



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Biotechnologies Environnementales
Et Génie des Procédés(BIOGEP)



Mémoire de Magister en Ingénierie et Environnement

Option : Biotechnologie et Environnement

Présenté par :

OUADAH Mustapha

Ingénieur d'état en Génie Biologique de l'USTHB

Intitulé

Conception expérimentale appliquée pour la dépigmentation de l'huile d'olive par ultrafiltration

Soutenu publiquement le 20/12/2012 devant le jury composé de:

Président :	ABDI Nadia	Professeur	ENP
Rapporteur	MAMERI Nabil	Professeur	ENP
Examineurs :	GRIB Hocine	MCA	ENP
	DROUCHE Madani	Professeur	ENP

ENP 2012

Remerciements

Dieu merci pour le courage et la volonté sans lesquels mon travail n'aurait jamais pu voir lumière de ce jour.

En premier lieu, j'adresse mes remerciements à Mr MAMERI Nabil, professeur à l'école nationale polytechnique (ENP), d'avoir accepté de diriger ce travail avec une formidable compétence.

Vous m'avez tant aidé et supporté au moment où j'en avais le plus besoin.

Aucun mot ne pourrait exprimer mes remerciements et ma vive gratitude et que le présent travail soit un témoignage de ma très haute reconnaissance et mon profond respect. Merci pour tout.

Mes respects à Mme ABDI Nadia, professeur à l'ENP qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Je tiens à exprimer également mes remerciements à Mr GRIB Hocine, Maître de conférences A à l'ENP et à Mr DROUCHE Madani professeur à l'ENP, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie M^{lle} BAAZIZ Bahia, Maître Assistante à l'Université de Tizi-Ouzou, de m'avoir aidé à réaliser ce travail avec sa disponibilité et sa gentillesse, qui m'ont été d'une aide précieuse.

Un grand merci aux doctorants du laboratoire des biotechnologies pour leurs aides, en particulier Nouara, Malika, Lila, Radia; notamment leur présence dans les moments difficiles mais aussi dans les moments de joie.

Je suis extrêmement reconnaissant envers Lila pour son aide et soutien moral dans la réalisation de ce travail.

A tous ceux et celles qui ont de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail, trouvez ici ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de ma mère

A mon père qui m'a poussé, aidé, épaulé dans tout ce que j'ai entrepris,

A ma sœur Meriem pour son aide morale et matériel,

A mes chères frères et sœurs qui m'ont tant encouragé

A tout le personnel de I.M.C ; particulièrement de laboratoire de contrôle qualité,

A mes amis qui ont toujours été là pour moi,

A toutes les personnes chères à mon cœur.

OUADAH Mustapha

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : synthèse bibliographique	3
I-1- généralité sur l'olivier.....	3
I-1-A)- Introduction.....	3
I-1-B)- huile d'olives.....	6
b-1- les différents types d'huile d'olive	6
b-2- composition chimique d'huile d'olives.....	7
I-1-C)- processus d'extraction de l'huile d'olive.....	12
C-1- système discontinu d'extraction par presse.....	12
C-2- système continu d'extraction avec centrifugation a trois phase	13
C-3-système continu d'extraction avec centrifugation a deux phases	13
I-2- les pigments.....	14
I-2-1- la chlorophylle.....	14
I-A)- composition et caractéristiques générale	15
I-B)- synthèse de la chlorophylle	17
I-C)-la dégradation de la chlorophylle	18
I-2-2- les caroténoïdes	19
I-2-3- les différentes techniques de dépigmentation des huiles végétales.....	20
A)-par l'acide phosphorique (démucilagination).....	20
B)- la décoloration par l'acide sulfurique concentré.....	21
C)- la décoloration par des réducteurs (anhydre sulfureux).....	21
D)- traitement par des terres activées (les bentonites).....	22
E)- décoloration par le charbon actif.....	22
F)- la centrifugation	22
- différents décanteurs.....	23

I-3-la filtration membranaire	24
I-3-A)- les différentes membranes	25
I-3-B)- les différents modules.....	25
I-3-C)- mode d'action de la filtration	27
I-3-D)-les techniques membranaire a gradient de pression	28
I-3-E)- les avantages des méthodes de séparation membranaire	29
I-3-F)- la limitation des procédés membranaire.....	30
F-1)- le colmatage	30
1)- l'adsorption	31
2)- la capacité des particules	31
3)- le changement d'état des fluides.....	32
4)- les bio-films.....	32
F-2)- prévention de colmatage	32
I-3-G)- les opérations de nettoyage des membranes	35
- Les rétro lavages.....	35
- Les nettoyages chimiques.....	36
I-3-H)- champs d'application des procédés membranaires.....	37
I-3-I)- propriétés économique des techniques membranaires.....	38
I-4- méthodes des plans d'expériences.....	39
I-4-A)- Introduction	39
a)- les facteurs.....	40
b)- les coordonnées centrées réduites.....	41
c)- la repense.....	41
I-4-B)- types des plans d'expériences.....	41
B-1- plans factoriels complets	42
a)- Introduction	42
b)- effet d'un facteur.....	44

c)- Modélisation.....	46
B-2)- plan pour surface de repense	47
- Plan composite centrée.....	48
a)- Analyse statistique des résultats	49
1)- notion de degré de liberté.....	49
2)- test de Fisher.....	50
3)- Analyse statistique des coefficients (test de student).....	52
4)- Coefficient de détermination	53
Chapitre II : Matériel et méthodes.....	54
II-A)- caractéristiques de l'adsorbant.....	54
II-B)- Echantillonnage.....	54
II-C)- la conservation.....	54
II-D)- Etudes expérimentale.....	54
D-1- Matériels Utilisées.....	54
D-2- les réactifs utilisés.....	55
D-3- protocole expérimentale.....	55
D-3-1- dispositifs expérimentale	57
D-3-2- nettoyage de module d'ultrafiltration	58
D-4- méthodes d'analyse.....	59
Chapitre III- Résultats et discussion..	60
III- A)-caractéristiques de la membrane (courbe de polarisation).....	60
III-B)- construction de matrice.....	61
III-C)- plan d'expérience	65
III-C-1- abattement du pigment chlorophyllienne.....	66
1-a)- Etude cinétique	66

1-b)- Etude statistique	67
1- Plan factoriel complet.....	67
2- Plan centrée composite.....	69
2- A)- tests statistiques	69
2 - B)- Optimisation	79
III-C-2- Abattement des caroténoïdes.....	80
2- a)- Etudes cinétique.....	80
2- b)- Etudes statistique	81
- Plan factoriel complet	81
A)- tests statistiques	81
B)- Optimisation.....	89
- Conclusion.....	92
- Références bibliographiques.....	94
- Annexes.....	99

الملخص:

هدف هذا البحث هو التخلص النهائي أو الجزئي من صبغة زيت الزيتون و المتكونة من الكلوروفيل و الكاروتينويد، اللذان يعطيان اللون الأخضر للزيت الزيتون و ذلك باستعمال تقنية ما فوق الترشيح مع وضع عوامل مساعدة في تسريع وتيرة هذه العملية.

سمحت الطريقة التي تعتمد على المخطط التجريبي بتصميم نموذج رياضي يشرح بدقة و بشكل مبسط و فعال النتائج التجريبية.

كلمات البحث: الكلوروفيل، الكاروتينات، الترشيح الفائق، التصميم التجريبي، زيت الزيتون.

Résumé:

L'objectif de cette étude est l'élimination totale ou partielle des pigments verts présents dans l'huile d'olive qui sont principalement constitués par la chlorophylle et les caroténoïdes. Leur élimination est réalisée par une technique physique qu'est l'ultrafiltration équipée d'une membrane minérale en céramique. Le choix de trois facteurs pour l'étude tels que, le volume d'alcool, la quantité d'alumine, la température et l'optimisation des ces derniers, utilisant le plan d'expérience comme outil statistique pour réaliser un modèle mathématique adéquat expliquant le phénomène expérimental. Les résultats montrent que la chlorophylle est abattue de 66 % avec un volume d'alcool de 125 mL et une masse d'alumine de 85 g .

L'abattement des caroténoïdes a atteint 70 % dans les conditions extrêmes d'alcool et d'alumine.

Mots clés: chlorophylle, caroténoïdes, ultrafiltration, plan d'expérience.

Abstract:

The aim of this work is the study of the total or partial elimination of the green pigments presents in the olive oil which the principal constituents are the chlorophyll and the carotenoids. Their elimination is realized by an easy physical technique the ultrafiltration using a mineral membrane. In addition, the optimization of factors such as: the alcohol volume, the alumin quantity and the

temperature was achieved. Experimental designs were used to establish a mathematical model that explains the phenomena involved in the experiments.

As result elimination 66% of chlorophyll and 70% of carotenoids

Keywords: chlorophyll, carotenoids, ultrafiltration, experimental design .

Liste des abréviations

Ac : acide

Alc : Alcool

Alu : Alumine

AGPI : acides gras polyinsaturés

AGS : acide gras saturés

AGMI : acides gras mono insaturés

ATP: adinosyl triphosphate

ADP: adinosyl diphosphate

BIOGEP: Biotechnologie et génie des procédés.

Chlor : Chlorophylle

Carot : Caroténoïdes

Da : Dalton

DO : densité optique

ddl : degré de liberté

EDTA : éthyle diamino titracides

Fig : Figure

g : gramme

HO: huile d'olive

HDL: High density lipoprotein

J: Joule

kg: kilo-gramme

K: Kelvin

kWh:kilo Watt heure

LA: acide laurique

LDL: Low density Lipoprotein

L : litre

Max : Maximum

Min : Minimum

Mn : minute

M : membrane

MF : microfiltration

NF : nanofiltration

NADP : Nicotinamide di-phosphate

Pa : Pascal

PM : poids moléculaire

ppm : parties par million

pH : potentiel d'hydrogène

PS :photosysteme

Q : débit

RPM : rotation par minute

TMB : transmembranaire

T : température

UF : ultrafiltration

UV : ultraviolet

V : Volt

OI : osmose inverse

Σ : la somme

μm : micromètre

ΔC : différence de concentration

ΔE : différence de potentiel

ΔP : différence de pression

ΔT : différence de température



Introduction générale



Introduction générale

L'huile d'olive est le résultat de divers traitements et extraction des fruits d'olivier. Elle reste un des piliers du régime alimentaire méditerranéen, reconnu pour ses bénéfices indéniables sur la santé. Elle possède des facultés thérapeutiques exceptionnelles depuis les siècles que l'homme cultive l'olivier.

De nombreux travaux ont décelé la découverte de multiples pouvoirs de guérison et de prévention contre certaines maladies et ce depuis l'antiquité. L'huile d'olive était considérée comme étant un meilleur médicament pour soigner toutes sortes de blessures et remédier contre plusieurs maladies telles que les altérations digestives, les poussées de fièvres, les douleurs musculaires et les abcès. [1]

En termes des huiles à traiter, nous nous sommes intéressés dans cette étude à l'huile d'olive fortement chargée en pigments qui est constituée en majorité par la chlorophylle (joue un rôle pro-oxydant en présence de la lumière) et les caroténoïdes à l'exception de quelques variétés.

Afin d'améliorer la qualité organoleptique et commerciale de ce produit, différents types de traitements physico-chimiques peuvent s'appliquer pour réduire leur teneur en pigments. En raison de leurs faibles coûts et de leurs toxicités réduites, les procédés physiques sont les plus adaptés pour réduire la teneur en pigments.

Les membranes organiques et minérales sont aujourd'hui présentes dans de très nombreux domaines d'application. Leur utilisation devrait encore croître dans les années à venir, grâce à une meilleure connaissance, chez les industriels à cause des normes d'utilisation ou de rejet de plus en plus drastiques, conduisant ceux-ci vers le 'zéro rejet' et la valorisation de celui-ci [2].





Introduction générale

Pour cela, nous avons proposé au cours de cette étude méthodologique, le traitement de l'huile d'olives par le procédé d'ultrafiltration. Cette méthode permet d'assurer une clarification importante de l'effluent huileux à traiter avec une faible toxicité. Cependant; des précautions sont à prendre lors du développement des phénomènes de colmatage.

Ce modeste travail effectué au niveau du laboratoire BIOGEP, a été organisé comme suit :

- Une introduction générale.
- La première partie est réservée à des rappels et des généralités sur l'huile d'olives, la filtration membranaire, introduction au plan d'expérience qui est un moyen très utile donnant des éléments essentiels sur la méthodologie des plans d'expériences afin de mieux appréhender les travaux décrits dans notre étude. Le premier outil proposé par la méthodologie des plans d'expériences permettra d'étudier l'effet des différents paramètres physicochimiques sur les performances de l'ultrafiltration en réalisant un minimum d'essais en vue de les optimiser.
- La seconde partie est consacrée au matériel et méthodes d'analyses.
- La troisième partie présente les résultats et discussion avec l'application du plan d'expérience comme outil d'optimisation pour la dépigmentation de l'huile d'olives.
- A la fin de ce manuscrit, une conclusion qui rassemblera les résultats essentiels, et des perspectives suggérées.





Etude bibliographique



Chapitre I : Synthèse bibliographique

I-1- Généralités sur l'olivier

I-1-A)-Introduction

L'olivier appartient au genre *Olea* qui est constitué de 30 espèces différentes comme le troène, le lilas, le frêne, le forsythia ...etc.

Olea appartient à la famille des oléacées qui possèdent deux espèces:

- *Olea europea sativa*: l'olivier cultivé.
- *Olea europea sylvestris*: l'olivier sauvage ou l'oléastre, méditerranéen qui résiste à la sécheresse, poussant spontanément dans la garrigue et pouvant vivre plusieurs siècles.

L'oléastre est un arbre dont le climat méditerranéen convient parfaitement; l'hiver doux, automne et printemps pluvieux, été chaud et sec. [3] La grande luminosité et une température moyenne annuelle comprise entre 16 et 22°C lui est nécessaire. Les gelées ne lui sont nocives que si elles sont inférieures à 7°C, Il se trouve jusqu'à 100m d'altitude sur le versant nord et 800m sur le versant sud.

Son aire de répartition se limite à la région Tellienne, atteignant une ligne de 700 à 800m, ces arbres sont très répandus dans le bassin méditerranéen. [4]

La production d'olive et la qualité d'huile extraite dépendent très fortement du cultivar. La diversification variétale s'impose pour plusieurs régions. Les plus importantes variétés sont : Frantoio, Manzanilla et Languedoc, Picul, arbiuine. La variété picholine marocaine est plus sensible à *Bactrocera oleae*, l'œil de paon, la cochenille, c'est une variété à double fin, en plus son rendement en huile est au maximum de 22 %. [5]

- Effet de l'entretien de sol

L'olivier pousse mal sur les sols argileux (< 40%) à cause de l'asphyxie que subissent les racines durant les saisons pluvieuses, sans oublier qu'en été, ce type de sol se caractérise par des fissures qui engendrent un dessèchement des racines et les oliviers souffrent par la suite d'un manque d'eau. Les conséquences néfastes d'un tel sol se résument en une chute importante des fruits et en un calibre réduit des olives, ce qui affecte la qualité et le rendement de l'huile extraite. Au contraire des sols argileux, les sols profonds s'adaptent beaucoup mieux à l'olivier par leur action de rétention d'eau des pluies qui sera épuisée par l'arbre pendant le printemps pour alimenter sa végétation, ce qui améliore la qualité et le rendement en huile





- Effet du climat

La culture de l'olivier est une culture très sensible aux températures hivernales à 0°C et même pour des températures inférieures à 10°C qui contribuent à l'arrêt du processus de fécondation pendant la période de floraison. Ceci a pour effet la non fécondation des fleurs et la réduction de la production de l'arbre. Au Maghreb, ce problème est amplifié par le chergui qui en quelques heures peut brûler entièrement la fleur, ce qui entrave fortement la récolte.

Les hautes températures au printemps et en été provoquent la chute précoce des fruits et un ralentissement du processus de grossissement de ces derniers à cause de l'effet excessif de l'évapotranspiration. Cela a des retombées négatives sur la qualité et la quantité d'huile extraite.

- Effets de l'irrigation

L'olivier est une plante connue pour sa résistance au déficit hydrique, cette caractéristique est due essentiellement à la forme des feuilles de la plante qui sont de petite taille et mesurent d'une membrane protectrice sur leur face dorsale, sans oublier les stomates qui sont profonds avec des orifices très réduits qui s'opposent à l'évapotranspiration. L'olivier cultivé en sec a besoin de 10 à 15 ans pour fructifier, alors qu'en conditions favorables il n'a besoin que de 4 à 5 ans pour fructifier. Les besoins de l'olivier en eau varient suivant la nature de sol, par sa perméabilité et sa capacité de rétention d'eau; la pluviométrie et la température.

La période d'irrigation influe beaucoup sur la floraison. En effet, c'est au printemps qu'il faut éviter les déficits hydriques, parce que c'est la période de production des fleurs et le déficit en eau conduit à une augmentation de l'avortement ovarien.

Les effets de l'irrigation sont positifs et il en ressort que l'irrigation augmente le rendement et la résistance à l'alternance, la teneur en huile dans la matière sèche et le rendement annuel en huile et le poids des olives. L'irrigation a aussi un effet remarquable sur la composition de l'huile. Elle provoque une légère augmentation de la teneur en huiles des oliviers non irrigués.





- Effets de la fertilisation

La fumure a pour but d'améliorer la plante en lui apportant les éléments dont elle a besoin, notamment les éléments minéraux (azote, phosphore, potassium...) et les oligo-éléments tels que le magnésium et le fer. L'azote est un facteur stimulant de la croissance et de l'activation de tous les autres phénomènes (fécondation, le développement du fruit...).

Les effets positifs de cet élément se résument en l'augmentation de taux de croissance de l'arbre (ce qui entraîne l'augmentation de la surface productrice) et du calibre des olives. Le potassium joue un rôle de régulateur de la migration des acides (acide uronique), produit de dégradation des pectines et pro-pectine, et permet ainsi la synthèse des acides aminés et des acides phénoliques. L'utilisation du sulfate de potassium comme engrais permet la réduction du développement de la surface morte de la plante, le changement de la couleur du vert clair au vert foncé et l'augmentation du rendement. Quant au phosphore, il favorise l'absorption d'autres éléments (azote, magnésium, calcium et le bore) et est donc indispensable lors du développement du méristème.

- Effets de taille

La taille a pour but de maintenir l'équilibre entre la croissance végétative et la fructification. Elle réduit la phase juvénile improductive et s'oppose à la sénescence prématurée de l'arbre.

Associée à la fumure et à l'irrigation, la taille permet de maintenir un équilibre qui assure chez l'olivier une production soutenue, des olives de meilleurs calibre, et une maturité régulière des fruits. En assurant un éclaircissage de la frondaison, la taille facilite la pénétration des produits phytosanitaires à l'intérieur de l'arbre pour une meilleure efficacité de lutte contre des parasites et les maladies de l'olivier, et permet un meilleur fonctionnement de l'appareil photosynthétique constitué par les feuilles et facilite les opérations de cueillette. Elle limite aussi les surfaces évaporantes et réduit ainsi les besoins en eau de l'arbre.

- Effet du contrôle phytosanitaire

Le non contact des attaques parasitaires peut provoquer des altérations importantes sur les olives et par conséquent l'huile. Ces dégâts se manifestent par une chute prématurée des fruits atteints, une diminution de la qualité de la pulpe et une détérioration de la qualité de l'huile. Les ravageurs les plus habituels sont :

Bactrocera oleae, la cochenille de l'olivier, l'œil de paon, etc.[5]





I-1-B)-Huile d'olive

L'huile d'olive est obtenue à partir de *l'olea europea* présente une coloration jaune-verdâtre qui dépend du fruit. Sa maturité, le type d'extraction et la durée de stockage est très importante [6]. La couleur est un paramètre organoleptique intéressant, la chlorophylle et les caroténoïdes sont des pigments responsables de cette coloration et leur dégradation durant le stockage et l'extraction en pheophytines et lutéine respectivement; engendre une augmentation de l'acidité de l'huile connu sous le nom d'indice de qualité. [7]

b-1)-Les différents types d'huile d'olive

L'huile d'olive se décline en différentes qualités, selon son procédé de fabrication et de manipulation. L'huile d'olive peut également décliner des différences de goût très variable d'une région à une autre, d'un pays à un autre.

Les règles de classification ont été établies à l'échelle mondiale par les états partenaires du conseil oléicole international. Les normes codex, formulées par la commission mixte [8] vient les compléter. Il en résulte la classification suivante :

● Huile d'olive vierge

Huiles obtenues à partir du fruit d'oliviers uniquement par des procédés mécaniques ou d'autres procédés physiques dans des conditions qui n'entraînent pas d'altérations de l'huile et n'ayant subi aucun traitement autres que le lavage, la décantation, la centrifugation ou filtration; à l'exclusion des huiles obtenues par solvant ou par des mélanges avec des huiles d'autre nature. Ce sont des purs jus de fruits, ces huiles sont les plus commercialisées en France à titre exemple.

Plus le taux d'acidité de l'huile est bas, meilleure est la qualité. Le tableau I-1, montre tous les différents types d'huile d'olive vierge et leurs qualités.

Tableau I-1: Différentes types d'huile d'olives vierge et leurs qualités.

Les différentes qualités d'huile d'olive vierge	Acide oléique par 100 g	Qualité gustative
HO vierge extra	≤ 1 g	$\geq 6,5$
HO vierge ou fine	Max 2 g	$\geq 5,5$
HO vierge courante	Max 3,3 g	Min 3,5
HO vierge lampante	$> 3,3$ g	$< 3,5$





- **huile d'olive raffinée**

Huile d'olive obtenue par le raffinage (industriel) de l'huile d'olive vierge, dont l'acidité libre exprimé en acide oléique ne peut être supérieure à 0,5 g par 100 g et dont les autres caractéristiques sont conformes à celles prévues pour cette catégorie.

- **Les huiles d'olive**

Huile constituée par un couplage d'huile d'olive raffinée et d'huile d'olive vierge autres que lampante, dont l'acidité libre ne peut être supérieure à 1,5 g pour 100 g.

- **Huile de grignon d'olive brute**

Elle est obtenue par traitement au solvant de grignon d'olive à l'exclusion des huiles obtenues par tout mélange avec des huiles d'autres natures.

- **Huile de grignon d'olive raffinée**

Cette huile est obtenue par le raffinage d'huile de grignon d'olive brute, dont l'acidité libre ne peut être supérieure à 0,5 g pour 100 g.

- **Huile de grignon d'olive**

Cette huile est obtenue par couplage d'huile de grignons d'olive raffinée et d'huile d'olive vierge autre que lampante dont la teneur en acide oléique ne dépasse pas 1,5 g pour 100 g .

b-2)-Composition chimique d'huile d'olive [8]

A la température ambiante, l'huile d'olive vierge est un liquide brillant, la couleur varie de jaune ambre au jaune verdâtre, sa saveur est douce ou fruité. Ce fruité peut être léger ou accentué.

La densité de l'huile d'olive est de 0,914 à 20°C ; la partie glycéridique représente une partie importante de l'huile d'olive vierge environ 98% et un peu moins dans le cas de l'huile de grignon. La composition de l'huile d'olive est très variable qualitativement et quantitativement. Les réactions de biosynthèse aussi bien des composants primaires et secondaires peuvent être incomplètes, ce qui est à l'origine d'un grand nombre de composés mineurs.

- **La composition en acides gras**

Dans la composition de l'huile d'olive, il y a une nette prédominance de l'acide oléique mono insaturé. Un faible pourcentage d'acide gras saturé et un pourcentage acceptable d'acide gras polyinsaturés sont présents. Ces dernières ont une grande importance





Synthèse bibliographique

biologique, du fait qu'ils ne peuvent être bio-synthétisés par l'homme, et par conséquent ils doivent être apportés par régime alimentaire. Dès lors, l'huile d'olive constitue une bonne source alimentaire de ces acides gras essentiels.

Les résultats récents de la recherche épidémiologique sur la corrélation entre la nature des matières grasses du régime alimentaire et l'incidence des maladies cardiovasculaires et de l'athérosclérose, ont mis en évidence le rôle important de l'huile d'olive de par la basse fréquence de ces maladies observées chez les populations traditionnellement consommatrices du produit.

La consommation d'huile d'olive favorise une modification des HDL corrélée à une augmentation de la capacité d'entraînement du cholestérol lié aux HDL. Ceci représente un effet bénéfique sur le premier maillon de la chaîne de transport inverse du cholestérol, d'où potentiellement, une meilleure protection contre l'athérosclérose.[9][10]

L'huile d'olive présente une composition qui varie, non seulement en fonction de la variété des olives, moins aussi, de la latitude de la culture et de l'époque de la récolte. Les limites de variabilité de la teneur des principaux acides gras de l'huile d'olives exprimée en pourcentage des acides gras totaux sont regroupés dans le tableau I-2:[11-13]

Tableau I-2 : Principaux acides gras d'huile d'olive.

Acides gras	Pourcentage (%)
Ac palmitique	7,5 - 20
Ac palmitoleique	0,3 - 5
Ac stéarique	0,5 - 5
Ac oléique	55 - 83
Ac linoléique	3,5 - 21
Ac linoléique	< 1





Le schéma suivant donne le profil en acides gras des huiles d'olive.

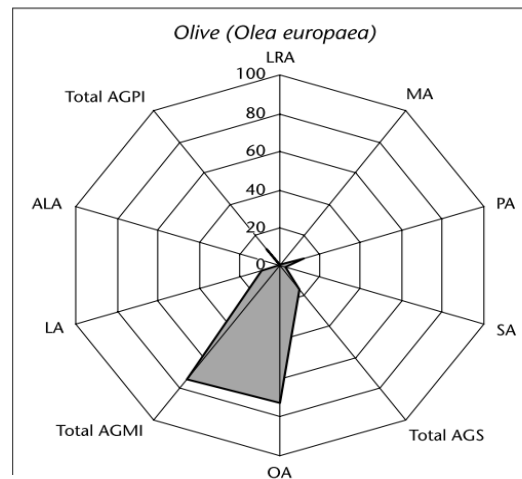


Figure I-1: Profil en acides gras d'huile d'olive.

• Les composés mineurs

Comme il a été déjà indiqué; l'huile d'olive contient un grand nombre de composants mineurs de nature glycéridique.

Les hydrocarbures, alcools linéaires de la série ISO et ANTI-ISO avec des quantités importantes de squalène et de bêta carotène, les différents composés de cette fraction décroissante au fur et à mesure de la maturation, le squalène diminue de 80 à 77% (par rapport aux insaponifiables totaux) alors que les autres composés disparaissent en fin de maturation.

- **les alcools terpéniques:** la présence d'alcool cyclique dans l'huile d'olives se limite à des taux très faibles (généralement inférieur à 5 ppb).
- **les alcools triterpéniques:** le composant dominant de cette famille est le 24-méthylène – cycloarthénol et la beta amirine.

Le premier tri terpène synthétisé chez l'olivier est le cycloarthénol qui est obtenu suite à une cyclisation du squalène.

- **les stérols :** les stérols sont des composés tétracycliques comportant les plus souvent 27, 28 ou 29 atomes de carbone. Les stérols constituent une fraction importante de l'insaponifiable. Ils en représentent entre 10 à 15 %. Le patrimoine en phytostérols de l'huile d'olive est singulier. En effet, c'est la seule qui contient une quantité particulièrement élevée de beta-sitosterol, substance qui s'oppose à l'absorption intestinale du cholestérol. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse de l'huile





Synthèse bibliographique

d'olive, montre la présence d'une dizaine de phytostérols dont leur composition en pourcentage sont données dans le Tableau I-3:

Tableau I-3: Principaux phytostérols d'huile d'olive.

Stérols	Pourcentage (%)
Cholesterol	< 0,5
Beta – sitosterol	80-90
Brassicasterol	0
Delta 5 avenasterol	3-14
Campestérol	2-4
delta 7 stigma sterol	< 0,5
Stigma sterol	< 2
Delta 7 avenasterol	< 1

Le niveau de certains composés stérolique ne doit pas dépasser les valeurs limites indiquées dans la réglementation CE 1997. Quelques composés ne sont pas présents dans l'huile d'olive vierge, mais peuvent apparaitre après des opérations de raffinage comme le Δ 5,24 stigmastadiénol.

Certains stérols peuvent subir une déshydratation au cours du raffinage pour donner le stigma diène. Ainsi, la détection de ce type d'hydrocarbure peut servir à la détection des huiles raffinées dans l'huile d'olive.

- les dialcools triterpéniques

La fraction insaponifiable de l'huile d'olive contient deux composés alcooliques triterpéniques pentacyclique : l'erythrodiol et l'uvaol. La détermination de ces deux composés peut être utiliser pour la détection de l'huile de grignon dans le produit vierge. D'après la réglementation CE 97, le taux de l'erythrodiol + uvaol ne doit pas excéder 4,5% pour une huile d'olive vierge.

- les tocophérols

Les tocophérols sont des composés hétéro-acides ayant des poids moléculaires élevés. Plusieurs formes isolées ont été identifiées et désignées par α , β et δ tocophérol. La teneur moyenne de l'huile d'olive est de l'ordre de 150 à 600 ppm. Dans l'huile d'olive, les tocophérols existent essentiellement sous forme α . Leurs distributions dans les différentes parties anatomiques de l'olive sont variables.





Synthèse bibliographique

Ces composés sont plus concentrés dans l'endosperme et l'épicarpe avec des différences substantielles dans la distribution des différents isomères, dans l'endosperme. Il y a une prédominance de β et δ tocophérols.

Ces composés jouent un rôle important sur le plan nutritionnel. Ils ont une activité vitaminique. Les tocophérols sont aussi des antioxydants efficaces.

- Les composés phénoliques

L'une des caractéristiques les plus importants de l'huile d'olive est sa richesse en composés phénoliques. La teneur de ces composés varie d'un composé à un autre; le tyrosol et l'hydroxytyrosol et leurs dérivés sont les composés les plus importants d'un point de vue de leur concentration.

Les composés phénoliques de l'huile sont originaires du fruit. La feuille n'accumule que la forme glucosidique. Les principaux composés phénoliques qui existent dans le fruit de l'*olea europea* sont l'oleuropeine, la diméthyloléuropeine, ligstroside et la verbascoside. Les composés phénoliques sont transférés dans l'huile durant le processus de trituration. Ce passage dans l'huile, se passe déjà au niveau des tissus, mais le processus de l'extraction ne fait que réduire leur concentration; les composés phénoliques qui existent dans l'huile sont des phénols simples (tyrosol et hydroxytyrosol), des phénols acides, particulièrement les dérivés des acides hydrox benzoïque et hydroxy cinnamique et d'autres produits de dégradation des glucosides.

Ces composés phénoliques sont généralement liés au goût amer et astringent de l'huile. D'autre part; ces composés contribuent largement à la stabilité de l'huile. Cette propriété trouve des applications très intéressantes dans le domaine culinaire. En effet des études ont montré que l'huile d'olive est plus stable que d'autres huiles, dans les fritures répétées. L'huile d'olive peut être ainsi utilisée avec succès dans les nouvelles façons de se nourrir (fastfood, snack, catering).

Des études récentes montrent que ces composés, ont des propriétés bénéfiques sur la santé humaine. Ces effets bénéfiques permettent la prévention des phénomènes de vieillissement. En effet, on a observé le rôle protecteur de l'huile d'olive face au vieillissement cérébral.

De façon plus spécifique, ils interviennent dans la protection des lipoprotéines des processus oxydatifs. Toutefois leur activité est variable selon leur structure.

- Les Arômes

Ces composés sont responsables de la saveur de l'huile. Globalement, ils représentent 250 à 300 ppm. Le profil des composés aromatiques d'une huile d'olive dépend de sa qualité, ainsi





une huile d'olive fraîche de bonne qualité à un profil de composés issus principalement des voies de biosynthèse normale.

Par contre, une huile d'olive de moindre qualité aurait un profil plus complexe qui renferme aussi des composés volatiles responsables du goût défectueux. Les principaux défauts de l'huile d'olives sont évalués par les arômes moisi, humide vineux, rance et métallique. La raison principale de l'apparition du goût défectueux est la formation de composés volatiles produits par une maturation de fruit, une oxydation des acides gras insaturés, suite à une attaque bactérienne durant le stockage prolongé des olives avant l'extraction de l'huile.

I-1-C)-Processus d'extraction de l'huile d'olive [8]

On distingue trois grands systèmes d'extractions qui se basent sur des méthodes différentes; le système discontinu d'extraction par presse, le système continu avec centrifugation à trois phases et le système à deux phases.

C)-1- système discontinu d'extraction par presse

On utilise des presses métalliques à vis où des presses hydrauliques, après l'effeuillage et le lavage, les olives sont broyées dans un broyeur à meules.

La pâte issue du broyage est empilée sur les scourtins, à raison de 5 à 10 kg/scourtins, l'application de la pression sur la charge des scourtins doit être réalisée, progressivement durant 45 à 60mn, on obtient ainsi les grignons et les mouts. Le grignon est un sous produit utilisée dans l'alimentation de bétail et peut être traité pour en extraire l'huile de grignon.

Quant aux mouts, ils sont ensuite décantés ou centrifugés afin de les débarrasser des margines et obtenir ainsi de l'huile.

La qualité des huiles produit par pression dépend de la qualité des oléines et de la propreté des scourtins non lavés régulièrement augmentant l'acidité de l'huile et lui confèrent un défaut organoleptique (défaut dénommé "scourtin").

En outre, la présence de l'air déclenche une auto-oxydation de l'huile, provoquant ainsi une dégradation des acides gras insaturés.

A signaler que ce système génère des margines (60 à 70 kg par 100 kg d'olives) qui engendre un problème environnemental.

Le système de presse peut donner une huile, riche en polyphenols, qui respecte les caractéristiques physicochimiques mises en œuvre par la réglementation.





Néanmoins, l'huile produite par ce système peut être déclassée à cause de la dégradation des propriétés organoleptiques, en particulier le défaut "scourtin" et le défaut lié aux margines.

C)-2- le système continu d'extraction avec centrifugation à trois phases

Ce système est basé sur une centrifugation à trois phases (huile, margines, grignon).

Il consiste, après effeuillage, lavage et broyage des olives, à mélanger la pâte obtenue dans un malaxeur en ajoutant de l'eau tiède, ainsi, on obtient un liquide dans lequel la pâte est en suspension, ensuite il est procédé à une centrifugation pour obtenir les grignons et les mouts d'huile. Ces dernières sont débarrassées des margines par centrifugation pour donner de l'huile d'olive.

Les premières utilisations de ce procédé datent des années 1970. En fait, l'interaction des procédés continus dans la production de l'HO permis de rendre les coûts de transformation et la durée de stockage des olives. Avec comme conséquence une production oléicole, de moindre acidité, ces unités ont une capacité de traitement qui peut atteindre 100 tonnes d'olives/jours.

Cependant, l'huile extraite se trouve appauvrie en composés aromatique et phénoliques ce qui diminue sa résistance à l'oxydation.

Ce problème est dû aux apports, élevés en eau (40 à 60 % du poids de la pâte) utilisé avant l'opération de centrifugation. L'utilisation de l'eau tiède (20-25 °C) est à l'origine de plusieurs inconvénients:

- l'huile produite est appauvrie en poly phénols, tocophérols et en β -carotène, en effet, ces substances étant hydrosolubles passent partiellement dans les margines. En effet les huiles d'olives extraites par centrifugation contiennent 40 à 50% de polyphénols en moins que les mêmes huiles extraite par le système de pression ou par centrifugation à deux phases.
- le volume des margines est considérable, il est pratiquement égal à la quantité d'olives traitée. La teneur en huile de ces margines est variable (3 à 5 g/L)
- le système donne lieu à des grignons à teneur élevée en humidité (45 à 55 %).
- une consommation élevée d'eau et d'énergie thermique.

C)-3- le système continu d'extraction avec centrifugation à deux phases

Ce système fonctionne avec un décanteur et une centrifugeuse à deux phases (huile, margines) qui ne nécessite pas l'ajout d'eau pour la séparation des phases huileuses et solides, contenant les grignons et les margines.





Synthèse bibliographique

Il à une capacité de traitement élevée (jusqu'à 100 tonnes d'olives/jours) et la durée de chômage des olives dans l'attente avant transformation est réduite, ce qui diminue l'acidité des huiles légèrement que ceux obtenus par la centrifugation à trois phases et le système de presse. Ceci est confirmé par la détermination de la perte totale d'huile dans les sous produits.

Le système à deux phases permet d'obtenir d'huiles d'olive plus riche en polyphénols totaux et en odiphenols.

En effet, ce procédé n'utilise pas d'eau tiède pour la dilution de la pâte d'olive, et ne génère ainsi que peu d'effluents liquides (margine), il permet aussi de faire une économie en eau et en énergie thermique.

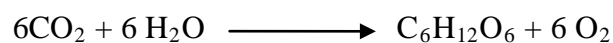
Les pertes totales d'huile dans les sous produits sont faibles et varient entre 2 à 3 kg /100kg d'olives et le rendement en huile est de 86,1 %.

Quant aux caractéristiques physicochimiques et organoleptiques des huiles obtenues, elles sont satisfaisantes et respectent la réglementation. Cependant, l'humidité des grignons atteint 60 %, ce qui rend leur valorisation difficile vue le coût élevé du séchage.

I -2- Les pigments

I-2-1-la chlorophylle

Les chlorophylles sont des pigments verts des végétaux, indispensable à la photosynthèse (Figure I-2) selon la réaction suivante :



Isolé en 1816 par Joseph Bienaimé Caventou et Joseph Pelletier de formule chimique qui ressemble à l'hémoglobine et aux autres porphyrines ($\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{Mg}$) de poids moléculaire de 884 Da. Elle possède un effet pro-oxydant à la lumière et antioxydant à l'obscurité en présence d'autres pigments (β carotène).

La figure II-2, montre le passage des électrons de photosystème II au photosystème I, après excitation par la lumière et production d'énergie.



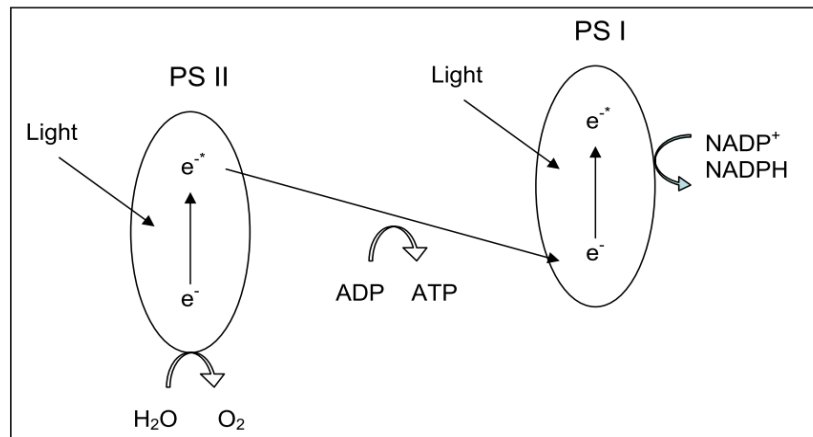


Figure I-2 : Mécanisme de la phase lumineuse de photosynthèse.

1-A)-Composition et caractéristiques général

Les structures chimiques des chlorophylles ont été abondamment étudiées. La structure de base est une chlorine. Elles sont toutes caractérisées par :

- Un atome de magnésium central.
- Le Mg²⁺ entouré de 4 atomes d'azotes qui constitue les sommets de 4 cycles à 5 sommets.
- Le cinquième cycle, lie au troisième.
- Une long chaine latérale (phytol), qui est hydrophobe et sert d'ancrage à des protéines thylacoïdales.
- Sa richesse en doubles liaisons conjuguée permet une interaction avec le rayonnement lumineux.
- Il se cristallise en aiguilles.
- Soluble dans l'éther, chloroforme, éthanol.

La représentation de la molécule est illustrée dans la figure I-3:



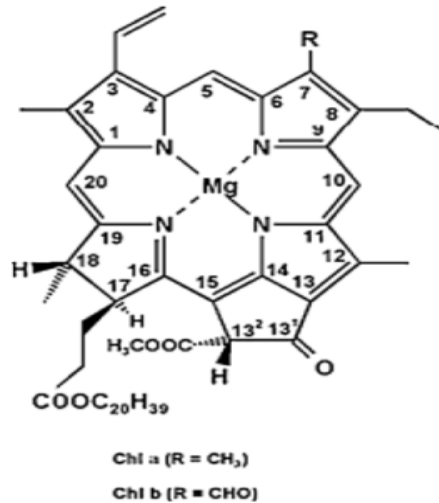


Figure I-3 : Structure chimique de la chlorophylle.

Il existe plusieurs types de chlorophylles (a, b, c, d et e). Le tableau I-4, présente ces différentes variétés :

Tableau I-4 : Les différents types de chlorophylles.

	Chlor a	Chlor b	Chlor C ₁	Chlor C ₂	Chlor d
Formule brute	C ₅₅ H ₇₂ O ₅ N ₄ Mg	C ₅₅ H ₇₀ O ₅ N ₄ Mg	C ₃₅ H ₃₈ O ₅ N ₄ Mg	C ₃₅ H ₃₈ O ₅ N ₄ Mg	C ₅₄ H ₇₀ O ₅ N ₄ Mg
Groupe C ₃	- CH= CH ₂	- CH= CH ₂	- CH= CH ₂	- CH= CH ₂	- CHO
Groupe C ₇	-CH ₃	-CHO	-CH ₃	-CH ₂ -	-CH ₃
Groupe C ₈	-CH ₂ - CH ₃	-CH ₂ - CH ₃	-CH ₂ - CH ₃	-CH=CH ₂	-CH ₂ -CH ₃
Groupe C ₁₇	-CH ₂ - CH ₂ COO Phytol	-CH ₂ - CH ₂ COO Phytol	-CH=CH COOH	-CH=CH COOH	-CH ₂ - CH ₂ COO Phytol
Liaison C ₁₇ – C ₁₈	Simple	Simple	Double	Double	Simple





1-B)-Synthèses des chlorophylles

La synthèse de la Chlorophylle et des tocophérols (vitamine E) à partir de geranyl geranyl diphosphate par la geranyl geranyl réductase [14], la figure I-4, montre la synthèse de ces deux composés:

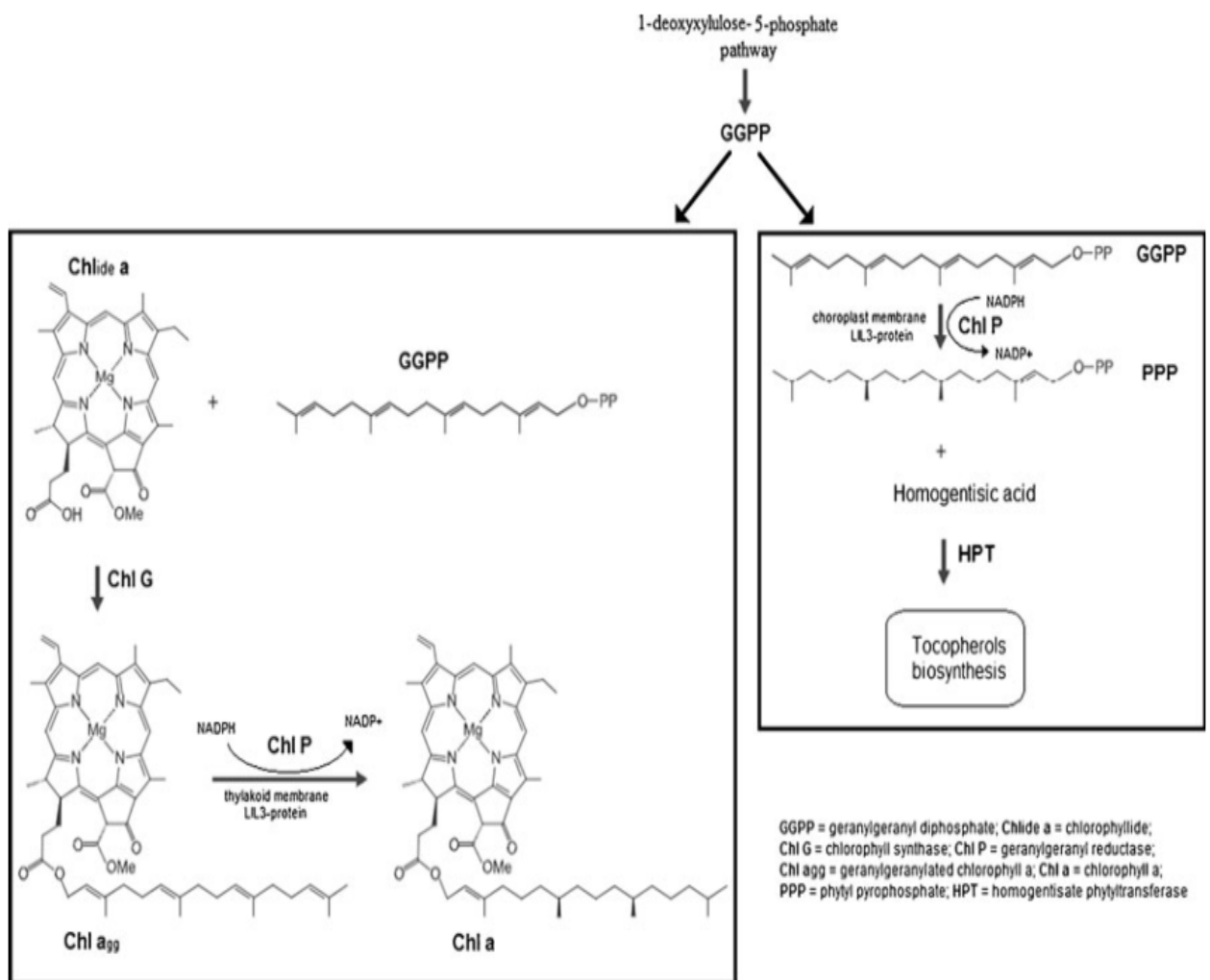


Figure I-4: Synthèse de chlorophylle et tocophérols.





1-C)-La dégradation de la Chlorophylle

Lors de la dégradation de la Chlorophylle, l'atome de Mg est libéré par une réaction de phéophytinisation, une nouvelle molécule nommée pheophytines (a, b, c₁ et c₂) apparaît. Dans tout échantillon on trouvera donc un mélange de Chlorophylle, de pheophytines et autres pigments (Caroténoïdes et phycobilines), cette réaction est accompagnée par l'acidification de milieu.

le spectre de domaine visible de la chlorophylle a ,b et ses pigment dérivés sont représentés en figure I-5[59] .

Il montre que l'absorption maximale de Chlorophylle se situe envers 670nm.

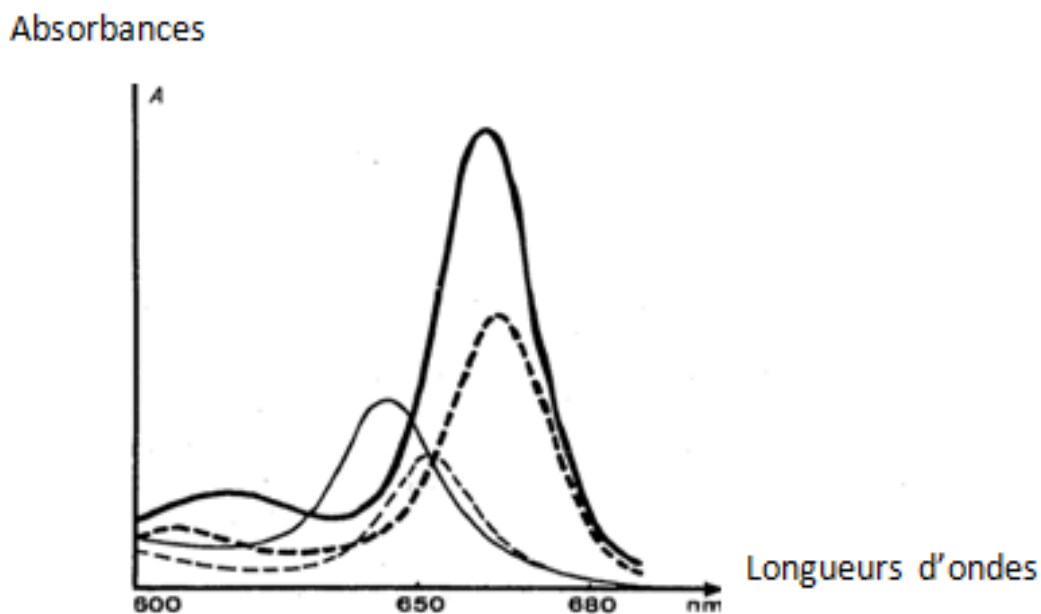


Fig.I-5: Spectre de 600 a 700 nm, des Chlorophylles a, b et des pheophytines correspondants.

- a : spectre de la chlorophylle (a).
- - - P(a) : spectre de la pheophytines (a) correspondant.
- b : spectre de la chlorophylle (b).
- - - P(b) : spectre de la pheophytines (b) correspondant

I-2-2-Les caroténoïdes





Synthèse bibliographique

Les Caroténoïdes forment une famille de pigments contenant au moins 600 membres. Parmi ceux-ci, environ une cinquantaine font partie de notre alimentation et une vingtaine ont été détectées dans le sang et les tissus. Les Caroténoïdes dérivent par cyclisation, déshydrogénation, oxydation d'un Caroténoïdes linéaire (figure I-5). Les structures des Caroténoïdes déterminent leurs caractéristiques et leurs propriétés physicochimiques et, dans certaine mesure, leur activité biologique.

Les Caroténoïdes ayant un ou des noyaux béta-ionones non substitués (alpha et béta-carotène, béta-crypto xanthine) sont des précurseurs de la vitamine A, le béta carotène tout trans est le meilleur précurseur. Les étapes de la synthèse de la vitamine A comportent encore quelques inconnus : la transformation, dans l'organisme des caroténoïdes qui n'ont pas d'activité provitamine A est mal connue.

Les Caroténoïdes assurent bien d'autres fonctions. Ils sont des piègeurs efficaces de l'oxygène singlet.

Ils protègent in vitro les LDL de la peroxydation. En revanche, les résultats in vivo sont contradictoires, ils augmentent la communication intercellulaire (Gap Junction). Ce sont des immuno- modulateurs, ils agissant sur l'activité d'enzymes impliquées dans la cancérogenèse [9-10][15].

La synthèse de β carotène commence par la cyclisation de lycopènes (Fig I-6) :

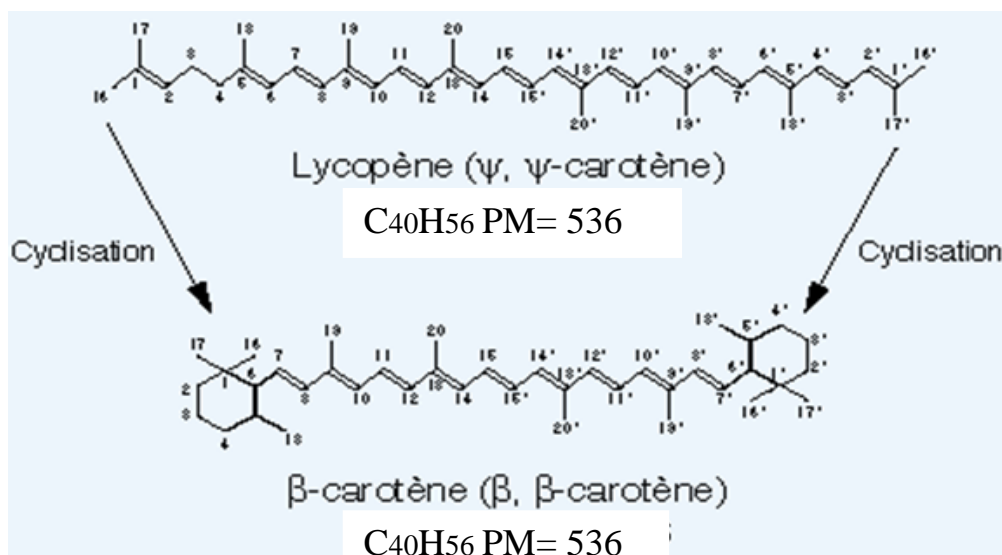


Figure I-6 : Cyclisation des lycopènes en β -carotène.

Les composés qui dérivent des Caroténoïdes sont présentés sur la figure I-7 :



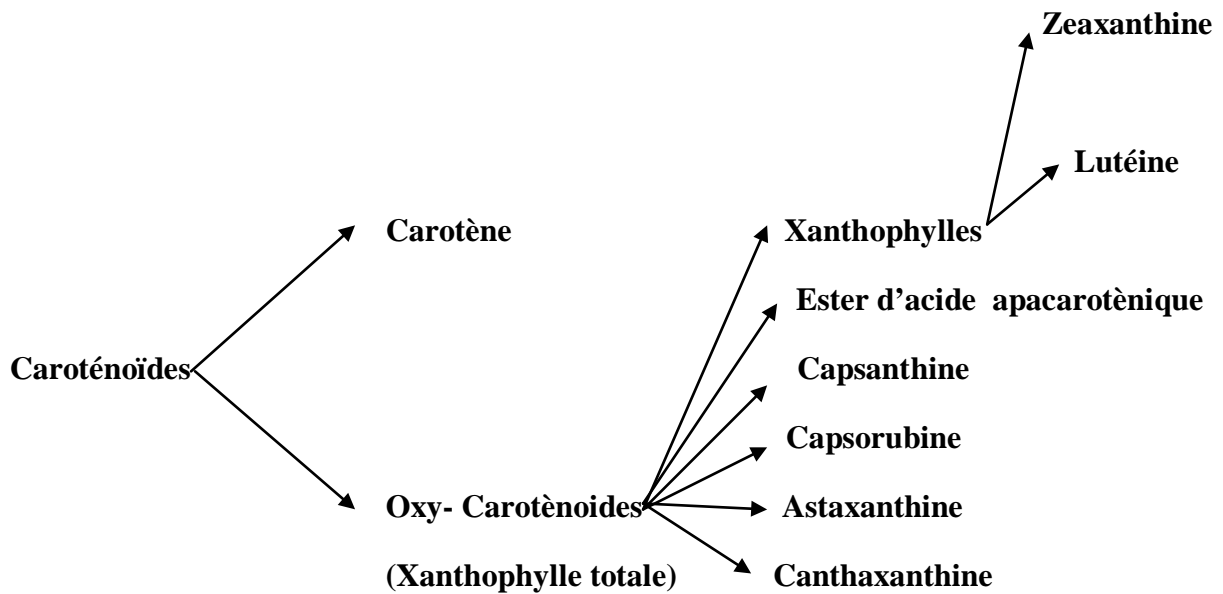


Figure I-7 : Représentation des composés dérivés de caroténoïdes.

I-2-3-Les différentes techniques de dépigmentation des huiles végétales

A)- par l'acide phosphorique (démucilagination)

Ce procédé est basé sur l'élimination des phospholipides existants dans l'huile. Cependant, ce traitement présente l'inconvénient d'être très coûteux et nécessite l'emploi des réactifs toxiques.

La figure I-8, donne les différentes étapes de traitement :



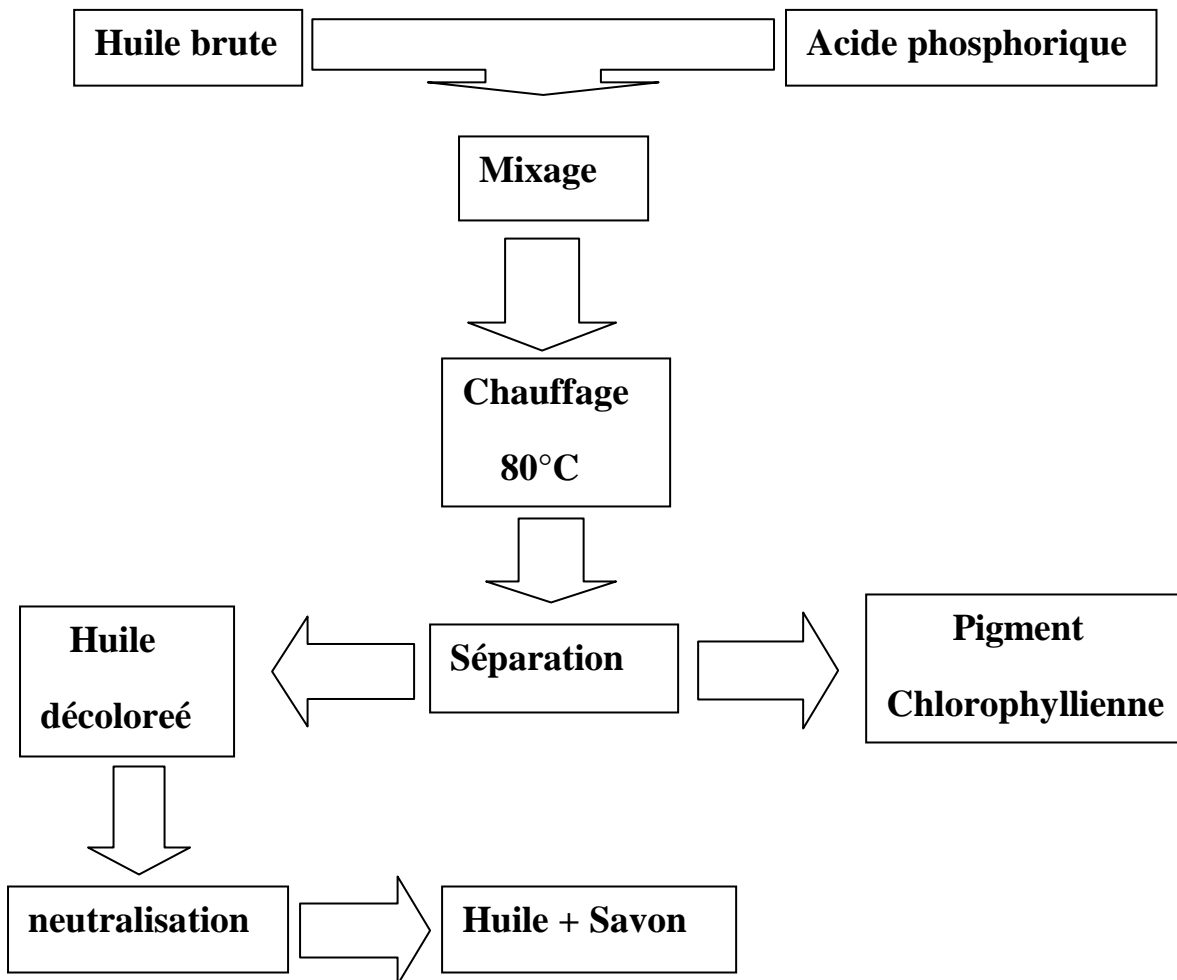


Figure I-8 : Schéma représentatif de dépigmentation des huiles végétale par l'acide Phosphorique.

B)- la décoloration par l'acide sulfurique concentré

Ce procédé nécessite l'emploi d'acide sulfurique qui est nocif aux personnels et aux consommateurs et qui conduit au brunissement des huiles par carbonisation [16-17].

C)- la décoloration par des réducteurs (anhydre sulfureux)

L'emploi des réducteurs conduit à la recoloration de l'huile en contact de l'air.

D)- traitement par des terres activées (les bentonites)





La bentonite est une terre constituée d'argile naturelle qui subit une activation par des acides tels que HCl, H₂SO₄ ou bien les deux en même temps. [18]

Le but de l'activation de ces terres pour éliminer les cations et les bases échangeables et ils sont remplacés par des protons facilement échangeable avec des substances qui s'adsorbent, ce qui rend ce traitement très coûteux pour l'utiliser.

E)- décoloration par le charbon actif

L'emploi de charbon actif dans les traitements de décoloration et d'élimination d'odeur des huiles végétale est très efficace par son pouvoir adsorbant qui est très élevé et sa surface spécifique atteint 1000 m²/gr. Il reste un procédé coûteux suite à la nécessité d'utiliser de réactifs et des chauffages, le tableau I-5, illustre les principales caractéristiques du charbon actif :

Tableau I-5: Principales caractéristiques du charbon actif.[19]

Taille des particules	1-1,5 mm
Humidité	4,21%
% de cendre	5,25%
% de porosité	27%
Densité réelle	1,59 g/cm ³
Densité apparente	0,5 g/cm ³
V.P.T	1,38 cm ³ /g
Surface spécifique	1183 m ² /g
Indice d'iode	1441 mg/g

F)- la centrifugation

Cette technique nécessite l'emploi des décanteurs qui tourne horizontalement à vitesse de rotation de 3400 rpm [8][16-17], la figure I-9, montre les différentes étapes de traitement:



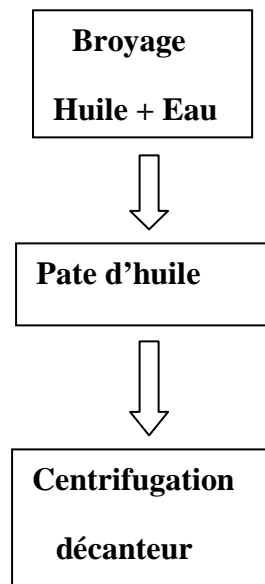


Figure I-9 : Schéma de traitement par centrifugation.

Les différents décanteurs

1)- Décanteurs à trois phases produites :

- les grignons
- le mout d'huile à quantité d'eau faible
- les margines.

Ce procédé consomme une quantité importante d'eau pour le lavage et l'extraction des phénols et ainsi produits une quantité de margines.

2)- Décanteur a deux phases produit :

- les grignons et les margines
- le mout d'huile.

Cependant, ce procédé est caractérisé par:

- l'utilisation d'eau en plus faible quantité,
- la réduction de la charge polluante,
- rendement en huile plus faible





- il produit des grignons très humides qui nécessite une étape de séchage.

3)- Décanteurs à deux phases et demie produit :

- le grignon humide
- margine et mout.

Cependant, ce traitement est caractérisé par la réduction de la charge polluante avec une quantité plus faible en margines.

I-3-La Filtration membranaire

Les procédés de filtration par membrane trouvent des applications dans de nombreux secteurs d'activité correspondant à tout autant de matériaux utilisées, de configurations rencontrées ou encore de mises en œuvre différentes .

Cette section a pour objet de présenter les principes de la filtration par membrane ainsi que les arguments qui ont participé à son expansion dans le traitement des huiles bien que certaines limites subsistent.

De façon générale, une membrane peut être définie comme étant une couche mince permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non (Figure I-9), sous l'action d'une force motrice.

Les critères de séparation des particules, des molécules ou encore des ions peuvent être d'ordre stérique (dimension et forme), chimique (nature) ou encore dépendre de la charge électrique. [20]

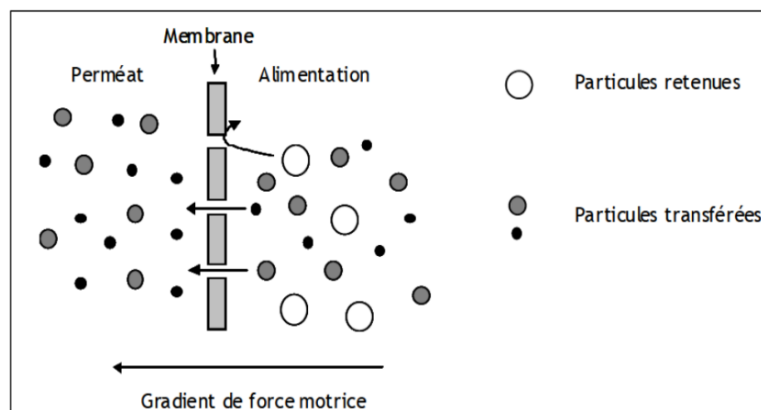


Figure I-10: Mécanisme de filtration sur membrane.





I-3-A)-Les différentes membranes

Les membranes peuvent être fabriquées à base de matériaux inorganiques ou de polymères organiques. Ces dernières ont été les premières synthétisées et présentent 80 à 90% de la surface installée. [21] Les membranes minérales occupent toutefois une place importante dans l'industrie de l'agroalimentaire et de la pharmacie car leurs propriétés mécaniques autorisent des conditions extrêmes de nettoyage et de stérilisation notamment par l'acceptation de températures élevées et de pH extrêmes.

L'efficacité de la membrane d'ultrafiltration est caractérisée par le seuil de coupure (cut-off) qui est défini comme étant la masse molaire M (g/mol) correspondant à une rétention élevée (90 % le plus souvent) d'une macromolécule déterminée. Cette notion est spécifique à l'Ultrafiltration par rapport aux autres techniques telle la microfiltration et la nano filtration; toute molécule de taille supérieure au seuil de coupure est retenue comme le montre la figure I-11.

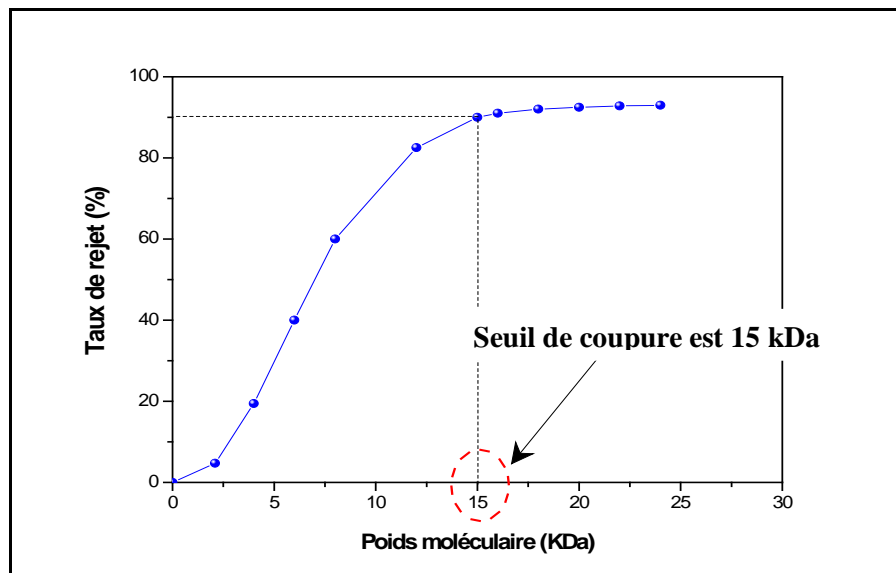


Figure I-11: Détermination du seuil de coupure d'une membrane M5. [22]

I-3-B)-Les différents modules

Les membranes en elles-mêmes ne constituent qu'une partie du système, elles sont agencées en unités, appelées modules, dont la mise en œuvre doit répondre à un certain nombre de critères d'ordre : [23]





Synthèse bibliographique

- mécanique : étanchéité et résistance à la pression.
- hydrodynamique : minimiser les pertes de charge et les volumes morts.
- économique : compacité élevée et investissement minimal et facilité d'entretien.

Les modules ainsi proposés dans le commerce présentent diverses configurations. [24-26]

- Les modules plans.
- Les modules spiralés.
- Les modules tubulaires.
- Les modules fibres creuses.

Les membranes peuvent être classées aussi selon :

- le diamètre moyen de leurs pores pour les membranes poreuses (MF, UF et NF).
- le taux de rétention : il donne la proportion de molécules retenues par la membrane par rapport à la concentration de ces molécules dans la solution d'alimentation. Autrement dit, il donne une idée de ce qui passera dans le filtrat et caractérise le travail de séparation d'une membrane. Une membrane d'OI est caractérisée par son taux de rétention en NaCl, dans des conditions opératoire données. Dans ce cas nous n'avant pas affaire a une membrane poreuse.
- Le seuil de coupure (cut-off) : masse moléculaire des composés retenues à 90 % par la membrane dans des conditions opératoires données; il s'exprime en dalton (Da, équivalent à g/mol) et est utilisé pour l'UF et la NF. Il permet également d'estimer si les molécules visées vont être retenues ou non.
- La densité de flux de perméation membranaire: donne le flux volumique ou massique traversant la membrane pour 1m^2 de surface membranaire. Pour estimer la surface à installer; il suffit de diviser le débit de filtrat à produire par ce flux.
- La pression transmembranaire: différence entre la pression coté alimentation (retentât) et coté filtrat de la membrane. [22], [27]

Lors du choix d'une membrane, les caractéristiques structurales et de transfert (perméabilité hydraulique et courbe de sélectivité) sont les plus importantes car elles nous renseignent sur les performances de la membrane pour une séparation choisie: débit de perméat que nous pouvons espérer et taille des molécules qui sont susceptibles d'être retenues par la membrane. [27]





Interviennent également dans le choix des membranes, les propriétés physico-chimiques et chimiques de surface (charge, caractère hydrophile-hydrophobe, composition chimique) qui permettent, dans une certaine mesure, de prédire les phénomènes de colmatage et les interactions entre les différents types de molécules à la surface de la membrane. De plus, elles peuvent avoir un rôle dans les mécanismes de transfert. [28]

I-3-C)-Modes d'action de la filtration [29]

L'UF est les autres procédés de séparation par membrane mettent en jeu un gradient de pression peuvent être conduits selon deux modes d'écoulement en fonction des contraintes et notamment de la qualité de l'effluent à traiter et/ou des objectifs à atteindre :

La filtration tangentielle ou la filtration frontale (Fig.I-12).

- **Filtration frontale:** l'accumulation de matière à la surface de la membrane gêne la filtration, le procédé est, de plus, discontinu.
- **Filtration tangentielle:** la circulation de retentât tangentielle à la membrane permet de limiter cette accumulation et ainsi de diminuer le colmatage. Le procédé peut être en continu (soutirage du retentât).

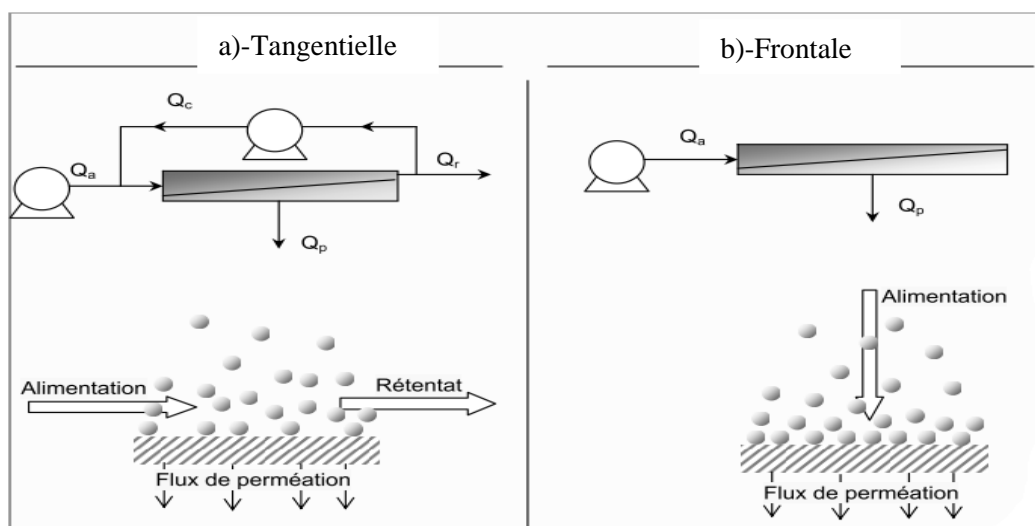


Figure I-12: Mise en œuvre de la filtration.

Les différentes techniques membranaires peuvent être classées selon la nature de la force motrice mise en jeu. Nous retiendrons : le gradient de concentration ΔC , le gradient de potentiel électrique ΔE , le gradient de pression partielle ΔP et le gradient de température ΔT .





I-3-D)-Les techniques membranaires à gradient de pression

Ces techniques appelées Baro-membranaires, reposent sur une différence de pression totale de part et d'autre de la membrane, nous distinguerons parmi ces procédés :

- La micro- filtration (MF)
- L'ultra- filtration (UF)
- La nano- filtration (NF)
- L'osmose inverse (OI)

Ces procédés se distinguent par la taille et le type des espèces qu'ils peuvent séparer.

Ces procédés membranaires sont utilisés pour séparer et/ou concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution et/ou séparer des particules ou microorganismes en suspension dans un liquide. [22],[29]

Le choix se fait tout d'abord par rapport à la séparation à réaliser. De façon générale, la taille des pores est généralement 2 fois plus petite que l'espèce la plus petite à retenir (pour assurer une bonne rétention tout en limitant le colmatage en profondeur de la membrane).

Le matériau doit être choisi afin de limiter les affinités avec les espèces du fluide à traiter (pour limiter les phénomènes d'adsorption). Il faut enfin satisfaire les contraintes du fluide (pH, température) et du domaine d'utilisation (stérilisation, agrément....) et que le coût soit compatible avec la valeur ajoutée du produit.

Le tableau I-6, présente une synthèse de ces techniques membranaires, les constituants qu'elles peuvent retenir suivant le diamètre des pores, les mécanismes de transfert ainsi que les procédés concurrents.





Tableau I-6: Comparaison des différentes techniques séparatives à membrane. [22]

Propriétés	Osmose Inverse (OI)	Nanofiltration (NF)	Ultrafiltration (UF)	Microfiltration (MF)
Diamètres des Pores (nm)	< 0,5 Membrane dense	1	1 à 100	10^2 à 10^4
Espèces retenues	Sels	Petites molécules ($M \geq 300$ g / mol)	Macromolécules, colloïdes	Particules colloïdes
Mécanisme de Transfert	Solubilisation diffusion	Solubilisation + diffusion + Capillaire	Capillaire	Capillaire
Rôle de la pression osmotique	Importante	Moyenne	Faible	Négligeable
Pression appliquée (bar)	30 à 80	10 à 40	2 à 10	Négligeable
Débit - Volume Spécifique ($L.h^{-1}.L.m^{-1}$)	10 à 60	50 à 100	50 à 500	150 à 1500
Procédés concurrents	Evaporation Electrodialyse Echange d'ions	Echange d'ions Chromatographie	Précipitation chimique Chromatographie Sur dialyse	Centrifugation Filtration

I-3-E)-Les avantages des méthodes de séparation membranaire

Les techniques de séparation membranaire offre des conditions favorables suivantes:

- Une température modérée favorable à la séparation des composés thermosensibles.
- Un caractère compact et modulaire des installations et donc une construction sur mesure par ajout d'éléments standards et une maintenance relativement souple.
- Une extraction de produit en continu de milieux entièrement isolés de l'extérieur par un film séparateur et donc l'élimination de toute contamination croisée entre l'amont et l'aval.
- Un temps de séparation relativement court.
- Le fractionnement se fait sans changement de phase, ce qui est très avantageux au niveau énergétique comparé à la distillation ou à l'évaporation.
- Un coût d'exploitation modéré.





- Les installations sont modulables et peuvent fonctionner en continu. [30-31]

I-3-F)-Les limitations des procédés membranaires

Malgré les avantages donné, par les techniques membranaires, cependant il existe des limitations voir inconvénients :

F-1)-Le colmatage

Le colmatage reste un verrou majeur pour le développement de la filtration sur membrane car il est à la fois inévitable parce qu'inhérent à la séparation et complexe car il est basé sur des mécanismes variés obstruction des pores, précipitation, adsorption, formation de bio film ...etc.

Il dépend toutefois du mode de filtration qu'il soit frontal ou tangentiel, car lors d'une filtration frontale l'accumulation des particules à tendance à obstruer les pores assez rapidement, tandis que pour le mode tangentiel l'écoulement à la surface de la membrane, limite la croissance des couches concentrées à sa surface. [22]

En fonctionnement, les procédés de filtration membranaire subissent une baisse de productivité, le flux de perméation constant. Cette baisse de perméabilité est imputable à l'accumulation de matière sur la surface de (ou dans) la membrane.

- a)- la polarisation de concentration qui résulte de l'accumulation de la matière à l'interface est dans le même état que dans la solution mis à des concentrations bien plus importantes, ces concentrations importantes peuvent réduire la perméabilité notamment en générant une contre pression osmotique [22],[32]. Ce phénomène est réversible si l'on baisse la pression, la matière solubilisée ou dispersée dans la couche revient en solution par diffusion.
- b)- colmatage on regroupe sous le terme de colmatage; l'ensemble des phénomènes physiques, chimiques et biologiques qui se produisent à l'inter face membrane-solution ou dans le volume poreux (formation d'un gâteau, adsorption, bouchage de pores...) dont la conséquence est une variation de perméabilité et de sélectivité. En générale, la densité de flux de perméation décroît et la membrane retient des modalités plus petites.

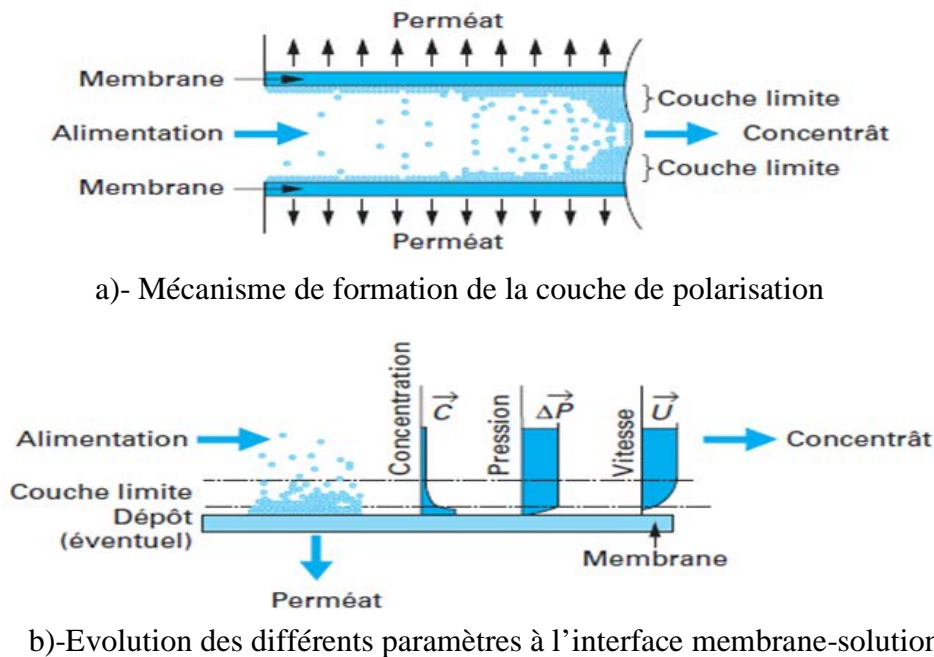
Les phénomènes de colmatage liés aux solutions présentes dans le fluide à traiter et à leur rétention.

On distingue habituellement quatre phénomènes qui peuvent être à l'origine du colmatage des membranes:





La figure I-13, montre le mécanisme général de colmatage:



a)- Mécanisme de formation de la couche de polarisation

b)-Evolution des différents paramètres à l'interface membrane-solution

Fig. I-13 : Mécanisme de colmatage et de polarisation de flux d'Ultrafiltration.

1)-Adsorption

Elle se traduit normalement par le dépôt d'une monocouche de soluté sur les parties du marteau qui lui sont accessibles.

Les molécules dont l'adsorption est la plus gênante pour la filtration sont les macromolécules ou les agrégats de molécules (matière organique), qui s'adsorbent en quantité, car elles sont relativement peu solubles et ont une diffusivité relativement élevée et une capacité à se déformer pour présenter plusieurs sites d'adsorption par molécule. [22]

2)-La capacité des particules

Un deuxième phénomène à l'origine du colmatage est bien entendu. La capture de particules par le milieu poreux (entraînées par le liquide qui filtre à travers la membrane, les particules dont la taille est de l'ordre de grandeur ou supérieure de celle des pores) ont tendance à se bloquer à la surface, à l'entrée ou dans les pores, entraînant une obstruction totale ou partielle de ces derniers et donc une augmentation de la résistance finale de la membrane. Ce phénomène est de plus lié aux propriétés individuelles des particules présentes dans le fluide et à leurs interactions avec le matériau membranaire.





3)-Le changement d'état des fluides

Un troisième mécanisme qui conduit à l'apparition d'un dépôt de matière sur ou dans le filtre correspond à un changement d'état des solutions ou dispersions sur concentrées au voisinage de la membrane et qui peuvent former une phase gel ou solide, qui se dépose, obstruant totalement ou partiellement le milieu poreux.

Ce phénomène est plus lié au comportement collectif de différentes catégories de particules et solutés présents en phase concentrée dans le fluide que le précédent. [22]

4)- Les bio- films

La matière accumulée selon les mécanismes évoqués ci-dessus et une condition favorable à l'ancrage de micro-organisme sur les membranes ou dans les modules et on peut alors assister, si quelques précautions élémentaires ne sont pas prises, à la croissance d'un bio film qui lui aussi augmente la résistance hydraulique, dégrade les membranes (acétate de cellulose en particulier) ou contamine le perméat. En réalité, on retrouve des micro-organismes dans tous les milieux aqueux, à l'exception de certaines eaux très spécifiquement traitées (pharmacie, micro-électronique). Ces micro-organismes, à la différence d'autres sources de colmatage, se multiplient rapidement, même à partir de colonies très affaiblies et en présence de peu de nutriment, on note par ailleurs que, en situation de faible concentration en nutriments, les bactéries ont tendance à développer une stratégie d'adhésion et de croissance sur des solides plutôt qu'en milieu liquide.

Le moyen le plus efficace d'empêcher la croissance de bio-film est l'injection en alimentation continue d'antibactérien, comme l'hypochlorite ou d'autres produits. [19], [22]

F-2-Prévention du colmatage

La stratégie générale de prévention du colmatage peut prendre les formes suivantes :

- Pré-filtration
- Enlèvement plus poussé des particules et des colloïdes par un autre procédé membranaire ou par un traitement conventionnel.
- ajustement de pH (acidification) pour déplacer les équilibres de solutés des sels susceptibles de précipiter (sel de fer, du manganèse, de calcium, de baryum...)
- Ajout d'un agent antitartre pour empêcher le dépôt de sels à la surface des membranes.
- Coagulation de la matière organique naturelle. En effet, l'effet colmatant des floccs est a priori, moins fort que celui des colloïdes





Synthèse bibliographique

- Enlèvement du fer (Fe^{2+}) qui pourrait précipiter.
- L'autre stratégie de prévention du colmatage consiste à limiter l'accumulation des agents colmatant à la surface de la membrane.

La réduction de la vitesse de filtration (ou vitesse de perméation) réduit les risques de colmatage et amène à opérer les systèmes membranaires à plus faible pression transmembranaire. Cela implique d'augmenter la surface de la membrane utilisée.

L'autre manière de limiter l'accumulation des agents colmatant à la surface de la membrane est d'augmenter le rétro transport des agents colmatant vers le cœur de l'écoulement.

Le colmatage biologique peut être limité en faisant des désinfections régulières du système.

Le choix des solutions désinfectants est alors limité par la nature du matériau membranaire. La stratégie de prévention du colmatage peut être combinée. [29]

Pour lutter ce problème, on a proposé un composé à la fois adsorbant d'une part et susceptible d'être décolmatant et qui est l'Alumine (oxyde d'Aluminium), ces caractéristiques physicochimiques sont données sur le tableau I-7 : [37]





Tableau I-7 : Caractéristiques physicochimiques d'oxyde d'Aluminium(Alumine).

Propriétés	Valeurs
Propriétés physique : <ul style="list-style-type: none">- Masse volumique (g/cm³)- Poids moléculaire (g/mole)- Température maximum sous air (°C)	3,9 102 1700-1800
Propriétés mécanique <ul style="list-style-type: none">- Dureté (Mohs)- Module d'young(Gpa)- Coefficient de poisson- Résistance a la flexion(Mpa)- Ténacité (Mpa.m^{1/2})	9 300-400 0,25 380 2-3
Propriétés électrique <ul style="list-style-type: none">- Constant diélectrique- Résistivité électrique A 20°C(Ohm.cm)- Résistance diélectrique (kv/mm)	9-10 > 10 ¹⁴ 10-20
Propriétés thermique <ul style="list-style-type: none">- Chaleur spécifique (J/m/K)- Conductivité thermique (W/m/K)<ul style="list-style-type: none">• a 20 °C• a 500 °C- Dilatation linéaire (x10⁻⁶)de 20 a 1000°C- Point de fusion (°C)	900 26-35 10-15 8-9 2050
Résistance chimique <ul style="list-style-type: none">- Acidité-concentrée- Acidité-dilues- Alcalins- Halogènes- Matériaux	Bonne Bonne Bonne Bonne Bonne





I-3-G)-Les opérations de nettoyage des membranes

Au-delà des conditions critiques volume filtré en mode frontale, ou vitesse de circulation en tangentiel, pour un flux donné, un dépôt se forme à la surface de la membrane du fait de la surconcentration occasionnée par l'opération de séparation. [33]

Selon le degré de réversibilité du colmatage, des retro lavages ou des nettoyages chimiques seront mis en œuvre :

- Les rétro lavages

Les retro lavages consistent à inverser le sens d'écoulement au terme de la membrane et le gradient de pression de façon à envoyer le perméat à travers la membrane et ainsi permettre l'évacuation du dépôt et des particules participant au blocage de pores (Figure I-14).

Le succès d'une opération de filtration passe par une bonne efficacité des rétro lavages de façon à maintenir une productivité élevée, c'est pour quoi des recherches ont été menées pour améliorer cette phase du procédé ainsi. Si les rétro lavages sont généralement réalisés à l'aide du perméat, il est aussi proposé d'utiliser de l'air et du perméat ou encore uniquement de l'air.

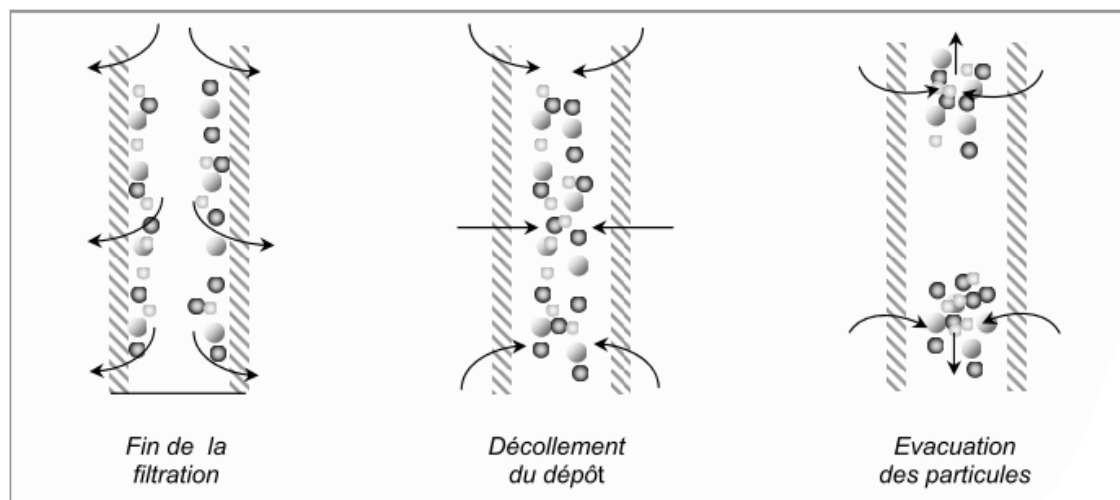


Figure I-14: Représentation schématique de la procédure de rétro lavage.

Des études proposent également d'ajouter une circulation tangentielle de façon à évacuer plus rapidement les particules du module. [34]

Si cette technique permet de diminuer la quantité d'eau utilisée lors de retro-lavage, elle ne résout pas le problème des blocages de pores ou des phénomènes d'adsorption.





Dans la plus part des procédés, Chlore ou acides sont ajoutés pour améliorer l'efficacité des rétro-lavages soit en facilitant la dissolution de certains composés soit en inactivant la croissance biologique éventuelle.

- Les nettoyages chimiques [22]

La plus part des colmatages ne pouvant être récupérée par un rétro-lavage sont qualifiés de totalement irréversible. Elle est généralement attribuée à des phénomènes d'adsorption.

Lorsque la chute des capacités de la membrane prend une proportion trop importante (limite définie par le fabricant) des nettoyages plus poussés doivent être mis en œuvre de façon à restaurer la perméabilité de la membrane (Figure I-15).

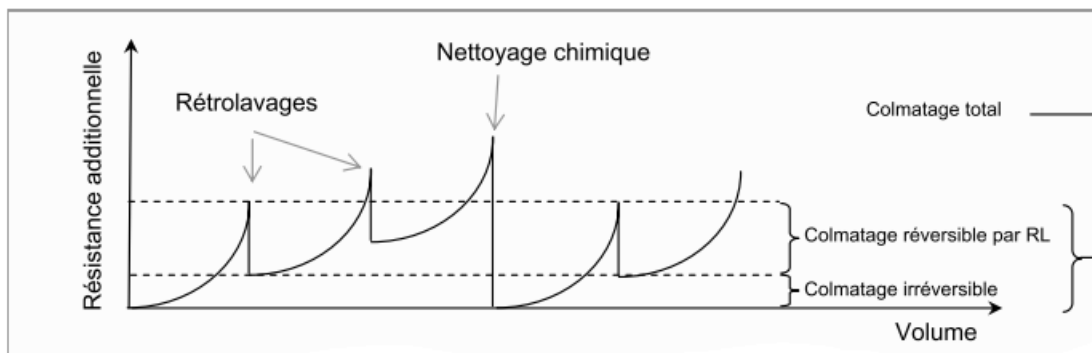


Figure I-15: Efficacité comparée des rétro lavages en nettoyage chimique.

Le tableau I-8, montre que le Chlore souvent utilisé en première étape. Les différents produits de nettoyage que l'on peut rencontrer, il est à préciser que des formules commerciales complexes sont proposées pour combiner trois actions: hydrolyse alcaline et/ou enzymatique, effet complexant sur les éléments minéraux (fer et Aluminium) et effet dispersant des matières organiques par l'action de tensioactifs anioniques, cationiques ou non ioniques.





Synthèse bibliographique

Tableau I-8: Produits utilisés lors de nettoyages chimiques. [22]

Origine	Produit	Actions	Inconvénients
Alcalins	Hydroxyde (soude et potassium)	Saponification des graisses et solubilisation des protéines Dispersant, émulsifiant des graisses, agent d'hydrolyse des protéines, solubilisant des caroténoïdes	pH > 11 dans le cas d'alcalins chlorés pour éviter la corrosion Éliment nutritif des microorganismes
Acides	Acide nitrique, phosphorique, hydroxyacétique, Citrique, lactique, sulfamique...	Dissolution de précipités de sels minéraux	Efficacité limitée sur les dépôts de nature organique
Tensioactifs	Cationiques Anionique et ionique	Peu d'action Améliorent l'efficacité du nettoyage et réduisent le temps de rinçage	Inopérants a pH acide Adsorption sur certains matériaux membranaires
Complexant	Ortho phosphate, poly sulfate, acide Éthylènediaminotétracide(EDTA), sels de sodium.	Réaction avec les ions multivalents (calcium, magnésium) qui conduit au déplacement des équilibres de précipitation	N'ont pas de conséquence sur la dureté de l'eau.

I-3-H)- Champs d'application des procédés membranaires

Historiquement; les procédés membranaires à gradient de pression ont commencé à apparaître dans l'industrie laitière. Les grands marchés sont actuellement l'industrie agro-alimentaire (stabilisation, clarification, extraction ou concentration de produit), la pharmacie, biotechnologies et le traitement de l'eau. Le traitement de l'effluent et des eaux usés, en particuliers par bioréacteur à membrane (réacteur couplé avec un procédé membranaire), est en pleine expansion. La chimie et les industries de traitement de surface (huile de coupe par exemple) sont également utilisateurs de ces techniques.

Le schéma de la Figure I-16, présente le module tubulaire le plus adapté aux conditions opératoires de filtration et dépigmentation des huiles:



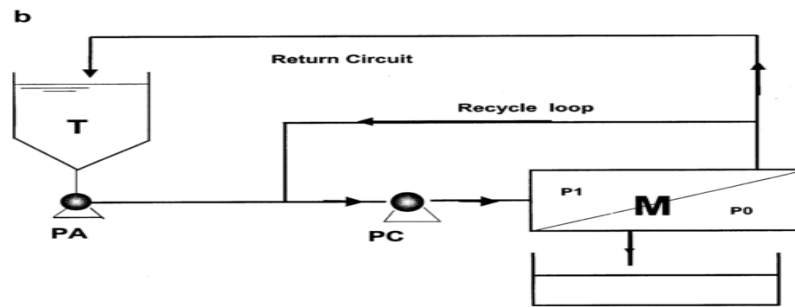


Figure I-16: Dispositif d'ultrafiltration à module tubulaire.

I-3-I)-Propriétés économique des techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation peu consommatrices d'énergie : de un à quelques dizaines de KWH/M³ de produit traité, suivant la taille des composés qui doivent être séparés.

Leur consommation énergétique est faible (quelques KWH/M³ de perméat) par rapport à des procédés thermiques (de 100 à 900 KWH/M³ de produit traité pour un évaporateur, avec ou sans effets multiples) [29][35].



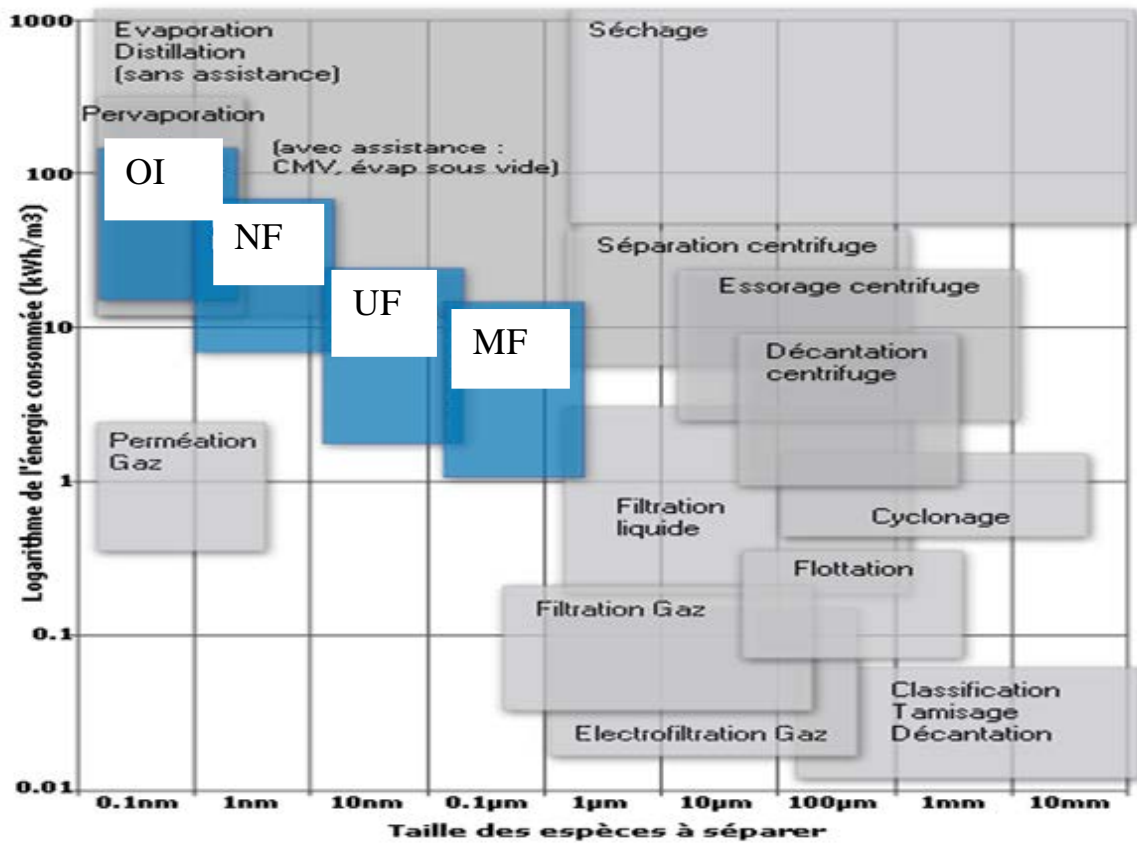


Figure I-17: Consommation d'énergie relative des procédés de séparation. [36]

La figure I-17, montre nettement que pour des molécules dont la taille se situe entre 10nm à 1µm comme les protéines, il est plus intéressant énergétiquement parlé de travailler avec l'Ultrafiltration et la microfiltration.

I-4-Méthodes des plans d'expériences

I-4-A-Introduction

Dans le cadre d'un modèle affine, ce plan permet d'identifier l'influence de tous les facteurs et de toutes les interactions, jusqu'à l'ordre maximal. En effet, on a $2^3=8$ essais, et 8 coefficients à identifier puisque le modèle complet s'écrit :

Le modèle mathématique de la réponse d'un plan factoriel complet à 3 facteurs comporte 8 coefficients:

$$y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_{12} + a_{13}X_{13} + a_{23}X_{23} + a_{123}X_{123} \dots\dots\dots(I-1)$$

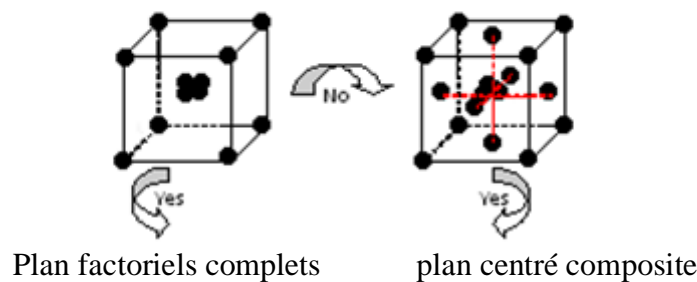




Le modèle mathématique de la réponse d'un plan composite complet à 3 facteurs comporte 11 coefficients [46-48]:

$$y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_{12} + a_{13}X_{13} + a_{23}X_{23} + a_{11}X_1X_1 + a_{22}X_2X_2 + a_{33}X_3X_3 + a_{123}X_{123} \quad \text{..(I-2)}$$

[42]



Parmi les différents types de plan d'expérience [62], le plan factoriel complets et le plan pour surfaces de réponse; à deux niveaux a été appliqué dans notre étude pour la dépigmentation respectivement pour les caroténoïdes et la chlorophylle.

a)-Les Facteurs

Les facteurs, parfois appelés variables indépendantes, sont les causes supposées ou qui provoquent le phénomène. Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif continu ou discontinu, contrôlable ou non contrôlable. [41-42][62]

Lors d'études expérimentales multiparamétrique, le nombre de variables peut être élevé. Les stratégies couramment employés pour mener à bien ces expérimentations sont souvent informelles, parfois quelque peu inutiles, et elles peuvent conduire à un nombre de résultats difficile à exploiter. Pour optimiser l'organisation des expériences et exploité efficacement les résultats obtenus, le scientifique peut avoir intérêt à recourir à des méthodes telles que les plans d'expériences [38]. De manière générale, la méthode des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs (qui sont variables, discrètes ou continues) à chaque essai.

Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudié. [39-40]





En détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats.

b)- Coordonnées centrée réduites

Lorsque les plages de variation de facteurs sont différentes (entre elle), il est alors nécessaire d'opérer une normalisation des valeurs prises par les facteurs.

La notation de Yates va alors être utilisée pour définir les niveaux des facteurs, c'est-à-dire que l'on va attribuer la valeur (-1) au niveau bas du facteur et la valeur (+1) au niveau haut. Cela revient à utiliser des variables centrées réduites moyenne d'un changement d'unité de mesure et d'origine.

La formule qui permet le passage des variables courantes aux variables centrées réduites est la suivante [43-45]:

$$a = \frac{A - \bar{A}}{pas} \dots\dots\dots(I-3)$$

a: est la variable centre réduite.

A : est la variable courante.

\bar{A} : est la valeur moyenne de la variable.

pas: est la variation entre la position moyenne de la variable est une extrémité de domaine.

c)- La réponse

Une réponse expérimentale, parfois appelée variable dépendante, est une caractéristique mesurable d'un produit ou d'un processus et dont la variable est analysée en fonction des variations des facteurs.

La réponse doit être la plus représentative possible du phénomène observé. Le choix des réponses est un problème difficile qui ne relève pas directement de la théorie des plans d'expériences. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux des objectifs et des contraintes que là ou les bonnes réponses peuvent être définies [19].

I-4-B)- Types de plans d'expériences

Afin de subvenir aux besoins que peut rencontrer (expérimentateur pour mener son étude). Différentes types de plans d'expériences peuvent être utilisés :

- Plans factoriels complets ;





- Plans centrées composites ;
- Plans fractionnaires ;
- Plans mélanges ;
- Plans de preference;
- Plans uniformes.

B)-1-Plans factoriels complets[39-40]

a)- Introduction

Nous allons dans un premier temps présenter les plans factoriels, c'est à dire les plans d'expériences à 2 niveaux par facteurs. Ce sont les plans utilisés car ils sont simples et rapides à mettre en œuvre. Le nombre d'expériences à réalisés lors de l'application d'un plan factoriel complet à deux niveaux est donné par les formules ci-dessous [46-48].

$$N= 2^k \dots\dots\dots(I-4)$$

Où; k: nombre de facteurs ;
2 : niveau des facteurs

Construction d'un plan factoriel: 2^k

La matrice d'essais comporte « k » colonnes et « 2^k » ligne:

Première colonne (première facteur): alternance de « -1 » et « +1 ». (1 par 1).

Deuxième colonne (deuxième facteur): alternance de « -1 » et « +1 ». (2 par 2).

Troisième colonne (troisième facteur): alternance de « -1 » et « +1 ». (3 par 3).

.	.
.	.
.	.
.	.
.	.
.	.
.	.

- « k » ieme colonne (facteur « k »): alternance de « -1 » et « +1 ». (2^{k-1} par 2^{k-1})





Lorsque $k=2$, un carré est obtenu pour le domaine d'étude. Les points expérimentaux sont alors situés aux quatre sommets du carré notes A, B, C et D sur la figure I-18.

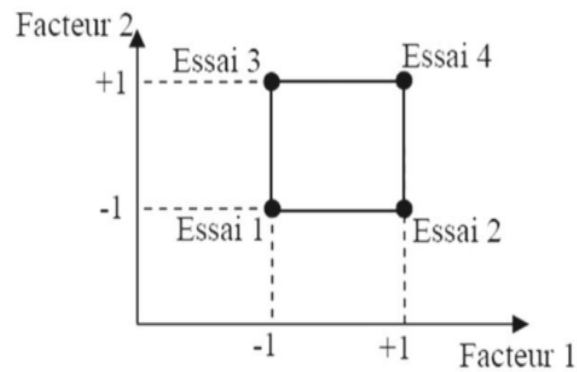


Figure I-19: Emplacement des points expérimentaux dans le domaine expérimental.

Lorsque $k=3$, nous obtenons un cube dont les huit sommets représentent les huit essais du plan (Figure I-19).

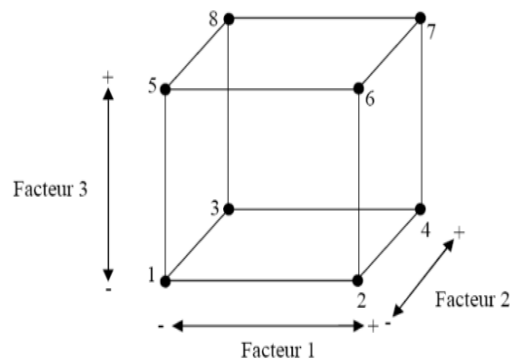


Figure I-18: Domaine expérimental plan 2^3 .

Pour tout plan factoriel complet de type 2^k , il faut calculer :

- k effets principaux.
- $2^k - k - 1$ interactions.
- 1 moyenne.





La généralisation mathématique de l'étude des plans d'expériences se fait en générale par l'utilisation de l'approche matricielle, la matrice des expériences se met sous la forme d'une matrice carrée d'ordre 2^k .

Pour un plan factoriel à trois facteurs, la matrice des expériences est représentée par le tableau I-9 :

Tableau I-9: Plan factoriel complet (3facteurs à 2niveaux)

Numéro de l'essai	Facteurs			Interactions				Moyenne	Réponse Y
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ .X ₂	X ₁ .X ₃	X ₂ .X ₃	X ₁ .X ₂ .X ₃		
1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	Y ₁
2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	Y ₂
3	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	Y ₃
4	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	Y ₄
5	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	Y ₅
6	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	Y ₆
7	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	Y ₇
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Y ₈

Diviseur	8	8	8	8	8	8	8	8
Effets	E ₁	E ₂	E ₃	E ₁₂	E ₁₃	E ₂₃	E ₁₂₃	M

b)- Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur est donné par différence entre moyenne des réponses au niveau haut et la moyenne au niveau bas [43]. L'effet de premier facteur est donc égal a :

$$E_1 = \frac{-Y_1 + Y_2 - Y_3 + Y_4 - Y_5 + Y_6 - Y_7 + Y_8}{8} \dots\dots\dots(I-5)$$

L'utilisation de variable centrées réduites permet d'obtenir directement la valeur des effets a partir de la matrice d'expérience en multipliant la transposée de la colonne associée au facteur considéré avec la colonne de réponse obtenu pour chacune des expériences et en divisent par le nombre d'essais.





Notion d'interaction

Lorsque l'effet d'un facteur dépend de la valeur prise par un autre facteur, cela se traduit par une interaction entre les deux facteurs.

Dans la matrice d'expérience (Tableau I-9), les éléments de la colonne représentant l'interaction désirée peuvent facilement être calculés en multipliant entre elle les colonnes des facteurs considérés, ainsi pour l'interaction 1, 2, les termes des colonnes du facteur 1 et 2 sont multipliés deux à deux.

L'effet des interactions est alors calculé de façon identique [47] :

$$E_{12} = \frac{Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8}{8} \dots\dots\dots(I-6)$$

Soit M la moyenne générale, elle prend la valeur :

$$M = \frac{Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8}{8} \dots\dots\dots(I-7)$$

En reprenant le tableau 8, un calcul simple des effets est donné par la relation suivante :

$$E = \frac{1}{8} X^t \cdot Y \dots\dots\dots(I-8)$$

Tel que :

$$X = \begin{pmatrix} -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & -1 & +1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \end{pmatrix}$$

La matrice X est appelée matrice d'Hadamard et elle respecte la relation suivante :

$$X^t \cdot X = N \cdot I \dots\dots\dots(I-9)$$

Tel que : Y : est le vecteur des réponses

- E : est le vecteur des effets
- I : est la matrice identité
- N : est le nombre d'expériences





La condition d'expérience d'une matrice d'Hadamard est que $N=8$, il faudra donc mener un nombre d'essais multiple de 4 pour pouvoir utiliser une telle matrice.

Une telle matrice est orthogonale, ce qui explique que le vecteur des effets soit une combinaison linéaire des réponses.

c)-Modélisation

Le modèle décrivant le comportement d'un système dont la réponse Y est une variable dépendant de n facteurs influents ($X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$) est donné par la formule suivante [49].

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ijk} X_i X_j X_k + \dots \dots \dots (I-10)$$

Y : la réponse ou la grandeur d'intérêt

a_0 : le coefficient constant du modèle = moyenne des réponses mesurées.

a_i : l'effet de facteur i .

a_{ij} : l'effet de l'interaction entre les facteurs i, j .

a_{ijk} : l'effet de l'interaction entre les facteurs i, j et k

Il convient que la forme générale de modèle empirique soit adaptée aux objectifs de l'étude. Différents types de modèles sont envisageables:

● modèle sans interaction

Pour un plan factoriel sans interaction, la forme générale de la réponse peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \varepsilon \dots \dots \dots (I-11)$$

Le coefficient a_0 représente la moyenne arithmétique des réponses mesurées Y à partir des N expériences du plan.

$$a_0 = \bar{Y} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N Y_i \dots \dots \dots (I.12)$$

X_i : facteur « i ».

a_i : effet de facteur « i ».

N : nombres d'expériences réalisées.

n : nombre de facteurs étudiés.

L'effet d'un facteur peut être nul si les variations des réponses passant du niveau bas au niveau haut est sans influence sur le système.





• **Model avec interaction**

Ou plusieurs factures qui s'additionnant à l'effet principal . Dans la plupart des cas, les études se limitent au premier ordre (interaction entre deux facteurs).

Noté « Aij » l'interaction intervient dans le modèle de la manière suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{ij} a_{ij} X_i X_j \dots\dots\dots (I-13)$$

Réponse Y

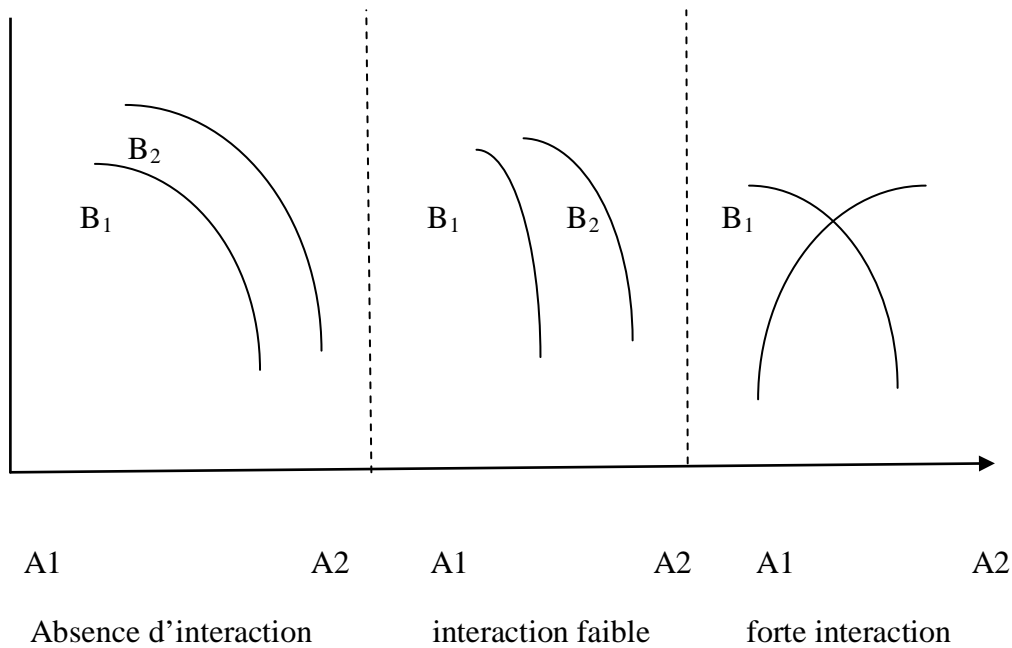


Figure I.-20: Plan factoriel avec interaction [38].

B-2-Plan pour surface de réponse

Ces plans utilisent des modèles polynomiaux du second degré :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + \dots\dots\dots + a_k X_k + \dots\dots\dots + a_{ij} X_i X_j + \dots\dots\dots + a_{ijk} X_i X_j X_k + \dots\dots\dots + a_{11} X_1^2 + \dots\dots\dots + a_{kk} X_k^2 \dots\dots\dots (I-14)$$





Plan composite centré

En présence d'un plan factoriel complet (2^k) et dont le modèle polynomial issu de ce dernier n'a pas pu être validé, la réponse est influencée par des effets quadratiques. La détermination de ces facteurs soupçonnés d'avoir un effet quadratique repose entièrement sur l'expérience de l'opérateur.

Sachant que pour le plan 2^k le nombre de niveau pour chaque facteur est de deux, il est impératif de rajouter d'autres points expérimentaux pour chacun de ces facteurs entièrement différents des autres points et à l'extérieur du domaine (points en étoile) (Figure I-21).[40]

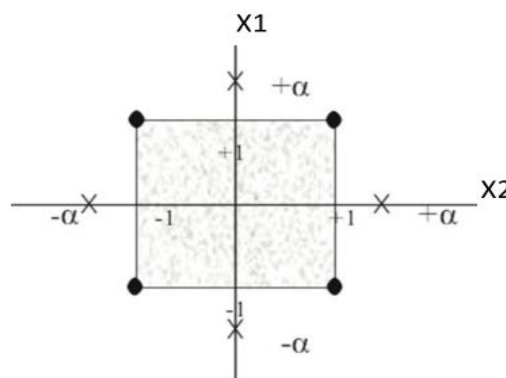


Figure I-21: Distribution symétrique des points d'expérience.

Un plan composite centré est défini par :

- Un plan factoriel complet 2^k .
- n_0 répétitions au centre du domaine expérimental, dédiées à l'analyse statistique ;
- deux points en étoiles par paramètre et positionnés sur les axes de chacun de ceux-ci à une distance α du centre de domaine.

Ces points contribuent à l'évaluation des termes quadratique du modèle polynomial, c'est-à-dire qu'ils donnent des informations sur la courbure de la surface de réponse.

Le nombre total d'essais devant être menés, N , va dépendre du nombre de facteurs k étudiés et du nombres de répétitions au centre du domaine, n_0 [49-50].

$$N=2^k + 2.K +n_0 \dots\dots\dots(I-15)$$

Tel que:

- 2^k : le nombre des essais pour le plan factoriel $2k$.
- $2K$: le nombre des essais appelé en « X » (Figure précédente).





n_0 : le nombre des essais au centre du domaine.

Position des points en étoiles :

La propriété d'iso variance par rotation est une condition nécessaire à l'obtention d'une précision uniforme.

La propriété d'iso variance par rotation [51-53] pour un plan composite centré est remplie si

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \dots\dots\dots (I-16)$$

- Analyse statistique des résultats

1)- Notion de degré de liberté

Le nombre de degré de liberté (ddl) est la mesure relative à la quantité d'information que l'on peut obtenir d'une observation :

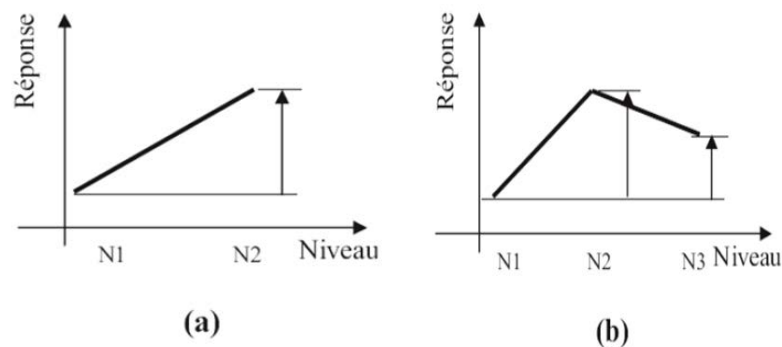


Figure I-22: Degré de liberté des facteurs.

Le schéma (a) de la Figure I-22, présente l'effet du facteur X_1 quand il passe du premier niveau au deuxième niveau, donc nous sommes, en présence d'un nombre d'information égale à « 1 » ce qui nous amène à un ddl égale à 1.





Le schéma (b) de la figure I-20, présente les effets du facteur X_2 quand il passe de premier niveau au deuxième niveau puis du deuxième niveau au troisième niveau le nombre d'informations est de « 2 » donc le ddl égale à 2.

Mathématiquement le nombre de degré de liberté « ddl » pour un facteur est égal au nombre de ces niveaux diminué de un « $ddl = n - 1$ ». [54]

Pour une interaction, le ddl est égal au produit des ddl des facteurs formant cette interaction; pour un modèle, c'est la somme des ddl des facteurs et des interactions constituant le modèle.

Un test statistique compare toujours deux hypothèses; la première est appelée hypothèse nulle et notés H_0 .

La seconde est appelé hypothèse alternative et notée H_1 , à l'issue de test, on aboutit à l'une des conclusions suivantes.

- Acceptation de H_0 et par conséquent rejet de H_1
- Rejet de H_0 et acceptation de H_1 .

On appelle seuil du test (noté α), la probabilité d'erreur de première espèce, il correspond à la probabilité de rejeter H_0 à tort, à cette erreur; on associe un intervalle de confiance au seuil $1 - \alpha$.

En pratique, on se donne généralement une limite supérieure du risque de première espèce, le plus souvent 5 %, 1% ou 0,1 %. Cette limite est aussi le niveau de signification du test qui permet de définir la condition de rejet de l'hypothèse nulle. Au cours de cette étude, on a opté pour un α de 0,05.

2)-Test de Fisher

L'objectif de l'analyse globale des résultats est de définir la qualité descriptive du modèle au moyen d'un tableau d'analyse de la variance [55-56]. Plusieurs grandeurs doivent être préalablement définies :

Soit SCT la somme des carrés totale, c'est-à-dire la somme des carrés des écarts entre les mesures de la réponse et leur moyenne.





$$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \dots\dots\dots (I-17)$$

Cette somme peut être décomposée en deux sommes, SCM, la somme des carrés due à la régression ou variable expliqués par le modèle et SCE, la somme des carrés des résidus ou variation inexpliquée par le modèle:

$$SCT = SCE + SCM \dots\dots\dots (I-18)$$

SCM est la somme des carrés des erreurs entre les réponses estimées et la moyenne des réponses mesurés.

$$SCR = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \dots\dots\dots (I-19)$$

SCE est la somme de carré des écarts entre les réponses mesures et estimées.

$$SCE = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \dots\dots\dots (I-20)$$

On effectue alors le test de Fisher-Snedecar. F_{obs} est une valeur observée d'une valeur F de Fisher-Snedecar, a (p-1) et (N-p) degré de liberté. On calcule le ratio.

$$F_{obs} = \frac{SCM}{SCE} \dots\dots\dots (I-21)$$

En pratique, le modèle utilisé contient un terme constant réponses a_0 , est correspond à la moyenne des réponses mesurées. Cette composante n'étant d'aucun intérêt dans l'analyse de la variance, elle est supprimée et donc on prend (p-1) degré de liberté pour le modèle de régression.

Pour réunir ces informations, on utilise le tableau de la variance suivant :





Tableau I.10: Analyse de la variance (ANOVA).

Source de variation	Degré de liberté	Variation	Carré moyen	Fisher
Régression	p-1	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1$	$\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1}{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p}$
Résiduelle	n-p	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p$	
Totale	n-1	$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$		

On note $F(\alpha, p-1, n-p)$ la valeur critique au seuil α d'une loi de degré de liberté.

On pose l'hypothèse H_0 que l'ensemble des paramètres ont une valeur égale à « 0 » et on compare la vraisemblance de cette hypothèse à l'hypothèse alternative H_1 dans le cadre de laquelle les paramètres ont la valeur obtenue après estimation on retient naturellement l'hypothèse (H_0) est rejetée avec une probabilité α si : $F_{obs} > F_{(\alpha, p-1, N-p)}$

3)-Analyse statistique des coefficients (test de Student)

Les différents paramètres du modèle peuvent aussi être analysés statistiquement.

L'hypothèse (H_0) est alors étudiée par chacun des coefficients, selon laquelle ceux-ci sont nuls. Pour ce faire, la statistique t_{obs} qui dépend de l'estimation de l'écart type de $a_i, \sigma(a_i)$ est alors calculée .[51]

$$t_{obs} = \frac{|a_i|}{\sigma(a_i)} \dots \dots \dots (I-22)$$

Pour réaliser ce test au seuil α , il faut comparer la valeur de t de Student avec la valeur critique d'un Student à (n-p) degré de liberté, on utilise un total de Student à (n-p) degré de liberté, α étant choisi, on lit dans cette table de Student la valeur $t_{critique}(\alpha/2, n-p)$.

On rejette H_0 lorsque $t_{obs} > t_{critique}$.





Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que l'effet en question n'est pas au risque de 0,05, significativement différent de « 0 » et donc que la variable que lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

4)-Coefficient de détermination (R^2 , R^2 ajusté)

Le coefficient de détermination R^2 , est à la fois la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle et un indice de la qualité de la régression. [49],[55-57]

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} = 1 - \frac{SCE}{SCT} \dots\dots\dots (I-23)$$

$R^2=1$, indique un ajustement parfait, par contre un R^2 qui vaut 0 indique l'absence de relation entre la variable dépendante et la variable explicative. Cependant, dans le contexte de la régression multiple, cela pose le problème de la surparamétrisation du modèle. Plus l'on ajoute de variables explicatives, plus la R^2 augmente.

Pour éviter ce phénomène, on calcule le coefficient de détermination ajusté :

$$R^2_{\text{ajusté}} = 1 - \frac{\frac{SCE}{N-P}}{\frac{SCT}{N-1}} \dots\dots\dots (I-24)$$

La qualité du modèle sera donc d'autant meilleure que $R^2_{\text{ajustée}}$ sera proche de 1.





Matériel et méthodes



Chapitre II : Matériel et méthodes

Le but de ces manipulations est d'atteindre un taux d'abattement le plus élevé possible avec l'optimisation des facteurs opératoires d'ultrafiltration et de la réaction de dépigmentation de l'huile d'olive.

Ce chapitre regroupe les points suivants :

- Les caractéristiques de l'Alumine utilisé (voir généralités).
- L'échantillonnage.
- Le protocole expérimental avec le montage d'ultrafiltration.
- Les méthodes d'analyses utilisées.

II-A)-Caractéristiques de l'adsorbant

Pour limiter les problèmes opératoires, on a utilisé un matériau à la fois adsorbant des colorants et d'autre part capable de réduire le colmatage de la membrane; l'Alumine (Al_2O_3) 90 activé, neutre.

II-B)-Echantillonnage

La totalité de notre échantillon de huile d'olive est de type vierge, récolté à l'est d'Algérie (huile de la région jijelienne), extraite des fruits de l'olivier (*Olea europea*). Il présente une couleur jaune-verdâtre d'odeur caractéristique.

II-C)-La conservation

L'huile d'olive est récupérée dans des récipients opaques bien étanches, conservée à une température qui ne dépasse pas 25°C à l'abri de la lumière. [58]

II-D)- Etude expérimentale

D-1-Matériel utilisé

- Un bac d'alimentation en verre pyrex de capacité 1 litre.
- Un bac de refroidissement.
- Des éprouvettes (1000 mL, 100 mL).
- Des béchers (50 mL, 100 mL).
- Une balance.
- Une plaque chauffante- agitateur (Stuart).





- Un pH-mètre (HANNA instrument).
- Un thermomètre.
- Des manomètres (JELPC).
- Densimètre.
- Deux pompes centrifuges (Leo).
- Spectrophotomètre (Optizen 2120 UV).

D-2- Les réactifs utilisés

- L'éther de pétrole.
- Cyclohexane.
- L'alcool éthylique 90°.
- Alumine activé 90.
- L'hydroxyde de sodium.
- Acide nitrique.
- Détergent.

D-3-Protocole expérimental

Dans cette étude, nous avons environ 90 mn pour mener à terme le traitement. Au départ, les prélèvements sont mis dans un réservoir à capacité d'un litre, le volume introduit est de 600ml d'huile d'olive à traiter, dans lequel on ajoute une quantité (X) d'alumine et un volume (Y) d'alcool 90°.

Selon les conditions de l'expérience, nous avons fixé la température de liquide à 60°C, 70°C et 80°C pendant des intervalles de temps réguliers. Les prélèvements ont été effectués chaque dix minutes.

En effet, cette étape nous a permis de calculer la perméabilité de la membrane et par la suite de tracer les courbes de polarisation ainsi que la réalisation de différentes expériences afin d'obtenir la matrice choisie pour l'optimisation à l'aide d'un plan d'expérience.

Afin d'obtenir la perméabilité de la membrane avant et après l'UF et d'optimiser le traitement et les paramètres étudiés, nous avons réalisé les opérations suivantes:

- 1)- Remplir le bac d'alimentation (solvant/produit/effluent).
- 2)- Fixer une pression ΔP et le débit à l'aide d'une vanne ;





Matériel et méthodes

a)- pour chaque ΔP , nous mesurons par empotage le débit de perméat noté le temps « t » nécessaire pour avoir un volume V de perméat.

b)- On détermine les paramètres caractéristiques telle que :

- le débit de perméat: $J_v = \frac{V}{A.t}$ (L. h⁻¹ . m⁻²)(II-1)

- la perméabilité de la membrane au solvant: $L_p = \frac{J_v}{\Delta P}$ (II-2)

- la pression transmembranaire: $\Delta P = \frac{P_1 + P_2}{2}$ (II-3)

- évaluation de rayon des pores de la membrane: $L_p = \frac{N_p \pi r^4}{8 \mu e}$ (II-4)

c)- On suit la cinétique d'abattement des chlorophylles et des caroténoïdes, pour réaliser la matrice des expériences (étude statistique).

La figure II-1 présente le dispositif d'ultrafiltration a l'échelle laboratoire, utilisé pour la dépigmentation de l'huile d'olive avec ces accessoires de fonctionnement :





- ❶ Manomètre (entrée)
- ❷ Module d'UF
- ❸ Refroidisseur
- ❹ Entré d'effluent
- ❺ Pompe centrifuge
- ❻ Manomètre (sortie)
- ❼ Réservoir pour concentrât
- ❽ Réservoir pour permeât
- ❾ Plaque chauffante d'agitation
- ❿ Thermomètre

Fig II-1: Dispositif expérimentale d'ultrafiltration.

D-3-1)-Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est une installation d'Ultrafiltration qui comporte les éléments suivants (Fig II-1):

- Une cellule tubulaire d'UF qui renferme une membrane minérale (en céramique).
- Un système d'alimentation fonctionnant à partir d'une pompe centrifuge à hauteur de refoulement de 40 m. Un débit réglable (200-800) L/h et une pression allant jusqu'à 4 bars.
- Deux manomètres qui permettent de mesurer les pressions d'entrée et de sortie du module d'ultrafiltration.
- Un circuit de recirculation de liquide avec une vanne pour régler le débit et la pression.





Matériel et méthodes

- Un échangeur de chaleur en serpentin sur le module d'ultrafiltration qui permet un refroidissement de ce dernier.
- Un agitateur magnétique équipé d'une résistance pour chauffer.
- Le module est équipé d'une membrane d'UF «ARBO SEP M5 » à seuil de coupure 15 kDa. Elle est composée d'une couche poreuse ultrafine en oxyde de Zirconium ZrO_2 à laquelle s'ajoute un support en carbone poreux. Cependant, cette membrane est très résistante aux radiations, à la chaleur et aux agressions chimiques comprises entre 0-80°C, pour le pH entre 1-14 et pour la pression entre 0-8 bars.
- Le module utilisé est de géométrie mono tubulaire de surface active de 0,012 m² avec des diamètres interne et externe respectivement de 6 à 10 mm, et d'une longueur de 50cm.
- Les produits utilisés pour cette étude sont :
 - Eau distillé.
 - Alcool éthylique 90°.
 - Alumine activé 90.

Les limites de variation des facteurs d'entrée sont présentées sur le tableau II-1:

Tableau II-1: Représentation des valeurs codées du système étudié.

Facteurs	symboles	unités	Min (-1)	Moyenne (0)	Max (+1)
Alcool	Alc	ml	50	125	200
Alumine	Alu	g	20	75	150
Température	T	°C	60	70	80

D-3-2-Nettoyage de la membrane d'ultrafiltration [60]

La méthode de nettoyage consiste à :

- Réaliser un lavage par la soude (NaOH) à 2 % pendant 20 mn.
- Rincer à l'eau.
- Laver avec l'acide nitrique (HNO_3) à 2 % pendant 20 mn.
- Rincer à l'eau distillé.
- Utilisé un détergent commercial.
- Rincer finalement à l'eau distillé.





D-4- Méthodes d'analyses

Dans notre étude, le phénomène de dépigmentation a été suivi par la mesure des concentrations en chlorophylle et caroténoïdes. Elles sont déterminées par spectrophotométrie UV-Visible de type (Optizen 2120 UV) de l'échantillon (huile d'olive) directement sans passage par l'extraction. Après avoir laissé les échantillons se reposer à l'abri de la lumière et à la température de laboratoire (25°C) pendant 2 heures.

Des mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz après un balayage des longueurs d'ondes de 400 à 800 nm (domaine visible) de notre huile avant et après le procédé en tenant compte de l'auto-zéro qui représente la ligne de base par passage de l'eau distillée. Etant donné que c'est un produit alimentaire, des mesures ont été effectuées à 670 nm, longueur d'onde caractéristique de la pheophytine (majeur pigment issu de la chlorophylle) avec un coefficient d'extinction $E_0=630$ et 470 nm qui est exprimé en terme de lutéine (majeur pigment issue des caroténoïdes) avec un coefficient d'extinction $E_0=2000$; pour doser respectivement la Chlorophylle et les Caroténoïdes. [61]

Après avoir mesuré la DO, la concentration est calculée comme suit:

• Chlorophylle [Chlo.] = $(A_{670} \times 10^6) / (613 \times 100 \times \text{densité})$ (en ppm)(II-5)

• En caroténoïdes [Carot.] = $(A_{470} \times 10^6) / (2000 \times 100 \times \text{densité})$ (en ppm)(II-6)

• le taux d'abattement = $\frac{C_i - C_f}{C_i}$ (II-7)

Où:

C_i : Concentration initiale du composé.

C_f : Concentration finale du composé.





Résultats et discussion



Chapitre III : Résultats et discussion

III-A)- Caractéristique de la membrane: (la courbe de polarisation)

La figure. III-1 présente la courbe de polarisation ou de Darcy qui est le flux de perméat J_v en fonction de la pression transmembranaire ΔP . C'est une droite qui passe par l'origine pour le solvant, dont la pente L_p est égale à $7,32 \text{ L/hm}^2\text{bar}$ représentant la perméabilité de la membrane minérale utilisée. Le flux au solvant a été comparé avec celle de notre produit (huile d'olive). Pour une pression inférieure à $0,80 \text{ bar}$, le flux de perméat est proportionnel à la pression transmembranaire. Au delà de cette valeur, cette proportionnalité n'est plus respecté ; ce qui indique que la pression optimale applicable à la membrane est de l'ordre de 2 bars . Au delà de cette valeur, le flux est indépendant de la pression transmembranaire.

Cela signifie qu'au-delà de cette pression, ce procédé subit une baisse de productivité car la pression appliquée sur la membrane augmente à flux de perméation constant. Cette baisse de perméabilité est due à l'accumulation de matière sur la surface de membrane connue sous le nom «colmatage».

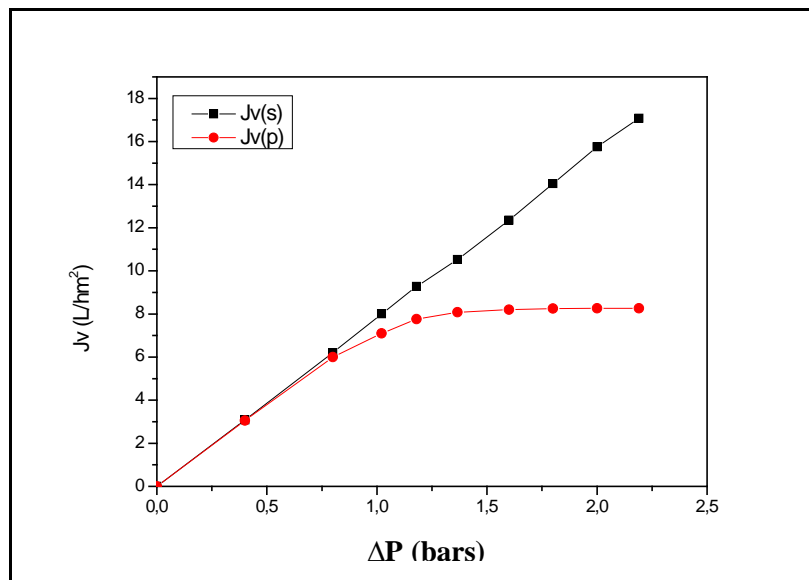


Fig III-1 : Courbe de Darcy : Evolution du flux (J_v) avec la pression transmembranaire (ΔP) de l'eau et de l'huile d'olive.





III-B)- construction de matrice

L'application du plan d'expérience consiste à réaliser un nombre minime d'expériences présenté, sous forme de matrice donné par le logiciel JMP (tableau III-1).

Tableau III-1: Un plan d'expérience appliqué à l'abattement de la Chlor. et le Carot.

	Configuration	Facteurs			Abattement Chlor. (%)	Abattement Carot. (%)
		Alcool (mL)	Alumine (g)	Température (°C)		
<u>Essai 1</u>	- - -	50	20	60	<u>40,00</u>	<u>72,00</u>
Essai 2	+ - -	200	20	60	41,06	65,54
Essai 3	- + -	50	150	60	48,31	21,85
Essai 4	+ + -	200	150	60	60,76	38,18
<u>Essai 5</u>	0 0 0	125	85	70	<u>68,2</u>	<u>50,64</u>
Essai 6	0 0 0	125	85	70	54,44	63,47
Essai 7	- - +	50	20	80	44,32	49,08
Essai 8	+ - +	200	20	80	22,78	53,61
Essai 9	- + +	50	150	80	30,17	24,8
<u>Essai 10</u>	+ + +	200	150	80	<u>63,84</u>	<u>78,53</u>
Essai 11	0 0 0	125	85	70	60,00	51,00
Essai 12	0 0 0	125	85	70	65,2	60,00
Essai 13	0 0 a	125	85	60	64,25	49,54
Essai 14	0 a 0	125	20	70	55,8	60,43
Essai 15	A 0 0	50	85	70	52,00	32,04
Essai 16	A 0 0	200	85	70	63,19	55,76
Essai 17	0 A 0	125	150	70	58,70	53,43
Essai 18	0 0 A	125	85	80	70,00	52,32

Après avoir déterminé les conditions expérimentales de ce procédé, la variation du flux de perméat en fonction du temps a été réalisé pour les trois essais limites pendant plus de 2 heures (figure III-2).



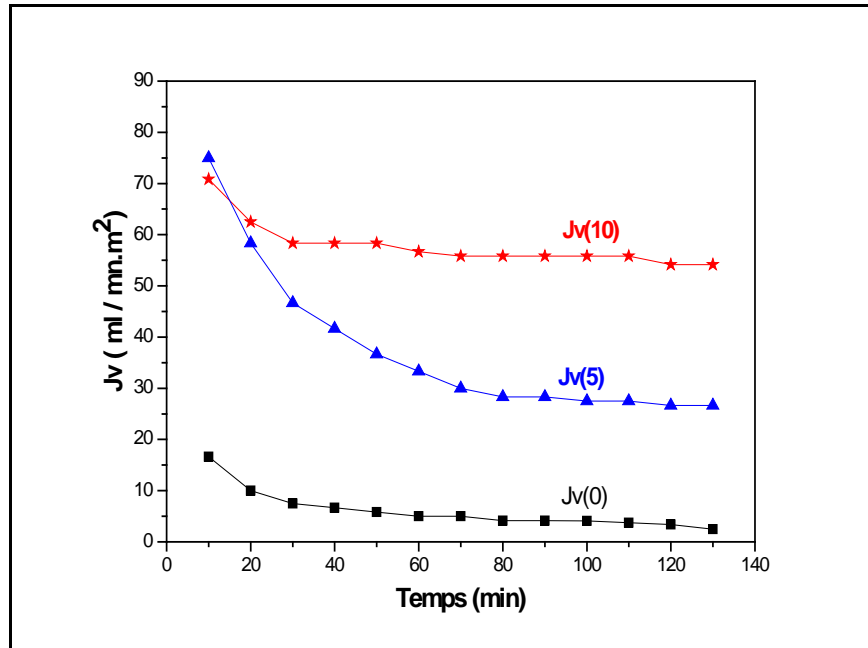


Fig III-2: Représentation graphique des différentes cinétiques de perméat.

Jv(essai 0) : Alc=0mL/Alu=0g/T=70°C

Jv(essai 5) : Alc=125mL/Alu=85 g/T=70°C

Jv(essai 10) : Alc=200 mL/Alu=150 g/T=80°C

Le flux J_v décroît rapidement de 0 à 30 mn, lentement jusqu'à 60 mn, puis se stabilise. Le résultat est dû essentiellement au colmatage de la membrane suite à un dépôt des acides gras volumineux (longue chaîne), les polyphénols et les pigments de l'huile d'une part et au phénomène de polarisation de concentration d'autre part.

L'augmentation des deux facteurs Alcool-Alumine engendre l'augmentation de flux initial de 17 mL/mn.m^2 (Alc=0, Alu=0), 70 mL/mn.m^2 (Alc=125mL, Alu=85g) et 75 mL/mn.m^2 (Alc=200mL, Alu=150g) respectivement des essais (0), (5) et (10). Ceci peut être expliqué par l'intervention de ces deux facteurs dans la décolmatation de la membrane, diminution de la viscosité, ainsi engendre une augmentation de la durée de vie de cette filtration.

On remarque aussi que dans des conditions moyennes (expérience 5), nous avons un flux maximum. Au-delà de ces conditions il y a une diminution du flux (expérience 10). De ce fait la décolmatation de la membrane est réalisée dans des conditions bien définies et en dehors de ces conditions, l'effet risque d'être contraire.





Résultats et discussion

A chaque intervalle de temps de 10 mn, nous effectuons un prélèvement de perméat dans le but d'étudier la cinétique :

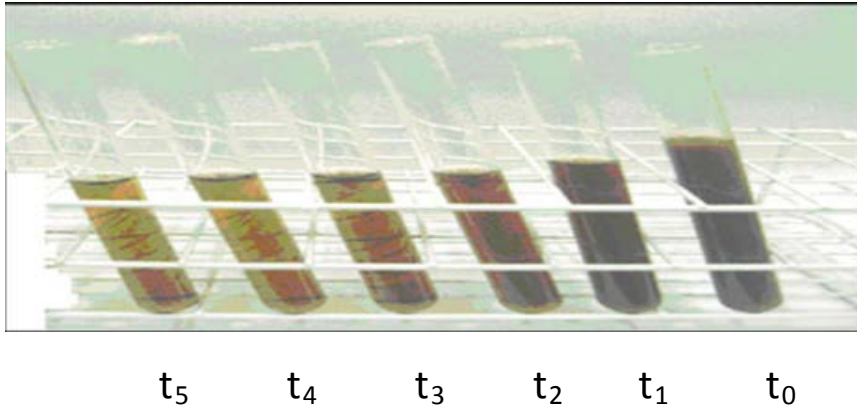


Fig III-3: Différents prélèvements en cours d'ultrafiltration.

De droite à gauche la figure III-3, montre les différents prélèvements et la nette clarification de notre échantillon au fur et à mesure de l'ultrafiltration.

La figure III-4, présente l'huile d'olive avant et après ultrafiltration. Un éclaircissement de notre produit très net est observé, dû probablement à l'abattement partiel de ses pigments.



- ❶ Huile d'olive avant UF
- ❷ Huile d'olive après UF

Fig III-4: Représentation de l'huile d'olive avant et après ultrafiltration.





Le spectre d'absorption de l'huile d'olive est représenté ci-dessous et ce après un balayage du domaine visible, avant et après UF. Ce spectre montre nettement deux allures avec deux maximum d'absorption, le premier situé à 470nm et le second à environ 670nm. Ceci correspond aux deux pigments caractéristiques; les caroténoïdes et les chlorophylles respectivement (Figure III-5).

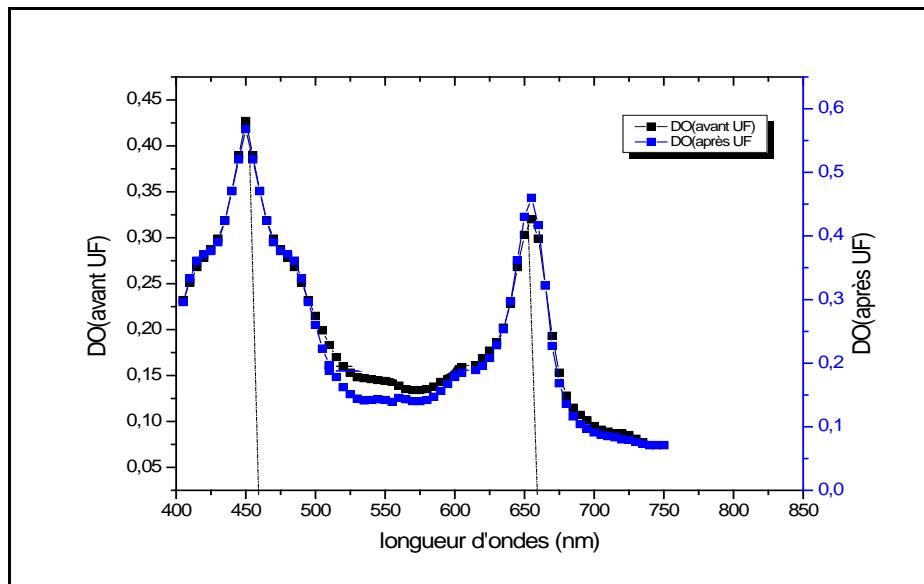


Fig.III-5: Spectre d'absorption de huile d'olive dans le domaine visible (avant et après UF).

Après avoir testé ces caractéristiques physicochimiques générales, les prélèvements ont été contrôlés en terme de représentativité et de qualité d'échantillon. Chaque échantillon a été analysé en déterminant les paramètres suivants :

- descriptif de l'aspect :

Limpidité, couleur, l'odeur et la fluidité. [58]

- Les tests chimiques superficiels :

La solubilité à l'éther de pétrole, la densité relative qui est proche de 0,920, la solidification à 0°C, le pH qui est proche de 6,00.

L'absorbance à 270 nm est inférieure à 0,2 et le rapport entre l'absorbance à 232 nm et 270 nm est supérieur à 8; après avoir dissous 1g d'huile d'olive dans le cyclohexane pur et complété à 100 ml [1],[58].





III-C)-Plan d'expérience

Afin de connaître l'influence de quelques paramètres sur le phénomène de dépigmentation; nous avons choisi comme variables d'entrées :

- Le volume d'Alcool (éthanol 90°): Alc (mL); par sa propriété solubilisant partiel de chlorophylle
- La quantité d'alumine (Al_2O_3): Alu (g); comme adsorbant des colorants et limitant le phénomène de colmatage.
- La température du procédé: T(°C), modifiant la viscosité de l'huile.

Afin d'optimiser les paramètres étudiés, le temps d'ultrafiltration a été fixé à 90 mn. Ce temps représente selon les résultats obtenus au cours de notre travail, le temps le plus court pour la dépigmentation (la concentration devient constante).

La formule qui permet le passage des variables courantes aux variables centrées réduites est la suivante :[43-45]

$$a = \frac{A - \bar{A}}{pas} \dots\dots\dots(III-1)$$





III-C-1)-Abattement du pigment chlorophyllien

1-a)-Etude cinétique

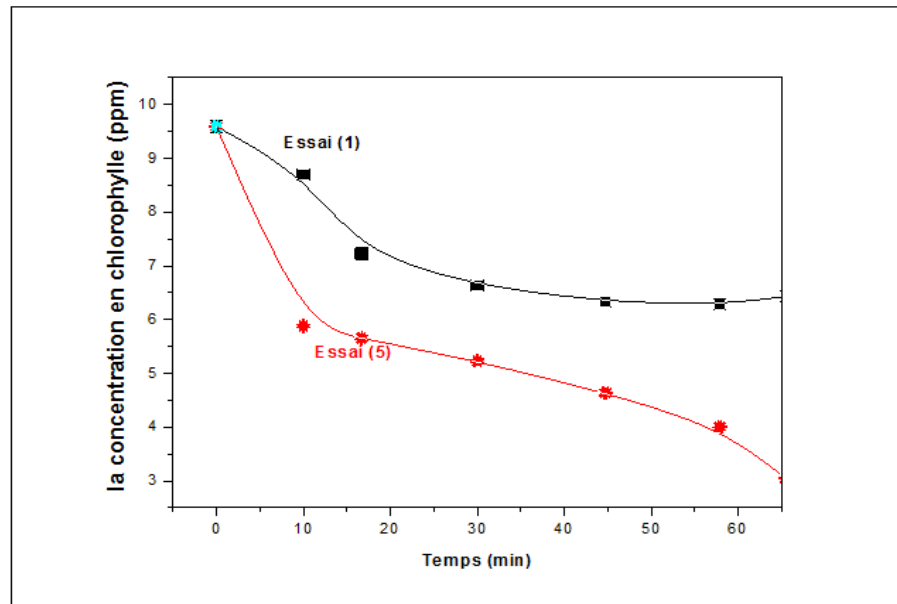


Fig. III-6: Cinétique d'abattement de la chlorophylle
Essai 1: Alc=50mL/Alu=20g/T=60°C
Essai 5: Alc=125mL/Alu=85g/T=70°C

L'évolution de la concentration en Chlorophylle durant un temps t (fig. III-6) montre qu'il ya un abattement significatif au bout d'une heure pour les deux essais (1) et (5) dans lesquels nous avons fait varier le volume d'Alcool et la quantité d'Alumine, ainsi que la température du procédé (les conditions basse et moyenne respectivement).

Un abattement très significatif a été remarqué pour une quantité élevée en Alumine (85 g) et d'Alcool (125 mL) par rapport à celle de l'essai (1) qui est de (20 g) et de (50 mL) respectivement. Le taux d'abattement est de 68,2 % et de 40 % respectivement pour l'essai (5) et l'essai (1). Suite a ces résultats; nous avons déduit que ces trois facteurs ont une grand influence sur la déchlorophyllisation de notre huile. Par conséquent l'objectif de confirmation par utilisation du plan d'expérience est crucial.

Dans un premier temps, le plan factoriel pour la modélisation des paramètres a été réalisé. Il ne nécessite pas beaucoup d'essais pour deux niveaux c.-à-d. on a 2^n avec n le nombre de





facteurs ; dans notre cas $n=3$ ce qui fait 8 expériences avec 2 points centraux correspondant à la moyenne.

1-b)-Etude statistique

1)-Plan factoriel complet

Le tableau III-2, présente le taux d'abattement de la chlorophylle

Tableau III-2: Représentation des différents essais pour la chlorophylle en utilisant un plan factoriel complet.

Essais	configuration	Alc (mL)	Alu (g)	T(°C)	% Abattement de la Chlor.
1	---	50	20	60	40,00
2	+ - -	200	20	60	41,06
3	--+	50	150	60	48,31
4	++-	200	150	60	60,76
5	000	125	85	70	68,20
6	000	125	85	70	54,44
7	--+	50	20	80	44,32
8	+ - +	200	20	80	22,78
9	-++	50	150	80	30,17
10	+++	200	150	80	63,84

La Figure III-7 donné par le logiciel JMP montre les points des valeurs observées (estimées) par l'expérience (UF) et les valeurs prévues sont trop éloignées; avec un coefficient de corrélation R^2 qui est très faible de l'ordre de 0,577 ($\approx 0,58$). Le R^2 ajusté est négatif (-0,26) donc le R^2 et le R^2 ajusté sont loin de l'unité voire tableau III-3.

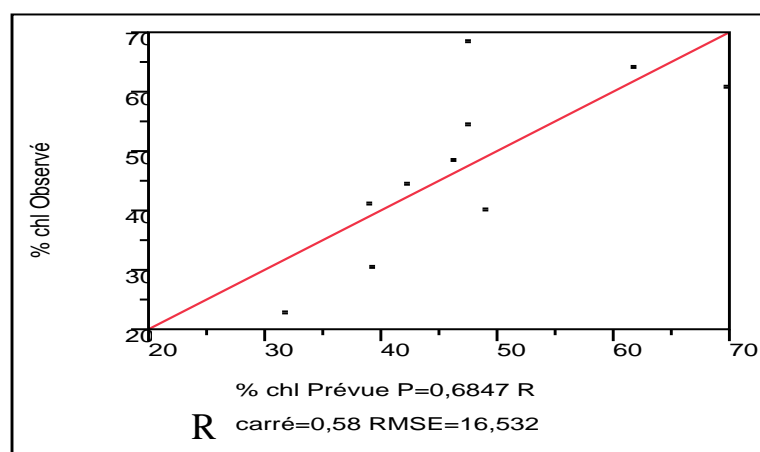


Figure III-7: Représentation graphique des valeurs estimées et prévues de la chlorophylle donné par un plan factoriel complet





Résultats et discussion

Le tableau III-3 regroupe le résumé d'ajustement du cas de la chlorophylle.

Tableau III-3: Résumé d'ajustement de la chlorophylle par un plan factoriel complet.

R^2	0,577185
R^2 ajusté	-0,26845
Racine de l'erreur quadratique moyenne	16,53224
Moyenne de la réponse	47,388
Observations (ou sommes pondérées)	10

Le coefficient de Fisher observé est de 0,68 (Rapport F); alors que la valeur critique est de 8,94. Voir table de Fisher –Annexe 1- donc $F_{obs} < F_{cri}$, donc l'hypothèse H_0 est acceptée Tableau III-4.

Tableau III-4 : Analyse de la variance de la chlorophylle par un plan factoriel complet.

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	Valeur critique
Modèle	6	1119,3064	186,551	0,6826	8,94
Résidus	3	819,9444	273,315	Prob. > F	
Total	9	1939,2508		0,6847	

Le tableau III-5, donne le coefficient de Student observé est de 9,06 ; alors que celle critique (voir la annexe 1) est de 1,94 donc $t_{obs} > t_{cri}$, mais d'après les probabilités des facteurs et leurs croisements, qui doit être inférieur à 0,05 de degré de liberté; on a constaté que tout ces facteurs ne sont pas significatifs, donc l'équation mathématique est une valeur constante: $Y_{Chlo.} = 47,38\%$

Tableau III-5: Estimation des coefficients de la chlorophylle par un plan factoriel complet.

Termes	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Constante	47,388	5,227952	9,06	0,0028*
Alc(50,200)	3,205	5,845028	0,55	0,6216
Alu(20,150)	6,865	5,845028	1,17	0,3249
T(60,80)	-3,6275	5,845028	-0,62	0,5788
Alc*alu	8,325	5,845028	1,42	0,2496
Alc*T	-0,1725	5,845028	-0,03	0,9783
Alu*T	-0,1375	5,845028	-0,02	0,9827





Le diagramme de Pareto donne le degré d'influence de chaque facteur qui est représenté sur le tableau III-6.

Tableau III-6 : Estimation des coefficients triés avec le diagramme de Pareto de la chlorophylle.

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	diagramme de Pareto	Prob.> t
Alc*alu	8,325	5,845028	1,42		0,2496
Alu(20,150)	6,865	5,845028	1,17		0,3249
T(60,80)	-3,6275	5,845028	-0,62		0,5788
Alc(50,200)	3,205	5,845028	0,55		0,6216
Alc*T	-0,1725	5,845028	-0,03		0,9783
Alu*T	-0,1375	5,845028	-0,02		0,9827

D'après les résultats obtenus précédemment, on déduit que le plan factoriel n'est pas valable pour la modélisation de la chlorophylle. On procède donc à d'autres plans pour étudier ce paramètre.

2-Plan centré composite

Le plan centré composite a été choisi pour modéliser ce phénomène.

2-A)-Tests statistiques

La validité du modèle mathématique choisi est représentée par une régression non linéaire qui a été estimée par l'approche des points suivants: l'analyse du coefficient de détermination (R^2), l'analyse des résidus, le test de Student et le test de Fisher.

1)- Coefficient de détermination

La valeur de R^2 est une mesure de la variabilité des réponses qui pourrait être expliquée par les facteurs expérimentaux. Plus les valeurs de R^2 et R^2 ajustée se rapprochent de l'unité plus le modèle est adéquat aux données expérimentales et par conséquent, la différence est minime entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle [63].





Résultats et discussion

Analyse de la régression et les résidus

Des points d'essais sont ajoutés dans ce plan d'expérience qui est proposé par le logiciel JMP. Les valeurs des réponses expérimentales (observées) et estimées (prévues) sont résumées dans le tableau ci-dessous:

Tableau III-7: Comparaison des valeurs expérimentales (Observées) et estimées (prévues) pour la chlorophylle par un plan composite.

Configuration	Alc (mL)	Alu (g)	T (°C)	Valeurs Observées(%)	Valeurs prévus(%)	Résidu chlorophylles	Résidu Student
---	50	20	60	40	39,97	0,02	0,01
+--	200	20	60	41,06	41,99	-0,93	-0,49
00a	125	85	60	64,25	66,75	-2,50	-0,53
--+	50	150	60	48,31	46,12	2,18	1,15
++-	200	150	60	60,76	59,52	1,23	0,65
0a0	125	20	70	55,8	48,77	7,02	1,50
a00	50	85	70	52	51,21	0,78	0,16
000	125	85	70	68,2	64,65	3,54	0,57
000	125	85	70	54,44	64,65	-10,21	-1,67
000	125	85	70	60	64,65	-4,65	-0,76
000	125	85	70	65,2	64,65	0,54	0,08
A00	200	85	70	63,19	58,58	4,60	0,98
0A0	125	150	70	58,7	60,33	-1,63	-0,34
--+	50	20	80	44,32	46,89	-2,57	-1,36
+++	200	20	80	22,78	26,31	-3,53	-1,86
00A	125	85	80	70	62,10	7,89	1,68
--+	50	150	80	30,17	30,58	-0,41	-0,21
+++	200	150	80	63,84	65,20	-1,36	-0,72





Résultats et discussion

La courbe de régression présentée ci-dessus montre que les valeurs des réponses estimées sont très proches de celles observées et sont alignés sur la diagonale. Donc, les modèles proposés s'approchent fortement du phénomène de déchlorophyllisation de l'huile d'olive avec un coefficient R^2 qui s'approche de l'unité.

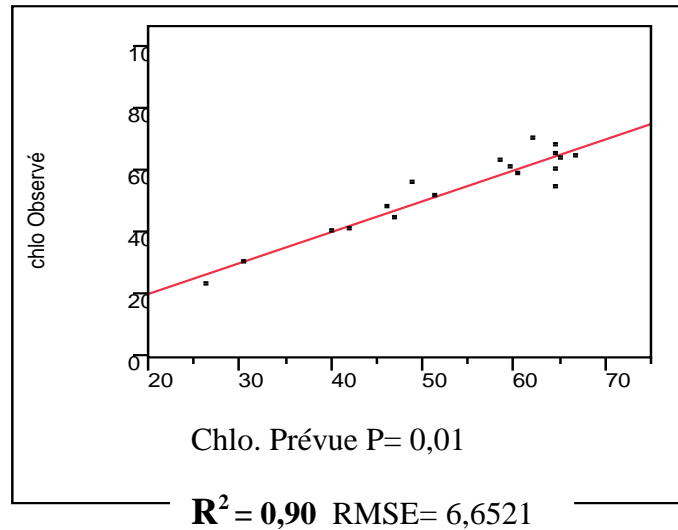


Fig.III-8: Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues de la chlorophylle par un plan composite.

On représente dans le tableau III-8, les coefficients de détermination R^2 et R^2 ajusté du modèle :

Tableau III-8: Résumé de l'ajustement la chlorophylle par un plan composite

R^2	0,899
R^2 ajusté	0,74
Racine de l'erreur quadratique moyenne	6,65
Moyenne de la réponse	53,50
Observations (ou sommes pondérées)	18

L'examen du coefficient de détermination R^2 et le coefficient de détermination ajusté nous indique la bonne qualité d'ajustement de ces résultats.





2)- Rapport de Fisher

Le tableau III-9, présente les données pour aboutir à la valeur observée de Fisher :

Tableau III-9: Analyse de la variance de la chlorophylle par un plan composite.

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	Valeur critique
Modèle	10	2698,48	269,84	6,09	3,64
Résidus	7	309,75	44,25	Prob. > F	
Total	17	3008,24	-	0,01*	

L'analyse de la variance est un moyen de validation de modèle mathématique par l'utilisation du critère de Fisher qui consiste principalement à comparer deux dispersions ; résiduelle et expérimentale.

La valeur F (critique) lue sur la table de Fisher-Snedecor présentée en Annexe 2, avec $(p-1)=10$ et $(n-p)=7$ degrés de liberté et un seuil de confiance égale à 95%, est de **3,64**

D'après les résultats, $F_{\text{obs(chlorophylle)}} = \mathbf{6,0982}$. On remarque bien que $F_{\text{obs}} > F$ (critique); l'hypothèse H est vérifiée et donc la régression est significative. [41]

Tableau III-10: Défaut d'ajustement de la chlorophylle par un plan composite.

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Défaut d'ajustement	4	199,92	49,98	1,36
Erreur pure	3	109,82	36,60	Prob. > F
Erreur totale	7	309,75		0,41
				R² max.
				0,96





3)-Coefficient de Student

Les coefficients du modèle mathématique sont exprimés par la somme algébrique des réponses expérimentales Y_i affectées des signes de la colonne de la matrice correspondant aux facteurs X_i divisé par le nombre des essais réalisés (voir chapitre généralités). Les valeurs des coefficients de modèle mathématique sont données sur le tableau III-15 et qui montre que l'Alumine influe positivement sur le procédé seul ou couplé à l'Alcool.

Pour effectuer l'évaluation statistique de la significativité des coefficients a_i , le test de Student (le Rapport t) a été utilisé. Pour que le coefficient a_i soit significatif le rapport $t_i > t_c$ doit être respecté, sinon il sera rejeté.

Telle que;

Rapport t_i : le coefficient de Student calculé est estimé à **24,71**

t_c : le coefficient de Student critique (tabulé): il est déterminée par une lecture sur la table de Student à $(n-p)$ degrés de liberté et avec un seuil de confiance égale à 95% (donné en annexe). Le rapport Student est donné par la formule suivante :

$$\text{Rapport } t = \frac{|a_i|}{s_i}$$

Tableau III-11: Estimation des coefficients de la chlorophylle par un plan composite.

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Constante	64,65	2,61	24,71	<,0001*
Alc(50,200)	3,68	2,10	1,75	0,12
Alu(20,150)	5,78	2,10	2,75	0,02*
T(60,80)	-2,32	2,10	-1,11	0,30
Alc*Alu	8,32	2,35	3,54	0,0095*
Alc*T	-0,17	2,35	-0,07	0,94
Alu*T	-0,13	2,35	-0,06	0,95
Alc*Alc	-9,75	4,04	-2,41	0,04*
Alu*Alu	-10,10	4,04	-2,50	0,04*
T*T	-0,22	4,04	-0,06	0,95
Alc*Alu*T	5,47	2,35	2,33	0,05





Résultats et discussion

Le coefficient de Student présenté en Annexe, avec un degré de liberté: ddl = résidus (n-p)=7 et un seuil de confiance de 95 % est de **1,895**

Après comparaison (coefficient tabulé et calculé) la condition $t_i > t_c$ est vérifiée. Par conséquent le modèle est vérifié. Les coefficients Alc, T°, Alc.T, Alu.T, Alc. Alu.T seront rejetés du modèle mathématique car ils ne vérifient pas la condition de la probabilité (Prob.>|t|) qui doit être inférieure à 0,05 (seuil de confiance de 95%).

L'histogramme des effets des estimations (Fig.III-9) montre l'effet de chaque facteur sur le procédé.[40]

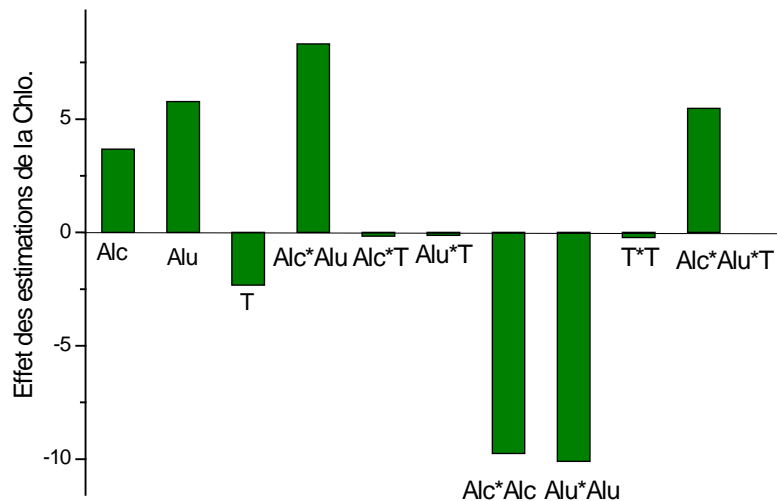


Fig.III-9: Histogramme des effets des estimations de la chlorophylle
Par un plan composite

L'équation mathématique finale de la réponse d'abattement de la chlorophylle par le plan composite en fonction des trois facteurs étudiés est la suivante:

$$Y_{\text{Chlo.}} = 64,65 + 5,78 \text{ Alu} + 8,32 \text{ Alc.Alu} - 9,75 \text{ Alc}^2 - 10,10 \text{ Alu}^2$$

D'après cette équation, on constate que l'abattement de la chlorophylle est un polynôme de deuxième ordre, présenté par une courbe hyperbolique.





Le domaine de validité de ce modèle est le suivant :

$$\begin{aligned} 50 < \text{Alcool (mL)} < 200 \\ 20 < \text{Alumine (g)} < 150 \\ 60^\circ < \text{Température (T}^\circ\text{C)} < 80^\circ\text{C} \end{aligned}$$

La température joue un rôle majeur dans le processus d'Ultrafiltration car l'augmentation de celle-ci engendre une diminution de la viscosité des huiles.

Dans notre cas, nous avons choisi un intervalle moins étendu donc on néglige l'effet de la température.

4)- Estimation des coefficients triés

Le tableau III-12, représente des coefficients triés de la chlorophylle par le plan composite

Tableau III-12: Représentation des coefficients triés de la chlorophylle par un plan composite.

Terme	Estimation	Erreur standard	Prob.> t
Alc*alu	8,32	2,35	0,01*
Alu(20,150)	5,78	2,10	0,02*
Alu*Alu	-10,09	4,04	0,04*
Alc*Alc	-9,75	4,04	0,04*
Alc*Alu*T	5,47	2,35	0,05
Alc(50,200)	3,68	2,10	0,12
T(60,80)	-2,32	2,10	0,30
Alc*T	-0,17	2,35	0,94
Alu*T	-0,13	2,35	0,95
T*T	-0,22	4,04	0,95

L'illustration de l'effet de chaque facteur sur le procédé d'ultrafiltration est montré sur un diagramme qui renseigne sur l'agonisme ou antagonisme des facteurs sur le procédé avec des probabilités qui ne doivent pas dépasser 5% et ce pour être accepté.

Les résultats obtenus dans le tableau III-12, sont présentés graphiquement par le diagramme de Pareto [60-62] indiquant que les deux facteurs sont significatifs (Fig III-10), cela signifie que le volume d'Alcool et la quantité d'Alumine influent sur la réponse.[64-66]



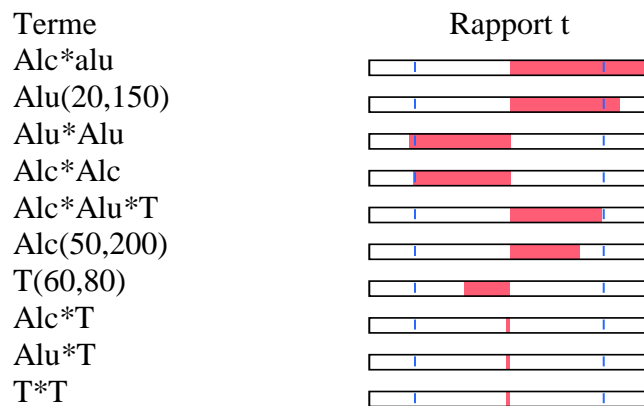


Fig.III-10: Diagramme de Pareto de la chlorophylle par un plan composite.

Afin de comparer les impacts des facteurs sur la réponse, il suffit de comparer entre elle les pentes de chacun des segments de droite dont les extrémités correspondant aux effets moyens calculés au niveau (-1) et (+1). Plus la pente de la droite caractérisant l'effet est grand, plus le poids du facteur est important.

L'effet de l'Alumine dans le domaine moyen est de 5,78 et correspond à la valeur la plus élevée de l'Alumine. Son association avec l'Alcool possède un effet de 8,32; alors que le dédoublement de chacun d'eux diminue l'effet de (-9,75) pour l'Alcool et (-10,10) pour le carré d'Alumine.

5)-Profileur de prévision

La recherche de l'optimum consiste à déterminer analytiquement ses coordonnées sur le domaine expérimental étudié. [44]

Le profileur de prévision consiste à chercher les conditions optimales pour une bonne réponse adéquate grâce au logiciel JMP utilisé. Après maximisation, le graphe de la désirabilité, illustré sur la Figure III-11, montre une bonne optimisation qui s'approche de 1 ($\approx 0,0995$). Les valeurs optimales des trois facteurs sont : (Alcool=104,6 mL ; Alumine =92,3 g ; T=69,93°C); avec une réponse de 63,21 % d'abattement de la chlorophylle.



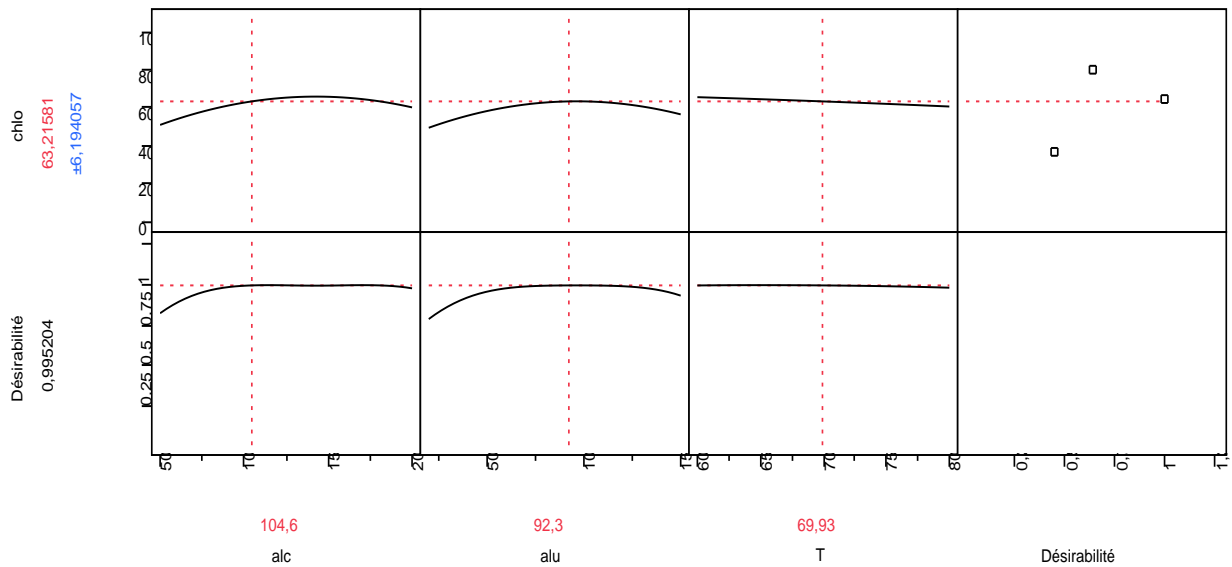


Fig.III-11: Profileur de prévision de la chlorophylle par un plan composite.

6)-Profil d'interaction:

Le profil d'interaction montre l'interaction entre les deux facteurs l'Alcool et l'Alumine (les courbes se croisent), alors que l'interaction avec la température est absente (les courbes sont parallèles), donc l'effet de la température est négligeable (Fig.III-12).

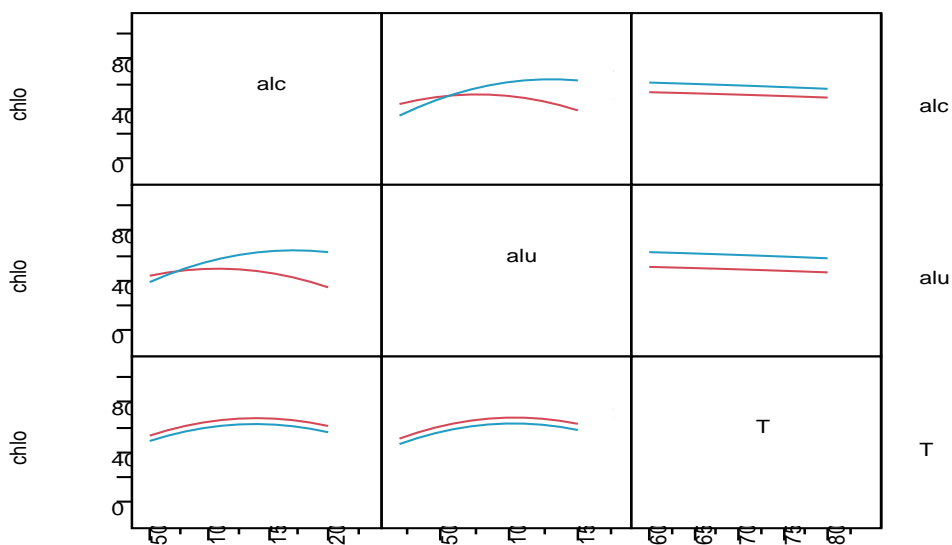


Fig.III-12: Profil des interactions de la chlorophylle par un plan composite.





7)-Graphique en cubes

Cette représentation donne le pourcentage d'abattement dans chaque sommet de notre système cubique qui présente les réponses aux points minimum et maximum de chaque paramètre étudié (Fig.III-13).

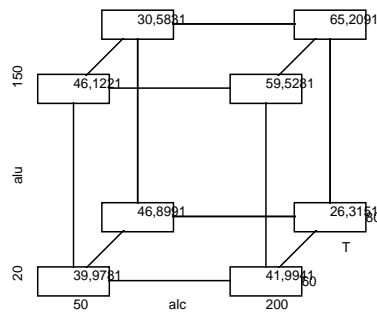


Fig.III-13: Représentation graphique en cube de la chlorophylle par un plan composite.

8)-Profileur d'isoréponses

Le profileur d'isoréponses présente les courbes isoréponses qui constituent une projection de la surface de réponse sur un plan horizontal.

L'analyse de la courbe isoréponse montre une augmentation de la réponse avec l'augmentation de volume d'alcool et de la quantité d'alumine ajoutée jusqu'à la zone moyenne de la courbe. Au delà de cette zone une diminution nette de la réponse est observée (Fig.III-14).[39-40]

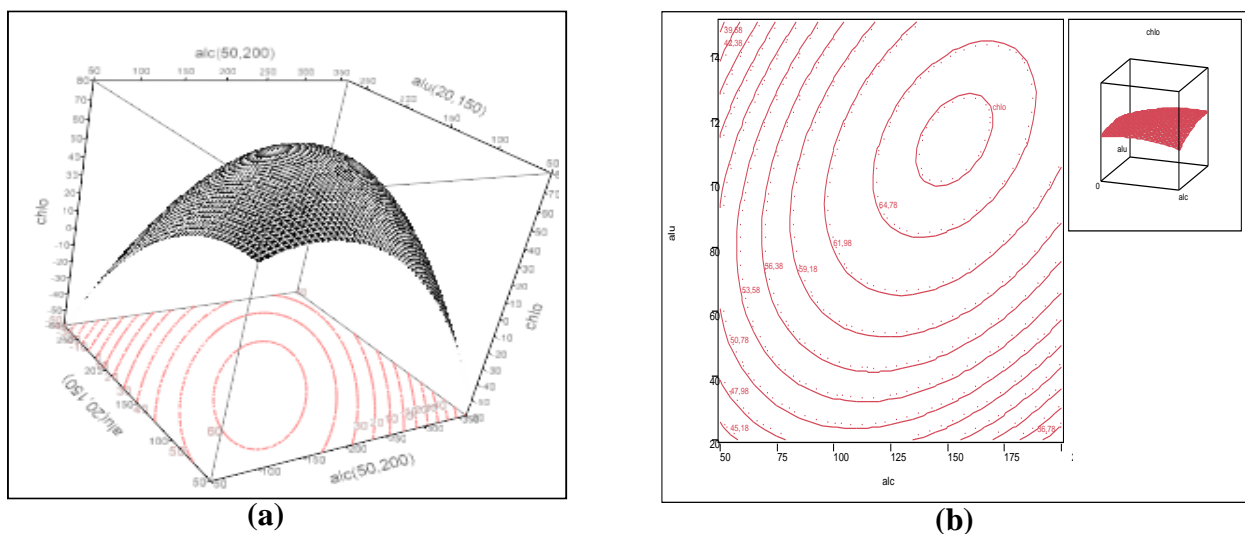


Fig.III-14: Surfaces de réponse (a) et courbes d'isoréponses (b) de la quantité d'Alu. en fonction du volume d'Alcool de la chlorophylle par un plan composite.





Les courbes présentées par des branches hyperboliques par rapport à l'Alcool et l'Alumine montrent clairement que la réponse optimale se trouve dans l'intervalle allant de 0 à 0,2 pour l'Alcool et 0 à 0,4 pour l'Alumine.

2-B)-Optimisation

Le modèle proposé est du second degré; l'optimum de la réponse est obtenu par l'annulation des dérivés partiels de la réponse par rapport à Alcool, Alumine. [19]

Pour confirmer ces résultats, les dérivés partiels de l'équation de la réponse ont été effectués comme suit :

$$Y_{\text{Chlo.}} = 64,65 + 5,78 \text{ Alu} + 8,32 \text{ Alc. Alu} - 9,75 \text{ Alc}^2 - 10,10 \text{ Alu}^2$$

$$\frac{\delta Y}{\delta \text{Alc}} = 8,32 \text{ Alu} - 19,5 \text{ Alc} = 0$$

$$\frac{\delta Y}{\delta \text{Alu}} = 5,78 + 8,32 \text{ Alc} - 20,20 \text{ Alu} = 0$$

La résolution de ce système d'équations donne un point optimal de coordonnées :

$$\text{Alc} = 0,148$$

$$\text{Alu} = 0,346$$

La valeur de la réponse qui correspond au point optimal est égal donc à **66 %**;

Par ces résultats; on voit nettement que le maximum de réponse est situé dans la zone moyenne de l'étendu ou les deux facteurs ont les valeurs moyennes. Ceci est visualisé sur le profil d'iso réponse Fig.III-14 (b).

Sur cette réponse (qui est la chlorophylle), on néglige l'effet de la température car il n'est pas important dans cette étude.





III-C-2)-Abattement des caroténoïdes

2-a)-Etude cinétique

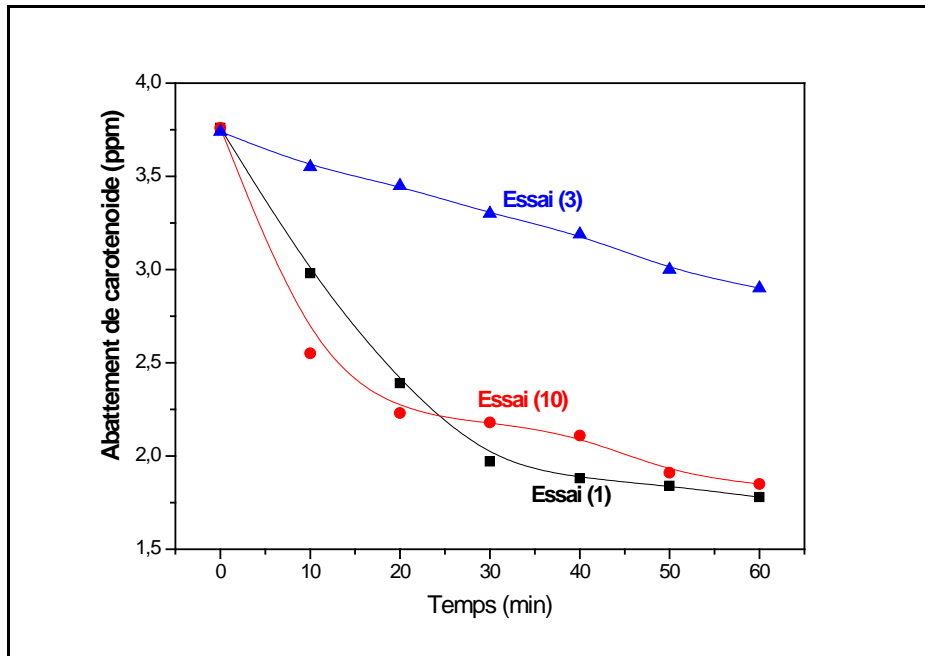


Fig III-15: Cinétique d'abattement des caroténoïdes.

Essai 1: Alc=50mL/ Alu=20g/ T=60°C

Essai 10: Alc=200mL /Alu=150g/ T=80°C

Essai 3: Alc=50mL/ Alu=150g/ T=60°C

L'évolution de concentration en caroténoïdes noté 'Carot.' durant un temps t, montre qu'il ya un abattement très significatif au bout d'une heure pour les deux essais (Essai1 et Essai10). Pour l'essai 3, un abattement faible est observé (jusqu'à 48%). Ceci peut être expliqué lors d'études statistiques car les valeurs extrêmes de ces paramètres entraînent un bon abattement. Donc les valeurs a l'intérieur de notre intervalle des facteurs choisies ne sont pas intéressantes.

L'influence de chaque facteur sera détaillée après l'étude par plan d'expérience. Le plan factoriel complet sera l'objet de notre étude dans un premier temps.





2-b)-Etude Statistique

- Plan factoriel complet

A)- Tests Statistiques

1)-Coefficient de détermination

Les essais effectués pour les caroténoïdes sont donnés sur la matrice ci-dessous (Tableau III-13):

Tableau III-13: Représentation des résultats observés et prévus de la matrice d'expérience (plan factoriel complet) dans le cas des caroténoïdes.

Config	Alc (mL)	Alu (g)	T (°C)	Valeurs Observés	Valeurs prévus	Résidu (%) carotenoides	Résidu de Student(%)
000	125	85	70	50,64	52,39	-1,75	-0,23
000	125	85	70	63,47	52,39	11,07	1,48
+++	200	20	80	53,61	58,85	-5,24	-1,65
--+	50	20	80	49,08	47,72	1,35	0,42
+-	200	20	60	65,54	64,18	1,35	0,42
++-	200	150	60	38,18	43,42	-5,24	-1,65
---	50	20	60	72,00	77,24	-5,24	-1,65
-++	50	150	80	24,8	30,04	-5,24	-1,65
+-	50	150	60	21,85	20,49	1,35	0,42
+++	200	150	80	78,53	77,17	1,35	0,42
000	125	85	70	51,00	52,39	-1,39	-0,18
000	125	85	70	60,00	52,39	7,60	1,02





La figure suivante montre les valeurs estimées en fonction des valeurs d'abattement des caroténoïdes mesurées par un plan factoriel complet.

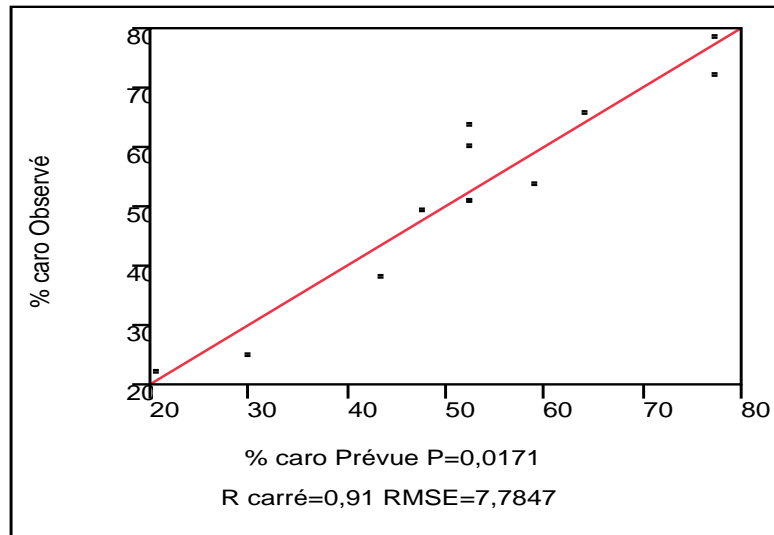


Fig.III-16: Graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs d'abattement mesurées des caroténoïdes par un plan factoriel complet.

Les résultats de régression présentés ci-dessus montrent que les valeurs des réponses estimées et observées sont proches (confirmés par le coefficient $R^2=0,91$). En conséquence, le modèle appliqué est proche du phénomène de décaroténisation de l'huile d'olive.

Tableau III-14: Résumé d'ajustement des caroténoïdes par un plan factoriel complet.

R^2	0,91
R^2 ajusté	0,80
Racine de l'erreur quadratique moyenne	7,78
Moyenne de la réponse	52,39
Observations (ou sommes pondérées)	12

2)- Rapport de Fisher

La valeur F (critique) lu sur la table de Fisher-snedecor présentée en annexe N°2, avec $(p-1)=6$ et $(n-p)=5$ degré de liberté et un seuil de confiance égal à 0,95 %, est de **4,95**.





Résultats et discussion

D'après les résultats Rapport F = **8,33**; on remarque que Rapport F > Valeur F (critique), l'hypothèse H_1 est vérifiée et donc la régression est significative (Tableau III-15).

Tableau III-15: Analyse de la variance des caroténoïdes par un plan factoriel complet.

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	Valeur F (critique)
Modèle	6	3031,71	505,28	8,33	4,95
Résidus	5	303,01	60,60	Prob. > F	
Total	11	3334,71		0,02*	

3)- Coefficient de Student :

D'après les constantes de chaque paramètre on constate que la quantité d'Alumine. Seul est inversement proportionnel à l'abatement des Caroténoïdes. (Valeur négatif) alors que le volume d'Alcool. Seul est proportionnel au phénomène, tandis que l'interaction entre ces deux paramètres a un effet positif sur le procédé; la variation de la température seul peu d'influencé sur le système (Tableau III-16).

Tableau III-16: Estimations des coefficients des caroténoïdes par un plan factoriel complet.

Terme	Estimations	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Constante	52,39	2,24	23,31	<,0001*
Alc(50,200)	8,51	2,75	3,09	0,02*
Alu(20,150)	-9,60	2,75	-3,49	0,02*
T(60,80)	1,05	2,75	0,38	0,71
Alc*Alu	8,99	2,75	3,27	0,02*
Alc*T	6,04	2,75	2,20	0,08
Alu*T	9,76	2,75	3,55	0,02*

Le coefficient de Student tabulé présenté en annexe N°1, et en tenant compte de la valeur du modèle $(p-1)=6$ degré de liberté et un seuil de confiance de 95%, est de **1,94**

Après comparaison avec le coefficient de Student calculé qui est égale à 23, 31; on remarque que le $t_i > t_c$.





LA FigIII-17 présente l'histogramme des effets d'estimation de chaque facteur des caroténoïdes réalisé par un plan factoriel complet sur un procédé de décarotenisation.

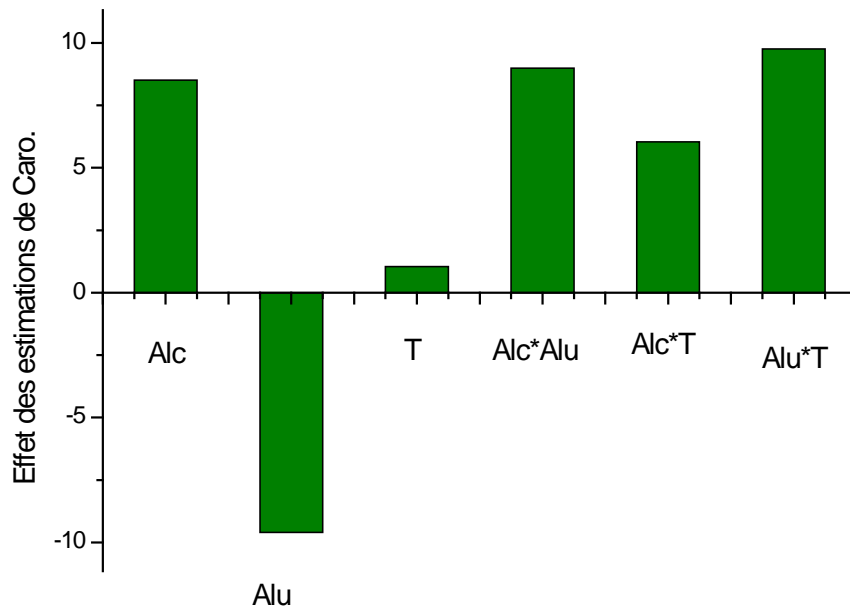


Fig.III-17: Histogramme des effets d'estimation des caroténoïdes par un plan factoriel complet.

L'équation du modèle est donnée ci-dessous :

$$Y_{\text{carot.}} = 52,39 + 8,51\text{Alc} - 9,60 \text{Alu} + 8,99 \text{Alc.Alu} + 9,76 \text{Alu.T}$$

Ce modèle est d'ordre 1 avec des interactions entre l'Alcool et l'Alumine, l'Alumine et la température





4)- Estimation des Coefficients triés

Tableau III-17, regroupe toutes les estimations des coefficients triés des caroténoïdes réalisé sur un plan factoriel complet

Tableau III-17: Estimation des coefficients triés par un plan factoriel complet

Terme	Estimation	Erreur standard	Prob.> t
Alu*T	9,76	2,75	0,0164*
Alu(20,150)	-9,60	2,75	0,0174*
Alc*Alu	8,99	2,75	0,0222*
Alc(50,200)	8,51	2,75	0,0270*
Alc*T	6,04	2,75	0,0793
T(60,80)	1,05	2,75	0,7169

Les résultats obtenus dans le tableau III-21; sont schématisés par un diagramme de Pareto (Fig.III-18).

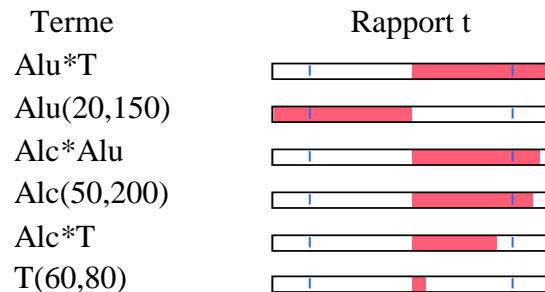


Fig.III-18: Diagramme de Pareto des caroténoïdes par un plan factoriel complet.

Les résultats obtenus indiquent que les trois facteurs sont significatifs, cela signifie que l'Alcool, l'Alumine et la Température influent relativement sur l'élimination des Caroténoïdes.

Afin de comparer l'impact de chaque facteur sur la réponse, il suffit de comparer entre elle les pentes de chacun des segments de droite dont les extrémités correspondent aux effets moyens calculés au niveau (-1) et (+1). Plus la pente de la droite caractérisant l'effet est grand, plus le poids du facteur est très important.

Le tracé des effets moyens fait ressortir immédiatement les facteurs importants: les facteurs alcool et alumine ont un grand effet sur la réponse (négatif quand l'Alcool augmente). La température ayant un effet (positif ou négatif) par l'interaction avec l'alumine.





5)-Profileur de prévision

D'après le profileur de prévision donné par notre modèle utilisant le logiciel JMP et maximisant la courbe de désirabilité, nous observons qu'avec une réponse de 55,52 % d'abattement des Caroténoïdes. Les valeurs optimales des trois facteurs sont les suivantes :

Alc=133,1mL

Alu=64,91g

T=73,46 °C

La recherche de l'optimum se fait par la méthode de la plus grande pente [59].

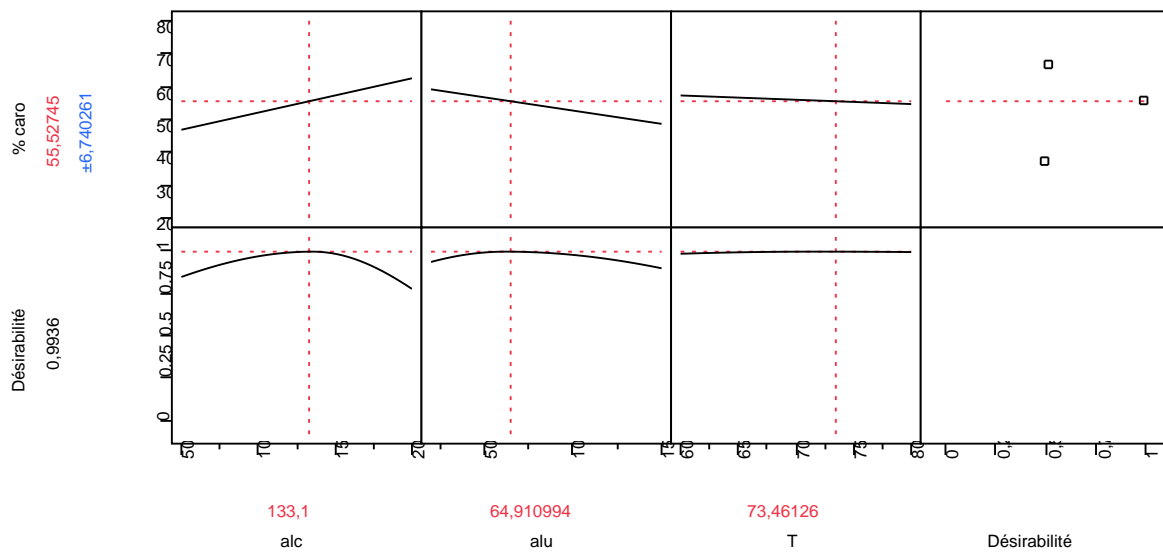


Fig.III-19: Profileur de prévision des caroténoïdes par un plan factoriel complet.





6)-Profils d'interactions

D'après les profils d'interactions des trois facteurs, une relation entre ces facteurs a été observée; sauf l'interaction entre Alc-T (aucun croisement n'est observé) Fig.III-20. Par conséquent, l'équation de notre modèle mathématique proposé est vérifiée.

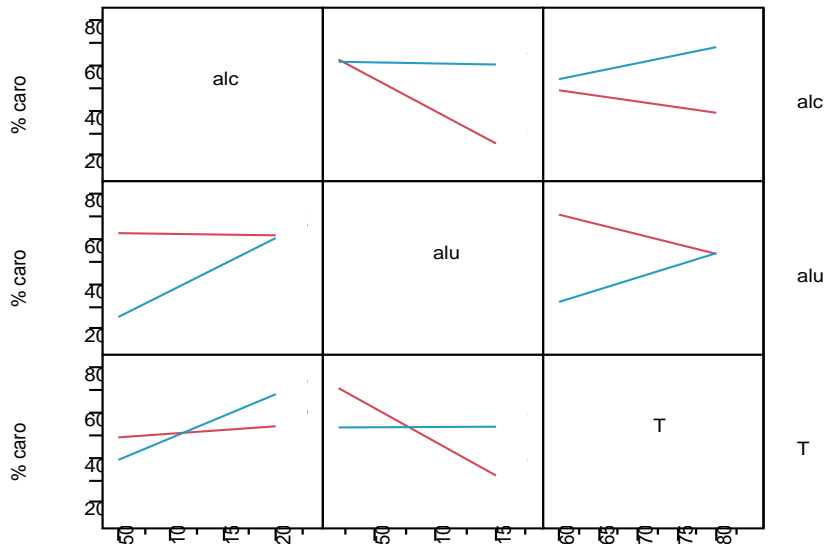


Fig.III-20: Profils d'interaction des caroténoïdes par un plan factoriel complet.

7)-Graphique en cubes

Le degré de réponse à l'extrémité de chaque facteur est donné aux sommets de ce cube.

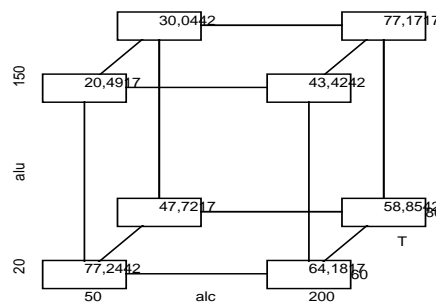


Fig.III-21: Représentation graphique en cubes des caroténoïdes par un plan factoriel complet.





Résultats et discussion

8)-Profileur d'isoréponses

le profileur d'isoréponses représente la projection sur un plan d'interaction entre l'alcool et l'alumine, et qui montre que la réponse croit avec la diminution de la masse d'Alumine et le volum d'Alcool ajouté, 20 g et 50ml respectivement avec 77 % d'abattement des caroténoïdes (Fig.III-20 (a) et (b)).

L'interaction entre l'alumine et la température montre que la réponse (abattement des caroténoïdes) augmente avec la diminution de ces deux facteurs jusqu'au maximum de réponse qui atteint 77 % avec 20g et 60°C respectivement (Fig.III-22 (c) et (d)).

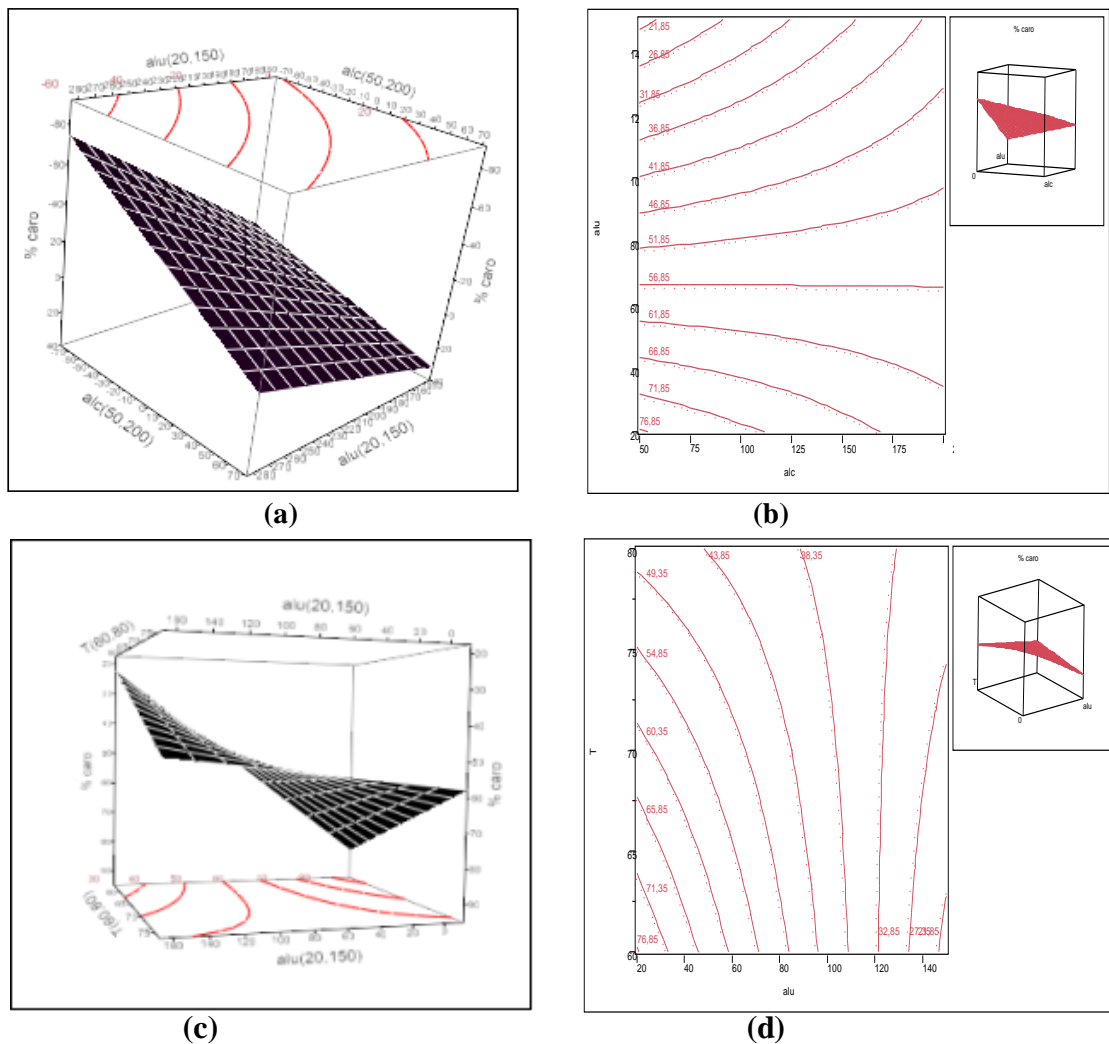


Fig.III-22: Variation de la réponse de Carot. avec la variation de l'alcool et l'alumine sous forme d'un plan en trois dimensions (a) et courbe d'isoreponse (b). la variation de la réponse de Carot. avec la variation de la température et l'alumine sous forme d'un plan en trois dimensions (c) et courbe d'isoreponse (d).





Nous en déduisons que le maximum de réponse d'abattement des caroténoïdes est situé en présence de 50mL d'Alcool et 20g d'Alumine à température 60°C.

B)-Optimisation

La recherche des pentes se fait par la réalisation des dérivés partiels de modèle.

On a :

$$Y_{\text{carot.}} = 52,39 + 8,51\text{Alc} - 9,60 \text{Alu} + 8,99 \text{Alc.Alu} + 9,76 \text{Alu.T}$$

$$\frac{\delta Y}{\delta \text{Alc}} = 8,51 + 8,99 \text{Alu}$$

$$\frac{\delta Y}{\delta \text{Alu}} = -9,60 + 8,99 \text{Alc} + 9,76 \text{T}$$

$$\frac{\delta Y}{\delta \text{T}} = 9,76 \text{Alu}$$

- Au niveau bas de chaque facteur (Alc=-1, Alu=-1, T=-1). [19]

$$\frac{\delta Y}{\delta \text{Alc}} = -0,48$$

$$\frac{\delta Y}{\delta \text{Alu}} = -28,35 \quad \Longrightarrow \quad \text{il faut diminuer les valeurs des trois paramètres pour maximiser la réponse}$$

$$\frac{\delta Y}{\delta \text{T}} = -9,76$$

Le facteur Alu et T se trouvent au niveau bas, donc on garde les signes (-1) dans les colonnes d'Alu et T et on augmente la valeur d'Alc avec un pas de progression égale à 0,25





Résultats et discussion

Le tableau III-18, donne les valeurs de la réponse en respectant les niveaux d'Alu et T et le pas de progression d'Alc.

Tableau III-18 : Optimisation de la réponse après fixation de Alu et T [Δ Alc = 0,25]

Alu	T	Alc	Réponse d'abattement des caroténoïdes
-1	-1	-1	72,2
-1	-1	-0,75	72,11
-1	-1	-0,5	71,99
-1	-1	-0,25	71,87
-1	-1	0	71,75
-1	-1	0,25	71,63
-1	-1	0,5	71,51
-1	-1	0,75	71,39
-1	-1	+1	71,27

Il apparaît que l'optimum de la réponse se trouve au niveau bas des trois facteurs à un abattement de **72%**.

Le tableau III-19, donne les valeurs de la réponse en respectant les niveaux d'Alc et T ainsi que le pas de progression d'Alu est de 0,25.

Étant donné que Alc. et T présentés par les valeurs les plus élevées (+1), on fait varier Alu. Le tableau III-19 donne les valeurs de la réponse en respectant les niveaux d'Alc et T ainsi que le pas de progression d'Alu (0,25).

Tableau III-19: Optimisation de la réponse après fixation de Alc et T [Δ Alu = 0,25].

Alc	T	Alu	Réponse d'abattement des caroténoïdes
+1	+1	+1	70
+1	+1	0,75	68
+1	+1	0,5	65,5
+1	+1	0,25	63
+1	+1	0	60
+1	+1	-0,25	59
+1	+1	-0,5	56
+1	+1	-0,75	54
+1	+1	-1	52





- Au niveau haut de chaque facteurs (Alc= +1, Alu= +1, T= +1)

$$\frac{\delta Y}{\delta \text{Alc}} = 17,5$$

$$\frac{\delta Y}{\delta \text{Alu}} = 9,15 \quad \Longrightarrow \quad \text{il faut augmenter les valeurs des trois paramètres pour Maximiser la réponse}$$

$$\frac{\delta Y}{\delta T} = 9,76$$

L'optimum de la réponse se trouve au niveau haut des trois paramètres à un abattement maximal de **70 %**.

- En conclusion, les conditions recherchées pour maximiser l'abattement des caroténoïdes sont :

Soit : le volume d'Alcool : 50mL
La quantité d'Alumine : 20g

Ou bien: le volume d'Alcool : 200mL
La quantité d'Alumine : 150g

La température qui est considéré comme une faible interaction est importante entre 60 et 80°C. Le choix a été porté à 60°C par mesure économique.





Conclusion générale



Conclusion

L'objectif de cette étude est la clarification de l'huile d'olive par la technique d'ultrafiltration à membrane minérale utilisée comme moyen d'affinage industriel.

La première partie était consacrée à l'application de l'ultrafiltration sur l'huile d'olive vierge d'origine pigmentée et la détermination de l'influence des facteurs choisis sur le procédé.

Un plan d'expériences a été utilisé comme outil d'optimisation qui consiste dans un premier temps à réaliser une recherche des paramètres influents par l'utilisation de plan factoriel (cas de caroténoïdes), et de surface de réponse de type composite centré (appliqué pour l'abattement de la chlorophylle). Ceci présente l'avantage d'être basé sur une structure de plan factoriel complet.

La première application de la méthodologie concerne la cinétique d'abattement de la chlorophylle. Son objectif est de déterminer l'influence de volume d'Alcool, la quantité d'Alumine et la température sur cette réponse.

Cette étude nous a permis de constater que les valeurs moyennes de l'étendu choisi donne un meilleur abattement, alors que la température n'a aucune influence sur le système.

Le modèle d'optimisation, exprimé uniquement en fonction de volume d'Alcool et la quantité d'Alumine, est un modèle d'ordre 2 avec interaction de la forme suivante:

$$Y_{\text{chloro.}} = 64,65 + 5,78 \text{ Alu} + 8,32 \text{ Alc.Alu} - 9,75 \text{ Alc}^2 - 10,10 \text{ Alu}^2$$

Les conditions optimales d'abattement de la chlorophylle sont :

- Alcool : 125 mL
- Alumine : 85 g

Et qui nous donne un abattement de 66 %.

La seconde étude a été réalisée dans le but de déterminer l'effet des trois facteurs sur l'abattement des caroténoïdes sur le domaine expérimental choisi. Les résultats ont montré aussi l'absence de l'effet de la température sur la réponse.





Conclusion générale

Le modèle obtenue est exprimé en fonction des trois facteurs par une forme linéaire d'ordre 1 avec interactions:

$$Y_{\text{carot.}} = 52,39 + 8,51\text{Alc} - 9,60 \text{Alu} + 8,99 \text{Alc.Alu} + 9,76 \text{Alu.T}$$

Deux propositions des conditions optimales correspondant à l'abattement maximal sont:

Soit - volume d'Alcool : 50 mL
- quantité d'alumine : 20 g

Pour nous donné un abattement de 72 %.

Ou

- volume d'Alcool : 200 mL
- quantité d'Alumine : 150 g

Pour nous donné un abattement de 70 %.

Dans le cadre économique, la première proposition parait la plus intéressante.

On note que l'Alumine à un rôle beaucoup plus mécanique sur le décolmatage de la membrane par un système de drainage de la couche de polarisation.

Malgré que la température semble négligeable dans cette étude, néanmoins l'élévation de cette dernière permet d'éliminer toutes traces d'alcool existant dans le perméat par évaporation.

En perspective; on pourrait envisager après une étude de faisabilité à grande échelle, parfaire le travail; en fixant quelques objectifs futurs :

- Choisir un autre adsorbant plus efficace tel que le charbon actif voir charbon actif à propriété magnétique réalisé au niveau du laboratoire BIOGEP à l'ENP.
- Augmenter le taux d'alcool éthylique pour éliminer une grande fraction caroténoïdique.
- En fin, on pourrait utiliser une cascade de modules d'ultrafiltration afin d'augmenter le degré de clarification.





Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] - N.Hadj-Taib et al, Optimization of olive extraction and minor compounds content of Tunisian olive oil using enzymatic formulations during malaxation, *Biochemical Engineering journal* 62 (2012), p79-80.
- [2]- S.F.E.Boerlage, M.Kennedy, M.P.aniye, J.C.Schippers, applications of the MFI-UF to Measure and predict particulate fouling RO system, *journal of Membrane Science* (2003).
- [3]- Omar SH (2008) Olive: native of Mediterranean region and health benefits.phcog Rev 2, p135-142
- [4]- Beniston N., fleur d'Algérie, entreprise nationale du livre ,3eme Ed 18823 /98.p :48-300 (2000)]
- [5]-O.Ahmidou, H.Chimi, Guide du producteur de l'huile d'olive, organisation des nations Unies pour le développement industruel, Vienne, 2007, P 8-9.
- [6]- K.Ben hassine ,S.Bouchoucha ,N.Kamoun ,impact de la variété et du système d'extraction de l'huile d'olive sur les préférences consommateurs ,institut de l'olivier de sfax .
- [7]- M-N.Gariado, M-Pazromero, M.Casanovas, M.José Motilva, pigment profile and colour Of monovarietal virgin olive oils from Arbequina cultivar obtained during two Consecutive crop seasons, *Food chemistry* 110 (2008), P 873-880.
- [8]- Sébastien Veillet, Enrichissement nutritionnel de l'huile d'olive : entre tradition et Innovation, Thèse de Doctorat en science de l'université d'Avignon et des pays de Vaucluse, (2010),P21-26.
- [9]- Ramirez-Tortosa MC,Aguiles CM,Quiles JL,Gilia , influence of dietary lipids on lipoprotein composition and LDL Cu(2+)induced oxidation in rabbits with experimental atherosclerosis .*Biofactors* 1998;8:79-85.
- [10]- Aguilera CM,Mesa MD,Ramirez –Tortosa MC,Nestares M.T,Rose, Gila , sunflower oil Does not protect against LDL oxidation as virgin olive oil does in patients with peripheral vascular disease , *Clin Nur* ,2004;23:P673-81.
- [11]- Lee DS,NOH BS ,BAE SY . KIM K,characterization of fatty acids composition in vegetable oil by gaz chromatography and chemometrics,*Anal Chim Acta* 1998 ; 358 :163-75.
- [12]- Przybylski R,MAGT.canola Rapeseed oil .in : Gunstone FD ,ed.vegetable oils in food technology,composition,properties and uses .Oxford: Blackwell publishing LTd ,2002:98-127.
- [13]-WANGT.Soybean oil .in:gunstone FD,ed.vegetable oils in food technology, composition,properties and uses .oxford :Blackwell publishing LTd,2002:18-58.



Références bibliographiques

- [14]- Innocenzo Muzzalupo. Francesca. Enzo Perri. Andriana Ada chiappetta, transcript levels of chl p gene, antioxidants and chlorophylls contents in olive (olea europea L.) pericarps: a comparative study on eleven olive cultivars harvested in two ripening Journal title plant foods for human nutrition ISSN 0921-9668, p 1-3(2011).
- [15]- J.Nève, Modulation de l'apport alimentaire en anti-oxydant optimization of dietary intake of anti-oxydants, Nutrition clinique et métabolisme 16(2002), P292-300.
- [16]- Bouslama ,Mohamed ,etude comparative de deux huiles d'olive vierges de mode d'extraction différent et leur capacité de conversion ,1976.
- [17]- Belarbi.R, Mehleb.A, etude comparative des différentes méthodes d'extraction de l'huile d'olive ,1998.
- [18]- M.Ben M'Barek et al ,Application des bentonites du paleogène du nord-est de Tunisie Comme adsorbant , proceedings of international symposium and workshop on Environmental pollution control and waste management,(2002),P162-167.
- [19]- D.Hank, Bioprocedure d'élimination du phénol dans l'eau par pseudomonas aerogenosa en système continu : Modélisation et optimisation, These de doctorat en sciences 2011.
- [20]-Yolaine Bessiere,filtration frontale sur membrane a mise en évidence du volume filtre critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage ,Thèse de doctorat de l'université Paul sabatier ,12(2005).
- [21]- Daufin G., Rene F., Aimar P.les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire, lavoisier, tech et doc ,24(1998).
- [22]-Aimar.P, Maurel A.,2010.filtration membranaire (OI,NF,UF,MET)aspect théoriques :perméabilité et sélectivité .Technique de l'ingénieur j2790
- [23]- Zeman L.L.,Zydney A.L.,microfiltrationand ultrafiltration ,principles and applications,marcel dekker inc.(1996).
- [24]- R.Rautenbach et al, waste water treatment by membrane processes –new development in ultrafiltration , nanofiltration and reverse osmosis , Desalination 108,(1996),P247-253.
- [25]- Christel causserand ,Filtration membranaire (OI,NF,UF),caracterisatipon des Membranes , Technique de l'ingénieur ,W4100,P1-16.
- [26]- C.Chorcasset ,procédes membranaire a application pharmaceutique et biotechnologique, ITBM-RBM27(2006),P1-7.
- [27]- C.Cabassud,S.Laborie,L.Durand-Bourlier,J.M.Laine,air sparging in ultrafiltration hollow fibers :Relationship between flux enhancement,cake characteristics and hydrodynamic parameters .Journal of Membrane science(2001).



Références bibliographiques

- [28]- L.Bégoïn,,Analyse de modules spirales industriels d'UF de fluides laitiers.physicochimie du nettoyage en polyethersulfone d'UF de lait écrémé, Thèse de doctorat, université Rennes 1,P209,(2004).
- [29]-J-M.Berland, C.Juery,les procédés membranaire pour le traitement de l'eau,Fonds National pour le développement des adductions d'eau, office international de l'eau,(2002),P7-32.
- [30]- P.Mouchet,traitement des eaux avant utilisation ,G1171,G1172.technique de l'ingenieur environnement et technologie de l'eau (2000),P1-15.
- [31]- K.Fethi ,la station de dessalement de gabes.comment le colmatage biologique a été maitrisé ,(1998),P263-272.
- [32]- Scriban R., 1999, Biotechnologie, édition TEC et doc .5^{eme} édition .
- [33]- Bessiere Y,filtration frontale sur membrane :mise en évidence du volume filtre critique pour l'anticipation et le contrôle de colmatage ,Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier ,11,47 (2005)
- [34]- KennedyM.,kim S.M.,Mutenyo I .,Broens L.,schippers J., Intermittent cross flushing of hollow fiber ultrafiltration systems ,Desalination 118-187(1998).
- [35]- J.C.Boeglin ,traitement physicochimiques de la pollution soluble ,technique de l'ingénieur G1271environnement ;technologie de l'eau (2002),P1-18 .
- [36]- B.Van der bruggen ,A,Koninckx,C.vandecasteele, separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration ,Water Research p1347- 1353, (2004).
- [37]-M.Magdalina,Sovar,Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur ,procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus ,Thèse de Doctorat en science et génie des matériaux ,INP Toulouse, UP Bucarest,(2006),P15-17.
- [38]- B.Wahdame ,analyse et optimisation du fonctionnement de piles a combustible par la méthode des plans d'expériences ,Thèse de doctorat ,Université de technologie de Belfort ,Montbéliard(2006).
- [39]- Frédéric Gillon,Modelisation et optimisation par plans d'expériences d'un moteur a Commutations electroniques, Thèse de doctorat en génie électrique, Lile1,(1997),P40-60.
- [40]-Jacques Goupy,Les plans d'expériences, Revue Modulad,N°34,(2006),P74-116.
- [41]- G.Sado, M.C.Sado, les plans d'expériences : de l'expérimentation a l'assurance qualité, AFNOR(2000).
- [42]- W.Tinsson ,plans d'expérience : construction et analyses statistique ,Springer(2010).



Références bibliographiques

- [43]- L.A.M.Ruotolo,J.C.Gubulin,a factorial-design study of the variables affecting the electrochemical reduction of Cr(VI) at polyaniline-modified electrodes ,Chemical Engineering Journal 110(2005)113-121.
- [44]- A.G.Gonzalez, two level factorial experimental designs based on multiple linear regression models: a tutorial digest illustrated by case studies ,analytica chemical acta 360(1998)227-241.
- [45]- I.Yahiaoui ,F.Aissani –Benissad, experimental design for copper cementation process in fixed bed reactor using two level factorial design ,Arabian journal of chemistry, 2010,10.1016/J.arabjc.2010.04.009.
- [46]- I.H.Lee,Y.-C.Kuan,J.-M.chern,Factorial experimental design for recovering heavy metals from sludge with ion-exchange resin ,Journal of Hazardous materials 138(2008)P549-559.
- [47]- N.Ozturk,D.Kavak,born removal from aqueous solutions by batch adsorption onto Cerium oxide using full factorial design ,Desalination 223(2008)106-112.
- [48]- R.Gottiparti,S.M.Saha,process optimization of adsorption of Cr(VI)on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design,Chemical Engineering Journal,160(2010)99-107.
- [49]- J.Goupy,pratique des plans d'expériences ,Dunod(2005).
- [50]- O.Prakash,M.Talat,S.H.Hasan,R.K.pandey,factorial design for the optimization of enzymatic detection of cadmium in aqueous solution using immobilized urease from vegetable waste, Bioresource technology 99(2008)7565-7572
- [51]- J.F.M.Burkert ,F.Maugeri,M.I.Rodrigues,Optimization of extracellular lipase production by *Geotrichum sp.* using factorial design,Bioresource Technology 91(2004)77-84.
- [52]- N.Aslan,application of response surface methodology and central composite rotatable design for modeling the influence of some operating variables for coal cleaning ,Fuel 86(2007)P769-776.
- [53]- S.J.Kalil,F.Maugeri,M.I.Rodrigues,Response surface analysis and simulation as a tool for bioprocess design and optimization Process Biochemistry35(2000)P539-550.
- [54]- S.Vivier,stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis ,Thèse de doctorat ,Ecole centrale de Lille ,(2002).
- [55]- A.Kamoun et al, plans d'expériences et traitement de surface-Méthodologie des surfaces De réponses (MSR),Technique de l'ingénieur M1429(2012),P1-24.



Références bibliographiques

- [56] - M.E.R. Carmona et al, Biosorption of chromium using factorial experimental design, *Process Biochemistry* 40,(2005),P779-788.
- [57]- J.Wang ,W.Wan ,Application of destability function based on neutral network for optimizing biohydrogen production process *International Journal of hydrogen energy* 34(2009)1253-1259.
- [58]- Conseil de l'europe, 67075 Strasbourg Cedex, France ,1996,ISBN92-871-2990-8, *Pharmacopée européen 2000*, 3eme édition, p518.
- [59]- *Biochimica et Biophysics acta (BBA)-Bioenergetics*, Structure and organization of system II photosynthetic units during the greening of a dark grown chlorella mutant, volume 357, issue 3,20 September 1974, p 399-411.
- [60]-Murielle .Rabiller-Baudry. *Nettoyage et décolmatage des membranes de filtration*, technique de l'ingénieur, J2797,P1-15.
- [61]- M.J.Mayano, Antonio J.Meléendez-Martinez, J.Alba, Francisco J.Herdia, A comprehensive study on the colour of virgin olive oils and its relationship with their chlorophylls and carotenoids indexes (I) : Ciexyz non-uniform colour space, *Food research international* 41(2008)P505-512.
- [62]- O.Moussaoui, *biodégradation des pesticides : étude comparative des activités Bactériennes et fongiques*, Magister, ENP ,2010).
- [63]- R.Venugopalan, D.Sathiyamoorthy, investigation through factorial design on Novel method of preparing vanadium carbide using carbon during aluminothermic Reduction, *Journal of Materials Processing Technology*, 176(2006)133-139.
- [64]- N.T.Abdel-ghani, A.K.Hegazy, G.A.El-Chaghaby, E.C.Lima, factorial Experimental design for biosorption of iron and zinc using *Typha domingensis* Phytomass, *Desalination* 249 (2009)P343-347.
- [65]- V.Gomez, M.P.Callao, Modeling the adsorption of dyes onto activated carbon by Using experimental designs, *Talanta* 77 (2008)P84-89.
- [66]- R.-S.Liu, Y.-J.Tang, tuber melanosporem fermentation medium optimization by Plackett-Burman design coupled with draper – Lin small composite design and Desirability function, *Bioresource Technology* 101(2010)P3139-3146.





Annexes

Annexe1 : Valeurs tabulées du critere de Student [36]

		P									
		0.60	0.70	0.80	0.90	0.95	0.975	0.990	0.995	0.999	0.9995
1		0.325	0.727	1.376	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	318.3	636.6
2		0.289	0.617	1.061	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.33	31.60
3		0.277	0.584	0.978	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.22	12.94
4		0.271	0.569	0.941	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173	8.610
5		0.267	0.559	0.920	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893	6.859
6		0.265	0.553	0.906	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208	5.959
7		0.263	0.549	0.896	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785	5.405
8		0.262	0.546	0.889	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501	5.041
9		0.261	0.543	0.883	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297	4.781
10		0.260	0.542	0.879	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144	4.587
11		0.260	0.540	0.876	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025	4.437
12		0.259	0.539	0.873	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.930	4.318
13		0.259	0.538	0.870	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.852	4.221
14		0.258	0.537	0.868	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787	4.140
15		0.258	0.536	0.866	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733	4.073
16		0.258	0.535	0.865	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686	4.015
17		0.257	0.534	0.863	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646	3.965
18		0.257	0.534	0.862	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.611	3.922
19		0.257	0.533	0.861	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579	3.883
20		0.257	0.533	0.860	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552	3.850
21		0.257	0.532	0.859	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.527	3.819
22	v	0.256	0.532	0.858	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.505	3.792
23		0.256	0.532	0.858	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.485	3.767
24		0.256	0.531	0.857	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.467	3.745
25		0.256	0.531	0.856	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.450	3.725
26		0.256	0.531	0.856	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435	3.707
27		0.256	0.531	0.855	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421	3.690
28		0.256	0.530	0.855	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408	3.674
29		0.256	0.530	0.854	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396	3.659
30		0.256	0.530	0.854	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385	3.646
32		0.256	0.530	0.853	1.309	1.694	2.037	2.449	2.738	3.365	3.622
34		0.255	0.529	0.852	1.307	1.691	2.032	2.441	2.728	3.348	3.601
36		0.255	0.529	0.852	1.306	1.688	2.028	2.434	2.719	3.333	3.582
38		0.255	0.529	0.851	1.304	1.686	2.024	2.429	2.712	3.319	3.566
40		0.255	0.529	0.851	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307	3.551
50		0.255	0.528	0.849	1.298	1.676	2.009	2.403	2.678	3.261	3.496
60		0.254	0.527	0.848	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.232	3.460
70		0.254	0.527	0.847	1.294	1.667	1.994	2.381	2.648	3.211	3.435
80		0.254	0.527	0.846	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	3.195	3.415
90		0.254	0.526	0.846	1.291	1.662	1.987	2.368	2.632	3.183	3.402
100		0.254	0.526	0.845	1.290	1.660	1.984	2.365	2.626	3.174	3.389
200		0.254	0.525	0.843	1.286	1.653	1.972	2.345	2.601	3.131	3.339
500		0.253	0.525	0.842	1.283	1.648	1.965	2.334	2.586	3.106	3.310
∞		0.253	0.524	0.842	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.090	3.291

Annexe 2: Valeurs tabulées du critère de Fisher, $\alpha=0,05$ [36]

	v_1											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	245
2	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4
3	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.71
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.87
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.64
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.96
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.53
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.24
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.03
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.86
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.74
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.64
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.55
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.48
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.42
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.37
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.33
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.29
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.26
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.22
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.20
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.17
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.15
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.13
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.11
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.09
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.08
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.06
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.05
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.04
32	4.15	3.29	2.90	2.67	2.51	2.40	2.31	2.24	2.19	2.14	2.07	2.01
34	4.13	3.28	2.88	2.65	2.49	2.38	2.29	2.23	2.17	2.12	2.05	1.99
36	4.11	3.26	2.87	2.63	2.48	2.36	2.28	2.21	2.15	2.11	2.03	1.98
38	4.10	3.24	2.85	2.62	2.46	2.35	2.26	2.19	2.14	2.09	2.02	1.96
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.95
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.95	1.89
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.86
70	3.98	3.13	2.74	2.50	2.35	2.23	2.14	2.07	2.02	1.97	1.89	1.84
80	3.96	3.11	2.72	2.49	2.33	2.21	2.13	2.06	2.00	1.95	1.88	1.82
90	3.95	3.10	2.71	2.47	2.32	2.20	2.11	2.04	1.99	1.94	1.86	1.80
100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.97	1.93	1.85	1.79
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.69

	16	18	20	22	24	26	28	30	40	60	100	∞
1	246	247	248	249	249	249	250	250	251	252	253	254
2	19.4	19.4	19.4	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
3	8.69	8.67	8.66	8.65	8.64	8.63	8.62	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	5.84	5.82	5.80	5.79	5.77	5.76	5.75	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	4.60	4.58	4.56	4.54	4.53	4.52	4.50	4.50	4.46	4.43	4.41	4.37
6	3.92	3.90	3.87	3.86	3.84	3.83	3.82	3.81	3.77	3.74	3.71	3.67
7	3.49	3.47	3.44	3.43	3.41	3.40	3.39	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	3.20	3.17	3.15	3.13	3.12	3.10	3.09	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	2.99	2.96	2.94	2.92	2.90	2.89	2.87	2.86	2.83	2.79	2.76	2.71
10	2.83	2.80	2.77	2.75	2.74	2.72	2.71	2.70	2.66	2.62	2.59	2.54
11	2.70	2.67	2.65	2.63	2.61	2.59	2.58	2.57	2.53	2.49	2.46	2.40
12	2.60	2.57	2.54	2.52	2.51	2.49	2.48	2.47	2.43	2.38	2.35	2.30
13	2.51	2.48	2.46	2.44	2.42	2.41	2.39	2.38	2.34	2.30	2.26	2.21
14	2.44	2.41	2.39	2.37	2.35	2.33	2.32	2.31	2.27	2.22	2.19	2.13
15	2.38	2.35	2.33	2.31	2.29	2.27	2.26	2.25	2.20	2.16	2.12	2.07
16	2.33	2.30	2.28	2.25	2.24	2.22	2.21	2.19	2.15	2.11	2.07	2.01
17	2.29	2.26	2.23	2.21	2.19	2.17	2.16	2.15	2.10	2.06	2.02	1.96
18	2.25	2.22	2.19	2.17	2.15	2.13	2.12	2.11	2.06	2.02	1.98	1.92
19	2.21	2.18	2.16	2.13	2.11	2.10	2.08	2.07	2.03	1.98	1.94	1.88
20	2.18	2.15	2.12	2.10	2.08	2.07	2.05	2.04	1.99	1.95	1.91	1.84
21	2.16	2.12	2.10	2.07	2.05	2.04	2.02	2.01	1.96	1.92	1.88	1.81
22	2.13	2.10	2.07	2.05	2.03	2.01	2.00	1.98	1.94	1.89	1.85	1.78
23	2.11	2.07	2.05	2.02	2.00	1.99	1.97	1.96	1.91	1.86	1.82	1.76
24	2.09	2.05	2.03	2.00	1.98	1.97	1.95	1.94	1.89	1.84	1.80	1.73
25	2.07	2.04	2.01	1.98	1.96	1.95	1.93	1.92	1.87	1.82	1.78	1.71
26	2.05	2.02	1.99	1.97	1.95	1.93	1.91	1.90	1.85	1.80	1.76	1.69
27	2.04	2.00	1.97	1.95	1.93	1.91	1.90	1.88	1.84	1.79	1.74	1.67
28	2.02	1.99	1.96	1.93	1.91	1.90	1.88	1.87	1.82	1.77	1.73	1.65
29	2.01	1.97	1.94	1.92	1.90	1.88	1.87	1.85	1.81	1.75	1.71	1.64
30	1.99	1.96	1.93	1.91	1.89	1.87	1.85	1.84	1.79	1.74	1.70	1.62
32	1.97	1.94	1.91	1.88	1.86	1.85	1.83	1.82	1.77	1.71	1.67	1.59
34	1.95	1.92	1.89	1.86	1.84	1.82	1.80	1.80	1.75	1.69	1.65	1.57
36	1.93	1.90	1.87	1.85	1.82	1.81	1.79	1.78	1.73	1.67	1.62	1.55
38	1.92	1.88	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.76	1.71	1.65	1.61	1.53
40	1.90	1.87	1.84	1.81	1.79	1.77	1.76	1.74	1.69	1.64	1.59	1.51
50	1.85	1.81	1.78	1.76	1.74	1.72	1.70	1.69	1.63	1.58	1.52	1.44
60	1.82	1.78	1.75	1.72	1.70	1.68	1.66	1.65	1.59	1.53	1.48	1.39
70	1.79	1.75	1.72	1.70	1.67	1.65	1.64	1.62	1.57	1.50	1.45	1.35
80	1.77	1.73	1.70	1.68	1.65	1.63	1.62	1.60	1.54	1.48	1.43	1.32
90	1.76	1.72	1.69	1.66	1.64	1.62	1.60	1.59	1.53	1.46	1.41	1.30
100	1.75	1.71	1.68	1.65	1.63	1.61	1.59	1.57	1.52	1.45	1.39	1.28
∞	1.64	1.60	1.57	1.54	1.52	1.50	1.48	1.46	1.39	1.32	1.24	1.00