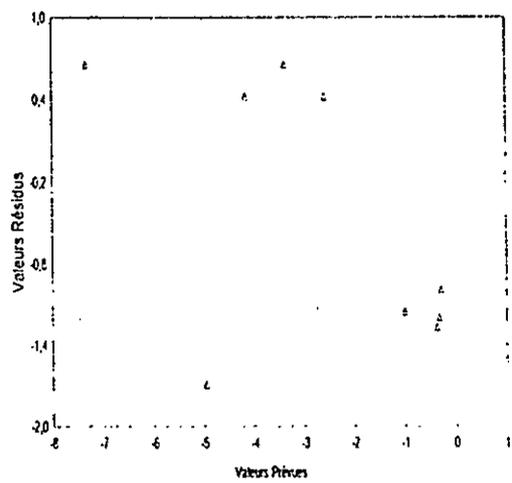


Figure V.39: Valeurs Prévis en fonction des résidus plaque essais 6 temps longs

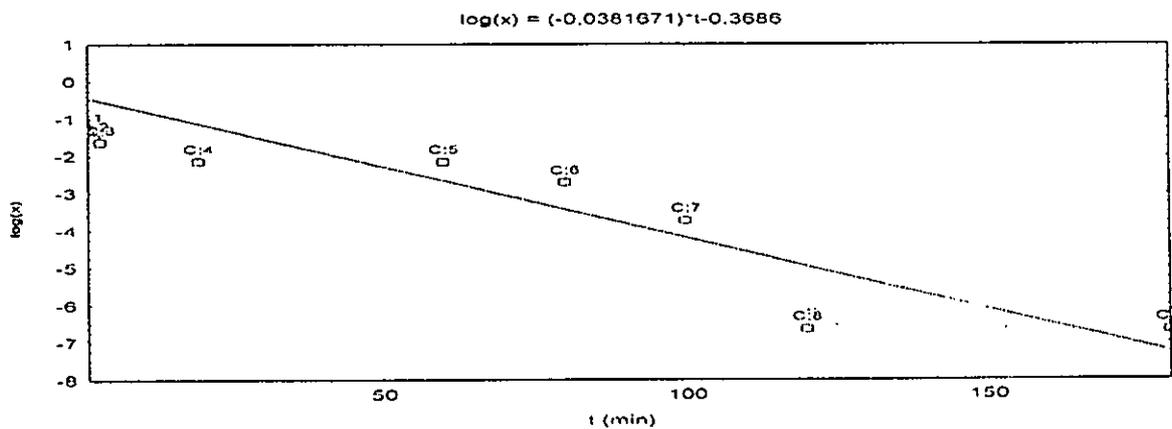


Figure V.40: Modèle du cylindre essais 7 temps longs

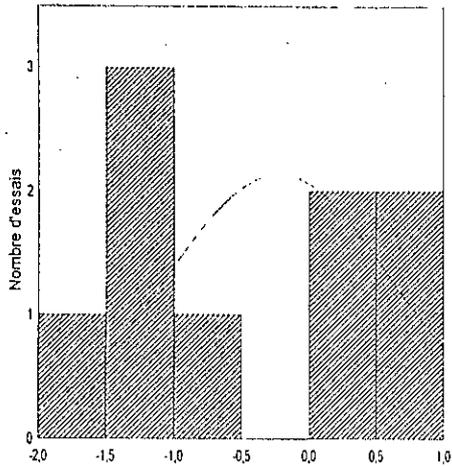


Figure V.41 Distribution fréquences: Résidus, cas du cylindre essais 7 temps long

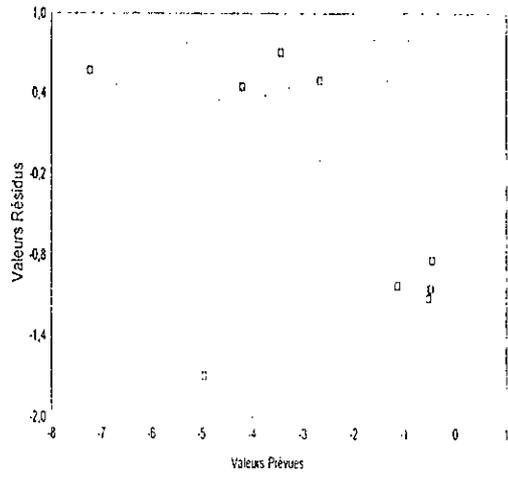


Figure V.42 Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais 7 temps long

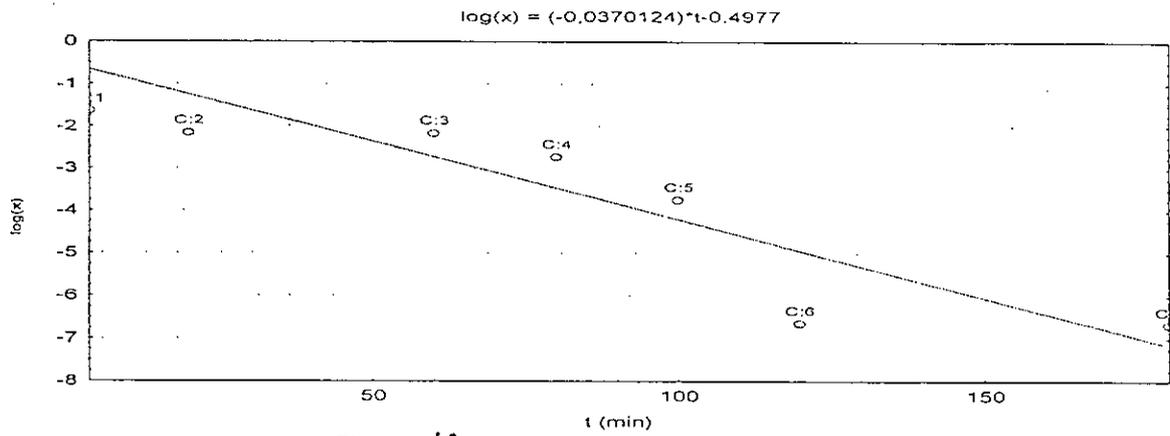


Figure V.43 Modèle de la sphère essais 7 temps longs

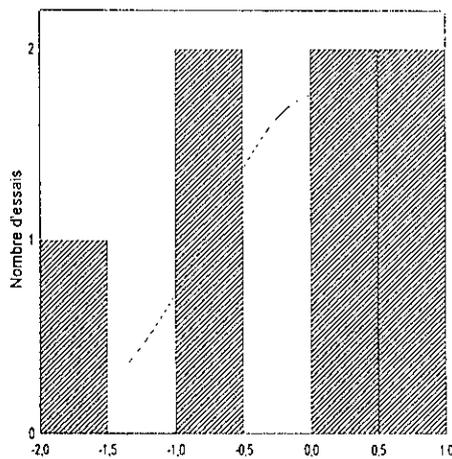


Figure V.44 Distribution fréquences: Résidus, cas de la sphère essais 7 temps long

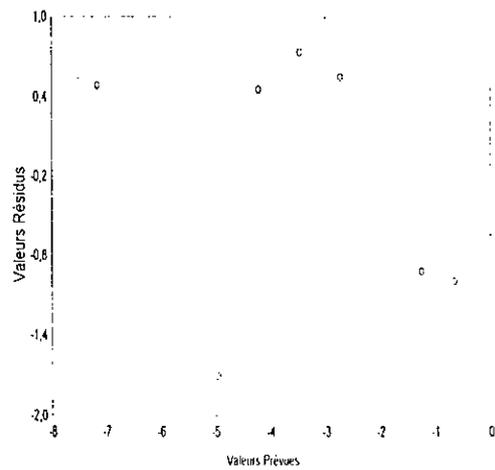


Figure V.45 Valeurs Prévis en fonction des résidus sphère essais 7 temps longs

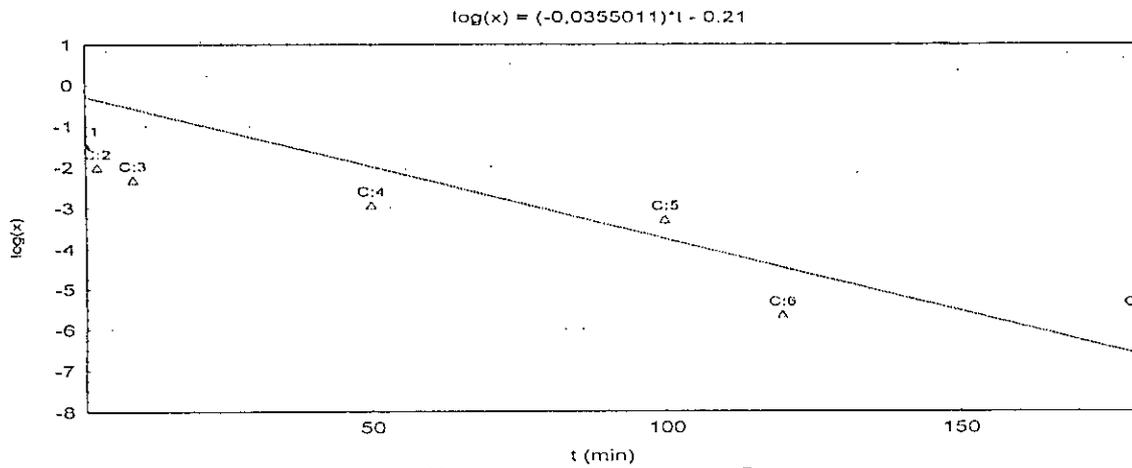


Figure V.46 Modèle de la plaque essais temps longs

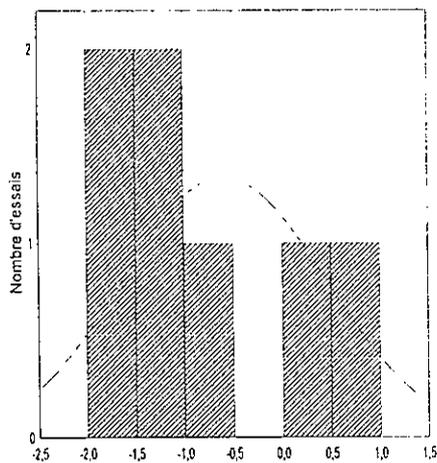


Figure V.47 Distribution fréquences: Résidus cas de la plaque essais temps longs

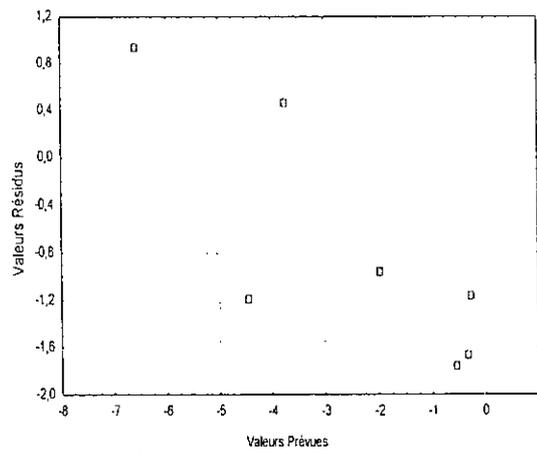


Figure V.48 Valeurs Prévues en fonction des résidus plaque essais temps longs

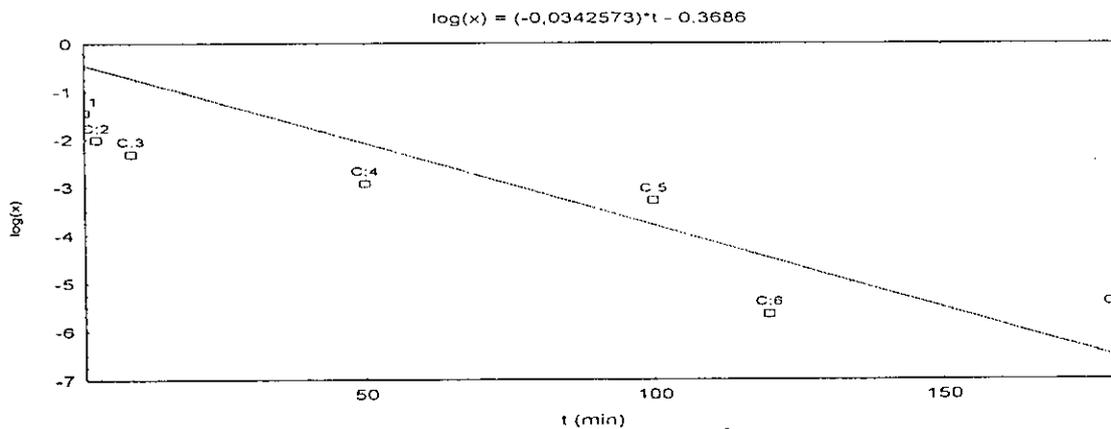
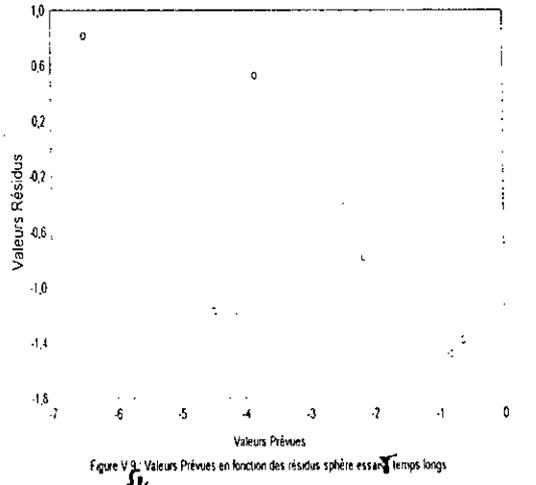
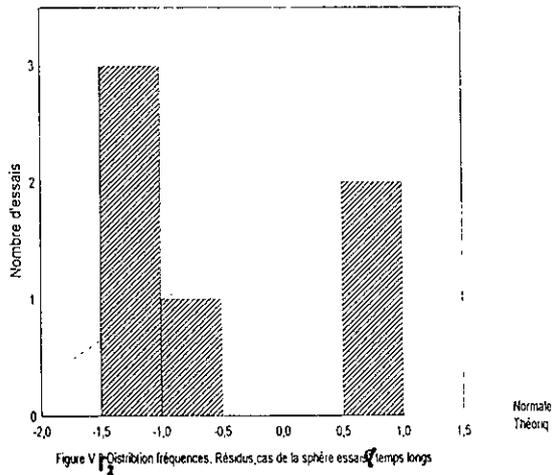
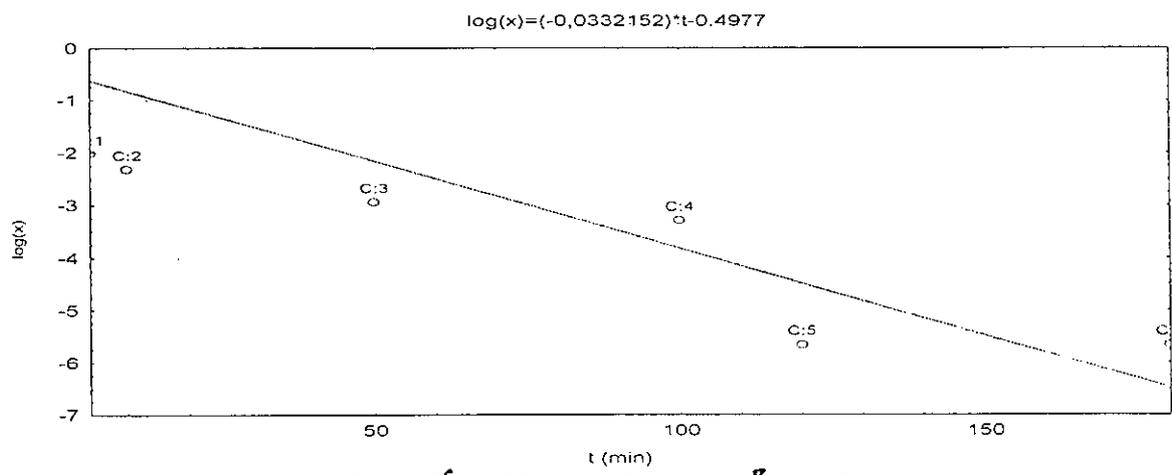
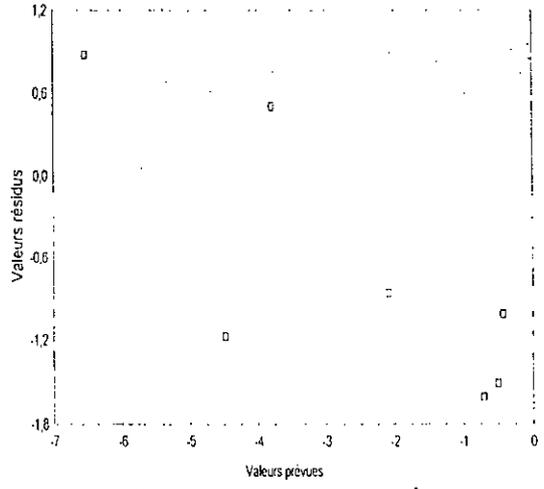
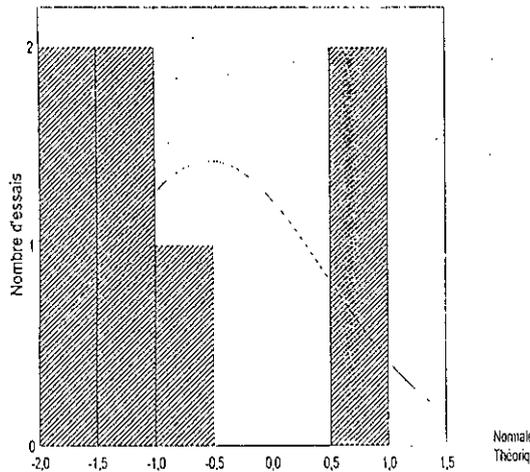


Figure V.49 Modèle du cylindre essais temps longs



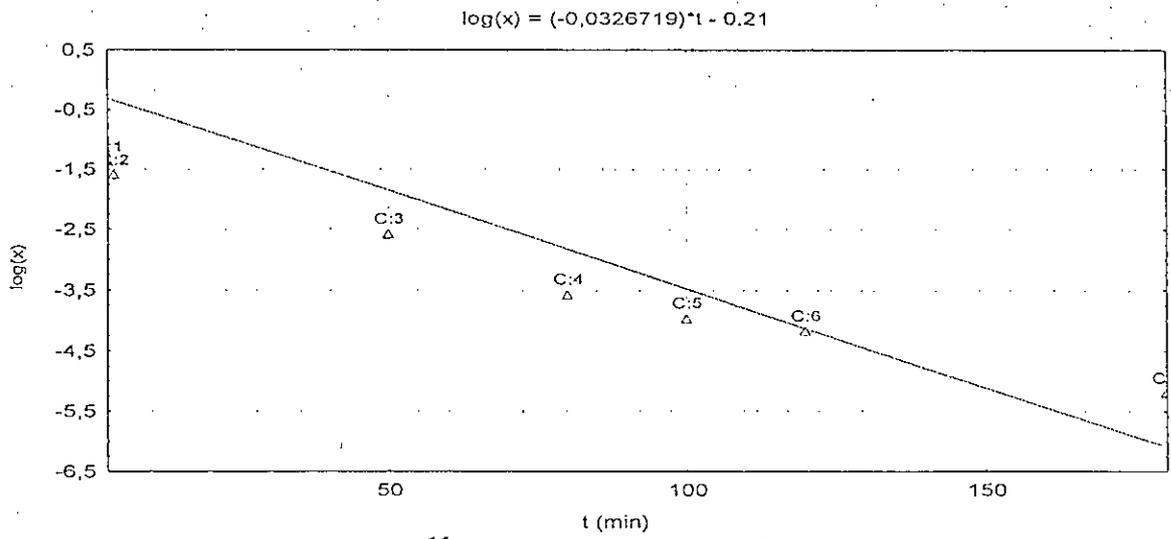


Figure V.55 .Modèle de la plaque essais Δ temps longs

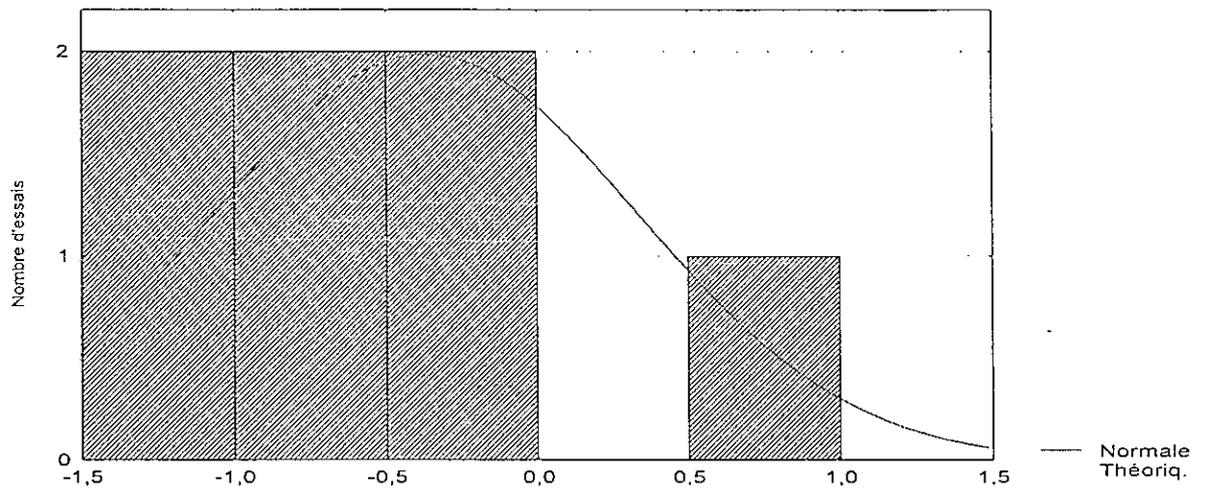


Figure V.56 Distribution fréquences: Résidus, plaque essais Δ temps longs

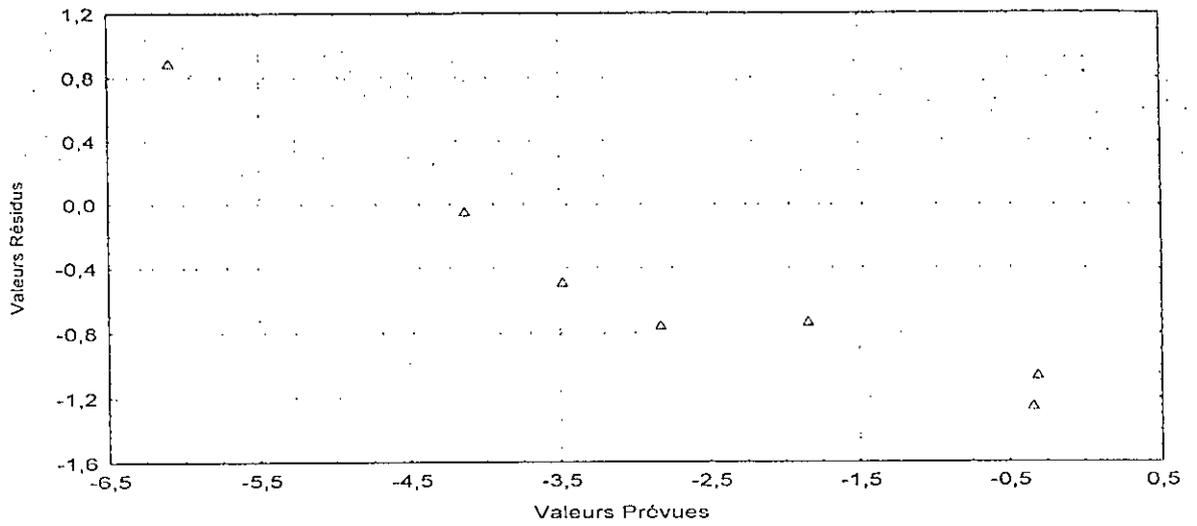


Figure V.57: Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais 14 temps longs

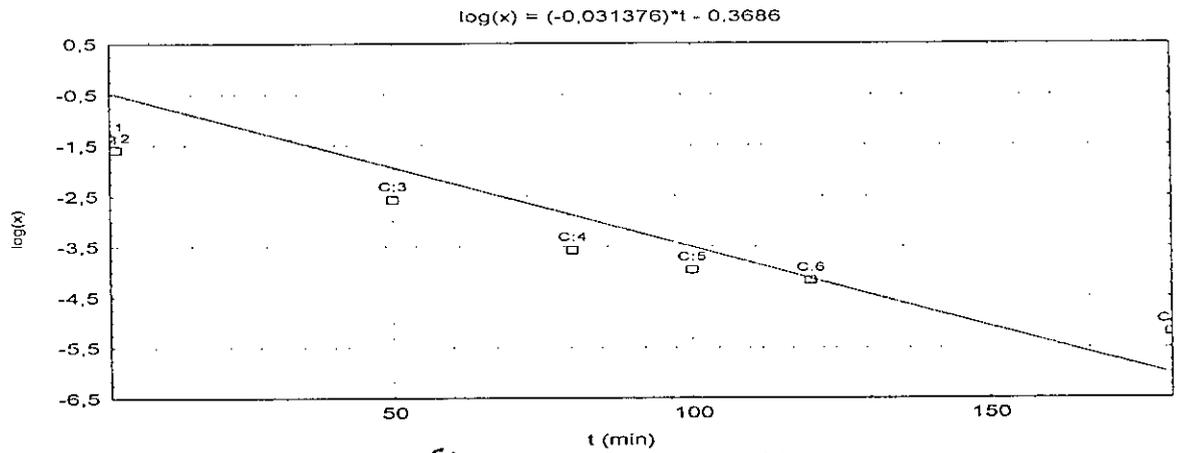


Figure V.58 Modèle du cylindre essais 14 temps longs

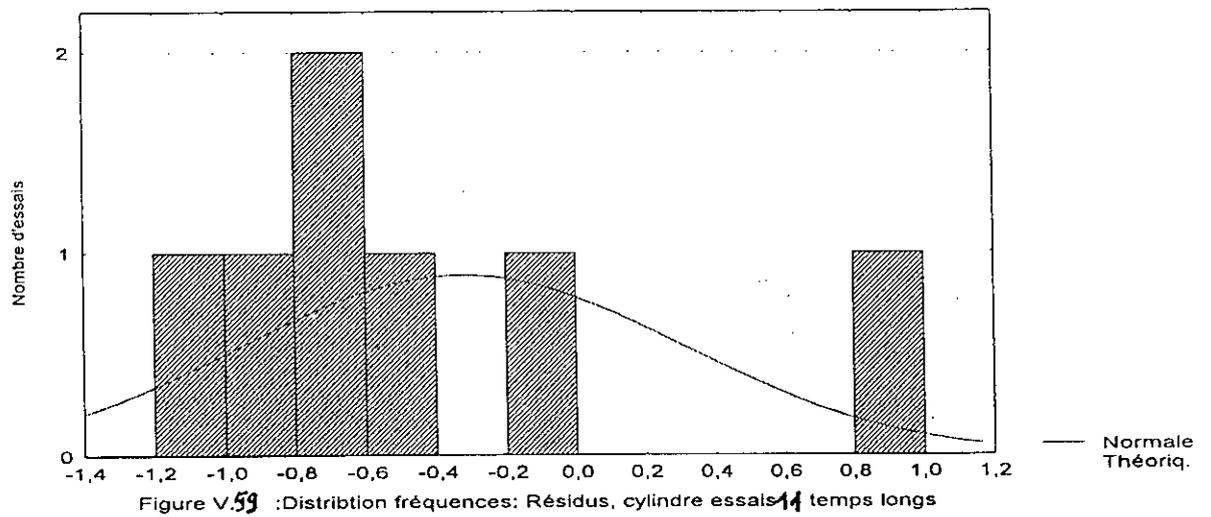


Figure V.59 : Distribution fréquences: Résidus, cylindre essais 14 temps longs

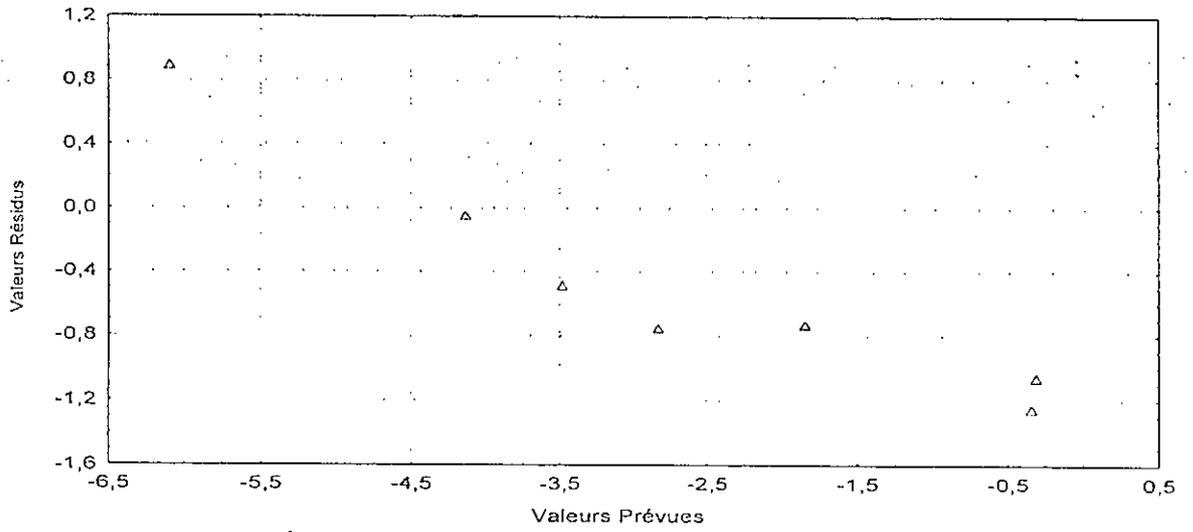


Figure V. 60: Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais 11 temps longs

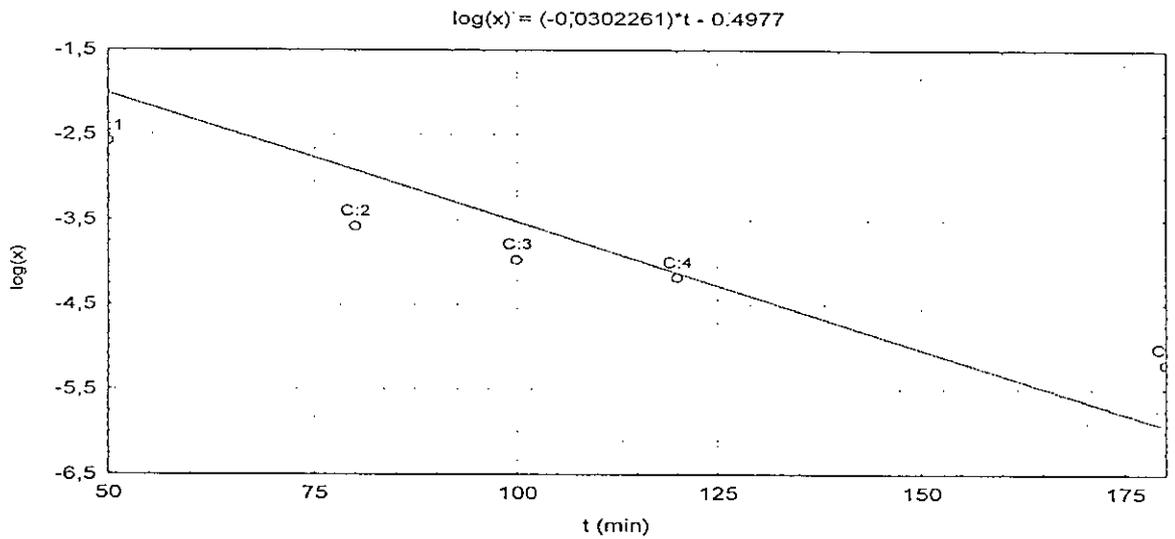


Figure V. 61: Modèle de la sphère essais 11 temps longs

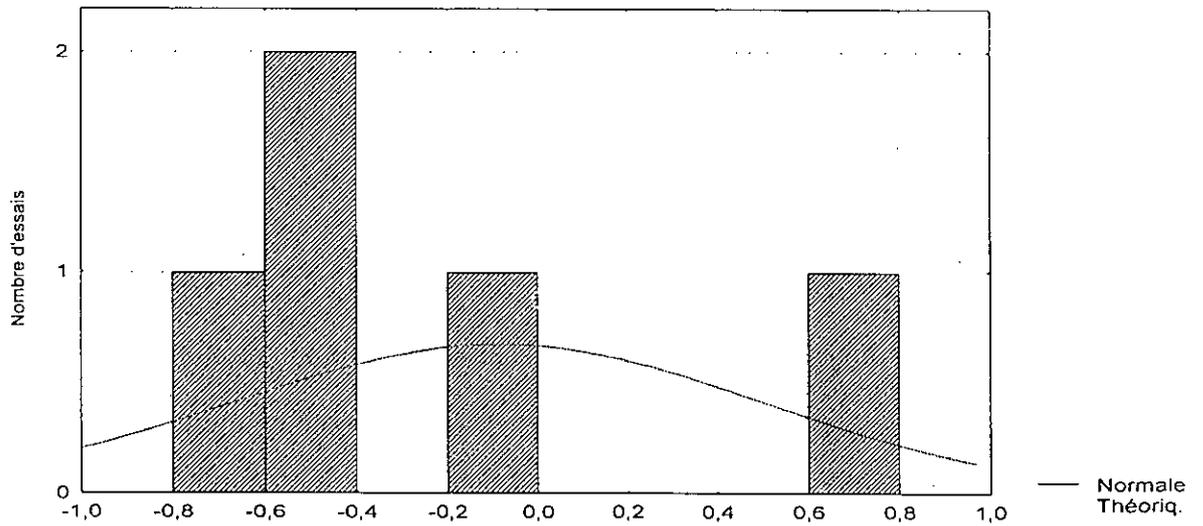


Figure V. 62: Distribution fréquences: Résidus, sphère essais 11 temps longs

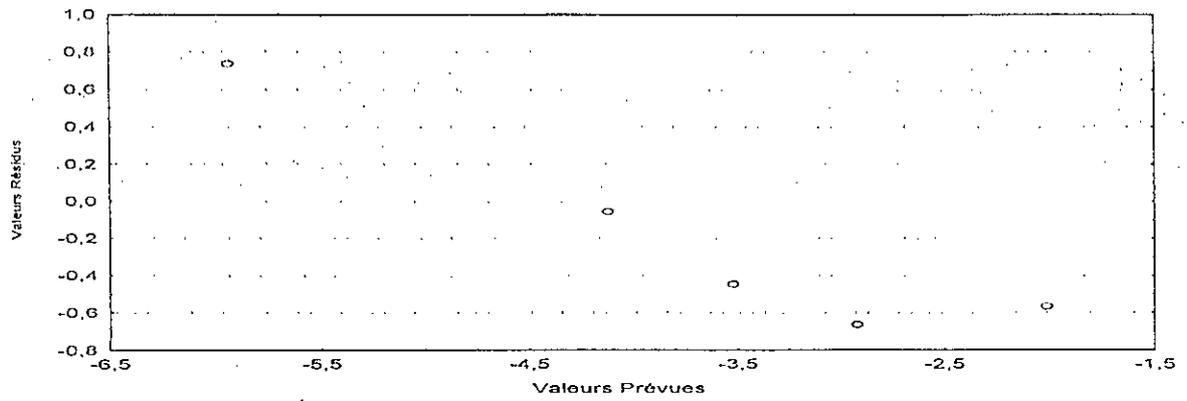


Figure V. 63: Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais 4 temps longs

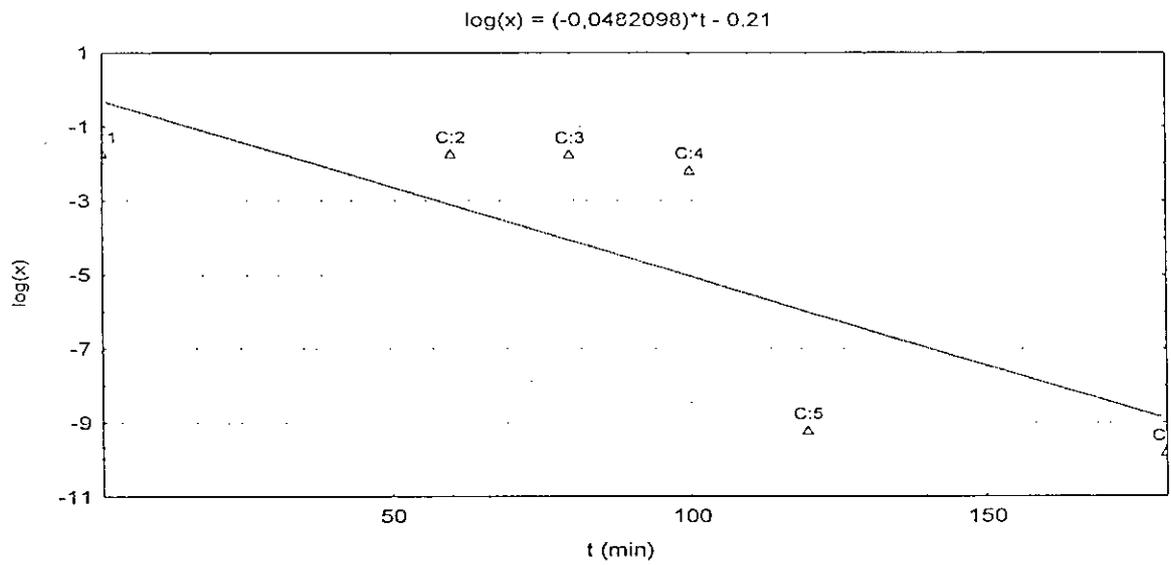


Figure V. 64: Modèle de la plaque essais 4 temps longs

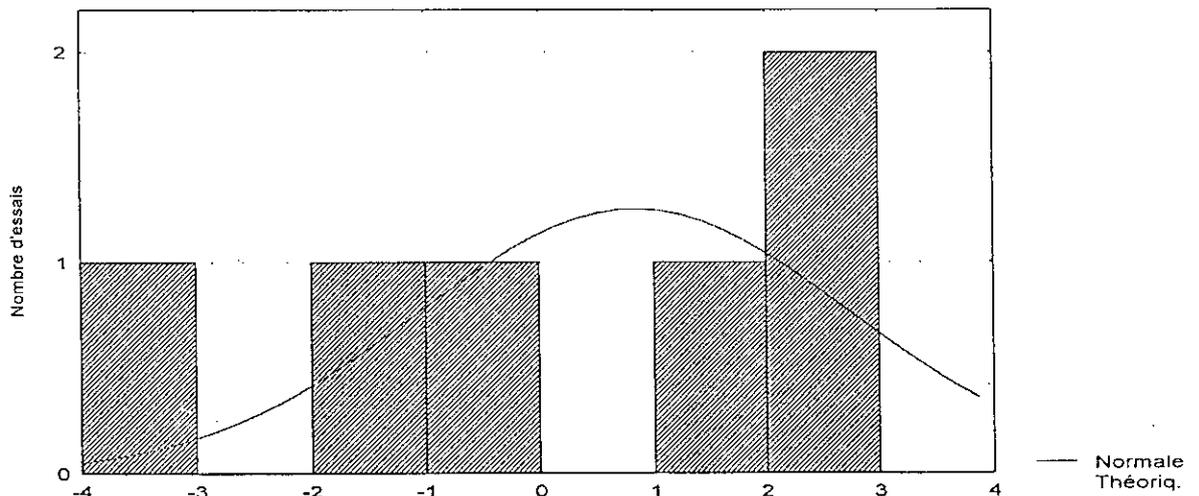


Figure V. 65: Distribution fréquences: Résidus, cas de la plaque essais 4 temps longs

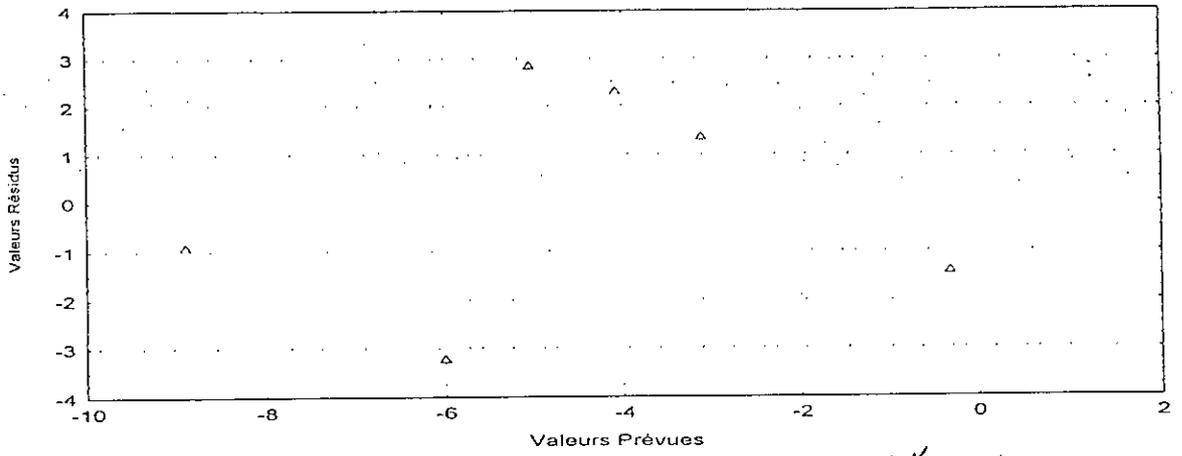


Figure V.66: Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais ~~4~~ temps longs

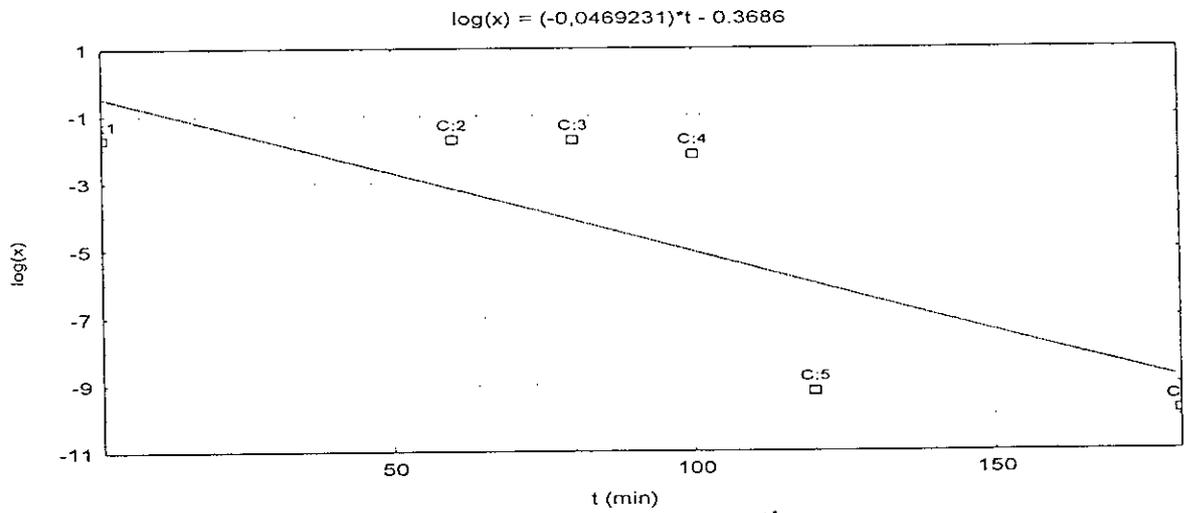


Figure V.67: Modèle du cylindre essais ~~4~~ temps longs

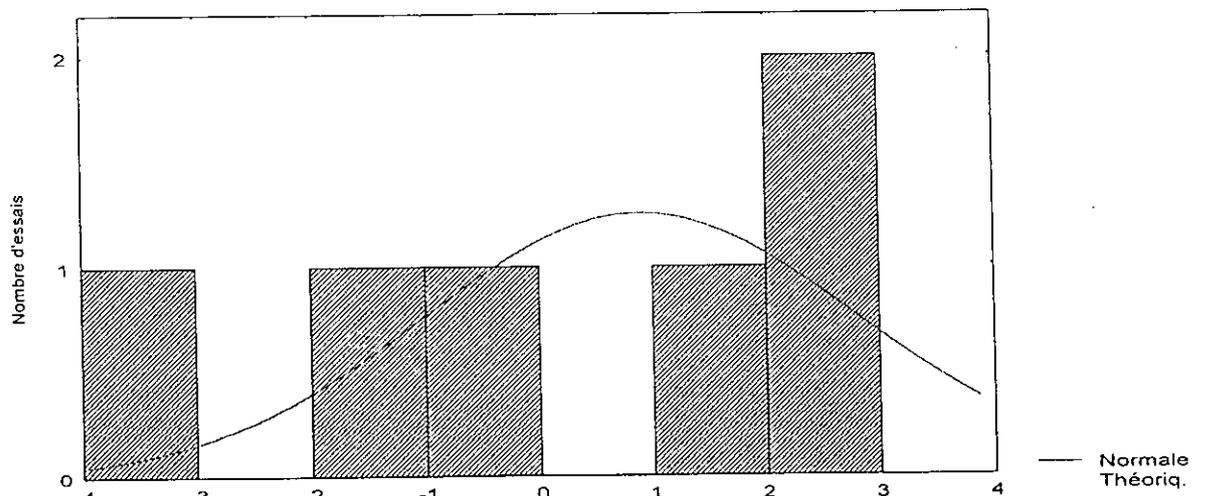


Figure V.68: Distribution fréquences: Résidus, cas du cylindre essais ~~4~~ temps longs

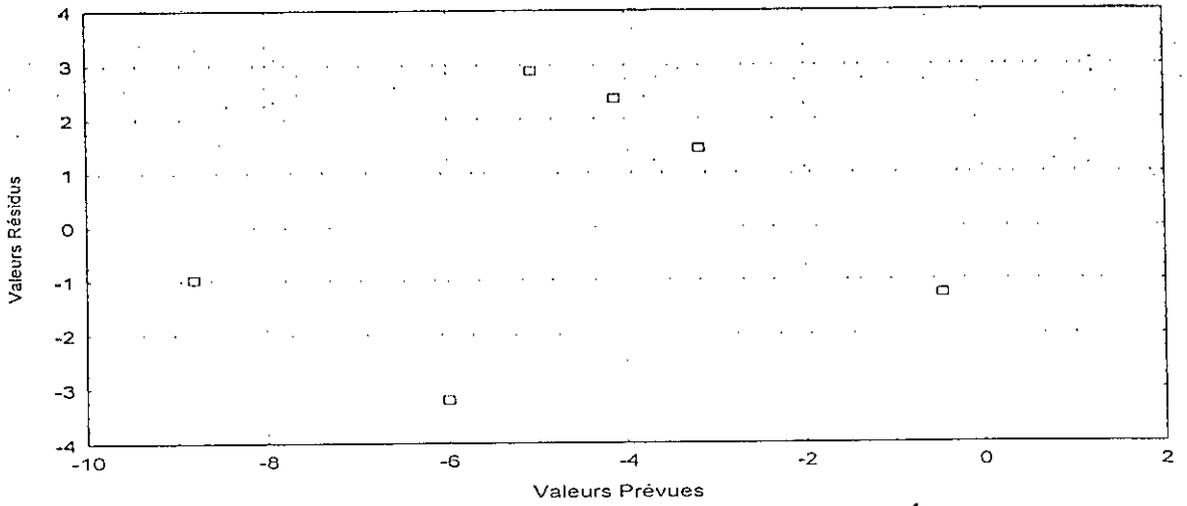


Figure V.69: Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais 4 (temps longs)

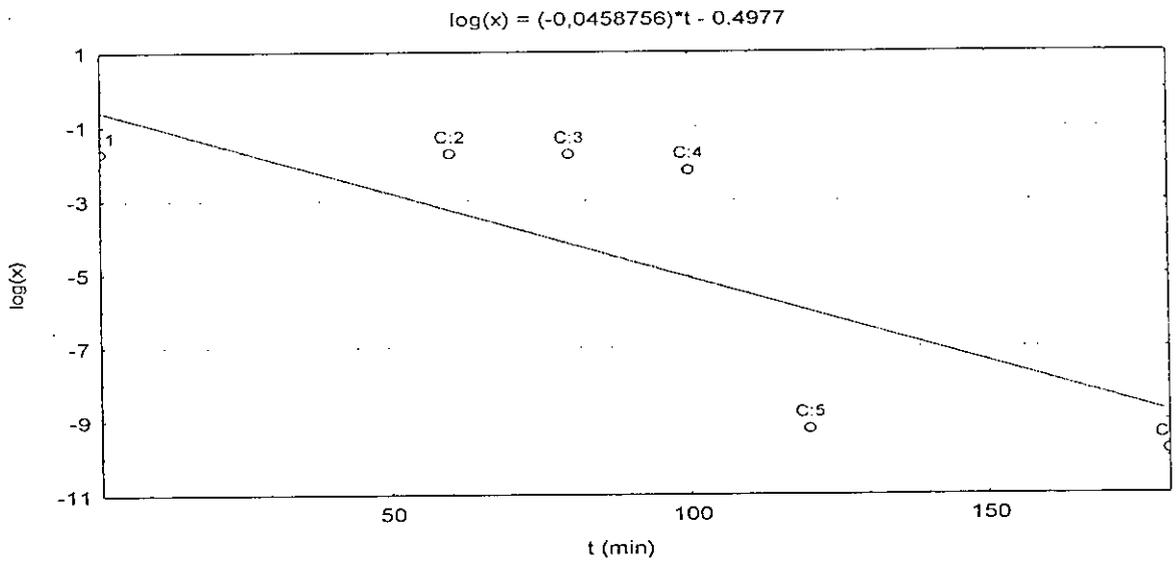


Figure V.70: Modèle de la sphère essais 4 (temps longs)

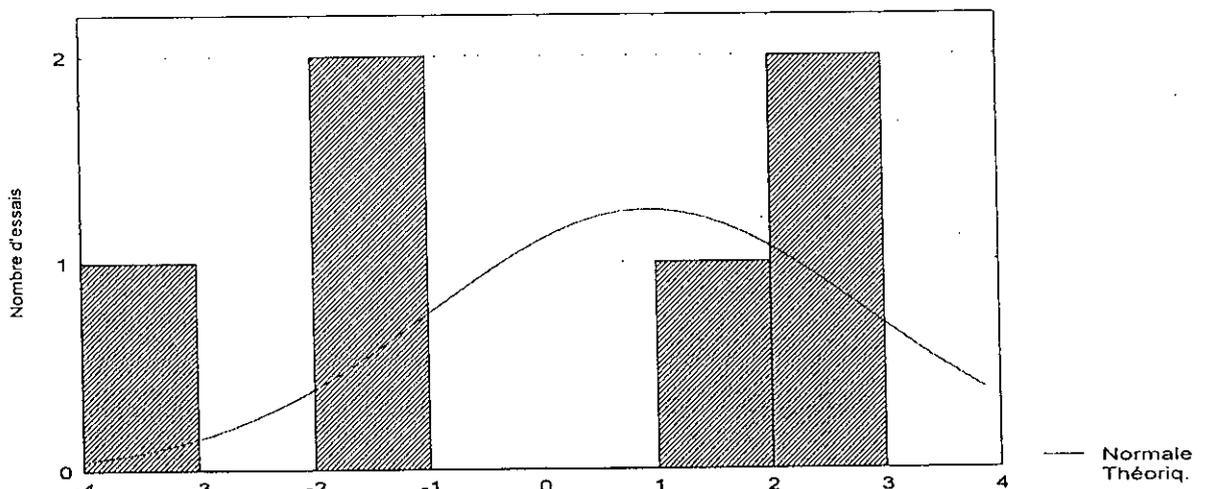


Figure V.71. Distribution fréquences: Résidus, cas de la sphère essais 4 (temps longs)

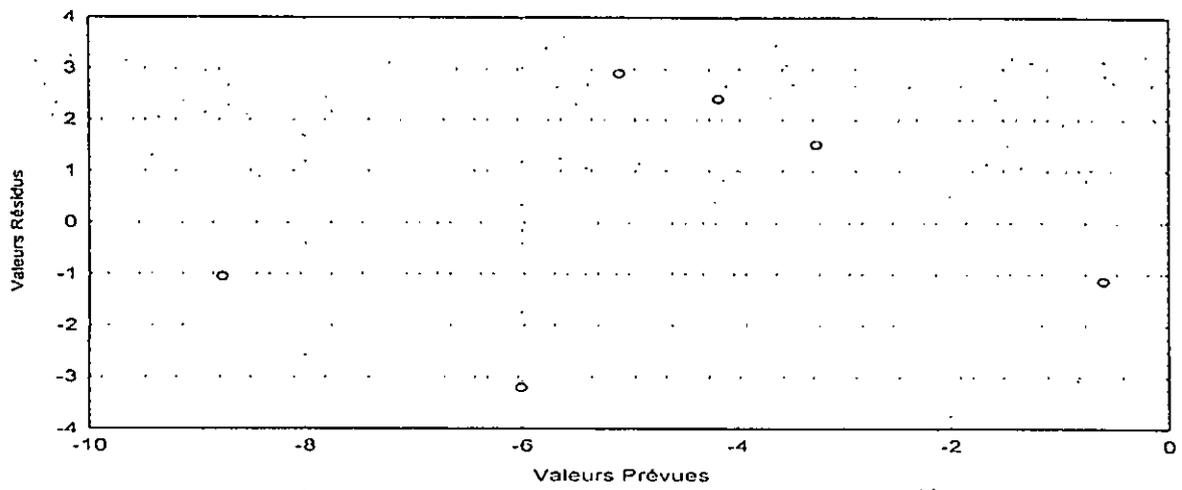


Figure V.72: Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais 14 temps longs

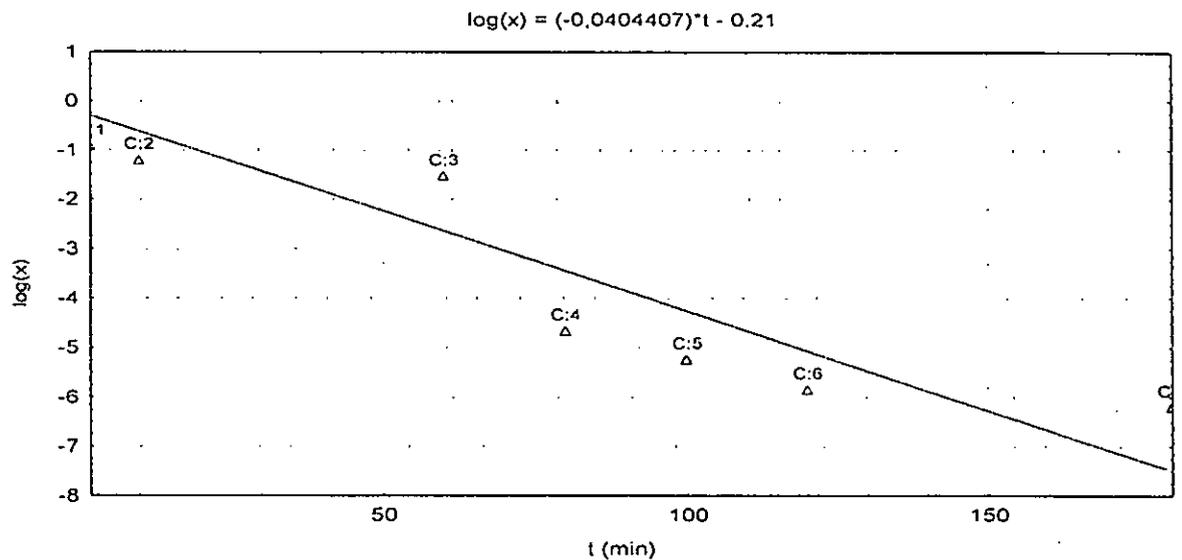


Figure V.73 : Modèle de la plaque essais 16 temps longs

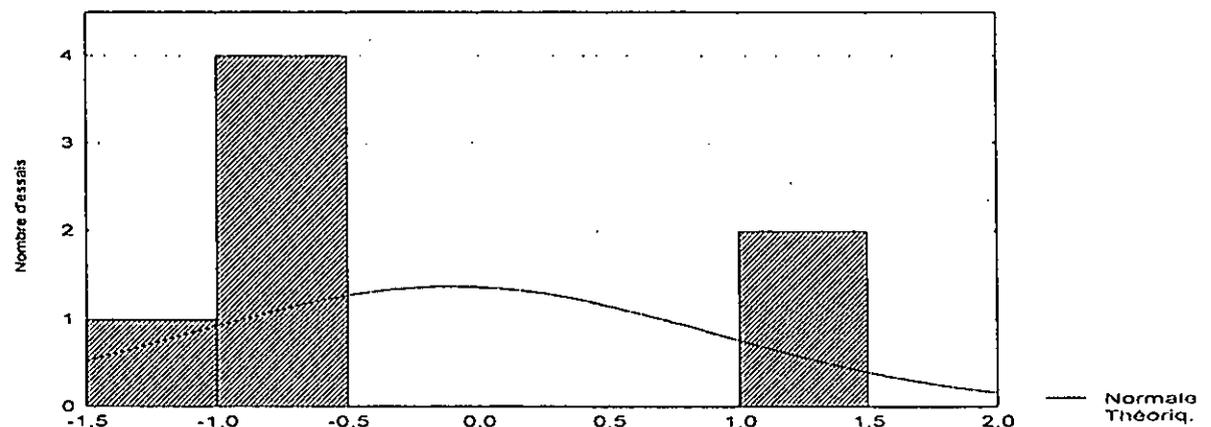


Figure V.74: Distribution fréquences: Résidus, plaque essais 16 temps longs

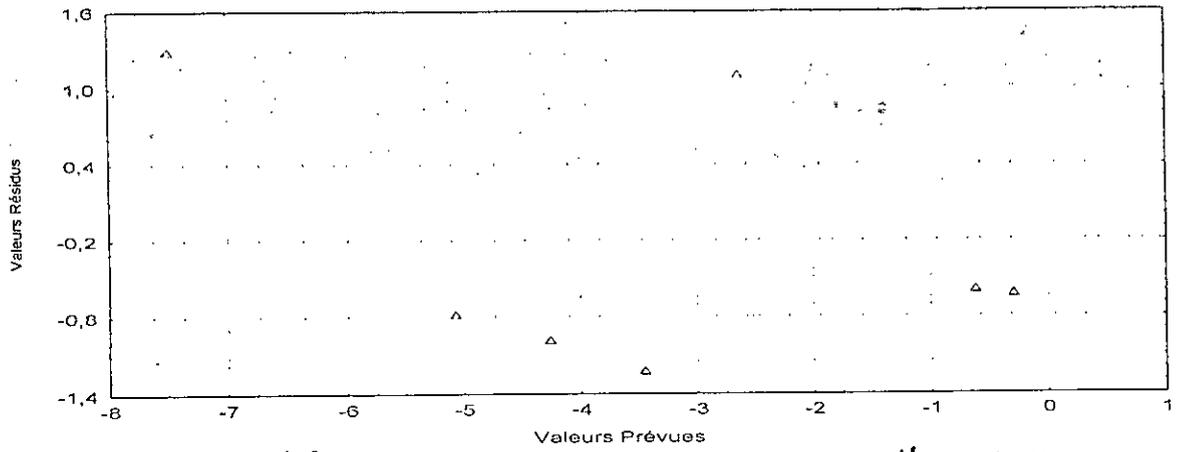


Figure V.75 : Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais 16 temps longs

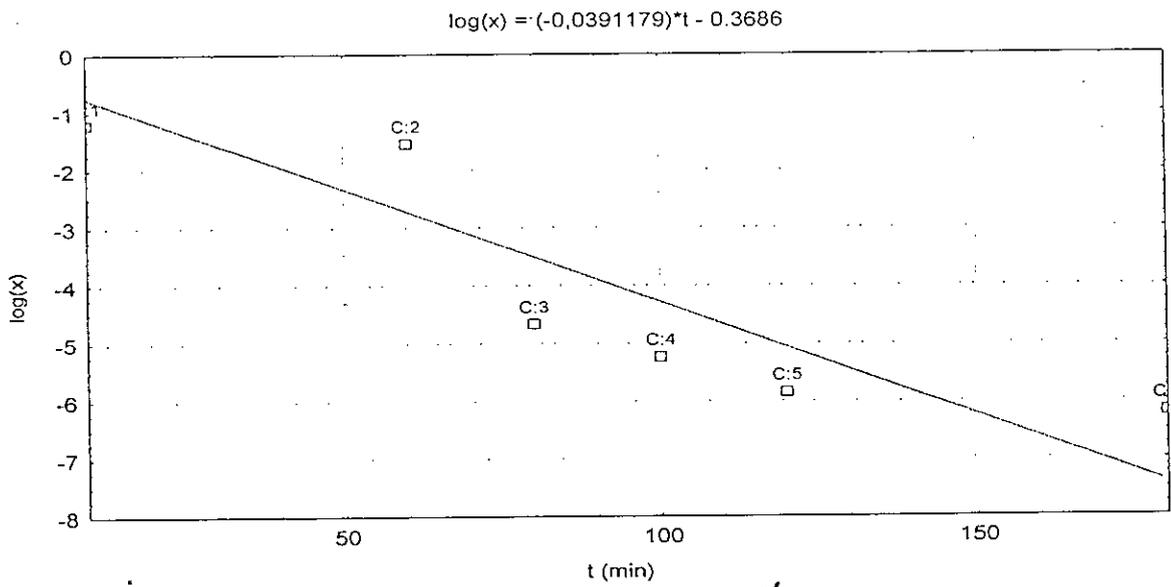


Figure V.76 : Modèle du cylindre essais 16 temps longs

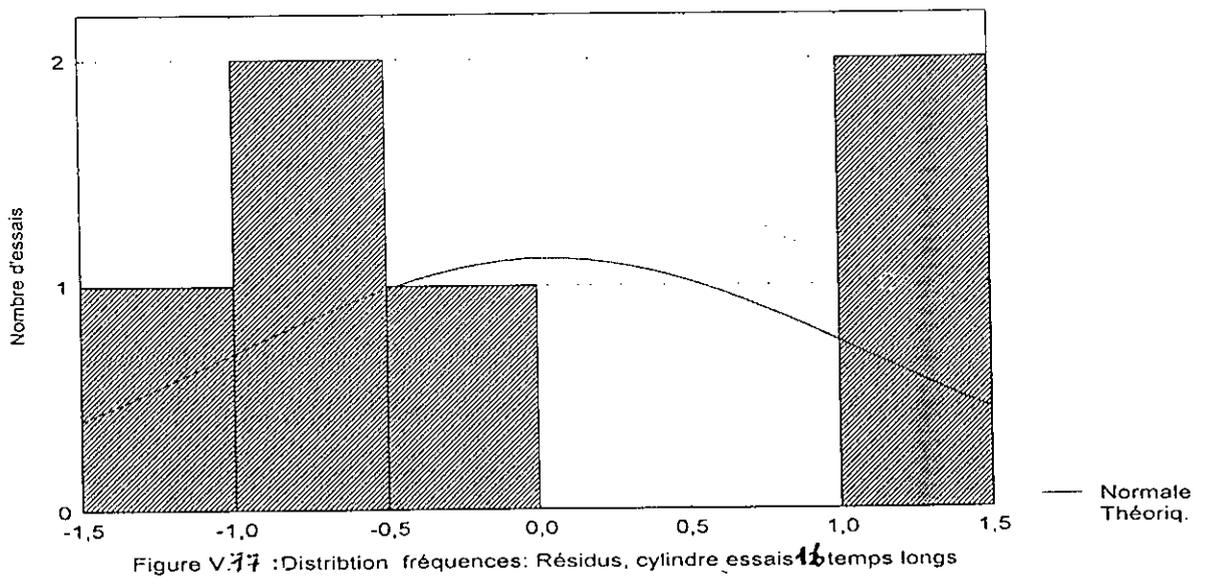


Figure V.77 : Distribution fréquences: Résidus, cylindre essais 16 temps longs

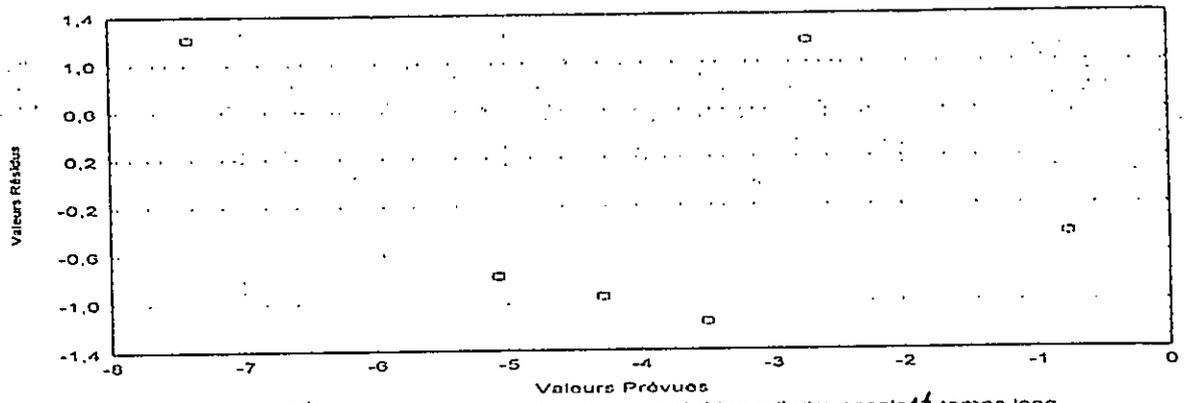


Figure V.76: Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais 16 temps long

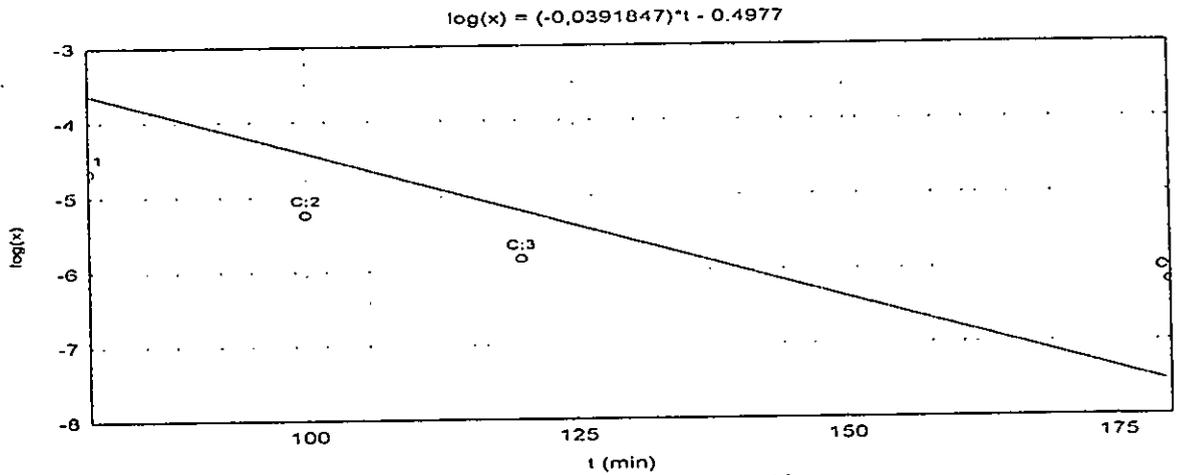


Figure V.79: Modèle de la sphère essais 16 temps long

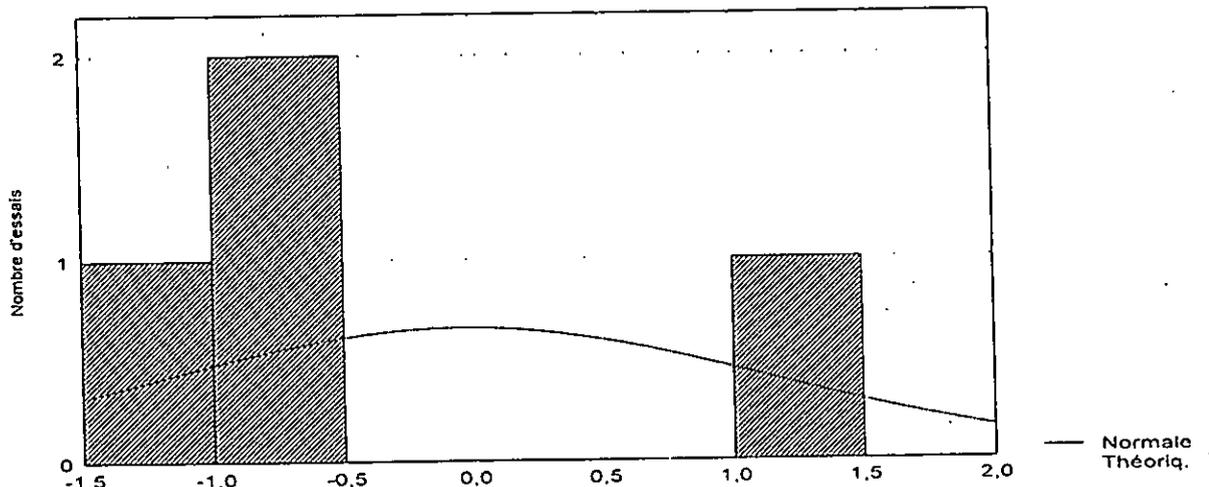


Figure V.80: Distribution fréquences: Résidus, sphère essais 16 temps long

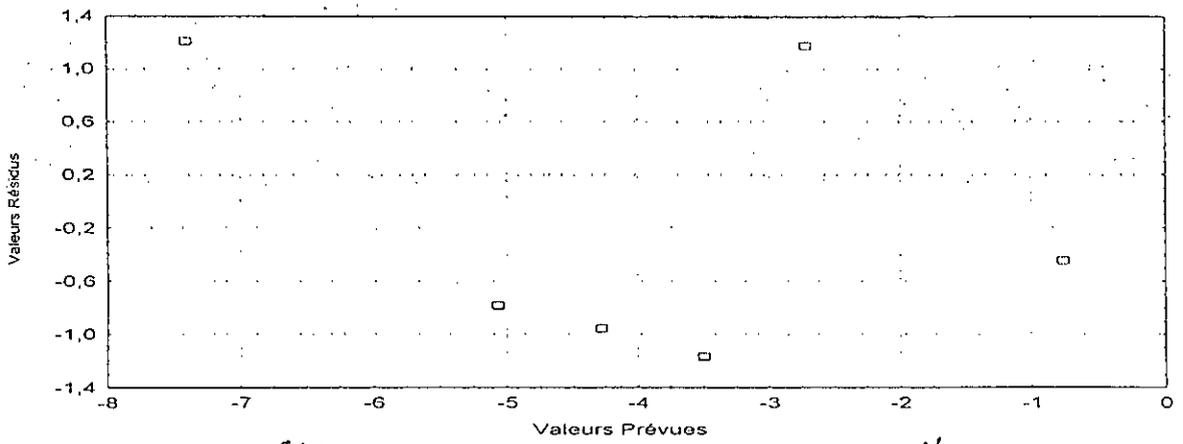


Figure V.84 : Valeurs prévues en fonction des résidus cylindre essais 16 temps long

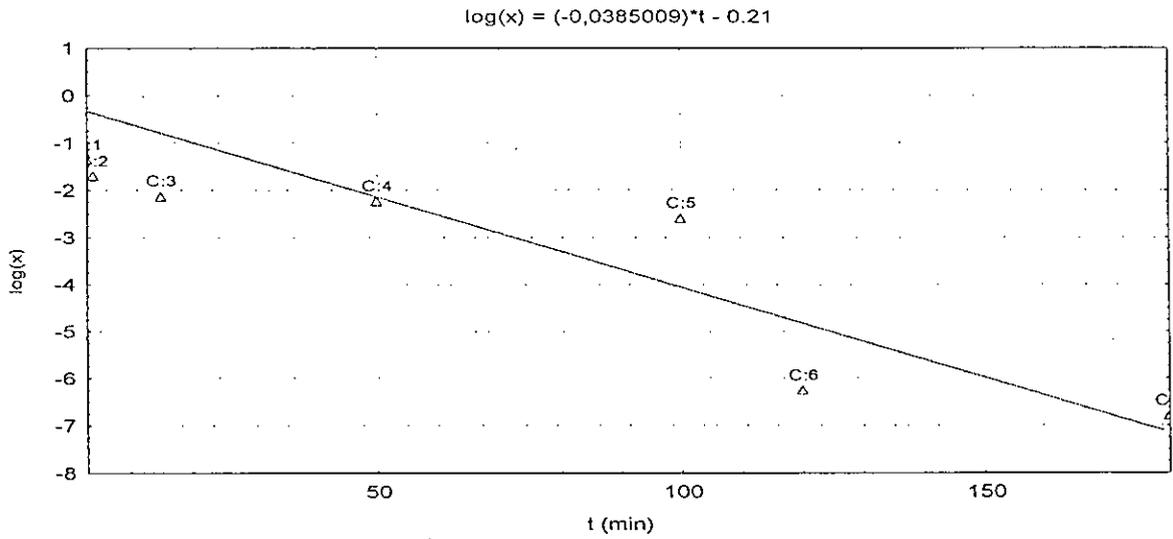


Figure V.82 : Modèle de la plaque essais 19 temps longs

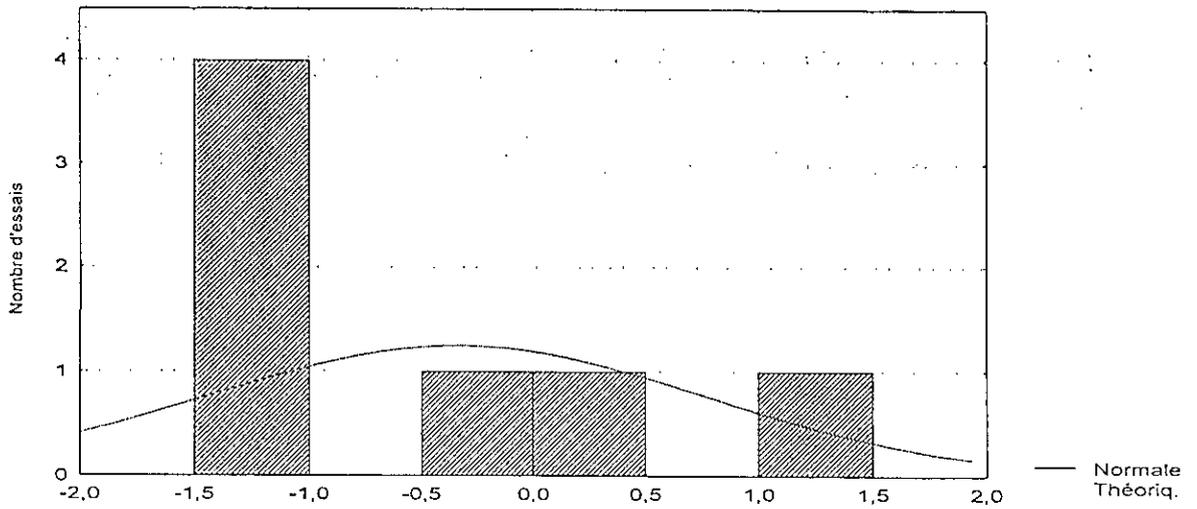


Figure V.83: Distribution fréquences: Résidus, cas de la plaque essais 18 temps long

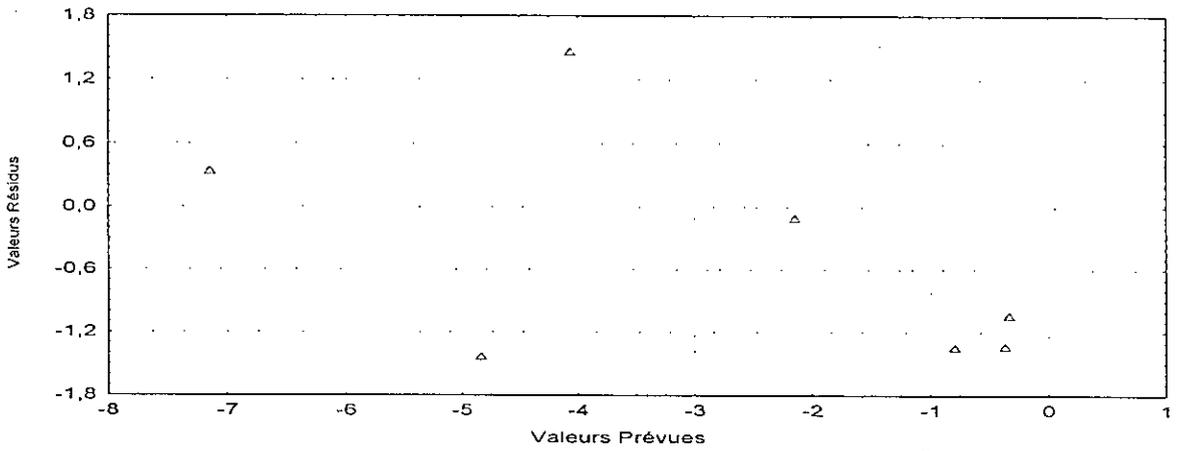


Figure V.84: Valeurs prévues en fonction des résidus plaque essais 18 temps longs

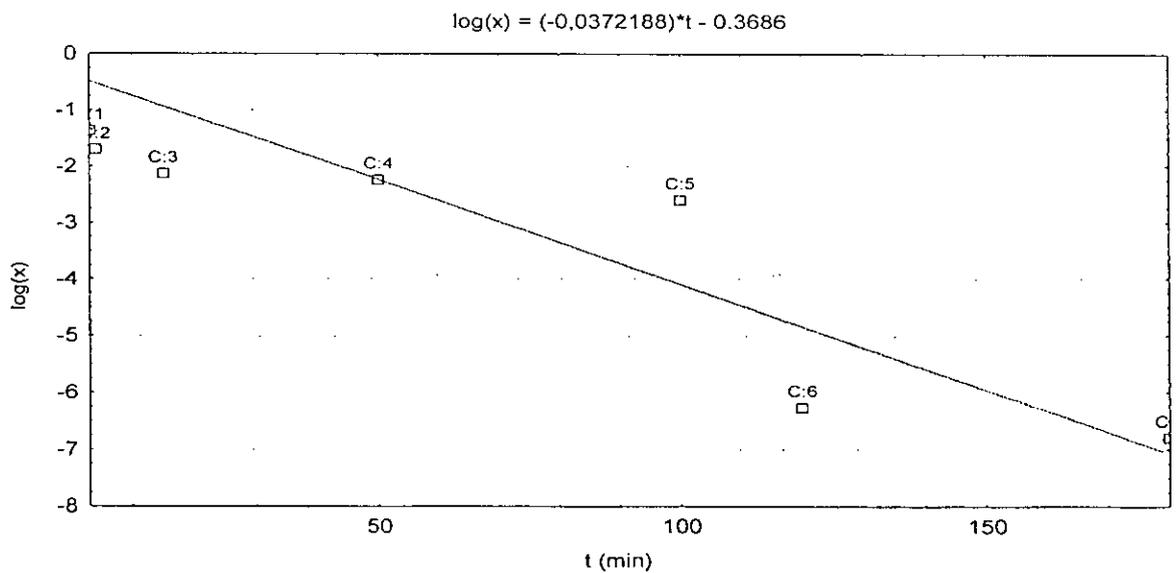
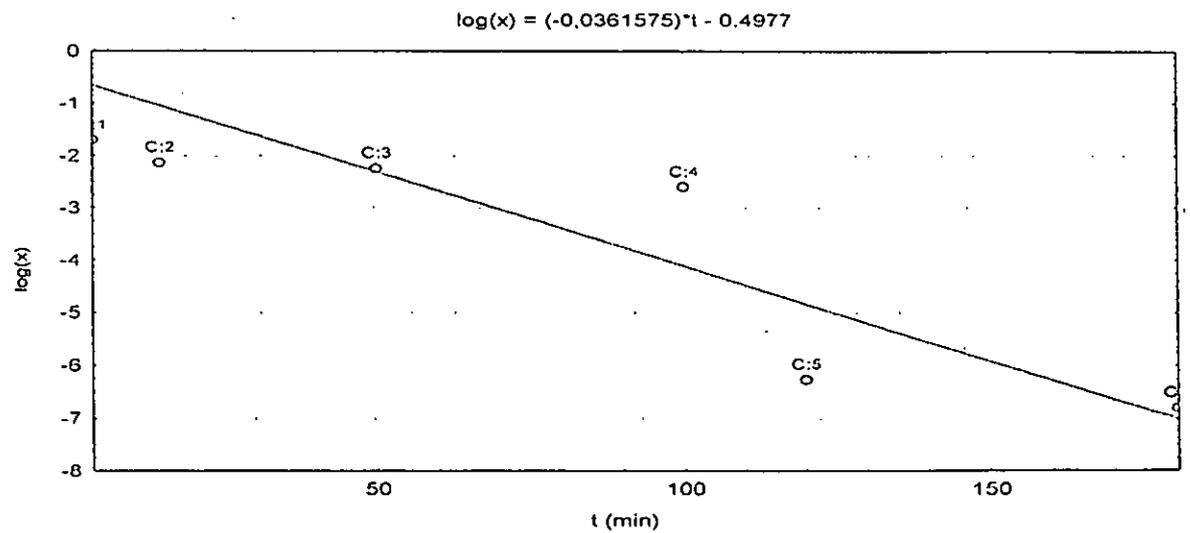
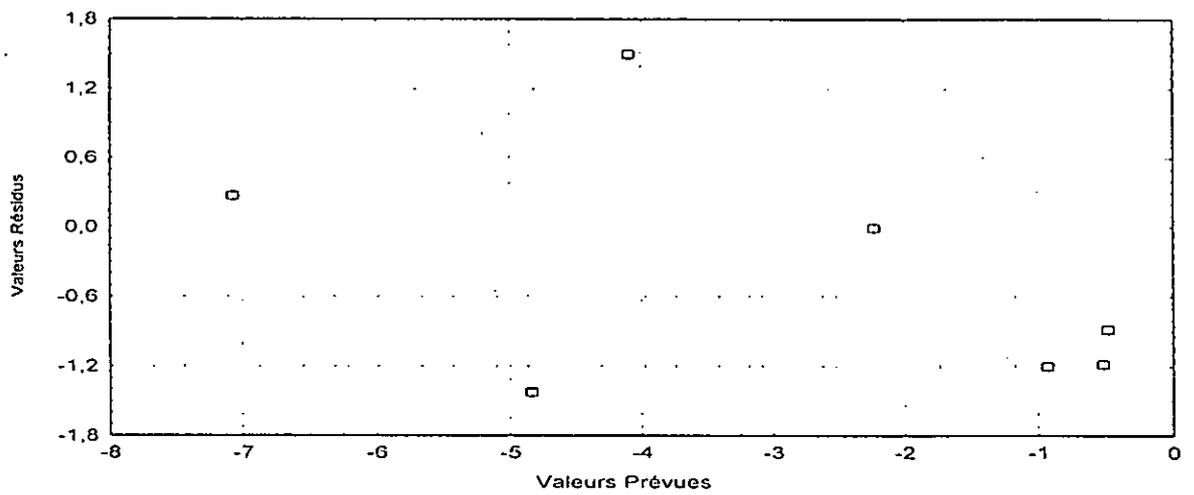
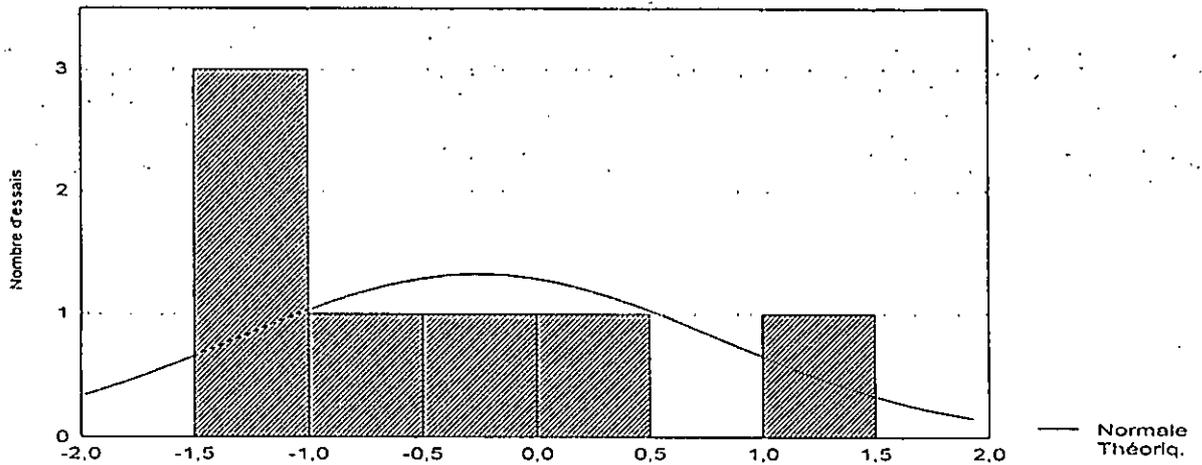


Figure V.85: Modèle du cylindre essais 18 temps longs



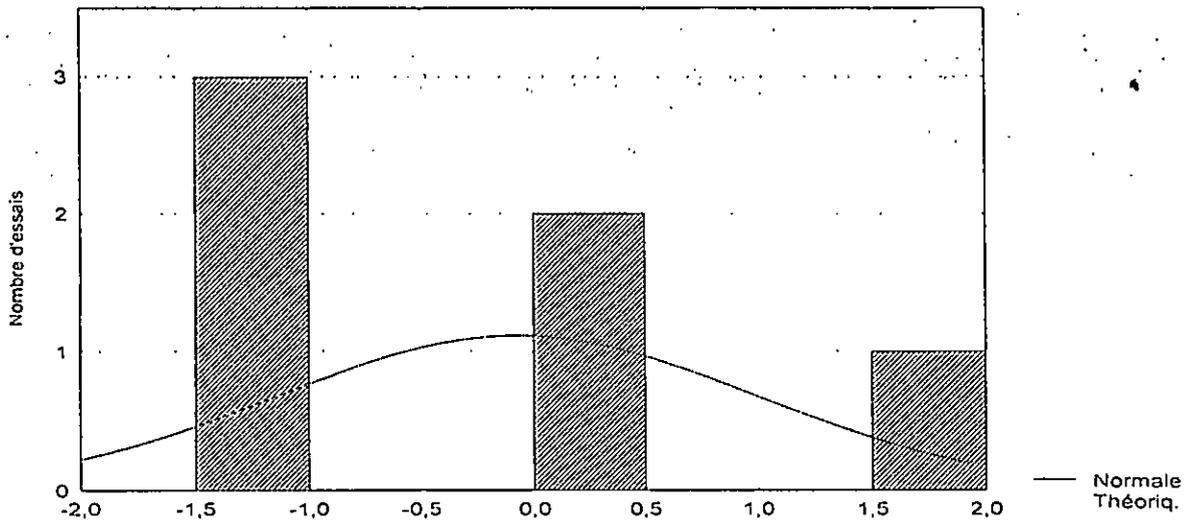


Figure V.89: Distribution fréquences: Résidus, cas de la sphère essais 18 temps lon

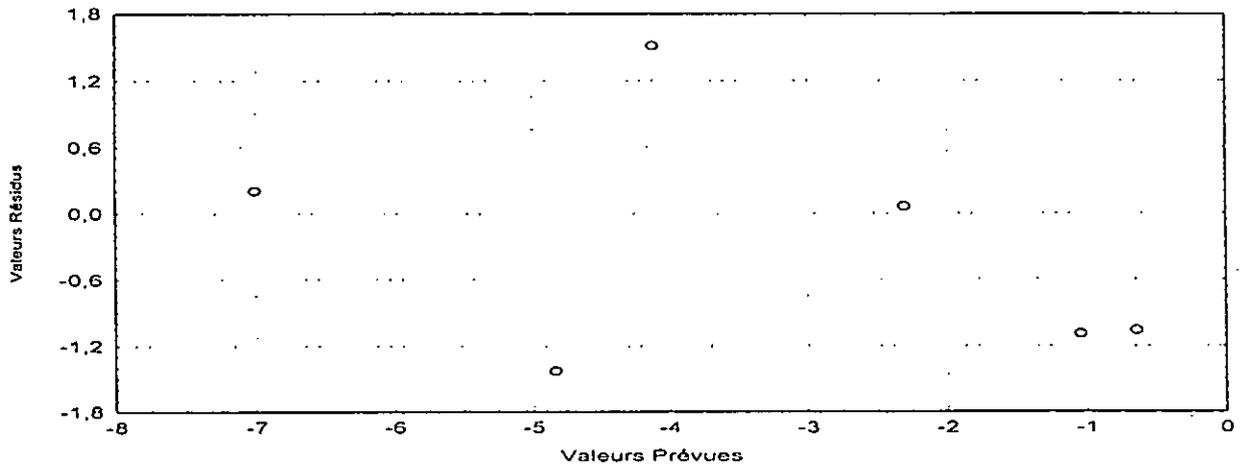


Figure V.90: Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais 18 temps longs

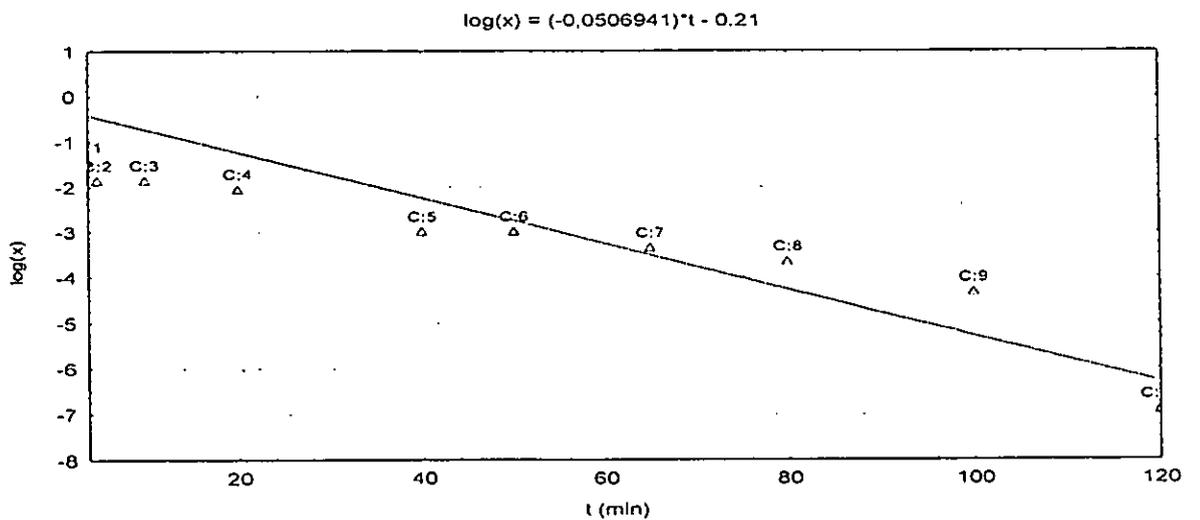


Figure V.91: Modèle de la plaque essais 18 temps longs

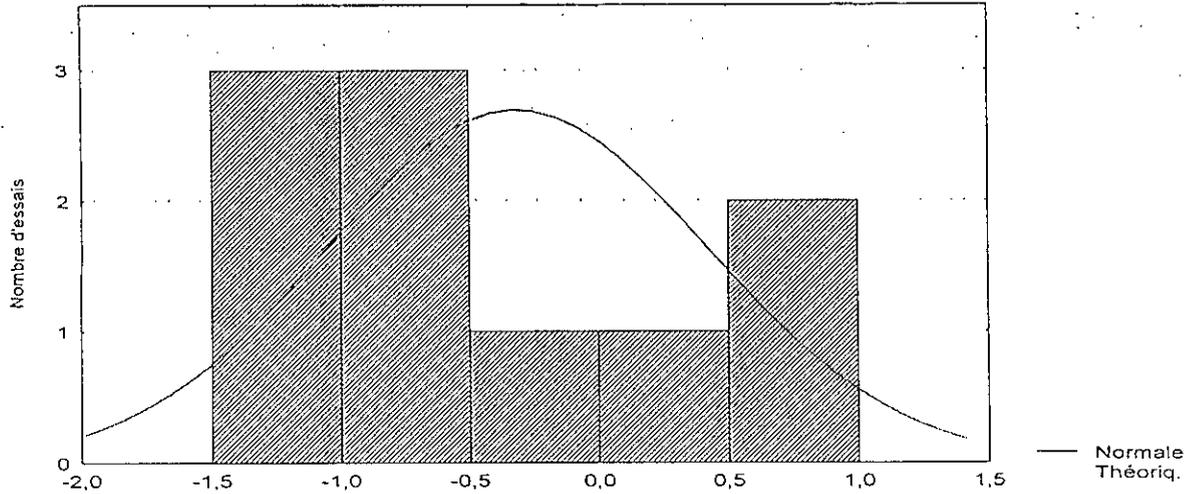


Figure V.92: Distribution fréquences: Résidus, cas de la plaque essais t temps long

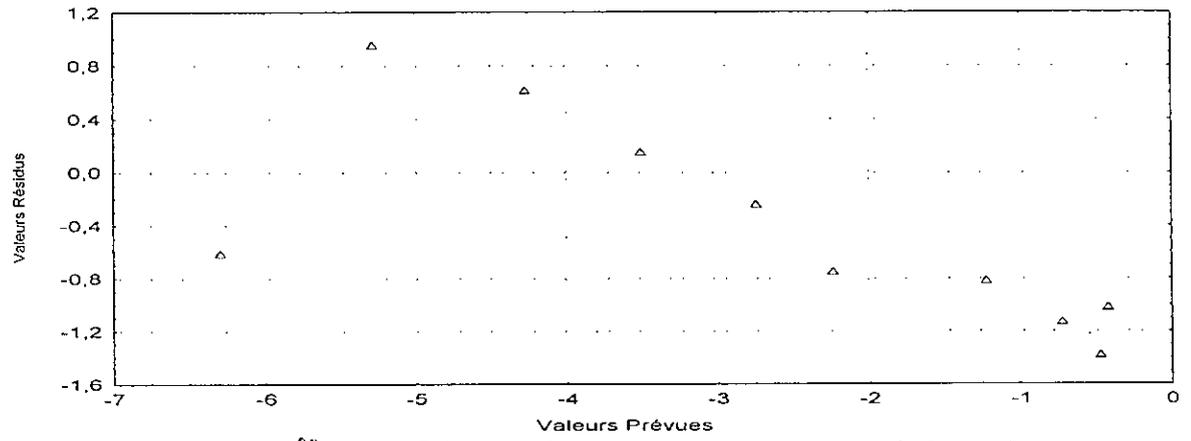


Figure V.93: Valeurs Prévues en fonction des résidus plaque essais t temps longs

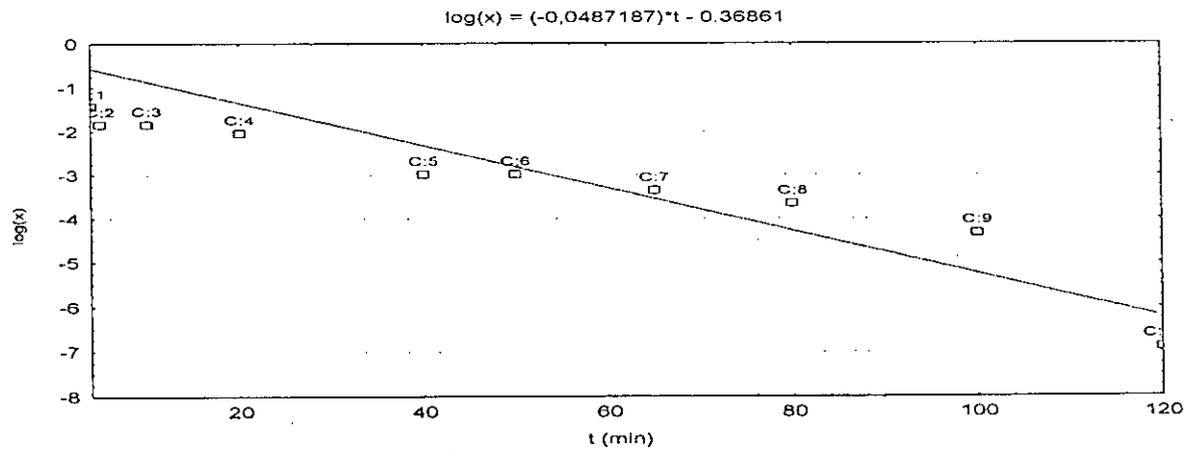
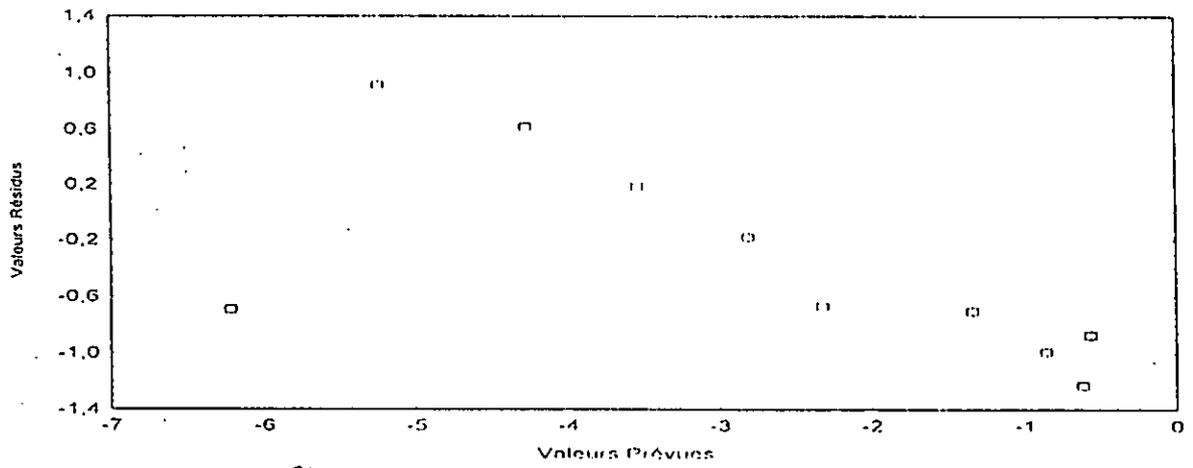
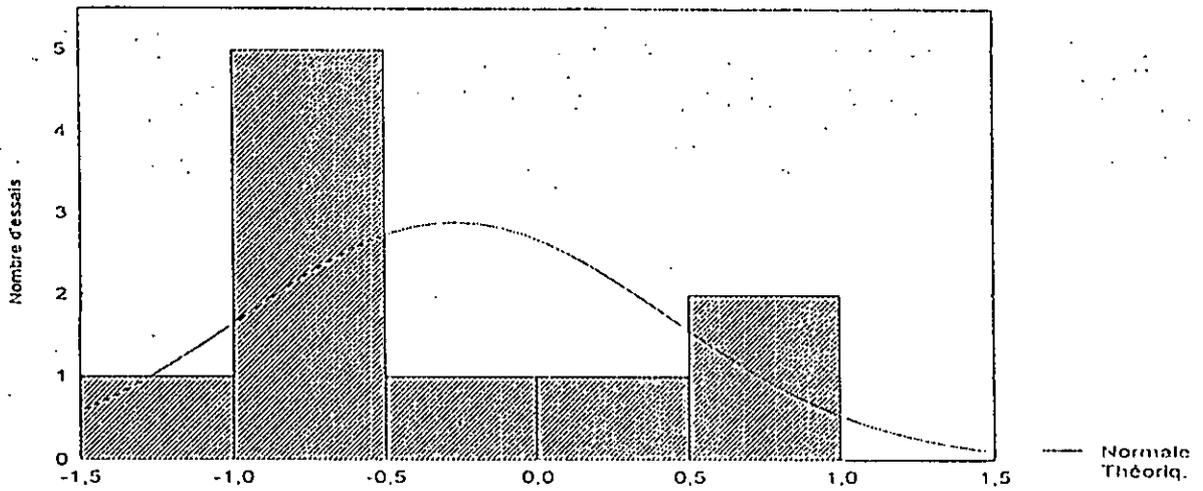


Figure V.94: Modèle du cylindre essais t temps longs



$$\log(x) = (-0,0470357) \cdot t - 0,4977$$

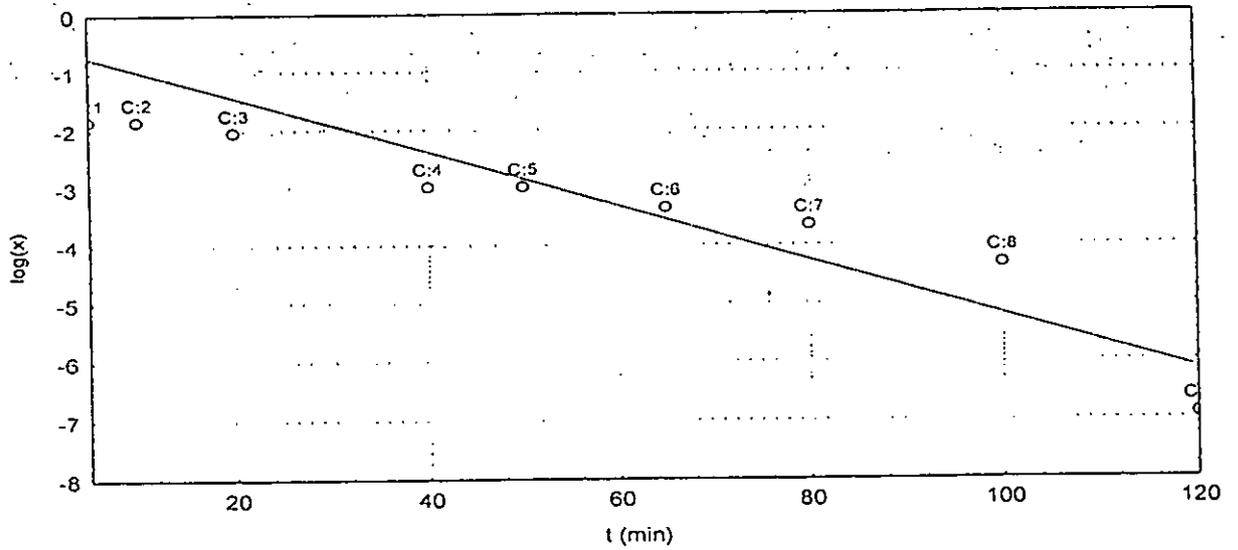


Figure V.97: Modèle de la sphère essais y temps longs

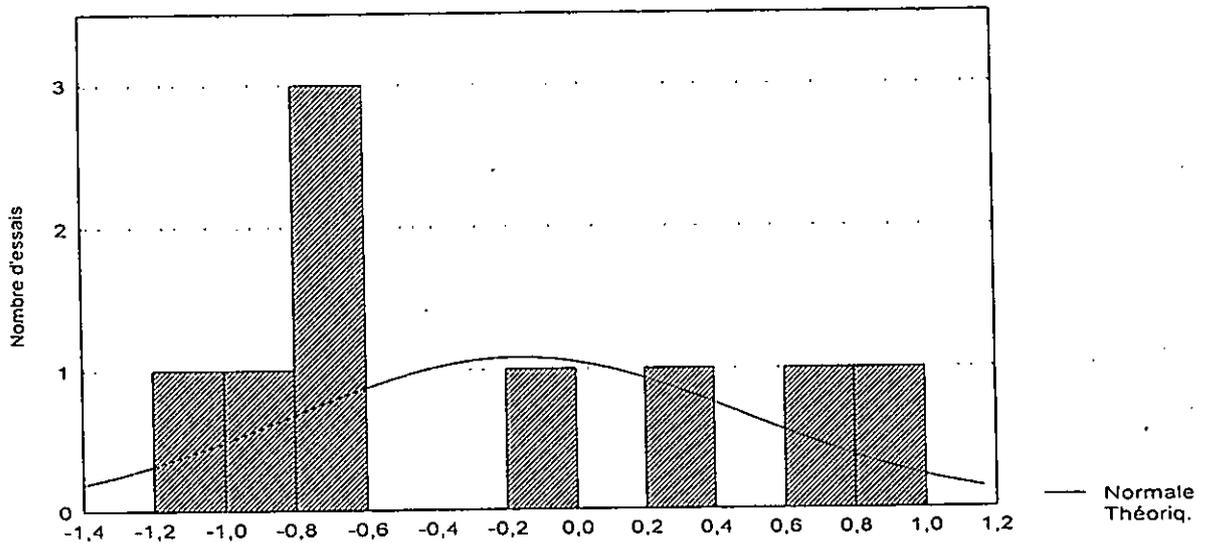


Figure V.98: Distribution fréquences: Résidus, cas de la sphère essais y temps longs

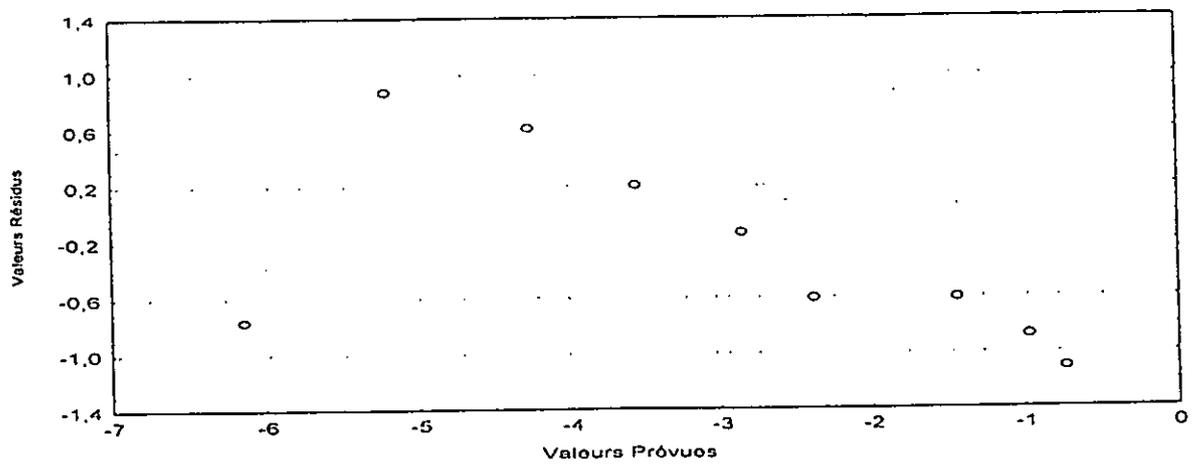
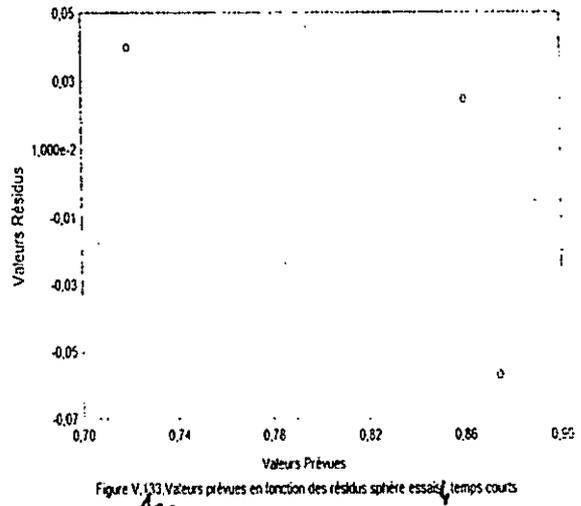
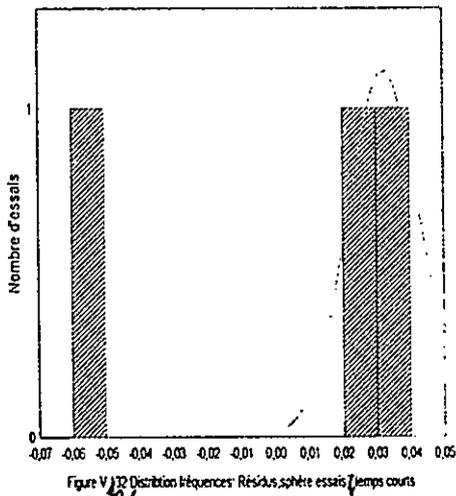
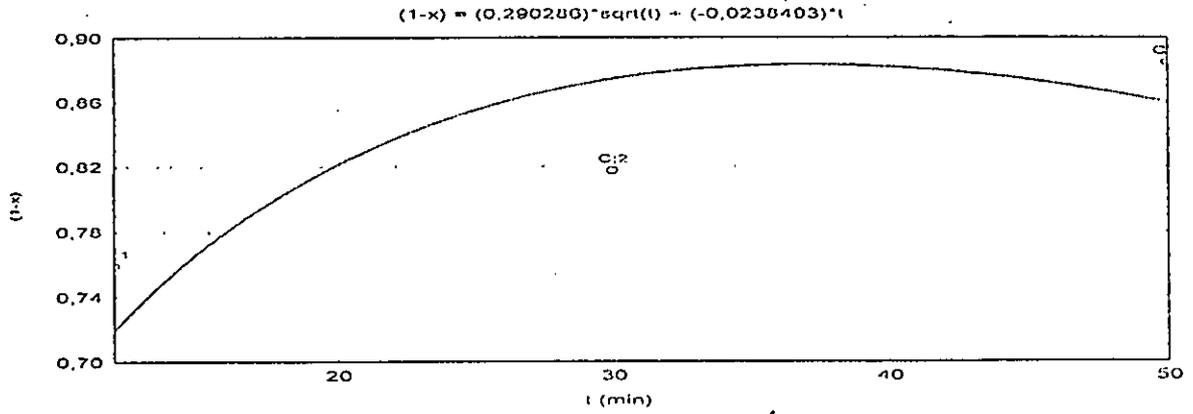


Figure V.99: Valeurs prévues en fonction des résidus sphère essais y temps longs

Temps courts :



RESULTATS DE LA MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE

Les données expérimentales du rapport de l'augmentation en masse du tanin dans le solvant par rapport à la masse finale à l'équilibre lors de l'extraction en batch sont présentés dans le tableau .1 .

Tableau .1 :Rapport de la masse du tanin dans la phase liquide à la masse à l'équilibre

ESSAIS	TEMPS t(mn)	RAPORT MASSIQUE	
VI.8	2	0.7643	
	4	0.8665	
	10	0.9012	
	50	0.9471	
	100	0.9627	
	120	0.9965	
	180	0.9965	
	195	1	
VI.6	2	0.7369	
	3	0.7998	
	4	0.8228	
	20	0.9031	
	60	0.9040	
	80	0.9541	
	120	0.9844	
	180	0.9950	
	195	1	
	240	1	
VI.7	2	0.7218	
	3	0.7829	
	4	0.8054	
	20	0.8840	
	60	0.8849	
	80	0.9339	
	100	0.9762	
	120	0.9987	
	180	0.9987	
	195	1	
VI.5	1	0.5555	
	2	0.7071	
	3	0.7370	
	4	0.7555	
	10	0.8081	
	20	0.9108	
	30	0.9128	
	45	0.9401	
	60	0.9438	
	100	0.9737	
	120	0.985	
	195	1	
	240	1	
	VI.1	4	0.9269
		5	0.9570
50		0.9681	
60		0.9821	
80		0.9889	
100		0.9958	

	120	0.9974
	180	0.9978
	195	1
	240	1
VI.3	6	0.8123
	25	0.8550
	80	0.8866
	100	0.9511
	120	0.9988
	180	0.9989
	195	1
	240	1
VI.4	12	0.7590
	30	0.8175
	50	0.8848
	100	0.9846
	120	0.9848
	180	0.9944
	195	1
	240	1
VI.19	4	0.7615
	5	0.8418
	10	0.8418
	20	0.8704
	40	0.9495
	50	0.9495
	65	0.9453
	80	0.9740
	100	0.9868
	120	0.9990
	195	1
	240	1
VI.15	2	0.8213
	60	0.8239
	80	0.8265
	100	0.8863
	120	0.9999
	180	0.9999
	190	1
	240	1
VI.18	3	0.7441
	4	0.8173
	15	0.8812
	50	0.8934
	100	0.9255
	120	0.9981
	180	0.9989
	195	1
	240	1
VI.17	1	0.8014
	2	0.9138
	10	0.9698
	120	0.9977
	180	0.9986
	195	1
	240	1
VI.16	2	0.6018
	10	0.7008

	60	0.7851
	80	0.9906
	100	0.9947
	120	0.9971
	180	0.9980
	195	1
	240	1
VI.11	3	0.7463
	4	0.7968
	50	0.9239
	80	0.9721
	100	0.9810
	120	0.9847
	180	0.9945
	195	1
	240	1
VI.2	10	0.9025
	15	0.9269
	42	0.9412
	80	0.9512
	120	0.9987
	180	0.9992
	195	1
	240	1

Les coefficients de diffusion des différents modèles ajustés.

Série	Essais	Forme géométrique	Le rayon R 10^3 (m)	q_1^2	Coefficient de diffusion D_S 10^{11} (m^2/s)
1	IV.15	Plaque	0,055	2,4674	0,098
		Cylindre	0,055	5,7831	0,04
		Sphère	0,055	9,8696	0,023
2	IV.3	Plaque	0,22	2,4674	1,25
		Cylindre	0,48	5,7831	2,5
		Sphère	0,67	9,8696	2,67
	IV.4	Plaque	0,22	2,4674	1,03
		Cylindre	0,48	5,7831	2,00
		Sphère	0,67	9,8696	2,17
	IV.2	Plaque	0,22	2,4674	1,44
		Cylindre	0,48	5,7831	2,84
		Sphère	0,67	9,8696	2,83
3	IV.19	Plaque	0,40	2,4674	5,51
		Cylindre	0,59	5,7831	4,84
		Sphère	0,84	9,8696	5,67
	IV.18	Plaque	0,40	2,4674	4,17
		Cylindre	0,59	5,7831	3,67
		Sphère	0,84	9,8696	4,33
	IV.11	Plaque	0,40	2,4674	3,51
		Cylindre	0,59	5,7831	3,17
		Sphère	0,84	9,8696	3,67
4	IV.8	Plaque	0,60	2,4674	8,67
		Cylindre	0,93	5,7831	8,5
		Sphère	1,43	9,8696	11,5
	IV.6	Plaque	0,60	2,4674	7,67
		Cylindre	0,93	5,7831	7,5
		Sphère	1,43	9,8696	10
	IV.7	Plaque	0,60	2,4674	9,67
		Cylindre	0,93	5,7831	9,5
		Sphère	1,43	9,8696	12,83
5	IV.16	Plaque	0,725	2,4674	14,36
		Cylindre	1,12	5,7831	14,19
		Sphère	1,75	9,8696	20,0