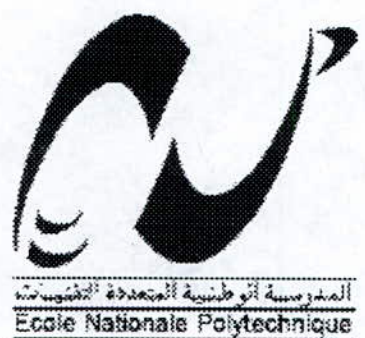


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur de la recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de génie chimique

MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme
D'ingénieur d'Etat en génie chimique

THEME

**EXTRACTION DU TANIN
A PARTIR DE L'ECORCE DE PIN D'ALEP**

Proposé et dirigé par :

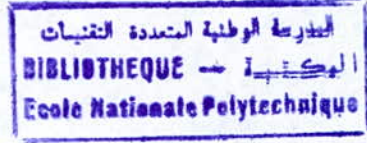
Mme R.DERRICHE

Etudié par :

BENSELAMA SIHEM

DEDICACE

Je dédie ce travail à :



Mon père, ma mère
Mon frère Farid et ma sœur Hanane
Ma sœur Soumeya et son mari Kamel
Khaled et la famille Gouissem
Houria et ses enfants
Amel et Chafik
Tous mes amis

Sihem

هذا العمل هو مساهمة في استخراج الدبغ المستخلص من شجرة الصنوبر الحلبي. استحسان عملية استخلاص الدبغ بطريقة التخطيط الرياضي بالتجارب سمح التقرب من القيم المثالية لمختلف متغيرات طريقة الإستخلاص المؤثرة على مردود الدبغ.



Resumé:

le present travail est une contribution à l'extraction des tanins extraits de l'écorce de pin d'Alep.

Une optimisation de son extraction par la methode de planification des experiences a permis d'approcher les valeurs optimales des parametres du procedé affectant le rendement en tanin.

mots cles : tanin, polyphenols , extraction , modelisation

Abstract

the present work is a contribution to the extration of the tannin of the bark's Aleppo pin ..

the use of the experiments design permitted the approach of the optimal values of he processus parameters these latter affect the yield of the tannin.

keys words: tannins- polyphenols-extraction-modelisation

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des ressources végétales Algériennes du département de génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de madame R.DERRICHE, maître de conférence à l'ENP.

Que R.DERRICHE veuille bien trouver ici l'expression de mes éminentes considérations et ma profonde gratitude tout en apportant le témoignage de ma reconnaissance pour ses précieux conseils, son aide constante et sa bienveillante attention qu'elle n'a cessé de me prodiguer pour mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier Mme CHARCHARI , M. BENYOUCEF , M. AHMED ZAID, M^{ELLE}. LOUCIF SEIAD pour l'honneur qu'ils m'ont fait pour accepter de siéger à ma soutenance.

Ce travail ne serait achevé sans la contribution de M^{elle}. LOUCIF SEIAD qu'elle trouve ici mes remerciements les plus distingués, ma gratitude et ma profonde reconnaissance pour tous ce qu'elle a fait pour moi.

Par le biais de ce modeste travail je tiens à remercier toutes les personnes ayant contribuées de près ou de loin à sa réalisation et en particulier au responsable du laboratoire département Minier de l'Ecole Nationale Polytechnique, qui a bien voulu apporter son aide matérielle afin que je puisse réaliser à terme toutes les expériences.

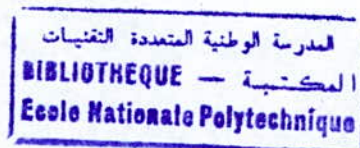
Je tiens à rendre hommage à tous mes camarades de promotion et amis ainsi qu'à :

K.GOUISSEM, F.AMOKRANE, A.SID-Ali, S.BERRAHMOUNE.

Merci à toute l'équipe de la bibliothèque et périodique : Djamel, Kamel, Krimo, Toufik et les autres.

SOMMAIRE

	page
Introduction	
Partie théorique	
Chapitre I : Pin d'Alep	
I- Généralité sur les pins	3
II- Présentation du pin d'Alep	5
III- Présentation botanique du pin d'Alep	6
IV- Caractéristique du pin d'Alep	7
V- Aire géographique et forestière à pin d'Alep en Algérie	8
Chapitre II : Tanins végétaux	
I- Généralité sur les tanins végétaux	10
II- Structure et classification des tanins	11
1) tanins hydrolysables	12
2) Tanins condensés	13
III- Utilisations des tanins	14
Chapitre III : Extraction des substances solides	
I- Introduction	16
II- les procédés d'extractions solide – liquide	16
III- Facteurs intervenants dans l'extraction solide – liquide	19
VI- Mécanisme de l'extraction par solvant	20
V- Extraction des tanins végétaux	21
Conditions d'extraction des tanins	22
Chapitre IV : modélisation	
I- Introduction	24
II- Modèle	24
II-1-Formulation des modèles mathématiques	25
III- Procédure d'une approche analytique du modèle	25





III-1- Les plans d'expériences	25
III-1-2- Le plan factoriel	26
III-13- le plan composite	28
III-2-Détermination des coefficients du modèle mathématique	29
III-3-Estimation de la validité du modèle	33
IV- Calcul de la réponse des expériences	36
-Cas du calcul du rendement en tanin	38

Partie expérimentale

I-a) caractéristique de l'écorce	39
I-b) protocole expérimental	39
II- établissement du modèle du premier ordre	41
1) établissement du modèle du premier ordre	41
1-2) résultats	44
1-3) détermination des coefficients du modèle	44
1-4) discussion	46
1-5) vérification de la validité du model	48
2) Etablissement du modèle du deuxième ordre	49
2-1) résultats	50
2-2) vérification de la validité du modèle	51
3) établissement du modèle du deuxième ordre sans la valeur aberrante	53
3-1) validité du modèle	53
3-2) détermination de l'optimum de modèle	55
CONCLUSION	56
ANNEXE	

CHAPITRE I

LE PIN D'ALEP

Généralité sur les pins

3

Présentation du pin d'Alep

6

Présentation du pin d'Alep

7

Caractéristiques botaniques du pin d'Alep

8

I- Généralités sur les pins :

L'homme préhistorique donna aux arbres une utilisation qui lui permit 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 lesquels 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'écailles à l'aisselle desquelles 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*) ou non (*pin Bhrutia*), isolés ou par petits groupes ovoïdes –coniques à écusson peu proéminent et toujours longuement persistant.

L'anatomie du bois est caractérisée par des parois minces et dépourvues d'ornementation et de trachéide horizontale[1].

Les pins sont susceptibles de se développer dans les sols les plus secs et pauvres, toutefois quelques espèces ont des exigences vis à vis des facteurs climatiques[2].

Douées d'une part d'un pouvoir de dissémination et craignant la concurrence d'autres espèces, se sont avant tous des occupants de places vides, et d'autres part, d'une résistance au vent vue leurs racines profondes et pivotantes qui assurent leur alimentation par le biais des couches profondes du sol [2.3].

Les pins de la région circumméditerranéenne sont souvent des arbres de taille moyenne, ne dépassant pas 30 mètres de hauteur à tronc généralement sinueux et à écorce écaillée d'un gris argenté ou rougeâtre puis à rhytidome crevassé [4].

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

Pin du Mexique : Ce pin vient du *MEXIQUE* et du *GUATEMALA*. On le trouve particulièrement en Bretagne, sur la côte Atlantique.

Pin Monterey : Originaire de *Californie*, on le trouve en FRANCE dans le Pays Basque et en Grande Bretagne.

Pin pleureur : Il pousse sur les très hautes altitudes de l'*Himalaya* et de l'*AFGHANISTAN*, jusqu'au Népal.

Pin Weymouth : Originaire de l'*AMERIQUE 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 de Montagne : Originaire des montagnes d'*EUROPE CENTRALE*.

Pin Noir : Il vit dans le *sud de l'EUROPE*. Ses limites sont au nord de l'*AUTRICHE*, et à l'est de l'*ASIE MINEURE*.

Pin Jaune de l'Ouest : Il est répandu dans les régions de l'*AMERIQUE DU NORD* jusqu'au *MEXIQUE* et en *COLOMBIE*.

Pinus Rigida : Il vit dans le Nord-Est de l'*AMERIQUE DU NORD*.

Pin de Banks : Il vit dans le grand Nord du *CANADA*.

Pin de Macédoine : Il est très répandu en *BULGARIE*, dans le *MONTENEGRO*, en *YOUGOSLAVIE* du sud, et en *ALBANIE*.

Pinus parviflora : Il vient du *JAPON* et pousse en montagne sur un sol caillouteux.

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.

Les surfaces forestières de l'Algérie sont en constante régression et ce depuis fort longtemps. Les tentatives de reconstitution du patrimoine forestier sont restées vaines pour des problèmes économiques et sociaux.

La question de reboisement est d'autant plus complexe que la situation sociale et économique a créé des besoins en bois de toutes catégories, et leur satisfaction passe inévitablement par le recours à l'importation[5].

Les reboisements actuels et parmi eux «le barrage vert », sont constitués principalement de pin d'Alep (90%), le reste par les eucalyptus, les cyprès [6].

les réserves forestières algériennes actuelles peuvent être réparties et classées par ordre décroissant de la façon suivante :

Pin d'Alep, chênes vert, chênes liège, maquis, chênes à feuilles caduques, cèdre, pin maritime, sapin de numidie...ect.

II- PRESENTATION DU PIN D'ALEP[1].

Le pin d'Alep (*voir figure 1*) est une espèce typiquement méditerranéenne, il occupe de vastes superficies sur les plaines et basses montagnes de la *moitié ouest méditerranéen* : MAROC, ALGERIE, TUNISIE, ESPAGNE, ITALIE et GRECE. En FRANCE, il est limité à l'étage semi-aride de la côte méditerranéenne entre 0 et **800 m d'altitude.**

Il fait partie de la famille des *pinacées*, du genre *pinus* qui caractérise tous les pins ayant un nombre de feuilles variable, un cône ligneux à écailles dures,

Le genre *pinus* est divisé en 5 sections parmi lesquelles la section *halepensis* où se trouve le pin d'Alep.

Dans cette section les trachéides ont une paroi sinueuse, à dents peu nettes.

Les arbres constituant cette section se caractérisent par une floraison en mai et donnent des fruits en automne de la 2^{ème} année.

On lui attribua en 1755 le nom de « *PINUS HIEROSCOLIMITANCE* » ensuite MILLER le décrit sous le nom de *PINUS HALEPENSIS* [1].

Notons que le pin d'Alep n'existe pas à l'état spontané à Alep (région de Syrie) où se trouve le pin *Brutia* toutes fois le pin que MILLER a probablement décrit provient des pays voisins (Liban, Palestine, Jordanie) [1].



Figure 1 - pin d'Alep

III- PRESENTATION BOTANIQUE DU PIN D'ALEP

Le pin d'Alep est une espèce appartenant au groupe des *HALEPENSIS* qui renferment cinq pins tous méditerranéens :

EMBRANCHEMENT : GYMNOSPERMES

ORDRE : CONIFERALES

SOUS ORDRE : PINACEAS

GENRE : PINUS

ESPECE : PINUSHALEPENSIS MILL. [7]

Leurs feuilles ont la forme d'une aiguille, réparties deux par deux, rarement trois, très fines, simples et longues (6 à 7 cm) d'un vert clair, groupées en pinceaux à l'extrémité des rameaux.

Leurs fleurs se répartissent en inflorescence femelle sur le même arbre monoïque juste au-dessus d'un bourgeon terminal.

Leurs fruits (illustrés dans la figure 2) sont de gros cônes ovoïdes (8 à 12 cm) d'un brun rouge luisant à pédoncules de 1 à 2 cm, souvent isolés et réfléchis, à écussons aplatis. Les graines de ces cônes (6000 graines /Kg) ,se dispersent dès la troisième année et les cônes secs demeurent ensuite sur l'arbre .

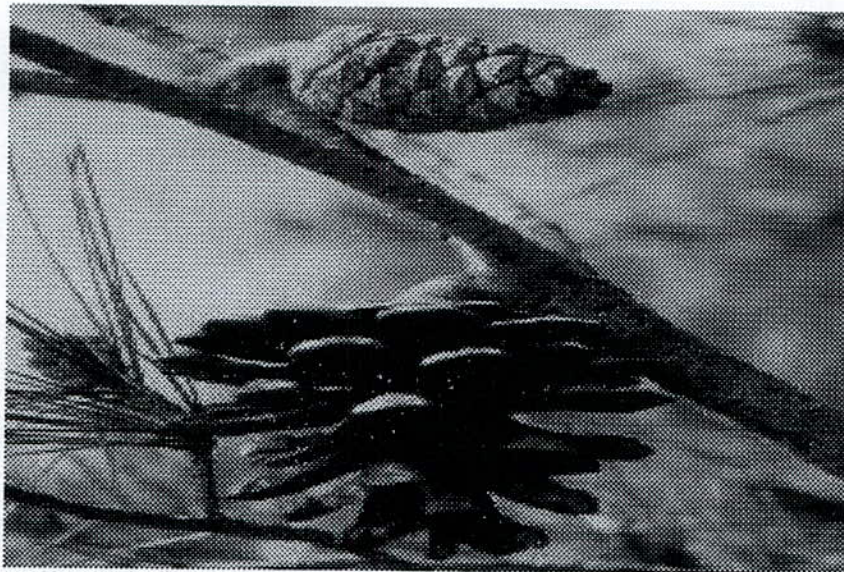


Figure 2-cône de pin d'Alep

IV- CARACTERISTIQUES DU PIN D'ALEP [1]

Longévité : elle est estimée à 150 ans avec une moyenne de 100 à 120 ans.

Taille : elle peut atteindre 30 mètres, elle dépasse généralement 20 mètres, en station moyenne, elle atteint 15 à 18 mètres

Tronc : plutôt tortueux, branchu avec une hauteur de fût dépassant rarement 10 mètres

Ecorces : elles contiennent une grande quantité de tanin. Les jeunes sujets ont une écorce lisse, d'un gris argenté et à l'âge adulte, leur rythidome est plus au moins gerçuré en écailles minces, larges aplaties et de couleur rougeâtre

Avec le temps l'écorce devient fortement crevassée et s'épaissit, L'épaisseur dépendra de la zone géographique c'est ce qu'on appelle "adaptation aux conditions climatiques "c'est pourquoi les écorces de l'Atlas saharien et des Aures présentent une épaisseur dépassant 25 % de l'épaisseur normale.

Bois : l'aubier est blanc jaunâtre, le bois du pin d'Alep est léger de densité 0.532 à 0.866
Très utilisé en menuiserie, en fabrication de pâte à papier et en confection de panneaux de particules.

V- AIRE GEOGRAPHIQUE ET ZONES FORESTIERES A PIN D'ALEP EN ALGERIE :

Le Pin d'Alep est certainement l'essence la plus répandue sur le pourtour méditerranéen. Son centre d'extension est nettement le bassin méditerranéen occidental particulièrement l'Afrique du Nord, entre autre l'Algérie et la Tunisie.

V- 2- Distribution en Algérie

En Algérie, le pin d'Alep couvre 925,000 hectares s'étendant essentiellement en Oranie, sur le Tell algérois, l'Atlas saharien et les forêts du littoral[1].

L'abondance des différents essences forestière en surfaces et en volumes varie d'une espèce à une autre, les plus répandus sont :le pin d'Alep et l'eucalyptus comme le montre le tableau 1 .

	Surface (ha)	Volume (m ³)
Pin Alep	881 300	856 000
Eucalyptus	40 264	147 000
Chêne zedon et Chêne aférés	48 000	127 000
Cèdre de l'Atlas	19 400	67 300
Chêne vert	108 000	52 300
Pin maritime	31 500	28 500

On peut rencontrer le pin d'Alep dans tous les étages bioclimatiques depuis l'humide jusqu'à l'aride supérieur.

Cette répartition peut toute fois être résumé comme suite [8] :

2-1 Les forêts du littoral algérois et le littoral oranais : il est très commun et constitue des peuplements assez importants.

2.2- Les forêts du tell

2.2.1 Tell oranais

le pin d'Alep occupe 5 forêts du tell oranais qui sont

Les forêts du mont du Tlemcen : le tell méridional.

Les forêts des monts de Daira : Massif de Tenira, Zegla, Touazizine, Guetarnia.

Les forêts de Saida : Fenouane , Douitab et, Tafrent.

Les forêts de Tiaret : Tagdempt et Sdamas.

2.2.2-Le Tell algérois :

Le tell algérois part de L'Ouarsenis au Bibans, au massif de L'Ouarsenis, se rattachent aux forêts de Médéa, Berrouaghia et de Ain-Boucif.

Les Forêts des Bibans comprennent principalement des peuplements des Ouled Okhriss et des Ksznna.

3 - Les pinèdes de L'Atlas saharien :

Les forêts de Pin d'Alep sont surtout localisées sur les monts des Ouled Nails avec les Forêts de Djelfa (Ain-Gotaia, Sehary).

Près de Bou-Saada se trouve le peuplement Forestier de Mesaad. Les autres Forêts sont ceux des Djellal, Zenira et Bou-Denzir.

4 - Les Forêts des Aurès Nememcha :

Les plus beaux peuplements de Pin d'Alep sont situés entre 1000 et 1400 m d'altitude dans les massifs des Beni-Oudjana et des Ouled Yagoub.

Les pineraies de Tébessa sont assez clairiérées avec Ouled Sidi-Abid, Brarcha Allouana et le massif de Ouled Sidi-Yahia Ben-Taleb.

CHAPITRE II

TANINS VEGETAUX

Généralité sur les tanins

10

Structure des tanins

11

Utilisations des tanins

14

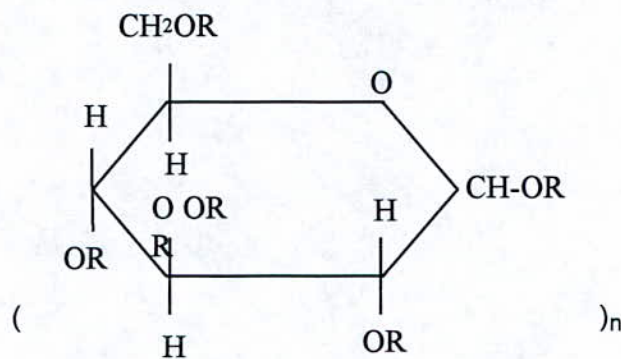
LES TANINS VEGETAUX

I) GENERALITE SUR LES TANINS :

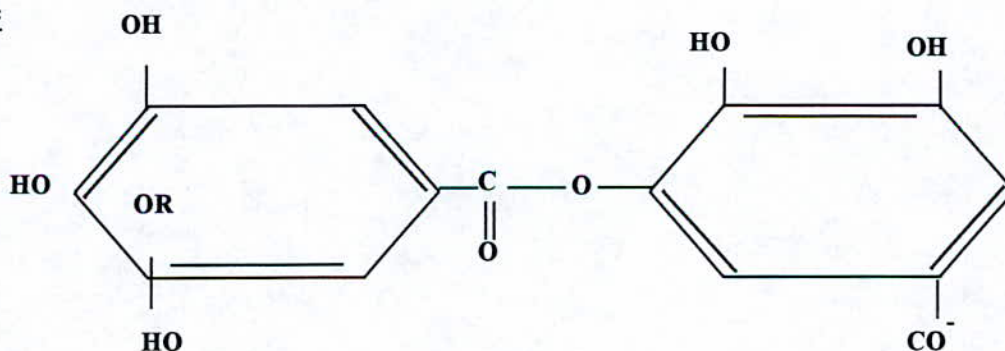
I-1) – DEFINITIONS

Les tanins sont par définition des substances extraites de nombreux végétaux ou ils existent en particulier dans les écorces, ou dans des excroissances provoquées par des piqûres d'insectes (noix de Galles) [9]

Ces substances considérées comme des polymères végétaux de classe polyphenolique répondent à la formule brute $(C_{76}H_{52}O_{45})_n$, ils constituent donc des macromolécules de poids moléculaires compris entre 300 et 5000



Avec : R=



I-2) CARACTERISTIQUES DES TANINS

Les tanins se différencient des autres substances végétales par leur [9] :

Couleur : qui va du blanc jaunâtre au brun et fonce à la lumière.

Odeur : légère et caractéristique

Goût : amer et ils sont astringents.

Solubilité : Les tanins se dissolvent dans l'eau l'acétone et l'alcool, mais ni dans le benzène, l'éther ou le chloroforme.

Aspect : Ils se présentent en morceaux plus ou moins chamois, ou en palettes blanches paraissant cristallisées ou sous forme de pâte ou liquides sirupeux.

Le tableau ci-dessous, montre les différentes teneurs de tanin dans trois différents extraits d'écorces ; de chêne, de mimosa et de Quebracho [10].

Tableau 2- compositions d'extraits de différentes écorces

propriétés	Extrait d'écorce de pin			Extrait d'écorce de chêne			Extrait d'écorce de mimosa		
	liquide	solide	poudre	liquide	solide	poudre	liquide	solide	poudre
°Bé	20.0	-	-	25.0	-	-	22.0	-	-
Tanin (%)	30.0	-	54.0	35.0	63.0	75.0	35.0	65.0	-
Non-tanin(%)	16.0	-	33.0	11.0	16.0	18.0	3.0	5.0	-
Substance insoluble	1.5	-	3.0	0.5	1.0	0.0	3.0	8.0	-
Quantité d'eau(%)	53.0	-	10.0	54.5	20.0	7.0	59.0	22.0	-
PH	4.3	-	4.3	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	-

II - STRUCTURE ET CLASSIFICATION DES TANINS [11]

La structure chimique des tanins végétaux connus depuis peu de temps a fait l'objet de certains travaux de chercheurs allemands et anglais. Ainsi grâce au perfectionnement des méthodes d'isolement et de fractionnement et des techniques modernes d'analyses structurales que des progrès décisifs ont pu être accomplis pour la détermination de la structure de certains tanins.

A fin de mieux connaître leurs structures, les tanins sont divisés en deux catégories comme le montre la figure 3

1. Les tanins galliques (hydrolysables).
2. Les tanins catechique (condensés).

1) LES TANINS GALLIQUES

Les tanins galliques appelés aussi «tanin hydrolysable » sont répandus dans les dicotylidones.

La mise en hydrolyse en milieu acide, les décompose en substances plus simples telles que «l'acide gallique » et «le glucose » et d'autres produits, c'est pour cela que les tanins galliques sont à leur tour classés en deux catégories selon les produits libérés lors de leur hydrolyse en gallotanins et ellagitanins.

a) LES GALLOTANINS

Les gallotanins sont des tanins moins répandus que les ellagitanins mais ne sont pas moins intéressants pour leur intérêt commercial. De telles structures admettent plusieurs isomères d'où la complexité des mélanges et la nécessité pour isoler des composés purs de faire appel aux méthodes chromatographiques et ultérieurement à la RMN pour la détermination de la configuration des molécules.

Ces substances fournissent après hydrolyse de «l'acide gallique » et des «oxacides» C'est pour cela qu'il sont considérés comme des di-, tri-, tétra- ...c'est à dire qu'une chaîne d'oxacides dont les $-COOH$ sont estérifiés par les $-OH$ de l'oxacide voisin, s'adjoint en même temps avec une ou plusieurs molécules de glucose, donc formant un glucoside.

Plusieurs espèces renferment les tanins galliques parmi eux ceux appartenant à la famille des *Amaridaceae* qui représentent la source des gallotanins

Les plus connus sont : gallotanins de chine, de sumac ou de Turquie. La mise en hydrolyse de ces trois tanins libère du «glucose » et de «l'acide gallique » dans des proportions de 1/5 à 1/8.

Des études ont été effectuées sur un type particulier de ses tanins qui se trouve dans les gousses d'une légumineuse péruvienne : le tara (*caesalpinia spinosa*)

Une série de transformations simples nous conduit à l'obtention du pyrogallol très utilisé pour les révélateurs photographiques

b) LES ELLAGITANINS

Les ellagitannins appelé aussi tanins éllagiques ont des structures assez complexes. L'utilisation de la chromatographie sur papier, sur colonnes de cellulose, sur gels de dextrans (Sephadex), facilite à l'heure actuelle l'obtention de produits purifiés dont la structure a pu être abordée par des méthodes non destructives tel que Infra rouge, et la résonance nucléaire magnétique.

Ils sont rencontrés le plus souvent dans les fruits et dans certains bois de plantes telles que *Terminalia chebula* (Myrobalans), les *Quercus valonea* , les gousses de *Caesalpinia Coriaria*.

Leur hydrolyse conduit à la formation du « glucose » et de « l'acide Hexahydroxydiphénique » qui est souvent accompagné de ses dérivés biogénétiques tels que les acides *chébulique* , *valonique* et *l'acide dehydrodigallique* (voir figure 3.)

2) LES TANINS CONDENSES

Les tanins condensés désignés aussi par *cathechine* ou *proanthocyanidines*, sont connus dans le monde occidental depuis le XVII^e siècle.

Leur présence dans les bois du Quebracho, l'écorce et le bois de mimosa, l'écorce et le bois d'arbres de la famille des légumineuses, a donné lieu depuis plusieurs siècles à une exploitation commerciale pour le traitement des peaux.

Ils peuvent être considérés comme étant formés par condensation de plusieurs cathéchines (oligomères de flavanes 3-ol) pour former des polymères [12] où des liaisons carbone-carbone se forment entre les atomes de deux flavanes (4 à 8 liaisons)

III- UTILISATION DES TANINS :

Le Chili, le Brésil et l'Argentine représentent les plus grands producteurs de tanin, localisées dans les régions forestières et côtières d'Amérique du Sud.

Le prix du tanin peut varier selon son origine et de sa provenance ; toutefois, le tanin produit par le Chili coûte jusqu'à deux fois plus cher le tanin importé d'Argentine et du Brésil (qui coûte environ 1\$ US le Kg)

Divers produits fabriqués à partir du tanin ont été mis au point et brevetés notamment :

- **Un apprêt anticorrosion :**

Ce produit sert à traiter les surfaces d'acier rouillé avant l'application des peintures ; de telles surfaces devraient auparavant être nettoyées par des moyens mécaniques ou chimiques.

- **Convertisseur de rouille**

Il Transforme l'acier oxydé en une surface lisse et scellée

Les essais ont révélé que le convertisseur de rouille au tanin de pin fonctionnait mieux que les convertisseurs commerciaux

- **Colles à bois**

Le tanin extrait est ajouté aux colles utilisées pour lier les copeaux de bois dans la production de panneaux de particules pour la construction

- **antirouille**

Le tanin est ajouté à l'huile minérale pour protéger l'acier laminé à froid contre la corrosion durant le transport et l'entreposage

- **tannage des peaux**

On remplace les tanins pour protéger le cuir car ils transforment les protéines contenues dans le cuir en produits insolubles résistant à la décomposition organique

- **Encre** : en les faisant réagir avec les sels ferriques

- **Coagulation du caoutchouc**

- **Clarification des vins et des bières**

Et en médecine comme un **antidiarhéique**

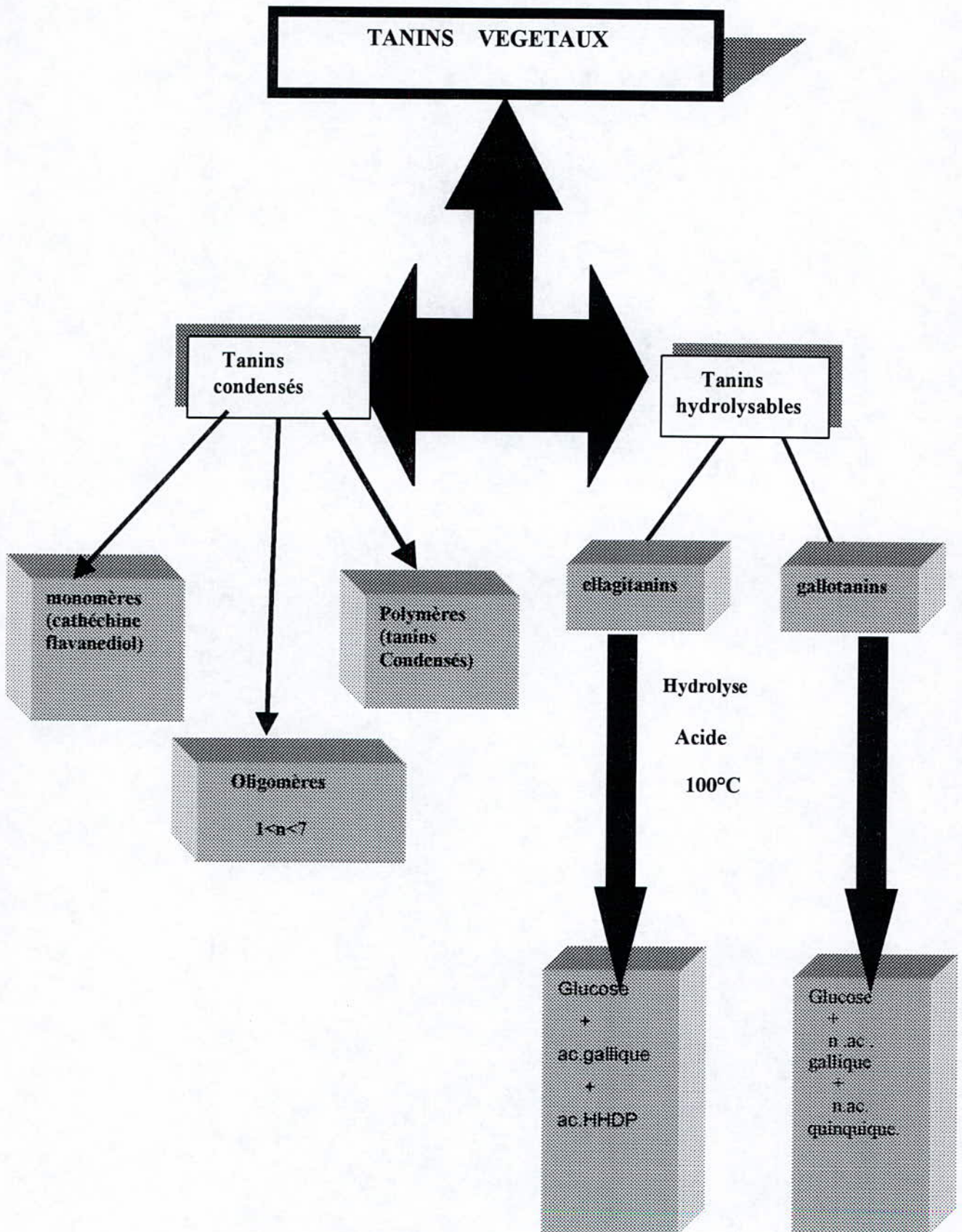


FIGURE 3 classifications des tanins

CHAPITRE III

Extraction des substances solides

Introduction

16

Facteurs intervenants dans l'extraction solide - liquide

19

Mécanisme de l'extraction par solvant

20

Extractions des tanins

18

Conditions d'extraction des tanins

22

I- INTRODUCTION

L'extraction solide - liquide est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase «solide » contenant le soluté et une phase «liquide » : le solvant d'extraction. c'est un procédé basé sur la diffusion du soluté, de la phase de concentration élevée vers la phase de faible concentration comme l'illustre la figure 4 suivante :

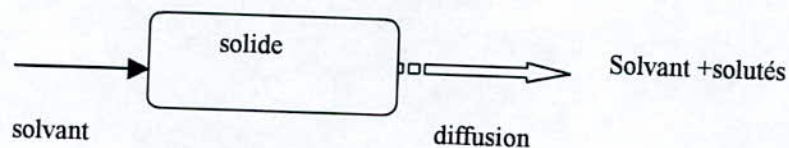


Figure. 4. Principe de l'extraction solide - liquide

L'extraction par solvants volatils est aujourd'hui l'un des procédés les plus utilisés, ou l'épuisement de la matière végétale s'effectue tant à froid qu'à chaud au moyen de solvants organiques [20].

II-LES PROCEDES D'EXTRACTION [21] :

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 phase, on distingue : [13]

lixivation ou lessivage : Cette méthode s'applique essentiellement à l'hydrométallurgie. Le solide finement divisé, est mis en contact avec une liqueur d'attaque, chaude ou froide, qui solubilise le soluté.

de l'extraction solide - liquide

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

La percolation : cette méthode consiste à laisser couler un solvant généralement chaud sur un lit de solides finement divisés afin de dissoudre les composants solubles qui y sont contenus.

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 désirés, elle est suivie du refroidissement du mélange.

La macération : c'est la mise en contact plus au 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'éluion : 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).

Les domaines d'application de l'extraction solide liquide sont très nombreux, le tableau 3 donne les domaines d'application ainsi que les types d'opération utilisées.[14]

TABLEAU 3 Domaines et méthodes d'utilisation de l'extraction solide - liquide

Domaine	Exemples d'application	Nombre d'opération
Agro-alimentaire	Sucre, huile, café et thé décaféinés	Percolation, infusion, décoction
Industrie pharmaceutique	Alcoïdes, vitamines, antibiotiques	Macération, digestion
Industrie des parfums	Extraits de plantes, fleurs, racines	Digestion
Phytop sanitaire	Insecticides, pesticides	
Industrie minérale	Métaux (extraction des minerais souvent couplée à une réaction chimique)	

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

Extracteur à lit fixe ou immobile

Ces appareils sont constitués de récipients ouverts ou fermés munis en leur base d'un dispositif d'égouttage supportant le lit de solide (tôle perforée, toile mécanique, barre transversale)

Des orifices sont prévus pour l'arrivée du solvant, la sortie de la solution, le chargement et le déchargement du solide.

Ils ne sont employés que dans le cas où l'extraction est facile, et selon la méthode en étage unique ou à égouttages multiples.

On distingue donc parmi les extracteurs à lit fixes deux types d'appareils :

Les extracteurs ouverts à lit fixe : utilisés pour l'extraction à l'eau à basses températures de produits grossièrement fragmentés (minerais, tanins). L'extraction peut avoir lieu par percolation ou par immersion complète

Les extracteurs fermés à lit fixe : utilisés pour le traitement des solides de toutes tailles avec des solvants chauds en phase liquide ou partiellement vaporisés, sous pression ou non.

Les formes les plus simples utilisés à l'échelle laboratoires, sont de type SOXHLET figure ... et KUMAGAWA. A l'échelle industrielle, on peut citer les percolateurs simples ou extracteurs dit «diffuseur ROBERT » utilisés essentiellement dans l'industrie du sucre. [15]

Extracteurs à lit mobile

Ces appareils sont constitués par un système de convoyage entraîné mécaniquement (vis sans fin , tapis roulant ...) supportant les charges de solide afin de pouvoir réaliser une extraction continue à étages multiples

Ces techniques sont complexes et leur construction impose l'emploi d'une machinerie perfectionnée pour automatiser le mouvement des solides et des liquides

Ce type d'appareillage traite généralement des tonnages importants de matières premières, qui fournit des solutés de faibles valeurs ajoutées.

Citons l'exemple des extracteurs «De SMET » d'une longueur dépassant 50 m, et pouvant traiter 110000 tonnes/jour, utilisés pour l'extraction d'huile végétale à partir de graines et de sucre à partir de cannes ou de betteraves. [15]

Extracteurs à immersion

Ce type d'appareillage sont des contacteurs dans lesquels la charge solide est immergée dans le solvant

L'extraction se fait par simple contact entre le solvant et le solide

Ces extracteurs sont moins sensibles aux conditions de préparation du solide que les appareils précédents, ils permettent en outre l'extraction de charges contenant beaucoup de fines particules telque le sucre du betterave [15].

III- Facteurs intervenant dans l'extraction solide liquide [14]:

L'extraction par solvant peut être influencée par plusieurs facteurs, parmi lesquels nous citons :

1) Température

Pour les solides, son augmentation est attribuée à une modification de la structure cristalline d'une part et la libération du substrat absorbée sur les parois des poches sécrétrices d'autre part.

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.

2) 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

3) Taux d'humidité

Généralement l'humidité influe négativement sur le rendement dans le cas d'utilisation de solvant hydrophobe qui peuvent pénétrer dans la cellule pour extraire les produits.

4) La durée d'extraction

Il est conseillé d'arrêter l'extraction à l'instant où le produit extrait est de meilleure qualité avec un bon rendement car au-delà de cet instant l'extrait contiendra des composés indésirables.

5) Nature du solvant

Le choix du solvant pour l'extraction repose sur plusieurs paramètres.

- **Sélectivité**
- **Température d'ébullition** : elle doit être la plus basse possible pour deux raisons :
 - ◆ Facilité d'évaporation du solvant : ce qui diminue le temps de distillation
 - ◆ Permettre la séparation du solvant sans exposer la substance extraite à une température élevée.
- **Inertie chimique** : Absence de réactions chimiques avec les constituants de la substance à extraire et appareillage ;
- **Sécurité de manipulation** : elle dépend du point d'éclair, l'inflammabilité et la toxicité du solvant.
- **Prix du solvant et possibilité de recyclage**

VI- MECANISME DE L'EXTRACTION PAR SOLVANTS [14]

Dans le cas typique de l'extraction des matières végétales, le soluté est localisé dans des cellules végétales à parois très peu perméables.

L'extraction de ces matières par solvants, est un processus assez complexe, basé sur le phénomène de transfert de matière où le solvant pénètre en premier dans la cellule (solide), son rôle est de dissoudre le soluté s'y trouvant.

Après la dissolution du soluté dans le solvant, ce dernier se trouve saturé en soluté ce qui va provoquer par diffusion un transfert de matière du soluté vers le solvant non saturé.

Ce processus peut être résumé en quatre étapes :

1. Pénétration du solvant dans le solide
2. Dissolution du soluté dans le solvant
3. Transfert de la matière extraite à travers les membranes cellulaires
4. Diffusion de la matière extraite de la surface du végétal vers le solvant non saturé

V- EXTRACTION DES TANINS :

Les solutions de tanins ont été dans les premiers temps extraites grâce à leur réactivité avec d'autres composés, elles étaient connues pour :

- Précipiter les alcaloïdes (sulfate de cinchonine),
- Complexer les ions des métaux lourds,
- Réduire le KMnO_4 ,
- Former des chélates bleus violacés avec le FeCl_3 (préparation des encres)
- Précipitation des protéines salivaires et des glycoprotéines buccales

C'est pourquoi le test le plus courant pour la recherche des tanins était basé sur la précipitation des solutions aqueuses de gélatine à 0.5% [11].

Les opérations classiques d'extraction de tanin étaient effectuées selon des procédés en batch, qui nécessitent de grandes quantités de solvant ce qui rend leur exploitation coûteuse.

Parmi ces procédés citons [17] :

Extraction sous pression :

Cette méthode nous permet d'obtenir la plus grande quantité d'extrait total cependant, elle présente l'inconvénient majeur de décomposer le tanin.

On obtient aussi un produit de couleur plus foncée et une grande quantité de produit parasites

Extraction sous vide :

Le produit obtenu dans ce procédé n'est pas décomposé cette fois

Cette méthode est très efficace ; HOUGH (1919) en travaillant avec l'écorce de mimosa à 32°C a trouvé que 75% de tanin avait été extrait.

Extraction dans des cuves :

Les écorces sont mises en contact avec de l'eau dans des cuves puis chauffées avec de la vapeur tout en étant agitées à la fois. La solution obtenue est concentrée dans un évaporateur.

Ce procédé a l'avantage d'extraire la plupart du tanin à basse température en évitant de foncer la couleur de la solution.

Les résidus de l'écorce après extraction sont utilisés comme combustible.

Extraction en cascade :

Une cascade de bidons est utilisée comme extracteur et l'agitation est provoquée par la rotation des de ces bidons. La procédure est tout à fait identique à l'extraction dans des cuves, c'est à dire que la solution passe d'un bidon à l'autre

Depuis, plusieurs procédés d'extraction du tanin existent, nécessitant des installations non ferriques car ces éléments réagissent avec le tanin citons l'étude de l'extraction du tanin à partir du Palétuvier en colonne pulsée à disque et couronnes .

V-1-CONDITIONS D'EXTRACTION DU TANIN

Nous avons désiré illustrer les conditions d'extraction du tanin à partir des recherches bibliographiques se rapportant sur l'extraction du tanin de plusieurs écorces et de feuilles d'arbres qui constituent des extractions solide - liquide.

Les facteurs intervenants dans le procédé d'extraction furent étudiés afin de connaître leurs influencent sur le rendement parmi eux la qualité et quantité de solvant, la température d'extraction, l'agitation ainsi que l'humidité.

L'une de premières considérations importantes à prendre en compte avant toute extraction est la qualité et quantité de solvant utilisé.

D'après deux chercheurs *LAEKHAIMORAKOON* et *ISARANGKOON* la quantité de tanin serait maximale pour l'utilisation d'une eau distillée ne contenant ni sel ni fer vue que ces derniers réagissent avec le tanin (précipitation et oxydation) [17].

Cependant d'autres recherches prouvent que le rendement est meilleur si le solvant est un mélange d'acétone et d'eau dans un rapport volumique

$$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$$

Une autre considération à prendre en compte est la température à laquelle doit s'opérer l'extraction, le tableau 4 suivant indique les températures pour différentes espèces végétales.

Tableau-4- températures maximales d'extraction des tanins

Espèces	Température (°C)
Sumach	50-60
Valonia	50-60
Mimosa	70-80
Chêne	80-90
Quebracho	80-90
Palétuvier	80-90
Myrobalams	90-100
Block gambier	100

Il serait impossible d'extraire une quantité maximale de tanin si l'on n'opère pas à température optimale.

D'autres facteurs influants sur l'extraction sont aussi pris en compte tel que les dimensions et l'humidité du substrat végétale,

A priori plus les particules sont petites plus le transfert est facile.

Néanmoins, les fines particules ne constituent pas pour autant des tailles optimales pour le procédé car en absence d'agitation le risque de colmatage risque s'avérer nuisible au rendement.

CHAPITRE IV

MODELISATION

Introduction	24
les plans d'expériences	25
plan factoriel	26
plan composite	28
estimation de la validité du modèle	31
calcul de la réponse des expériences <i>cas de calcul du rendement en tanins</i>	33

I- INTRODUCTION

La mise en modèle des processus ou "modélisation" est une opération fondamentale, aussi bien en génie chimique que dans d'autres filières tel que la géologie, la prospection de pétrole, l'hydrogéologie, l'aéronautique ect...

Une fois le modèle établi, il est possible de se rendre compte du comportement du système à la suite d'une modélisation 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. Les divers avantages substantiels des différents types de modèles permettent aisément de comprendre que la modélisation est importante pour l'ingénieur. La première question qu'il se pose tout d'abord est celle du choix du modèle adéquat.

II - LES MODELES [18] :

Un modèle est la représentation plus au moins approchée d'un processus. 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 'modèle mathématique'.

Par ailleurs dès que l'expression du modèle est établie, le problème d'optimisation est ramené à la recherche de l'extremum, maximum ou minimum, de cette fonction.

II- 1 FORMULATION DES MODELES MATHEMATIQUES :

La formulation des modèles mathématiques dépend de deux situations extrêmes ; soit qu'on dispose d'un certain nombre de résultats expérimentaux, soit un terrain

vierge ou l'on imagine l'expérimentation ;c'est ce qu'on appelle **les plans d'expériences**.

Néanmoins, l'établissement d'un modèle, aussi simple soit-il, requis à partir des résultats expérimentaux, engendre un problème qui est de connaître le nombre, la précision et la localisation des résultats nécessaires à l'établissement du modèle.

III- PROCEDURE POUR UNE APPROCHE ANALYTIQUE DU MODELE :

Pour ce qui va suivre, nous nous intéresserons à la procédure que l'ingénieur doit appliquer après avoir déterminé les objectifs recherchés et postuler pour un modèle mathématique.

Cette procédure est la suivante :

1) Effectuer la série d'expériences programmée par le plan d'expérience :

Ils existent pour cela plusieurs stratégies tel que le plan factoriel ou le plan composite

2) déterminer les coefficients du modèle mathématique : par le biais de la méthode classique dite la méthode des moindres carrés ou à partir des logiciels informatiques.

3) Estimer la validité du modèle : des tests statistiques seront utilisés pour vérifier si le modèle est adéquat ou non

III -1- LES PLANS D'EXPERIENCES [19]

Lorsqu'on ne dispose pas de résultats expérimentaux en quantité suffisante ou lorsque leur qualité médiocre ne permet pas l'élaboration d'un modèle, il serait donc important de définir le programme d'expérimentations.

Un plan d'expériences est constitué par une série d'essais effectués selon un programme systématique.

La planification nécessite impérativement qu'elle puisse être établie par l'expérimentateur une relation de *cause à effet* entre les paramètres du phénomène (entrées : *causes*),

qui sont supposés influencer le comportement du phénomène, et des réponses (sorties : *effets*).

Le schéma de la boîte noire schématisé dans la figure 6-représente très bien cette situation.

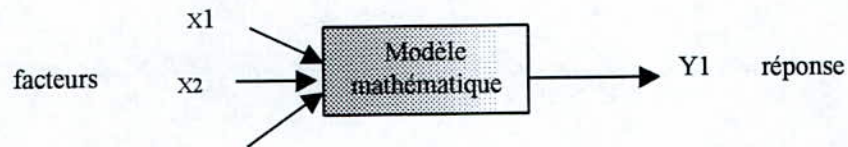


Figure –5- modèle mathématique

L'objectif du plan d'expérimentation est d'imposer aux facteurs (entrées) des variations particulières, à mesurer les variations induites des réponses et à en déduire les relations entre facteurs et réponses tout en moyennant le minimum d'essais.

Le programme expérimental le plus logique et le plus souhaité pour n'importe quel système physique ou situation, est le **plan factoriel**.

III- 1- 2- PLAN FACTORIEL 2^n [28].

Le plan d'expériences dont l'application est la plus générale pour les modèles formels est le *plan factoriel* à deux niveaux, dit plan factoriel 2^n .

Il permet de calculer l'effet moyen, les effets principaux des facteurs, leurs interactions 2 à 2, 3 à 3, etc.

Les conditions expérimentales sont choisies par la sélection de niveaux fixes pour chaque variable. Un tel plan nécessite donc 2^n essais correspondant au total aux combinaisons des deux niveaux des n variables.

Le nombre d'expériences et le nombre d'effets (coefficients du modèle) qui peuvent être calculés croît très rapidement avec le nombre de facteurs.

La sensibilité aux erreurs expérimentales est faible, chaque expérience participant au calcul de tous les effets, une erreur expérimentale ne perturbe pas gravement un effet particulier mais au contraire de façon beaucoup plus diffuse tous les effets. Même si les résultats sont faussés, l'ordre de grandeur est en général respecté.

Lorsque la planification des expériences concerne des facteurs indépendants de nature, et par conséquent d'unités de mesure différentes ; les variables réelles sont remplacées par des variables réduites adimensionnelles, dont les valeurs évolueront dans un même intervalle.

Afin de simplifier l'écriture de toutes les combinaisons, il faut définir un nouveau système de coordonnées en prenant pour origine le point d'intersection des valeurs moyennes entre les deux niveaux de chaque variable.

Soit : $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, les n variables, et $x_{1i}, x_{2i}, x_{3i}, \dots, x_{ni}$, $x_{1s}, x_{2s}, x_{3s}, \dots, x_{ns}$

Les valeurs des n variables tel que « i » désigne la valeur inférieure et « s » la valeur supérieure des n variables.

Le nouveau système de coordonnées défini aura pour origine $(0, 0, 0, \dots, 0)$,

Correspondant au point $(\frac{x_{1i} + x_{1s}}{2}, \frac{x_{2i} + x_{2s}}{2}, \dots, \frac{x_{ni} + x_{ns}}{2})$.

si l'on substitue aux n variables, les variables réduites :

$$x_1, x_2, \dots, x_n$$

Qui sont de la forme : $x_n = \frac{x_n - x_{ni}}{\Delta x_n} \dots \dots \dots (1)$

$$\text{Ou, } x_m = \frac{x_i + x_s}{2}, \Delta x_n = \frac{x_{ns} - x_{ni}}{2}$$

Le domaine expérimental sera transformé, dans le nouveau système, en un hypercube centré à l'origine (0, 0, 0, ... 0) et dont les sommets auront respectivement pour coordonnées $(\pm 1, \pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1)$.

Les valeurs limites des variables réduites, allant de -1 à +1, correspondantes aux conditions opératoires des essais à réaliser encadrent ainsi le domaine expérimental qui dans un repère orthonormé est représenté par un hypercube à k dimensions.

Autour de l'origine, on admet que la grandeur « y » dont on étudie la variation, peut être développée suivant une fonction polynomiale de X_1, X_2, \dots, X_n , du type :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + \dots + a_n X_n + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + \dots + a_{1n} X_1 X_n + a_{23} X_2 X_3 + \dots + a_{2n} X_2 X_n + \dots + a_{123\dots n} X_1 X_2 X_3 \dots X_n$$

C'est "le modèle du premier ordre"

Les 2^n manipulations fournissent 2^n valeurs de « y » et permettent donc de déterminer les valeurs des 2^n coefficients 'a' de l'équation précédente.

Le plan factoriel peut constituer une étape au cours d'une stratégie, elle peut être suivie par exemple d'un autre plan tel que le "plan composite"

III- 1-3 PLAN COMPOSITE [19].

Si le modèle du premier ordre s'avère inadéquat, on peut essayer de le représenter par un polynôme du deuxième ordre.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{\substack{i=1 \\ j=1 \\ l=1}}^n a_{ijl} X_i X_j X_l + \sum_{i=1}^n a_{ii} X_i^2 + \dots$$

Pour estimer tous les coefficients de ce modèle on ajoute au plan initial 2^n , 2^n expériences supplémentaires.

Lorsque n est supérieure ou égale à 3, le composite est composé d'un hypercube dans n dimensions avec 2^n points ou 2^{n-p} fractions d'hypercube, plus un hyperoctaédre avec 2^n points.

Les coordonnées de l'hypercube, dans n dimensions sont données par les éléments du plan factoriel 2^n ($\pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1$) et les coordonnées correspondant à l'hyperoctaédre sont de la forme $(\pm\alpha, 0, 0, \dots, 0); (0, \pm\alpha, 0, 0, \dots, 0); \dots; (0, 0, \dots, \pm\alpha)$ pour le plan composite du second ordre la valeur de α est donnée par la formule suivante :

$$\alpha = (2^n)^{1/4} \dots \dots \dots (2)$$

Où n est le nombre de variables.

Cette valeur de α garantie que le modèle donne lieu à une très faible erreur.

III-2-Determination des coefficients du modèle mathématique

Le modèle mathématique postulé contient des coefficients à estimer à partir des valeurs expérimentales de la réponse.

L'ensemble des résultats du plan d'expérience conduit à un système d'équations à « m » inconnues obtenue par la méthode des moindres carrés données par les relations mentionnées sur la figure 6.

Ce système peut s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$Y = X.A$$

Où le vecteur Y a pour composantes les réponses de chaque essai

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ y_n \end{pmatrix}$$

Et le vecteur (A) a pour composantes les coefficients du modèle : $A = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ a_n \end{pmatrix}$

La matrice X est une matrice qui comporte les valeurs réduites des variables
Les coefficients ainsi déterminés nous renseignent sur l'effet de chaque facteur sur la réponse ainsi que des effets conjugués.

L'effet principal d'un facteur est défini comme la variation de la réponse provoquée par un changement de niveau de ce facteur.

Les effets d'interaction de deux ou plusieurs facteurs correspondent aux effets simultanés de deux ou plusieurs facteurs.

L'interaction du premier ordre entre deux facteurs peut se calculer à partir de la différence entre l'effet principal du premier de ces deux facteurs, pris au niveau inférieur de l'autre.

L'un des avantages de la planification factorielle est de connaître non seulement les effets indépendants de chaque variable mais aussi les interactions entre les variables. Mais physiquement qu'est ce que c'est l'interaction de deux facteurs ?

On considère les variables x_1 et x_2 , si l'effet du changement de x_1 est le même pour les deux niveaux de x_2 , on pourra dire qu'il n'y a pas d'interactions entre x_1 et x_2 .

Par contre si l'effet du changement de x_1 n'est pas le même pour les deux niveaux de x_2 alors, on dira que x_1 et x_2 interagissent.

Dans ce cas l'effet d'un facteur ou variable dépend du niveau de l'autre.

III-3-ESTIMATION DE LA VALIDITE DU MODELE

Un modèle mathématique ne peut être utilisé que s'il est adéquat

Il est donc nécessaire de vérifier que les valeurs de la grandeur d'intérêt, calculées à partir de l'expression mathématique choisie, correspondent bien aux valeurs déterminées expérimentalement.

Des différences peuvent apparaître pour trois raisons principales [19] :

- Soit que le modèle ne tient pas compte d'un paramètre influençant fortement la grandeur mesurée
- Soit que l'erreur expérimentale est importante.
- Soit que le degré du polynôme choisi est insuffisant ou excessif

l'estimation de la qualité de l'approximation donnée par le modèle, est exprimée par la comparaison de la variance résiduelle S_{res}^2 avec la variance relative à la dispersion des résultats autour de leur valeur moyenne S_y^2 [23].

la détermination de la variance S_y^2 nécessite un certain nombre m d'essais répétitifs

S_{res}^2 et S_y^2 sont exprimées par les relations (3) et (4) suivantes :

$$S_{res}^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y})^2}{\varphi_{res}} \dots\dots\dots(3)$$

$$S_y^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(y_i - \bar{y})^2}{\varphi_y} \dots\dots\dots(4)$$

Ou

y_i dessinent les valeurs expérimentales de la réponse ou de la grandeur d'intérêt

\hat{y} désigne la valeur de y calculée à partir de l'expression du modèle mathématique

\bar{y} désigne la moyenne arithmétique d'essais répétitifs, est déterminée par la formule

(5)

$$\bar{y} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m y_i \dots\dots\dots(5)$$

ou m est le nombre d'essais répétitifs

φ_{res} et φ_y sont les degrés de liberté définis par les expressions (6) et (7) suivantes

$$\varphi_{res} = n - q \dots\dots\dots(6)$$

$$\varphi_y = m - 1 \dots\dots\dots(7)$$

où n est le nombre total d'essais et q le nombre de coefficients du modèles mathématique.

la validité du modèle est vérifiée par le teste statistique de Fisher, qui permet d'apprécier l'écart entre S_{res}^2 et S_y .

ce test consiste à comparer la valeur du rapport :

$$F = \frac{S_{res}^2}{S_y^2} \dots\dots\dots(8)$$

à la valeur critique $F_{\alpha}^t(v_1, v_2)$ tabulee correspondant à un seuil de confiance θ et aux degrés de liberté $v_1 = \varphi_{res}$, $v_2 = \varphi_y$

Le modèle n'est valable que si la condition (9) est satisfaite.

$$F(\varphi_{RES}, \varphi_y) \leq F_{\theta}^t(v_1, v_2) \dots\dots\dots(9)$$

Dans le cas où le modèle ne satisfierait pas le test de Fisher, il y a lieu de corriger sa structure, soit en éliminant les termes les moins significatifs, soit en introduisant d'autres termes.

la validité du modèle corrigé doit être à son tour vérifiée par le test de Fisher.

IV- Calcul de la réponse des expériences

Au cours de l'établissement du modèle mathématique, l'expérimentateur se trouve confronté à un problème qui est de calculer la réponse des expériences

Le calcul de la réponse des expériences de la grandeur à mesurer «A » peut être souvent estimé à partir d'un résultat «B » obtenu sur une grandeur différente.

Ce qui nécessite l'établissement d'une courbe d'étalonnage qui constitue une phase très importante .

Le but de l'étalonnage est de calculer une courbe d'étalonnage représentant la relation entre A et B.

Pour cela il faut disposer de différentes valeurs de la grandeur A connue (grandeur de référence) et d'exécuter ensuite des mesurages sur ces grandeurs ; le calcul de la courbe d'étalonnage à partir des résultats de mesurage B_i obtenus suppose l'adoption d'un modèle mathématique. Les valeurs de la grandeur A sont supposées sans erreurs.

L'estimation de la courbe d'étalonnage $B = f(A, a, b, c, \dots)$ peut avoir une équation de la forme :

$$B = aA + b \quad \text{appelé } \textit{équation de la droite de régression}$$

Les estimations recherchées de «a » et «b » sont calculées en utilisant la méthode des moindres carrés qui consiste à minimiser la quantité

$$\varepsilon = \sum (B_i - \hat{B}_i)^2$$

Avec

B_i : grandeur expérimentale

\hat{B}_i : grandeur théorique

la droite de régression estimée est appelée aussi droite des moindres carrées [19].

Cas du calcul du rendement en tanin

Dans notre cas, la masse de tanin extrait ne peut être mesurée que par colorimétrie ce qui implique la mesure d'une autre grandeur appelée «**absorbance**».

Le domaine spectral est U.V/Visible cette mesure repose sur la loi de *Beer et Lambert* qui relie l'absorption de la lumière par un composé et sa concentration présentée sous sa forme actuelle :

$$A = \varepsilon L C \dots \dots \dots (10)$$

avec :

A : absorbance (densité optique) noté aussi E

L : épaisseur de la solution traversée (cm) ;

C : concentration molaire

ε : coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

l'expressionest connue aussi sous la forme

$$\ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon L \dots \dots (11)$$

ou

I_0 : l'intensité lumineuse incidente en amont du milieu

I : l'intensité lumineuse transmise à travers l'épaisseur L

dans laquelle l'absorbance A est représentée par l'expression suivante [22] :

$$A = \ln \frac{I_0}{I} \dots \dots \dots (12)$$

Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, nous effectuerons plusieurs mesures de densité optique sur des solutions de tanin de concentrations différentes précédées par d'une dilution et d'une réaction chimique car la méthode élaborée nécessite une transformation en phénol qui lui absorbe dans le spectre désiré (U.V.)

Au cours des manipulations nous supposerons que la dilution ainsi que la réaction se fait toujours de la même manière ce qui va nous permettre de calculer la masse de tanin à partir de la relation :

$$\frac{C_{\text{phénol}}}{C'_{\text{phenol}}} = \frac{m_{\text{tan in}}}{m'_{\text{tan in}}} = \frac{E}{E'} \dots \dots \dots (13)$$

avec :

$m_{\text{tan in}}$: masse de tanin de l'échantillon de tanin

$m'_{\text{tan in}}$: masse de tanin extrait

E : densité optique de l'échantillon de tanin

E' : densité optique du tanin extrait

Connaissant $m_{\text{tan in}}, E, E'$ on peut en déduire $m'_{\text{tan in}}$ d'ou le calcul du rendement en tanin donné dans la relation.(14)

$$R = \frac{m_{\text{tan in}}}{m_s} \dots \dots \dots (14)$$

Avec

m_s : masse de la matière végétale sèche

$$\begin{aligned}
& \diamond n \cdot a_0 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1 + a_2 \sum_{i=1}^n X_2 + a_3 \sum_{i=1}^n X_3 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1 X_3 + a_{23} \sum_{i=1}^n X_2 X_3 + a_{123} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3 = \sum f(x) \\
& \diamond a_0 \sum_{i=1}^n X_1 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1^2 + a_2 \sum_{i=1}^n X_1 X_2 + a_3 \sum_{i=1}^n X_1 X_3 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_3 + a_{23} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3 + a_{123} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 X_3 = \sum f(x) \cdot X_1 \\
& \diamond a_0 \sum_{i=1}^n X_2 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1 X_2 + a_2 \sum_{i=1}^n X_2^2 + a_3 \sum_{i=1}^n X_2 X_3 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1 X_2^2 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1 X_3 X_2 + a_{23} \sum_{i=1}^n X_2^2 X_3 + a_{123} \sum_{i=1}^n X_1 X_2^2 X_3 = \sum f(x) \cdot X_2 \\
& \diamond a_0 \sum_{i=1}^n X_3 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1 X_3 + a_2 \sum_{i=1}^n X_2 X_3 + a_3 \sum_{i=1}^n X_3^2 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1 X_3^2 + a_{23} \sum_{i=1}^n X_2 X_3^2 + a_{123} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3^2 = \sum f(x) \cdot X_3 \\
& \diamond a_0 \sum_{i=1}^n X_1 X_2 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 + a_2 \sum_{i=1}^n X_1 X_2^2 + a_3 \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2^2 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1 X_3 X_2 + a_{23} \sum_{i=1}^n X_1 X_2^2 X_3 + a_{123} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2^2 X_3 = \sum f(x) \cdot X_3 \\
& \diamond a_0 \sum_{i=1}^n X_1 X_3 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1^2 X_3 + a_2 \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3 + a_3 \sum_{i=1}^n X_1 X_3^2 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 X_3 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2^2 + a_{23} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3^3 + a_{123} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 X_3^2 = \sum f(x) \cdot X_1 X_3 \\
& \diamond a_0 \sum_{i=1}^n X_2 X_3 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1 X_3 X_2 + a_2 \sum_{i=1}^n X_2^2 X_3 + a_3 \sum_{i=1}^n X_2 X_3^2 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1 X_2^2 X_3 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3^2 + a_{23} \sum_{i=1}^n X_2^2 X_3^3 + a_{123} \sum_{i=1}^n X_1 X_2^2 X_3^2 = \sum f(x) \cdot X_2 X_3 \\
& \diamond a_0 \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 X_3 + a_2 \sum_{i=1}^n X_1 X_2^2 X_3 + a_3 \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3^2 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2^2 X_3 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 X^2 + \\
& \diamond a_{23} \sum_{i=1}^n X_1 X_2^2 X_3^3 + a_{123} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2^2 X_3^2 = \sum f(x) \cdot X_1 X_2 X_3
\end{aligned}$$

figure 6a – système d'équations pour la détermination des coefficients du premier modèle

$$\diamond n \cdot a_0 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1 + a_2 \sum_{i=1}^n X_2 + a_3 \sum_{i=1}^n X_3 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1 X_3 + a_{23} \sum_{i=1}^n X_2 X_3 + a_{123} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3 + a_{11} \sum_{i=1}^n X_1^2 + a_{22} \sum_{i=1}^n X_2^2 + a_{33} \sum_{i=1}^n X_3^2 = \sum f(x)$$

$$\diamond a_0 \sum_{i=1}^n X_1 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1^2 + a_2 \sum_{i=1}^n X_1 X_2 + a_3 \sum_{i=1}^n X_1 X_3 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_3 + a_{23} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3 + a_{11} \sum_{i=1}^n X_1^3 + a_{22} \sum_{i=1}^n X_1 X_2^2 +$$

$$a_{33} \sum_{i=1}^n X_1 X_3^2 = \sum f(x) \cdot X_1$$

$$\diamond a_0 \sum_{i=1}^n X_2 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1 X_2 + a_2 \sum_{i=1}^n X_2^2 + a_3 \sum_{i=1}^n X_2 X_3 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1 X_2^2 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1 X_3 X_2 + a_{23} \sum_{i=1}^n X_2^2 X_3 + a_{123} \sum_{i=1}^n X_1 X_2^2 X_3 + a_{11} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 + a_{22} \sum_{i=1}^n X_2^2 +$$

$$a_{33} \sum_{i=1}^n X_2 X_3^2 = \sum f(x) \cdot X_2$$

$$\diamond a_0 \sum_{i=1}^n X_3 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1 X_3 + a_2 \sum_{i=1}^n X_2 X_3 + a_3 \sum_{i=1}^n X_3^2 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1 X_3^2 + a_{23} \sum_{i=1}^n X_2 X_3^2 + a_{123} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3^2 + a_{11} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_3 + a_{22} \sum_{i=1}^n X_2^2 X_3 +$$

$$+ a_{33} \sum_{i=1}^n X_3^2 = \sum f(x) \cdot X_3$$

$$\diamond a_0 \sum_{i=1}^n X_1 X_2 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 + a_2 \sum_{i=1}^n X_1 X_2^2 + a_3 \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2^2 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1 X_3 X_2 + a_{23} \sum_{i=1}^n X_1 X_2^2 X_3 +$$

$$+ a_{123} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2^2 X_3 + a_{11} \sum_{i=1}^n X_1^3 X_2 + a_{22} \sum_{i=1}^n X_1 X_2^3 + a_{33} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3^2 = \sum f(x) \cdot X_3$$

$$\diamond a_0 \sum_{i=1}^n X_1 X_3 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1^2 X_3 + a_2 \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3 + a_3 \sum_{i=1}^n X_1 X_3^2 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 X_3 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2^2 +$$

$$a_{23} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3^2 + a_{123} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 X_3^2 + a_{11} \sum_{i=1}^n X_1^3 X_3 + a_{22} \sum_{i=1}^n X_1 X_2^2 X_3 + a_{33} \sum_{i=1}^n X_1 X_3^3 = \sum f(x) \cdot X_1 X_3$$

$$\begin{aligned}
& a_0 \sum_{i=1}^n X_2 X_3 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1 X_3 X_3 + a_2 \sum_{i=1}^n X_2 X_3 + a_3 \sum_{i=1}^n X_2 X_3^2 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3^2 + \\
& a_{23} \sum_{i=1}^n X_2 X_3^3 + a_{123} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3^2 + a_{11} \sum_{i=1}^n X_1^3 X_2 X_3 + a_{22} \sum_{i=1}^n X_2^3 X_3 + a_{33} \sum_{i=1}^n X_2 X_3^3 = \sum f(x) \cdot X_2 X_3 \\
& a_0 \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 X_3 + a_2 \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3^2 + a_3 \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3^2 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 X_3 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 X_3^2 + \\
& a_{23} \sum_{i=1}^n X_1 X_2^2 X_3 + a_{123} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 X_3^2 + a_{11} \sum_{i=1}^n X_1^3 X_2 X_3 + a_{22} \sum_{i=1}^n X_1 X_2^3 X_3 + a_{33} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3^3 = \sum f(x) \cdot X_1 X_2 X_3 \\
& a_0 \sum_{i=1}^n X_1^2 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1^3 + a_2 \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 + a_3 \sum_{i=1}^n X_1^2 X_3 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1^3 X_2 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1^3 X_3 + a_{23} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2 X_3 + a_{123} \sum_{i=1}^n X_1^3 X_2 X_3 + a_{11} \sum_{i=1}^n X_1^4 \\
& + a_{22} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2^2 + a_{33} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_3^2 = \sum f(x) \cdot X_1^2 \\
& a_0 \sum_{i=1}^n X_2^2 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1 X_2^2 + a_2 \sum_{i=1}^n X_2^3 + a_3 \sum_{i=1}^n X_2^2 X_3 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1 X_2^3 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1 X_2^2 X_3 + a_{23} \sum_{i=1}^n X_2^3 X_3 + a_{11} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_2^2 \\
& + a_{22} \sum_{i=1}^n X_2^4 + a_{33} \sum_{i=1}^n X_2^2 X_3^2 = \sum f(x) \cdot X_2^2 \\
& a_0 \sum_{i=1}^n X_3^2 + a_1 \sum_{i=1}^n X_1 X_3^2 + a_2 \sum_{i=1}^n X_2 X_3^2 + a_3 \sum_{i=1}^n X_3^3 + a_{12} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3^2 + a_{13} \sum_{i=1}^n X_1 X_3^3 + a_{23} \sum_{i=1}^n X_2 X_3^3 + a_{123} \sum_{i=1}^n X_1 X_2 X_3^3 + a_{11} \sum_{i=1}^n X_1^2 X_3^2 \\
& + a_{22} \sum_{i=1}^n X_2^2 X_3^2 + a_{33} \sum_{i=1}^n X_3^4 = \sum f(x) \cdot X_3^2
\end{aligned}$$

figure -b- système(suite) d'équations pour la détermination des coefficients du deuxième modèle

CHAPITRE V

ETUDE EXPERIMENTALE

Protocole expérimental

38

Etablissement du modèle du premier ordre

40

Etablissement du modèle du deuxième ordre

49

Etablissement du modèle du deuxième ordre sans
la valeur aberrante

53

ETUDE EXPERIMENTALE

L'étude expérimentale concerne l'extraction du tanin à partir de l'écorce de pin d'Alep provenant d'une menuiserie de «KHENCHLA ».

Nous avons envisagé au cours de notre travail de déterminer tous d'abord les caractéristiques de l'écorce utilisée, et du mode opératoire suivie tout au long des manipulations programmées par la planification des expériences.

Nous nous sommes intéressés ensuite à l'établissement d'un modèle à l'aide de la planification factorielle afin de déterminer l'optimum après avoir vérifié la validité du modèle.

a) CARACTERISTIQUE DE L'ECORCE :

La masse volumique est définie comme étant le quotient de la masse d'un certain échantillon par son volume.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

la masse volumique de l'écorce est déterminée à partir de trois échantillons :

$$\rho_m = 1.77 \text{ g/ml}$$

l'humidité de l'écorce a été déterminée par la méthode de **DEAN - STARK**

$$H\% = 13.97\%$$

b) PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Au cours de nos expériences, l'écorce du pin d'Alep qui provient d'une menuiserie de «khenchla » fut tous d'abord broyée et ensuite tamisée. Les étapes suivies lors des manipulations sont résumées comme suit :

- ◆ Peser la quantité d'écorce broyée nécessaire
- ◆ Mettre l'écorce dans un ballon contenant un barreau magnétique
- ◆ Remplir le ballon avec le solvant choisi
- ◆ Préparer et assembler le montage
- ◆ Mettre en marche le bain thermostaté à une température selon les conditions opératoires
- ◆ Les vapeurs de solvant se condensent dans le réfrigérant

A la fin de la durée d'extraction, on filtre le mélange (solvant + matière végétale), on effectue ensuite une série de transformation sur la solution obtenue.

- ❖ On dilue la solution en prélevant 1 ml de filtrat et on le verse dans une fiole jaugée de 100 ml avec de l'eau distillée.
- ❖ On prélève 0.2 ml d'échantillon et le verse dans une fiole jaugée
- ❖ On ajoute 1 ml de réactif de Folin-Ciocalteu et 20 ml de Na_2CO_3
- ❖ Après avoir agiter et verser dans un tube à essais, on porte au bain -marie pendant 20 mn à une température de 70°C

Après refroidissement sous un courant d'eau froide on procède à la détermination de l'absorbance (densité optique) au spectrophotomètre à 760 nm par rapport à une solution témoin (eau distillée).

II- ETABLISSEMENT DU MODELE MATHEMATIQUE

1) ETABLISSEMENT DU MODELE DU PREMIER ORDRE:

Nous avons tous d'abord désirer établir un modèle mathématique du premier ordre qui exprime le rendement «y » en fonction des variables réduites, exprimé par le polynôme suivant :

$$y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \dots \dots \dots (15)$$

x_i : les différents facteurs avec $i=1 \dots K$

Dans notre cas $k=3$, car nous avons varié trois facteurs, appelés également paramètres et qui sont «T» la température de l'extraction, « H_m » l'hydromodule et «d » le diamètre des particules d'écorce broyée.

X_1, X_2, X_3 sont les variables réduites des paramètres étudiés, en l'occurrence :

- Variable réduite de la température d'extraction T : X_1
- Variable réduite de l'hydromodule Hm : X_2
- Variable réduite du diamètre des grains du substrat végétal broyé d : X_3

Le temps d'extraction, l'agitation ainsi que la quantité de solvant ont été maintenus constants au cours des essais. Après avoir fait une recherche bibliographique et constater les valeurs optimales des rendements, ils ont été maintenus respectivement à 30 mn, 100 tours/mn et 100 ml.

Nous avons fixé pour les trois facteurs les niveaux inférieures (INF.) et supérieures (SUP.) qui figurent dans le tableau 5.

TABLEAU -5- - Valeurs des trois facteurs en coordonnées réelles

	INF	MOYENNE	SUP
T (°C)	40	50	60
H _m (g/ml)	0.025	0.035	0.05
d (mm)	0.4	0.825	1.25

Soit en coordonnées réduites, respectivement les valeurs qui figurent dans le tableau 6.

TABLEAU -6- Valeurs des trois facteurs en coordonnées réduites

	INF.	MOYENNE	SUP.
X1	-1	0	+1
X2	-1	0	+1
X3	-1	0	+1

Par la suite, nous avons réalisé les 8 essais programmés par la *planification factorielle*, et évalué la densité optique ainsi que le rendement en tanin R des solutions obtenues.

R est donné par la relation (14) suivante :

$$R = \frac{m_{\text{Tanin}}}{m_s} \dots \dots \dots (14)$$

Les différentes conditions expérimentales programmées par le plan factoriel sont regroupées dans le tableau.-7-

Tableau – 7- conditions opératoires des essais du plan factoriel

Expériences	Variables réelles			Variables réduites		
	T(°C)	Hm(g/ml)	d(mm)	X ₁	X ₂	X ₃
1	40	0.025	0.4	-1	-1	-1
2	60	0.025	0.4	1	-1	-1
3	40	0.05	0.4	-1	1	-1
4	60	0.05	0.4	1	1	-1
5	40	0.025	1.25	-1	-1	1
6	60	0.025	1.25	1	-1	1
7	40	0.05	1.25	-1	1	1
8	60	0.05	1.25	1	1	1

Le calcul du rendement en tanin a été déterminé à partir de la courbe d'étalonnage, qui donne la relation de l'absorbance A ou la densité optique E en fonction de la concentration en phénol.

L'estimation de la droite des moindres carrées est donnée par la relation

$$E = 0.019 c.. \dots\dots(16) \text{ (figure 9)}$$

1-2) RESULTATS ET DISCUSSIONS :

Les résultats des essais programmés par le plan factoriel sont regroupés dans le tableau-8-

TABLEAU –8- Plan d'expérimentation et résultats

n° exp	X ₁	X ₂	X ₃	E	Rendement Y (%)
1	-1	-1	-1	0.284	10.92
2	1	-1	-1	0.292	11.23
3	-1	1	-1	0.273	5.25
4	1	1	-1	0.447	8.59
5	-1	-1	1	0.235	9.04
6	1	-1	1	0.347	13.35
7	-1	1	1	0.416	7.9
8	1	1	1	0.479	8.51
9	0	0	0	0.402	10.31
10	0	0	0	0.404	10.36
11	0	0	0	0.416	10.67

Remarque : les expériences 9-11 sont des essais répétitifs au centre du domaine

1-3) Détermination des coefficients du modèle

les coefficients de l'équation (15) ont été déterminés en substituant les variables x₁, x₂, x₃ et le rendement y par leurs valeurs expérimentales .

l'équation mathématique obtenue à l'aide du logiciel mathématique « courbe » avec un écart de 4.23% s'écrit :

$$Y = 9.64 + 1.07_1 - 1.78X_2 + 0.35X_3 - 0.08X_1X_2 + 0.16X_1X_3 + 0.29X_2X_3 - 0.84X_1X_2X_3 \dots\dots(17)$$

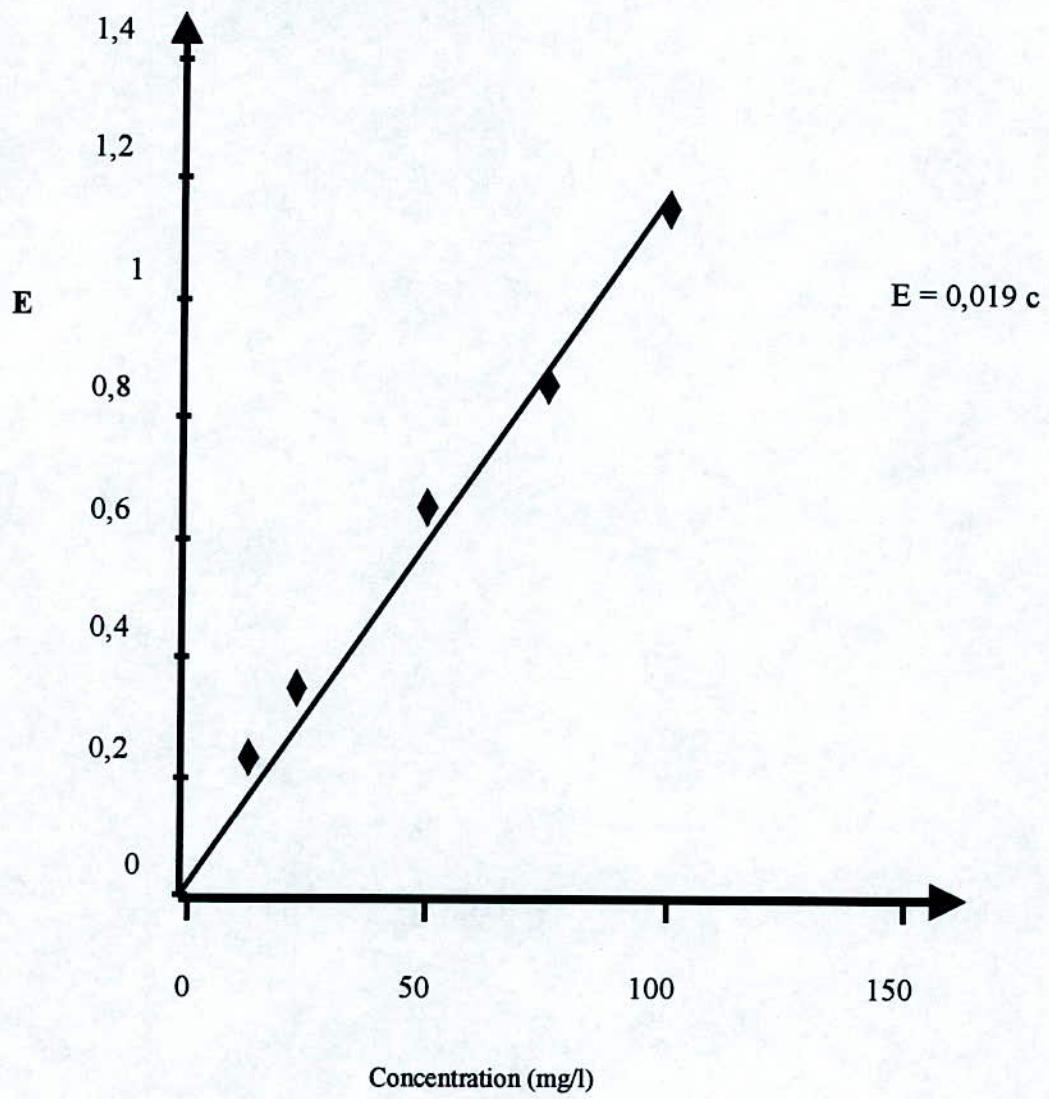


Figure 9 courbe d'étalonnage

Les valeurs des coefficients de cette équation nous permettent d'évaluer l'influence sur le rendement «Y», des effets individuels de chacun des paramètres étudiés et de leurs interactions.

RESULTATS ET DISCUSSION

La valeur $a_3 = 0.48$ indique que le rendement augmente en moyenne de $2.0,48 = 0.96\%$ lorsqu'on passe d'un substrat brut à un échantillon broyé jusqu'à une granulométrie moyenne de 0.825 mm (fraction dont la taille est comprise entre 0.4 et 1.25 mm)

Ce résultat est prévisible du moment où plus la granulométrie du substrat est fine plus l'accessibilité du solvant est facilitée et plus le soluté diffuse plus aisément.

On peut noter en outre que les effets principaux les plus importants sont dus à la température (variable X1), et à l'hydromodule (variable X2) et dans une moindre mesure à la granulométrie.

La réponse croit (coefficient positif) en moyenne de 2.4% quand on passe de 40°C à 60°C

La même remarque peut être faite pour les autres effets individuels.

En ce qui concerne les effets d'interaction leur interprétation est plus complexe prenons pour exemple l'effet d'interaction température- granulométrie ($a_{1,3}$) dont l'interprétation est représentée dans la figure 10

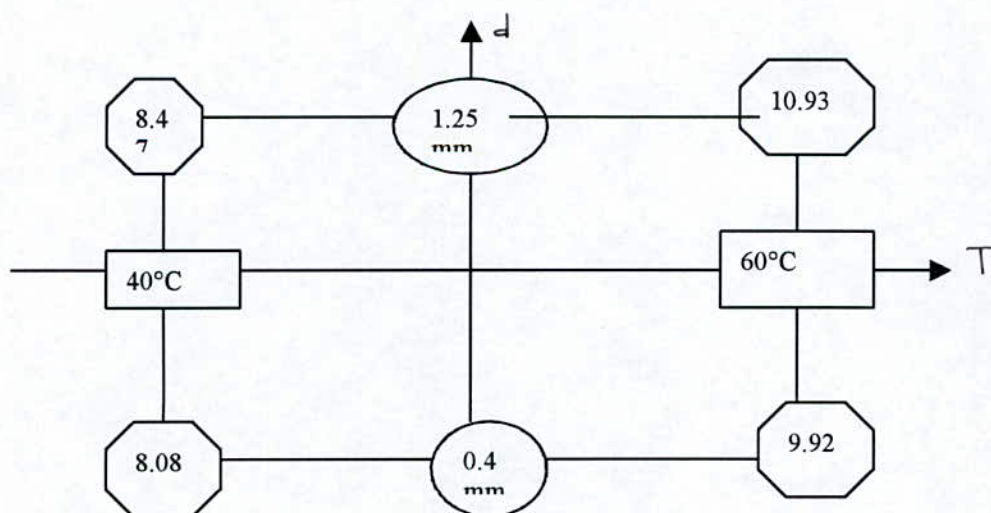


Figure 10 interprétations de l'interaction température - diamètre

La figure 10 est construite comme suit :

Chaque sommet carré et ellipse représentent une combinaison des niveaux des deux facteurs température et granulométrie.

Prenons pour exemple, le coin en bas à droite correspond à la température de 60°C et au diamètre de 0.4mm

La valeur 9.92 est obtenue en faisant la moyenne des résultats expérimentaux issus des expériences effectuées sous ces conditions soit (expérience n° 2, 4).

Quand la température est au niveau bas (60°C), le passage d'un diamètre de 0.4mm à 1.25mm fait augmenter le rendement de près de 1%.

A 40°C par contre pour la même augmentation de diamètre, l'amélioration en rendement ne dépasse pas les 0.4%.

Ces résultats montrent que l'effet de la température n'est pas constant, mais au contraire il dépend du niveau des autres facteurs.

1-4) Vérification de la validité du modèle mathématique

Nous avons effectué le test statistique de Fisher, afin de vérifier la validité du modèle mathématique pour l'ensemble des essais.

Par ailleurs, trois essais répétitifs ont été réalisés dans les conditions opératoires correspondants au centre du cube en l'occurrence le point (0,0,0) nécessaire à l'estimation de la dispersion des résultats autour de la moyenne : $\bar{y} = 10.44\%$.

Nous avons procédé au calcul du rendement en tanin, \hat{y} à partir du modèle mathématique.

Les valeurs expérimentales y_i et calculées \hat{y} du rendement en tanin des 8 essais réalisés sont rassemblées dans le tableau 9.

Tableau-9-

Essais	y_i	\hat{y}	$ y_i - \hat{y} $
1	10.92	10.98	0.06
2	11.23	11.29	0.06
3	5.25	5.17	0.08
4	8.59	9.54	0.9
5	9.04	9.94	0.9
6	13.35	13.29	0.06
7	7.9	7.97	0.07
8	8.51	9.58	1.07
9	10.31	9.48	0.83
10	10.36	9.48	0.88
11	10.67	9.48	1.19

Les variances S_{res}^2 et, S_y^2 calculées par les relations (3) et (4) Pour : $n=11, q=8, m=3$

$\varphi_{res} = 11-8=3$, $\varphi_y = 3-1=2$ ont été estimées respectivement à

$$S_{res}^2 = \underline{1.23} \quad S_y^2 = 3.6 \times 10^{-2}$$

Leur rapport $F(3,2)$ a été évalué à 34.16

la valeur tablée du test de Fisher pour les degrés de liberté

$\varphi_1=3$ $\varphi_2=2$ et un seuil de confiance de 0.05 est égale à $F_{0.05}(3,2) = 19.16$

nous remarquons que $F(3,2) > F_{0.05}(3,2)$

Par conséquent, la condition de Fisher n'est pas vérifiée et le modèle n'est pas valable.

En outre pour un seuil de confiance de 0.005 la valeur tabulée pour $\varphi_1=3$ $\varphi_2=2$ (niveau de confiance 99.5%) est égale à $F_{0.005}(3,2) = 199.2$

Nous constatons que la condition est vérifiée ($F(3,2) < F_{0.005}(3,2)$) est le modèle est valable, nous pouvons donc procéder à la détermination de l'optimum du modèle.

1-5) détermination de l'optimum de l'équation du modèle mathématique

Pour calculer l'optimum de cette fonction, nous avons résolu le système (18) suivant, composé de trois équations, en annulant respectivement ses dérivées partielles par rapport à X_1, X_2, X_3

$$\frac{dy}{dX_1} = 1.2 + 0.043X_2 + 0.28X_3 - 0.72X_2X_3 = 0$$

$$\frac{dy}{dX_2} = -1.66 + 0.043X_1 + 0.48X_3 - 0.72X_1X_3 = 0 \quad \dots \dots \dots (18)$$

$$\frac{dy}{dX_3} = 0.48 + 0.28X_1 + 0.482X_2 + -0.72X_2X_1 = 0$$

la résolution de ce système d'équation nous a fournit deux solutions correspondantes aux deux points de l'espace des variables réduites, situés tous les deux en dehors du domaine d'étude, en l'occurrence :

$$[x_1 = -0.24, x_2 = -0.69, x_3 = -1.54] \text{ et } [x_1 = -1.54, x_2 = -3.97, x_3 = -0.03]$$

On retiendra la première solution étant donné que la deuxième correspondra en valeurs réelles à un diamètre négatif.

ce point accepté correspond au point $[T = 47.6^\circ C, Hm = 0.028g/ml, d = 0.17mm]$

Vu que le point stationnaire se trouve en dehors du domaine expérimental nous avons procédé à la correction du modèle obtenue en proposant un autre modèle qui met en évidence les termes élevés au carré telque le polynôme du deuxième degré.

III- CORRECTION DU MODELE MATHEMATIQUE

Nous avons envisagé de corriger le modèle mathématique vue que le point optimum se trouve en dehors du domaine expérimental et ceci en proposant un autre type de polynôme ; le *polynôme de degrés 2*.

ce type de modèle obéit à une autre stratégie qui est le *plan composite*

2) ETABLISSEMENT DU MODELE DU DEUXIEME ORDRE

Nous avons envisagé de proposer un autre type de polynôme, *le polynôme de degrés 2* de la forme suivante :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 \dots (19)$$

ce type de modèle obéit à une autre stratégie qui est le *plan composite*

Afin de déterminer les coefficients a_i, a_{ij} , nous prenons en considération les expériences programmées par le modèle composite, pour cela nous avons effectué six expériences supplémentaires.

Les 6 expériences supplémentaires sont regroupées dans le tableau 10

Tableau-10-

<u>Expériences</u>	<u>Variables réelles</u>			<u>Variables réduites</u>		
	T(°C)	Hm(g/ml)	d(mm)	X1	X2	X3
12	67	0.0325	0.825	α	0	0
13	34	0.0325	0.825	$-\alpha$	0	0
14	50	0.0587	0.825	0	α	0
15	50	0.0165	0.825	0	$-\alpha$	0
16	50	0.0325	1.44	0	0	α'
17	50	0.0325	0.1	0	0	$-\alpha$

Remarque : la valeur α' est différente de α pour des raisons des raisons techniques

Tel que $\alpha = (2^n)^{1/4} = (2^3)^{1/4} = 1.68$, $\alpha' = 1.35$

RESULTATS

Les résultats des essais sont regroupés dans le tableau 11

Tableau-11-

Essais	Variables réduites			rendement
	X_1	X_2	X_3	
12	1.68	0	0	10.56
13	-1.68	0	0	11.8
14	0	1.68	0	9.01
15	0	-1.68	0	14.89
16	0	0	1.35	10.64
17	0	0	-1.68	21.62

2-1) DETERMINATION DES COEFFICIENTS DU MODELE MATHEMATIQUE

Le polynôme obtenu à l'aide du logiciel informatique « courbe » pour un écart de 17.42% s'écrit :

$$Y = 10.61 + 0.59X_1 - 1.7X_2 - 0.94X_3 + 0.05X_1X_2 + 0.33X_1X_3 + 0.57X_2X_3 - 0.65X_1X_2X_3 \dots (20)$$

$$- 0.57X_1^2 - 0.34X_2^2 + 1.4X_3^2$$

2-2) Vérification de la validité du modèle mathématique

Nous avons effectué le test statistique de Fisher, afin de vérifier la validité du modèle mathématique pour l'ensemble des essais.

la moyenne : $\bar{Y} = 10.44\%$. Nous avons procédé au calcul du rendement en tanin, \hat{y} à partir du modèle mathématique.

Les valeurs expérimentales y_i et calculées \hat{y} du rendement en tanin des 8 essais réalisés sont rassemblées dans le tableau 12.

Tableau-12

Essais	y_i	\hat{Y}	$ y_i - \hat{Y} $
1	10.92	14.7	3.78
2	11.23	13.85	2.62
3	5.25	8.75	3.48
4	8.59	10.72	2.13
5	9.04	9.82	0.78
6	13.35	12.81	0.54
7	7.9	8.75	0.85
8	8.51	11.18	2.67
9	10.31	10.61	0.3
10	10.36	10.61	0.25
11	10.67	10.61	0.06
12	10.56	9.99	0.57
13	11.8	8.01	3.79
14	9.01	6.79	2.22
15	14.89	12.5	2.39
16	10.64	11.93	0.59
17	21.62	16.08	5.54

Les variances S_{res}^2 et S_y^2 calculées par les relations (3) et (4) Pour : $n=17, q=11, m=3$

$\varphi_{res} = 17-11=6, \varphi_y = 3-1=2$ ont été estimées respectivement à

$$S_{res}^2 = \underline{15.42} \quad S_y^2 = \underline{3.6 \times 10^{-2}}$$

Leur rapport $F(6,2)$ a été évalué à 428.51

la valeur tablée du test de Fisher pour les degrés de liberté

$\varphi_1=6 \quad \varphi_2=2$ et un seuil de confiance de 0.05 est égale à $F_{0.05}(6,2)=19.33$

nous remarquons que $F(6,2) > F_{0.05}(6,2)$

Par conséquent, la condition de Fisher n'est pas vérifiée et le modèle n'est pas valable.

Avant de corriger le modèle de nouveau, notre attention s'est portée sur l'une des valeurs de rendement du tableau 6.

Cette valeur estimée à 21.62% (trop grande) paraît douteuse (aberrante) par rapport aux autres valeurs de la série ce qui nous conduit à nous poser la question si cette valeur peut être omise ou non dans le calcul des paramètres du modèle.

Cette anomalie peut correspondre à l'introduction d'une erreur systématique ou à des erreurs accidentelles.

Le test de recherche des valeurs aberrantes est nécessaire pour vérifier si y_{14} est aberrante ou non pour cela le test de DIXON [20] est utilisé pour détecter les valeurs suspectes ce test consiste à (dans le cas où la valeur suspecte est la plus grande) :

1. classer les valeurs expérimentales dans un ordre croissant de $Y_1, Y_2, \dots, Y_{s-1}, Y_s$
2. Estimer le rapport $r = \frac{y_s - y_{s-2}}{y_s - y_3} \dots \dots (21).$
3. comparer la valeur de r calculé à partir de la relation (18) et de r tabulée ou la table donne pour r , les limites $r_{1-\alpha}$ aux niveaux de confiance = 95%
4. conclure que la valeur est aberrante si $r_{calculé} > r_{tabulée}$

Les valeurs des tableaux 6 et 8 conduisent à poser :

$$y_s = 21.62 \%, \quad y_{s-2} = 13.35 \%, \quad y_3 = 8.51 \%$$

le rapport $r = 0.63$

la table de r pour $n=17$, montre que la valeur limite de r est de 0.57 inférieur à r calculé donc la valeur 21.62% doit être considéré comme *aberrante* .

Etant donné que la valeur de l'expérience 17 est aberrante, nous avons envisagé de déterminer le modèle du deuxième ordre sans ce point.

3) ETABLISSEMENT DU MODELE DU DEUXIEME ORDRE SANS LA VALEUR ABERRANTE :

L'équation mathématique obtenue à l'aide d'un logiciel informatique s'écrit :

$$Y = 10.62 + 0.54X_1 - 1.69X_2 + 0.71X_3 + 0.05X_1X_2 + 0.31X_1X_3 + 0.42X_2X_3 - 0.71X_1X_2X_3 + 0.05X_1^2 + 0.32X_2^2 - 1.22X_3^2 \quad \dots(22)$$

3-1) validité du modèle

Nous avons effectué le test statistique de Fisher, afin de vérifier la validité du modèle mathématique pour l'ensemble des essais. l'évaluation de la valeur de \bar{y} , nécessaire à l'estimation de la dispersion des résultats autour de la moyenne est toujours : $\bar{y} = 10.44\%$.

Nous avons procédé au calcul du rendement en tanin, \hat{y} à partir du modèle mathématique.

Les valeurs expérimentales y_i et calculées \hat{y} du rendement en tanin des 8 essais réalisés sont rassemblées dans le tableau 13

Tableau-13-

expériences	y	Y calculé	y- Ycalculé
1	10.92	11.7	0.78
2	11.23	10.64	0.59
3	5.25	5.96	0.71
4	8.59	11.32	2.73
5	9.04	10.24	1.2
6	13.35	13.26	0.09
7	7.9	9.02	1.12
8	8.51	9.4	0.89
9	10.31	10.62	0.31
10	10.36	10.62	0.26
11	10.67	10.62	0.05
12	10.56	11.66	1.1
13	11.8	9.85	1.95
14	9.01	8.44	0.57
15	14.89	15.59	0.7
16	10.64	9.35	1.29

Les variances S_{res}^2 et, S_y^2 calculées par les relations (3) et (4) Pour : n= 16, q=11, m= 3

$\varphi_{res} = 16-11=5$, $\varphi_y = 2$ ont été estimées respectivement à

$$S_{res}^2 = 4.01, \quad S_y^2 = 3.6 \times 10^{-2}$$

Leur rapport F (5,2) a été évalué à 112.85

la valeur tablée du test de Fisher pour les degrés de liberté

$\varphi_1 = 5$ $\varphi_2 = 2$ et un seuils de confiance 0.05 est égale à $F_{0.05}(5,2)=19.3$ par conséquent le modèle est inadéquat. " $F(5,2) > F_{0.05}(5,2)$ " par conséquent le test de ficher n'est pas vérifié et le modèle n'est pas valide.

En outre pour un seuil de confiance de 0.005 la valeur tablée du test de Fisher pour les degrés de liberté

$\varphi_1 = 5$ $\varphi_2 = 2$ est égale à $F_{0.005}(5,2)=199.3$

nous constatons que $F(5,2) < F_{0.005}(5,2)$

Ce qui signifie que le modèle est valable pour ce niveau de confiance de 99.5%.

3-2) Détermination de l'optimum du modèle mathématique

Pour calculer l'optimum de cette fonction, nous avons résolu le système (23) suivant, composé de trois équations, en annulant respectivement ses dérivées partielles par rapport à x_1, x_2, x_3

$$\frac{dy}{dx_1} = 0.54 + 0.05X_2 + 0.31X_3 - 0.71X_2X_3 + 0.1X_1 = 0$$

$$\frac{dy}{dx_2} = -1.69 + 0.05X_1 + 0.42X_3 - 0.71X_1X_3 + 0.64X_2 = 0 \quad \dots \dots \dots (23)$$

$$\frac{dy}{dx_3} = 0.71 + 0.31X_1 + 0.42X_2 - 0.71X_1X_2 - 2.44x_3 = 0$$

la résolution du système d'équations étant très complexe, la détermination du point stationnaire a été effectuée à l'aide d'un programme informatique en langage fortran, Nous retiendrons ceux appartenant au domaine $[-\alpha, \alpha]$ de chaque variables, l'exécution du programme nous a fournit cinq solutions.

$$[X_1 = -1.65, X_2 = -1.66, X_3 = 0.706] , [X_1 = 1.61, X_2 = -1.58, X_3 = 0.65],$$

$$[X_1 = -0.21, X_2 = -1.65, X_3 = 0.43] , [X_1 = -0.93, X_2 = -1.55, X_3 = 0.506]$$

$$[X_1 = -1.66, X_2 = 1.53, X_3 = 0.58]$$

On ne retiendra cependant que la première solution qui correspond à un maximum qui donne le plus grand rendement Y (16.35%) pour des conditions optimales

$$[T = 66.5^\circ C, xHm = 0.0167mg / l, d = 1.12mm]$$

conclusion

CONCLUSION

Le travail que nous avons présenté est une contribution à la valorisation de l'écorce de pin d'Alep comme source de tanin.

Ce travail relevait un aspect physique qui a consisté en la détermination des conditions optimales d'extraction du tanin.

Parmi les paramètres de ce procédé, accessibles expérimentalement, un intérêt particulier a été porté à la température d'extraction, à l'hydromodule ainsi qu'au diamètre des grains d'écorce broyée.

l'approche des conditions optimales ainsi que l'influence de ces paramètres sur la récupération de tanin ont été mis en évidence par les résultats de la méthode de planification des expériences suivant deux stratégies :

- 1) les résultats des expériences programmées suivant le plan factoriel 2^3 , ont permis d'élaborer un modèle adéquat, donnant la variation du rendement en tanin en fonction des variables réduites des trois paramètres étudiés.

Cependant, le fait que le point stationnaire de l'expression mathématique du premier ordre ($[T = 47.6^\circ\text{C}, Hm = 0.028\text{mg/l}, d = 0.17\text{mm}]$) correspondant à un rendement de 10.75% soit situé en dehors du domaine d'étude, nous a incité à entreprendre un autre modèle mettant en évidence l'existence d'une courbure ce qui nous a amené à faire appel au plan composite.

- 2) Les résultats des expériences programmées suivant le plan composite, n'ont pas permis toutefois d'élaborer un modèle du deuxième ordre adéquat ce qui nous a poussé en premier de proposer un autre modèle

Néanmoins l'existence d'un résultat aberrant détecté par le test de DIXON, nous a permis d'élaborer un autre modèle valide du deuxième ordre évalué sans ce point suspect.

La détermination de l'optimum de ce modèle, par la méthode de la dérivée nous a conduit à plusieurs points stationnaires dans le domaine d'étude, ce qui met en évidence l'existence de plusieurs courbures. Parmi ces points, se trouve un maximum qui correspond à une température de 66.5°C , d'un hydromodule de 0.0167ml/g et d'un diamètre de 1.12mm ($y=16.35\%$) et étant nettement plus avantageux que celui déterminé précédemment.

A l'issus de ce travail, nous pouvons dire que des essais effectués au laboratoire encouragent par leurs résultats à poursuivre les études à une échelle semi- pilote

Ce travail n'est toutefois qu'une contribution à l'optimisation du procédé d'extraction par solvant volatil d'acétone et mérite d'être approfondi en mettant en évidence d'autres paramètres pouvant influencer sur le rendement.

bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **F. SADDAK** Contribution à l'étude du pin d'Alep en Algérie ,Alger, Ed O.P.U ,1989
- [2]- **R.ROLS** Flore des arbres arbustes, Maison Rustique,Paris1975
- [3]- **M. COUTANCEAU** Encyclopédie des jardin ,librairie Larousse,Paris, 1973
- [4]-**B.KADIK** Contribution à l'étude du pin d'Alep, CNR, Alger, 1993
- [5]-**R.DEMANE** Sécheresse en Algérie, Vermax, Aalger,1999
- [6]-**C. TESTU** Chronique de nos jardins, Maison rustique , 1970
- [7]-**G. FLORENCE** Séminaire sur les produits de la foret méditerranéenne, Maison Unies Commission économique par l'Europe, foret méditerranéenne, 1989
- [8]-**S. YESSAD** Contribution à l'étude eco-dentrometrique du pinus halepensis Mill 'cas de la foret Taourira '« Cherchel » ,Thèse de magistère ,INA , 1988
- [9]-**T.CAUCHES** Mémento du cuir, Ed Masson , Paris 1993
- [10]-**B.MONTIES** les polymères végétaux, Gaitiers-volars , Bordas ;1980
- [11]-**J.B. HARBONE** Phytochemical methods ,Chapman and hall 1973
- [12] **J. LEYBROS , P. FRMAUX** Extraction solide- liquide « .ASPECT THEORIQUE », technique de l'ingénieurs, J2780, 1999
- [13] **C.HAUNOLD** "Extraction de pyrethine.analyse du procédé discontinue et mise en œuvre des ultrasons. Modélisation et mise en œuvre d'un procédé continu", thèse de doctorat, INP,Toulouse, 1991
- [14] **J.LEYBROS et P.FREMAUX** Extraction solide – liquide technique et appareillage J2782, 1990
- [15] **J. SRISUWANN** Eextraction solide –liquide en colonne pulsée à disques et à couronnes modélisation et application au cas de tanin thèse de doctorat, INP Toulouse ,1988

[16] P. TRAMBOUZE , J.P WAUQUIER Le développement des procédés de raffinage et pétrochimie ,Ed technip , 1975

[17]R . PERRIN ,J.P SCHARF Chimie industrielle ,tome 1 , Ed Masson ,1995

[18]P . DUGEA et M.GIRAULT Analyse de la variance et plan d'expériences, Ed Dunod, 1969

[19] M. NEUILLY Modélisation et estimation des erreurs de mesure, tec et doc 1993

ANNEXE

ANNEXE 1

METHODE ANALYTIQUE DE DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN TANIN DE LA PHASE AQUEUSE

Détermination globale des composés phénoliques totaux (indice FOLIN-CIAOCALTEU)

D'après V.L et S.AROSSI (1965) , modifié par F.R MONTREAU , J.BLOUIN et coll (1972)

Principe :

En présence de phénols, le mélange d'acides phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et phosphomolybdique ($H_2Pm_{12}O_{40}$) est réduit en oxydes bleus de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}) que l'on détermine par colorimétrie

Réactifs employés

1. Réactif de folin-Ciaocalteu

(tungstate de Na H_3PO_4 , HCL , sulfate de Li , Br)

préparation complexe, utiliser de préférence le réactif prêt à l'emploi, qui doit être à peine verdâtre

2. Na_2CO_3 0 4.25 %

Mode opératoire :

1) On verse dans une fiole jaugée

- 0.2 ml d'échantillon
- 1 ml de réactif de Folin-Ciaocalteu
- 20 ml Na_2CO_3 4.25%

2) Agiter, verser dans un tube à essais

3) Porter au bain – marie à 70°C pendant 20 mn

4) Refroidir sous un courant d'eau froide

5) Analyser au spectromètre à 760 nm par rapport à une solution témoin (eau)

a l'aide d'une courbe d'étalonnage établie avec des concentrations en tanin définies, on peut exprimer directement les résultats en grammes de tanin par litre de solution cette méthode est couramment utilisée dans l'industrie du vin et est reconnue comme la méthode la plus appropriée.

```

! Programme calcul de l'optimum
program sidali
  real x1,x2,x3,y1,y2,y3,b
  parameter(eps=0.001)
  open(4,file='y1.dat',status='new')
  open(5,file='y2.dat',status='new')
  open(6,file='y3.dat',status='new')
  open(7,file='y.dat',status='new')
  do x1=-1.68,1.68,0.01
  do x2=-1.68,1.68,0.01
  do 111 x3=-1.68,1.35,0.01
    y1=-(0.54+0.05*x2+0.31*x3-0.71*x2*x3)/0.1
    y2=-(1.69+0.05*x1+0.42*x3-0.71*x1*x3)/0.64
    y3=(0.71+0.31*x1+0.42*x2-0.71*x1*x2)/2.44

    if((y1.ge.-1.68.and.y1.le.1.68).and.(y2.ge.-
1.68.and.y2.le.1.68)
&.and.(y3.ge.-1.68.and.y3.le.1.35))then
      z1=abs(x1-y1)
      z2=abs(x2-y2)
      z3=abs(x3-y3)

if((z1.gt.eps).and.(z2.gt.eps).and.(z3.gt.eps))then
  goto 111
else
!   write(*,*)'x1=',x1
!   write(*,*)'x2=',x2
!   write(*,*)'x3=',x3
  write(4,*)'y1=',y1
  write(5,*)'y2=',y2
  write(6,*)'y3=',y3
  b=10.62+0.54*y1-
1.69*y2+0.71*y3+0.05*y1*y2+0.31*y1*y3+0.42*y2*y3-
&0.71*y1*y2*y3+0.05*y1**2+0.32*y2**2-1.22*y3**2
  write(7,*)'y=',b
endif
else
endif
111 continue
enddo
enddo
end

```