

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SALAH BOUBNIDER, CONSTANTINE3



FACULTE DE GENIE DES PROCÉDES
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

N° d'ordre :.../
Série :...../

THESE

ETUDE DE L'EXTRACTION DES HUILES VEGETALES DES NOYAUX DE DATTES ET GRAINES DE SESAME PAR CO₂ SUPERCRITIQUE

Présentée pour l'obtention du
diplôme de Doctorat troisième cycle en Génie des Procédés
Option : Génie Chimique

Par
Mehdi LOUAER

Devant le jury composé de :

Abdeslam-Hassen MENIAI	Président	Prof, Université Salah Boubnider,Constantine 3
Ahmed ZERMANE	Directeur	MCA, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi
Noureddine GHERRAF	Examineur	Prof, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi
Azeddine KABOUCHE	Examineur	Prof, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi
Nawel OUTILI	Examineur	MCA, Université Salah Boubnider,Constantine 3
Raouf ZEHIOUA	Examineur	MCA, Université Salah Boubnider,Constantine 3

Juillet 2019

REMERCIEMENTS

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail qui a été réalisé au sein du Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE), à la Faculté du génie des procédés, Université Saleh BOUBNIDER Constantine 3, Algérie. Sous la direction de Monsieur Ahmed ZERMANE, Maître de conférences à l'université Oum El Bouaghi, auquel je tiens à adresser mes plus sincères remerciements et qui fut un parfait directeur de thèse, toujours prêt à partager son savoir et ses qualités scientifiques, mais aussi, humaines. Son support et ses précieux conseils m'ont toujours redonné le courage dans les moments les plus difficiles. Un grand Merci pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je tiens, également, à remercier Monsieur le Professeur Abdeslam-Hassen MENIAI, Professeur et Doyen de la faculté du génie des procédés à l'Université Salah BOUBNIDER Constantine 3 qui a codirigé ma thèse avec plein de sagesse, générosité et gentillesse. Je le remercie sincèrement d'avoir cru en moi et de la confiance qu'il me témoigne toujours. Ses conseils, sa patience, ses connaissances et son implication ont contribué pour une grande part à la réussite de ce travail. Je lui témoigne toute ma gratitude.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Madame Ouahida LOUAER, professeure à l'Université Salah BOUBNIDER Constantine 3. Son soutien et ses discussions fructueuses m'ont été essentiels lors de toutes les étapes de la thèse.

Je tiens aussi à remercier, Mme Ouassila LARKECHE, Maître de conférences à l'Université Salah BOUBNIDER Constantine 3, pour ses discussions toujours enrichissantes et sa disponibilité et sa qualité humaine exceptionnelle.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à Mr Karim ALLAF, Professeur à l'université de la Rochelle et Mme Colette BESOMBES pour m'avoir aimablement accueilli au sein du laboratoire des sciences de l'ingénieur pour l'environnement (LaSIE), en me permettant d'y réaliser une partie de cette thèse.

J'exprime mes plus sincères remerciements à Monsieur Noureddine GHERRAF, et Monsieur Azeddine KABOUCHE, Professeurs à l'université Oum El Bouaghi, à Mme Nawel OUTILI et Monsieur Raouf ZEHIOUA Maîtres de conférences à l'Université Salah BOUBNIDER Constantine 3, pour avoir acceptés d'être les Examineurs de mon travail. Ils

Remerciements

ont accepté la lourde tâche de lire l'intégralité de ce manuscrit et de participer au jury de ma soutenance. Aussi, je leur suis reconnaissant de m'avoir accordé de leur temps.

Au sein de LIPE, j'ai pu rencontrer de très nombreuses personnes dont la contribution et l'aide ont été considérables. Je les remercie et je leur témoigne de ma reconnaissance pour l'effort qui m'a permis de progresser. Sans oublier de remercier tous mes collègues de la faculté du génie des procédés.

Bien sûr, je ne peux terminer sans remercier mes proches de tout cœur et notamment mes parents pour leur soutien inconditionnel dans toutes les étapes de ma vie, merci de m'avoir toujours laissée faire mes choix et les assumer. Merci à mes frères et ma sœur. Merci à mes amis qui m'ont entouré lors de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE **1**

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PROCEDES D'EXTRACTION

1.1.	TECHNIQUES EXTRACTIVES	4
1.1.1.	METHODES CONVENTIONNELLES D'EXTRACTION DES HUILES VEGETALES	4
1.1.2.	METHODES INNOVANTES D'EXTRACTION DES HUILES VEGETALES	6
1.2.	FACTEURS INFLUENÇANT LES PROCEDES D'EXTRACTION	8
1.2.1.	NATURE ET COMPOSITION DE SOLVANT	8
1.2.2.	TAILLE ET STRUCTURE DE PARTICULE SOLIDE	9
1.2.3.	TEMPERATURE	10
1.2.4.	TEMPS D'EXTRACTION	10
1.2.5.	TAUX D'HUMIDITE	10
1.3.	PRETRAITEMENTS DE LA MATIERE VEGETALE	10
1.3.1.	PRETRAITEMENTS MECANQUES	10
1.3.2.	PRETRAITEMENTS THERMIQUES	11
1.3.3.	PRETRAITEMENT PAR DETENDE INSTANTANEE CONTROLEE	11
1.3.4.	PRETRAITEMENT ENZYMATIQUE	11
1.4.	FLUIDES SUPERCRITIQUES	12
1.4.1.	ETAT SUPERCRITIQUE	12
1.4.2.	PROPRIETES DE TRANSPORT	13
1.4.3.	DOMAINES D'APPLICATION DES FLUIDES SUPERCRITIQUES	18
1.5.	HUILES VEGETALES	18
1.6.	NOYAUX DE DATTES DE PALMIER	19
1.6.1.	PRESENTATION ET DESCRIPTION BOTANIQUE	19
1.6.2.	REPARTITION GEOGRAPHIQUE	20
1.6.3.	COMPOSITION CHIMIQUE DU FRUIT DE DATTIER	20
1.6.4.	HUILE DE NOYAUX DE DATTES	21
1.7.	GRAINES DE SESAME	22
1.7.1.	ETUDE BOTANIQUE ET GENERALITES SUR LES GRAINES DE SESAME	22
1.7.2.	HUILE DE GRAINES DE SESAME	23

CHAPITRE II : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1.	INTRODUCTION	25
2.2.	REVUE SUR L'EXTRACTION SUPERCRITIQUE	25
2.2.1.	APPLICATION DE L'EXTRACTION PAR FLUIDES SUPERCRITIQUES	25
2.2.2.	EXTRACTION SUPERCRITIQUE DES HUILES A PARTIR DES SUBSTANCES NATURELLES	26
2.2.3.	EFFET DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LE PROCEDE D'EXTRACTION SUPERCRITIQUE	28
2.2.4.	MODELISATION DANS LE DOMAINE D'EXTRACTION PAR CO2 SUPERCRITIQUE	29
2.3.	REVUE SUR L'EXTRACTION DE L'HUILE DE SESAME	35
2.4.	REVUE SUR L'EXTRACTION DE L'HUILE DES NOYAUX DE DATTES	38

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

3.1.	ETUDE DE L'EXTRACTION DE L'HUILE DE NOYAUX DE DATTES	41
3.1.1.	PRÉPARATION DE LA MATIÈRE VÉGÉTALE	41
3.1.2.	TENEUR EN HUMIDITÉ (TH)	42
3.1.3.	EXTRACTION PAR CO ₂ SUPERCRITIQUE	42
3.1.4.	EXTRACTION PAR SOXHLET	48
3.1.5.	ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DES EXTRAITS DE NOYAUX DE DATTES	49
3.1.6.	PRÉTRAITEMENT PAR DIC	49
3.2.	ETUDE DE L'EXTRACTION DE L'HUILE DE GRAINES DE SÉSAME	55
3.2.1.	PRÉPARATION DE LA MATIÈRE VÉGÉTALE	56
3.2.2.	TENEUR EN HUMIDITÉ	57
3.2.3.	ANALYSE GRANULOMÉTRIQUE PAR TAMISAGE	57
3.2.4.	EXTRACTION PAR CO ₂ SUPER CRITIQUE	57
3.2.5.	EXTRACTION PAR PRESSAGE À FROID DE L'HUILE DE SÉSAME	58
3.2.6.	COUPLAGE PRESSAGE À FROID- EXTRACTION PAR CO ₂ SUPERCRITIQUE	60
3.2.7.	COUPLAGE PRESSAGE À FROID- EXTRACTION PAR SOLVANT ORGANIQUE (HEXANE)	60
3.3.	MODÉLISATION PHÉNOMÉNOLOGIQUE DU PROCESSUS D'EXTRACTION PAR CO₂SC	62
3.3.1.	HYPOTHÈSES	63
3.3.2.	EQUATIONS DE BILANS DE MATIÈRE	63
3.3.3.	PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET PARAMÈTRES NÉCESSAIRES AUX CALCULS	68

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1.	INTRODUCTION	71
4.2.	RESULTATS D'EXTRACTION DE L'HUILE DE NOYAUX DE DATTES	71
4.2.1.	EFFETS INDIVIDUELS DES CONDITIONS OPÉRATOIRES SUR LE RENDEMENT D'EXTRACTION	71
4.2.2.	ANALYSE DES COURBES CINÉTIQUES D'EXTRACTION	75
4.2.3.	OPTIMISATION DES CONDITIONS OPÉRATOIRES	78
4.2.4.	RÉSULTATS D'ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUES DES EXTRAITS DE NOYAUX DE DATTES	91
4.2.5.	RÉSULTATS D'ÉTUDE DU PRÉTRAITEMENT PAR DIC	92
4.2.6.	EXTRACTION PAR SOXHLET	98
4.3.	RESULTATS DE L'EXTRACTION DE L'HUILE DE GRAINES DE SESAME	98
4.3.1.	EXTRACTION DE L'HUILE DE GRAINES DE SÉSAME PAR CO ₂ SC	98
4.3.2.	EXTRACTION PAR PRESSAGE À FROID	108
4.4.	RESULTATS DE MODELISATION PHENOMENOLOGIQUE DU PROCESSUS D'EXTRACTION PAR CO₂SC	110
4.4.1.	EXTRACTION À PARTIR DES NOYAUX DE DATTES	111
4.4.2.	EXTRACTION À PARTIR DES GRAINES DE SÉSAMES	115
<u>CONCLUSION GENERALE</u>		118
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>		122
<u>ANNEXES</u>		148

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Diagramme de phases d'un corps pur.	12
Figure 1.2. Evolution de la viscosité en fonction des paramètres : température et pression	14
Figure 1.3. Evolution de la masse volumique en fonction des paramètres : température et pression.	15
Figure 1.4. Phénomène d'agrégation dans un fluide supercritique	16
Figure 1.5. Evolution de la solubilité en fonction de la pression d'un composé solubilisé dans un fluide supercritique.	17
Figure 1.6. Région de croisement de deux solutés dissous dans un FSC.	17
Figure 1.7. Composition panoramique des corps gras et importance relative des principales	19
Figure 1.8. Palmier dattier.	20
Figure 1.9. Noyau et fruit dattier.	20
Figure 1.10. Fleurs et capsules des grains de sésame	23
Figure 1.11. Graines de sésame	23
Figure 3.1. Etapes de préparation des noyaux de dattes, pour l'extraction.	42
Figure 3.2. Pilote d'extraction par CO ₂ supercritique.	43
Figure 3.3. Schéma descriptif du circuit de CO ₂ .	45
Figure 3.4. Extraction par soxhlet : (a) Montage soxhlet, (b) Evaporateur rotatif	49
Figure 3.5. Stratégie de l'étude du prétraitement par DIC	50
Figure 3.6. Installation DIC	50
Figure 3.7. Chambre de traitement de la DIC	51
Figure 3.8. Systèmes de contrôle de pression de la DIC.	51
Figure 3.9. Pompe et Réservoir sous vide de la DIC	52
Figure 3.10. Dispositif de collecte de la DIC	52
Figure 3.11. Étapes d'un cycle DIC	53
Figure 3.12. Stratégie de l'étude de l'extraction de l'huile de graines de sésame.	56
Figure 3.13. Echantillons de graines de sésame préparés pour l'extraction.	56
Figure 3.14. Presse à vis (P500R, ANTONE FRIES, ALLEMAGNE)	59
Figure 3.15. Tourteaux de graines de sésame, issus de l'extraction par pressage à froid.	60
Figure 3.16. Extracteur Randall.	61
Figure 3.17. Cartouche en cellulose contenant les tourteaux de graines de sésame.	62
Figure 3.18. Particule solide d'après le modèle de Shrinking-core	63

Figure 3.19. Élément différentiel dans l'extracteur	64
Figure 4.1. Effet du diamètre des particules sur le rendement d'extraction : (a) : 250 bar et 40°C ; (b) : 150 bar et 50°C ; (c) : 200 bar et 60°C.	72
Figure 4.2. Effet de la pression sur le rendement d'extraction (a) : 0.3 mm et 50°C ; (b) : 0.9 mm et 40°C ; (c) : 0.6 mm et 60°C.	73
Figure 4.3. Effet de la température sur le rendement d'extraction (a) : 200 bar et 0.6 mm ; (b) : 150 bar et 0.3 mm ; (c) : 250 bar et 0.9 mm.	74
Figure 4.4. Analyse des cinétiques d'extraction : (a) effet de la pression, (b) effet de diamètre de particules, (c) effet de la température.	78
Figure 4.5. Comparaison entre les rendements expérimentaux et ceux estimés, après réduction du modèle.	83
Figure 4.6. Tracés des effets principaux moyens des paramètres d'extraction de l'huile de noyaux de dattes.	85
Figure 4.7. Tracés des effets d'interactions des paramètres d'extraction de l'huile de noyaux de dattes.	87
Figure 4.8. Diagramme de Pareto des effets des paramètres sur l'extraction de l'huile de noyaux de dattes.	88
Figure 4.9. Interaction entre la pression et la température.	89
Figure 4.10. Interaction entre la pression et le diamètre des particules.	90
Figure 4.11. Chromatogramme issu de l'analyse par GC-FID de l'huile de noyaux de dattes	92
Figure 4.12. Tracé des effets principaux moyens des paramètres de la DIC	95
Figure 4.13. Tracé des effets d'interaction des paramètres de la DIC	95
Figure 4.14. Surface et contours de réponse pour le prétraitement DIC.	96
Figure 4.15. Effet du prétraitement par DIC sur le temps d'extraction	97
Figure 4.16. Résultats d'analyse par MEB : (A) : échantillon non traité (B) échantillon traités	97
Figure 4.17. Comparaison entre les rendements expérimentaux et estimés	101
Figure 4.18. Tracés des effets principaux moyens des paramètres d'extraction de l'huile de graines de sésame.	102
Figure 4.19. Tracés des effets d'interactions des paramètres d'extraction de l'huile de graines de sésame	103
Figure 4.20. Diagramme de Pareto	104
Figure 4.21. Interaction entre la pression et la température.	106
Figure 4.22. Interaction entre la pression et la masse initiale.	107

Figure 4.23. Modélisation de la cinétique d'extraction de l'huile de noyaux de dattes:
(a) $T=60^{\circ}\text{C}$ et $P=200\text{bar}$ (b) $T=50^{\circ}\text{C}$ et $d_p=0.3\text{ mm}$ (c) $P=200\text{ bar}$ et $d_p=0.6\text{ mm}$ 113

Figure 4.24. Profils des concentrations de l'huile dans la phase solide « q » (noyaux de dattes) et fluide « c » (CO_2SC): (a,b) $T=50^{\circ}\text{C}$; $P=150\text{ bar}$ (c,d) $T=50^{\circ}\text{C}$; $d_p=0.3$ (e,f) $P=150\text{ bar}$; $d_p=0.3\text{ mm}$ 114

Figure 4.25. Courbes de référence : variation du rendement et de la concentration dans les phases fluide et solide avec le temps. 115

Figure 4.26. Modélisation de la cinétique d'extraction de l'huile de graines de sésame : 116

Figure 4.27. Profils des concentrations de l'huile dans la phase solide « q » (graines de sésame) et fluide « c » (CO_2SC): (a,b) $P=200\text{ bar}$; $T=60^{\circ}\text{C}$; $m_i=50\text{g}$ (c,d) $P=200\text{ bar}$; $T=40^{\circ}\text{C}$; $m_i=50\text{g}$ 117

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Propriétés physiques des solvants les plus usuels.	9
Tableau 1.2. Coordonnées critiques de certains fluides.	13
Tableau 1.3. Propriétés physiques du CO ₂ à l'état liquide, gazeux et supercritique.	13
Tableau 2.1. Application des plans d'expériences pour l'étude de l'extraction supercritique	31
Tableau 3.1. Caractéristiques de l'extracteur et des séparateurs	43
Tableau 3.2. Conditions opératoires adoptées pour des expériences préliminaires.	46
Tableau 3.3. Domaine d'étude de l'extraction par CO ₂ SC de l'huile de noyaux de dattes.	47
Tableau 3.4. Matrice expérimentale de l'extraction par CO ₂ SC de l'huile de noyaux de dattes.	48
Tableau 3.5. Conditions d'analyse par GC	49
Tableau 3.6. Valeurs et niveaux de facteurs considérés pour le traitement par DIC	54
Tableau 3.7. Différentes combinaisons d'expériences de traitement par DIC	55
Tableau 3.8. Domaine d'étude	58
Tableau 3.9. Matrice des expériences de l'extraction de l'huile de sésame	58
Tableau 4.1. Analyse de la cinétique d'extraction : Effet du diamètre des particules.	75
Tableau 4.2. Analyse de la cinétique d'extraction : Effet de la pression.	76
Tableau 4.3. Analyse de la cinétique d'extraction : Effet de la température	76
Tableau 4.4. Résultats expérimentaux d'extraction de l'huile de noyaux de dattes par CO ₂ SC.	79
Tableau 4.5. Coefficients de régression du modèle quadratique complet et leurs significations.	80
Tableau 4.6. Résultats de l'analyse de la variance pour le modèle quadratique complet.	80
Tableau 4.7. Résultats de l'analyse de la variance du modèle quadratique réduit.	82
Tableau 4.8. Comparaison entre le modèle complet et le modèle réduit	82
Tableau 4.9. Test de Fisher	84
Tableau 4.10. Résultats du test statistique de student	84
Tableau 4.11. Composition en acides gras des extraits de noyaux de datte.	91
Tableau 4.12. Résultats expérimentaux du prétraitement par (DIC).	93
Tableau 4.13. Estimation des coefficients de régression du modèle et leurs significations	94
Tableau 4.14. Résultats de l'analyse de la variance pour le modèle quadratique.	94
Tableau 4.15. Test de Fisher	95

Tableau 4.16. Résultats expérimentaux d'extraction par CO ₂ SC de l'huile de sésame	99
Tableau 4.17. Tableau ANOVA	100
Tableau 4.18. Test de Fisher	101
Tableau 4.19. Signification des effets de facteurs.	102
Tableau 4.20. Résultats d'optimisation des paramètres étudiés	105
Tableau 4.21. Effet de l'état de la matière végétale sur le rendement d'extraction	108
Tableau 4.22. Résultats d'expression à froid de graines de sésame	108
Tableau 4.23. Résultats d'extraction à partir des tourteaux de graines de sésame	109
Tableau 4.24. Rendements obtenus par différentes techniques d'extraction.	109
Tableau 4.25. Résultats de calcul de la masse volumique et de la viscosité du CO ₂ SC	110
Tableau 4.26. Propriétés des matrices solides soumises à l'extraction	111
Tableau 4.27. Résultats de modélisation de l'extraction de l'huile de noyaux de dattes	111
Tableau 4.28. Valeurs des paramètres de transfert obtenus par le modèle de shrinking core.	115
Tableau 4.29. Résultats des coefficients de transfert rapportés dans la littérature.	117

LISTE DES ABRÉVIATIONS

A : Surface d'écoulement (m^2) ;

ANOVA : Analyse de la variance ;

a_p : Représente l'aire spécifique d'une particule solide supposée sphérique (m^{-1}) ;

C : Concentration de l'huile au sein du fluide (kg/m^3) ;

$C_a(R)$: Concentration de l'huile à la surface externe de la particule solide (kg/m^3) ;

CO₂SC : Dioxyde de carbone supercritique ;

D_e : Diffusivité effective (m^2/s) ;

DIC : Détente Instantanée Contrôlée ;

FSC : Fluide Supercritique ;

GC-FID : Chromatographie gazeuse couplé à un ionisateur de flamme ;

K_f : Coefficient de transfert de masse dans la phase fluide (m/s) ;

m_i : Masse initiale de l'échantillon à sécher (g) ;

m_f : Masse finale de l'échantillon après séchage (g) ;

MSE : carré moyen dû à la variation résiduelle ;

MST : carré moyen dû à la variation totale ;

MV : Matière végétale ;

P : pression du fluide supercritique (Bar) ;

P_{DIC} : Pression absolue de la vapeur d'eau pour le traitement DIC (Bar) ;

q_0 : Concentration initiale dans la phase solide (kg/m^3) ;

q_{moy} : Concentration moyenne dans la phase solide (kg/m^3) ;

R (%) : Rendement d'extraction ;

R : Rayon de la particule solide (m) ;

R^2 : Coefficient de détermination ;

$R^2_{\text{ajusté}}$: Coefficient de détermination ajusté ;

S : Solubilité (kg/m^3) ;

SCM : Modèle de Shrinking core ;

SSE : Variation résiduelle de la réponse ;

SSR : Variation due à l'équation de régression de la réponse ;

SST : variation totale de la variable dépendante ;

S_i : variance commune ;

$S_{\text{échange}}$: Surface d'échange dans l'élément de volume (m^2);

T : Température du fluide supercritique ($^{\circ}\text{C}$) ;

TAE : Taux d'amélioration d'extraction ;

t_{DIC} : Durée du traitement DIC (s) ;

T_h : Teneur en eau (%) ;

v : vitesse interstitielle du fluide (m/s) ;

Y_i : Réponse observée ;

\hat{Y}_i : Réponses moyennes prédites par le modèle ;

y : Réponse estimée (%) ;

\bar{y} : Moyenne des réponses ;

y_{exp} : Réponse expérimentale ;

z : Direction le long de la hauteur du lit (m).

(X^tY) : Matrice d'information ;

$(X^tX)^{-1}$: Matrice de dispersion ;

ε : Fraction de vide du lit ;

τ : Temps relatif d'extraction ;

**INTRODUCTION
GENERALE**

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières années, la technique de l'extraction des huiles à partir de substances naturelles, trouve une large application dans le domaine industriel, en particulier le secteur pharmaceutique, et agroalimentaire. Depuis son apparition, plusieurs méthodes d'extraction ont été mises au point, telles que l'extraction par solvant organique, l'entraînement à la vapeur, l'hydro diffusion et la macération. Cependant de nombreux problèmes peuvent être engendrés par ces techniques tel que : la dégradation de certains composants thermolabiles, la présence de résidus de solvants organiques plus ou moins toxique, ect. Ce qui a motivé l'exploration et la recherche de nouveaux procédés moins exigeants en termes de consommation de solvants et d'énergie, plus efficaces en termes d'amélioration du rendement, et de perfectionnement de la sélectivité ainsi que la réduction du coût, et de la durée de l'opération.

En effet, les procédés conventionnels d'extraction présentent des conséquences néfastes sur la santé humaine et sur l'environnement, ce qui nécessite alors de sérieuses adaptations afin de réduire leurs risques et résoudre les problèmes qu'ils engendrent. Plusieurs travaux ont été développés présentant ainsi des technologies innovantes qui permettent d'assurer une meilleure utilisation des matières premières et de l'énergie. L'extraction par fluide supercritique, et plus particulièrement par le CO₂ supercritique a été introduite comme alternative à ces procédés. Cette technique innovante est caractérisée par plusieurs avantages à savoir la réduction de la durée d'extraction ; l'augmentation du pouvoir solvant du fluide supercritique par une simple modification de la pression et/ou la température opératoires; les extraits dissous dans le CO₂ supercritique peuvent être facilement et totalement séparés par une simple chute de pression, garantissant ainsi une pureté exceptionnelle; par ailleurs l'opération d'extraction est généralement pratiquée à basse température, ce qui la rend idéale pour l'extraction des substances thermolabiles. De ce fait cette technologie ouvre des horizons à développer une large gamme de produits innovants, vu la diversité des matières végétales naturelles.

Partant de toutes ces considérations, le présent travail consiste à étudier le procédé d'extraction des huiles végétales par CO₂ supercritique à partir de deux substances naturelles : les noyaux de dattes comme déchets issus d'un produit local disponible ; et les graines oléagineuses de sésame comme produit subsaharien connu par son utilisation quotidienne et abondante.

L'objectif principal vise à explorer l'aspect quantitatif et qualitatif du procédé d'extraction, et ce en réalisant une étude expérimentale de l'effet des conditions opératoires sur le rendement de l'opération d'une part, et en établissant une étude comparative par le couplage du procédé d'extraction à la technique innovante de traitement par détente instantanée, et la technique de pressage mécanique d'autre part. En outre, et pour mieux argumenter et situer les résultats obtenus, et aussi mesurer l'intérêt du procédé d'extraction par CO₂ supercritique étudié, une autre comparaison a été également établie, et ce en réalisant des extractions par solvant organique. Une modélisation phénoménologique de ce procédé d'extraction a été aussi effectuée.

Par conséquent, le manuscrit sanctionnant cette thèse, est organisé en quatre chapitres, présentés comme suit :

- Le premier chapitre comporte des généralités sur les techniques extractives des huiles végétales, notamment l'extraction par CO₂ supercritique, et les substances végétales concernées par l'étude (noyaux de dattes et graines de sésames).
- Le deuxième chapitre présente une revue bibliographique, sur les travaux antérieurs portant sur l'extraction par CO₂ supercritique, à partir des substances naturelles en général, d'une part, et l'extraction à partir des noyaux de dattes et de graine de sésame d'autre part.
- Le troisième chapitre, expose en détail la méthodologie adoptée pour réaliser le travail expérimental : matériels manipulés, et protocoles opératoires appliqués, ainsi que les différentes étapes suivies dans la modélisation : bilans de matière établis et équations développés.
- Le quatrième chapitre regroupe tous les résultats obtenus avec leurs discussions. Ces résultats sont présentés en trois parties principales. La première partie comporte les résultats d'extraction par CO₂ supercritique à partir des noyaux de dattes, et son coulage avec la technique de détente instantanée contrôlée, ainsi que la comparaison avec l'extraction par soxhlet. Tandis que la deuxième partie concerne les résultats d'extraction par CO₂ supercritique à partir des graines de sésame, et son coulage avec la technique de pressage, ainsi que la comparaison entre l'extraction à partir des différents états de graines de sésames, en considérant le broyage et décorticage. Enfin la troisième partie englobe tous résultats de

modélisation issus de l'application du modèle de « Shrinking core », pour les deux substances étudiées.

Ce manuscrit est clôturé par une conclusion générale, récapitulant les différents résultats obtenus, et les perspectives envisagées pour le développement de ce travail.

CHAPITRE I
GENERALITES SUR LES PROCEDES
D'EXTRACTION
DES HUILES VEGETALES

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES PROCEDES D'EXTRACTION DES HUILES VEGETALES

Dans le présent chapitre on va présenter quelques généralités sur les techniques d'extraction des huiles végétales, l'accent sera mis sur les principes de base du procédé d'extraction par CO₂ supercritique ainsi que les caractéristiques des substances végétales qui font l'objet de cette étude.

1.1. Techniques extractives

L'extraction solide-liquide est une opération de transfert de matière entre une phase qui contient la matière à extraire «solide», et un solvant d'extraction «liquide». Le but de cette opération est d'extraire et de séparer un, ou plusieurs composants mélangés à un solide dans un solvant. L'extraction des huiles à partir des substances végétales est un processus qui s'est développé considérablement, et qui trouve une large application dans de nombreux processus de fabrication des différents domaines industriels : pharmaceutique, cosmétique, parfumerie et alimentaire. La complexité de la structure du matériel végétal ainsi que la grande variété de composés à extraire (poids moléculaires différents, polarité, lien avec la structure, ...) ont conduit à l'apparition d'une grande variété de technologies d'extraction. Ces technologies peuvent être classifiées en deux catégories conventionnelles (utilisées depuis longtemps) et innovantes (développées plus récemment) [1].

1.1.1. Méthodes conventionnelles d'extraction des huiles végétales

a) Extraction par pressage

Le pressage est un processus physique permettant d'exsuder un fluide d'un matériau poreux sous forces de compression. L'utilisation du pressage pour l'extraction de l'huile est recommandée pour les matières à haute teneur en huile (teneur supérieure à 35% en matière sèche)[2]. Pour les graines oléagineuses, l'huile est localisée dans les cellules végétales sous la forme de globules lipidiques [3]. Ainsi, pour l'extraire de la graine, il s'agira donc de libérer ces gouttelettes d'huiles renfermées dans ces cellules par une action mécanique de

pressage en vue d'exprimer le liquide huileux hors des cellules, et de le séparer du gâteau solide par filtration [4].

A cet effet, les presses à vis sont utilisées pour permettre un traitement en continu des graines. Ce type de presse est composé d'une vis sans fin tournant dans un fourreau présentant des barreaux ou perforations (suivant les modèles de presses) pour permettre la sortie de l'huile. Une restriction, nommée filière ou cône obturateur, située à l'extrémité de la vis (ou zone de décharge) permet de générer une pression suffisante pour exsuder l'huile contenue dans les graines [5].

L'opération de pressage est réalisée à froid ou à chaud. Dans le cas de pressage à froid, c'est-à-dire sans chauffage externe, la température de l'huile extraite peut atteindre jusqu'à 112°C. L'élévation de la température durant le pressage provient de la dissipation de chaleur engendrée par les forces de friction mises en œuvre dans la presse [6]. Le pressage peut également être assuré en discontinu par pressage hydraulique, cependant ce mode de pressage est limitée à un certain type d'oléagineux (olives, cacao) [5].

A l'issue de l'étape de pressage, le tourteau obtenu est qualifié de « gras », sa teneur en huile résiduelle étant de l'ordre de 10 à 20% [5]. L'huile brute de pressage contient des particules nommées fines ou pieds de presse (Particules co-extraites lors du pressage). Ces solides sont séparés de l'huile en deux étapes. La séparation des plus grosses particules est réalisée par sédimentation dans un « screening tank ». L'huile de première pression obtenue est ensuite filtrée ou clarifiée dans un décanteur pour éliminer les particules résiduelles plus fines[7]. Les pieds de presses sont récupérés et ajoutés au tourteau gras pour être pressés à nouveau afin de récupérer l'huile qu'ils contiennent. A l'issue de ce second pressage, l'huile brute obtenue est qualifiée de seconde pression [7].

Pour l'extraction d'huile à partir de graines oléagineuses et afin d'améliorer les rendements d'extraction et la qualité d'huile, le pressage est généralement précédé par une étape de prétraitement et ait une optimisation de ses équipements [2].Plusieurs voies de valorisation des tourteaux sont possibles. D'une part, l'huile contenue dans les tourteaux gras peut-être extraite par des solvants organiques, afin de maximiser le rendement global d'extraction d'huile[8]. D'autre part, les tourteaux conservent des avantages nutritionnels, de par leur teneur en protéines et profil en acide gras de l'huile, ce qui les rend intéressant pour l'alimentation animale [9]. Si l'huile de première pression peut-être vendue en tant que telle, les huiles de seconde pression et extraites par solvant doivent être raffinées (élimination des composés indésirables) [4].

b) Extraction par solvant

L'extraction par solvant organique des huiles végétales est généralement réalisée en mettant en contact la matière première à traiter avec un solvant approprié. Le choix du solvant d'extraction est très important pour récupérer des extraits avec les compositions désirées. Plusieurs types de solvants peuvent être utilisés tel que : les dérivés du pétrole, les solvants chlorés et les alcools [10].

Par ailleurs, l'appareillage « Soxhlet » permet l'extraction aux solvants (en continu) d'espèces chimiques contenues dans une matrice solide. Il s'agit de placer la matière dans une cartouche en cellulose et de la mettre dans l'extracteur ; le solvant mis en ébullition s'évapore et se condense à l'aide d'un réfrigérateur, le solvant ainsi condensé s'écoule à travers la cartouche et extrait l'huile contenue dans l'échantillon solide. Cette technique est limitée d'un point de vue de la sélectivité du solvant ; elle n'est pas facilement automatisable [11] ; et elle présente certains inconvénients sur les plans économique et environnemental à cause de la durée importante de l'opération d'extraction, et la grande quantité de solvant consommée.

1.1.2. Méthodes innovantes d'extraction des huiles végétales**a) Extraction accélérée par solvants**

L'extraction accélérée par solvants (Accelerated Solvent Extraction) est une technique brevetée de la société DIONEX qui utilise les solvants conventionnels à des températures entre 50 et 200°C et des pressions élevées entre 100 et 150 bar [11]. Les pressions élevées ont pour but de maintenir le solvant à son état liquide à températures élevées. Pendant l'ASE, le solvant reste toujours en dessous de ses conditions critiques [12]. Cette technique présente des avantages remarquables par rapport à la technique conventionnelle d'extraction par solvant, car elle permet d'éviter les échauffements locaux, avec une consommation plus ou moins petites de quantités de solvant, néanmoins elle présente certains inconvénients liés à sa non sélectivité et aux procédures supplémentaires de purification des extraits [11], les températures opératoires élevées peuvent également mener à une dégradation des solutés thermolabiles [13].

b) Extraction assistée par micro-ondes

Le premier travail relatif à l'extraction de produits naturels par solvant assistée par micro-ondes a été proposé en 1986 par Ganzler et al. [14]. Ils ont étudié l'extraction d'espèces polaires par des solvants absorbants fortement les micro-ondes (méthanol ou mélanges hydro-méthanoïques) ainsi que l'extraction d'espèces apolaires par un solvant n'absorbant pas les micro-ondes (hexane). Depuis cette première étude, l'extraction assistée par micro-ondes est

devenue une méthode très répandue et appliquée dans le domaine d'extraction à partir des substances végétales.

Le principe de l'extraction par solvant assistée par micro-ondes (ESAM) consiste à traiter sous micro-ondes un solide, sec ou humide, en contact avec un solvant partiellement ou totalement transparent aux micro-ondes. Les micro-ondes permettent d'accélérer le processus d'extraction et de réduire la quantité de solvant utilisé. Une optimisation adaptée conduit à une diminution de la durée d'extraction [15]. Cette mise en œuvre extrêmement courte préserve les composés les plus thermolabiles (acides gras polyinsaturés, caroténoïdes...)[16].

c) Extraction assistée par ultrasons

L'extraction des composés bioactifs par ultrasons (20–100kHz), est une nouvelle méthode simple, efficace et peu coûteuse. Elle est facile à mettre en œuvre et peu consommatrice de solvant et d'énergie [17]. En effet, la matière première est immergée dans l'eau, ou dans une large gamme de solvant afin d'obtenir différents composés naturels, et en même temps elle est soumise à l'action des ultrasons. Les mécanismes d'extraction impliquent deux phénomènes physiques :

- Les molécules peuvent parfois traverser la paroi cellulaire par simple diffusion ;
- Le contenu des cellules peut être « lessivé » après destruction des parois cellulaires, afin de récupérer l'ensemble des composés d'intérêt.

Les ultra-sons permettent d'améliorer ces deux phénomènes. Ils pourraient augmenter le rendement ; diminuer la quantité de solvant nécessaire et/ou le temps de traitement[18]. Cette méthode ne permet pas de renouveler le solvant pendant le processus. L'étape limitante est la filtration et le rinçage après l'extraction [11].

d) Extraction par fluide supercritique

L'extraction par fluide supercritique (SFE), est une technique verte et innovante, qui est de plus en plus utilisée, La spécificité des fluides supercritiques repose sur leurs propriétés physiques, qui peuvent être modulées par une augmentation de pression et/ou température, au-delà de leurs valeurs critiques, conduisant ainsi à une augmentation du transfert de masse avec le soluté à extraire [19]. Ces propriétés permettent également d'ajuster la sélectivité solvant d'un fluide supercritique vers un composé cible, ce qui est particulièrement souhaitable dans le cas de l'extraction[20]. Les fluides supercritiques présentent l'avantage de ne laisser aucun résidu dans l'extrait et la matière ; le dioxyde de carbone est le fluide le plus utilisé pour cette opération, ce fluide a l'avantage d'être moins coûteux, non toxique et chimiquement inerte.

Le procédé d'extraction par CO₂ supercritique consiste en deux étapes principales : l'extraction suivie d'une séparation, le solvant (ici CO₂) après une étape de refroidissement et de pompage, est porté en conditions supercritiques. Le CO₂ supercritique percole dans l'extracteur contenant la matière à extraire, avec un flux ascendant ou descendant suivant les installations. La séparation du mélange extrait-CO₂ supercritique a lieu par détente du CO₂ supercritique dans un ou plusieurs séparateurs. Cette étape permet de récupérer d'une part l'extrait et d'autre part, le CO₂ gazeux. A la suite de cette étape, le CO₂ est recyclé dans l'installation[5].

1.2. Facteurs influençant les procédés d'extraction

1.2.1. Nature et composition de solvant

Un solvant est, par définition, une substance qui a le pouvoir de former avec d'autres substances une solution homogène. En extraction le choix du solvant se fait selon plusieurs critères [21] :

- La solubilité des composants spécifiques dans le solvant : Le solvant doit être sélectif et possède une grande capacité de dissolution des composés désirés ;
- La capacité du solvant à se pénétrer dans la matrice végétale : il s'agit donc du pouvoir extractant qui est défini par la capacité du solvant à se diffuser dans la structure végétale de telle sorte qu'il rencontre et entraîne les molécules cibles ;
- Les caractéristiques économiques du solvant et son prix de revient ;
- Les propriétés physico-chimiques du solvant : un solvant à faible viscosité et de masse volumique élevée est recommandé pour faciliter la diffusion et améliorer la dissolution ;
- Un solvant idéal doit être non toxique, stable, non réactif, non inflammable, et inoffensif pour l'environnement.

Le Tableau (1.1), résume les caractéristiques de quelques solvants les plus usuels.

Tableau 1.1. Propriétés physiques des solvants les plus usuels [22].

	Masse volumique (kg/m ³)	Solubilité dans l'eau à 15°C	Tension superficielle (mN/m)	Point d'ébullition (°C)	Chaleur spécifique (Kcal/kg°C)
Solvant : Non ou peu polaires, pour l'extraction de molécules non ou peu polaires					
Heptane	679	0.005		98	0.507
Hexane	655	0.014	18.4	69	0.527
Toluène	862	0.047	28.4	110	0.364
Solvant : Faible polarité					
Chloroforme	1479	0.621	27.3	61	0.232
Ether	707	7.42	17	34	0.521
Acétate d'éthyle	894	8.4	24.3	77	0.457
Solvant : Forte polarité					
Acétone	788		23.7	56	0.514
Ethanol	785		22.2	78	0.505
Eau	1000		71	100	1

Les solvants organiques de polarité faible ou nulle dissolvent les principes dont la structure comporte surtout des chaînes ou groupements hydrophobes : lipides, stérols, terpènes, huiles essentielles. Les solvants polaires tels que l'acétone, l'eau dissolvent les principes riches en groupements hydrophiles : sucres, acides et alcools de faible poids moléculaire, etc.[22]. L'hexane est l'unique solvant employé industriellement pour l'extraction des huiles végétales[10].

1.2.2. Taille et structure de particule solide

L'effet positif du broyage de la matière végétale sur les opérations d'extraction, a été prouvé dans plusieurs résultats de recherche. La réduction de la taille des particules diminue la longueur de diffusion du solvant et des solutés et permet d'intensifier les phénomènes de transfert du solvant à travers l'augmentation de la surface spécifique (surface d'échange entre le solvant et le solide) et provoque la rupture des parois cellulaires, Cependant, si les particules sont trop petites, on peut avoir des problèmes d'imperméabilité du lit d'extraction. Ce qui entraîne l'établissement de courants préférentiels bloquant ainsi le processus d'extraction dans certains endroits où le solvant ne circule plus [21].

1.2.3. Température

Il est difficile de cerner de façon simple l'influence de la température sur l'extraction. Toutefois, dans la plupart des cas, les gammes élevées de température sont favorables au rendement d'extraction, car la chaleur permet de faciliter l'extraction en perméabilisant les parois cellulaires, augmentant ainsi la solubilité des matières à extraire, du moins dans les gammes de hautes températures usuelles, une augmentation des coefficients de diffusion peut avoir lieu. La température maximale est limitée par les risques de dégradation thermique des produits et par la sécurité de l'installation en présence de solvants[21].

1.2.4. Temps d'extraction

Le temps d'extraction joue un rôle très important dans le processus d'extraction. Les quantités de substances extraites sont fonction du temps de séjour du matériel au sein du solvant (temps nécessaire à la pénétration du solvant à l'intérieur du solide, dissolution du composé, diffusion du soluté dans les pores). Nombreux auteurs ont rapporté que plus le temps d'extraction est long, plus le rendement est élevé. Ce paramètre est aussi important à fixer pour déterminer l'influence de la quantité d'huile d'extrait en fonction de la quantité de solvant utilisé [23].

1.2.5. Taux d'humidité

En générale, les matières végétales sont séchées pour faciliter leur conditionnement et surtout leur stockage. Un surplus d'humidité peut donc détériorer le substrat. De plus, lors de l'utilisation de solvants hydrophobes, la diffusivité est inversement proportionnelle à la teneur en eau du solide [21].

1.3. Prétraitements de la matière végétale

Les prétraitements appliqués à la matière première soumise à l'extraction ont pour but de faciliter l'extraction de l'huile. Ces prétraitements sont soit de nature mécanique, thermique ou enzymatique.

1.3.1. Prétraitements mécaniques

Ce genre de traitement est principalement représenté par le broyage. C'est une opération consistant à diviser un solide afin d'obtenir des particules de granulométries réduites. Il permet d'augmenter la surface d'échange entre le solide et le solvant d'extraction et à faciliter l'extraction de l'intérieur des tissus végétaux par cassure des tissus et des parois cellulaires[24]. Un autre traitement mécanique est généralement appliqué, c'est l'aplatissage (flaking, écrasement) qui est une étape indispensable de préparation des graines oléagineuses.

Soumises à cette opération les graines seront fragmentées en 4 à 6 particules par graine. En tant que mécanisme d'amélioration structurelle, l'aplatissage provoque une distorsion cellulaire importante avec un degré plus important de perturbation des parois cellulaires, tout en préservant la morphologie des protéines et des corps oléagineux [25].

D'autre part, Le décorticage est une autre opération mécanique permettant l'accélération et l'amélioration du processus d'extraction[26].

1.3.2. Prétraitements thermiques

Les traitements thermiques peuvent être subdivisés en trois groupes se différenciant par le nombre de paramètres mis en jeu :

- Les traitements thermiques par voie sèche où la chaleur est transmise par conduction (colonne de cuisson, désolvanteur - toaster), par convection (four conventionnel) et rayonnement (infra-rouges, micro-ondes)[21].
- Les traitements hydrothermiques dans lesquels l'action de la chaleur se conjugue à celle d'une hydratation externe sous forme d'eau ou de vapeur à pression réduite [10].
- Une extrusion ou cuisson-extrusion, qui consiste à soumettre le produit à l'effet d'une pression générée par injection de vapeur d'eau toute au long de l'opération, avec un barème de température qui varie de 90 à 250°C[10].

1.3.3. Prétraitement par détente instantanée contrôlée

La détente instantanée contrôlée (DIC) est une nouvelle technique, qui consiste en un traitement thermique de courte durée sous haute pression et haute température, suivi d'une détente très rapide vers le vide. La faible pression relative en vapeur d'eau proche de la pression du vide implique une auto-vaporisation. Cette vapeur produit une force mécanique capable de causer des déformations structurales du produit dont l'amplitude dépend des propriétés rhéologiques du produit fonction de son degré d'humidité et de sa température [27]. L'expansion où la modification de la structure provoque une modification de l'aptitude physiologique du produit traité tel que, la porosité, une certaine destruction des parois cellulaires, et une formation de nouveaux canaux de diffusion pour le solvant d'extraction en favorisant son passage à des zones plus profondes à l'intérieur de la matière végétale [28].

1.3.4. Prétraitement enzymatique

La réaction des enzymes (Patinasse, cellulase... etc.) est souvent considérée comme une alternative à la destruction thermomécanique des parois cellulaires ; elle est souvent réalisée à une température modérée voir ambiante.

1.4. Fluides supercritiques

1.4.1. Etat supercritique

Les corps purs se trouvent généralement à l'état solide, à l'état liquide, ou à l'état gazeux ; dans le diagramme température-pression (Figure 1.1). Les domaines de ces trois états sont délimités par les courbes d'équilibre (solide gazeux, solide-liquide et liquide-gazeux). Le premier à mettre en évidence les fluides supercritiques fut le baron Charles Cagniard de la Tour, qui, en 1822, les définit comme un état où le liquide, et la vapeur ne peuvent plus être distingués[29]. En effet, tout corps pur possède un point critique correspondant à une pression et une température données. Au-delà du point critique (T_c , P_c), l'interface liquide/gaz disparaît et on est alors en conditions supercritiques. Un fluide est dit à l'état supercritique lorsqu'il est chauffé au-delà de sa température critique et lorsqu'il est comprimé au-dessus de sa pression critique (Figure 1.1).

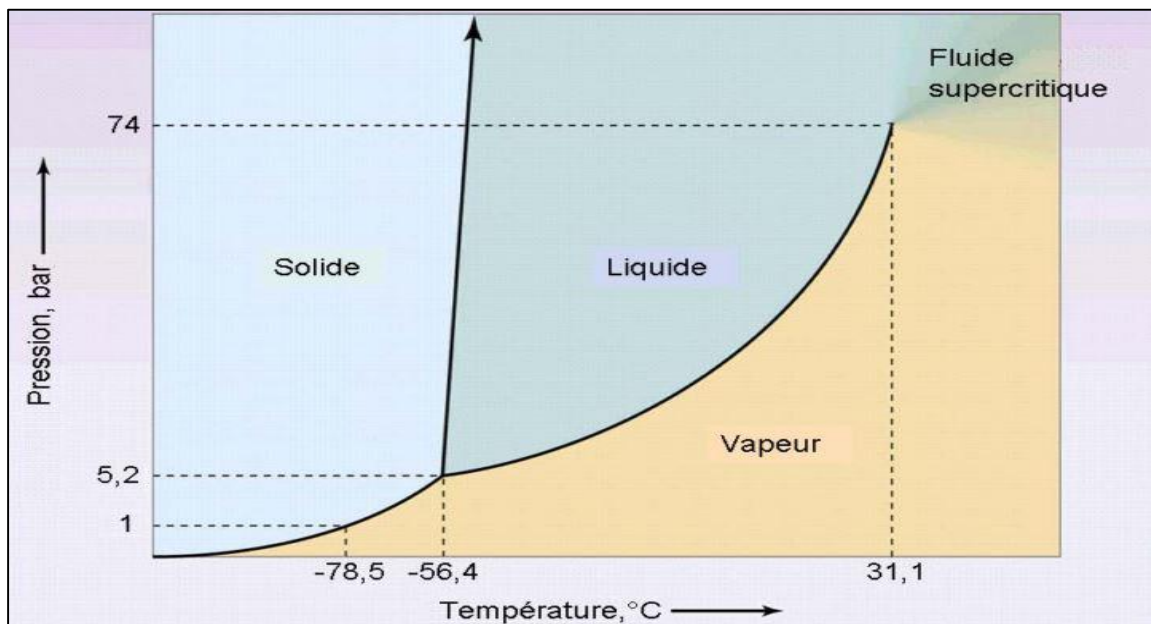


Figure 1.1. Diagramme de phases d'un corps pur[11].

Au-delà de ce point critique ($P > P_c$ et $T > T_c$), les fluides présentent des propriétés spécifiques très particulières. Où ils ont des caractéristiques physico-chimiques intermédiaires entre celles des gaz et des liquides. Ces fluides ont une masse volumique voisine de celle des liquides, une viscosité supérieure à celle des gaz et une diffusivité comprise entre celle des liquides et des gaz. De plus, on peut facilement faire varier très fortement leur masse volumique et leur pouvoir solvant par exemple par une détente isotherme. Ces propriétés font des fluides supercritiques des solvants « à géométrie variable »[30].

Cet état supercritique a été appliqué au CO₂ à la fin des années 1970 où il a été observé expérimentalement pour la première fois exposé à 31.1°C et 74 bar. Dans cet état, ce composé possède de remarquables propriétés de solubilisation des substances organiques[31].

Le tableau (1.2) présente les coordonnées critiques pour certains fluides. Les fluides supercritiques les plus utilisés sont le CO₂ et l'eau.

Tableau 1.2. Coordonnées critiques de certains fluides [32].

Composés	Température critique (°C)	Pression critique (Bar)	Masse volumique (kg/m ³)
CO ₂	31.1	73.8	468
Ethane	32.2	48.8	203
Ethylène	9.3	50.4	200
Propane	96.7	42.5	220
Propylène	91.9	46.2	230
Toluène	318.6	41.147	290
Oxyde nitreux	36.5	71.0	457
Eau	374.2	220.5	272

Le dioxyde de carbone supercritique est particulièrement intéressant car ses coordonnées critiques sont facilement atteintes et il est non toxique et non inflammable. C'est aussi un gaz bon marché et disponible facilement en grande quantité. C'est donc un solvant de choix pour diverses applications, les propriétés du CO₂ dans les différents états sont rassemblées dans le Tableau (1.3).

Tableau 1.3. Propriétés physiques du CO₂ à l'état liquide, gazeux et supercritique [32]

Propriétés	Masse volumique (kg/m ³)	Diffusivité (m ² /s)	Viscosité (Pa.s)
Gaz (30°C et 1atm)	0.6 à 2	(1 à 4) × 10 ⁻⁵	(1 à 3) × 10 ⁻⁵
CO ₂ supercritique (Tc et Pc)	200 à 500	0.7 × 10 ⁻⁷	(1 à 3) × 10 ⁻⁵
Liquide (30°C et 1atm)	600 à 1600	(0.2 à 2) × 10 ⁻⁹	(0.2 à 3) × 10 ⁻³

1.4.2. Propriétés de transport

a) Viscosité

La viscosité des fluides supercritiques est légèrement supérieure à celle des gaz mais plus faible que celle des liquides (Tableau 1.3), et très variable au voisinage du point critique. Une faible valeur de viscosité permet de favoriser le transfert de matière grâce à une meilleure pénétration dans le solide ce qui permet de réduire l'apport énergétique pour déplacer le fluide [31]. La figure (1.2) montre l'évolution de la viscosité en fonction de la pression (P) et de la

température (T). Cette figure montre qu'à température constante, une augmentation de la pression entraîne un accroissement de la viscosité. Cependant, à pression constante, une augmentation de la température décroît la viscosité. Par ailleurs, on observe d'importantes variations de viscosité au voisinage du point critique (et pour $P > P_C$)[32].

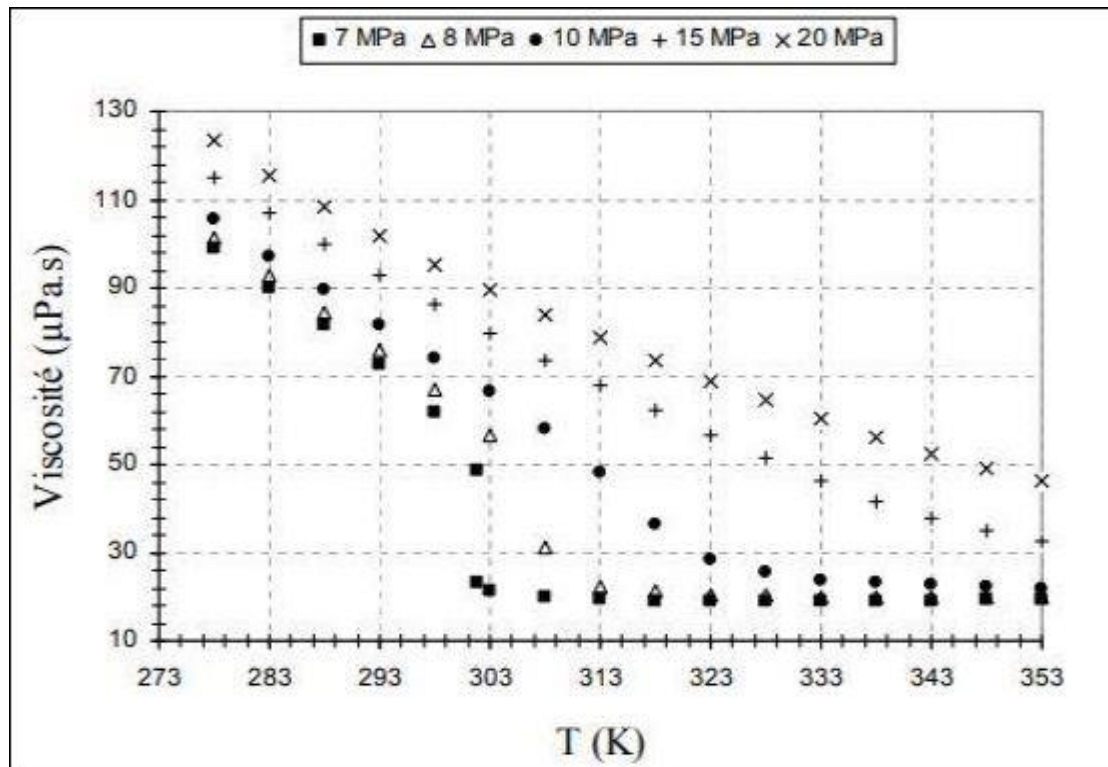


Figure 1.2. Evolution de la viscosité en fonction des paramètres : température et pression [32]

b) Masse volumique

La variation de la masse volumique en fonction de la température et de la pression est illustrée sur la figure (1.3). Aux températures légèrement supérieures à la température critique, la masse volumique diminue considérablement, pour de faibles variations de pression. Aux températures plus élevées ce changement est moins brusque et se manifeste à pressions plus élevées[11]. Par conséquent, il est difficile de bien contrôler la masse volumique autour de la température critique. Cela est due au pouvoir solvant à géométrie variable[32].

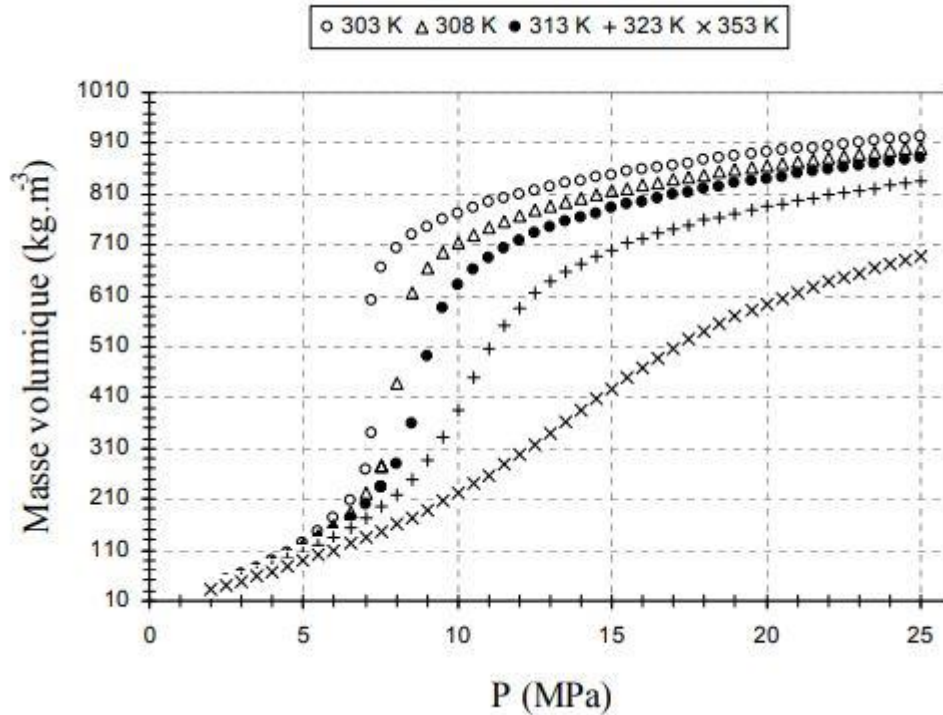


Figure 1.3. Evolution de la masse volumique en fonction des paramètres : température et pression [32].

c) Diffusivité

La diffusivité est un paramètre important qui influence le transfert de matière. En général, Elle augmente avec la température mais diminue pour une élévation de pression, entraînant ainsi une élévation de la masse volumique, ce qui résiste au transfert de matière. Par ailleurs, en raison de leur faible viscosité et de leur diffusivité plus élevée que celles des liquides, les fluides supercritiques présentent un bon intérêt pour des applications telles que l'extraction, le traitement des solides (imprégnation et micronisation); les synthèses organiques ; et la chromatographie [32].

d) Pouvoir solvant

Dans le domaine supercritique, la densité des molécules est voisine de celle du liquide, ce qui favorise les interactions intermoléculaires. Cela confère à cet état un certain pouvoir solvant vis-à-vis de solutés normalement à l'état liquide ou solide dans ces conditions de pression et de température[30].

Dans le cas d'un soluté solide soumis à la pression d'un gaz, les interactions sont très faibles et aucune solvation significative ne se produit (Figure 1.4 (a)). En phase liquide, la concentration de la solution est telle que la solvation est grande et une seule phase est observée (Figure 1.4 (c)). On constate que la densité pour un fluide supercritique est modérée,

plus faible que dans le cas d'une phase liquide mais très supérieure à celle observée en phase gaz. Les agrégats formés autour des molécules de solutés montrent que la densité locale est élevée avec une solvation relative (Figure 1.4 (b)). Pour de faibles concentrations en soluté, une seule phase est observée [30].

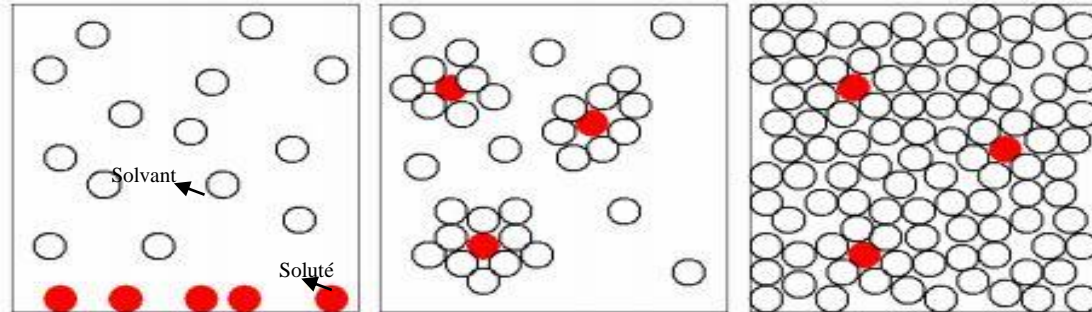


Figure 1.4. Phénomène d'agrégation dans un fluide supercritique : a-Deux phases (solide-gaz) b- Une phase (fluide supercritique) c- Une phase (liquide) [30].

Les variations de la pression et la température modifient fortement la solubilité d'un soluté dans la région de la pression critique (Figure I.5). En effet, la solubilité décroît avec la pression puis augmente rapidement dans cette région. Car la solubilité diminue avec la température dans une gamme de pression entre PL et PU (Pressions de croisement des isothermes de solubilité), Cependant une variation inverse est constatée en dehors de cette gamme de pression. Cette inversion est due à la compétition entre deux effets : D'une part, l'augmentation de la température provoque une augmentation de la pression de vaporisation du soluté, améliorant ainsi sa solubilité dans le milieu. D'autre part, une diminution de la masse volumique du fluide supercritique provoque une dégradation du pouvoir solvant, engendrant ainsi une baisse de la solubilité dans le milieu. Dans le cas d'un mélange de deux solutés, il est intéressant de connaître la gamme des pressions de croisement des constituants afin de pouvoir les séparer en un seul étage si leur gamme est suffisamment large. Ainsi, on définit une région de croisement bornée par les deux pressions hautes de croisement des constituants (PU1 et PU2).

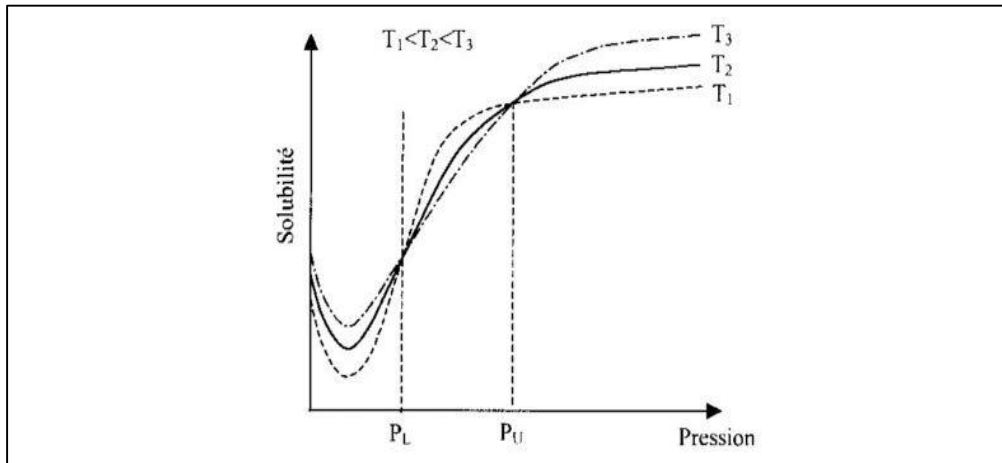


Figure 1.5. Evolution de la solubilité en fonction de la pression d'un composé solubilisé dans un fluide supercritique [32].

Une augmentation de la température isobare dans la région de croisement va favoriser la solubilisation du soluté 1 tandis que celle du soluté 2 diminue (Figure 1.6)[32].

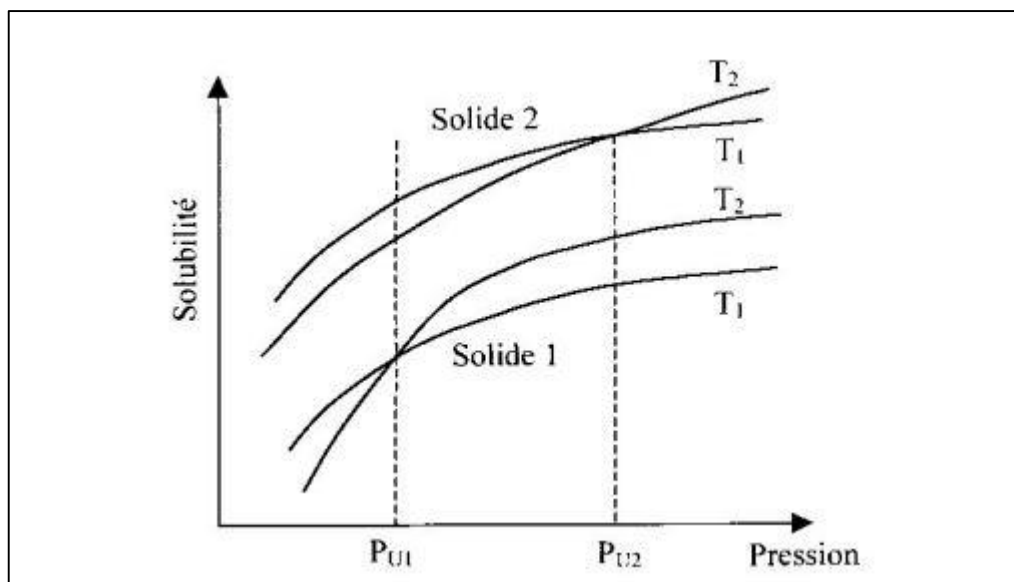


Figure 1.6. Région de croisement de deux solutés dissous dans un FSC [32].

D'autre part, le pouvoir solvant du fluide supercritique peut être modifié par l'ajout d'un co-solvant polaire (acétone, méthanol, éthanol...) en faibles quantités (5 à 15%) [31], et ce dans le but d'améliorer la solubilité d'un soluté polaire (liquide ou solide) en phase supercritique.

Cette technique est donc moins « propre » du fait que certains fluides supercritiques comme le CO_2 perdent partiellement leur non-toxicité mais il s'avère que certains de ces co-solvants comme l'éthanol présentent une toxicité réduite[11].

1.4.3. Domaines d'application des fluides supercritiques

Les fluides supercritiques trouvent une large application dans les différents domaines : agroalimentaire, cosmétique et pharmaceutique. Parmi ces applications importantes on peut citer [33] :

Industrie agroalimentaire

- Extractions des huiles essentielles et des arômes ;
- Décaféinassions du café et du thé, dé alcoolisation de liquides (boissons) ;
- Préparation du tabac sans nicotine, d'aliments pauvres en cholestérols, des produits antioxydants.

Industrie pharmaceutique

- Extraction des principes actifs à partir de plantes médicinales ;
- Elimination de solvant résiduels et purification de principe actifs ;
- Formulation galénique ;
- Obtentions de produits antibactériens ou antioxydant.

Autres applications

- Nettoyage de pièces mécaniques ;
- La dépollution de matière plastique ;
- Traitement des déchets organiques par oxydation.

Les procédés supercritiques d'extraction suscitent un grand intérêt en tant qu'alternative aux techniques conventionnelles pour de nombreuses applications dans les industries même si leur développement industriel reste encore limité.

1.5. Huiles végétales

Les huiles végétales (huiles fixes) sont des composés non-volatils présents dans les cellules oléifères des végétaux (graines ou des noyaux), ce sont des produits qui occupent une place essentielle, dans la consommation quotidienne au niveau mondiale. La production moyenne annuelle mondiale des huiles végétales de 1996 à 2000 a été signalée comme étant 105×10^6 tonnes et estimée à dépasser 184.7×10^6 tonnes de 2016 à 2020 [34]. Néanmoins ces dernières sont caractérisées par une faible disponibilité et restent coûteuses à extraire.

Une huile végétale est généralement constituée d'une grande variété de composants, la figure (1.7) récapitule les principales classes de composés présent dans une huile végétale[35].

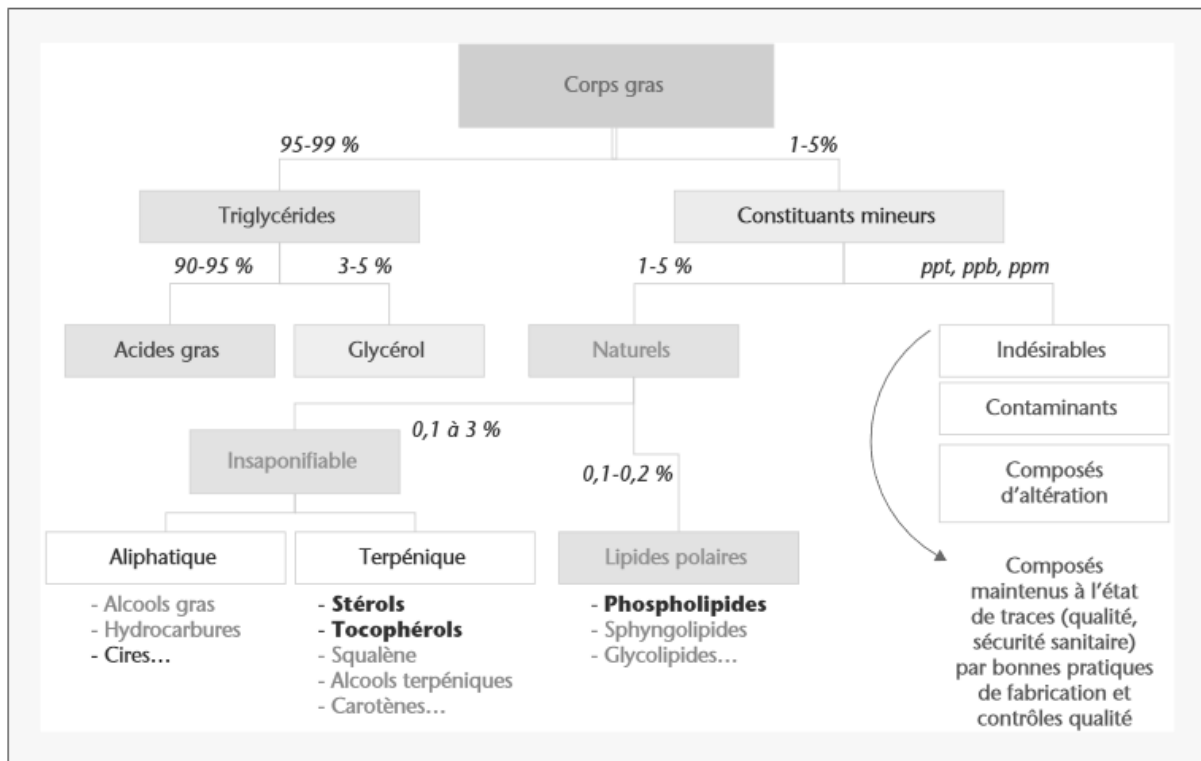


Figure 1.7. Composition panoramique des corps gras et importance relative des principales classes de composés [35].

1.6. Noyaux de dattes de Palmier

Suivant l'Organisation d'Alimentation et d'Agriculture des Nations Unies, la production mondiale annuelle de dattes est estimée à 7 millions de tonnes, à partir de laquelle les noyaux représentent environ 1 million de tonnes [36]. Les noyaux de dattes ont été utilisés traditionnellement comme aliment pour bétails ou réduites en très fines particules pour remplacer le café décaféiné [37].

1.6.1. Présentation et description botanique

La dénomination *Phoenix dactylifera* L. est donnée au palmier dattier depuis 1734. Cette espèce appartient à l'ordre des Palmales, à la famille des Palmacées et au groupe des Areaceae. *Phoenix* est le nom du genre avec environ 235 genres et 400 espèces [38]. Le palmier dattier est un grand palmier de 15 à 30 m de haut, au stipe (simili-tronc) cylindrique, portant une couronne de feuilles (les palmes). Les feuilles sont pennées, finement divisées et longues de 4 à 7 mètres (figure 1.8). Les fruits de cette plante sont appelés dattes et sont groupés en régimes : ce sont des baies, à chair sucrée entourant un « noyau » osseux (figure 1.9).



Figure 1.8. Palmier dattier.



Figure 1.9. Noyaux et fruits dattier.

1.6.2. Répartition géographique

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) est un arbre qui se développe au pays chauds et humides arides et semi-arides, mais avec une grande capacité d'adaptation. Il est surtout situé en Afrique du Nord et au Moyen-Orient ainsi que l'Asie de l'Ouest et aux États-Unis[39].

1.6.3. Composition chimique du fruit de dattier

Le fruit du palmier dattier est composé de 73 à 79% de glucides, 14 à 18% de fibres alimentaires, 2.5% de cendres, 2.1 à 3.0% de protéines et de 2 à 3.2% de matières grasses, selon la variété du fruit de la date. [40].

Il est estimé que les noyaux de dattes représentent environ 10% du poids total du fruit de la date mûre [41]. La composition du noyau dépend de la variété et contient environ 8–10% d'humidité, 4.0–5.6% de protéines, 1% de cendre et 75–81% de glucides, sucres et

principalement des fibres alimentaires [42–44] et de 5.7–16.5% d'huile[40,45]. Les sucres comprennent le glucose, le fructose, le raffinose, le stachyose, le saccharose et le galactose à des concentrations moyennes respectives de 3.5, 3.8, 3.2, 3.7, 3.5 et 2.2 g /kg [46]. Les noyaux de dattes sont riches en potassium 350–400 mg /100 g, en phosphore 200 mg / 100 g, en magnésium 70 mg / 100 g et en calcium 40 mg / 100 g et, dans une moindre mesure, en fer - 10–20 mg / 100 g[43].

1.6.4. Huile de noyaux de dattes

Les noyaux de dattes présentent des teneurs appréciables non négligeables en lipides qui varient entre 5.7 et 16.5% [40,45] qui peuvent être extraites à des fins cosmétiques, pharmaceutiques et alimentaires. À température ambiante, l'huile de noyaux de dattes est un liquide jaune ayant un indice de réfraction de 1.456 [43]. Les caroténoïdes présents en quantités substantielles (5.5 mg/100 g d'huile) sont responsables de la couleur visible mesurée à 420–470 nm [43]

a) Composition de l'huile de noyaux de dattes

- **Fraction non saponifiable**

Les stérols constituent la principale fraction non saponifiable de l'huile de noyaux de dattes avec un niveau de 300 à 350 mg/100 g d'huile. Similaire à quelques autres huiles végétales telles que l'huile d'olive et l'huile de pépins de raisin, l'huile de noyaux de dattes est constituée principalement du β -sitostérol (75%), suivi du campestérol et du avénastérol (10% chacun)[47]. L'huile de noyaux de dattes contient 50 mg de tocophérols et de tocotriénols par 100 mg d'huile, avec un profil similaire à celui de l'huile de palme[47]. Les tocols principaux sont l' α -tocotriénol, le γ -tocophérol et le γ -tocotriénol à 34.01, 10.30 et 4.63 mg/100g, respectivement. Ces composés possèdent des propriétés anti-oxydantes et sont actifs en tant que vitamine E, ce qui les rend particulièrement importants pour la santé humaine. [47].

- **Composition en acides gras**

La composition en acides gras de l'huile de noyaux de dattes comprend près de 50% d'acides gras mono-insaturés présentés principalement par l'acide oléique, suivi de l'acide linoléique (acide gras polyinsaturé)12-19%, puis de l'acide laurique (10-15%), et l'acide palmitique (10 à 11 %) qui sont des acides gras saturés [36–38,40].

b) Utilisation l'huile des noyaux de dattes

L'acide oléique est rapporté pour être utilisé comme un bon médicament anti-inflammatoire, il a un rôle fondamental dans la prévention des maladies cardiovasculaire; tandis que l'acide laurique a des vertus thérapeutiques et nutritionnelles[48]. Depuis que les noyaux de datte sont riches en composants extractibles, ils sont considérés comme source potentiellement économique réelle à valoriser. Par conséquent l'huile de noyaux de dattes trouve une large application dans les différentes industries [37,49].

1.7. Graines de Sésame**1.7.1. Etude botanique et généralités sur les graines de sésame**

Le sésame est classé neuvième des treize cultures oléagineuses végétales qui représentent environ 90% de la production mondiale d'huiles végétales. Il s'agit de l'une des deux plus anciennes graines connues par l'homme avec les noix de coco [9].

Le sésame est une plante oléagineuse, provenant des climats chauds tropicaux et subtropicaux connu sous le nom botanique *Sesamum indicum*.L, et appartenant à la famille des Pédaliacée, il est originaire d'Afrique et il s'est répandu ensuite en Inde et en Chine. Le Soudan, l'Ouganda, le Nigeria et la Tanzanie figuraient parmi les dix premiers producteurs de sésame[50]. Les principaux producteurs sont la Chine et l'Inde, avec une récolte annuelle d'environ 750 000 tonnes, suivis du Myanmar (425 000 tonnes) et le Soudan (300 000 tonnes)[51].

Le sésame est une plante vivace, herbacé, annuelle, qui atteint une hauteur de croissance de 30 à 120 cm. Il possède des feuilles molles, alternes, et de forme variable, ainsi que des fleurs à corolle bilabée blanche ou rosée (figure1.10). Après la floraison en mois de Mai (jusqu'au Juillet), il faut environ 20 à 30 jours jusqu'à ce que les capsules soient mures. Une seule capsule de la plante peut reformée 200 graines[51].

Les graines de sésame sont de formes ovales, petites et plates de 1 mm d'épaisseur (figure 1.11). Elles peuvent être de couleur noir, brune ou blanche. Elles sont riches en huile et protéines, leur composition se diffère selon plusieurs facteurs : génétique ; environnemental et de climat.



Figure 1.10. Fleurs et capsules des grains de sésame



Figure 1.11. Graines de sésame

La récolte des graines de sésames se fait en grande partie à la main, car ces dernières ne mûrissent pas à la même vitesse dans la partie supérieure et la partie inférieure. C'est pourquoi les tiges coupées sont déposées sur le champ pour sécher encore durant environ 10 à 20 jours, les capsules de graines s'ouvrent d'elles-mêmes après le séchage. Cependant avec les nouvelles variétés, les graines mûrissent toutes à la même vitesse, ce qui permet une récolte mécanique.

Les graines referment 40 à 55% de lipides, 20% de glucides (oligosaccharides) et 20 à 25% de protéines[52].

1.7.2. Huile de graines de sésame

L'huile de sésame est fluide, de couleur jaune clair ou orangé. Son odeur est très légère, douce et agréable. Elle peut être utilisée seule ou mélangée à d'autres huiles essentielles ou huiles végétales. L'huile de sésame se caractérise par sa capacité à être facilement absorbée par la peau. De plus, elle ne laisse pas de film gras. Elle est régénératrice,

cicatrisante, antioxydant et capable de lutter contre le vieillissement cutané. À part cela, elle est apaisante et adoucissante. En outre, elle permet de lutter contre la déshydratation[9].

L'huile de sésame est utilisée comme huile de table et dans la fabrication de savon. Elle est également utilisée comme huile porteuse dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique comme support pour les substances liposolubles[51].

a) Composition de l'huile de graines de sésame

- **Fraction insaponifiable**

La fraction insaponifiable de l'huile renferme: sésamine et sésamoline (jusqu'à 0.5% chacun), le sésamol qui présente des propriétés antioxydants susceptibles de prévenir l'oxydation des huiles et de protéger l'organisme contre les effets nocifs des radicaux libres et, en plus faible quantité, le sésaminol [53,54].

- **Composition en acides gras**

L'huile de sésame est constituée principalement d'acides oléique et linoléique qui constituent ensemble plus de 80% des acides gras totaux. L'huile de sésame possède des teneurs qui varient entre 8 et 11% d'acide palmitique, 3.9 et 5.9% d'acide stéarique, 0.3 et 0.9% d'acide arachidique et des teneurs inférieure à 0.5 % d'acides myristique, laurique, palmitoléique; linoléique et behénique[55–58].

b) Utilisation l'huile de graines de sésame

L'huile de sésame est utilisée depuis des siècles en cuisine asiatique. Elle est également utilisée à des fins médicinales comme huile porteuse dans environ 90 % des huiles à base de plantes[9]. Aujourd'hui, l'huile de sésame est un ingrédient courant dans les huiles pour le corps et les huiles de massage, les produits de soin pour les cheveux, le maquillage, les savons, les parfums et les écrans solaires. Elle possède d'excellentes qualités hydratantes, apaisantes et émoullientes. En aromathérapie, elle est couramment utilisée comme huile de massage et comme huile porteuse pour les huiles essentielles[51].

CHAPITRE II
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE II

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1. Introduction

L'intérêt remarquable de la recherche scientifique à la technologie d'extraction par fluides supercritiques a été motivé par la grande polyvalence du dioxyde de carbone, le solvant le plus utilisé dans ce domaine, dont les propriétés physiques peuvent être ajustées afin de fournir des extraits avec des compositions souhaitables (une bonne sélectivité), tout en garantissant un processus de séparation inoffensif à la fois pour la santé humaine et l'environnement. D'autres solvants (par exemple, l'éthane et le propane) ont également fait l'objet de recherches, mais leur utilisation n'est pas aussi répandue que le dioxyde de carbone.

Dans le présent chapitre, on va exposer une revue bibliographique sur les différents aspects du procédé d'extraction par CO₂ supercritique, notamment les travaux de recherche portant sur l'extraction à partir des différentes substances naturelles. Une synthèse des travaux portant sur l'extraction des huiles végétales des noyaux de dattes et des graines de sésame sera également présentée.

2.2. Revue sur l'extraction supercritique

2.2.1. Application de l'extraction par fluides supercritiques

Comme il a été déjà introduit au chapitre 1, un procédé d'extraction par fluide supercritique peut être appliqué en deux étapes essentielles : l'extraction des composés solubles suivie d'une séparation par une simple détente. En fonction de l'objectif de l'extraction, deux cas de figure peuvent être envisagés :

Le cas où la matière première solide (ou liquide) constitue le produit d'intérêt par exemple élimination des pesticides, désodorisation des huiles végétales, purification des huiles usagées [59–61].

Le cas où les composés extraits de la matière première constituent le produit d'intérêt, par exemple l'extraction d'huiles essentielles, l'extraction d'arômes et de parfums, l'extraction d'antioxydants naturels, et l'extraction des lipides [62–67].

Parmi le grand nombre d'espèces naturelles qui ont été étudiées dans le cadre de l'extraction par CO₂ supercritique, certaines sont apparues en grand nombre dans la littérature depuis 2000. C'est le cas de raisin (*Vitis vinifera* L.) [13,68–76], tomate (*Solanum lycopersicum* L.) [77–86], thym (*Thymus vulgaris* L.) [87–93], eucalyptus (*Eucalyptus* spp.) [94–102], café (*Coffea* spp.) [103–110], tournesol (*Helianthus annuus* L.) [111–117] et le romarin (*Rosmarinus officinalis* L.) [118–126].

Dans le domaine alimentaire, l'extraction par fluide supercritique se positionne avantageusement comme une option d'extraction durable et sûre pour l'obtention d'extraits riches en éléments nutritifs où le caractère naturel du mode de production a une grande valeur marketing [127]. En plus, d'autres avantages sont également observés tels que l'amélioration de la durée de conservation de certains produits consommables prétraités par fluide supercritique pour éliminer les composés indésirables (par exemple, la décontamination du riz) [128]. En outre, des travaux dans ce domaine ont également porté sur la valorisation des résidus de certains processus comme le résidu de raisin et de certains déchets végétaux [129]. Un nombre important de produits à base de plantes et espèces comestibles ont fait l'objet de la technologie de l'extraction par fluide supercritique, notamment l'abricot (*Prunus armeniaca* L.) [130–133], la carotte (*Daucus carota* L.) [134–136], la noix de cajou (*Anacardium occidentale* L.) [137–139], le cacao (*Theobroma cacao*) [24,140], l'ail (*Allium sativum*) [141–144], le gingembre (*Zingiber officinale*) [145–149], laurier (*Laurus nobilis* L.) [150–153], l'orange (*Citrus sinensis* L.) [154–157], l'origan (*Origanum virens* L.) [158–162] et le soja [163–167].

Dans le domaine pharmaceutique, l'application de la technologie de l'extraction par fluide supercritique a été orientée par l'intérêt d'isoler et de quantifier les constituants actifs existant dans certaines espèces. Bien que de nombreuses espèces sont jusqu'à présent non reconnues par leurs bienfaits thérapeutiques, d'autres ont vu leur bio-activité confirmée, comme dans les cas d'*Acorus calamus* [168], *Andrographis paniculata* [169], *Azadirachta indica* [170–173], *Curcuma longa* [17,174–177], *Cyperus rotundus* [178], *Ocimum gratissimum* [179–181], *Panax ginseng* [182–184].

2.2.2. Extraction supercritique des huiles à partir des substances naturelles

L'étude approfondie du domaine d'extraction des actifs par fluide supercritique à partir des matrices végétales a permis de décrire une distribution statistique des parties de plantes considérées principalement dans les publications précédentes. Il paraît nettement que les graines et les feuilles occupent la majorité avec 45% dans toutes les publications considérées par la revue proposée par de Melo et al, [185], les graines occupent la fraction la plus importante (28%) suivie des feuilles (17%), fruits (10%), racines (7%), fleurs (5%), rhizomes (3%) et

écorces (2%). Compte tenu du nombre important de composés constituant les extraits supercritiques, il est plus pratique de diviser les espèces végétales en fonction de leurs extraits usuelles, à savoir les huiles végétales et les huiles essentielles.

Les huiles végétales, caractérisées par des rendements pratiquement élevés et constituées principalement de mélanges de triglycérides sont les extraits les plus abondants dans les matrices végétales. Parmi ces huiles on cite par exemple les huiles de palme, de soja, de tournesol, de colza, de noix de coco, d'olivier, de maïs et de sésame. Une huile végétale, telle que l'huile de palme, peut atteindre des concentrations d'environ 95% en triglycérides [186]. L'extraction des huiles végétales par CO₂ supercritique est souvent orientée à des fins liées à l'augmentation de la concentration des composés actifs existant en quantités mineures.

Dans l'ensemble, les travaux précédents concernant l'extraction des huiles végétales se sont concentrés sur les objectifs suivants :

Remplacement des solvants organiques tels que le n-hexane en tant qu'agents d'extraction, évitant ainsi les risques chimiques vis-à-vis la santé humaine et l'environnement ;

Enrichissement des huiles végétales en constituants bioactifs. Dans ce contexte, plusieurs travaux ont été réalisés sur l'huile de palme [187–189], où les teneurs en β -carotène, squalène, α -tocophérol obtenus par CO₂ supercritique ont été évaluées ;

Valorisation des déchets et des sous-produits industriels par extraction des molécules bioactives disponibles. De nombreux travaux ont été également achevés à savoir la valorisation des grignons d'olive (un sous-produit issu du processus d'extraction traditionnels de l'huile d'olive composé de peaux, de résidus, de la pulpe et des fragments des noyaux) [190,191].

Valorisation des parties végétales non exploitées lors des processus d'extractions traditionnels, comme le cas de l'extraction des composés bioactifs à partir de feuilles de tournesol [111–113] et de feuilles d'olivier [192].

L'huile essentielle est un liquide concentré et hydrophobe des composés aromatiques volatils d'une plante. Elle est obtenue par extraction mécanique (Pressage), entraînement à la vapeur d'eau ou par hydro-distillation. La présence de composés bioactifs rend les huiles essentielles une source précieuse pour de nombreuses applications telles que les arômes, les parfums, les produits phytopharmaceutiques et les cosmétiques. Cela a motivé, la recherche scientifique pour le développement des procédés propres d'extraction tel que le procédé d'extraction par CO₂ supercritique, estimé être une alternative appréciable, qui peut assurer la bonne qualité et la haute pureté des huiles extraites. En effet, différentes approches peuvent être trouvées dans la littérature concernant l'extraction des huiles essentielles par CO₂ supercritique :

L'extraction des huiles essentielles à partir de nouvelles espèces naturelles, où l'extraction est utilisée comme une méthode d'exploration de nouveaux extraits qui seront par la suite quantifiés, caractérisés, et testés, surtout pour évaluer leurs bio-activité. Comme indiqué dans les travaux concernant le *Ligusticum chuanxiong* [193], le *Cyperus rotundus* [178], et la *Cassia tora* [194].

L'extraction des huiles essentielles à partir d'espèces dont les extraits et les composés bioactifs sont connus. Ici, l'extraction par CO₂ supercritique a été explorée comme une méthode alternative pour évaluer son apport significative par rapport aux techniques classiques, notamment l'hydro distillation et l'extraction par solvant. On trouve des exemples de cette approche dans les publications concernant les espèces : (*Anemopsis californica*) [195], *Catharanthus roseus* [196], *Zataria multiflora* Boiss [197], *Thymus vulgaris* L. [93].

2.2.3. Effet des paramètres opératoires sur le procédé d'extraction supercritique

Comme tout procédé d'extraction, le procédé d'extraction par CO₂ supercritique est influencé par de nombreux paramètres qui peuvent être résumés comme suit :

a) Pression d'extraction

Dans la majorité des cas, la solubilité des composés augmente en augmentant la pression d'extraction à température constante [98,198–203].

b) Température d'extraction

À une pression proche de la pression critique, la solubilité des composés augmente en diminuant la température [23,115,123,204]. Cependant, à des pressions élevées, la solubilité des composés augmente en augmentant la température [141,155,165,204,205]. Cet effet de croisement est dû aux deux effets concurrents : la réduction de la densité et du pouvoir solvant d'un côté et l'augmentation de la pression de vapeur de l'autre côté. La plage de croisement (crossover) pour la plupart des composés est comprise entre 200 et 350 bar [206].

c) Rapport (solvant /matière végétale)

Le choix du rapport (solvant /matière végétale) dépend de nombreux facteurs, tels que le type de la matière première, la concentration du soluté, sa répartition dans la matière première et sa solubilité dans le solvant supercritique. Les faibles taux d'alimentation en solvant impliquent des coûts d'exploitation plus faibles. Des débits de solvant élevés impliquent des coûts d'exploitation et d'investissement élevés. Cependant, ils pourraient augmenter la capacité de production. Le débit de solvant, ou le temps de séjour du solvant dans la cuve d'extraction doit être optimisé. Un temps de résidence élevé implique un temps de traitement long. Par contre, un temps de séjour court peut réduire le temps de contact entre le solvant et le soluté,

entraînant une concentration du soluté dans solvant très inférieure à la concentration de saturation dans les conditions opératoires sélectionnées [206].

d) La taille des particules

La taille, et la morphologie du matériau solide ont un effet direct sur le taux d'extraction. En général, l'augmentation de la surface d'échange augmente le taux d'extraction. Par conséquent, une taille de particule réduite favorise le transfert de masse et réduit le temps de traitement [116,132,164,207]. Si les substances solubles sont situées dans des zones plus profondes à l'intérieur de la matrice solide, la destruction des cellules végétales par broyage favorise leur accessibilité. Cependant, des tailles très petites des particules favorisent un effet de canalisation qui diminue le taux d'extraction [199,208]. En conséquence, la taille des particules doit être évaluée cas par cas en fonction du type de matière végétale à traiter.

e) Teneur en humidité

Similaire à la taille des particules, la teneur en humidité doit être évaluée cas par cas. Une teneur élevée en humidité n'est généralement pas souhaitable car l'humidité agit comme une barrière au transfert de masse [85,108]. D'autre part, l'humidité dilate la structure cellulaire, facilitant le transfert de masse du solvant et du soluté à travers la matrice solide [206,207].

f) Ajout d'un Co-solvant

L'ajout d'un deuxième solvant à la phase supercritique peut changer la polarité du solvant et modifier son affinité vers les constituants polaires du soluté. L'éthanol est le co-solvant le plus utilisé dans le domaine d'extraction par CO₂ supercritique. C'est un solvant inoffensif à la santé humaine et l'environnement, cela lui confère un avantage considérable par rapport au hexane ou même au méthanol. En plus, l'éthanol est fortement polaire, ce qui signifie que l'addition de petites quantités peut augmenter de manière explicite la polarité du solvant supercritique [185].

g) Durée d'extraction

Dans la plupart des cas, la durée d'extraction affecte positivement le processus d'extraction. Un temps d'extraction prolongé assure le temps nécessaire pour que le solvant pénètre dans la matrice du solide, dissout l'huile et diffuse ensuite à l'extérieur du matériau solide [23,209,210].

2.2.4. Modélisation dans le domaine d'extraction par CO₂ supercritique

a) Modèles empiriques

Ce type de modèles, permet de décrire et représenter les résultats par des expressions mathématiques simples, qui offrent des solutions rapides et efficaces. Plusieurs modèles fiables

ont été proposés dans littérature pour décrire les cinétiques d'extraction telles que le modèle de Subra et al.[211], et le modèle de Naik et al.[212] illustrés dans les équations (2.1) et (2.2) respectivement.

$$Y = x_0(1 - e^{-kt}) \quad (2.1)$$

$$Y = x_0\left(\frac{t}{b+t}\right) \quad (2.2)$$

Avec :

Y : est le rendement d'extraction ;

t : est le temps d'extraction ;

x_0 : la concentration initiale du soluté dans la matière végétale ;

K, b : est un paramètre ajustable.

Ces modèles sont généralement établis en fonction de la concentration initiale en huile dans la phase solide impliquant un paramètre ajustable qui garantit un très bon ajustement mais qui ne fournit aucune interprétation physique. Les modèles empiriques ne permettent pas la détermination des coefficients de de transfert de masse, et donc ils sont peu utiles pour la compréhension approfondie du processus.

b) Modèles phénoménologiques

Le modèle de (Broken and Intact Cells) (BICM) proposé par Sovová [213,214], le modèle de (Shrinking core) (SCM) proposé par Goto et al [215] sont parmi les exemples les plus répondus et les plus convaincants pour la modélisation phénoménologique du processus d'extraction par CO₂ supercritique [185].

Dans le modèle de SCM, on suppose l'existence d'une frontière mobile entre les régions extraites et non extraites des particules et qui se rétrécit vers le centre avec le temps. L'effet de dispersion axiale dans l'extracteur peut être considéré alors que la dispersion radiale est souvent négligée [185]. Le SCM suppose que le soluté subisse une désorption irréversible dans les pores du solide et que les particules de la matrice ont des conditions identiques en termes de structure et de concentration en soluté. La liste complète des hypothèses et des exemples d'application du SCM peuvent être consultés dans les revues d'Oliveira et al. [216] et Huang et al [217].

BICM a été l'un des approches les plus adoptée pour la modélisation phénoménologique du processus d'extraction par CO₂ supercritique. Ce modèle étudie principalement les matrices soumises au broyage dans lesquelles il existe des cellules avec deux structures distinctes :

Cellules détruites après broyage où une partie du soluté se situe sur les surfaces externes des particules, et peut donc être facilement accessible au solvant.

Cellules intactes où le reste du soluté qui est moins accessible se situe dans des zones plus profondes dans les pores.

Par conséquent, l'extraction du soluté qui est facilement accessible est rapide et son transfert est contrôlé par sa diffusion et sa convection dans le solvant, tandis que l'extraction du soluté qui est moins accessible à partir de cellules intactes est beaucoup plus lente [198,201,218,219].

c) Modèles statistiques

Les plans d'expériences sont fréquemment utilisés pour l'optimisation de différentes conditions opératoires de divers processus. L'application d'un plan expérimental est le moyen le plus efficace pour identifier et optimiser les facteurs significatifs et obtenir un maximum d'informations sur le résultat avec seulement quelques essais expérimentaux [220].

L'extraction par fluides supercritiques est souvent critiquée pour son nombre importants de facteurs qui doivent être correctement ajustés avant chaque expérience. La modélisation statistique appropriée avec un minimum d'essais deviennent indispensable à cet égard.

Une recherche bibliographique approfondie a permis de réaliser une revue sur l'application des différents plans d'expériences dans l'étude de l'extraction par CO₂ supercritique à partir des substances naturelles. Cette revue a été résumée dans le tableau (2.1).

Tableau 2.1. Application des plans d'expériences pour l'étude de l'extraction supercritique

Plan d'expérience	Plante	Type d'extraits	Facteurs étudiés	Références
Plan factoriel complet	Feuilles du romarin vénézuélien	Composés antioxydants	Trois facteurs : Pression, température et temps d'extraction	[221]
Plan factoriel complet	Borago officinalis L.	Acides gras	Quatre facteurs : Pression, température, temps d'extraction et quantité du co-solvant	[222]
Plan factoriel complet	Feuilles d'olivier	Composés bioactifs	Trois facteurs : (pression, température et l'éthanol comme co-solvant)	[223]

Plan factoriel complet	Babeurre	lipides	Deux facteurs : (source du Babeurre et température)	[224]
Plan factoriel complet	Savory (<i>Satureja hortensis</i> L.)	Huile essentielle	Deux facteurs : (pression et température)	[225]
Plan factoriel complet	sol	Benzènes chlorés et cyclohexane	Quatre facteurs : Pression, température, temps d'extraction et quantité du co-solvant	[226]
plan de Taguchi	Gingembre (<i>Zingiber officinalis</i>)	Huile de Gingembre	Quatre facteurs : (temps d'extraction, température, pression, taille des particules)	[227]
plan de Taguchi	Grape (<i>Vitis labrusca</i> B.)	Composés bioactifs	Trois facteurs : (température, pression and et quantité du co-solvant)	[228]
plan de Taguchi	<i>Bupleurum falcatum</i>	Saikosaponin	Quatre facteurs : Pression, température, temps d'extraction et quantité du co-solvant	[229]
plan de Taguchi	<i>Opuntia dillenii</i> Haw	Huile végétales	Trois facteurs : Pression, température et temps d'extraction	[230]
plan de Taguchi	Clove (<i>Eugenia caryophyllata</i> Thunb.)	Huile essentielle et eugénols	Trois facteurs : (temps d'extraction, température, pression, taille des particules)	[231]
plan de Taguchi	<i>Punica granatum</i> L.	Composés phénoliques	Quatre facteurs : Pression, température, temps d'extraction et	[232]

			quantité du co-solvant	
plan de Taguchi	<i>Abies koreana</i>	Huile essentielle	Trois facteurs : Pression, température et temps d'extraction	[233]
Plan composite centré	Viscères de poisson-chat africain (<i>Clarias gariepinus</i>)	l'huile de poisson	quatre facteurs : Pression, température, débit du solvant et temps de trempage	[234]
Plan composite centré	Graine de lin	Huile végétale	Trois facteurs : Pression, temps d'extraction et quantité du co-solvant	[235]
Plan composite centré	<i>Myrtus communis</i> L.	Huile essentielle	Quatre facteurs : Pression, température, temps d'extraction et quantité du co-solvant	[236]
Plan composite centré	<i>Cyperus rotundus</i> Linn.	Huile essentielle	Quatre facteurs : Pression, température, temps d'extraction et débit du solvant	[237]
Plan composite centré	graine de passiflore	Huile végétale	Trois facteurs : Pression, température, temps d'extraction	[238]
Plan composite centré	Fleur de bourrache (<i>Borago officinalis</i> L.)	Huile essentielle et acides gras	Quatre facteurs : Pression, température, temps d'extraction et quantité du co-solvant	[222]
Plan composite centré	Graines de Roselle	phytostérols	Trois facteurs : Pression, température et débit du solvant)	[239]

Plan composite centré	Anastatica hierochuntica	Composés apolaires	Deux facteurs : Pression et température	[240]
Plan composite centré	Germe de blé	antioxydants	Trois facteurs : Pression, température et temps d'extraction	[241]
Plan composite centré	Peau de tomate	Lycopéne	Trois facteurs : Pression, température, et quantité du co-solvant	[82]
Plan composite centré	Pâte de tomate	Lycopéne	Cinq facteurs (rapport solvant/matière végétale, nombres d'extraction, température, tailles des particules et temps d'extraction)	[242]
Plan composite centré	poivron rouge (Capsicum frutescens L.)	Oléorésine	Deux facteurs (pression et vitesse superficielle du CO ₂)	[243]
Plan composite centré	Germe de blé naturel	vitamine E	Trois facteurs : Pression, température et débit du solvant)	[244]
Plan composite centré	Feuilles d'Erythroxylum	Cocaïne	Trois facteurs : Pression, température et co-solvant)	[245]
Plan de Box–Behnken	Péricarpe de mangoustan (Garcinia mangostana L)	Xanthonés	Trois facteurs : Pression, température et temps d'extraction	[246]
Plan de Box–Behnken	Romarin	Composés antioxydants	Trois facteurs : Pression, température et temps d'extraction	[221]

Plan de Box–Behnken	Maydis stigma	Flavonoides	Trois facteurs : Pression, température et co-solvant)	[230]
Plan de Box–Behnken	Herba Moslae	Huile essentielle	Trois facteurs : Pression, température et temps d'extraction	[247]
Plan de Box–Behnken	Peau de tomate	Lycopéne	Trois facteurs : Pression, température et temps d'extraction	[248]
Plan de Box–Behnken	Pueraria lobata	Flavonoides	Trois facteurs : Pression, température et co-solvant)	[249]
Plan de Box–Behnken	Graines de Pamplemousse (Citrus paradisi Macf.)	Limonoides et Naringin	Trois facteurs : Pression, température et temps ou co- solvant)	[250]
Plan de Box–Behnken	Spirulina platensis	Antioxydants	Trois facteurs : Pression, température et temps d'extraction	[251]
Plan de Box–Behnken	Thymbra spicata	Composés aromatiques	Trois facteurs : Pression, température et temps d'extraction	[252]

2.3. Revue sur l'extraction de l'huile de sésame

Avant 2002, un grand nombre de travaux concernant différents aspects de l'extraction de l'huile de sésame par solvants organiques ont été rapportés dans la littérature dont la majorité, concernent particulièrement les effets des différents solvants organiques et prétraitements sur la qualité et la stabilité de l'huile de sésame.

Comme premier exemple on cite l'étude publiée en 1995, par Kamal-Eldin et al [253] où, l'effet de la méthode d'extraction et du prétraitement sur la stabilité oxydative de l'huile de sésame a été évalué. Les huiles extraites à partir des graines entières étaient plus stables que celles extraites de graines décortiquées. L'extraction par solvants polaires a attribué des huiles plus stables par rapport à celles obtenues par solvants non polaires. L'heptane-isopropanol (3:

1, vol /vol) a fourni des huiles légèrement plus stables que le n-hexane par la même méthode d'extraction.

En 1997, H.Yoshida et al [55] ont étudiés l'effet de la température et du temps de grillage sur les caractéristiques et la qualité de l'huile de sésame obtenue par macération dans un mélange (chloroforme-méthanol (1:1 (v/v)) par rapport à des graines non grillées. Les quantités de γ -tocophérol et de sésamine ont restées supérieures respectivement à 80 et 90% des niveaux d'origine après grillage à 250°C. Dans l'huile préparée à une température de grillage de 250°C, la sésamoline était presque épuisée après 25 minutes de grillage. Un goût amer a été senti dans les huiles préparées à des températures de grillage supérieures à 220°C. Les résultats suggèrent qu'un produit de haute qualité serait obtenu par grillage pendant 25 minutes à 160 ou 180°C, 15 minutes à 200°C et 5 minutes à 220°C.

La première extraction de l'huile de sésame par CO₂ supercritique a été effectuée en 2002 par Odabasi et al [254], où une optimisation du processus d'extraction de point de vue rendement en huile a été réalisée. Des graines entières broyées ont été utilisées. Les effets des Trois facteurs, température (50, 60, 70°C), pression (207, 276, 345 bar) et concentration du Co-solvant (0, 5, 10 wt%) ont été analysés. Les résultats obtenus ont montré qu'à 345 bar et 60°C en présence de 10% d'éthanol le rendement maximal est de 89.14%. l'analyse de la composition en acides gras des extraits a montré une légère différence à différents conditions opératoires avec l'acide linoléique comme composé majoritaire.

En 2010, Corso et al [56] ont également étudiés l'effet de la température (50-60°C) et de la pression (190-250 bar) sur le rendement d'extraction en utilisant un plan d'expérience basé sur un plan factoriel (2²). Des graines entières broyées (diamètre moyen de 0.72 mm) ont été utilisées. Les résultats ont montrés que le rendement d'extraction augmente avec la densité du solvant. Un rendement maximal de 35% a été obtenu à (250 bar, et 40°C). Une extraction conventionnelle par hexane a été réalisée à titre comparatif, où la teneur en huile des graines a été de 52.6%. L'analyse des acides gras par chromatographie gazeuse a montré une composition riche en acide linoléique (45.9-47.1%) suivie de l'acide oléique et palmitique avec (36.1-37.1%) et (10.3-11%), respectivement.

Egalement, en 2010, Döker et al [255], ont examinés l'extraction de l'huile de sésame par CO₂ supercritique en étudiant l'effet des quatre paramètres : Température (50, 60 et 70°C), pression(250, 300 et 350 bar), débit du CO₂ (1,2,3 ml/min) et diamètre des particules (0.3 < dp > 0.6 mm, 0.6 < dp > 1.18 mm et dp > 1.18 mm), sur le rendement d'extraction à partir des graines non-décortiquées. Les résultats ont montrés qu'une augmentation de la pression et du débit améliore le rendement et diminue le temps d'extraction et une diminution du diamètre des

particules conduit à une extraction plus performante. Un rendement optimal de 85% (relatif à l'extraction par hexane) a été obtenu à (350 bar, 50°C, 2ml/min), et un diamètre ($0.3 < dp > 0.6$ mm). Deux modèles phénoménologiques ont été adoptés pour la modélisation des cinétiques : le modèle des cellules intactes et des cellules détruites (broken and intact cells model) et le modèle du cœur rétrécissant (shrinking core model), ce dernier a montré les meilleurs résultats. L'huile obtenue est majoritairement constituée des acides linoléique et oléique avec 43.23% et 41.79% respectivement.

En 2013, Honarvar et al [256] ont réalisé une modélisation mathématique des données expérimentaux de l'extraction par fluide supercritique de l'huile de graines de colza, et de sésame. L'étude a été basée sur des bilans de matière dans les deux phases solide et fluide supercritique, avec l'application des modèles d'isothermes d'adsorption (Henry, Freundlich et Brunauer, Emmet et Teller (BET)) pour décrire l'état d'équilibre, trois paramètres ont été ajustés : la diffusivité effective (D_{eff}), le coefficient de transfert de masse (K_f) et le coefficient de dispersion axiale (D_{ax}) du lit. Les données expérimentales des rendements d'extraction ont été obtenues à des pressions de 100 à 200 bar, des températures de 40 à 60°C, et des débits de solvant de (2 à 4)g/min. Pour les deux graines, ces résultats ont indiqués que le rendement d'extraction augmentait avec l'augmentation de la pression et la diminution de la température. Cependant, la quantité d'huile totale extraite augmentait légèrement avec l'augmentation du débit de CO_2 . Les conditions optimales d'extraction de l'huile pour les deux graines étaient une pression de 200 bar une température de 40°C et un débit de 4 g/min. Cette étude a confirmé que les résultats de modélisation par l'isotherme de BET sont en bonne concordance avec les données expérimentales, car la déviation (AARD) était inférieure à celles obtenues par les autres modèles appliqués.

En 2017, Long-kai et al [257] ont réalisé une étude comparative de l'huile de graines de sésame, extrait par différentes techniques d'extraction : le pressage à chaud et à froid, l'extraction : par hexane, par butane subcritique, par eau chaude et par CO_2 supercritique. La comparaison a concerné l'aspect qualitatif, en explorant l'effet de la méthode d'extraction sur les caractéristiques chimiques (les profils des acides gras, triglycérides, tocophérols, phytostérols, lignanes et polyphénols), l'activité anti-oxydante et la stabilité oxydative des extraits. Les résultats ont montrés que la différence de la composition en triglycérides et en acides gras est non-significative pour les différent cas d'extraction, tandis que la composition en composés mineurs (tocophérols, phytostérols, lignanes et polyphénols), l'activité anti-oxydante et la stabilité oxydative varient d'une méthode à l'autre, les meilleurs résultats ont été enregistrés pour les extraits obtenus par CO_2 supercritique : tocophérols (94.41mg/100g),

phytostérols (campésterol) (98.18 mg/100g), lignanes (36.66 mg/100g) et polyphénols (362.32mg GAE/kg oil).

2.4. Revue sur l'extraction de l'huile des noyaux de dattes

Comme il a été déjà mentionné dans le chapitre précédant, la datte est un fruit largement cultivé et consommé dans de nombreux pays arides et semi-arides. Cela a favorisé le développement d'un grand nombre d'industries de transformation de la date qui génèrent inévitablement d'énormes quantités de noyaux faciles à collecter. Par conséquent, de nombreux travaux de recherche basés sur l'étude du recyclage de ce matériau solide de manière économique et durable [41,258].

Des études antérieures ont examinées la valorisation des noyaux de dattes par extraction de leur contenance en huile. Ces études ont concerné principalement, la valorisation qualitative des extraits de l'extraction par solvant organiques,

En 2004, Besbes et al [49] ont étudié l'extraction par Soxhlet de l'huile de noyaux de dattes issues de deux variétés: Deglet Noor et Allig en utilisant l'éther de pétrole comme solvant d'extraction. Les auteurs ont analysés en détails les caractéristiques de qualité des deux Extraits. Les résultats pour les variétés Deglet Nour et Allig, ont montrés respectivement : une teneur en matières insaponifiable de 8.92 et 7.76%, un indice d'iode de 45.49 et 44.08, composés phénoliques totaux 520.81 et 220.32 $\mu\text{g/g}$ d'huile, chlorophylles de 0.86 et 0.58 $\mu\text{g/g}$ d'huile, viscosité 18.50 et 20.50 mPa.s, indice de réfraction 1.457 et 1.462, indice d'acide 1.06 et 2.10 mgKOH/g d'huile et indice de peroxyde 16.00 et 25.00 meqO₂/100g d'huile. Le fractionnement lipidique de l'huile de noyaux de datte a donné 98.30 et 97.30% de lipides neutres, 97.26 et 96.90% de triglycérides, 0.25 et 0.18% de phospholipides et 0.36 et 0.31% de stérols. L'analyse par chromatographie gazeuse a révélé que la composition en acides gras des huiles obtenues et principalement constitué de l'acide oléique (39.17 et 42.13%) (Acide gras insaturé) et l'acide laurique (24.34 et 22.56%) (Acide gras saturé).

En 2005, Besbes et al [36] ont examiné l'effet du chauffage sur la qualité de l'huile de noyaux de dattes. Ils ont montré que cette huile a une bonne stabilité oxydative avec une teneur importante en composés phénoliques. Les résultats ont montrés que l'huile de noyaux de dattes étudiées pourrait résister aux traitements thermiques qui peuvent être appliqués pendant la friture, la cuisson ou les processus de raffinage. L'huile de noyaux de dattes a résisté au traitement thermique pendant une longue période (30 à 40 heures). Ils arrivaient donc à prédire que l'huile de noyaux de dattes a une bonne durée de conservation et peut être stockés en toute sécurité pendant une longue période.

En 2013, dans le travail proposé par Habib et al [37], les huiles de noyaux de 18 variétés de dattes cultivées aux Émirats arabes unis ont été analysées et comparées de point de vue composition en vitamines liposolubles, caroténoïdes et acides gras où, les résultats ont montrés une dissemblance significative entre les différentes variétés. Ils ont également révélé que les principaux acides gras présents étaient l'acide oléique (49.5%), l'acide myristique (14.52%) et l'acide linoléique (10.23%). Le bêta-carotène était le caroténoïde le plus répandu dans les 18 variétés avec une teneur qui varie entre 1.18 et 2.68 mg/100g. De plus, les 18 variétés ont montré des concentrations considérables en vitamine E (entre 1.01 et 1.86 mg/100 g d'alpha tocophérol ; 0.61 et 0.98 mg/100g d'acétate d'alpha tocophérol ; 0.40 et 0.70 mg/100 g de gama tocophérol) et en vitamine k1 (entre 0.10 et 0.19 mg/100g).

En 2015, Bouallegue et al [38] ont étudié l'extraction par solvant accélérée (ASE) et l'extraction par macération dynamique (MD) de l'huile de noyaux de dattes tunisiennes. Une poudre de noyaux avec différents diamètres de particules a été utilisée. Une intensification du procédé a été réalisée à l'aide de la technique de la détente instantanée contrôlée comme technique de prétraitement. Par macération dynamique, Le rendement a été augmenté de 4.57 à 10.49 % pour une réduction de diamètre allant de 1.4 à 0.2 mm. D'autre part, pour un diamètre de 0.2 mm, les rendements de l'ASE étaient de 11.35% et 14.15% pour des noyaux non-traités et traités par DIC, respectivement. Un prétraitement DIC optimisé a permis d'obtenir 15.2% de rendement. L'analyse fondamentale du processus d'extraction a été réalisée à l'aide d'un modèle phénoménologique de lavage-diffusion (washing-diffusion model). Les résultats ont montré que la DIC a améliorée les mécanismes de transfert. Enfin l'analyse par chromatographie gazeuse des extraits a permis d'identifier l'acide gras majoritaire, qui est l'acide oléique avec une teneur comprise entre 44.88 et 53.14 %.

En 2016, l'effet de la température de stockage sur les caractéristiques physico-chimiques et la stabilité oxydative de l'huile de noyaux de dattes ont été étudiées par Al-Kharousi et al [259]. L'huile a été obtenue par ultrason avec l'éther de pétrole comme solvant d'extraction. La stabilité au stockage a été évaluée en plaçant l'huile extraite dans des flacons en verre ambré dans des étuves réglés à trois températures 30, 100 et 150°C. Des échantillons d'huile ont été prélevés à différents intervalles (3, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56, 61, 68, 80 et 90 jours) et leur stabilité à l'oxydation a été évaluée. Les résultats de cette étude indiquent que l'huile des noyaux de dattes possède une bonne stabilité oxydative et pourrait donc être utilisée comme ingrédient alimentaires à valeur ajoutée.

En fin, il faut noter que l'huile de noyaux a également été utilisée pour la synthèse du biodiesel. Ce produit fait partie des carburants renouvelables et propres qui peuvent être utilisés

dans les moteurs diesel. Il était généralement généré à partir d'huiles végétales de qualité alimentaire sont trop chers par un procédé de Trans estérification, ce qui n'est pas apprécié économiquement [260]. En raison de cette limitation, l'huile de noyaux de dattes a été utilisée pour la production de biodiesel en tant que matière première abondante à moindre coût [261,262].

CHAPITRE III
MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre on va exposer en détail la méthodologie expérimentale adoptée au cours de cette étude, en présentant tout le matériel et les produits utilisés, les modes opératoires réalisées ; ainsi que les équations appliquées. L'étude expérimentale peut être divisée en deux parties fondamentales ; la première partie correspond à l'étude de l'extraction à partir des noyaux de dattes et la deuxième concerne l'étude de l'extraction à partir des graines de sésames, le processus d'extraction par CO₂SC étudiés expérimentalement a été modélisé, et le modèle a été exécuté pour les deux substances étudiées.

3.1. Etude de l'extraction de l'huile de noyaux de dattes

Le procédé d'extraction par CO₂SC de l'huile de noyaux de dattes a été étudié en commençant par l'exploration des effets des conditions opératoires (pression, température et diamètre des particules) sur le rendement d'extraction à travers un plan expérimental, où la méthodologie de surface de réponse a été appliquée pour l'optimisation de ces dernières. Et afin d'améliorer l'efficacité du procédé d'extraction supercritique un couplage avec la nouvelle technique de traitement thermomécanique (DIC) a été examiné, d'autre par une comparaison avec le procédé classique par soxhlet a été établi pour valider les résultats obtenus. Toutes les étapes décrivant l'étude de l'extraction de l'huile de noyaux de dattes seront exposées dans cette section.

3.1.1. Préparation de la matière végétale

Les noyaux de dattes utilisés dans la présente étude sont d'origine algérienne (variété 'Ghares'), les noyaux ont subis un nettoyage pour élimination de toutes impuretés suivi d'un broyage pour diviser les noyaux en particules de tailles réduites, la poudre obtenus a été passée en suite dans un tamiseur vibratoire à passoirs "Resch" pour récupérer les trois classes de particules de diamètres (0.3, 0.6, 0.9 mm). La figure (3.1) montre les différentes étapes de préparation des noyaux de dattes pour extraction

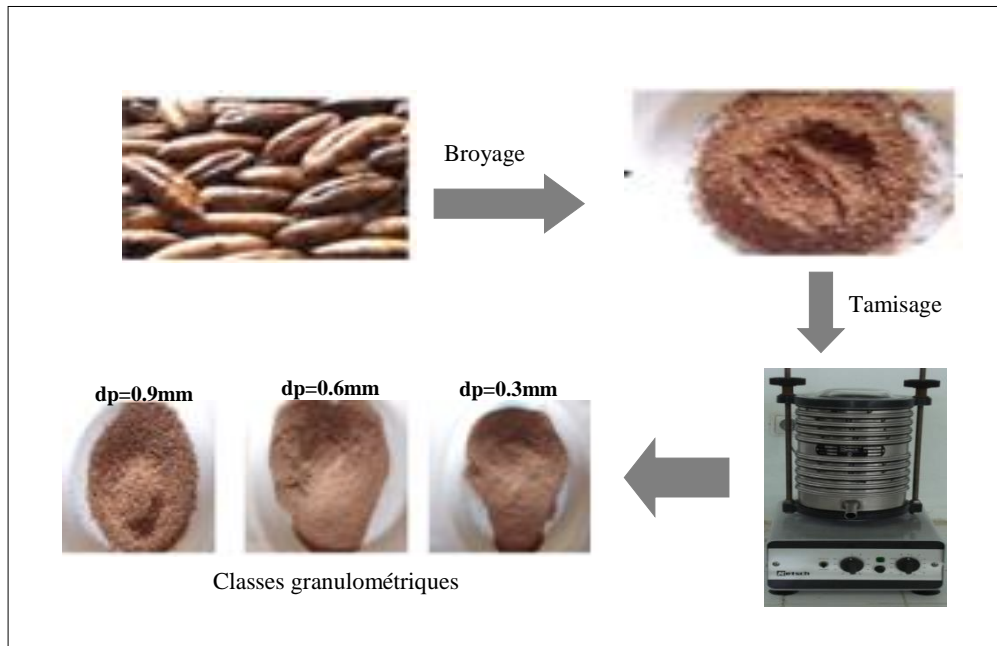


Figure 3.1. Etapes de préparation des noyaux de dattes, pour l'extraction.

3.1.2. Teneur en humidité (T_h)

Le taux d'humidité des échantillons solide de noyaux de dattes utilisés dans l'extraction a été déterminé, en appliquant la méthode de séchage dans l'étuve à 105 °c pendant 24 heures, avec la mesure de la perte en masse, la teneur en humidité est donc estimée par l'équation (3.1) [10].

$$T_h = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (3.1)$$

Avec :

- T_h : Teneur en eau en base fraiche (%).
- m_i : Masse initiale de l'échantillon à sécher (g).
- m_f : Masse finale de l'échantillon après séchage (g).

3.1.3. Extraction par CO₂ supercritique

a) Pilote d'extraction par CO₂ supercritique

Les expériences d'extraction ont été réalisées dans une installation pilote (figure (3.2)) construite par la société SEPAREX chimie fine, France (série 4343 type SF2).

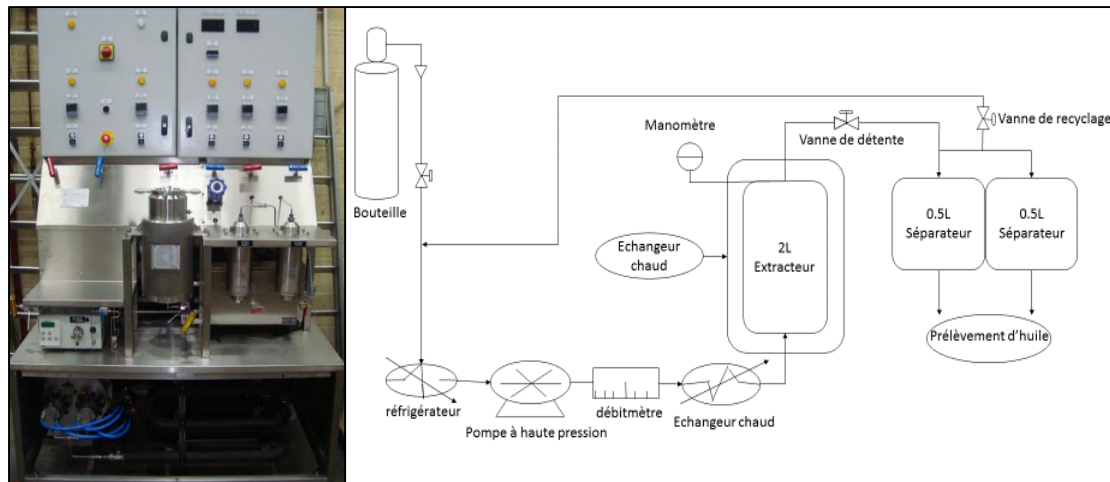


Figure 3.2. Pilote d'extraction par CO₂ supercritique.

L'approvisionnement en CO₂ liquide a été assuré par la société Air liquide de Constantine, ce dernier est stocké dans des bouteilles de 30 kg environ, avec une pression allant de 45 jusqu'à 55 bar.

➤ Description :

Le pilote d'extraction comprend les équipements suivants :

- Une pompe à haute pression qui peut atteindre jusqu'à 700 bar avec un débit maximale de 200 g/min ;
- Un extracteur cylindrique en acier inoxydable, dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau (3.1).
- Deux séparateurs en série pour le fractionnement et la récupération des extraits, les caractéristiques de ces séparateurs sont également résumés dans le tableau (3.1).

Tableau 3.1. Caractéristiques de l'extracteur et des séparateurs

	Extracteur	Séparateurs
Volume intérieur	2L	0.5L
Poids à vide	47 Kg	9 Kg
Pression	800 bar	200 bar
Température	200 °c	150 °c
Pression d'épreuve	1144 bar	325 bar

➤ Principe de fonctionnement

Le CO₂ sortant de la bouteille est refroidis par un refroidisseur qui assure son liquéfaction avant pompage, en suite le CO₂ liquide pompé et préchauffé arrivant à l'extracteur

contenant la matière végétale, il est comprimé et chauffé d'avantage, il passe donc à l'état supercritique où l'extraction débute. Après un certain temps de contact le mélange (CO₂SC – huile) est séparé par une simple détente au niveau des séparateurs. Enfin, après séparation, le CO₂ est recyclé et l'huile est prête à être récupérer.

➤ Manipulation

Les différentes étapes de manipulation du pilote d'extraction sont résumées comme suit :

- Peser une masse initiale de l'échantillon en utilisant une balance à haute pression ;
- Remplir minutieusement le réceptacle pour éviter les pertes en masse, le placer dans l'extracteur après avoir serrée les frittées, ce dernier est fermé par une bride métallique ;
- Allumer le groupe froid, jusqu'à ce qu'il atteint les 2°C, pour assurer la liquéfaction du CO₂ avant de passer par la pompe ;
- Vérifier que toutes les vannes sont bien fermées ;
- Entrer les consignes de températures de l'extracteur, les séparateurs et le préchauffeur ; celle-ci doit être légèrement inférieure à celle dans l'extracteur qui opère à une température supérieure à 32°C (température critique du CO₂) ;
- Ouvrir la bouteille du gaz puis démarrer la pompe et régler son débit, et au même temps ouvrir la vanne MV100 (figure (3.3)) ;
- Une fois atteindre la pression désirée dans l'extracteur, ouvrir la vanne MV221 (figure (3.3)), pour assurer l'équilibre de pression entre l'extracteur et les séparateurs en utilisant la vanne TESCOM (BPR300), sans oublier d'ouvrir la vanne du recyclage ;
- Chaque quinze minutes, récupérer l'huile extraite des séparateurs en utilisant les vannes placées en dessous des séparateurs MV310 et MV320 (figure (3.3)) ;
- Une fois l'extraction terminée, fermer le recyclage, arrêter le pompage, évacuer le CO₂ et faire le nettoyage.

Le parcours du solvant d'extraction (CO₂) dans les différents compartiments du pilote est illustré sur le flow sheet (figure (3.3)), où on peut constater clairement le circuit CO₂ lors d'une extraction avec toutes les conditions imposées dans chaque organe de l'installation.

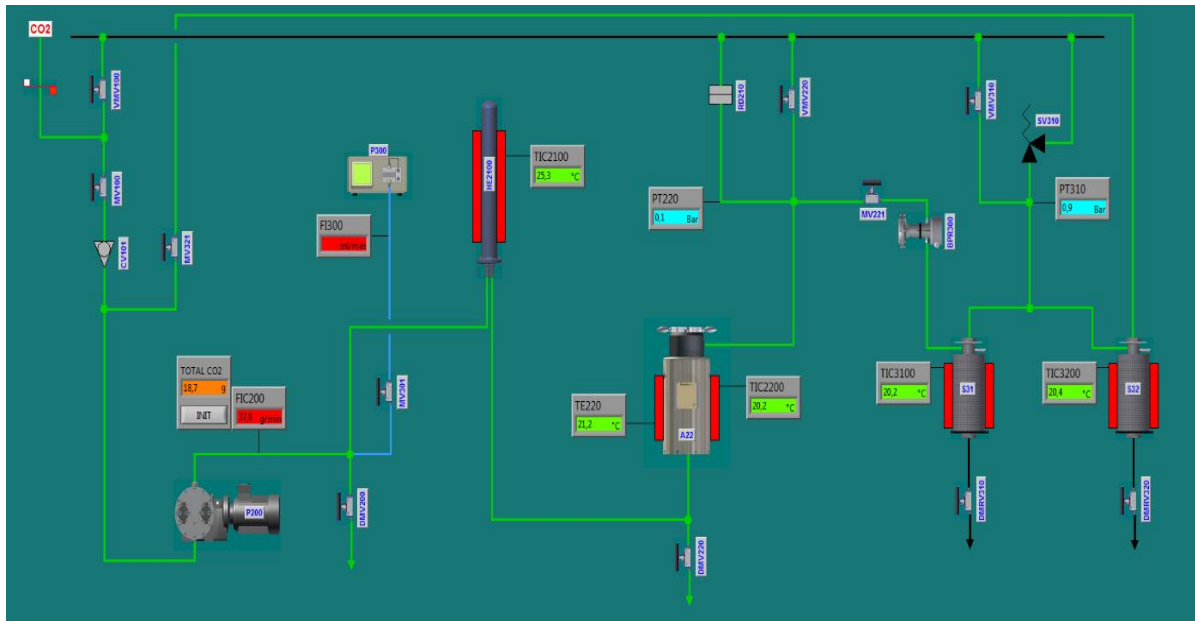


Figure 3.3. Schéma descriptif du circuit de CO₂.

b) Effet des conditions opératoires sur le rendement d'extraction

➤ Rendement d'extraction

Le rendement d'extraction de l'huile de noyaux a été estimé en appliquant l'équation suivante [30]:

$$R(\%) = \frac{\text{Masse d'huile extraite}}{\text{Masse initiale de la matière végétale sèche}} \times 100 \quad (3.2)$$

Avec :

$$\text{Masse initiale de la matière végétale sèche} = \text{Masse de la masse initiale de la matière végétale humide} \times (1 - T_h) \quad (3.3)$$

Où : T_h c'est la teneur en eau exprimée en ($g_{\text{eau}}/g_{\text{matière végétale}}$).

➤ Choix des conditions opératoires

Comme il a été révélé dans la revue bibliographique, peu de travaux portant sur l'effet des conditions opératoires sur le rendement d'extraction supercritique de l'huile de noyaux de dattes. Pour cela et avant d'appliquer l'optimisation par plans d'expériences, on a réalisé des expériences préliminaires en considérant les facteurs qui ont une influence généralement considérable sur l'extraction à savoir : la pression ; la température et le diamètre des particules, et ce afin d'explorer leurs effets individuels sur le rendement d'extraction de l'huile de noyaux de dattes. L'effet général des paramètres choisis a été bien expliqué dans le chapitre précédent, ce qui justifie leur choix.

Donc des expériences d'extraction ont été réalisées sur un large intervalle des paramètres choisis, le tableau (3.2) résume les différentes conditions opératoires adoptées pour ces expériences.

Tableau 3.2. Conditions opératoires adoptées pour des expériences préliminaires.

Effet de la pression									
(T (°C), d _p (mm))	(50, 0.3)			(60, 0.6)			(40, 0.9)		
Pression (bar)	150	200	250	150	200	250	150	200	250
Rendement (%)	10.70	11.39	13.64	7.39	10.37	10.73	4.12	5.41	6.46
Effet de la température									
(P (bar), d _p (mm))	(150, 0.3)			(200, 0.6)			(250, 0.9)		
Température (°C)	40	50	60	40	50	60	40	50	60
Rendement (%)	12.66	10.70	10.50	8.80	8.45	10.37	6.46	5.03	6.32
Effet de diamètre de particules									
(T (°C), P (bar))	(50, 150)			(60, 200)			(40, 250)		
Diamètre (mm)	0.3	0.6	0.9	0.3	0.6	0.9	0.3	0.6	0.9
Rendement (%)	10.70	9.17	6.58	12.51	10.37	7.63	13.55	8.93	6.46

Toutes les expériences ont été réalisées en mode dynamique avec un temps d'extraction de 210 min, un débit du CO₂SC fixé à 50g/min ; une température de séparation de 30°C ; et une masse initiale des noyaux de dattes de 80g.

c) Analyse des courbes cinétiques d'extraction

L'analyse de la cinétique d'extraction permet d'estimer la solubilité de l'huile de noyaux de dattes dans le CO₂ supercritique en utilisant la pente de sa première partie où la concentration de l'huile dans le CO₂ supercritique est constante et égale à la solubilité [123,263–265]. Dans notre cas la solubilité a été calculée après 45 minutes d'extraction où la courbe est pratiquement linéaire. L'équation qui permet de calculer la solubilité est définie par l'équation (3.4)

$$S(kg_{huile}/m^3_{co2}) = \frac{\text{masse extraite après 45 min}(kg_{huile})}{\text{débit du } CO_2 (kg_{co2}/\text{min}) * 45 (\text{min})} \times \text{densité du } CO_2 (kg_{co2}/m^3_{co2}) \quad (3.4)$$

Afin de mettre en évidence l'aspect effet des conditions opératoires sur les performances du processus de l'extraction d'huile nous avons défini « un taux d'amélioration d'extraction de l'huile » (TAE %), ce paramètre est défini comme étant le rapport de la variation du rendement d'extraction d'huile à différentes conditions opératoires rapporté à celui traduisant la quantité minimale extraite dans chaque cas l'équation (3.5) [266] :

$$TAE (\%) = \frac{R - R_{min}}{R_{min}} = \frac{\Delta R}{R_{min}} \times 100 \quad (3.5)$$

On définit également le temps relatif d'extraction $\tau(\%)$ défini comme étant le rapport du temps d'extraction pour obtenir le rendement minimum dans chaque cas rapporté au temps d'extraction total :

$$\tau(\%) = \frac{t_{Rmin}}{\text{temps d'extraction total}} \times 100 \quad (3.6)$$

Où : t_{Rmin} c'est le temps d'extraction pour obtenir le rendement minimal dans chaque cas.

d) Optimisation des conditions opératoires

La méthodologie de surface de réponse a été appliquée afin d'évaluer la signification des paramètres considérés, ainsi que leurs interactions d'une part, et en déduire les conditions optimales, d'autre part. Pour cela, le logiciel Minitab-16 a été exécuté en choisissant le plan Box-Behnken, ce logiciel donne un accès simple et rapide, et fourni ainsi une analyse statistique détaillée qui permet d'interpréter les résultats obtenus à travers la modélisation de surface de réponse. Dans les tableaux (3.3) et (3.4) on présente le domaine d'étude, et la matrice expérimentale construite respectivement.

Tableau 3.3. Domaine d'étude de l'extraction par CO₂SC de l'huile de noyaux de dattes.

Facteurs	Niveau : -1	Niveau : 0	Niveau : 1
X ₁ : Pression (bar)	150	200	250
X ₂ : Température (°C)	40	50	60
X ₃ : Diamètre de particules (mm)	0.3	0.6	0.9

Tableau 3.4. Matrice expérimentale de l'extraction par CO₂SC de l'huile de noyaux de dattes.

Expériences N°	Facteurs		
	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	+1	0	-1
7	-1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	+1	-1
11	0	-1	+1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Un aperçu général sur la méthodologie des plans d'expériences est présenté en annexe (1).

3.1.4. Extraction par Soxhlet

a) Principe de fonctionnement

Le montage présenté dans la figure (3.4.a) a été utilisé pour réaliser l'extraction par soxhlet, il s'agit de placer la matière végétale dans une cartouche poreuse en cellulose, puis l'introduire à l'intérieur du Soxhlet. Le solvant, contenu dans le ballon, est porté à ébullition, puis il est condensé grâce à un réfrigérant situé en haut du soxhlet, en s'accumulant autour et à l'intérieur de la cartouche. Lorsque ce dernier atteint le niveau supérieur du siphon, le mélange est renvoyé dans le ballon par différence de pression, où il est à nouveau évaporé. Plusieurs cycles d'extraction sont ainsi effectués, la durée de l'opération est laissée libre à l'utilisateur. On considère avoir alors atteint l'épuisement total en soluté de la matière végétale. Après extraction, le mélange (solvant/huile) est séparé par un évaporateur rotatif.

b) Conditions opératoires

L'extraction par soxhlet de l'huile de noyaux de dattes a été réalisée pendant (6h) avec l'hexane comme solvant, en utilisant (10g) de noyaux de dattes broyée de diamètre (0.3 mm). La température de l'extraction est d'environ (70°C), et le rapport solvant/solide de (4:1). L'huile a été récupérée à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide (SCI LOGEX RE 100-PRO) (Figure 3.4.b). Le rendement d'extraction a été quantifié en appliquant l'équation (3.2).

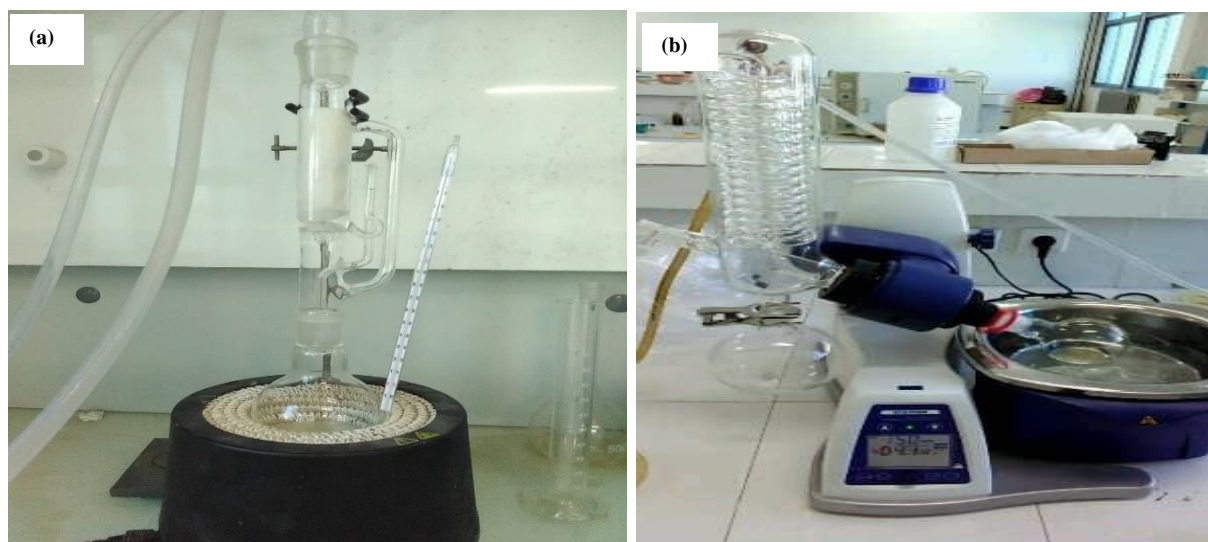


Figure 3.4. Extraction par soxhlet : (a) Montage soxhlet, (b) Evaporateur rotatif

3.1.5. Analyse chromatographique des extraits de noyaux de dattes

Dans le but de déterminer l'effet des conditions opératoires d'extraction sur la composition en acides gras de l'huile de noyaux de dattes, tous Les échantillons issus du plan d'expériences ont été analysés par GC-FID au Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (Lca), Toulouse. L'analyse chromatographique a été réalisée sur un chromatographe (VARIAN) modèle GC-3800, équipé d'un détecteur de type FID et d'un injecteur split/splitless, pour laquelle le gaz d'alimentation de la lampe est l'hélium. La colonne capillaire utilisée a les caractéristiques (0.25 mm diamètre interne \times 50 m, épaisseur du film 0.25 μm). Les conditions de l'analyse sont résumées dans le tableau (3.5).

Tableau 3.5. Conditions d'analyse par GC

Colonne	Détecteur	Injecteur
<ul style="list-style-type: none"> ▪ GC-3800(VARIAN) ▪ Flux de colonne : 1.2 ml/min ▪ Programme de température du four de la colonne : <ul style="list-style-type: none"> ▪ à 485 K (pendant 40 min) ▪ de 485 k à 523 K à 15 °C/min ▪ à 523k (pendant 10.68 min) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Type FID ▪ Température : 523 K ▪ Débit d'air : 300 ml/min ▪ Débit hélium : 1.2 ml/min 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Split ▪ Température : 523 k °C ▪ Volume d'injection d'échantillon : 1 μl

3.1.6. Prétraitement par DIC

Dans le but d'investiguer l'effet du prétraitement par DIC sur le processus d'extraction par CO_2SC , on a choisi de réaliser une étude paramétrique de cette nouvelle technique avant de la coupler au procédé d'extraction, et d'en déduire l'effet sur ce dernier. Dans cette section on

va présenter en détail les différentes étapes de manipulation de l'installation DIC et le plan expérimental adopté pour traiter les échantillons de noyaux de dattes. Le schéma de la figure (3.5) récapitule la stratégie d'étude adoptée.

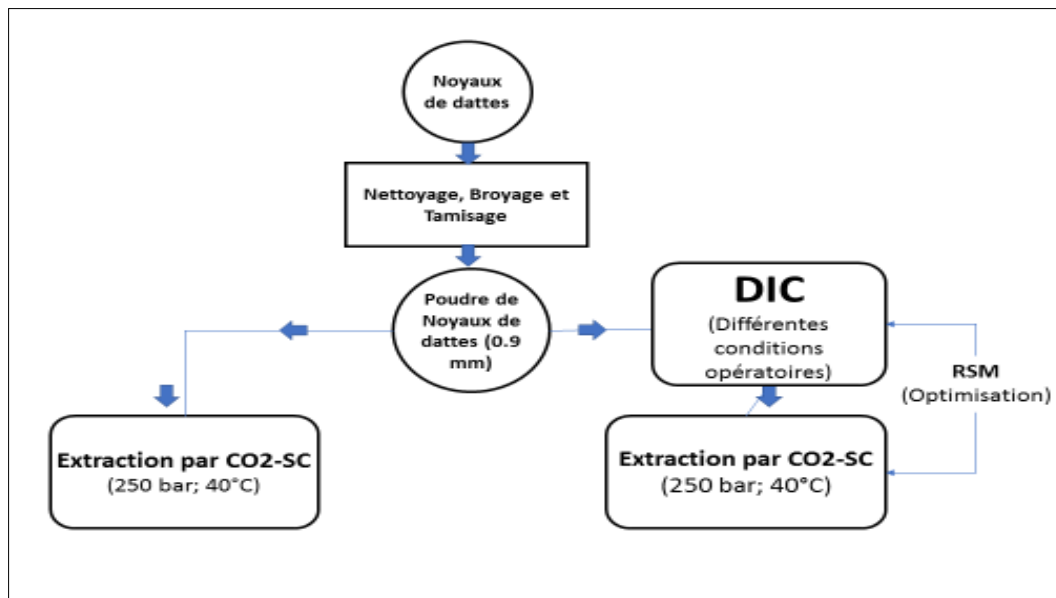


Figure 3.5. Stratégie de l'étude du prétraitement par DIC

a) Equipement et procédure

Comme il a été déjà indiqué dans le chapitre(I), la technologie DIC consiste en un traitement thermique de courte durée sous haute pression et haute température, suivi d'une détente très rapide vers le vide, conduisant ainsi à une expansion ou une modification de la structure, d'où une modification de l'aptitude physiologique du produit traité. La figure (3.6) montre l'installation de cette technique.

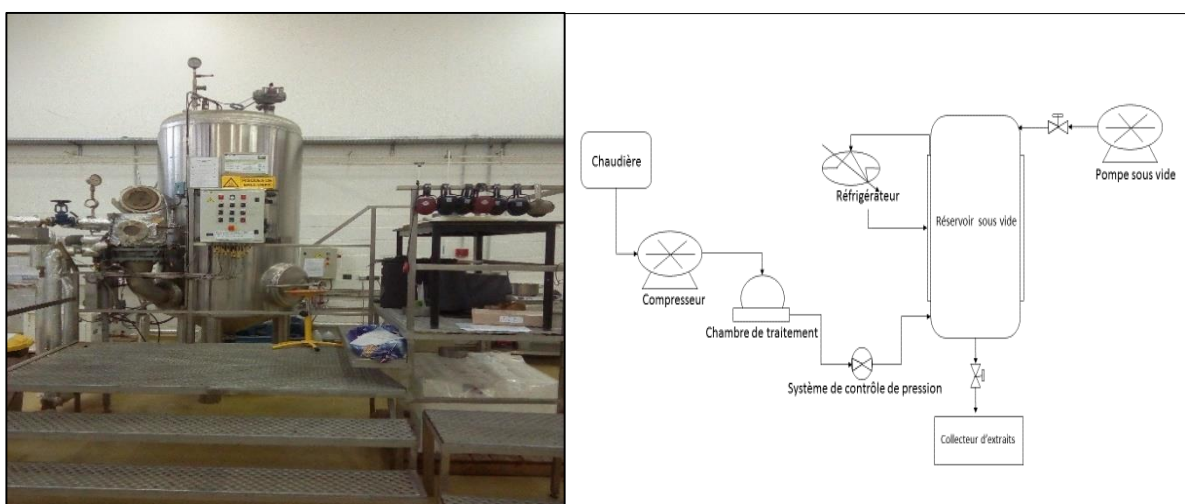


Figure 3.6. Installation DIC

Le dispositif expérimental de la DIC (Figure (3.6)) est composé de quatre organes essentiels :

- Une chambre de traitement (Figure (3.7)) pour mettre l'échantillon à traiter en place, capable de résister à haute pression (pratiquement jusqu'à 0.7 MPa) et à haute température (de l'ambiante à 200 °C) de vapeur d'eau.



Figure 3.7. Chambre de traitement de la DIC

- Un système de contrôle de pression entre la chambre de traitement et le réservoir à vide ((Figure (3.8)), assurant la chute subite de pression (détente instantanée) dans la chambre de traitement grâce à une vanne de grand diamètre à très faible durée d'ouverture (vanne de détente instantanée). Il s'agit d'une vanne sphérique électropneumatique qui permet d'obtenir la chute de pression vers le vide en une durée inférieure à 100 ms.



Figure 3.8. Systèmes de contrôle de pression de la DIC.

- Une pompe et un réservoir sous vide ((Figure (3.9)), il s'agit d'une pompe à anneau liquide de 4.8 kW capable d'établir un niveau de vide proche de 3 à 5 kPa dans un réservoir de volume

50 fois supérieur à celui de la chambre de traitement., le réservoir est équipé d'une double enveloppe pour refroidir, ce qui permet, par circulation d'un fluide de refroidissement, de contribuer à l'instauration d'un vide plus important dans ce réservoir (2.5 kPa).



Figure 3.9. Pompe et Réservoir sous vide de la DIC

- Un dispositif de collecte (Figure (3.10)) utilisé pour récupérer les condensats.



Figure 3.10. Dispositif de collecte de la DIC

En outre, la chambre de traitement est reliée à un générateur de vapeur, et un compresseur. Le tout est relié à un système d'acquisition permettant le stockage des données dans un ordinateur.

b) Mode opératoire du processus DIC

Les principales étapes de la DIC sont résumées comme suit :

1. Instauration d'un vide initial dans la chambre de traitement, contenant le produit à traiter sous la pression atmosphérique : Cette étape permet d'assurer un contact très intime entre la surface du produit et la vapeur d'eau, d'augmenter ainsi le transfert thermique par convection ou par condensation entre la vapeur et le produit afin d'améliorer la diffusion de la vapeur à travers la charge de la matière première. Ainsi, dans le cas d'opérations de texturation, le vide initial permet d'obtenir une meilleure homogénéisation de l'expansion.
2. Injection de la vapeur dans le récipient : Il s'agit d'instaurer en une ou plusieurs étapes une pression "P" de vapeur d'eau généralement saturée ce qui permet une augmentation très rapide et le maintien (moins de 0.2s), de la température du produit à un niveau pratiquement égale à celui de la vapeur à la pression considérée. Dans le cas de l'équipement utilisé au laboratoire, la pression absolue est limitée à 0.7 MPa et la température est comprise entre 75 et 160 °C.
3. Détente instantanées vers le vide : A la suite du traitement thermique de courte durée (High Temperature-Short Time HTST), un vide de 5 kPa est imposé d'une façon très abrupte dans la chambre de traitement (<0.2 s). S'en suivent une auto vaporisation partielle de l'eau (et des molécules volatiles), un refroidissement et une expansion éventuelle plus ou moins marquée du produit. La vapeur est partiellement condensée dans le réservoir à vide, ou dans des condenseurs agissant également sous vide, grâce à des parois maintenues à basse température.
4. Remise à la pression atmosphérique, en vue de récupérer la matière ainsi traitée.

Ces quatre étapes constituent un cycle de traitement (Figure (3.11)). Quand un traitement nécessite plusieurs cycles, les deux étapes 1 et 3 sont confondues pour deux cycles consécutifs et l'étape 4 de retour à la pression atmosphérique n'a lieu qu'à la suite du dernier cycle.

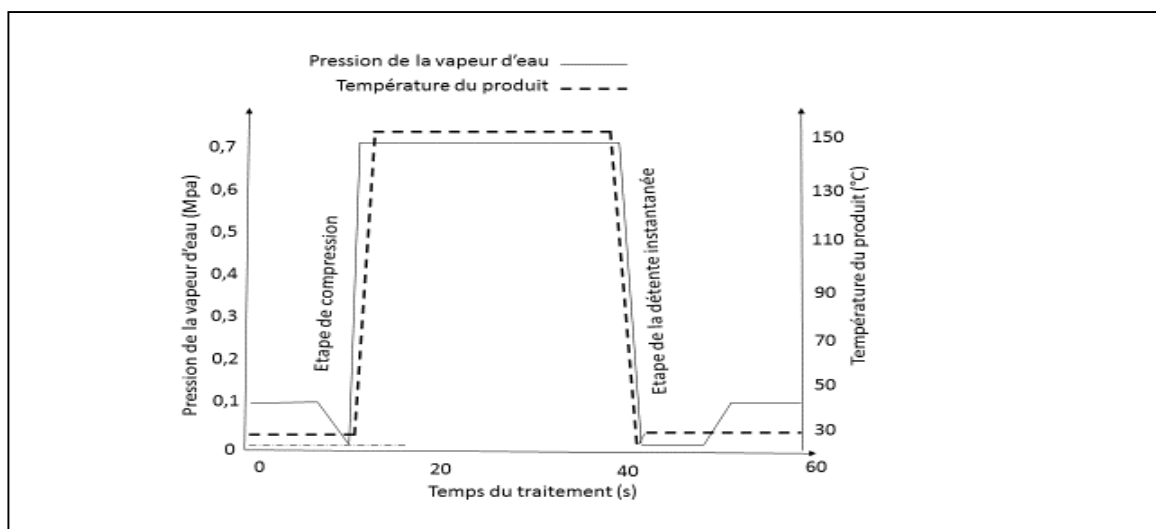


Figure 3.11. Étapes d'un cycle DIC

c) Effet des conditions opératoires de la DIC

➤ Choix des conditions opératoires de la DIC

Afin d'analyser l'effet des paramètres opératoires (variables indépendantes) de la DIC et de les optimiser en termes des paramètres de réponses (variables dépendantes) adéquates, on a procédé à une étude préliminaire fondée sur une variation systématique de l'ensemble des paramètres opératoires, à savoir : la pression de vapeur d'eau saturée dans la chambre de traitement (P_{DIC}), et le temps de traitement t_{DIC} .

Le domaine d'étude considéré est défini comme suit :

- Une pression absolue de vapeur d'eau (P_{DIC}) (entre 0.1 et 0.7MPa) dans la chambre de traitement ;
- Un temps de traitement (t_{DIC}) (entre 20 et 60 s).

Le facteur de réponse (variable dépendante) qu'on a étudié afin d'optimiser les paramètres opératoires du prétraitement est le rendement globale d'extraction par fluide supercritique à une pression de 250 bar, une température de 40°C et un diamètre de particule moyen de (0.9 mm).

➤ Optimisation des conditions opératoires de la DIC

L'optimisation des conditions opératoires de la DIC a été effectuée en appliquant un plan d'expérience composite centré (de 12 points). Le logiciel MINITAB 16 a été exécuté pour analyser les résultats. Les tableaux (3.6) et (3.7) récapitulent le domaine d'étude considéré, et la matrice expérimentale à réaliser, respectivement.

Tableau 3.6. Valeurs et niveaux de facteurs considérés pour le traitement par DIC

Valeurs codées		$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
Valeurs réelles	t_{DIC} (s)	20	26	40	54	60
	P_{DIC} (MPa)	0.1030	0.19	0.4	0.61	0.6970

Tableau 3.7. Différentes combinaisons d'expériences de traitement par DIC

Test	P_{DIC} (MPa)	t_{DIC} (s)
0	-	-
DIC1	0	0
DIC2	$+\alpha$	0
DIC3	0	$+\alpha$
DIC4	0	0
DIC5	+1	+1
DIC6	+1	-1
DIC7	0	0
DIC8	-1	-1
DIC9	-1	+1
DIC10	0	0
DIC11	$-\alpha$	0
DIC12	0	$-\alpha$

D'autre part, dans le but d'identifier l'impact du prétraitement (DIC) sur le procédé d'extraction et afin de mettre en évidence l'aspect comparatif de notre étude, on a considéré «un taux d'amélioration d'extraction» (TAE%) [266], définie comme étant l'augmentation relative du rendement en huile des échantillons prétraités rapporté à l'échantillon non-traités (contrôle) ; et exprimé par l'équation (3.7):

$$TAE \% = \frac{Y_{Prétraité\ par\ DIC} - Y_{Contrôle}}{Y_{Contrôle}} \quad (3.7)$$

Avec : $Y_{Contrôle}$ est le rendement d'extraction du contrôle et $Y_{Prétraité\ par\ DIC}$ est le rendement d'extraction de l'échantillon prétraité.

3.2. Etude de l'extraction de l'huile de graines de sésame

Dans cette partie on va exposer en détail la méthodologie expérimentale suivie au cours de l'étude de l'extraction de l'huile de sésame par CO₂ supercritique. La figure (3.12) résume la stratégie adoptée dans notre étude, il s'agit d'utiliser la matière végétale (graines de sésame) sous ses différents états (décortiquées broyées, décortiquées non broyées, non décortiquées broyées, et aussi des graines non décortiquées et non broyées) pour réaliser l'extraction par CO₂ SC. Puis réaliser un couplage avec le procédé d'extraction par pressage mécanique à froid ; et ensuite effectuer une comparaison avec le couplage avec l'extraction par hexane (technique de

Randall). L'objectif principale est d'investiguer l'effet des conditions opératoires, et du traitement de la matière végétale sur le rendement d'extraction d'une part, et de réaliser une comparaison et un couplage avec d'autres procédés d'extraction, d'autre part. Toutes les étapes expérimentales sont présentées dans les paragraphes suivants.

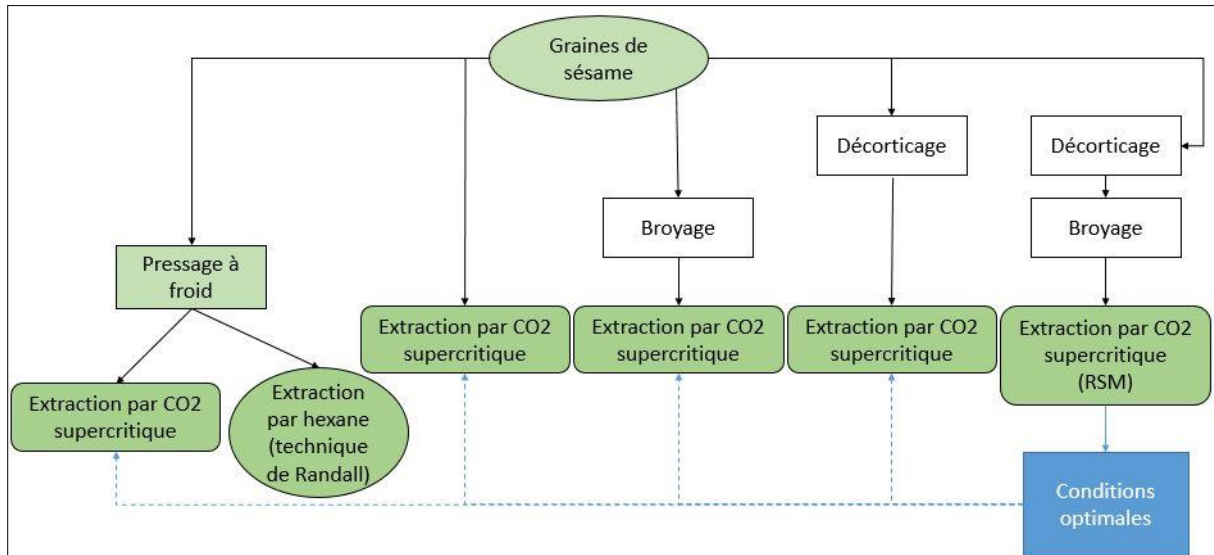


Figure 3.12. Stratégie de l'étude de l'extraction de l'huile de graines de sésame.

3.2.1. Préparation de la matière végétale

Les graines de sésame décortiquées et non-décortiquées utilisées dans cette étude ont été fournies par (AL JAMEEL INTERNATIONAL, UAE). Les graines broyées ont été préparées à l'aide d'un moulin à café (*broyeur à couteau*). La figure (3.13) montre les différents échantillons de graines de sésame utilisés dans les expériences des extractions.

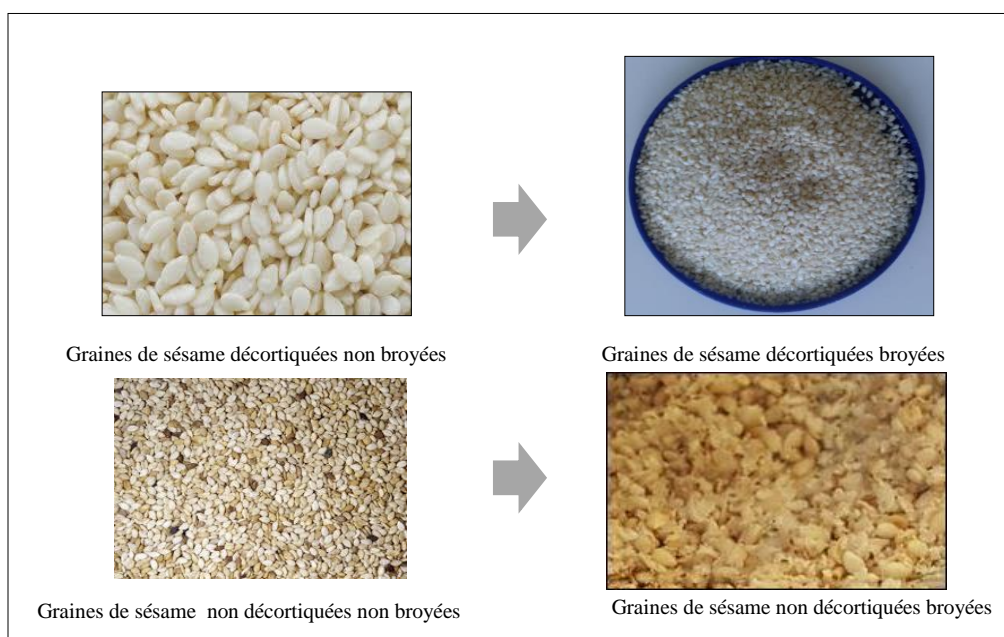


Figure 3.13. Echantillons de graines de sésame préparés pour l'extraction.

3.2.2. Teneur en humidité :

Le taux d'humidité de la matière végétale utilisée dans l'extraction a été mesuré en utilisant un analyseur d'humidité (*Denver instrument*), qui permet de fournir rapidement la valeur de la teneur en humidité par une simple lecture.

3.2.3. Analyse granulométrique par tamisage

Le diamètre des particules solide est un paramètre essentiel qui influe sur le rendement de l'extraction, Ce facteur n'a pas été examiné dans cette étude, il a été maintenu fixe. Par conséquent une analyse granulométrique par tamisage a été réalisée, en utilisant une tamiseuse *Rtech* ; une distribution de tailles des particules a été établie, et l'étude statistique a permis de déduire le diamètre moyen des particules utilisées dans l'extraction.

3.2.4. Extraction par CO₂ super critique

L'extraction par CO₂SC a été réalisée en utilisant le pilote d'extraction (série 4343 type SF2) présenté en détail dans la section précédente (Figure (3.2)). L'étude expérimentale consiste principalement à appliquer un plan d'expériences pour l'extraction à partir des graines de sésames décortiquées broyées ; en déduire les conditions optimales, puis réaliser des expériences comparatives sous ces conditions optimales, en utilisant des graines de sésame décortiquées non broyées, des graines de sésames non décortiquées broyées ; et des graines de sésame non décortiquées non broyées. Cette comparaison permet de visualiser l'effet du décorticage et du broyage de la matière végétale sur le procédé d'extraction.

a) Effet des conditions opératoire sur le rendement d'extraction

➤ Choix des conditions opératoires

Il n'était pas nécessaire d'effectuer les essais préliminaires vu que cette espèce a été largement considérée par les études antérieurs et les domaines des conditions d'extraction de température et de pression ont été fixées par rapport à [56]. Comme étant le Rapport (solvant/matière première) est un facteur très important dans le domaine d'extraction, on a choisi d'étudier l'effet de la masse initiale de la matière végétale comme troisième facteur sur le processus d'extraction.

➤ Rendement d'extraction

Le rendement d'extraction a été également estimé en appliquant l'équation (3.2).

➤ Optimisation des conditions opératoires

Pour étudier l'effet des conditions opératoires adoptées sur le rendement d'extraction, et d'optimiser ces derniers, on a choisi d'appliquer un plan expérimental Box-Behnken. Le logiciel MINITAB-16 a été également exécuté pour analyser les résultats expérimentaux.

Les tableaux (3.8) et (3.9) récapitulent le domaine de notre étude ainsi que la matrice correspondante en terme codés.

Tableau 3.8. Domaine d'étude

Facteur	Niveau :-1	Niveau : 0	Niveau : +1
(X1) température (°C)	40	50	60
(X2) pression (bar)	150	200	250
(X3) masse MV(g)	50	100	150

Tableau 3.9. Matrice des expériences de l'extraction de l'huile de sésame

Expériences N°	Facteurs		
	X1	X2	X3
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	+1	0	-1
7	-1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	+1	-1
11	0	-1	+1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Par ailleurs, il faut noter que la matrice expérimentale (Tableau (3.9)) correspondante à un plan de trois facteurs ; trois niveau et trois points au centre, a été réalisée pour un temps d'extraction de trois heures et demi ; un diamètre de particules (0.69 mm) ; et un débit du CO₂ de (50g/min).

3.2.5. Extraction par pressage à froid de l'huile de sésame

L'extraction de l'huile de graines de sésame par pressage à froid a été réalisée par une presse à vis (P500R, ANTONE FRIES, ALLEMAGNE) montrée sur la figure (3.14), cette

presse est fabriquée en acier inox avec une capacité de 12-30 kg/h et d'une vitesse de rotation du moteur de 5 à 95 tr/min.

a) Mode opératoire :

Les échantillons de graines oléagineuse de sésame non-décortiquées et non broyées ont été introduites dans une trémie de forme conique à travers une colonne ; une fois atteindre la vis, ces dernières sont entraînées de manière forcée à l'intérieur du fourreau, puis envoyer dans la zone de transport. La matière transportée par la vis s'accumule dans la zone de presse et sort sous l'effet de la compression à travers une buse, conduisant ainsi à la formation d'un bouchon dans cette zone ; l'alimentation en continu en matière végétale, assurée par la vis exerce une forte pression sur les graines, d'où la matière solide est compressée, et l'huile contenu dans les graines est extraite. Cette compression s'accompagne d'un auto-échauffement de la matière par friction des graines.

Pour chaque essai, 600g des graines de sésame ont été introduites dans la presse à une vitesse de rotation du moteur de 75 tr/min.



Figure 3.14. Presse à vis (P500R, ANTONE FRIES, ALLEMAGNE)

La figure (3.15) illustre les tourteaux de graines de sésame issus de l'extraction par pressage à froid, ces derniers seront valorisés en subissant des extractions par CO₂SC et par hexane. Permettant ainsi un couplage entre les procédés d'extraction.



Figure 3.15. Tourteaux de graines de sésame, issus de l'extraction par pressage à froid.

3.2.6. Couplage pressage à froid- extraction par CO₂ supercritique

Le couplage d'extraction (pressage à froid- CO₂SC) a été réalisé en soumettant les tourteaux (Figure (3.15)) issus du pressage à froid à une extraction par CO₂SC. Pour cela, environ 50 g de tourteaux ont été placés dans l'extracteur. Les expériences ont été effectuées en mode dynamique (suivant les étapes exposées dans les sections précédentes). L'extraction a été réalisée à une température de 40°C, et une pression de 250 bars, (température et pression optimales déterminées dans la partie (3.1.2.4), avec un temps d'extraction de 210 minutes et un débit du CO₂ de 50 g/min.

3.2.7. Couplage pressage à froid- extraction par solvant organique (hexane)

Le couplage d'extraction (pressage à froid- extraction par solvant) a été réalisé en soumettant les tourteaux (Figure (3.15)) issus du pressage à froid à une extraction par hexane par un extracteur Randall **VELP-148 (Italie)** (Figure (3.16)).



Figure 3.16. Extracteur Randall.

La technique de Randall a été développée par le chimiste américain *Edward L. Randall* [267], en introduisant des adaptations de la technique d'extraction par soxhlet, afin de réduire les temps d'extraction, cette technique repose sur les trois étapes suivantes :

1. Extraction : immersion directe de la cartouche contenant l'échantillon dans le solvant bouillant ;
2. Lavage : l'échantillon est lavé par passage de solvant froid évaporé puis condensé ;
3. Récupération du solvant par distillation et collecte des vapeurs condensées.

La très grande vitesse de la première phase d'extraction permet d'écourter considérablement la durée d'extraction, par rapport à la technique de Soxhlet (lente et fastidieuse).

L'appareil d'extraction (Figure (3.16)) est muni d'un collecteur de solvant condensé. Lorsque le robinet est en position ouverte, le solvant se déverse en continu directement au-dessus de la cartouche. Ce robinet est fermé à la fin d'extraction, afin de récupérer le solvant pur. L'extrait à récupérer contient probablement des traces de solvant à éliminer.



Figure 3.17. Cartouche en cellulose contenant les tourteaux de graines de sésame.

L'extraction à partir des tourteaux de sésame par la méthode de Randall a été réalisée en utilisant l'hexane comme solvant. Les conditions opératoires ont été définies après plusieurs tests préliminaires.

a) Mode opératoire

Des échantillons de 5 g de tourteaux de sésame ont été placés dans une cartouche de cellulose (Figure (3.17)), puis chargées dans l'appareil (Figure (3.16)). Ces cartouches ont été immergées dans 60 ml d'hexane bouillant (180°C) pendant 90 min, ensuite les cartouches ont été portées en position de rinçage pendant 60 min, puis le solvant a été évaporé et récupéré par condensation pour une durée de 40 min. La matière grasse obtenue a été déterminée par pesée.

b) Rendement d'extraction

De même, le rendement d'extraction a été quantifié en appliquant l'équation (3.2).

3.3. Modélisation phénoménologique du processus d'extraction par CO₂SC

Afin de valider les résultats expérimentaux, les cinétiques d'extraction de l'huile de noyaux de dattes et de graines de sésames par CO₂ supercritique ont été modélisée, en appliquant le model de Shrinking-core (SCM). Dans cette section on va exposer les différentes étapes suivies dans l'application de ce modèle.

Ce modèle implique deux phases, une phase solide stationnaire composée d'un ensemble de particules supposées sphériques identiques ; et une phase fluide qui est le CO₂-SC qui s'écoule du bas vers le haut du lit. Il décrit ainsi une désorption irréversible suivie d'une diffusion dans le solide poreux à travers les pores, et suppose qu'il existe une frontière mobile

(Dynamic sharpe boundry) entre la partie extraite et non extraite de la particule et qui se rétrécit avec le progrès de l'extraction jusqu'à ce qu'elle atteint le centre de la particule, où tout le soluté serait épuisé. La position de la frontière mobile est caractérisée par un rayon nommé rayon critique (r_c) (Figure (3.18))

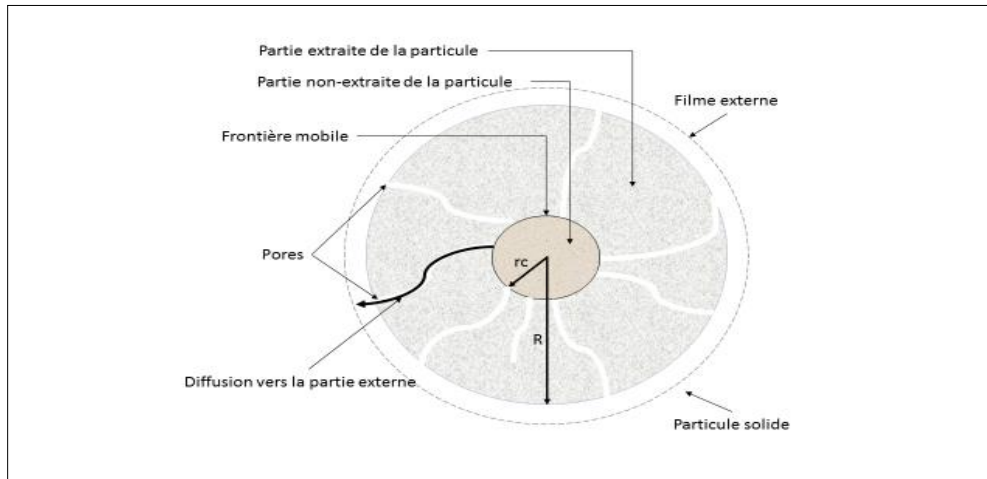


Figure 3.18. Particule solide d'après le modèle de Shrinking-core

3.3.1. Hypothèses

Avant de procéder à l'application du modèle, des hypothèses simplificatrices ont été adoptées [215], ces hypothèses sont énumérées comme suit :

- La dispersion radiale est négligée dans le lit fixe ;
- Le système est isobare, et isotherme ;
- Le système est considéré comme une désorption irréversible ;
- L'huile est uniformément distribuée dans la particule solide ;
- Les propriétés physiques du solvant sont constantes durant l'extraction ;
- Les composés à extraire sont supposés comme une seule substance nommée : soluté.

3.3.2. Equations de bilans de matière

a) Bilan de matière par rapport à l'huile dans la phase fluide

Le transfert de l'huile dans la phase fluide se fait par diffusion et par convection à travers un élément différentiel d'une hauteur dz comme le montre la figure (3.19).

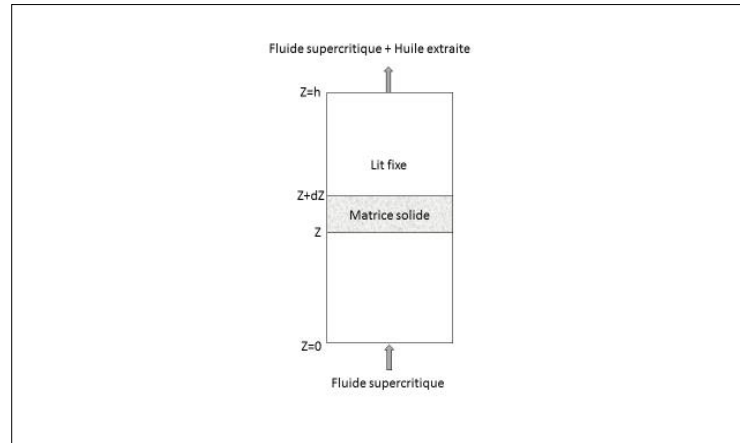


Figure 3.19. Elément différentiel dans l'extracteur

➤ Transfert par convection suivant l'axe \vec{z}

Quantité d'huile entrant l'élément par convection = $(v \cdot \varepsilon \cdot A \cdot C)_z$ (3.8.a)

Quantité d'huile sortant de l'élément par convection = $(v \cdot \varepsilon \cdot A \cdot C)_{z+dz}$ (3.8.b)

Avec :

- v : La vitesse interstitielle du fluide [m/s] ;
- ε : Fraction de vide du lit ;
- A : Surface d'écoulement [m²] ;
- C : Concentration de l'huile au sein du fluide [kg/m³] ;
- z : Direction le long de la hauteur du lit [m].

➤ Transfert par diffusion suivant l'axe \vec{z}

Quantité d'huile entrant l'élément par diffusion = $(J \cdot \varepsilon \cdot A)_z$ (3.9.a)

Quantité d'huile sortant de l'élément par diffusion = $(J \cdot \varepsilon \cdot A)_{z+dz}$ (3.9.b)

Avec :

- J : flux de la diffusion ($J = -D_L \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)$ d'après la loi de Fick);
- D_L : étant le coefficient de diffusion axiale [m²/s].

- Transfert de matière entre phases

Le flux du transfert de l'huile de la phase solide vers le fluide (exprimé en [kg/s]) est donné par l'équation (3.10).

$$N = K_f * S_{\text{échange}} * (C_a(R) - C) \quad (3.10)$$

Avec :

- K_f : Coefficient de transfert de masse dans la phase fluide (m/s) ;
- R : Rayon de la particule solide (m) ;
- $C_a(R)$: Concentration de l'huile à la surface externe de la particule solide (kg/m³) ;
- $S_{\text{échange}}$: Surface d'échange dans l'élément de volume, donné par l'équation (3.10.a).

$$S_{\text{échange}} = (1 - \varepsilon) * A * \partial z * a_p \quad (3.10.a)$$

Donc la quantité totale d'huile transférée dans l'élément différentiel est exprimée comme suit :

$$N_t = (1 - \varepsilon) * A * \partial z * a_p * K_f * (C_a(R) - C) \quad (3.10.b)$$

- a_p : Représente l'aire spécifique d'une particule solide supposée sphérique (m⁻¹) est peut être calculée par l'équation (3.10.c).

$$a_p = \frac{S}{V} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4\pi R^3}{3}} = \frac{3}{R} \quad (3.10.c)$$

Par conséquent on aura :

$$N_t = (1 - \varepsilon) * A * dz * \frac{3}{R} * K_f * (C_a(R) - C) \quad (3.10.d)$$

- Accumulation :

$$L'accumulation = \partial \left(\frac{\varepsilon \cdot A \cdot \partial z \cdot C}{\partial t} \right) \quad (3.11)$$

D'après le principe de la conservation de masse, le bilan de matière peut être écrit :

$$\left(\text{Quantité de matière entrant} \right)_{\text{l'élément de volume}} - \left(\text{Quantité de matière sortant} \right)_{\text{de l'élément de volume}} + \left(\text{masse transférée} \right)_{\text{entre phases}} = \left(\text{variation de la masse} \right)_{\text{dans l'élément}} \quad (3.12)$$

En regroupant tous les termes ci-dessus, l'équation du bilan devient :

$$(v \cdot \varepsilon \cdot A \cdot C)_z + (J \cdot \varepsilon \cdot A)_z + \left[(1 - \varepsilon) \times A \times \partial z \times \frac{3}{R} \times K_f \times (C_a(R) - C) \right] - (v \cdot \varepsilon \cdot A \cdot C)_{z+dz} - (J \cdot \varepsilon \cdot A)_{z+dz} = \partial \left(\frac{\varepsilon \cdot A \cdot \partial z \cdot C}{\partial t} \right) \quad (3.13)$$

On divisant l'équation (3.13) par $(\varepsilon \times A \times \partial z)$, on aura :

$$\frac{(v \cdot C)_z - (v \cdot C)_{z+dz}}{\partial z} + \frac{(J)_z - (J)_{z+dz}}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} * \frac{3}{R} * K_f * (C_a(R) - C) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.13.a)$$

En remplaçant le flux par son expression ($J = -D_L \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)$) dans l'équation (3.13.a) on peut écrire l'équation différentielle qui présente la variation de la concentration dans la phase fluide, équation (3.13.b).

$$v \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} * \frac{3}{R} * K_f * (C_a(R) - C) \quad (3.13.b)$$

b) Bilan de matière par rapport à l'huile dans la phase solide

Le transfert de matière de l'huile végétale dans les particules solide aura lieu entièrement par diffusion à travers l'élément différentiel montré par la figure (3.20).

Le bilan de matière correspondant s'écrit :

$$\text{Quantité d'huile entrant l'élément par diffusion} = (N_A \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2)_r \quad (3.14.a)$$

$$\text{Quantité d'huile sortant de l'élément par diffusion} (N_A \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2)_{r+dr} \quad (3.14.b)$$

Avec

- N_A : Flux de diffusion ($N_A = -D_e \cdot \frac{\partial C_a}{\partial r}$) ;
- D_e : étant diffusivité interne [m²/s].

D'après le principe de la conservation de masse en régime permanent, le bilan de matière dans la particule solide peut être écrit :

$$\left(\text{Quantité de matière entrante} \right)_{\text{l'élément de volume}} - \left(\text{Quantité de matière sortante} \right)_{\text{de l'élément de volume}} = 0 \quad (3.15)$$

En substituant les équations (3.14.a), (3.14.b) dans l'équation du bilan (3.15), on aura (3.16) :

$$(N_A \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2)_r - (N_A \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2)_{r+dr} = 0 \quad (3.16)$$

En divisant chaque membre de l'équation par $4\pi dr$ on obtient :

$$\frac{(-D_e \cdot r^2 \cdot \frac{\partial C_a}{\partial r})_r - (-D_e \cdot r^2 \cdot \frac{\partial C_a}{\partial r})_{r+dr}}{\partial r} = 0 \quad (3.16.a)$$

$$-D_e \cdot \frac{(r^2 \cdot \frac{\partial C_a}{\partial r})_r - (r^2 \cdot \frac{\partial C_a}{\partial r})_{r+dr}}{\partial r} = 0 \quad (3.16.b)$$

$$\frac{(r^2 \cdot \frac{\partial C_a}{\partial r})_r - (r^2 \cdot \frac{\partial C_a}{\partial r})_{r+dr}}{\partial r} = 0 \quad (3.16.c)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_a}{\partial r} \right) = 0 \quad (3.16.d)$$

Par ailleurs, la variation moyenne de la concentration en huile dans la phase solide q_{moy} avec le temps égale à la masse du soluté transféré dans le film externe entourant la particule solide, cette variation est exprimée par l'équation (3.17).

$$\frac{\partial q_{moy}}{\partial t} = -\frac{3 * K_f}{R} * (C_a(R) - C) \quad (3.17)$$

▪ q_{moy} est liée à la concentration initiale de l'huile q_0 dans le support solide par le biais de la relation suivante (équation (3.18)).

$$\frac{q_{moy}}{q_0} = \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (3.18)$$

c) Conditions aux limites et conditions initiales

Les conditions aux limites sont données comme suit :

▪ La concentration dans la phase liquide au voisinage immédiat du rayon critique dans la phase solide est égale à la valeur de la concentration à la saturation :

$$(\text{à } r = r_c) : C_a = C_{sat} \quad (3.19)$$

➤ Le flux de diffusion à la surface externe de la particule solide est égal au flux de transfert de la matière à travers le film externe :

$$\text{à } (r = R) : -D_e \frac{\partial C_a}{\partial r} = K_f \times (C_a(R) - C) \quad (3.20)$$

➤ Les conditions aux limites dans le lit sont données comme suit :

$$\text{à } (z = 0) : c = 0 \text{ et à } z = L : \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (3.21)$$

➤ Les conditions initiales sont exprimées comme suit :

$$\text{à } (t = 0) : r_c = R ; C = 0 \quad (3.22)$$

Finalement, on obtient le système d'équations à résoudre avec les conditions initiales et aux limites :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 v \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \times \frac{3}{R} \times K_f \times (C_a(R) - C) \\
 z = 0 : c = 0, \text{ à } z = L : \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ et à } t = 0 : C = 0 \\
 \left\{ \begin{array}{l}
 \frac{\partial q_{moy}}{\partial t} = -\frac{3 \times K_f}{R} \times (C_a(R) - C) \\
 \text{à } t = 0 : r_c = R \\
 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_a}{\partial r} \right) = 0
 \end{array} \right. \\
 \left\{ \begin{array}{l}
 \text{à } r = r_c : C_a = C_{sat} \text{ et à } r = R : \frac{\partial C_a}{\partial r} = -\frac{K_f}{D_e} \times (C_a(R) - C) \\
 \frac{q_{moy}}{q_0} = \left(\frac{r_c}{R} \right)^3
 \end{array} \right.
 \end{array} \right.$$

Le système d'équation précédent a été résolu par le biais du logiciel *COMSOL multiphysics* (version 5.2a) avec la diffusivité interne comme paramètre ajustable.

3.3.3. Propriétés physiques et paramètres nécessaires aux calculs

a) Section d'écoulement (S)

La section d'écoulement dans l'extracteur a été calculée par l'équation (3.23).

$$S = \pi R^2 \quad (3.23)$$

Où :

R : est le rayon de l'extracteur cylindrique [m].

b) Masse volumique du solide

La masse volumique (ρ_s) du noyau a été estimée expérimentalement en plaçant un noyau de dattes dans une éprouvette graduée contenant un volume connu d'eau distillée. La masse volumique du noyau peut être déterminée en mesurant le volume d'eau déplacé dans l'éprouvette [3].

c) Masse volumique du lit de particules

La masse volumique du lit (ρ_b) a été mesurée expérimentalement en mettant une quantité de noyaux de dattes pesée auparavant dans une éprouvette graduée. Le volume occupé par la poudre a permis de déduire la masse volumique du lit de particules [171].

d) Fraction de vide dans lit fixe

la fraction de vide notée (ε) dans le lit a été calculée en utilisant l'équation (3.24)[3,171,268].

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (3.24)$$

e) Masse volumique et viscosité cinématique du fluide supercritique

La masse volumique notée (ρ_f) et la viscosité cinématique notée (ν_f) du fluide supercritique dépendent directement de la pression et de la température d'extraction. Ces deux paramètres ont été calculés par le logiciel HYSYS en appliquant l'équation d'état de type SRK.

f) Vitesse d'écoulement interstitielle

La vitesse d'écoulement interstitielle notée (\mathbf{v} [m/s]) du fluide supercritique a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\mathbf{v} = \frac{Q_m}{\rho_f \cdot S \cdot \varepsilon} \quad (3.25)$$

g) Coefficient de transfert externe

Le coefficient de transfert de matière noté (K_f [m/s]) est donné par l'équation (3.26), ce dernier dépend de plusieurs paramètres adimensionnels qui doivent être calculés en premier [132], selon les équations (3.27) ; (3.28) ; et (3.29)

$$K_f = \frac{S_h \cdot D_e}{2R} \quad (3.26)$$

Avec :

(S_h) nombre de Sherwood définit par [132]:

$$S_h = 2 + 1.1 \times R_e^{0.6} \cdot S_c^{\frac{1}{3}} \quad (3.27)$$

Où :

(R_e) nombre de Reynolds définit comme suit [132]:

$$R_e = \frac{\rho_f \cdot U_0 \cdot 2R}{\mu_f} \quad (3.28)$$

(S_c) nombre de Schmidt définit comme suit [132] :

$$S_c = \frac{\mu_f}{\rho_f \cdot D_e} \quad (3.29)$$

Avec :

- U_0 vitesse d'écoulement superficielle du fluide supercritique exprimé en (m/s) ;
- μ_f viscosité dynamique du fluide supercritique exprimé en ($\frac{Kg}{m.s}$).

h) Concentration à la saturation (Solubilité)

La concentration à la saturation (C_{cat}) du fluide supercritique par l'huile a été évaluée graphiquement, par la détermination de la pente de la partie linéaire des courbes cinétiques représentant la masse de l'huile extraite en fonction de la masse du CO_2 consommée [115].

i) Concentration initiale en huile dans la phase solide

La concentration initiale dans la phase solide (q_0) a été calculée en utilisant l'équation (3.30) [269].

$$q_0 = \omega \times \rho_s \quad (3.30)$$

Où :

- ρ_s : est la densité de la matière végétale ;
- ω : est la quantité de l'huile extraite par soxhlet exprimée en ($Kg_{huile}/Kg_{matière\ végétale}$).

j) Diffusivité effective

La diffusivité effective (D_e) dans la particule solide a été considéré comme étant le paramètre ajustable du modèle. Elle a été déterminé, en minimisant la déviation relative absolue moyenne, notée AARD (%), et calculée par le biais de tous les points de la cinétique d'extraction en utilisant l'équation (3.31):

$$AARD (\%) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{exp} - y_{est}}{y_{exp}} \right|_i * 100 \quad (3.31)$$

Où : n est le nombre des points expérimentaux, y_{exp} et y_{est} sont les rendements expérimentaux et estimés respectivement.

CHAPITRE IV
RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Introduction

Dans le présent chapitre on va exposer tous les résultats obtenus avec leurs discussions ; et ce en suivant la méthodologie de l'étude exposée dans le chapitre (3). Donc, ce chapitre est composé de trois parties principales :

- La première comporte les résultats de l'extraction par CO₂ supercritique à partir des noyaux de dattes, et du couplage avec le processus du traitement par DIC ;
- La deuxième comporte les résultats de l'extraction par CO₂ supercritique à partir de graines de sésames, et du couplage avec le pressage à froid et l'extraction par solvant organique ;
- Et enfin la troisième partie comporte, les résultats de modélisation du procédé d'extraction par CO₂ supercritique appliquées aux deux substances étudiées.

4.2. Résultats d'extraction de l'huile de noyaux de dattes

4.2.1. Effets individuels des conditions opératoires sur le rendement d'extraction

Comme déjà mentionné au chapitre précédent une étude paramétrique a été considérée afin d'examiner l'effet de trois paramètres (la pression ; la température ; et le diamètre des particules) sur le rendement d'extraction de l'huile de noyaux de dattes par CO₂ supercritique ; des expériences préliminaires ont été réalisées selon les conditions résumées dans le tableau (3.2), les résultats de ces expériences sont insérés dans l'annexe (2). Le rendement d'extraction a été estimé en appliquant l'équation (3.2), pour une teneur en humidité de 10% des échantillons de noyaux dattes

L'analyse de ces résultats peut être résumée comme suit :

a) Effet individuel du diamètre des particules sur le rendement d'extraction

La figure (4.1) montre la variation du rendement en fonction de diamètre des particules pour les différentes valeurs de température et pression considérées. Où on peut constater que le rendement augmente avec la diminution du diamètre des particules. Cela peut être expliqué par l'augmentation de la surface d'échange et la libération de l'huile après la destruction des cellules

végétales due au broyage des noyaux de dattes, ce qui facilite l'extraction de l'intérieur des tissus végétaux. [30].

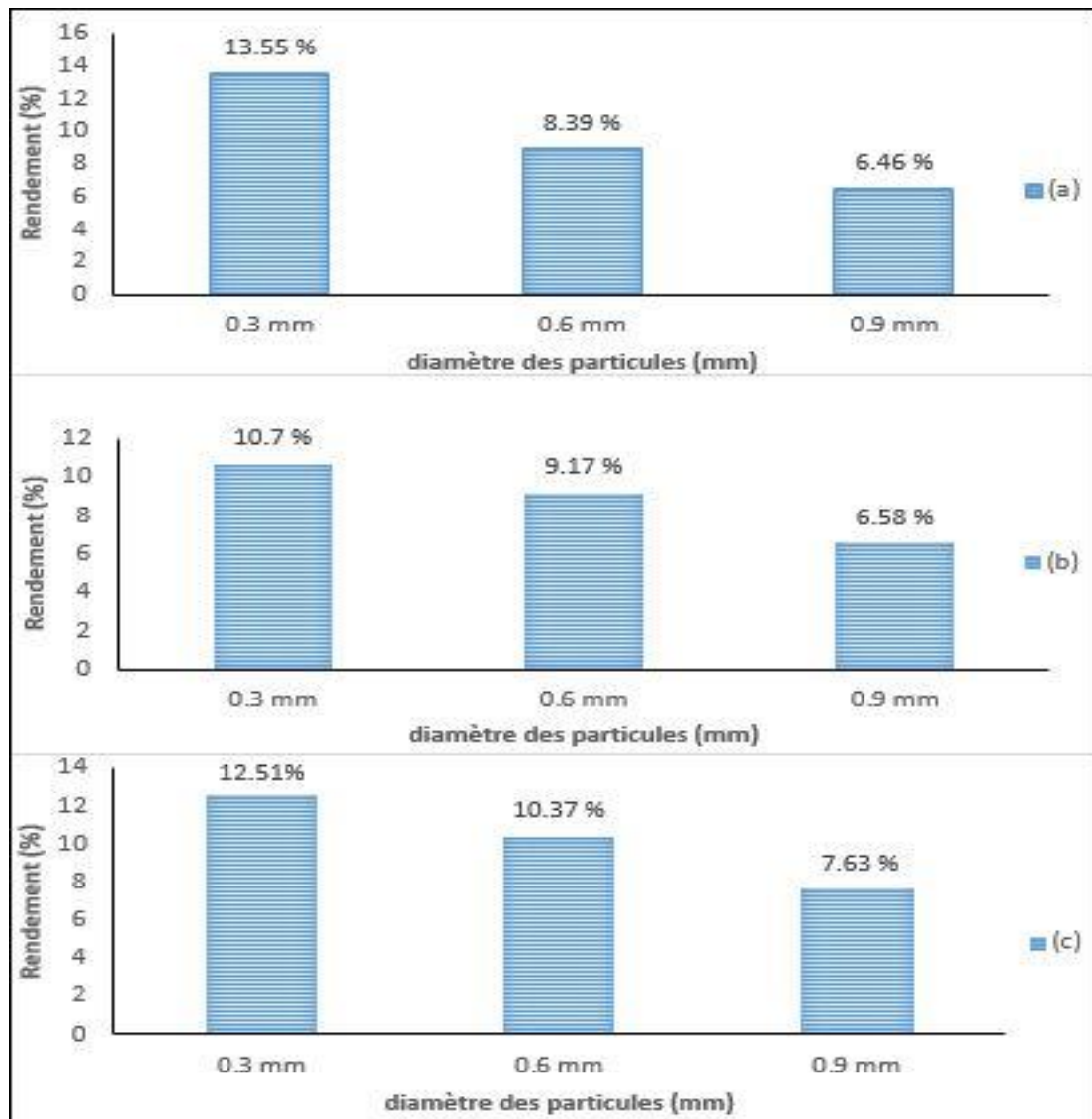


Figure 4.1. Effet du diamètre des particules sur le rendement d'extraction : (a) : 250 bar et 40°C ; (b) : 150 bar et 50°C ; (c) : 200 bar et 60°C

b) Effet individuel de la pression sur le rendement d'extraction

La figure (4.2) montre la variation du rendement en fonction de la pression pour les différentes valeurs de température et les de trois classes de diamètre considérées. Les résultats révèlent que l'augmentation de la pression d'extraction influe positivement sur le rendement d'extraction. Ce qui confirme que l'augmentation de la densité du solvant, avec l'élévation de la pression augmente le pouvoir solvant et par conséquent améliore le rendement d'extraction [126].

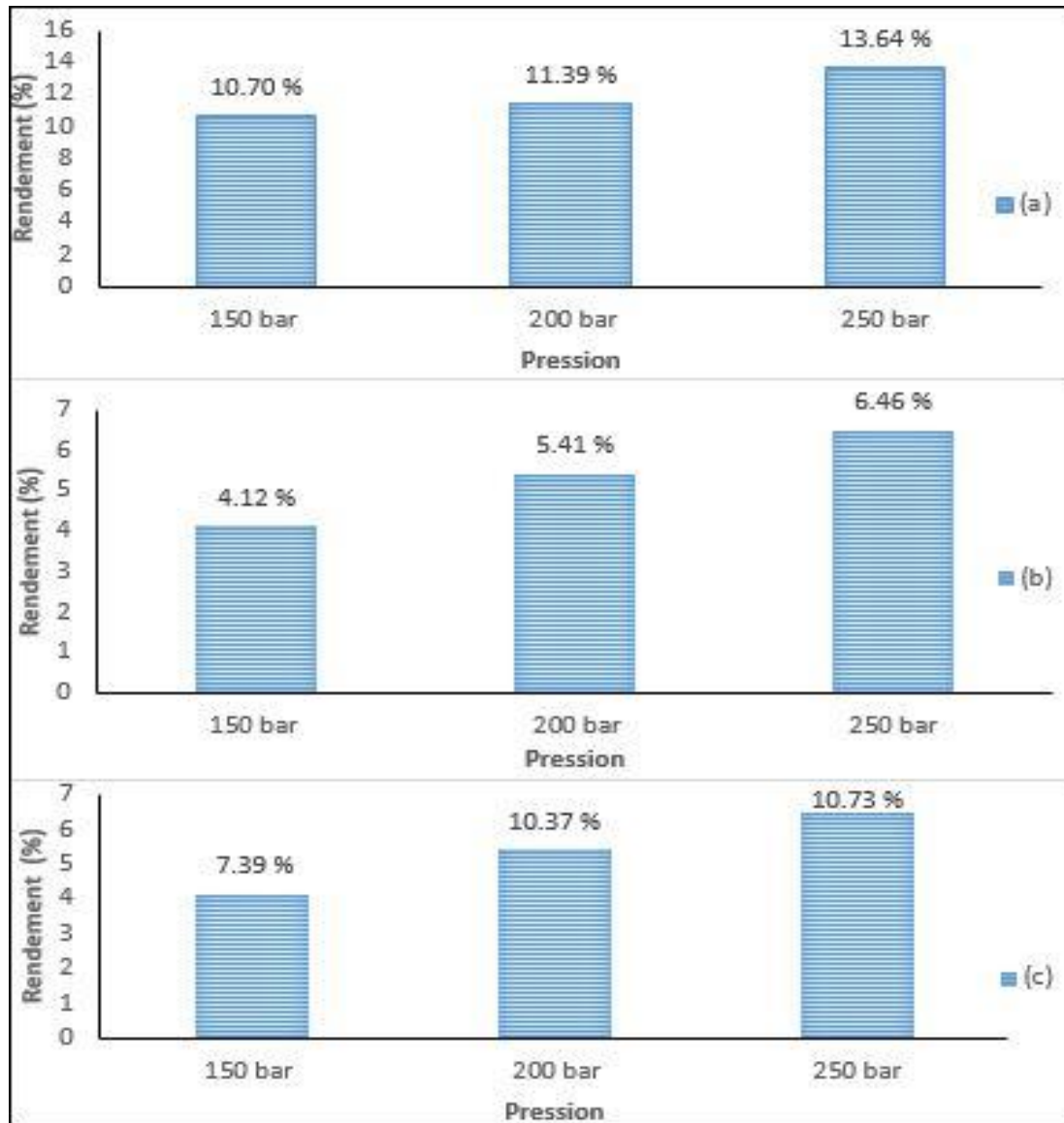


Figure 4.2 Effet de la pression sur le rendement d'extraction (a) : 0.3 mm et 50°C ;
(b) : 0.9 mm et 40°C ; (c) : 0.6 mm et 60°C

c) Effet individuel de la température sur le rendement d'extraction

L'effet de la température d'extraction sur le rendement en huile, en fonction de la pression et de diamètre de particules considérés est montré sur la figure (4.3).

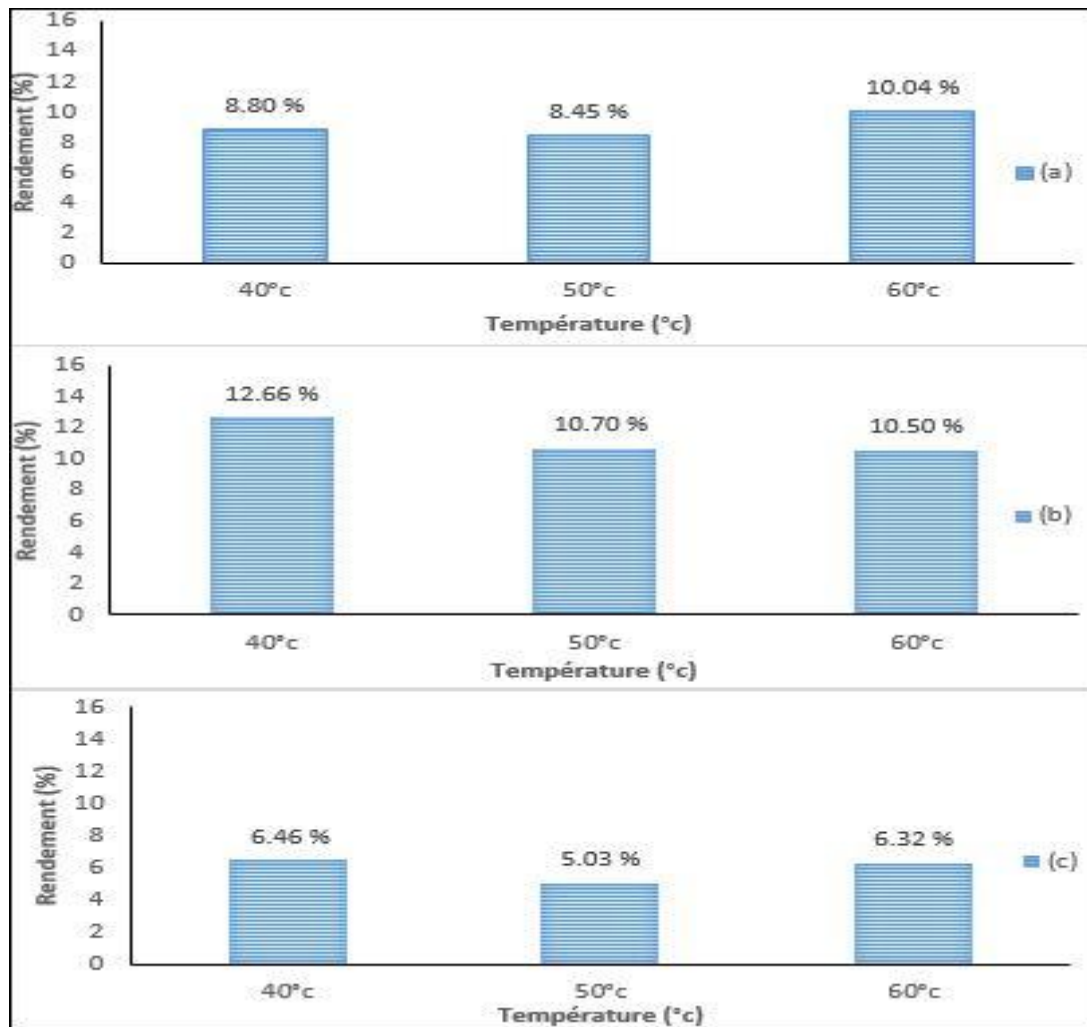


Figure 4.3. Effet de la température sur le rendement d'extraction (a) : 200 bar et 0.6 mm ; (b) : 150 bar et 0.3 mm ; (c) : 250 bar et 0.9 mm

Contrairement à la pression les figures (4.3.a) et (4.3.c) indiquent que la température ne semble pas avoir un effet individuel apparent sur le rendement d'extraction. C'est-à-dire le rendement d'extraction peut augmenter, rester constant, ou diminuer avec l'élévation de la température comme indiqué dans la référence [23]. Car l'augmentation de la température augmente la pression de vapeur du soluté, ce qui provoque une augmentation de la solubilité ; d'autre part, les températures élevées peuvent engendrer une diminution de la densité du solvant, ce qui provoque une diminution du pouvoir solvant, et par conséquent une réduction de la solubilité.

En revanche, la figure (4.3.b) montre une diminution du rendement en fonction de l'augmentation de la température, cela peut être expliqué par une chute de la densité du solvant. Cette constatation a été affirmée par plusieurs auteurs, qui ont indiqués que dans le cas de l'augmentation de la température à des faibles pressions (dans ce cas, 150 bar), c'est l'effet de la perte du pouvoir solvant qui domine l'augmentation de la tension de vapeur du solvant, ce qui

entraîne une baisse de la solubilité et réduit ainsi le rendement d'extraction [115,123]. Donc en conséquence ; on peut dire que l'effet de la température sur le rendement dépend conjointement de la valeur de la pression et de diamètre de particules.

4.2.2. Analyse des courbes cinétiques d'extraction

Afin de mieux illustrer l'effet des conditions opératoires sur le rendement d'extraction on a établi une analyse des courbes de cinétiques d'extraction, en suivant la méthodologie présentée dans le chapitre précédent, qui consiste à estimer le taux d'amélioration du rendement d'extraction en l'huile, et le temps de récupération d'une quantité minimale de l'huile rapporté au temps total d'extraction. Les résultats de cette analyse sont résumés dans les tableaux (4.1) ;(4.2) et (4.3), indiquant l'effet de diamètre des particules, pression et température opératoires respectivement. Une illustration graphique des résultats de cette analyse a été également établie, pour mieux visualiser les valeurs numériques obtenues par calcul, et consolider ainsi l'argumentation de cette analyse. Un exemple de ces représentations est montré sur la figure (4.4), tandis que toutes les autres représentations sont insérées en annexe (2).

Tableau 4.1. Analyse de la cinétique d'extraction : Effet du diamètre des particules.

dp (mm)	R(%)	t _{Rmin}	ΔR (%)	TAE (%)	τ (%)	S(kg _{huile} /m ³ _{co2})
À 200 bar, et 60°C						
0.9	7.63 (R _{min})	210	0	0	100	0.369
0.6	10.37	110	2.74	35.91	52.38	0.563
0.3	12.51	83	4.88	63.95	39.52	0.821
P= 150 bar, T= 50°C						
0.9	6.58 (R _{min})	210	0	0	100	0.327
0.6	9.17	120	2.59	39.36	57.14	0.430
0.3	10.70	90	4.12	62.61	42.86	0.575
P=250 bar, T=40°C						
0.9	6.46 (R _{min})	210	0	0	100	0.538
0.6	8.93	115	2.47	38.23	54.76	0.810
0.3	13.55	45	7.09	109.75	21.42	1.707

Tableau 4.2. Analyse de la cinétique d'extraction : Effet de la pression.

P (bar)	R(%)	t _{Rmin} (min)	ΔR (%)	TAE (%)	τ (%)	S(kg _{huile} /m ³ _{co2})
dp=0.3 mm, T= 50°C						
150	10.7	210	0	0	100	0.575
200	11.39	168	0.69	6.45	80	0.977
250	13.64	98	2.94	27.48	46.47	1.372
dp=0.6 mm, T= 60°C						
150	7.39	210	0	0	100	0.370
200	10.37	107	2.98	40.32	50.95	0.563
250	10.73	90	3.34	45.20	42.86	1.015
dp=0.9 mm, T= 40°C						
150	04.12	210	0	0	100	0.449
200	05.41	105	1.29	31.31	50.00	0.455
250	06.46	98	2.34	56.80	46.47	0.538

Tableau 4.3. Analyse de la cinétique d'extraction : Effet de la température

T(°C)	R(%)	t _{Rmin} (min)	ΔR (%)	TAE (%)	τ (%)	S(kg _{huile} /m ³ _{co2})
dp= 0.9 mm, P= 250 bar						
40	6.46	122	1.43	28.43	58.10	0.538
50	5.03	210	0	0	100	0.516
60	6.32	140	1.29	25.65	66.67	0.545
dp= 0.6 mm, P= 200 bar						
40	8.80	160	0.35	4.14	76.19	0.870
50	8.45	210	0	0	100	0.594
60	10.37	107	1.92	22.72	50.95	0.563
dp= 0.3 mm, P=150 bar						
40	12.66	120	2.16	20.57	57.14	0.964
50	10.70	200	0.2	1.9	95.24	0.575
60	10.50	210	0	0	100	0.351

D'après les résultats de calculs résumés dans les tableaux ci-dessus, on peut noter les constatations suivantes :

- La réduction de taille de particules, pour différentes valeurs de températures et pressions, conduit à une augmentation du taux d'amélioration du rendement d'extraction (TAE) ; une diminution du temps de récupération de l'huile(τ) ; et une augmentation de la solubilité (s) Donc on peut affirmer que la réduction de taille de particules des noyaux de dattes, améliore le rendement d'extraction en huile. Cette amélioration est liée d'une part à l'augmentation de la solubilité qui assure plus de disponibilité et d'accessibilité de l'huile et à la diminution de la distance de diffusion interne, d'autre part.
- De même, l'augmentation de la pression, pour différentes valeurs de températures et de diamètre de particules, conduit à une augmentation du taux d'amélioration du rendement

d'extraction (TAE) ; une diminution du temps de récupération de l'huile(τ) ; et une augmentation de la solubilité(s). Donc on peut affirmer que l'amélioration du rendement et la diminution du temps d'extraction est due à la densité du fluide qui devient plus importante avec l'augmentation de la pression et par conséquent engendre plus de solvabilité.

▪ Toutefois, l'augmentation de la température pour différentes valeurs de pression, et de diamètre de particules, conduit à deux variations différentes :

- Pour une température variant de [40 à 50] °C, on constate une diminution du taux d'amélioration du rendement d'extraction (TAE) ; une diminution du temps de récupération de l'huile(τ) ; et de la solubilité.
- pour une température variant de [50 à 60]°C, on constate une augmentation du taux d'amélioration du rendement d'extraction (TAE) ; du temps de récupération de l'huile(τ) ; et augmentation de la solubilité.

Dans certains cas, si la température augmente, une augmentation de la tension de vapeur non suffisante pour compenser la perte de pouvoir solvant aura lieu, à cause de la diminution de la densité du CO₂, d'où une diminution du rendement d'extraction. Par contre, dans certains cas l'effet de l'augmentation de la tension de vapeur domine l'effet de la perte de pouvoir solvant, et engendre une augmentation du rendement [31].

En conclusion, on peut dire que les résultats de cette analyse corroborent avec ceux présentés dans la section précédente.

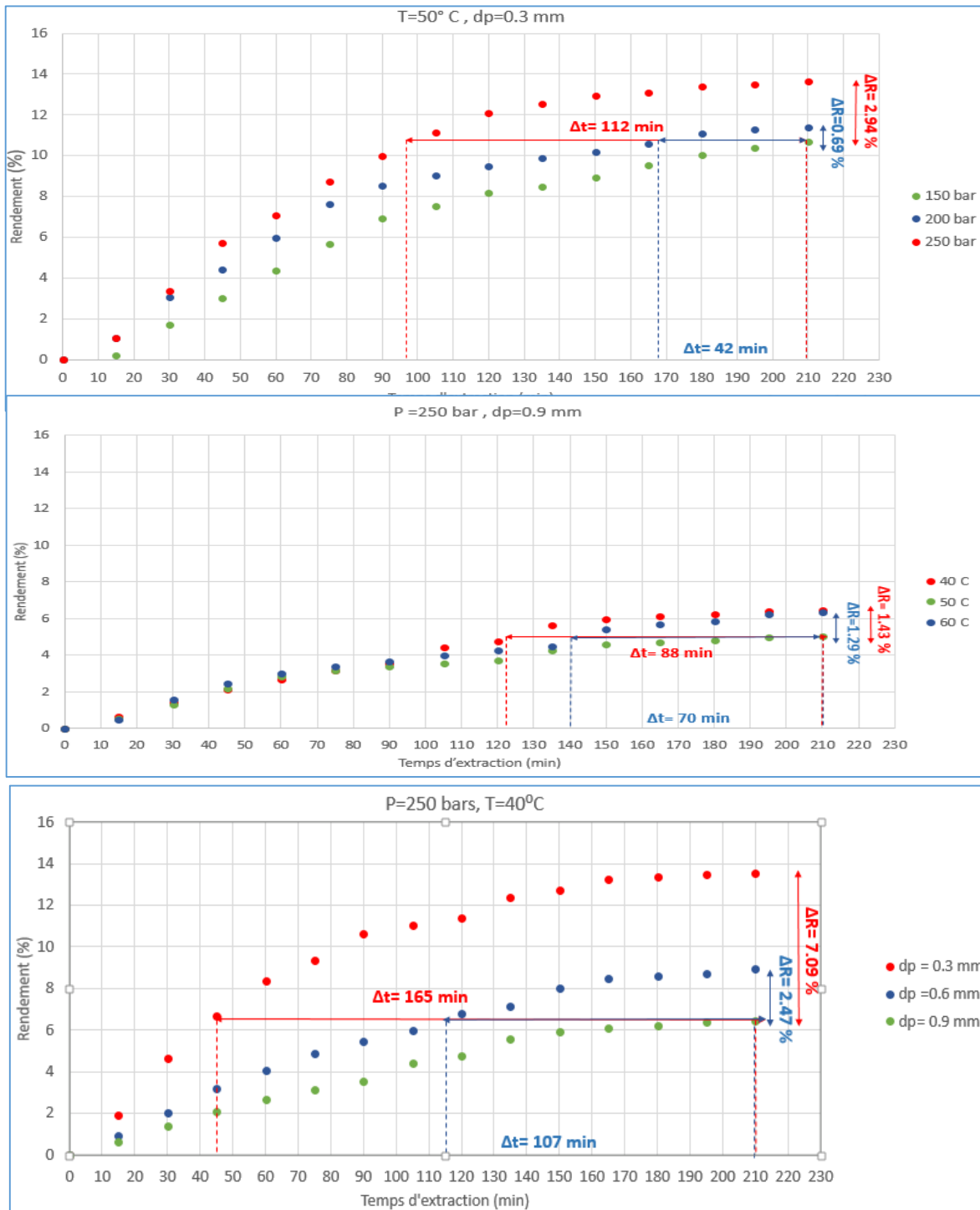


Figure 4.4. Analyse des cinétiques d'extraction : (a) effet de la pression, (b) effet de diamètre de particules, (c) effet de la température.

4.2.3. Optimisation des conditions opératoires

a) Matrice expérimentale

Comme indiqué dans le chapitre précédent, la méthodologie de surface de réponse a été adoptée pour optimiser les conditions opératoires (P ; T ; et dp) de l'extraction de l'huile de noyaux de

dattes par CO₂ supercritique. Et ce à travers un plan expérimental « Box-Bhenken ». L'exécution du logiciel Minitab-16, en précisant le domaine d'étude a permis de déchiffrer la matrice expérimentale en terme codés présentée dans le tableau (3.4), et donc elle nous a permis de préciser les conditions des différentes expériences à réaliser. Les rendements obtenus ont été calculés en utilisant l'équation (3.2) ces derniers sont résumés dans le tableau (4.4). Le détail des résultats de manipulations est inséré en annexe (2).

Tableau 4.4. Résultats expérimentaux d'extraction de l'huile de noyaux de dattes par CO₂SC.

Expérience	P (bar)	T (°C)	dp (mm)	R (%)
1	150	40	0.6	8.20
2	250	40	0.6	8.93
3	150	60	0.6	7.39
4	250	60	0.6	10.73
5	150	50	0.3	10.70
6	250	50	0.3	13.64
7	150	50	0.9	6.58
8	250	50	0.9	5.03
9	200	40	0.3	12.42
10	200	60	0.3	12.51
11	200	40	0.9	5.41
12	200	60	0.9	7.63
13	200	50	0.6	8.58
14	200	50	0.6	8.25
15	200	50	0.6	8.45

b) Analyse statistique du modèle

- *Modèle mathématique*

L'exécution du logiciel a permis l'obtention du modèle quadratique complet exprimé par la relation (4.1).

$$R(\%) = 8.427 + 0.682 \times P_{CO_2} + 0.413 \times T_{CO_2} - 3.078 \times d_p + 0.653 \times P_{CO_2} \times T_{CO_2} - 1.123 \times P_{CO_2} \times d_p + 0.533 \times T_{CO_2} \times d_p - 0.060 \times P_{CO_2}^2 + 0.445 \times T_{CO_2}^2 + 0.620 \times d_p^2 \quad (4.1)$$

Où : d_p est le diamètre des particules, T_{CO_2} et P_{CO_2} sont respectivement la température et la pression du dioxyde de carbone supercritique, exprimées en variables codées.

Il faut noter que les paramètres des modèles sont déterminés par la régression linéaire multiple (RLM) en utilisant le logiciel Minitab-16. L'équation du modèle empirique n'est qu'une approximation de valeurs réelles, car l'estimation des coefficients du modèle polynomial du second degré s'appuie sur les résultats expérimentaux qui sont pour chacun des traitements du plan d'expériences, des valeurs particulières d'une variable aléatoire.

- Analyse de la variance pour le modèle quadratique complet

D'après le tableau (4.5), la comparaison des valeurs de t avec la valeur critique (2.57) tirée de la table de « student » insérée en annexe (1), indique que seulement quatre termes du modèle quadratique complet sont significatifs à savoir : la pression, le diamètre des particules, et les interactions de la pression avec la température et le diamètre des particules. Tous les termes quadratiques sont non-significatifs.

Tableau 4.5. Coefficients de régression du modèle quadratique complet et leurs significations.

Terme	Coeff	Valeur de t	Valeur de p	Valeur de t _{critique}
Constante	8.427	29.08	0.000	2.57
P _{CO2}	0.682	3.84	0.012	
T _{CO2}	0.413	2.33	0.067	
d _p	-3.078	17.35	0.000	
P _{CO2} × P _{CO2}	-0.060	0.23	0.824	
T _{CO2} × T _{CO2}	0.445	1.71	0.148	
d _p ×d _p	0.620	2.37	0.064	
P _{CO2} × T _{CO2}	0.653	2.61	0.048	
P _{CO2} × d _p	-1.123	4.47	0.007	
T _{CO2} × d _p	0.533	2.13	0.087	

L'analyse de la variance est résumée dans le tableau (4.6), selon cette analyse les coefficients de détermination R² (prév) était de (78.98% < 80%), ce qui révèle que le modèle quadratique complet ne convient pas aux prévisions des données [270] ; donc une réduction de modèle est souhaitable.

Tableau 4.6. Résultats de l'analyse de la variance pour le modèle quadratique complet.

Source	D F	Seq SS	Adj SS	Adj MS	Valeur de F	Valeur de P
Régression	9	90.860	90.860	10.095	40.08	0.000
Linéaire	3	80.905	80.905	26.968	107.07	0.000
P _{CO2}	1	3.722	3.722	3.722	14.78	0.012
T _{CO2}	1	1.366	1.366	1.366	5.42	0.067
d _p	1	75.817	75.817	75.817	301.02	0.000
Quadratiques	3	2.078	2.078	0.692	2.75	0.152
P _{CO2} ×P _{CO2}	1	0.070	0.014	0.0140	0.05	0.824
T _{CO2} ×T _{CO2}	1	0.592	0.738	0.738	2.93	0.148
d _p ×d _p	1	1.415	1.415	1.415	5.62	0.064
Interactions	3	7.876	7.876	2.625	10.42	0.014

$P_{CO_2} \times T_{CO_2}$	1	1.7107	1.711	1.711	6.79	0.048
$P_{CO_2} \times d_p$	1	5.027	5.027	5.027	19.96	0.007
$T_{CO_2} \times d_p$	1	1.139	1.139	1.139	4.52	0.087
Résidus	5	1.260	1.259	0.252	-	-
Manque d'ajustement	3	1.202	1.202	0.401	14.08	0.067
Erreur pure	2	0.057	0.0570	0.028	-	-
Total	14	92.119	-	-	-	-
		$R^2=98.63\%$	$R^2(\text{adj})= 96.17\%$	$R^2(\text{prév})= 78.98\%$		

- Réduction du modèle

La réduction de modèle permet de le simplifier et d'augmenter la précision des prévisions. La signification statistique d'un terme est l'un des critères de réduction de modèle, car l'élimination des termes qui ne sont pas statistiquement significatifs augmente la précision des prévisions du modèle [271]. Par conséquent, et afin d'améliorer la signification du modèle présenté ci-dessus, on a procédé à une réduction de ce dernier, selon les étapes suivantes :

- Tous d'abord, un seuil de signification de 0.05 a été choisi ;
- Ensuite, un test d'élimination de différents termes non significatifs a été appliqué manuellement ;
- Et enfin, les valeurs statistiques R^2 (ajusté) et le R^2 (prév) ont été utilisées pour adopter le meilleur modèle.

Le meilleur modèle réduit est exprimé par l'équation (4.2).

$$R(\%) = 8.390 + 0.683 P_{CO_2} + 0.413 T_{CO_2} - 3.078 d_p + 0.450 T_{CO_2} \times T_{CO_2} + 0.625 d_p \times d_p + 0.653 P_{CO_2} \times T_{CO_2} - 1.122 P_{CO_2} \times d_p + 0.533 T_{CO_2} \times d_p \quad (4.2)$$

l'élimination de l'effet quadratique de la pression qui est fortement non-significatif (la valeur la plus faible de t_i), a induit l'augmentation de R^2 (prév) de (78.98 à 85.99%) ce qui signifie que la précision des prévisions du modèle a été améliorée. Le tableau 4.7 montre l'analyse de la variance du modèle réduit.

Tableau 4.7. Résultats de l'analyse de la variance du modèle quadratique réduit.

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	Valeur de F	Valeur de P
Régression	8	90.8454	90.8454	11.3557	53.52	0.000
Linière	3	80.9054	80.9054	26.9685	127.1	0.000
P _{CO2}	1	3.7223	3.7223	3.7223	17.54	0.006
T _{CO2}	1	1.3659	1.3659	1.3659	6.44	0.044
d _p	1	75.8172	75.8172	75.8172	357.31	0.000
Quadratiques	2	2.0640	2.0640	1.032	4.86	0.056
T _{CO2} ×T _{CO2}	1	0.7577	0.7577	0.7577	3.57	0.108
d _p ×d _p	1	1.4453	1.4453	1.4453	6.81	0.04
Interactions	3	7.8760	7.8760	2.6253	12.37	0.006
P _{CO2} ×T _{CO2}	1	1.7107	1.7107	1.7107	8.06	0.03
P _{CO2} ×d _p	1	5.0268	5.0268	5.0268	23.69	0.003
T _{CO2} ×d _p	1	1.1385	1.1385	1.1385	5.37	0.06
Résidus	6	1.2731	1.2731	0.2122		
Manque d'ajustement	4	1.2162	1.2162	0.304	10.68	0.087
Erreur pure	2	0.0569	0.0569	0.0285	-	-
Total	14	92.1186	-	-	-	-
		R ² =98.62%	R ² (ajusté)= 96.78%	R ² (prév)= 85.99%		

Le tableau (4.8) résume les différentes valeurs des (R²), et les termes significatifs pour le modèle complet et réduit.

Tableau 4.8. Comparaison entre le modèle complet et le modèle réduit

	Modèle complet	Modèle réduit
R ²	98.63%	98.62 %
R ² (ajusté)	96.17%	96.78 %
R ² (prév)	78.98%	85.99 %
Termes significatifs	P ; d _p ; (P×T) ;(P×d _p)	P ; T ; d _p ; (d _p ×d _p) ;(P×T) ;(P×d _p)

- Qualité de l'ajustement du modèle réduit par l'analyse des résidus

L'analyse des résidus consiste à comparer les valeurs de rendement obtenues réellement aux valeurs prédites par le modèle mathématique. La figure (4.5) montre le nuage des points du rendement expérimental en fonction du rendement estimé qui sont adjacent à la première bissectrice indiquant que les deux valeurs sont très proches. A l'aide d'outils classique de la

régression linéaire multiple, on peut juger la qualité de l'ajustement du modèle. En effet. Le coefficient de détermination, et le coefficient de détermination ajusté sont une mesure communément utilisée pour exprimer la qualité d'ajustement fournie par l'équation de régression. Dans notre cas, les valeurs ($R^2 = 98.62\%$) et ($R^2_{\text{ajusté}} = 96.78\%$) permettent de conclure que le modèle mathématique proposé reproduit d'une manière satisfaisante les valeurs observées de la réponse.

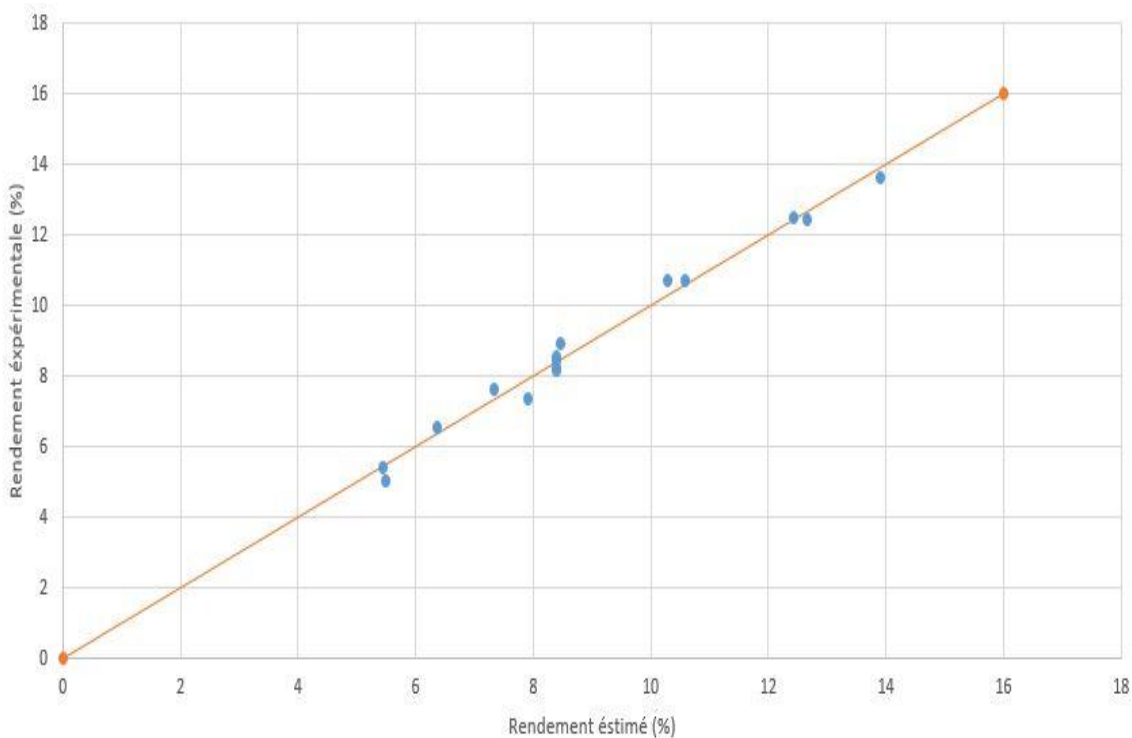


Figure 4.5. Comparaison entre les rendements expérimentaux et ceux estimés, après réduction du modèle.

- Test de signification de la régression du modèle réduit

Le test de signification de la régression a été effectué à l'aide de l'analyse de variance. Ce test permet de vérifier s'il existe une relation statistique linéaire entre la réponse et au moins une des variables prédictives, le test de Fisher a été appliqué pour choisir entre l'acceptation ou le rejet de l'hypothèse notée (H_0) qui suppose que tous les paramètres du modèle sont nuls ($a_i = a_{ii} = a_{ij} = 0$) sauf (a_0) [220]. Donc (H_0) peut être formulée comme suit : Le modèle choisi est totalement inadéquat (seul a_0 est utile).

D'autre part, et comme mentionné dans la référence [220] :

- Si : $F(\text{observé}) > F(\text{tabulé})$, donc (H_0) est rejetée (le modèle est valide) ;
- Si : $F(\text{observé}) < F(\text{tabulé})$, (H_0) est acceptée (le modèle n'est pas valide).

Les résultats de test de Fisher sont résumés dans le tableau (4.9). D'après ces résultats, ($F(\text{observé}) = 53.51$) et ($F(\text{tabulé}) = 4.15$) donc l'hypothèse (H_0) doit être rejeté, et le modèle choisi est validé.

Tableau 4.9. Test de Fisher

Source de variation	Somme des carrés	Nombre d'expériences (n)	Nombre de coefficients (p)	DDL	Carré moyen	F-observé	F-tabulé
Régression	90.8454	15	9	p-1 = 8	11.3557	53.51	4.15
résidus	1.2731			n-p = 6	0.2122		
Total	92.1186			n-1 = 14	6.5799		

- Test de signification des effets des facteurs

Le test de Student sert à vérifier la signification des coefficients de régression individuels dans le modèle de régression linéaire multiple. L'ajout d'une variable significative à un modèle de régression accroît l'efficacité de ce modèle, tandis que l'ajout d'une variable non significatif rend le modèle moins efficace. L'hypothèse (H_0) qui permet de tester la signification d'un coefficient de régression individuel (a_i) suppose que ($a_i = 0$). Donc plus la valeur de (t-value) est élevée et supérieur à (t_{critique}) (Tableau inséré en annexe (1)) plus le coefficient correspondant est significatif et l'hypothèse (H_0) est rejetée [220]. Les résultats du test statistique de Student avec un risque α de 0.05 (5%) sont résumés dans le tableau (4.10).

Tableau 4.10. Résultats du test statistique de student

Terme	Coeff	Valeur de t	Valeur de p	Valeur de t_{critique}
Constante	8.390	37.91	0.000	2.45
P _{CO2}	0.683	4.19	0.006	
T _{CO2}	0.413	2.54	0.044	
dp	-3.078	18.90	0.000	
T _{CO2} × T _{CO2}	0.450	1.89	0.108	
dp × dp	0.625	2.61	0.040	
P _{CO2} × T _{CO2}	0.653	2.84	0.030	
P _{CO2} × dp	-1.122	4.87	0.003	
T _{CO2} × dp	0.533	2.32	0.060	

La comparaison entre les valeurs de « t », et la valeur de ($t_{\text{critique}} = 2.45$) tirée du tableau inséré en annexe (1), permet de déterminer la signification des effets de différents facteurs étudiés.

D'après le tableau (4.10), six facteurs sont significants : la pression, la température, le diamètre des particules, l'interaction entre la pression et la température, l'interaction entre la

pression, le diamètre des particules, et l'effet quadratique du diamètre des particules. Un signe positif du coefficient représente un effet positif, alors qu'un signe négatif indique un effet négatif.

c) Analyse graphique du modèle

La représentation graphique permet de mieux visualiser les résultats obtenus, et de consolider leur analyse. Dans cette section on va présenter une analyse des différentes représentations graphiques du plan expérimental appliqué, pour affirmer les résultats de l'étude paramétrique du procédé d'extraction, et en déduire les conditions opératoires optimales.

• Tracé des effets moyens

L'effet moyen d'un facteur est défini comme étant la variation des réponses moyennes observées lorsque le facteur change de niveau. Le tracé des effets principaux moyens des facteurs est présenté sur la figure (4.6), où on peut remarquer que :

- La pression présente un effet positif sur le rendement d'extraction, l'élévation de la pression d'extraction conduit à l'élévation du rendement ;
- Le diamètre des particules a un effet négatif sur le rendement d'extraction, ce dernier accroit avec la diminution du diamètre des particules ;
- La variation moyenne du rendement reste constante lorsque la température varie de (40 à 50)°C, par contre elle augmente, en augmentant la température de (50°C à 60)°C.

En conclusion, on peut déduire que les tracés des effets moyens de paramètres étudiés, corroborent avec les résultats déjà présentés et argumentés dans les sections précédentes.

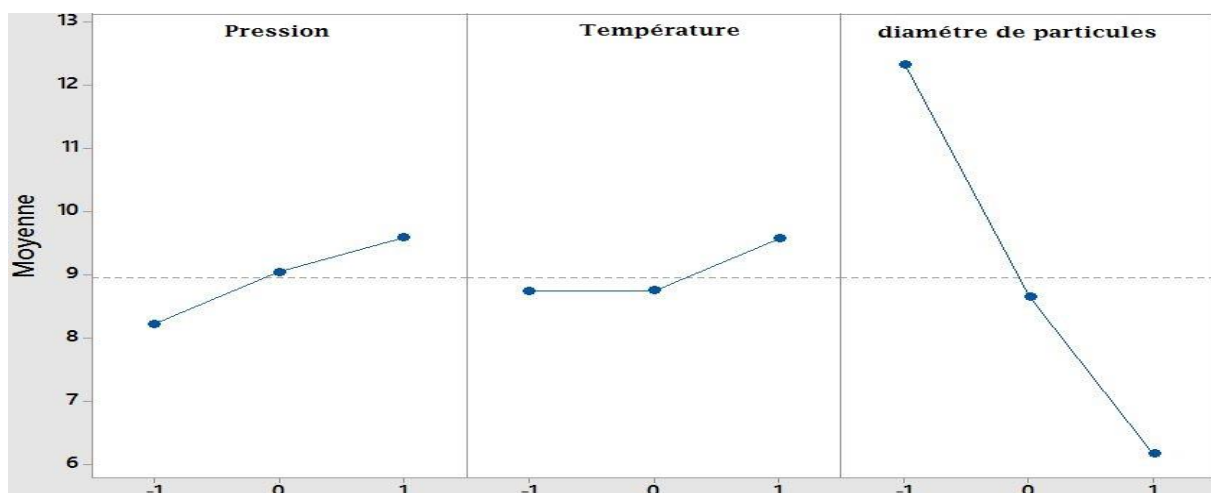


Figure 4.6. Tracés des effets principaux moyens des paramètres d'extraction de l'huile de noyaux de dattes.

- Tracé des effets d'interactions

Le graphique d'interaction montre comment la relation entre un facteur, et une réponse dépend de la valeur d'un deuxième facteur. Ce graphique affiche les niveaux du premier facteur sur l'axe des « x », et des lignes distinctes pour chaque niveau de l'autre facteur. On peut distinguer deux cas de figures [272] :

- Lignes parallèles : aucune interaction ne se produit ;
- Lignes non parallèles : une interaction se produit (plus les lignes sont non parallèles, plus l'interaction est forte).

Les tracés des effets d'interactions sont présentés sur la figure (4.7), où on peut constater des lignes non parallèles, correspondantes aux interactions entre la pression et la température (figure 4.7.a), et entre la pression et le diamètre des particules (figure 4.7.b). Par ailleurs, les effets d'interactions indiquent que la relation entre le rendement d'extraction et la pression dépend de la valeur de la température d'un côté, et du diamètre des particules de l'autre côté. Par exemple, si on applique une température de 60°C (+1 en valeur codée), une pression de 250 bar (+1 en valeur codée) est associée au rendement d'extraction le plus élevé (figure 4.7.a) Cependant, si on applique une pression de 150 bar (-1 en valeur codée), une température de 50°C (0 en valeur codée) est associée à un rendement le plus élevé (figure 4.7.a). On constate sur la figure (4.7.c) que les lignes sont pratiquement parallèles indiquant qu'aucune interaction ne se produit entre la température et le diamètre des particules.

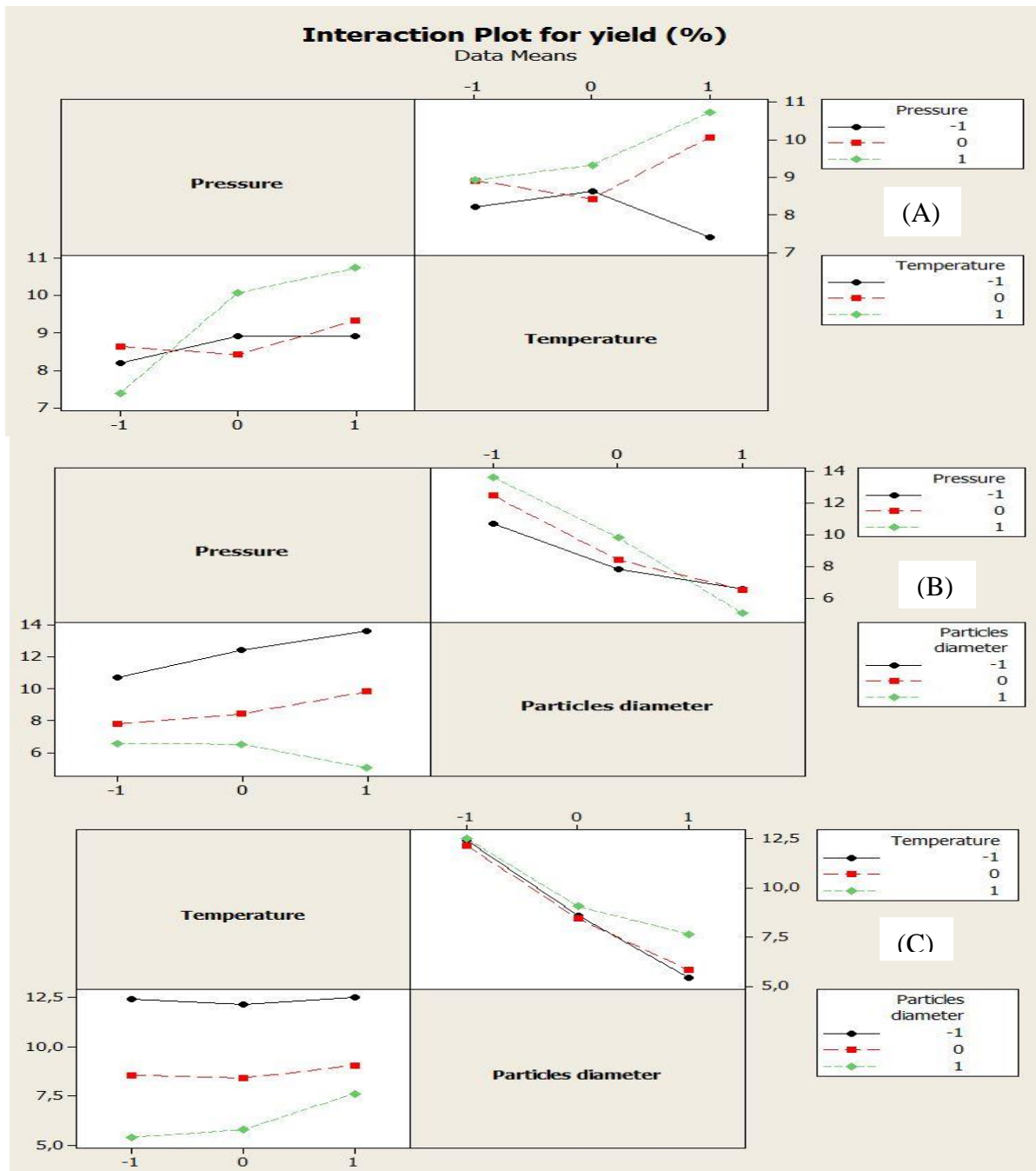


Figure 4.7. Tracés des effets d'interactions des paramètres d'extraction de l'huile de noyaux de dattes.

- Diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto est un graphique représentant l'importance de différents effets des facteurs d'un phénomène. Ce diagramme permet de mettre en évidence les effets les plus importants sur le nombre total d'effet et ainsi de prendre des mesures ciblées pour comprendre le phénomène étudié. Il est possible de décomposer la variation d'une réponse à partir des

contributions apportées par chacun des facteurs dans un modèle à partir de la relation suivante [273] :

$$CTR = \frac{a_i^2}{\sum_1^k a_i^2} \quad (4.3)$$

Avec :

- CTR : Contribution du facteur « i » à la variation de la réponse ;
- a_i : Coefficient du modèle associé au facteur « i », « k » est le nombre de facteurs de l'étude.

Les contributions des facteurs sont alors ordonnées par ordre croissant puis représentées sous forme de diagramme en bâtons associé à une représentation cumulative tel que représentée sur la figure (4.8), les calculs sont insérés en annexe (2).

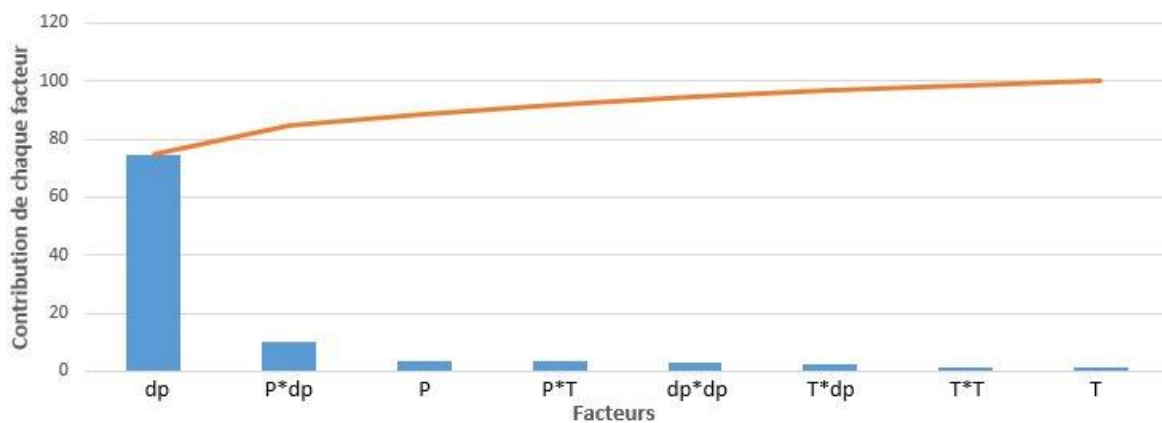


Figure 4.8. Diagramme de Pareto des effets des paramètres sur l'extraction de l'huile de noyaux de dattes.

D'après le diagramme de Pareto, on constate que l'effet des facteurs : dp ; (P×dp) et P est important, et il contribue pour les trois ensemble, à presque 90% des variations de la réponse, cependant, l'effet de la taille de particules (dp) seule contribue avec 75% de la variation de la réponse. La représentation, confirme l'effet faible de la température sur le rendement d'extraction, (une contribution de 1.25% à la variation de la réponse a été notée).

• Surfaces de réponse

La méthodologie de surface de réponse est l'une des meilleures méthodes pour optimiser, et comprendre l'effet des paramètres indépendants sur la réponse à l'aide de graphiques de surface tridimensionnels du modèle. La figure (4.9) montre l'effet d'interaction de la température avec la pression, en fixant les diamètres des particules sur le rendement

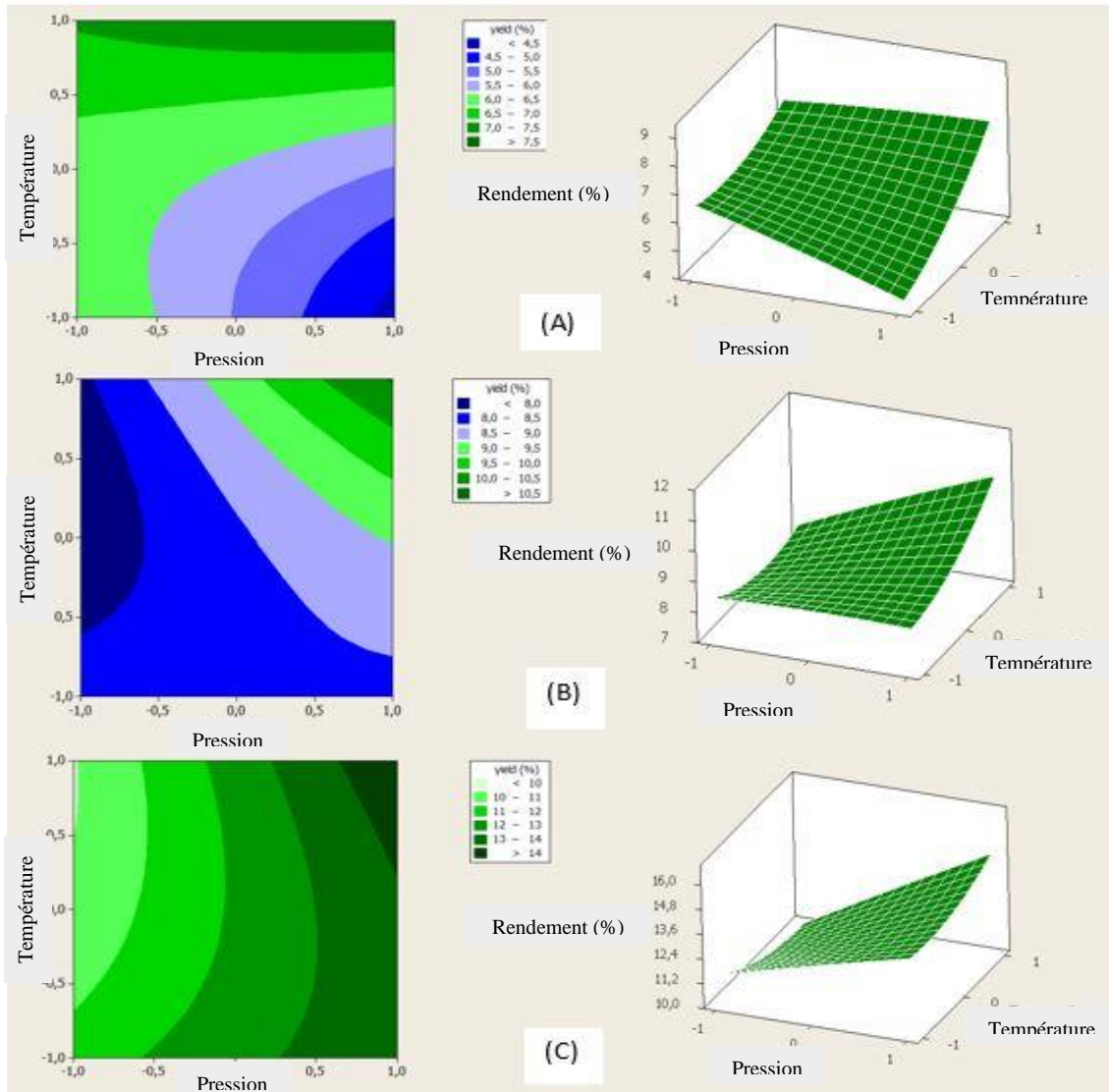


Figure 4.9. Interaction entre la pression et la température : (A) : $dp=0.9\text{mm}$;
(B) $dp=0.6\text{mm}$; (C) : $dp=0.3\text{mm}$

d'extraction dans le domaine d'étude choisi. Où on remarque une récupération maximale d'huile enregistrée aux niveaux élevés de température et de pression. Un rendement maximal (supérieur à 14%) peut être obtenu avec un diamètre de 0.3 mm (figure 4.9.c). Ces effets positifs sont confirmés par les signes positifs des termes de pression et de température dans le modèle.

Le coefficient de la taille des particules dans le modèle est cinq fois supérieur à celui de la pression (en valeur absolue) et le signe négatif indique que l'augmentation du diamètre des

particules entraîne une diminution du rendement. En outre, L'effet d'interaction de la pression et du diamètre des particules à température constante est illustré sur la figure (4.10).

Une récupération maximale d'huile a été obtenue à des pressions élevées et des niveaux faibles de diamètres des particules pour différentes valeurs de températures. Un rendement maximal (>14%) a été obtenu à une température de 60°C.

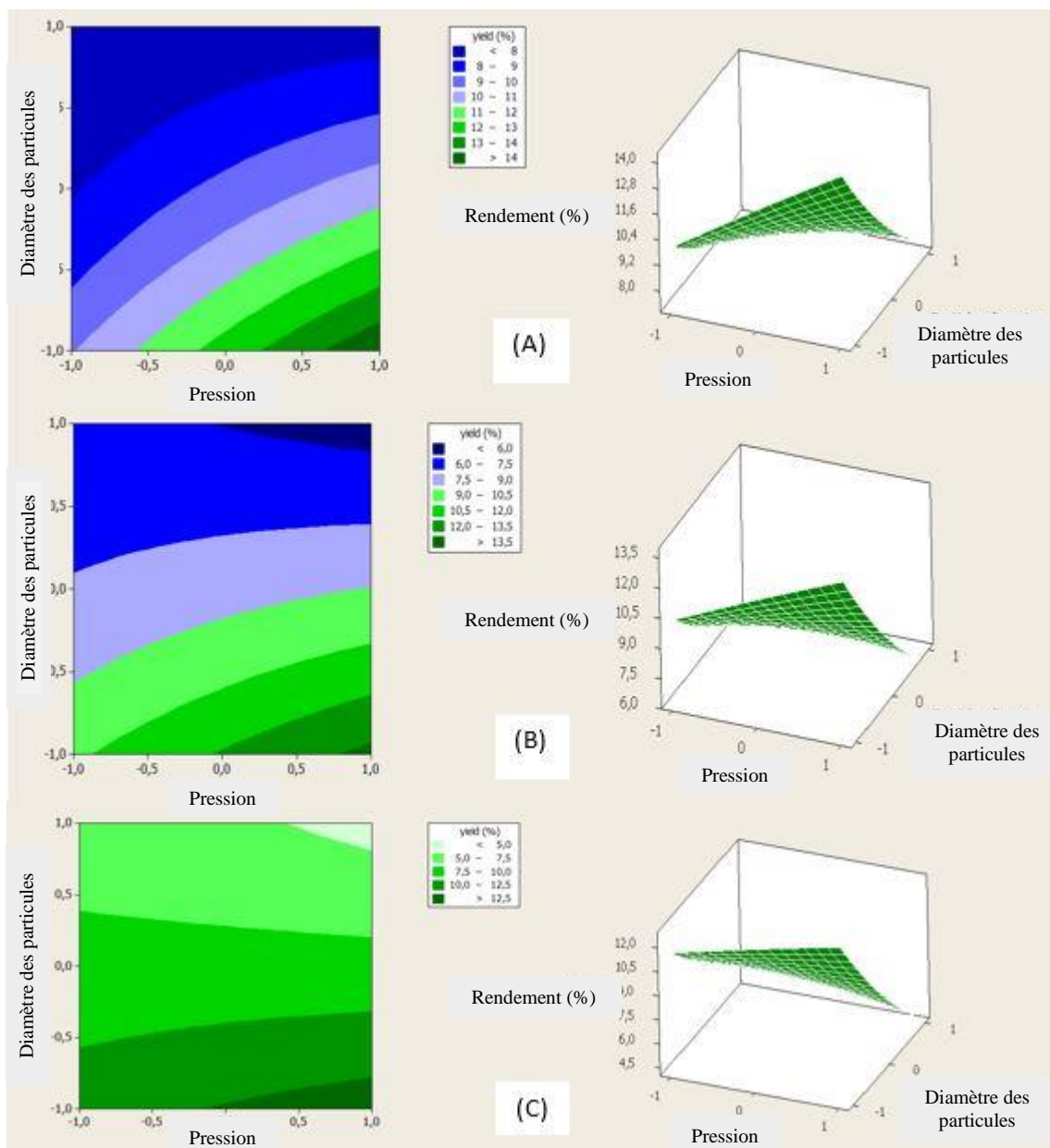


Figure 4.10. Interaction entre la pression et le diamètre des particules : (A) : T =60°C; (B) T =50°C ; (C) : T =40°C

Enfin, les constatations tirées de l'analyse des surface de réponse confirment ceux présentés ci-dessus, et ils sont en bon accord avec ceux généralement trouvés dans des études

antérieurs sur l'effet des mêmes paramètres opératoires sur le processus d'extraction par CO₂ supercritique [202,274]. Les conditions opératoires ont été optimisées en utilisant le logiciel Minitab-16. Les résultats montrent qu'un rendement maximal de (14.26%) peut être obtenu à une pression de (250 bars), à une température de (60°C) et à un diamètre des particules de 0.3mm. Cet optimum a été confirmé expérimentalement avec un rendement de (14.3%).

4.2.4. Résultats d'analyse chromatographiques des extraits de noyaux de dattes

La composition en acides gras des extraits de noyaux de dattes obtenus à différentes conditions opératoires est récapitulée dans le tableau (4.11) ; les acides gras les plus fréquents dans une l'huile sont les acides : oléique (C18 : 1), linoléique (C18 : 2), palmitique (C16 : 0), myristique (C14 : 0), et laurique (C12 : 0). Ces derniers représentent ensemble, souvent environ de 85% des acides gras totaux. Dans notre étude, bien que le rendement ait été affecté par les conditions d'extraction, aucun changement significatif n'a été observé dans la composition en acides gras des huiles extraites à différentes conditions opératoires. Les principaux acides gras présents dans la variété de « Ghares » sont : l'acide oléique (40.70 – 43.00%) ; l'acide laurique (de 23.50 à 26.70%), l'acide myristique (de 10.20 à 10.70%), l'acide palmitique (de 8.90 à 9.60%), l'acide linoléique (7.30 à 7.90%), l'acide stéarique (de 3.00 à 3.70%), l'acide béhénique (de 0.60 à 1.1%), l'acide arachidique (0.40 à 0.50%), l'acide caprylique (0.40 à 0.50%), et l'acide elaidique (0.00-0.50%). Ces résultats sont dans l'ensemble en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [37,38,40].

Tableau 4.11. Composition en acides gras des extraits de noyaux de datte.

Pression (bar)	Température (K)	Diamètre de particules	Acide Caprylique C8:0	Acide Caprique C10:0	Acide Laurique C12:0	Acide Myristique C14:0	Acide Palmitique C16:0	Acide Stéarique C18:0	Acide Arachidique C20:0	Acide Behénique C22:0	Acides gras saturés	Acide Elaidique C18:1n7c	Acide Oléique C18:1n9		Acides gras mono-insaturés	Acide Linoléique C18:2n6	Acides gras poly-
													C18:1n9	C18:1n7c			
150	323	0.3	0.5	0.6	25.1	10.4	9.1	3.3	0.4	0.9	50.6	0.0	42.0	0.2	42.0	7.3	7.3
150	333	0.6	0.5	0.7	26.7	10.7	8.9	3.0	0.4	1.0	50.4	0.2	41.9	0.2	42.1	7.3	7.3
150	313	0.6	0.5	0.6	25.0	10.4	9.2	3.3	0.4	1.1	50.2	0.5	41.8	0.2	42.5	7.3	7.3
150	323	0.9	0.5	0.6	25.5	10.4	9.0	3.3	0.4	0.9	50.1	0.0	42.4	0.2	42.5	7.3	7.3
200	313	0.9	0.4	0.6	23.7	10.3	9.6	3.4	0.4	0.6	50.5	0.0	42.0	0.2	42.2	7.3	7.3
200	333	0.3	0.5	0.6	25.0	10.4	9.2	3.3	0.4	1.0	49.1	0.0	43.4	0.2	43.6	7.3	7.3
200	333	0.9	0.5	0.6	24.8	10.3	9.2	3.4	0.4	0.8	50.8	0.0	41.7	0.2	41.9	7.4	7.4
200	313	0.3	0.4	0.5	23.5	10.2	9.5	3.7	0.5	0.8	49.4	0.0	42.5	0.2	42.7	7.8	7.8
200	323	0.6	0.5	0.6	25.5	10.4	9.2	3.2	0.4	1.0	49.5	0.2	42.5	0.2	42.8	7.6	7.6
250	313	0.6	0.5	0.5	24.8	10.4	9.2	3.4	0.4	1.0	51.8	0.0	40.7	0.2	40.8	7.3	7.3

250	323	0.9	0.4	0.6	24.2	10.2	9.3	3.3	0.4	1.0	50.4	0.0	42.1	0.2	42.2	7.4	7.4
250	333	0.6	0.4	0.6	24.2	10.3	9.3	3.3	0.4	1.0	50.2	0.2	42.0	0.2	42.4	7.4	7.4
250	323	0.3	0.5	0.6	25.1	10.4	9.1	3.3	0.4	1.0	48.9	0.0	43.0	0.2	43.2	7.9	7.9

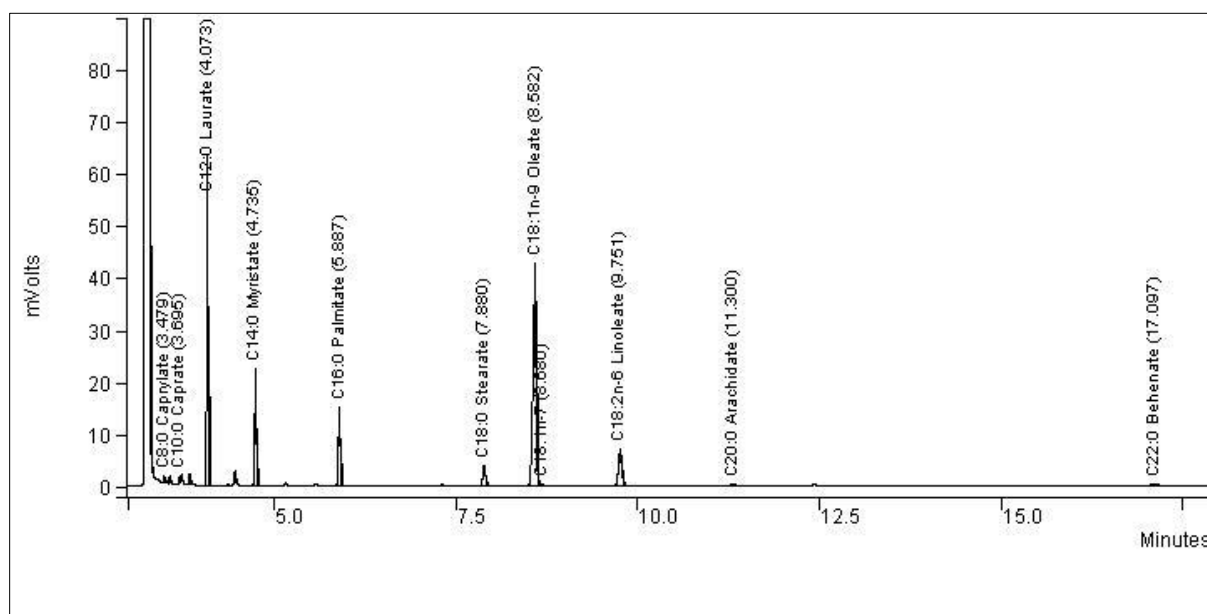


Figure 4.11. Chromatogramme issu de l'analyse par GC-FID de l'huile de noyaux de dattes

D'autre part, on peut dire que la ressemblance dans les profils d'acides gras des huiles issues de la matière première de poudres de noyaux de dattes extraite à différentes conditions opératoires, reflète l'absence de toute dégradation significative déclenchée par l'élévation de la température de 40 jusqu'à 60°C. Le chromatogramme typique de cette analyse est présenté sur la figure (4.11).

4.2.5. Résultats d'étude du prétraitement par DIC

Selon la méthodologie, et les étapes présentées dans le chapitre précédent, l'étude consiste à optimiser les conditions opératoires du processus du prétraitement par DIC, à travers un plan expérimental de type « composite », des échantillons traités soumis à l'extraction par CO₂SC, et établir ainsi une comparaison avec les résultats d'extraction à partir des échantillons non traités. Dans cette section, on va exposer les résultats d'optimisation des paramètres du prétraitement (DIC), et discuter son effet sur le rendement d'extraction.

a) Effet du prétraitement DIC sur le rendement d'extraction

L'objectif principal consiste à déterminer, l'effet de des deux paramètres opératoires (pression de vapeur et temps) du prétraitement (DIC) sur le rendement d'huile extraite par fluide supercritique, avec un nombre limité de points expérimentaux.

Le tableau (4.12) présente les résultats du plan expérimental appliqués, où les rendements d'extraction par CO₂SC à partir des échantillons traités a été calculé en utilisant l'équation (3.2), pour les différentes conditions opératoires considérées, un taux d'amélioration du rendement a été également estimé par le biais de l'équation (3.5), et ceux pour chaque expérience réalisée.

Un rendement maximal de 7.43% (TAE=15%) a été obtenu pour un traitement à une pression de vapeur de (0.697 MPa) pendant (40 s).

Tableau 4.12. Résultats expérimentaux du prétraitement par (DIC).

Echantillons	Prétraitement DIC		Y_{SFE} (%)	TAE%
	P_{DIC} (MPa)	t_{DIC} (s)		
Contrôle	-	-	6.46	0.00
DIC1	0.4	40	7.25	12.23
DIC2	0.697	40	7.43	15.02
DIC3	0.4	60	7.38	14.24
DIC4	0.4	40	7.31	13.16
DIC5	0.61	54	7.42	14.86
DIC6	0.61	26	7.39	14.40
DIC7	0.4	40	7.29	12.85
DIC8	0.19	26	7.11	10.06
DIC9	0.19	54	7.30	11.92
DIC10	0.4	40	7.27	12.54
DIC11	0.103	40	7.19	11.30
DIC12	0.4	20	7.21	11.61

- Analyse statistique

Comme mentionné ci-dessus, le plan composite centré a été appliquée pour définir l'effet des conditions de prétraitement par (DIC) sur les rendements d'extraction. L'analyse des résultats expérimentaux par exécution du logiciel Minitab-16, a permet d'exprimer l'équation empirique mathématique (4.4) reliant le rendement d'extraction aux paramètres de prétraitement(DIC), cette équation peut être écrite en terme des variables codées comme suit :

$$Y_{SFE}(\%) = 7.28 + 0.092 \times P_{DIC} + 0.05757 \times t_{DIC} + 0.0148 \times P_{DIC}^2 + 0.0073 \times t_{DIC}^2 - 0.03875 \times P_{DIC} \times t_{DIC} \quad (4.4)$$

La signification des effets a été étudiée par le test de Student ($t_{crit}=2.45$) (table insérée en annexe (1)). Dans cette étude, la pression de vapeur ($t= 12.936$) et le temps de traitement ($t = 8.122$) et l'interaction ($t= 3.865$) ont des effets significatifs sur la réponse (tableau 4.13). Les effets quadratiques de la durée du traitement ($t = 0.923$), et de la pression de vapeur ; ($t = 1.869$) ne sont pas significatifs.

Tableau 4.13. Estimation des coefficients de régression du modèle et leurs significations

Terme	Coeff	Valeur de t	Valeur de P	Valeur de t_{ritique}
Constante	7.28150	726.336	0.000	2.45
P_{DIC}	0.09170	12.936	0.000	
t_{DIC}	0.05757	8.122	0.000	
$P_{\text{DIC}} \times P_{\text{DIC}}$	0.01481	1.869	0.111	
$t_{\text{DIC}} \times t_{\text{DIC}}$	0.00731	0.923	0.392	
$P_{\text{DIC}} \times t_{\text{DIC}}$	-.03875	3.865	0.008	

L'analyse de la variance est résumée dans le tableau 4.14. Où on peut constater des valeurs de facteurs de corrélation proche de (100), ($R^2=97.67\%$; R^2 (ajusté)= 95.74%), cela permet de conclure que le modèle mathématique proposé reproduit d'une manière satisfaisante les valeurs observées de la réponse, un R^2 (prév)= 93.38% traduit une bonne précision des prévisions.

Tableau 4.14. Résultats de l'analyse de la variance pour le modèle quadratique.

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	Valeur de F	Valeur de P
Régression	5	0.101322	0.101322	0.020264	50.41	0.000
Linéaire	2	0.093786	0.093786	0.046893	116.65	0.000
P_{DIC}	1	0.067268	0.067268	0.067268	167.33	0.000
t_{DIC}	1	0.026518	0.026518	0.026518	65.96	0.000
Quadratique	2	0.001530	0.001530	0.000765	1.90	0.229
$P_{\text{DIC}} \times P_{\text{DIC}}$	1	0.001188	0.001404	0.001404	3.49	0.111
$t_{\text{DIC}} \times t_{\text{DIC}}$	1	0.000342	0.000342	0.000342	0.85	0.392
Interaction	1	0.006006	0.006006	0.006006	14.94	0.008
$P_{\text{DIC}} \times t_{\text{DIC}}$	1	0.006006	0.006006	0.006006	14.94	0.008
Résidus	6	0.002412	0.002412	0.000402		
Manque d'ajustement	3	0.000483	0.000483	0.000161	0.25	0.857
Erreur pure	3	0.001929	0.001929	0.000643		
Total	11	0.103734				
		$R^2=97.67\%$	R^2 (ajusté)= 95.74%	R^2 (prév)= 93.38%		

Le test de Fisher démontré auparavant a été appliqué pour évaluer la signification du modèle. D'après le tableau 4.15 (F (observé) = 50.41) est supérieur à (F (tabulé) = 4.39), donc le modèle choisi est bien valide.

Tableau 4.15. Test de Fisher

Source de variation	Somme des carrés	Nombre d'expériences (n)	Nombre de coefficients (p)	DDL	Carré moyen	F-observé	F-tabulé
Régression	0.1013	12	6	p-1 = 5	0.0203	50.41	4.39
résidus	0.0024			n-p = 6	0.0004		
total	0.1037			n-1 = 11	0.0094		

• Analyse graphique du modèle

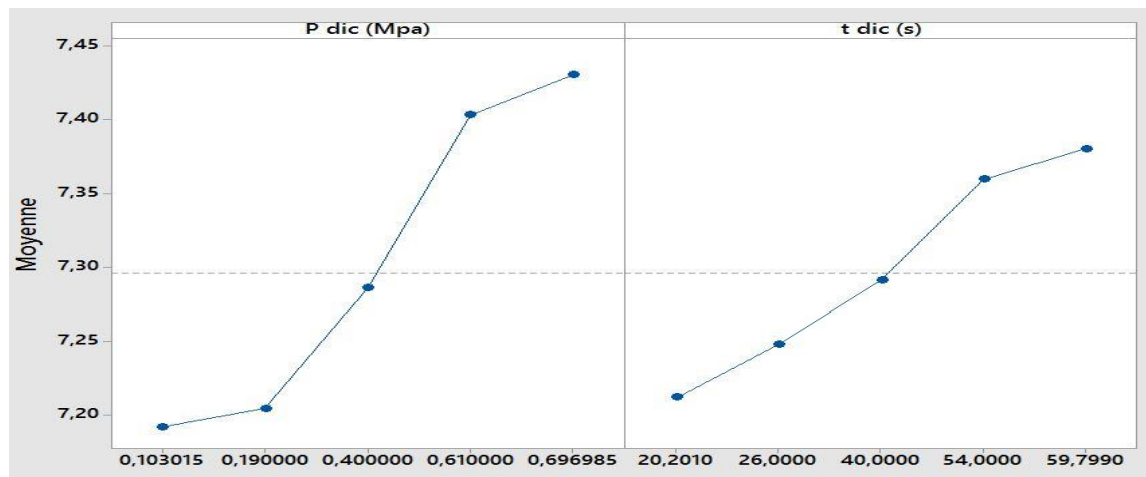


Figure 4.12. Tracé des effets principaux moyens des paramètres de la DIC

Le graphique des effets principaux moyen de la pression de vapeur et de la durée du traitement est montré sur la figure (4.12), Où on peut constater l'effet positif des deux paramètres de la (DIC) sur le rendement d'extraction. La figure (4.13) indique également que indépendamment de la durée du traitement, une pression de vapeur plus élevée est associé à un rendement d'extraction le plus important.

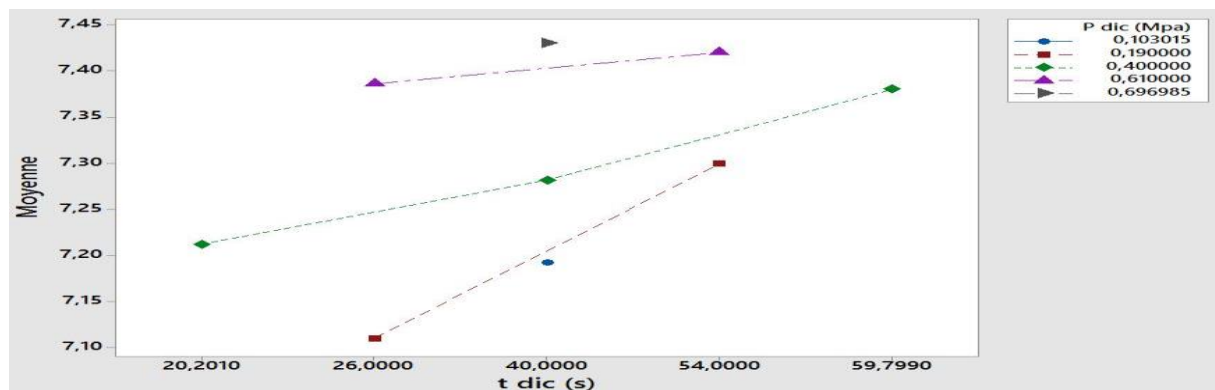


Figure 4.13. Tracé des effets d'interaction des paramètres de la DIC

- Surface et contours de réponse

Identiquement à l'analyse présentée précédemment, le logiciel Minitab-16 permet de traduire les résultats obtenus par le plan d'expériences sous forme de surfaces de réponses. De telles représentations nous permettent d'optimiser facilement les paramètres opératoires conduisant au rendement d'extraction le plus élevé.

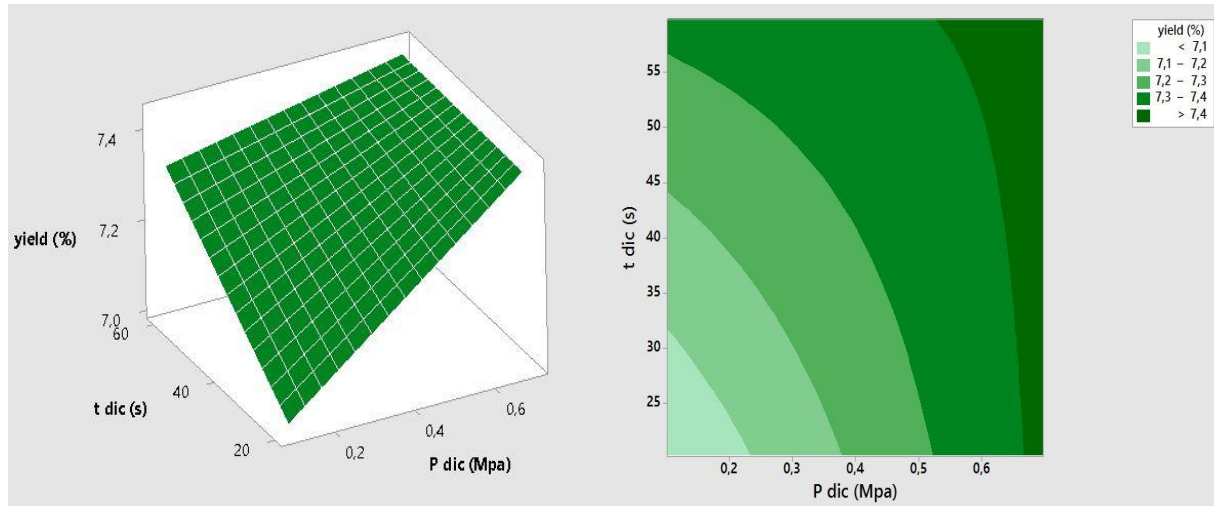


Figure 4.14. Surface et contours de réponse pour le prétraitement DIC.

Ces figures affirment que plus la pression de vapeur est grande plus le rendement en huile est important. Ceci peut être expliqué par l'amélioration de la diffusion à la haute pression et à haute température et aussi par l'effet mécanique qui grandit avec la pression et qui cause l'éclatement de la structure du produit traité et permet donc une augmentation de porosité et de surface spécifique. Un phénomène semblable peut être noté pour le temps de traitement mais avec un effet moins aigu.

Les conditions opératoires du prétraitement ont été optimisées, l'exécution du logiciel Minitab-16, a permis d'estimer un rendement optimal de (7.46%), obtenu pour une pression de vapeur de (0.7 MPa) pendant (60 s) de traitement.

Par ailleurs, et pour mieux illustrer l'effet du prétraitement (DIC) sur le temps d'extraction, on a choisi d'établir une comparaison entre les cinétiques d'extraction, à partir un échantillon traité (expérience DIC2) et autre non traité (aux conditions optimales), et ce à travers le tracé des courbes de cinétique (Figure 4.15) , qui montre que le temps d'extraction nécessaire pour atteindre le même rendement avec un échantillon non traité est d'environ 147 minutes, au lieu de 210 minutes. Cela signifie un gain important en termes d'extraction. La durée d'extraction pour l'échantillon traité par (DIC2) a été calculée par interpolation linéaire entre le rendement et le temps d'extraction (annexe (2)), et une différence de 63min (amélioration d'environ 30%) a été enregistrée.

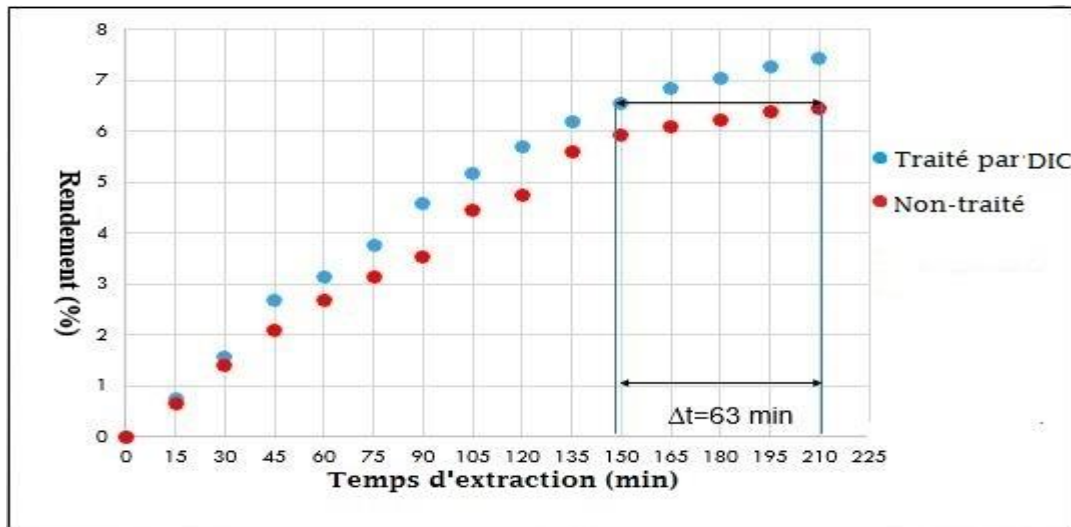


Figure 4.15. Effet du prétraitement par DIC sur le temps d'extraction

D'autre part, et afin de consolider l'argumentation de l'effet de traitement par (DIC), une analyse par microscopie électronique à balayage a été effectuée pour examiner la structure interne des échantillons traités (DIC2) et non traités, les résultats d'analyse sont montrés sur la figure 4.16, où on remarque que la structure du contrôle est intacte par rapport à celle de l'échantillon prétraité par (DIC2) qui montre une structure interne déformée avec l'apparition de nouveaux canaux de diffusion. L'éclatement de la structure permet une meilleure pénétration du fluide dans les zones les plus profondes avec une augmentation de la surface d'échange.

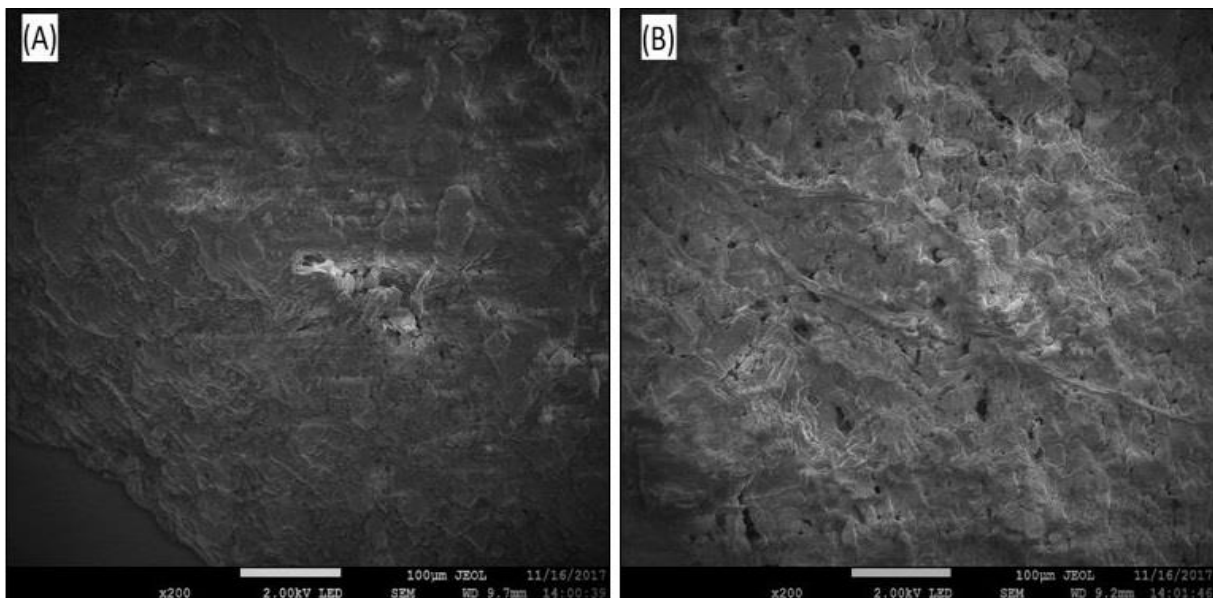


Figure 4.16. Résultats d'analyse par MEB : (A) : échantillon non traité (B) échantillon traités

4.2.6. Extraction par Soxhlet

L'expérience de l'extraction par soxhlet, selon le mode opératoire montré dans le chapitre précédent, a permis la récupération de (16.22%) en rendement de l'huile de noyaux de dattes, ce résultats est comparable à celui rapporté dans la référence [45], révélant une valeur de (16.5%). Aussi la valeur du rendement obtenue est dans le même ordre de grandeur par rapport à celui obtenu par CO₂ supercritique, les expériences réalisées sur des échantillons de même granulométrie ont donné un rendement variant entre (10.5%) et (14.3%) (Selon les conditions de la température et la pression appliquées). La comparaison permet de valider la fiabilité de l'extraction supercritique, vu que cette dernière permet d'assurer une bonne pureté et une haute qualité en évitant de nombreux problèmes causés par l'extraction par solvants organiques tels que : la toxicité, l'inflammabilité, les hautes températures opératoires, et la durée importante d'extraction.

4.3. Résultats de l'extraction de l'huile de graines de sésame

4.3.1. Extraction de l'huile de graines de sésame par CO₂SC

L'étude de l'extraction par CO₂SC de l'huile de graines de sésame a été réalisée ; en suivant la méthodologie présentée dans le chapitre précédent ; qui consiste à explorer l'effet des trois paramètres à savoir : la température, la pression, et la masse de l'échantillon solide sur le rendement d'extraction. Et ce à travers l'application d'un plan d'expérience « Box Behnken ».

Donc comme indiqué dans le chapitre précédent, avant de soumettre les graines de sésames décortiquées à l'extraction, on a procédé à déterminer le diamètre moyen de particules à travers une analyse granulométrique par tamisage, une distribution de taille de particules a été établie, et une analyse statistiques a été appliquée. Les résultats de cette analyse sont insérés en annexe (3), où une valeur de (0.69mm) a été estimée. D'autre part l'analyseur de l'humidité utilisé dans la mesure de l'humidité de l'échantillon préparé pour l'extraction a donné une mesure de 2.85%.

a) Optimisation des conditions opératoires l'extraction de l'huile de sésame par CO₂SC :

La manipulation du logiciel Minitab-16 a permis d'identifier la matrice expérimentale en termes codées présentée dans le tableau (3.9), donc les conditions opératoires des expériences à réaliser ainsi que les résultats de calcul des rendements obtenus sont montrés dans tableau (4.16). Les résultats de chaque expérience sont présentés en détail dans l'annexe (3).

Tableau 4.16. Résultats expérimentaux d'extraction par CO₂SC de l'huile de sésame

Expériences N°	P (bar)	T(°C)	m _{solide} (g)	R(%)
1	150	40	100	15.24
2	250	40	100	38.93
3	150	60	100	03.87
4	250	60	100	30.76
5	150	50	50	17.52
6	250	50	50	44.02
7	150	50	150	06.67
8	250	50	150	25.20
9	200	40	50	42.37
10	200	60	50	32.65
11	200	40	150	21.46
12	200	60	150	16.08
13	200	50	100	22.55
14	200	50	100	28.70
15	200	50	100	25.38

- Analyse statistique du modèle

Comme déjà indiqué dans les sections précédentes, l'application du plan d'expérience « Box-Behnken » permet de corrélérer les résultats expérimentaux avec un modèle représenté par un polynôme de second ordre avec des interactions d'ordre 2, exprimé par l'équation (4.5).

$$y = 25.54 + 11.95 \times P_{co2} - 4.33 - 8.39 \times m_i + 0.8 \times P_{co2} \times -1.99 \times P_{co2} \times m_i + 1.09 \times T_{co2} \times m_i - 4.06 \times P_{co2}^2 + 0.72 \times T_{co2}^2 + 1.87 \times m_i^2 \quad (4.5)$$

- Analyse de la variance

Le tableau (4.17) d'ANOVA présenté ci-dessous a été tiré directement du logiciel Minitab-16, le facteur de corrélation du modèle ($R^2=0.9835$) très proche de l'unité témoigne une bonne regression des données expérimentales, ce dernier est également très proche de sa valeur ajustée ($R^2_{Adj}=0.9538$), ce qui confirme la bonne qualité descriptive du modèle (équation (4.5)). La valeur de ($R^2_{prév}= 0.8668$) indique que le modèle possède une bonne capacité de prévision.

Tableau 4.17. Tableau ANOVA

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	Valeur de F	Valeur de P
Régression	9	1961.50	1961.50	217.94	33.09	0.001
Linéaire	3	1856.77	1856.77	618.92	93.96	0.000
P _{CO2}	1	1143.16	1143.16	1143.16	173.54	0.000
T _{CO2}	1	150.04	150.04	150.04	22.78	0.005
m _i	1	563.57	563.57	563.57	85.55	0.000
Quadratiques	3	81.58	81.58	27.19	4.13	0.080
P _{CO2} ×P _{CO2}	1	67.37	60.95	60.95	9.25	0.029
T _{CO2} ×T _{CO2}	1	1.24	1.92	1.92	0.29	0.612
m _i × m _i	1	12.97	12.97	12.97	1.97	0.219
Interactions	3	23.15	23.15	7.72	1.17	0.408
P _{CO2} ×T _{CO2}	1	2.56	2.56	2.56	0.39	0.560
P _{CO2} × m _i	1	15.86	15.86	15.86	2.41	0.181
T _{CO2} × m _i	1	4.73	4.73	4.73	0.72	0.436
Résidus	5	32.94	32.94	6.59		
Manque d'ajustement	3	13.94	13.94	4.65	0.49	0.725
Erreur pure	2	19.00	19.00	9.50		
Total	14	1994.44	-	-	-	-
R ² =98.35% R ² (adj)= 95.38% R ² (prév)= 86.68%						

La figure (4.17) représente le graphe d'adéquation, cette dernière montre bien la bonne concordance déjà expliquée, avec un nuage de point plus ou moins aligné sur la première bissectrice.

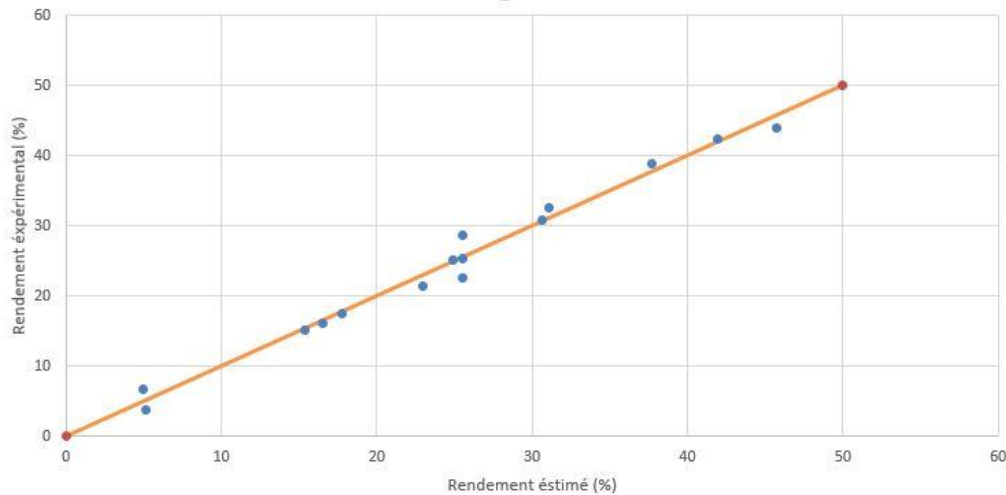


Figure 4.17. Comparaison entre les rendements expérimentaux et estimés

- Test de signification de la régression du modèle

Le test de Fisher a été appliqué pour vérifier s’il existe une relation statistique linéaire entre la réponse, et au moins une des variables prédictives. D’après le tableau (4.18), on remarque que ($F(\text{observé}) = 33.05$; $F(\text{tabulé}) = 4.77$), ce qui signifie que le modèle choisi est validé.

Tableau 4.18. Test de Fisher

Source de variation	Somme des carrés	Nombre d'expériences (n)	Nombre de coefficients (p)	DDL	Carré moyen	F-observé	F-tabulé
Régression	1961.5	15	10	p-1 = 9	217.94	33.05	4.77
résidus	32.97			n-p = 5	6.594		
total	1994.44			n-1 = 14	142.46		

- Test de signification des effets des facteurs

Pour que les termes du modèle soient significatifs, les valeurs de "t" doivent être supérieures à « t_{critique} ». Dans notre cas (tableau (4.19)) on remarque que les termes significatifs sont : P, T, m_i et P². Tandis que les termes ((P×T), P×m_i), (T×m_i), T² et m_i², demeurent non significatifs.

Par conséquent, on peut déduire que la pression présente un effet significatif linéaire et quadratique, cependant la masse du solide et la température ont seulement un effet significatif linéaire. Les autres effets des interactions et quadratiques sont non significatifs.

Tableau 4.19. Signification des effets de facteurs.

Terme	Coefficients	Valeur de t	Valeur de p	Valeur de $t_{critique}$
Constante	25.5423	17.237	0.000	2.57
P_{CO_2}	11.9539	13.173	0.000	
T_{CO_2}	-4.3307	4.772	0.005	
m_i	-8.3932	9.250	0.000	
$P_{CO_2} \times P_{CO_2}$	-4.0628	3.042	0.029	
$T_{CO_2} \times T_{CO_2}$	0.7211	0.540	0.612	
$m_i \times m_i$	1.8744	1.403	0.219	
$P_{CO_2} \times T_{CO_2}$	0.8005	0.624	0.560	
$P_{CO_2} \times m_i$	-1.9911	1.552	0.181	
$T_{CO_2} \times m_i$	1.0870	0.847	0.436	

• Analyse graphique du modèle

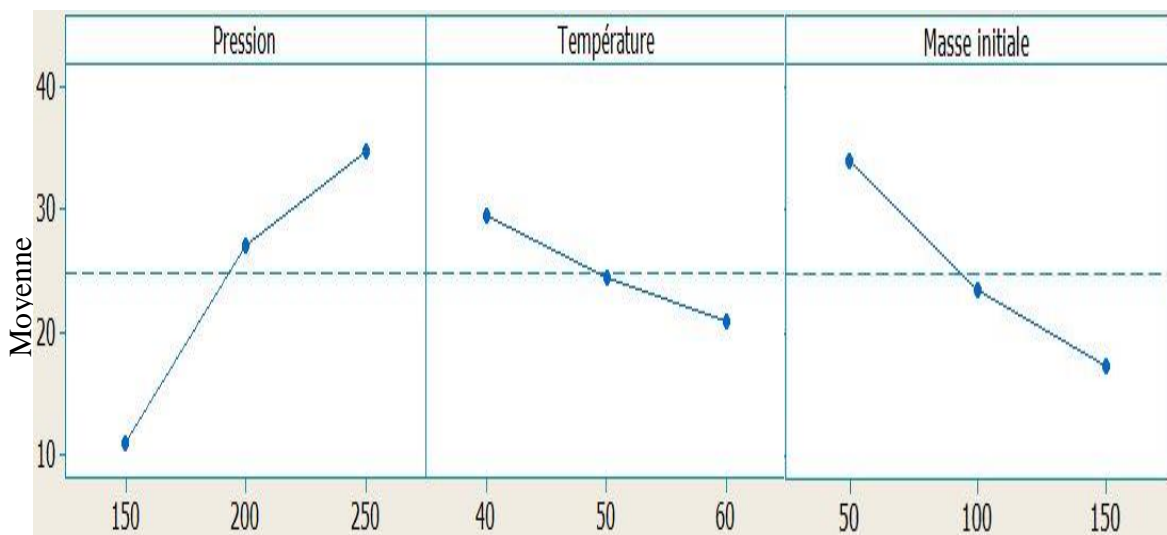


Figure 4.18. Tracés des effets principaux moyens des paramètres d'extraction de l'huile de graines de sésame.

La figure (4.18) représente le graphique des effets moyens des variables étudiées, l'observation des lignes tracées permet de conclure si la variable produit ou non un effet principal. Donc d'après les tracés de cette figure (4.18), on peut noter les remarques suivantes :

- Le rendement est en moyenne plus élevé avec des pressions élevées qu'avec des basses pressions ;
- La température influe également le rendement d'extraction, ce dernier est en moyenne plus élevé avec des basses températures.
- L'effet de la masse initiale sur le rendement est négatif, une masse initiale de 50g conduit à

la plus forte valeur de Rendement moyen.

La représentation des effets des interactions est montrée sur la figure (4.19), où on constate des lignes pratiquement parallèles pour tous les paramètres considérés, ce qui permet de conclure qu'il n'y a aucun effet significatif des interactions. Cela confirme les résultats obtenus par le test de « student » qui indique que les effets d'interactions sont non-significatifs.

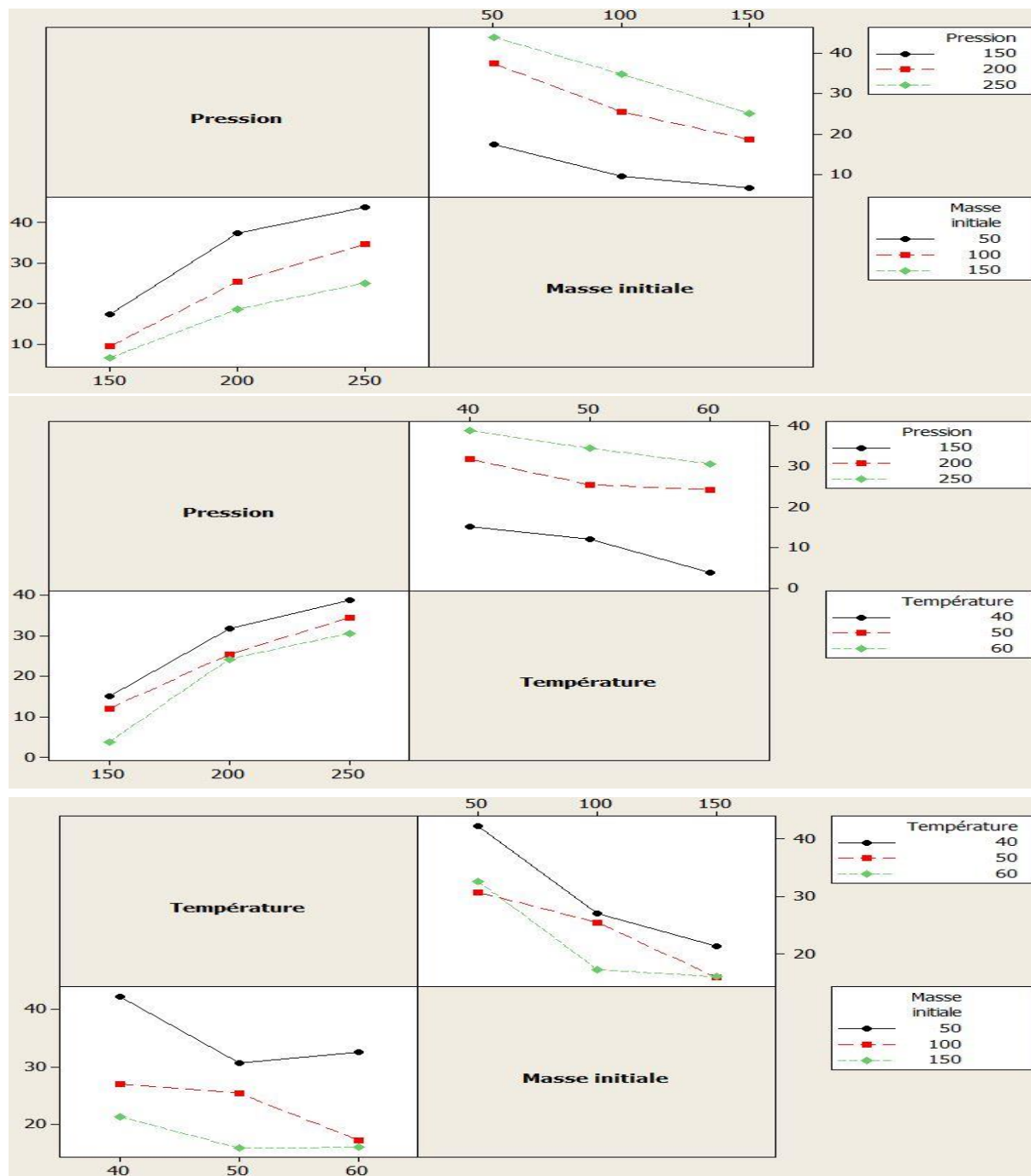


Figure 4.19. Tracés des effets d'interactions des paramètres d'extraction de l'huile de graines de sésame

- Diagramme de Pareto

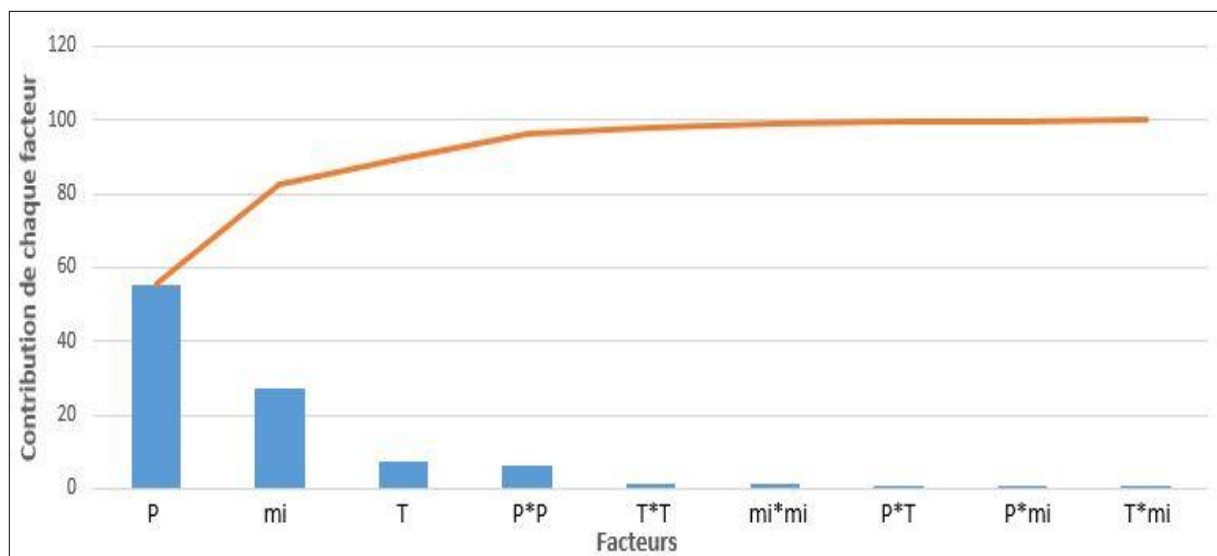


Figure 4.20. Diagramme de Pareto

Dans le but de mettre en évidence les effets les plus importants affectant le processus d'extraction de l'huile de sésame par CO₂ supercritique et leurs contributions le diagramme de Pareto a été également représenté sur la figure (4.20). On constate que la pression contribue à la variation de la réponse avec plus de 55.3%, cela confirme son influence considérable sur le rendement. D'autre part, la masse initiale contribue avec 27.3% suivie de la température et l'effet quadratique de la pression avec des contributions de 7.3 et 6.4%, respectivement. Ces quatre paramètres significatifs contribuent ensemble avec 96.3% à la variation de la réponse.

- Surfaces de réponses

Les figures (4.21) et (4.22) représentent les surfaces de réponses et d'iso-réponses, montrant la variation du rendement d'extraction en fonction de la température et de la pression pour les trois niveaux considérés de la masse de la matière végétales, les courbes de surfaces et leurs contours permettent de récapituler les observations suivantes :

- Le rendement de l'extraction augmente avec l'augmentation de la pression et la diminution de la température, et ce pour des valeurs des masses décroissantes ;
- L'accroissement de la pression d'extraction provoque une influence positive importante sur le rendement global d'extraction ;
- L'augmentation de la température conduit à une diminution du rendement global d'extraction ;
- L'augmentation de la pression avec la diminution de la masse du solide, implique une augmentation du rendement, et ce pour une variation décroissante de la température.
- La diminution de la masse de l'échantillon, conduit à une augmentation du rendement d'extraction.

Comme déjà expliqué dans la partie précédente, la pression à un effet directe sur la masse volumique du CO₂, ce qui augmente son pouvoir solvant conduisant à une augmentation du rendement d'extraction. Cependant l'augmentation de la température conduit à une diminution de la masse volumique du CO₂ supercritique, favorisant ainsi l'effet de l'accélération du transfert de masse, d'où une diminution du rendement global d'extraction. D'autre part, le rendement d'extraction augmente avec la diminution de la masse de l'échantillon, car pour les échantillons qui ont une teneur en huile très élevée comme les graines de sésame, la possibilité de formation de blocs de particules est plus prononcée pour des masses initiales plus importantes, ce qui augmente la résistance au transfert dans la particule [275]. En outre, le manque d'homogénéité dans la distribution du flux du fluide à travers le film de particules est un autre phénomène qui peut affecter le processus d'extraction réduisant ainsi les contacts fluide-solide nécessaires pour un transfert de matière plus efficace [275].

Enfin, on note que les résultats d'extraction de l'huile de graines de sésame par CO₂ supercritique, présentés ci-dessus sont en bon accord avec ceux rapportés dans littérature [56,255].

Les résultats d'exécution du logiciel Minitab-16, révélant les conditions optimales de l'extraction supercritique de l'huile végétale de graines sésame décortiquées broyées, sont reportées sur le tableau (4.20).

Tableau 4.20. Résultats d'optimisation des paramètres étudiés

Conditions optimales	
Pression (bar)	250.00
Température (°C)	40.00
Masse de solide (MV) (g)	50.00
Rendement (%)	51.03

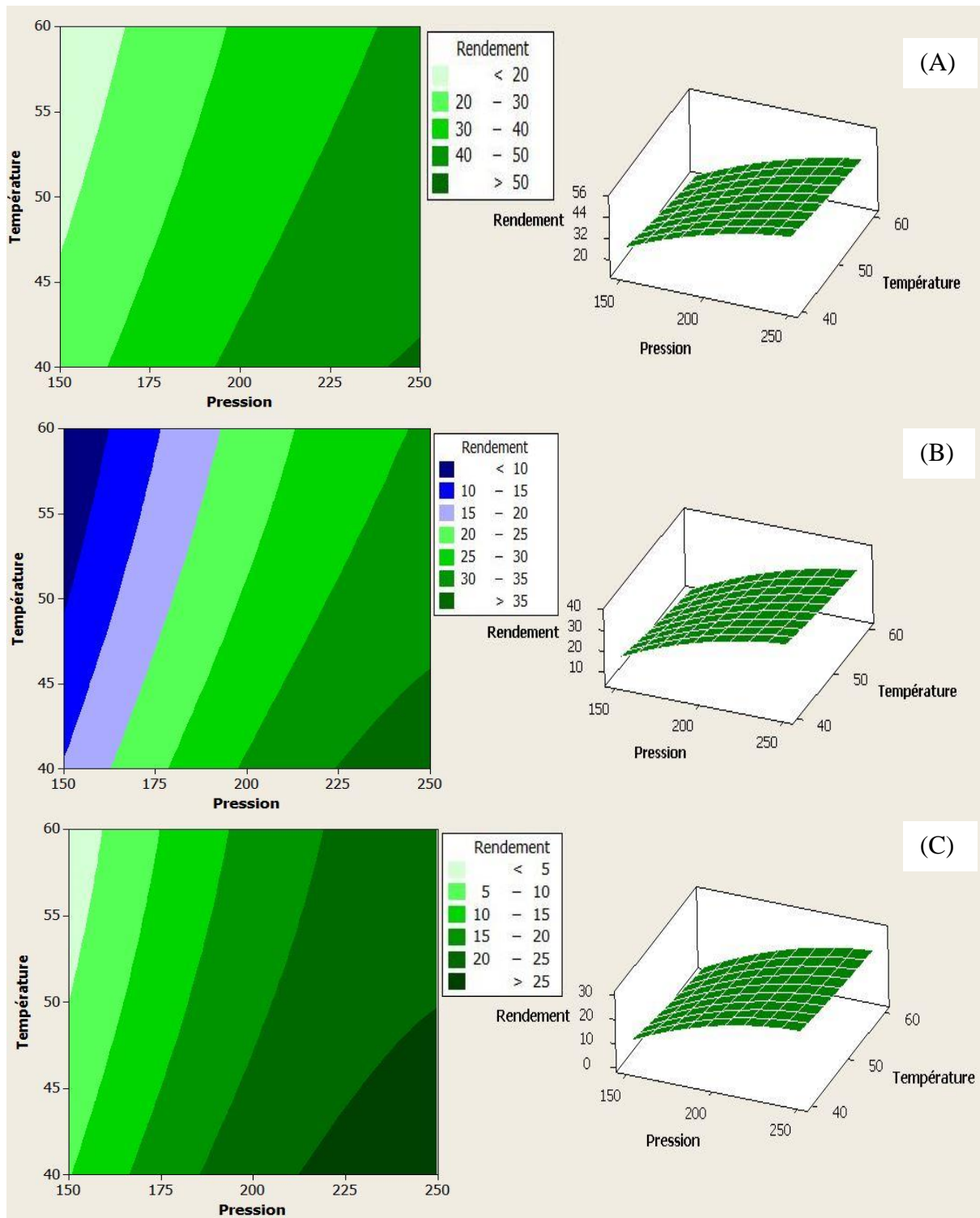


Figure 4.21. Interaction entre la pression et la température : (A) : $m_i = 50\text{g}$;
 (B) $m_i = 100\text{g}$; (C) : $m_i = 150\text{g}$

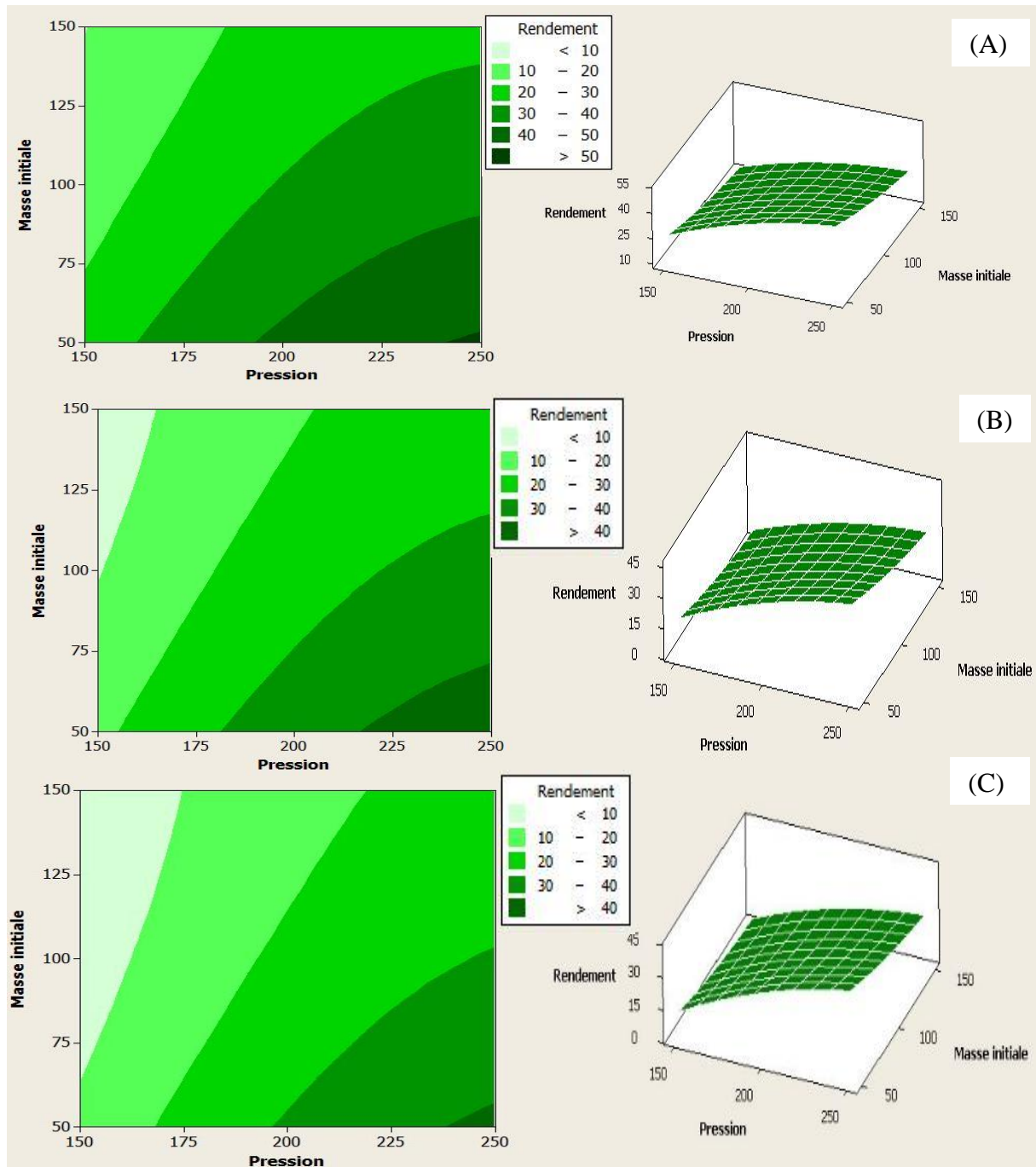


Figure 4.22. Interaction entre la pression et la masse initiale : (A) : $T = 40^{\circ}\text{C}$;
 (B) $T = 50^{\circ}\text{C}$; (C) $T = 60^{\circ}\text{C}$

b) Effet du décortiquage et du broyage sur le rendement d'extraction

Après optimisation des conditions opératoires de l'extraction de l'huile de sésame à partir des graines décortiquées et broyées, ces conditions ont été adoptées pour réaliser des expériences comparatives, en utilisant des graines de sésame sous différents états : décortiquées non broyées, non décortiquées broyées, et non décortiquées non broyées. Une comparaison

entre les rendements d'extraction a été établie pour montrer l'effet du décortiquage et du broyage de graines de sésame sur ce dernier. Le tableau (IV.21) résume les rendements obtenus :

Tableau 4.21. Effet de l'état de la matière végétale sur le rendement d'extraction

Etat de la matière végétale	P (bar)	T (°C)	m _i (g)	R(%)
Décortiquées et broyées	250	40	50	51.03
Décortiquées et non broyées	250	40	50	11.31
Non décortiquées et broyées	250	40	50	30.00
Non décortiquées et non broyées	250	40	50	0.860

Les résultats obtenus permettent de confirmer que :

- Le broyage présente un effet positif sur le rendement d'extraction, ceci est dû à l'augmentation des aires de surfaces d'échange et à la destruction des cellules végétales, qui favorisent l'augmentation du transfert de masse entre la phase solide poreuse (le sésame broyé), et le fluide CO₂ supercritique [198].
- Egalement, le décortiquage présente un effet positive sur le rendement d'extraction, Ceci est dû probablement à la coquille de la graine qui provoque une résistance au transfert de la matière, ce qui rend le passage des molécules du soluté « huile de sésame » vers le solvant « CO₂ supercritique » assez difficile.

Ces résultats, corroborent avec ceux rapportés dans la référence [253], portant sur l'extraction par hexane de l'huile de sésame à partir de graines décortiquées et non décortiquées.

4.3.2. Extraction par Pressage à froid

Comme dans le cas de toutes les graines oléagineuses, l'huile de graines de sésame est localisée dans les cellules sous la forme de globules lipidiques, ainsi pour l'extraire de la graine, il faut libérer ces gouttelettes d'huiles renfermées dans ces cellules par une action mécanique de pressage en vue d'exprimer le liquide huileux hors des cellules, et de le séparer du gâteau solide par filtration. L'extraction par pressage a été réalisée en appliquant le mode opératoire présenté dans le chapitre précédent, et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (4.22).

Tableau 4.22. Résultats d'expression à froid de graines de sésame

Graines de sésame	Masse introduite dans la presse (g)	Taux d'humidité (%)	Vitesse de rotation du moteur (tr/min)	Nombre de passages	R (%)
Non-décortiquées et non-broyées	600	5	75	1	9.19

D'autre part, et afin de réaliser le couplage (pressage à froid- extraction CO₂SC) et (pressage à froid- extraction par hexane), les tourteaux (riche en matière grasse) issus de

l'opération du pressage ont été soumises à l'extraction par le dioxyde de carbone à son état supercritique d'une part et à l'extraction par hexane (technique du Randall) d'autre part. Les résultats de valorisation des tourteaux sont résumés dans le tableau (4.23).

Tableau 4.23. Résultats d'extraction à partir des tourteaux de graines de sésame

Tourteaux de sésame	Extraction par Hexane (technique de Randall)	Extraction par CO ₂ supercritique
R (%)	50.33	47.96

Pour faciliter la comparaison entre les rendements d'extraction, obtenus par différentes techniques et à partir de différents état de graines de sésames, on a récapitulé les valeurs de pourcentage en huiles dans le tableau (4.24).

Tableau 4.24. Rendements obtenus par différent techniques d'extraction.

Technique d'extraction	Pressage à froid	Pressage à froid- Extraction par Hexane	Pressage à froid - Extraction par CO ₂ SC	Extraction par CO ₂ SC			
				A*	B*	C*	D*
R (%)	9.19	59.52	57.15	51.03	30	11.31	0.86

*(A): graines décortiqués et broyées; (B): graines non-décortiqués et broyées; (C) : graines décortiqués et non-broyées ; (D): graines non-broyées et non-décortiquées

On enregistre un rendement pratiquement faible (9.19%) pour le pressage à froid par rapport à ceux obtenus à partir de graines broyées décortiqués (51.03%) et broyées et non-décortiqués (30%) par CO₂ supercritique. Ce rendement est légèrement inférieur à celui obtenu par CO₂ supercritique en utilisant des graines décortiqués et non-broyées (11.31%) et supérieur à celui obtenu à partir de graines non-broyées et non-décortiquées (0.86%). On constate aussi que le rendement obtenu par pressage à froid couplé à l'extraction par Hexane (technique de Randall) est légèrement supérieur à celui obtenu par pressage à froid couplé à extraction par CO₂SC. Cependant le rendement obtenu par pressage à froid couplé à l'extraction par CO₂SC est à 6 % environ supérieur à celui obtenu par CO₂SC. Cette différence est due à l'étape du pressage à froid qui détruit les cellules végétale et libère leurs contenances en huile, offrant ainsi plus d'accessibilité au CO₂ SC.

L'huile extraite par pression ne contient pas de résidus de solvants (chimiques) ; elle est donc plus propre, et présente une couleur et une saveur plus naturelle, elle est dite vierge de première pression à froid l'huile obtenue préserve la teneur en acides gras essentielles et en

vitamines [171]. Toutefois, l'utilisation de solvants organiques pour l'extraction est limitée par de nombreux inconvénients tels que : la toxicité, l'inflammabilité, les hautes températures opératoires, et la durée importante d'extraction.

4.4. Résultats de Modélisation phénoménologique du processus d'extraction par CO₂SC

Le modèle mathématique est un outil très fiable permettant le développement du procédé par l'extrapolation des résultats expérimentaux obtenus à l'échelle pilote pour l'utilisation à grande échelle (industrielle). De plus le modèle permet de généraliser les résultats obtenus dans des conditions bien définies à d'autres conditions opératoires que celles étudiées.

Partant de ces considérations, le modèle de « Shrinking core » décrit dans le chapitre précédent a été appliqué pour la modélisation de l'extraction de l'huile de noyaux de dattes et de graines de sésame par CO₂SC. Dans cette section on va présenter les différents résultats d'application du modèle, pour les deux cas d'extraction à partir de noyaux de dattes et de graines de sésame.

Avant d'entamer l'exécution modèle développé, certaines données sont nécessaires aux calculs à savoir les propriétés du solvant d'extraction(CO₂SC), ainsi que celles des matrices solides subissant l'extraction (noyaux de dattes et graines de sésames).

De ce fait, la densité et la viscosité du fluide supercritique à différentes températures et pressions opératoires ont été estimées par le logiciel « HYSYS », en appliquant l'équation d'état type SRK. Les résultats de calculs sont résumés dans le tableau (4.25).

Tableau 4.25. Résultats de calcul de la masse volumique et de la viscosité du CO₂SC

T (°C)	P (bar)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	μ_{CO_2} (kg/m.s)
60	200	633.0	0.00004729
50	150	598.5	0.00004471
40	250	796.8	0.00005303
40	150	675.7	0.00004751
60	150	517.1	0.00004025
50	200	691.3	0.00004922
50	250	750.2	0.00005197
40	200	747.6	0.00005082
60	250	702.5	0.00005069

Par ailleurs, les propriétés des particules solides (noyaux de dattes et graines de sésames), supposées sphériques à savoir : les fractions de vide du lit fixe et les surfaces spécifiques ont été déterminées, en appliquant les protocoles déjà exposés dans le chapitre

précédent. Pour les graines de sésame la granulométrie des échantillons soumis à l'extraction a été considérée constante pour toutes les conditions opératoires, par conséquent une seule valeur sera déterminée. Les résultats de ces propriétés sont résumés dans le tableau (4.26).

Tableau 4.26. Propriétés des matrices solides soumises à l'extraction

Noyaux de dattes			Graines de sésame		
dp (mm)	ε (%)	a_p (m ⁻¹)	dp (mm)	ε (%)	a_p (m ⁻¹)
0.9	55	6667	0.69	72	8696
0.6	52	10000			
0.3	47	20000			

La diffusivité effective (D_e) dans la particule solide a été utilisée comme un paramètre ajustable cette dernière a été déterminée en minimisant la déviation relative absolue moyenne (AARD %) pour tous les points de la cinétique d'extraction, par le biais de l'équation. (3.31).

L'exécution du code de calcul, sur le logiciel (Comsol Multiphysics 5.2a) permis de résoudre le système d'équation présenté dans le chapitre précédent, et aussi de réaliser des expériences numériques pour ajuster le coefficient de diffusion. L'exécution a concerné toutes les expériences réalisées. Les résultats de calculs sont résumés dans les paragraphes ci-après.

4.4.1. Extraction à partir des noyaux de dattes

Tableau 4.27. Résultats de modélisation de l'extraction de l'huile de noyaux de dattes

dp (mm)	V (m/s)	D_L (m ² /s)	D_e (m ² /s)	K_f (m/s)	C sat (kg/m ³)	R (%)	AARD (%)	AARD (moy)
P= 200 bar ; T= 60°C								
0.9	3.05E-04	11.5E-06	2.20E-11	6.65E-07	0.339	7.63	11.39	
0.6	3.22E-04	8.65E-06	0.90E-11	5.39E-07	0.563	10.37	13.92	
0.3	3.56E-04	7.48E-06	0.20E-11	2.07E-07	0.821	12.51	12.53	
P=150 bar ; T= 50°C								
0.9	3.22E-04	12.9E-06	2.00E-11	6.42E-07	0.327	6.58	6.67	
0.6	3.41E-04	10.0E-06	1.05E-11	4.93E-07	0.430	9.17	8.62	
0.3	3.77E-04	7.41E-06	0.25E-11	2.49E-07	0.575	10.70	9.65	
P= 250 bar ; T=40°C								
0.9	2.42E-04	10.1E-06	1.35E-11	4.30E-07	0.538	6.46	6.4	
0.6	2.56E-04	8.66E-06	0.55E-11	2.77E-07	0.810	8.93	7.4	
0.3	2.83E-04	6.63E-06	0.12E-11	1.32E-07	1.710	13.55	14.4	
P (bar)	V (m/s)	D_L (m ² /s)	D_e (m ² /s)	K_f (m/s)	C sat (kg/m ³)	R (%)	AARD (%)	

dp= 0.3 mm ; T= 50°C							
150	3.77E-04	7.41E-06	2.50E-12	2.49E-07	0.574	10.7	9.6
200	3.26E-04	7.22E-06	1.60E-12	1.71E-07	0.977	11.39	13.80
250	3.01E-04	6.61E-06	1.50E-12	1.57E-07	1.372	13.64	14.41
dp= 0.6 mm ; T= 60°C							
150	3.94E-04	1.25E-05	1.00E-11	4.99E-07	0.370	7.39	10.22
200	3.22E-04	9.83E-06	9.00E-12	4.30E-07	0.563	10.37	13.92
250	2.90E-04	9.97E-06	6.00E-12	3.09E-07	1.015	10.73	13.3
dp= 0.9 mm ; T= 40°C							
150	2.85E-04	1.56E-05	8.00E-12	3.25E-07	0.449	4.12	18.87
200	2.58E-04	1.16E-05	1.20E-11	4.08E-07	0.455	5.41	13.32
250	2.42E-04	1.01E-05	1.35E-11	4.30E-07	0.538	6.46	6.46
T (°C)	V (m/s)	D _L (m ² /s)	De (m ² /s)	K _f (m/s)	C sat (kg/m ³)	R (%)	AARD (%)
dp= 0.3 mm ; P= 150 bar							
40	3.02E-04	6.30E-06	1.90E-12	1.952E-07	0.964	12.66	11.80
50	3.77E-04	7.41E-06	2.50E-12	2.486E-07	0.575	10.70	9.65
60	3.94E-04	7.19E-06	3.50E-12	3.368E-07	0.351	10.50	9.46
dp= 0.6 mm ; P= 200 bar							
40	2.73E-04	9.82E-06	5.00E-12	2.671E-07	0.870	8.80	11.88
50	2.95E-04	9.34E-06	7.50E-12	3.647E-07	0.594	8.45	11.17
60	3.22E-04	9.83E-06	9.00E-12	4.292E-07	0.563	10.37	13.92
dp= 0.9 mm ; P= 250 bar							
40	2.42E-04	1.01E-05	1.35E-11	4.296E-07	0.538	6.46	6.46
50	2.57E-04	1.26E-05	9.50E-12	3.454E-07	0.516	5.03	12.93
60	2.75E-04	1.33E-05	1.05E-11	3.8E-07	0.545	6.32	11.09

La régression des coefficients de diffusion a montré des faibles valeurs de la déviation relative absolue (AARD) allant de (6.4%) à (14.41%), une valeur moyenne (AARD_{moyenne}) égale à (11.24%) a été estimée, ces valeurs jugées assez faibles, reflètent la fiabilité qualitative du modèle appliqué.

Pour mieux visualiser les déviations résumées dans le tableau (4.27), on a choisi de représenter graphiquement les cinétiques d'extraction correspondantes à toutes les conditions opératoires adoptées, un exemple de ces représentations est montré sur la figure (4.23), les autres représentations sont insérées en annexe (2). Toutes les représentations montrent clairement la bonne concordance, des différentes valeurs expérimentales avec celles calculées

par le modèle, et confirment ainsi les faibles déviations ; ce qui témoigne la fiabilité du modèle à régresser les résultats expérimentaux.

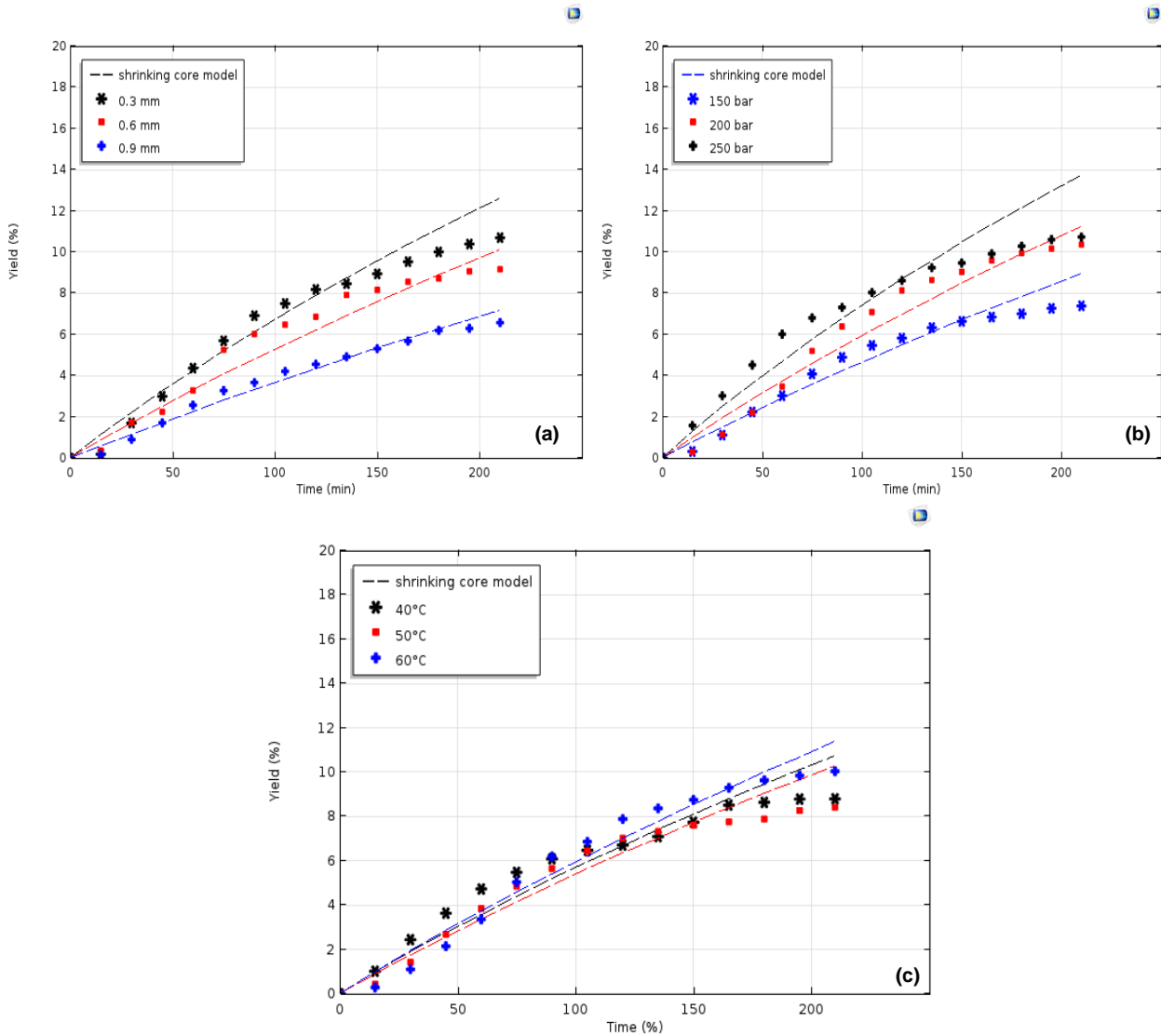


Figure 4.23. Modélisation de la cinétique d'extraction de l'huile de noyaux de dattes:

(a) T=60°C et P=200bar (b) T=50°C et dp= 0.3 mm (c) P=200 bar et dp= 0.6 mm

D'autre part, l'exécution du modèle nous a permis d'en déduire la concentration de l'huile dans la phase solide et fluide respectivement, par conséquent, des profils de concentrations ont été tracés en fonction du temps d'extraction, pour illustrer la variation de ces dernières au cours du processus d'extraction. Un exemple de représentation est montré sur la figure 4.24. toutes les autres courbes sont insérées en annexe (2).

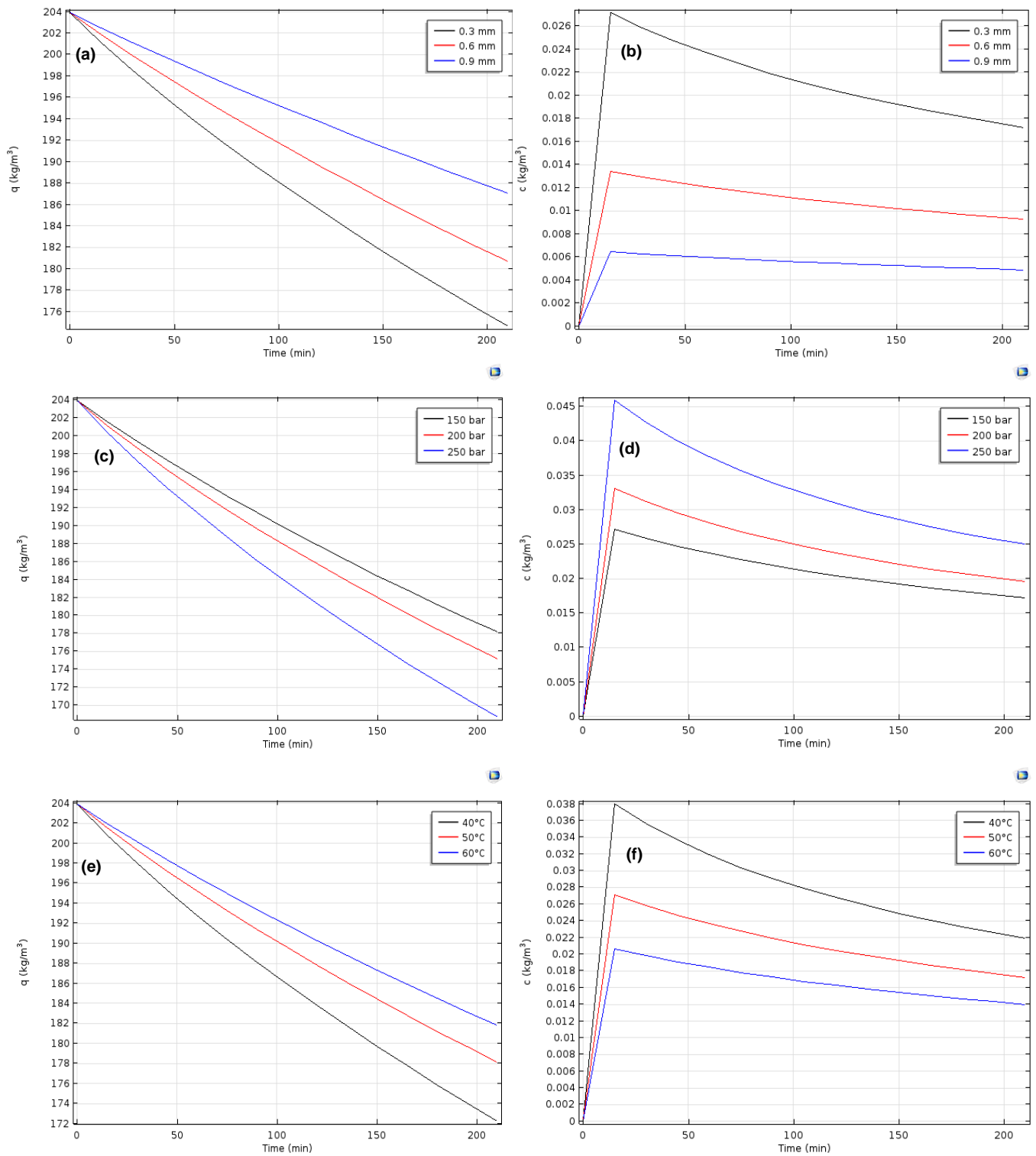


Figure 4.24. Profils des concentrations de l'huile dans la phase solide « q » (noyaux de dattes) et fluide « c » (CO₂SC: (a,b) $T=50^{\circ}\text{C}$; $P=150$ bar (c,d) $T=50^{\circ}\text{C}$; $dp=0.3$ (e,f) $P=150$ bar ; $dp=0.3$ mm.

L'allure des courbes représentatives de concentrations en fonction du temps d'extraction corroborent très bien avec celle montrées par Al jabari [276] (figure 4.25).

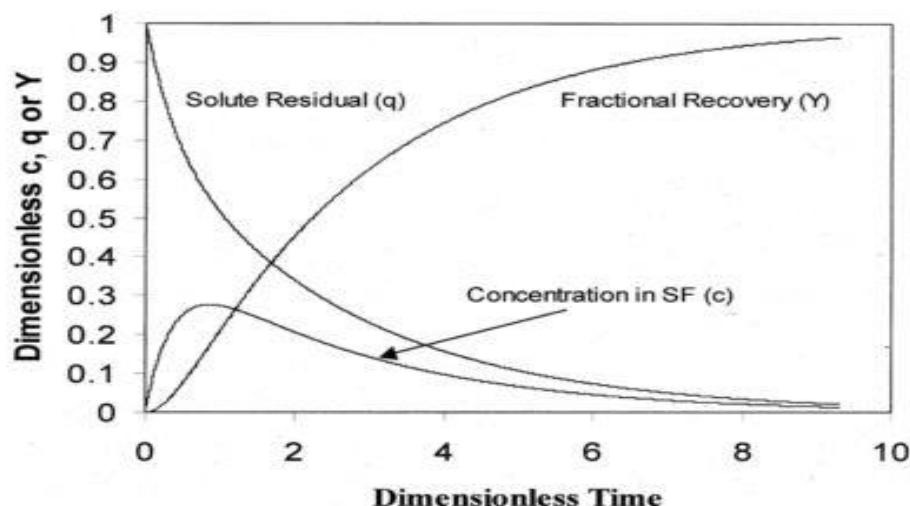


Figure 4.25. Courbes de référence : variation du rendement et de la concentration dans les phases fluide et solide avec le temps [276].

4.4.2. Extraction à partir des graines de sésames

De même, les résultats d'exécution du modèle sont résumés dans le tableau (4.28).

Tableau 4.28. Valeurs des paramètres de transfert obtenus par le modèle de shrinking core.

P (bar)	T (°C)	mi (g)	V (m/s)	D _L (m ² /s)	De (m ² /s)	K _r (m/s)	C _{sat} (kg/m ³)	AARD (%)	R (%)	AARD (MOY)
150	40	100	2.18×10 ⁻⁴	2.39×10 ⁻⁶	1.90×10 ⁻¹⁰	3.37×10 ⁻⁶	0.675	13.72	15.24	9.17 %
150	50	50	2.46×10 ⁻⁴	2.89×10 ⁻⁶	1.80×10 ⁻¹⁰	3.40×10 ⁻⁶	0.511	2.87	17.52	
150	50	150	2.46×10 ⁻⁴	4.44×10 ⁻⁶	0.60×10 ⁻¹⁰	1.56×10 ⁻⁶	0.583	15.62	6.67	
150	60	100	2.85×10 ⁻⁴	4.65×10 ⁻⁶	0.90×10 ⁻¹⁰	2.22×10 ⁻⁶	0.186	3.57	03.87	
200	40	50	1.97×10 ⁻⁴	1.96×10 ⁻⁶	2.20×10 ⁻¹⁰	3.59×10 ⁻⁶	1.536	3.16	42.37	
200	40	150	1.97×10 ⁻⁴	3.07×10 ⁻⁶	0.70×10 ⁻¹⁰	1.58×10 ⁻⁶	2.464	16.23	21.46	
200	50	100	2.13×10 ⁻⁴	3.42×10 ⁻⁶	0.70×10 ⁻¹⁰	1.63×10 ⁻⁶	1.904	3.78	22.55	
200	60	50	2.33×10 ⁻⁴	2.39×10 ⁻⁶	2.40×10 ⁻¹⁰	4.06×10 ⁻⁶	0.944	3.77	32.65	
200	60	150	2.33×10 ⁻⁴	3.87×10 ⁻⁶	0.70×10 ⁻¹⁰	1.68×10 ⁻⁶	1.141	28.15	16.08	
250	40	100	1.85×10 ⁻⁴	2.81×10 ⁻⁶	0.70×10 ⁻¹⁰	1.53×10 ⁻⁶	3.642	3.60	38.93	
250	50	50	1.96×10 ⁻⁴	2.16×10 ⁻⁶	1.70×10 ⁻¹⁰	2.96×10 ⁻⁶	2.018	3.73	44.02	
250	50	150	1.96×10 ⁻⁴	2.77×10 ⁻⁶	0.90×10 ⁻¹⁰	1.87×10 ⁻⁶	2.925	17.39	25.21	
250	60	100	2.10×10 ⁻⁴	3.35×10 ⁻⁶	0.70×10 ⁻¹⁰	1.61×10 ⁻⁶	2.618	3.57	30.76	

Les résultats obtenus reflètent également, la fiabilité du modèle de « Shrinking core » pour la modélisation de l'extraction de l'huile de graines de sésame par CO₂SC, car une faible valeur de (AARD moyenne=9.17%) a été notée.

Pareillement, l'exécution du logiciel (Comsol Multiphysics 5.2a) a permis de tracer les courbes de cinétiques, qui ont été comparées aux courbes expérimentales que le montre la figure 4.26. Les représentations correspondantes aux autres conditions opératoires manipulées, sont

insérées en annexe (3). D'où on peut déduire la bonne régression des données expérimentales assurée par le modèle.

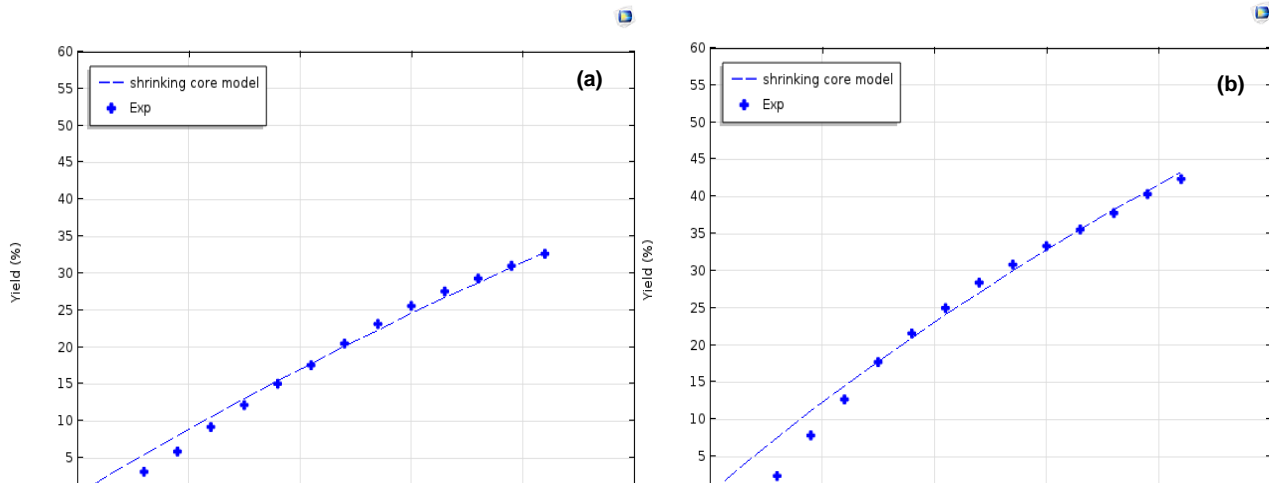


Figure 4.26. Modélisation de la cinétique d'extraction de l'huile de graines de sésame :

(a) P= 200 bar ; T= 60°C ; m_i= 50g (b) P= 200 bar ; T= 40°C ; m_i= 50g

D'autre part, un exemple des profils de concentrations de l'huile dans la phase solide et fluide respectivement, est illustré sur la figure 4.27, les autres représentations sont insérées en annexe (3). Une allure identique a été constatée pour les représentations à différentes conditions opératoires, cette allure est similaire à celle correspondante à l'huile de noyaux de dattes, et également celle reportée dans la littérature [276,277].

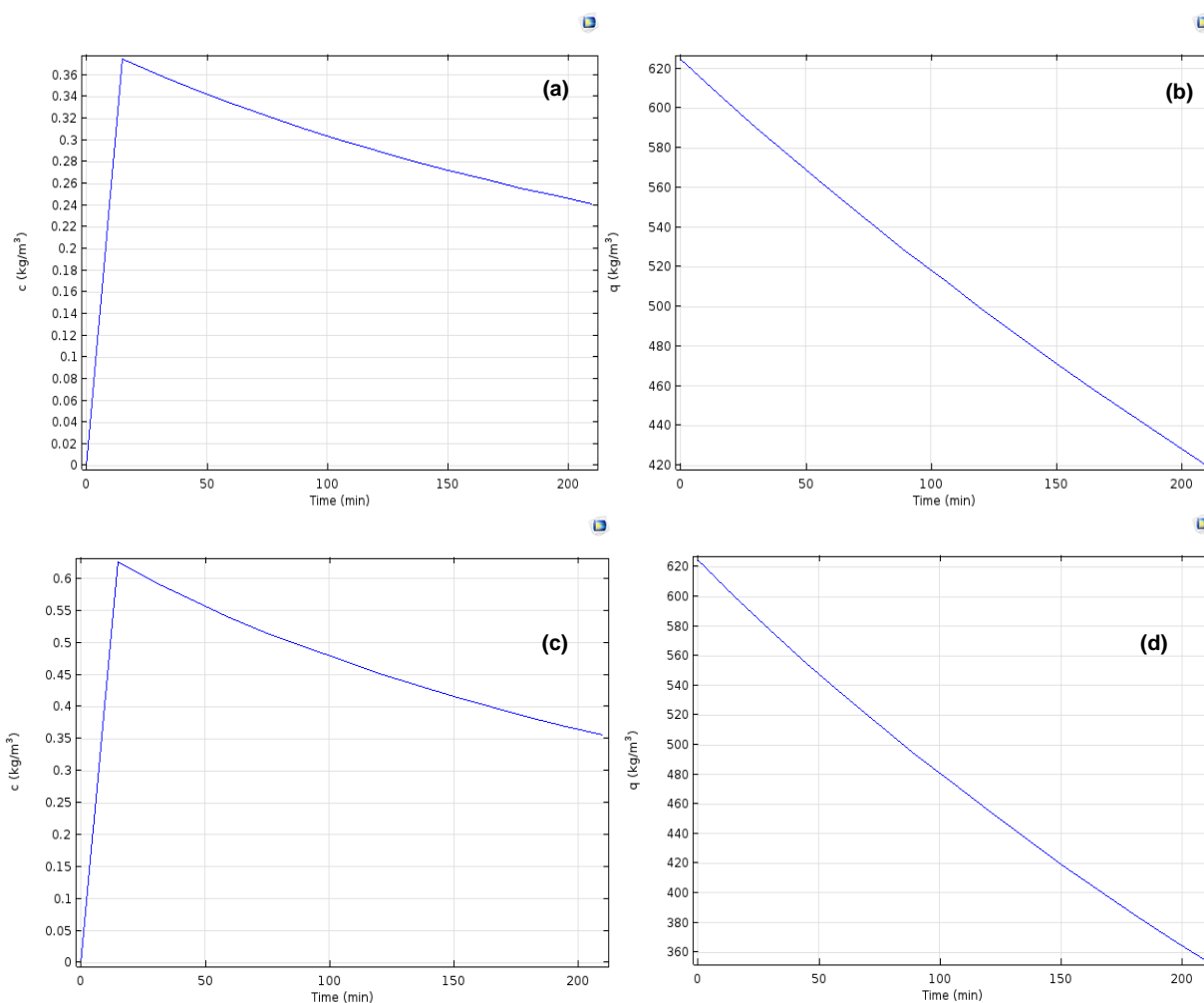


Figure 4.27. Profils des concentrations de l'huile dans la phase solide « q » (graines de sésame) et fluide « c » (CO₂SC: (a,b) $P=200$ bar ; $T=60^{\circ}\text{C}$; $m_i=50\text{g}$ (c,d) $P=200$ bar ; $T=40^{\circ}\text{C}$; $m_i=50\text{g}$

Par ailleurs les résultats de calcul des coefficients de transfert sont en bon accord avec ceux rapportés dans littérature concernant la même espèce (graine de sésame), et utilisant le même modèle (Shrinking core).

Tableau 4.29. Résultats des coefficients de transfert rapporté dans littérature.

Espèce végétale	T (°C)	P (bar)	K_f (m/s)	De (m ² /s)	Référence
Graines de sésame	50	300	6.05×10^{-06}	5.7510^{-10}	[255]

En conclusion, on peut dire que le modèle a montré une fiabilité dans la régression des résultats expérimentaux pour les deux cas d'extraction étudiés, et par conséquent ces résultats peuvent être extrapolés à l'échelle industrielle, ou également généralisés pour d'autres conditions opératoires.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le besoin mondial croissant en huile végétale, a incité les chercheurs pour améliorer et développer les performances des procédés industriels permettant leur obtention. L'optimisation de ces procédés vise principalement plusieurs critères à savoir : l'augmentation du rendement et de la qualité des huiles ainsi que la réduction des coûts et de la durée de production. De plus et pour des restrictions relatives à l'environnement, la réduction et/ou la suppression des solvants organiques est devenue indispensable, toutefois une adaptation des procédés est nécessaire pour la production d'huiles thermosensibles, ou contenant des composés d'intérêts thermosensibles.

Dans ce contexte, on a réalisé une étude sur le procédé vert et innovant d'extraction par CO₂ supercritique des huiles végétales, à partir de deux substances naturelles, les noyaux de dattes et les graines de sésames, afin d'examiner la performance du procédé par rapport aux substances considérés. L'étude expérimentale a été divisée en deux parties principales, la première porte sur l'extraction à partir des noyaux de dattes et la deuxième concerne les graines de sésames.

L'Algérie est parmi les grands producteurs de dattes au monde (plus d'un million de tonnes par an). Ce fruit génère des quantités énormes de noyaux qui sont considérés comme déchets, et qui ont été traditionnellement utilisées comme aliment pour bétails ou réduites en particules très fines pour remplacer le café décaféiné. En outre et pour mieux valoriser ce déchet local très disponible, des études d'extraction de son huile végétale utilisée pour des fins cosmétique, ont été réalisées. Cependant peu de travaux sur l'extraction par CO₂ supercritique, ont été enregistrés, ce qui a motivé la réalisation de notre étude. Donc notre travail consiste à montrer l'effet des paramètres opératoires (température, pression, diamètre des particules) sur le rendement d'extraction de l'huile de noyaux de dattes d'une part ; et examiner l'effet du prétraitement par la nouvelle technique de la détente instantanée contrôlée couplé à l'extraction par CO₂ Supercritique d'autre part. Les résultats obtenus dans cette partie sont résumés comme suit :

- La diminution de la taille des particules engendre une augmentation du rendement de l'extraction. Cet accroissement du rendement peut être expliqué par l'augmentation de la surface d'échange de la matrice solide ;
- L'augmentation de la pression entraîne une augmentation du rendement, cela est dû à l'augmentation de la masse volumique du dioxyde de carbone à son état supercritique ;
- L'élévation de la température ne donne aucune indication sur l'évolution du rendement, à cause de l'influence simultanée de la masse volumique du solvant, et de la pression de vapeur des composés présents dans l'extrait ;
- L'optimisation des conditions opératoires a permis d'estimer un rendement maximal de (14.26%) obtenu à (250 bar, 60°C et 0.3 mm).
- La technique DIC a conduit à une augmentation du rendement, et une diminution de la durée d'extraction.
- L'extraction de l'huile de noyaux de dattes par hexane, a permis d'enregistrer un rendement de (16.22%), ce rendement est comparable à celui obtenu par CO₂ supercritique (14.26%).
- L'analyse qualitative par chromatographie en phase gazeuse a révélé que l'acide oléique est l'acide gras majoritaire présent dans l'huile de noyaux de dattes, avec une teneur de 42% des acides gras totaux ;

Par conséquent, et d'après les résultats énumérés ci-dessus, on peut conclure que le couplage des deux techniques innovantes (DIC et CO₂ supercritique) proposé pour la première fois dans ce travail est très intéressant, car il a permis d'améliorer les performances du processus d'extraction de point de vue rendement et durée d'extraction. En outre l'analyse qualitative a montré que les extraits de noyaux de dattes par le dioxyde de carbone supercritique présentent des teneurs appréciables non négligeables en lipides qui peuvent être destinées à des fins cosmétiques, pharmaceutiques, ou alimentaires.

Par ailleurs ; la deuxième partie du travail, a concerné l'extraction de l'huile à partir des graines de sésame, une substance oléagineuses très répondeu et connue par son utilisation abondante dans la vie courante. Le sésame pourrait bien être la plante la plus ancienne de la planète qui a été utilisée pour le potentiel nutritif de ses graines, et les nombreuses propriétés de son huile. L'utilisation, en particulier, de l'huile de sésame pour les soins de santé et de beauté, s'est vite répandue dans plusieurs pays du monde. Donc notre étude d'extraction de l'huile de graines de sésame par CO₂ supercritique a visé principalement, l'exploration des effets des conditions opératoires (température, pression et quantité de la MV) sur le rendement d'extraction, et aussi d'examiner l'effet du couplage d'extraction par pressage à froid à

l'extraction par CO₂ supercritique. L'étude expérimentale de l'extraction de l'huile graines de sésame a permis de mettre en évidence les résultats suivants :

- L'élévation de la pression entraîne une augmentation du rendement ;
- L'élévation de la température, induit un effet négatif sur le rendement d'extraction ;
- Egalement, la masse initiale a montré un effet négatif sur le rendement d'extraction ;
- Un rendement maximal de (51.03%) a été obtenu à une pression de (250 bar) ; une température de (40°C) et une masse initiale de (50g) ;
- Le pressage à froid avec un seul passage dans la presse a montré un rendement pratiquement faible (9.19%) par rapport à celui obtenu par CO₂ supercritique (51.03%) ;
- Le rendement obtenus par pressage à froid couplé à l'extraction par CO₂ supercritique est de (57.15%) ;
- Le rendement obtenu par pressage à froid couplé à l'extraction par Hexane (technique de Randall) est légèrement supérieur à celui obtenu par pressage à froid couplé à l'extraction par CO₂ supercritique (59.52%);
- Le broyage et le décorticage ont montrés un effet positif sur les performances du processus ;

Donc, on peut conclure que l'optimisation du procédé d'extraction par CO₂ supercritique a permis d'atteindre des rendements appréciables d'huile de sésame par rapport à ceux rapportés dans la littérature [51,56,58,278]. Aussi le couplage du procédé d'extraction par CO₂ supercritique au procédé de pressage à froid des graines de sésame a permis de valoriser les déchets issus du pressage d'une part et d'améliorer le rendement en huile de sésame d'autre part, malheureusement l'absence de l'analyse qualitative, due au manque de moyens d'analyse, constitue une contrainte majeure, pour examiner la qualité d'huile extraite, et valider les résultats obtenus.

D'autre part, Le modèle de Shrinking core (cœur rétrécissant) a montré une excellente concordance avec des faibles déviations entre les valeurs expérimentales et celles calculées ; pour les deux substances étudiées.

En conclusion, on peut dire que le procédé d'extraction par CO₂ supercritique, peut être jugé comme un procédé rentable, point de vue économique, avec seulement un investissement initial d'équipement amortissable à court terme, de par la valeur de ses produits.

D'après ces résultats, on peut conclure que l'étude du procédé d'extraction a permis la maîtrise de la technologie d'extraction par fluides supercritiques, au niveau de notre laboratoire, ce qui peut constituer un stimulant pour son développement ciblant certains secteurs assez sensibles à savoir le secteur pharmaceutique où l'extraction de substances naturelles de très

grandes valeur dont certaines propriétés sont même jusqu'à présent méconnues, cela peut apporter beaucoup de solutions, notamment dans le domaine de production des médicaments.

Enfin, les différentes conclusions obtenues par cette étude soulèvent de nouvelles questions, ouvrant l'horizon à plusieurs perspectives qui peuvent être résumés comme suit :

- Réaliser une analyse qualitative des extraits des graines de sésames issus des différentes méthodes adoptées, pour affirmer l'intérêt visé par l'étude, et conclure des applications bien définies ;
- Réaliser une analyse approfondie de la fraction insaponifiable des deux extraits (noyaux de dattes et graines de sésame) sera intéressante pour montrer l'intérêt de la technique d'extraction par CO₂ supercritique dans la préservation de la qualité et des composés thermolabiles.
- Il serait intéressant d'élargir les domaines d'étude des différents facteurs considérés, ainsi que d'étudier l'effet d'autres paramètres opératoires tels que : le débit du CO₂ supercritique, la durée d'extraction, et la teneur en eau des échantillons solides sur les performances du procédé ;
- Cibler les composés d'intérêt (principes actifs), présents dans l'huile, pour formulation et applications
- Appliquer d'autres modèles, pour confirmer la mise à l'échelle du procédé d'extraction par CO₂ supercritique de l'huile de noyaux de dattes, et de graines de sésame ;

REFERENCÉS
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Y. Li, A.-S. Fabiano-Tixier, F. Chemat, Essential Oils as Synthons for Green Chemistry, 2014. doi:10.1007/978-3-319-08449-7_7.
- [2] K. Bouallegue, T. Allaf, R.B.E.N. Younes, K. Allaf, Texturing and Instant Cooling of Rapeseed as Pretreatment Prior to Pressing and Solvent Extraction of Oil, Food Bioprocess Technol. 9 (2016) 1521–1534.
- [3] A. Mouahid, C. Crampon, S.-A.A. Toudji, E. Badens, Supercritical CO₂ extraction of neutral lipids from microalgae: Experiments and modelling, J. Supercrit. Fluids. 77 (2013) 7–16. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2013.01.024.
- [4] M.L. Martínez, M.G. Bordón, R.L. Lallana, P.D. Ribotta, D.M. Maestri, Optimization of Sesame Oil Extraction by Screw-Pressing at Low Temperature, Food Bioprocess Technol. 10 (2017) 1113–1121. doi:10.1007/s11947-017-1885-4.
- [5] N. Rombaut, Etude comparative de trois procédés d'extraction d'huile : aspects qualitatifs et quantitatifs : application aux graines de lin et aux pépins de raisin, 2013.
- [6] V.S. Vadke, F.W. Sosulski, Mechanics of oil expression from canola, J. Am. Oil Chem. Soc. 65 (1988) 1169–1176. doi:10.1007/BF02660576.
- [7] B. Matthäus, Virgin grape seed oil: Is it really a nutritional highlight?, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 110 (2008) 645–650. doi:10.1002/ejlt.200700276.
- [8] M. Rostami, V. Farzaneh, A. Boujmehrani, M. Mohammadi, H. Bakhshabadi, Optimizing the extraction process of sesame seed's oil using response surface method on the industrial scale, Ind. Crops Prod. 58 (2014) 160–165. doi:10.1016/j.indcrop.2014.04.015.
- [9] P. Budowski, K.S. Markley, The chemical and physiological properties of sesame oil, Chem. Rev. 48 (1951) 125–151. doi:10.1021/cr60149a005.
- [10] C. Jablaoui, La texturation par détente instantannée contrôlée DIC dans le développement de nouvelles opérations d'extraction d'huiles des graines oléagineuses, 2018.
- [11] Petko Ivanov PENCHEV, Étude Des Procédés D'Extraction Et De Purification De Produits Bioactifs À Partir De Plantes Par Couplage De Techniques Séparatives À Basse Et Haute Pressions, 2010.
- [12] M. Herrero, A. del P. Sánchez-Camargo, A. Cifuentes, E. Ibáñez, Plants, seaweeds, microalgae and food by-products as natural sources of functional ingredients obtained using pressurized liquid extraction and supercritical fluid extraction, TrAC - Trends Anal.

- Chem. 71 (2015) 26–38. doi:10.1016/j.trac.2015.01.018.
- [13] L. dos Santos Freitas, R.A. Jacques, M.F. Richter, A.L. da Silva, E.B. Caramão, Pressurized liquid extraction of vitamin E from Brazilian grape seed oil, *J. Chromatogr. A.* 1200 (2008) 80–83. doi:10.1016/j.chroma.2008.02.067.
- [14] K. Ganzler, A. Salgó, K. Valkó, Microwave extraction. A novel sample preparation method for chromatography, *J. Chromatogr. A.* 371 (1986) 299–306. doi:10.1016/S0021-9673(01)94714-4.
- [15] H. Mellouk, *Extraction des volatils à partir du bois par détente instantanée contrôlée : valorisation industrielle des extraits et des résidus solides*, 2009.
- [16] E. Creencia, J. Nillama, I. Librando, Microwave-Assisted Extraction and Physicochemical Evaluation of Oil from Hevea brasiliensis Seeds, *Resources.* 7 (2018) 28. doi:10.3390/resources7020028.
- [17] S.H. Mohd Shah, K. Ismail, N. Hashim, W.I. Wan Ismail, Z. Abdul Haiyee, quality parameters of curcuma longa l. extracts by supercritical fluid extraction (sfe) and ultrasonic assisted extraction (uae), *Malaysian J. Anal. Sci.* 20 (2016) 626–632. doi:10.17576/mjas-2016-2003-23.
- [18] A.D. Aix-marseille, *Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires Avant-propos*, 2011.
- [19] A.A. Williams, John R., Clifford, *Supercritical Fluid Methods and Protocols*, 2000. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [20] E.M.Z. Michielin, L.F. V Bresciani, L. Danielski, R.A. Yunes, S.R.S. Ferreira, Composition profile of horsetail (*Equisetum giganteum* L.) oleoresin: Comparing SFE and organic solvents extraction, *J. Supercrit. Fluids.* 33 (2005) 131–138. doi:10.1016/j.supflu.2004.07.004.
- [21] R. Poirot, *Méthodologie pour le passage en continu d'extraction de soluté à partir de matière végétale*, *J. Appl. Polym. Sci.* 100 (2007) 3302–3306. <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000596/01/poirot.pdf>.
- [22] S. Moldoveanu, V. David, *Solvent Extraction*, 2015. doi:10.1016/B978-0-444-54319-6.00006-2.
- [23] S. Zhao, D. Zhang, Supercritical CO₂ extraction of Eucalyptus leaves oil and comparison with Soxhlet extraction and hydro-distillation methods, *Sep. Purif. Technol.* 133 (2014) 443–451. doi:10.1016/j.seppur.2014.07.018.
- [24] E.K. Asep, S. Jinap, T.J. Tan, A.R. Russly, S. Harcharan, S.A.H. Nazimah, The effects of particle size, fermentation and roasting of cocoa nibs on supercritical fluid extraction

- of cocoa butter, *J. Food Eng.* 85 (2008) 450–458. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.08.008.
- [25] J. Ivanovic, F. Meyer, D. Misic, J. Asanin, P. Jaeger, I. Zizovic, et al., Influence of different pre-treatment methods on isolation of extracts with strong antibacterial activity from lichen *Usnea barbata* using carbon dioxide as a solvent, *J. Supercrit. Fluids.* 76 (2013) 1–9. doi:10.1016/j.supflu.2013.01.005.
- [26] F.D. Gunstone, *Production and Trade of Vegetable Oils*, 2011. doi:10.1002/9781444339925.ch1.
- [27] B. Ben Amor, C. Lamy, P. Andre, K. Allaf, Effect of instant controlled pressure drop treatments on the oligosaccharides extractability and microstructure of *Tephrosia purpurea* seeds, *J. Chromatogr. A.* 1213 (2008) 118–124. doi:10.1016/J.CHROMA.2008.10.065.
- [28] S. Mounir, T. Allaf, A.S. Mujumdar, K. Allaf, Swell Drying: Coupling Instant Controlled Pressure Drop DIC to Standard Convection Drying Processes to Intensify Transfer Phenomena and Improve Quality-An Overview, *Dry. Technol.* 30 (2012) 1508–1531. doi:10.1080/07373937.2012.693145.
- [29] A. Common, Développement d'un procédé propre assisté par CO₂ supercritique pour la production de particules de polyamide: caractérisation et faisabilité, 2011.
- [30] Z. Ahmed, *etude de l'extraction supercritique application aux systemes agroalimentaires*, 2010.
- [31] H. Nejia, *Extraction et purification de substances naturelles : comparaison de l'extraction au CO₂-supercritique et des techniques conventionnelles*, 2013.
- [32] B. Calvignac, *Mise Au Point De Méthodes De Caractérisation De Binaires En Milieu Co₂ Supercritique Et Modélisation Des Propriétés Physiques Et Thermodynamiques Mesurées*, 2009.
- [33] J.C. Samvura, A. Totté, Utilisation du CO₂ supercritique dans le domaine agro-alimentaire, *Pôle Technol. Agro-Alimentaire Asbl. Newsletter* (2006) 1–5.
- [34] W.C. Wang, T.L. Turner, L.F. Stikeleather, W.L. Roberts, Exploration of process parameters for continuous hydrolysis of canola oil, camelina oil and algal oil, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 57-58 (2012) 51–58. doi:10.1016/j.cep.2012.04.001.
- [35] X. Pag, Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel, *Ocl.* 19 (2012) 63–75.
- [36] S. Besbes, C. Blecker, C. Deroanne, G. Lognay, N.E. Drira, H. Attia, Heating effects on some quality characteristics of date seed oil, *Food Chem.* 91 (2005) 469–476. doi:10.1016/j.foodchem.2004.04.037.

- [37] H.M. Habib, H. Kamal, W.H. Ibrahim, A.S. Al Dhaheri, Carotenoids , fat soluble vitamins and fatty acid profiles of 18 varieties of date seed oil, *Ind. Crop. Prod.* 42 (2013) 567–572. doi:10.1016/j.indcrop.2012.06.039.
- [38] K. Bouallegue, T. Allaf, C. Besombes, R. Ben Younes, K. Allaf, Phenomenological modeling and intensification of texturing/grinding-assisted solvent oil extraction: case of date seeds (*Phoenix dactylifera* L.), *Arab. J. Chem.* 000 (2015) 000–000. doi:10.1016/j.arabjc.2015.03.014.
- [39] M.A. Al-Farsi, C.Y. Lee, Usage of date (*phoenix dactylifera* l.) seeds in human health and animal feed, in: *Nuts Seeds Heal. Dis. Prev.*, 2011: pp. 447–452. doi:10.1016/B978-0-12-375688-6.10053-2.
- [40] T.S.T. Abdul Afiq, M. J., Abdul Rahman, R., Che Man, Y. B., Al-Kahtani, H. A., & Mansor, Date seed and date seed oil 1, *Int. Food Res. J.* 20 (2013) 2035–2043.
- [41] J.S. Hamada, I.B. Hashim, F.A. Sharif, Preliminary analysis and potential uses of date pits in foods, *Food Chem.* 76 (2002) 135–137.
- [42] S. Besbes, C. Blecker, C. Deroanne, G. Lognay, N.E. Drira, H. Attia, Quality characteristics and oxidative stability of date seed oil during storage, *Food Sci. Technol. Int.* 10 (2004) 333–338. doi:10.1177/1082013204047777.
- [43] I. Nehdi, S. Omri, M.I. Khalil, S.I. Al-resayes, Characteristics and chemical composition of date palm (*Phoenix canariensis*) seeds and seed oil, *Ind. Crop. Prod.* 32 (2010) 360–365. doi:10.1016/j.indcrop.2010.05.016.
- [44] M.A. Al-Farsi, C.Y. Lee, Optimization of phenolics and dietary fibre extraction from date seeds, *Food Chem.* 108 (2008) 977–985. doi:10.1016/j.foodchem.2007.12.009.
- [45] F. Jamil, A.H. Al-Muhtaseb, L. Al-Haj, M.A. Al-Hinai, P. Hellier, U. Rashid, Optimization of oil extraction from waste “Date pits” for biodiesel production, *Energy Convers. Manag.* 117 (2016) 264–272. doi:10.1016/j.enconman.2016.03.025.
- [46] F. Al Juhaimi, K. Ghafoor, M.M. Özcan, Physical and chemical properties, antioxidant activity, total phenol and mineral profile of seeds of seven different date fruit (*Phoenix dactylifera* L.) varieties, *Int. J. Food Sci. Nutr.* 63 (2012) 84–89. doi:10.3109/09637486.2011.598851.
- [47] S. Besbes, C. Blecker, C. Deroanne, N. Bahloul, G. Lognay, N.E. Drira, et al., Date seed oil: Phenolic, tocopherol and sterol profiles, *J. Food Lipids.* 11 (2004) 251–265. doi:10.1111/j.1745-4522.2004.01141.x.
- [48] A.J. Jadhav, C.R. Holkar, A.D. Goswami, A.B. Pandit, D. V Pinjari, Acoustic Cavitation as a Novel Approach for Extraction of Oil from Waste Date Seeds, *ACS Sustain. Chem.*

- Eng. 4 (2016) 4256–4263. doi:10.1021/acssuschemeng.6b00753.
- [49] Besbes. S, Blecker .C, Deroanne et al. Quality characteristics and oxidative stability of date seed oil during storage I, *Food Sci. Technol. Int.* 10 (2004) 333. doi:10.1177/1082013204047777.
- [50] L.X. Hou, X.L. Shang, X.X. Wang, J. Liu, L. Zhou, Studies on the Aqueous Extraction Method of Sesame Oil, *Adv. Mater. Res.* 634-638 (2013) 1542–1547. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.634-638.1542.
- [51] A.. Warra, Sesame (*Sesamum Indicum L.*) Seed Oil Methods of Extraction and Its Prospects in Cosmetic Industry : a Review, *Bayero J. Pure Appl. Sci.* 4 (2011) 164–168.
- [52] J.Hugues, Contribution des facteurs biotiques aux pertes de rendement du sesame (*SesamumindicumL.*), 2000.
- [53] M. Beroza, M.L. Kinman, Sesamin, sesamol, and sesamol content of the oil of sesame seed as affected by strain, location grown, ageing, and frost damage, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 32 (1955) 348–350. doi:10.1007/BF02640380.
- [54] M. Dachtler, F.H.M. Van De Put, F. V. Stijn, C.M. Beindorff, J. Fritsche, On-line LC-NMR-MS characterization of sesame oil extracts and assessment of their antioxidant activity, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105 (2003) 488–496. doi:10.1002/ejlt.200300835.
- [55] H. Yoshida, S. Takagi, Effects of seed roasting temperature and time on the quality characteristics of sesame (*Sesamum indicum*) oil, *J. Sci. Food Agric.* 75 (1997) 19–26. doi:10.1002/(SICI)1097-0010(199709)75:1<19::AID-JSFA830>3.0.CO;2-C.
- [56] M.P. Corso, M.R. Fagundes-Klen, E.A. Silva, L. Cardozo Filho, J.N. Santos, L.S. Freitas, et al., Extraction of sesame seed (*Sesamun indicum L.*) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 52 (2010) 56–61. doi:10.1016/j.supflu.2009.11.012.
- [57] H.A. Abou-gharbia, A.A.Y. Shehata, F. Shahidi, Effect of processing on oxidative stability and lipid classes of sesame oil, *Food Res. Int.* 33 (2000) 331–340.
- [58] R. Tir, P.C. Dutta, A.Y. Badjah-Hadj-Ahmed, Effect of the extraction solvent polarity on the sesame seeds oil composition, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 114 (2012) 1427–1438. doi:10.1002/ejlt.201200129.
- [59] S.J. Lehotay, Supercritical fluid extraction of pesticides in foods, *J. Chromatogr. A.* 785 (1997) 289–312. doi:10.1016/S0021-9673(97)00461-5.
- [60] G.R. List, J.W. King, J.H. Johnson, K. Warner, T.L. Mounts, Supercritical CO₂ degumming and physical refining of soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 70 (1993) 473–476. doi:10.1007/BF02542578.

- [61] L.S. Osseo, G. Caputo, I. Gracia, E. Reverchon, Continuous fractionation of used frying oil by supercritical CO₂, *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.* 81 (2004) 879–885. doi:10.1007/s11746-004-0995-3.
- [62] L. Thai, N. Duy, A. Triet, L. Thi, N. Han, J. Zhao, et al., The Journal of Supercritical Fluids Antioxidant activity , yield and chemical composition of lavender essential oil extracted by supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids.* 70 (2012) 27–34. doi:10.1016/j.supflu.2012.06.008.
- [63] J.M.N.A. Fareleira, A.P. Rauter, J.G. Barroso, A. Mainar, J.S. Urieta, A.F. Palavra, et al., Extraction of Volatile Oil from Aromatic Plants with Supercritical Carbon Dioxide: Experiments and Modeling, *Molecules.* 17 (2012) 10550–10573. doi:10.3390/molecules170910550.
- [64] M. Palma, L.T. Taylor, Extraction of polyphenolic compounds from grape seeds with near critical carbon dioxide, *J. Chromatogr. A.* 849 (1999) 117–124. doi:10.1016/S0021-9673(99)00569-5.
- [65] J.A. Egydio, Â.M. Moraes, P.T.V. Rosa, Supercritical fluid extraction of lycopene from tomato juice and characterization of its antioxidation activity, *J. Supercrit. Fluids.* 54 (2010) 159–164. doi:10.1016/j.supflu.2010.04.009.
- [66] B.M. Botha, Supercritical fluid extraction of avocado oil, *South African Avocado Grow. Assoc. Yearb.* 27 (2004) 24–27.
- [67] A.M. Hurtado-Benavides, F.J. Señoráns, E. Ibáñez, G. Reglero, Countercurrent packed column supercritical CO₂ extraction of olive oil. Mass transfer evaluation, *J. Supercrit. Fluids.* 28 (2004) 29–35. doi:10.1016/S0896-8446(03)00004-4.
- [68] L. Arce, A.G. Lista, A. Ríos, M. Valcárcel, Screening of polyphenols in grape marc by on-line supercritical fluid extraction-flow through sensor, *Anal. Lett.* 34 (2001) 1461–1476. doi:10.1081/AL-100104920.
- [69] X. Cao, Y. Ito, Supercritical fluid extraction of grape seed oil and subsequent separation of free fatty acids by high-speed counter-current chromatography, *J. Chromatogr. A.* 1021 (2003) 117–124. doi:10.1016/j.chroma.2003.09.001.
- [70] M. Ashraf-Khorassani, L.T. Taylor, Sequential Fractionation of Grape Seeds into Oils, Polyphenols, and Procyanidins via a Single System Employing CO₂-Based Fluids, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 2440–2444. doi:10.1021/jf030510n.
- [71] T.H.J. Beveridge, B. Girard, T. Kopp, J.C.G. Drover, Yield and composition of grape seed oils extracted by supercritical carbon dioxide and petroleum ether: Varietal effects, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 1799–1804. doi:10.1021/jf040295q.

- [72] C.P. Passos, R.M. Silva, F.A. Da Silva, M.A. Coimbra, C.M. Silva, Enhancement of the supercritical fluid extraction of grape seed oil by using enzymatically pre-treated seed, *J. Supercrit. Fluids.* 48 (2009) 225–229. doi:10.1016/j.supflu.2008.11.001.
- [73] C.P. Passos, R.M. Silva, F.A. Da Silva, M.A. Coimbra, C.M. Silva, Supercritical fluid extraction of grape seed (*Vitis vinifera* L.) oil. Effect of the operating conditions upon oil composition and antioxidant capacity, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 634–640. doi:10.1016/j.cej.2010.03.087.
- [74] E.E. Yilmaz, E.B. Özvural, H. Vural, The Journal of Supercritical Fluids Extraction and identification of proanthocyanidins from grape seed (*Vitis Vinifera*) using supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2011) 924–928. doi:10.1016/j.supflu.2010.10.046.
- [75] F. Agostini, R.A. Bertussi, G. Agostini, A.C.A. Santos, M. Rossato, R. Vanderlinde, The scientific WorldJOURNAL Supercritical Extraction from Vinification Residues : Fatty Acids , α -Tocopherol , and Phenolic Compounds in the Oil Seeds from Different Varieties of Grape, *Sci. World J.* 2012 (2012). doi:10.1100/2012/790486.
- [76] K. Ghafoor, F.Y. AL-Juhaimi, Y.H. Choi, Supercritical Fluid Extraction of Phenolic Compounds and Antioxidants from Grape (*Vitis labrusca* B.) Seeds, *Plant Foods Hum. Nutr.* 67 (2012) 407–414. doi:10.1007/s11130-012-0313-1.
- [77] S. Machmudah, S. Winardi, M. Sasaki, M. Goto, N. Kusumoto, Lycopene extraction from tomato peel by-product containing tomato seed using supercritical carbon dioxide, *J. Food Eng.* 108 (2012) 290–296. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.08.012.
- [78] M.D.A. Saldaña, F. Temelli, S.E. Guigard, B. Tomberli, C.G. Gray, Apparent solubility of lycopene and β -carotene in supercritical CO₂, CO₂ + ethanol and CO₂ + canola oil using dynamic extraction of tomatoes, *J. Food Eng.* 99 (2010) 1–8. doi:10.1016/j.jfoodeng.2010.01.017.
- [79] B.P. Nobre, A.F. Palavra, F.L.P. Pessoa, R.L. Mendes, Supercritical CO₂ extraction of trans -lycopene from Portuguese tomato industrial waste, *Food Chem.* 116 (2009) 680–685. doi:10.1016/j.foodchem.2009.03.011.
- [80] J. Shi, C. Yi, S. Jun, Y. Jiang, Y. Ma, D. Li, Effects of modifiers on the profile of lycopene extracted from tomato skins by supercritical CO₂, *J. Food Eng.* 93 (2009) 431–436. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.02.008.
- [81] C. Yi, J. Shi, S. Jun, Y. Jiang, D. Li, Effects of supercritical fluid extraction parameters on lycopene yield and antioxidant activity, *Food Chem.* 113 (2009) 1088–1094. doi:10.1016/j.foodchem.2008.08.083.

- [82] L.S. Kassama, J. Shi, G.S. Mittal, Optimization of supercritical fluid extraction of lycopene from tomato skin with central composite rotatable design model, *Sep. Purif. Technol.* 60 (2008) 278–284. doi:10.1016/j.seppur.2007.09.005.
- [83] E. Vági, B. Simándi, K.P. Vászrhelyiné, H. Daood, Á. Kéry, F. Doleschall, et al., Supercritical carbon dioxide extraction of carotenoids, tocopherols and sitosterols from industrial tomato by-products, *J. Supercrit. Fluids.* 40 (2007) 218–226. doi:10.1016/j.supflu.2006.05.009.
- [84] U.M.T. Opal, M.I.S. Asaki, M.O.G. Oto, Extraction of Lycopene from Tomato Skin with Supercritical Carbon Dioxide : Effect of Operating Conditions and Solubility Analysis, (2006) 5604–5610.
- [85] G. Vasapollo, L. Longo, L. Rescio, L. Ciurlia, Innovative supercritical CO₂ extraction of lycopene from tomato in the presence of vegetable oil as co-solvent, *J. Supercrit. Fluids.* 29 (2004) 87–96. doi:10.1016/S0896-8446(03)00039-1.
- [86] V. Montero de Espinosa, E. Sabio, A.F. Palavra, A.P. Pereira, M. Lozano, R.L. Mendes, et al., Lycopene and β -Carotene Extraction from Tomato Processing Waste Using Supercritical CO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 6641–6646. doi:10.1021/ie0301233.
- [87] S.S. Petrović, J. Ivanović, S. Milovanović, I. Žižović, Comparative analyses of the diffusion coefficients from thyme for different extraction processes, *J. Serbian Chem. Soc.* 77 (2012) 799–813. doi:10.2298/JSC110616009P.
- [88] M.R. García-Risco, G. Vicente, G. Reglero, T. Fornari, Fractionation of thyme (*Thymus vulgaris* L.) by supercritical fluid extraction and chromatography, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2011) 949–954. doi:10.1016/j.supflu.2010.10.008.
- [89] C. Grosso, A.C. Figueiredo, J. Burillo, A.M. Mainar, J.S. Urieta, J.G. Barroso, et al., Composition and antioxidant activity of *Thymus vulgaris* volatiles: Comparison between supercritical fluid extraction and hydrodistillation, *J. Sep. Sci.* 33 (2010) 2211–2218. doi:10.1002/jssc.201000192.
- [90] Ä.A.Z.A.H. Idalgo, Volatile Components and Key Odorants of Fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) and Thyme (*Thymus vulgaris* L.) Oil Extracts Obtained by Simultaneous Distillation – Extraction and Supercritical Fluid Extraction, (2005).
- [91] M. Moldão-Martins, M.G. Bernardo-Gil, M.L.B. Da Costa, Sensory and chemical evaluation of *Thymus zygis* L. essential oil and compressed CO₂ extracts, *Eur. Food Res. Technol.* 214 (2002) 207–211. doi:10.1007/s00217-001-0451-4.
- [92] M. Moldão-Martins, A. Palavra, M.L. Beirão Da Costa, M.G. Bernardo-Gil, Supercritical CO₂ extraction of *Thymus zygis* L. subsp. *sylvestris* aroma, *J. Supercrit. Fluids.* 18 (2000)

- 25–34. doi:10.1016/S0896-8446(00)00047-4.
- [93] Z. Zeković, Ž. Lepojević, D. Vujić, Supercritical extraction of thyme (*thymus vulgaris* L.), *Chromatographia*. 51 (2000) 175–179. doi:10.1007/BF02490561.
- [94] R.M.A. Domingues, M.M.R. De Melo, E.L.G. Oliveira, C.P. Neto, A.J.D. Silvestre, C.M. Silva, The Journal of Supercritical Fluids Optimization of the supercritical fluid extraction of triterpenic acids from *Eucalyptus globulus* bark using experimental design, *J. Supercrit. Fluids*. 74 (2013) 105–114. doi:10.1016/j.supflu.2012.12.005.
- [95] D.J.S. Patinha, R.M.A. Domingues, J.J. Villaverde, A.M.S. Silva, C.M. Silva, C.S.R. Freire, et al., Lipophilic extractives from the bark of *Eucalyptus grandis* x *globulus*, a rich source of methyl morolate : Selective extraction with supercritical CO₂, *Ind. Crop. Prod.* 43 (2013) 340–348. doi:10.1016/j.indcrop.2012.06.056.
- [96] R.M.A. Domingues, M.M.R. De Melo, C.P. Neto, A.J.D. Silvestre, C.M. Silva, The Journal of Supercritical Fluids Measurement and modeling of supercritical fluid extraction curves of *Eucalyptus globulus* bark : Influence of the operating conditions upon yields and extract composition, *J. Supercrit. Fluids*. 72 (2012) 176–185. doi:10.1016/j.supflu.2012.08.010.
- [97] S.A.O. Santos, J.J. Villaverde, C.M. Silva, C.P. Neto, A.J.D. Silvestre, The Journal of Supercritical Fluids Supercritical fluid extraction of phenolic compounds from *Eucalyptus globulus* Labill bark, *J. Supercrit. Fluids*. 71 (2012) 71–79. doi:10.1016/j.supflu.2012.07.004.
- [98] R.M.A. Domingues, E.L.G. Oliveira, C.S.R. Freire, R.M. Couto, P.C. Simões, C.P. Neto, et al., Supercritical fluid extraction of *Eucalyptus globulus* bark-A promising approach for triterpenoid production, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 7648–7662. doi:10.3390/ijms13067648.
- [99] M.M.R. De Melo, E.L.G. Oliveira, A.J.D. Silvestre, C.M. Silva, The Journal of Supercritical Fluids Supercritical fluid extraction of triterpenic acids from *Eucalyptus globulus* bark, *J. Supercrit. Fluids*. 70 (2012) 137–145. doi:10.1016/j.supflu.2012.06.017.
- [100] F. Ashtiani, F. Sefidkon, Y. Yamini, K. Khajeh, Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Volatile Components from Two *Eucalyptus* Species (*E. spathulata* and *E. microtheca*), *J. Essent. Oil-Bearing Plants*. 10 (2007) 198–208. doi:10.1080/0972060X.2007.10643543.
- [101] A.H. El-Ghorab, K.F. El-Massry, F. Marx, H.M. Fadel, Antioxidant activity of Egyptian *Eucalyptus camaldulensis* var. *brevirostris* leaf extracts, *Nahrung - Food*. 47 (2003) 41–45. doi:10.1002/food.200390009.

- [102] J.D.C. Francisco, E.P. Järvenpää, R. Huopalahti, B. Sivik, Comparison of Eucalyptus camaldulensis Dehn. oils from Mozambique as obtained by hydrodistillation and supercritical carbon dioxide extraction, *J. Agric. Food Chem.* 49 (2001) 2339–2342. doi:10.1021/jf0013611.
- [103] H.M.A. Barbosa, M.M.R. De Melo, M.A. Coimbra, C.P. Passos, C.M. Silva, The Journal of Supercritical Fluids Optimization of the supercritical fluid coextraction of oil and diterpenes from spent coffee grounds using experimental design and response surface methodology, *J. Supercrit. Fluids.* 85 (2014) 165–172. doi:10.1016/j.supflu.2013.11.011.
- [104] M.M.R. De Melo, H.M.A. Barbosa, C.P. Passos, C.M. Silva, The Journal of Supercritical Fluids Supercritical fluid extraction of spent coffee grounds : Measurement of extraction curves , oil characterization and economic analysis, *J. Supercrit. Fluids.* 86 (2014) 150–159. doi:10.1016/j.supflu.2013.12.016.
- [105] J. Tello, M. Viguera, L. Calvo, The Journal of Supercritical Fluids Extraction of caffeine from Robusta coffee (Coffea canephora var . Robusta) husks using supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 59 (2011) 53–60. doi:10.1016/j.supflu.2011.07.018.
- [106] J. Martínez, R.T. Gonçalves, S.R.S. Ferreira, M. Maraschin, R.M. Ribeiro-do-Valle, K.S. Andrade, Supercritical fluid extraction from spent coffee grounds and coffee husks: Antioxidant activity and effect of operational variables on extract composition, *Talanta.* 88 (2011) 544–552. doi:10.1016/j.talanta.2011.11.031.
- [107] R.M. Couto, J. Fernandes, M.D.R.G. da Silva, P.C. Simões, Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds, *J. Supercrit. Fluids.* 51 (2009) 159–166. doi:10.1016/j.supflu.2009.09.009.
- [108] A.B.A. De Azevedo, P. Mazzafera, R.S. Mohamed, S.A.B. Vieira De Melo, T.G. Kieckbusch, Extraction of caffeine, chlorogenic acids and lipids from green coffee beans using supercritical carbon dioxide and co-solvents, *Brazilian J. Chem. Eng.* 25 (2008) 543–552. doi:10.1590/S0104-66322008000300012.
- [109] Á. Bandeira, A. De Azevedo, T.G. Kieckbusch, A.K. Tashima, R. Sadeg, P. Mazzafera, et al., solubility data and modeling *Artigo*, 31 (2008) 1319–1323.
- [110] J.M.A. Araújo, D. Sandi, Extraction of coffee diterpenes and coffee oil using supercritical carbon dioxide, *Food Chem.* 101 (2006) 1087–1094. doi:10.1016/j.foodchem.2006.03.008.
- [111] L. Casas, C. Mantell, M. Rodríguez, A. Torres, F.A. Macías, E.J.M. de la Ossa, SFE kinetics of bioactive compounds from Helianthus annuus L, *J. Sep. Sci.* 32 (2009) 1445–1453. doi:10.1002/jssc.200800663.

- [112] L. Casas, C. Mantell, M. Rodríguez, A. Torres, F.A. Macías, E.J. Martínez de la Ossa, Supercritical fluid extraction of bioactive compounds from sunflower leaves with carbon dioxide and water on a pilot plant scale, *J. Supercrit. Fluids.* 45 (2008) 37–42. doi:10.1016/j.supflu.2007.12.002.
- [113] L. Casas, C. Mantell, M. Rodríguez, A. Torres, F.A. Macías, E. Martínez de la Ossa, Effect of the addition of cosolvent on the supercritical fluid extraction of bioactive compounds from *Helianthus annuus* L., *J. Supercrit. Fluids.* 41 (2007) 43–49. doi:10.1016/j.supflu.2006.09.001.
- [114] L. Vázquez, C.F. Torres, T. Fornari, N. Grigelmo, F.J. Señoráns, G. Reglero, Supercritical fluid extraction of minor lipids from pretreated sunflower oil deodorizer distillates, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108 (2006) 659–665. doi:10.1002/ejlt.200600035.
- [115] U. Salgin, O. Döker, A. Çalımlı, Extraction of sunflower oil with supercritical CO₂: Experiments and modeling, *J. Supercrit. Fluids.* 38 (2006) 326–331. doi:10.1016/j.supflu.2005.11.015.
- [116] H.K. Kiriamiti, E. Rascol, A. Marty, J.S. Condoret, Extraction rates of oil from high oleic sunflower seeds with supercritical carbon dioxide, *Chem. Eng. Process.* 41 (2002) 711–718. doi:10.1016/S0255-2701(01)00191-X.
- [117] A. Zinnai, V. De Vitis, R. Fiorentini, F. Venturi, S. Balzini, S. Silvestri, et al., Supercritical fluid extraction in sunflower seed technology, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 103 (2002) 151–157. doi:10.1002/1438-9312(200103)103:3<151::aid-ejlt151>3.3.co;2-k.
- [118] F.J. Señoráns, E. Ibañez, S. Cavero, J. Tabera, G. Reglero, Liquid chromatographic-mass spectrometric analysis of supercritical-fluid extracts of rosemary plants, *J. Chromatogr. A.* 870 (2000) 491–499. doi:10.1016/S0021-9673(99)00941-3.
- [119] P. Ramírez, F.J. Señoráns, E. Ibañez, G. Reglero, Separation of rosemary antioxidant compounds by supercritical fluid chromatography on coated packed capillary columns, *J. Chromatogr. A.* 1057 (2004) 241–245. doi:10.1016/j.chroma.2004.09.037.
- [120] R.N. Carvalho, L.S. Moura, P.T.V. Rosa, M.A.A. Meireles, Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity, *J. Supercrit. Fluids.* 35 (2005) 197–204. doi:10.1016/j.supflu.2005.01.009.
- [121] M. Lo Presti, S. Ragusa, A. Trozzi, P. Dugo, F. Visinoni, A. Fazio, et al., A comparison between different techniques for the isolation of rosemary essential oil, *J. Sep. Sci.* 28 (2005) 273–280. doi:10.1002/jssc.200400037.

- [122] Camila, G. pereira and Meireles. Angela A., Economic analysis of rosemary, fennel and anise essential oils obtained by supercritical fluid extraction, *Flavour and Fragrance Journal*.3820 (2008) 67–76. doi:10.1002/ffj.
- [123] O. Bensebia, D. Barth, B. Bensebia, A. Dahmani, Supercritical CO₂ extraction of rosemary: Effect of extraction parameters and modelling, *J. Supercrit. Fluids*. 49 (2009) 161–166. doi:10.1016/j.supflu.2009.01.007.
- [124] M. Herrero, M. Plaza, A. Cifuentes, E. Ibáñez, Green processes for the extraction of bioactives from Rosemary: Chemical and functional characterization via ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry and in-vitro assays, *J. Chromatogr. A*. 1217 (2010) 2512–2520. doi:10.1016/j.chroma.2009.11.032.
- [125] S. Irmak, K. Solakyildirim, A. Hesenov, O. Erbatur, Study on the stability of supercritical fluid extracted rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) essential oil, *J. Anal. Chem.* 65 (2010) 899–906. doi:10.1134/s1061934810090030.
- [126] Z. Ahmed, M. Abdeslam-Hassan, L. Ouassila, B. Danielle, Extraction and modeling of Algerian Rosemary essential oil using supercritical CO₂: Effect of pressure and temperature, *Energy Procedia*. 18 (2012) 1038–1046. doi:10.1016/j.egypro.2012.05.118.
- [127] M. Perrut, Supercritical fluid applications: Industrial developments and economic issues, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4531–4535. doi:10.1021/ie000211c.
- [128] G. Brunner, Applications of Supercritical Fluids, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 1 (2010) 321–342. doi:10.1146/annurev-chembioeng-073009-101311.
- [129] M.M.R. De Melo, A.J.D. Silvestre, C.M. Silva, 2 . Enhanced technologies for the valorization of waste and side vegetable products using supercritical fluids, *Transworld*. 661 (2014).
- [130] M.E. Yener, L. Bayındırlı, Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide, 35 (2005) 119–127. doi:10.1016/j.supflu.2004.12.011.
- [131] S.G. Özkal, M.E. Yener, L. Bayındırlı, Response surfaces of apricot kernel oil yield in supercritical carbon dioxide, *LWT - Food Sci. Technol.* 38 (2005) 611–616. doi:10.1016/j.lwt.2004.08.003.
- [132] O. Döker, U. Salgin, I. Şanal, Ü. Mehmetoğlu, A. Çalimli, Modeling of extraction of β -carotene from apricot bagasse using supercritical CO₂ in packed bed extractor, *J. Supercrit. Fluids*. 28 (2004) 11–19. doi:10.1016/S0896-8446(03)00006-8.
- [133] I.S. Şanal, A. Güvenç, U. Salgin, Ü. Mehmetoğlu, A. Çalimli, Recycling of apricot pomace by supercritical CO₂ extraction, *J. Supercrit. Fluids*. 32 (2004) 221–230.

- doi:10.1016/j.supflu.2004.02.002.
- [134] S. Porcedda, B. Marongiu, L. Salgueiro, E. Tuveri, A. Piras, C. Cavaleiro, et al., Chemical characterization and biological activity of essential oils from *Daucus carota* L. subsp. *carota* growing wild on the Mediterranean coast and on the Atlantic coast, *Fitoterapia*. 80 (2008) 57–61. doi:10.1016/j.fitote.2008.09.008.
- [135] R. ASANIN, I. ZIZOVIC, D. MISIC, M. STAMENIC, S. GLISIC, D. SKALA, Supercritical carbon dioxide extraction of carrot fruit essential oil: Chemical composition and antimicrobial activity, *Food Chem.* 105 (2007) 346–352. doi:10.1016/j.foodchem.2006.11.062.
- [136] A. Ranalli, S. Contento, L. Lucera, G. Pavone, G. Di Giacomo, L. Aloisio, et al., Characterization of carrot root oil arising from supercritical fluid carbon dioxide extraction, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 4795–4801. doi:10.1021/jf049713h.
- [137] W.B. Setianto, S. Yoshikawa, R.L. Smith, H. Inomata, L.J. Florusse, C.J. Peters, Pressure profile separation of phenolic liquid compounds from cashew (*Anacardium occidentale*) shell with supercritical carbon dioxide and aspects of its phase equilibria, *J. Supercrit. Fluids*. 48 (2009) 203–210. doi:10.1016/j.supflu.2008.11.018.
- [138] R.N. Patel, S. Bandyopadhyay, A. Ganesh, Extraction of cashew (*Anacardium occidentale*) nut shell liquid using supercritical carbon dioxide, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 847–853. doi:10.1016/j.biortech.2005.04.009.
- [139] R.N. Patel, S. Bandyopadhyay, A. Ganesh, Economic appraisal of supercritical fluid extraction of refined cashew nut shell liquid, *J. Chromatogr. A*. 1124 (2006) 130–138. doi:10.1016/j.chroma.2006.06.015.
- [140] R.S. Mohamed, M.D.A. Saldaña, C. Zetzl, P. Mazzafera, G. Brunner, Extraction of Caffeine, Theobromine, and Cocoa Butter from Brazilian Cocoa Beans Using Supercritical CO₂ and Ethane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 6751–6758. doi:10.1021/ie0203936.
- [141] J.M. Del Valle, V. Glatzel, J.L. Martínez, Supercritical CO₂ extraction of allicin from garlic flakes: Screening and kinetic studies, *Food Res. Int.* 45 (2012) 216–224. doi:10.1016/j.foodres.2011.10.021.
- [142] R. Li, W.C. Chen, W.P. Wang, W.Y. Tian, X.G. Zhang, Extraction of essential oils from garlic (*Allium sativum*) using ligarine as solvent and its immunity activity in gastric cancer rat, *Med. Chem. Res.* 19 (2010) 1092–1105. doi:10.1007/s00044-009-9255-z.
- [143] J.M. Del Valle, C. Mena, M. Budinich, Extraction of garlic with supercritical CO₂ and conventional organic solvents, *Brazilian J. Chem. Eng.* 25 (2008) 535–542.

- doi:10.1590/S0104-66322008000300011.
- [144] M.E. Rybak, E.M. Calvey, J.M. Harnly, Quantitative Determination of Allicin in Garlic: Supercritical Fluid Extraction and Standard Addition of Alliin, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 682–687. doi:10.1021/jf034853x.
- [145] A.R. Monteiro, P.T. V Rosa, P. Cx, Multicomponent Model To Describe Extraction of Ginger Oleoresin with Supercritical Carbon Dioxide, (2003) 1057–1063.
- [146] S. Balachandran, S.E. Kentish, R. Mawson, M. Ashokkumar, Ultrasonic enhancement of the supercritical extraction from ginger, *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 471–479. doi:10.1016/j.ultsonch.2005.11.006.
- [147] O.J. Catchpole, J.B. Grey, N.B. Perry, E.J. Burgess, W.A. Redmond, N.G. Porter, Extraction of chili, black pepper, and ginger with near-critical CO₂, propane, and dimethyl ether: Analysis of the extracts by quantitative nuclear magnetic resonance, *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003) 4853–4860. doi:10.1021/jf0301246.
- [148] K.C. Zancan, M.O.M. Marques, A.J. Petenate, M.A.A. Meireles, Extraction of ginger (*Zingiber officinale roscoe*) oleoresin with CO₂ and co-solvents: A study of the antioxidant action of the extracts, *J. Supercrit. Fluids.* 24 (2001) 57–76. doi:10.1016/S0896-8446(02)00013-X.
- [149] J.P. Bartley, A.L. Jacobs, Effects of drying on flavour compounds in Australian-grown ginger (*Zingiber officinale*), *J. Sci. Food Agric.* 80 (2000) 209–215. doi:10.1002/(SICI)1097-0010(20000115)80:2<209::AID-JSFA516>3.0.CO;2-8.
- [150] J. Ivanović, D. Mišić, M. Ristić, O. Pešić, I. Žižović, Supercritical CO₂ extract and essential oil of bay (*Laurus nobilis* L.) - Chemical composition and antibacterial activity, *J. Serbian Chem. Soc.* 75 (2010) 395–404. doi:10.2298/JSC090303003I.
- [151] H. Marzouki, A. Piras, B. Marongiu, A. Rosa, M.A. Dessì, Extraction and separation of volatile and fixed oils from berries of *Laurus nobilis* L. by supercritical CO₂, *Molecules.* 13 (2008) 1702–1711. doi:10.3390/molecules13081702.
- [152] D.J.M. Gómez-Coronado, E. Ibañez, F.J. Rupérez, C. Barbas, Tocopherol measurement in edible products of vegetable origin, *J. Chromatogr. A.* 1054 (2004) 227–233. doi:10.1016/j.chroma.2004.08.072.
- [153] A. Caredda, B. Marongiu, S. Porcedda, C. Soro, Supercritical carbon dioxide extraction and characterization of *Laurus nobilis* essential oil, *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002) 1492–1496. doi:10.1021/jf0108563.
- [154] P. Taylor, C.H. Lee, K.H. Row, Y. Lee, J. Kim, Y.Y. Lee, supercritical fluid extraction of perillyl alcohol in supercritical fluid extraction of perillyl alcohol in korean, (n.d.) 37–

41. doi:10.1081/JLC-100104440.
- [155] P. Benelli, C.A.S. Riehl, A. Smânia, E.F.A. Smânia, S.R.S. Ferreira, Bioactive extracts of orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck) pomace obtained by SFE and low pressure techniques: Mathematical modeling and extract composition, *J. Supercrit. Fluids*. 55 (2010) 132–141. doi:10.1016/j.supflu.2010.08.015.
- [156] J.B. Fernandes, V. David, P.H. Facchini, M.F.D.G.F. Da Silva, E. Rodrigues Filho, P.C. Vieira, et al., Extrações de óleos de sementes de citros e suas atividades sobre a formiga cortadeira *Atta sexdens* e seu fungo simbionte, *Quim. Nova*. 25 (2002) 1091–1095. doi:10.1590/S0100-40422002000700009.
- [157] K.H. ROW, J.-D. KIM, C.H. LEE, Y.Y. LEE, Y.-W. LEE, Extraction of Perillyl Alcohol in Korean Orange Peel by Supercritical CO₂, *Sep. Sci. Technol*. 35 (2002) 1069–1076. doi:10.1081/ss-100100211.
- [158] E. IBAÑEZ, F.J. SEÑORÁNS, L. JAIME, S. CAVERO, G. REGLERO, S. SANTOYO, Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Compounds with Antimicrobial Activity from *Origanum vulgare* L.: Determination of Optimal Extraction Parameters, *J. Food Prot*. 69 (2016) 369–375. doi:10.4315/0362-028x-69.2.369.
- [159] T. Fornari, A. Ruiz-rodriguez, G. Vicente, E. Vázquez, M.R. García-risco, G. Reglero, The Journal of Supercritical Fluids Kinetic study of the supercritical CO₂ extraction of different plants from Lamiaceae family, *J. Supercrit. Fluids*. 64 (2012) 1–8. doi:10.1016/j.supflu.2012.01.006.
- [160] S. Cavero, M.R. García-Risco, F.R. Marín, L. Jaime, S. Santoyo, F.J. Señoráns, et al., Supercritical fluid extraction of antioxidant compounds from oregano. Chemical and functional characterization via LC-MS and in vitro assays, *J. Supercrit. Fluids*. 38 (2006) 62–69. doi:10.1016/j.supflu.2005.01.003.
- [161] F. Gaspar, T. Lu, R. Santos, B. Al-Duri, Modelling the extraction of essential oils with compressed carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*. 25 (2003) 247–260. doi:10.1016/S0896-8446(02)00149-3.
- [162] F. Gaspar, Extraction of Essential Oils and Cuticular Waxes with Compressed CO₂ : Effect of Extraction Pressure and Temperature, *Ind. Eng. Chem. Res*. 41 (2002) 2497–2503. doi:10.1021/ie010883i.
- [163] W. Keller, S. Otto, comparison of different methods for the determination of etu, in: *Adv. Pestic. Sci.*, 2013: pp. VI–712. doi:10.1016/b978-0-08-023930-9.50384-1.
- [164] S. Jokić, B. Nagy, Z. Zeković, S. Vidović, M. Bilić, D. Velić, et al., Effects of supercritical CO₂ extraction parameters on soybean oil yield, *Food Bioprod. Process*. 90 (2012) 693–

699. doi:10.1016/j.fbp.2012.03.003.
- [165] S. Jokić, Z. Zeković, S. Vidović, R. Sudar, I. Nemet, M. Bilić, et al., Supercritical CO₂ extraction of soybean oil: Process optimisation and triacylglycerol composition, *Int. J. Food Sci. Technol.* 45 (2010) 1939–1946. doi:10.1111/j.1365-2621.2010.02358.x.
- [166] H. Lee, C.J. Chang, Y. Chang, P. Yang, J. Lin, Supercritical Carbon Dioxide Extraction of High-Value Substances from Soybean Oil Deodorizer Distillate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2002) 4521–4525. doi:10.1021/ie0003537.
- [167] P. Fantozzi, M.A. Blanc, paper enrichment and fractionation of phospholipid concentrates by supercritical fluid extraction and chromatography, 12 (1815) 65–76.
- [168] B. Marongiu, A. Piras, S. Porcedda, A. Scorciapino, Chemical composition of the essential oil and supercritical CO₂ extract of *Commiphora myrrha* (Nees) Engl. and of *Acorus calamus* L., *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 7939–7943. doi:10.1021/jf051100x.
- [169] K. Chen, W. Yin, Effects of entrainers on the purity of andrographolide extracted from andrographolide raw material by SC-CO₂, *Sep. Purif. Technol.* 70 (2009) 207–211. doi:10.1016/j.seppur.2009.09.017.
- [170] A. Ajcharyapagorn, T. Kumhom, S. Pongamphai, S. Douglas, P.L. Douglas, W. Teppaitoon, Predicting the extraction yield of nimbin from neem seeds in supercritical CO₂ using group contribution methods, equations of state and a shrinking core extraction model, *J. Supercrit. Fluids.* 51 (2009) 36–42. doi:10.1016/j.supflu.2009.06.022.
- [171] D. Mongkholkhajornsilp, S. Douglas, P.L. Douglas, A. Elkamel, W. Teppaitoon, S. Pongamphai, Supercritical CO₂ extraction of nimbin from neem seeds - A modelling study, *J. Food Eng.* 71 (2005) 331–340. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.08.007.
- [172] P. Tonthubthimthong, P.L. Douglas, S. Douglas, W. Luewisutthichat, W. Teppaitoon, L.E. Pengsopa, Extraction of nimbin from neem seeds using supercritical CO₂ and a supercritical CO₂-methanol mixture, *J. Supercrit. Fluids.* 30 (2004) 287–301. doi:10.1016/j.supflu.2003.07.007.
- [173] P. Tonthubthimthong, S. Chuaprasert, P. Douglas, W. Luewisutthichat, Supercritical CO₂ extraction of nimbin from neem seeds - an experimental study, *J. Food Eng.* 47 (2001) 289–293. doi:10.1016/S0260-8774(00)00131-X.
- [174] G. Began, M. Goto, A. Kodama, T. Hirose, Response surfaces of total oil yield of turmeric (*Curcuma longa*) in supercritical carbon dioxide, *Food Res. Int.* 33 (2000) 341–345. doi:10.1016/S0963-9969(00)00053-3.
- [175] B. Gopalan, M. Goto, A. Kodama, T. Hirose, Supercritical carbon dioxide extraction of turmeric (*Curcuma longa*), *J. Agric. Food Chem.* 48 (2000) 2189–2192.

- doi:10.1021/jf9908594.
- [176] M.E.M. Braga, P.F. Leal, J.E. Carvalho, M.A.A. Meireles, Comparison of Yield, Composition, and Antioxidant Activity of Turmeric (*Curcuma longa* L.) Extracts Obtained Using Various Techniques, *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003) 6604–6611. doi:10.1021/jf0345550.
- [177] N.T. Machado, M.E. Araújo, L.F. França, N.C.F. Corrêa, A.L. Chassagnez-Méndez, A mass transfer model applied to the supercritical extraction with CO₂ of curcumins from turmeric rhizomes (*Curcuma longa* L), *Brazilian J. Chem. Eng.* 17 (2005) 315–322. doi:10.1590/s0104-66322000000300007.
- [178] X. Shi, X. Wang, D. Wang, Y. Geng, J. Liu, Separation and purification of α -cyperone from *Cyperus rotundus* with supercritical fluid extraction and high-speed counter-current chromatography, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 712–721. doi:10.1080/01496390802437081.
- [179] S. Paulo, antioxidant activities of clove basil (*Ocimum gratissimum* L.) extracts obtained by supercritical fluid extraction, 29 (n.d.) 547–559.
- [180] R.R. Catharino, P.F. Leal, M.A.A. Meireles, Q.A.C. Carmello, N.B. Maia, M.N. Eberlin, Sweet Basil (*Ocimum basilicum*) Extracts Obtained by Supercritical Fluid Extraction (SFE): Global Yields, Chemical Composition, Antioxidant Activity, and Estimation of the Cost of Manufacturing, *Food Bioprocess Technol.* 1 (2007) 326–338. doi:10.1007/s11947-007-0030-1.
- [181] A. Menaker, M. Kravets, M. Koel, A. Orav, Identification and characterization of supercritical fluid extracts from herbs, *Comptes Rendus Chim.* 7 (2004) 629–633. doi:10.1016/j.crci.2004.03.005.
- [182] S. Zhang, R. Chen, H. Wu, C. Wang, Ginsenoside extraction from *Panax quinquefolium* L. (American ginseng) root by using ultrahigh pressure, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 41 (2006) 57–63. doi:10.1016/j.jpba.2005.10.043.
- [183] J.A. Wood, M.A. Bernards, W. kei Wan, P.A. Charpentier, Extraction of ginsenosides from North American ginseng using modified supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 39 (2006) 40–47. doi:10.1016/j.supflu.2006.01.016.
- [184] H.C. Wang, C.R. Chen, C.J. Chang, Carbon dioxide extraction of ginseng root hair oil and ginsenosides, *Food Chem.* 72 (2001) 505–509. doi:10.1016/S0308-8146(00)00259-4.
- [185] M.M.R. de Melo, A.J.D. Silvestre, C.M. Silva, Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology,

- J. Supercrit. Fluids. 92 (2014) 115–176. doi:10.1016/j.supflu.2014.04.007.
- [186] M.Y.A. Manap, N.N.N. Ab Rahman, M.Z.I. Sarker, M.J.H. Akanda, M.O. Ab Kadir, S. Ferdosh, Applications of Supercritical Fluid Extraction (SFE) of Palm Oil and Oil from Natural Sources, *Molecules*. 17 (2012) 1764–1794. doi:10.3390/molecules17021764.
- [187] L.F. De França, M.A.A. Meireles, Modeling the extraction of carotene and lipids from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fibers using supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids*. 18 (2000) 35–47. doi:10.1016/S0896-8446(00)00048-6.
- [188] H.L.N. Lau, Y.M. Choo, A.N. Ma, C.H. Chuah, Characterization and supercritical carbon dioxide extraction of palm oil (*Elaeis guineensis*), *J. Food Lipids*. 13 (2006) 210–221. doi:10.1111/j.1745-4522.2006.00046.x.
- [189] R. Davarnejad, K.M. Kassim, A. Zainal, S.A. Sata, Supercritical fluid extraction of β -carotene from crude palm oil using CO₂, *J. Food Eng.* 89 (2008) 472–478. doi:10.1016/j.jfoodeng.2008.05.032.
- [190] E. Ibáñez, J. Palacios, F.J. Señoráns, G. Santa-María, J. Tabera, G. Reglero, Isolation and separation of tocopherols from olive by-products with supercritical fluids, *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.* 77 (2000) 187–190. doi:10.1007/s11746-000-0030-8.
- [191] S. Stavroulias, C. Panayiotou, Determination of Optimum Conditions for the Extraction of Squalene, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 19 (2005) 373–381.
- [192] A. de Lucasa, E. Martinez de la Ossab, J. Rincóna, M.A. Blancob, I. Graciaa, Supercritical fluid extraction of tocopherol concentrates from olive tree leaves, *J. Supercrit. Fluids*. 22 (2002) 221–228. doi:10.1016/S0896-8446(01)00132-2.
- [193] P. Li, X. Li, Q. Chen, B. Li, F. Chen, H. Yang, A GC–MS–SIM Simultaneous Determination of Ligustilide and Butylidenephthalide from *Ligusticum chuanxiong* Using SFE, *Chromatographia*. 72 (2010) 963–967. doi:10.1365/s10337-010-1742-3.
- [194] Y. Zhang, D. Wei, S. Guo, X. Zhang, M. Wang, F. Chen, Chemical components and antioxidant activity of the volatile oil from *Cassia tora* L. seed prepared by supercritical fluid extraction, *J. Food Lipids*. 14 (2007) 411–423. doi:10.1111/j.1745-4522.2007.00096.x.
- [195] A.L. Medina, M.E. Lucero, F.O. Holguin, R.E. Estell, J.J. Posakony, J. Simon, et al., Composition and antimicrobial activity of *Anemopsis californica* leaf oil, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 8694–8698. doi:10.1021/jf0511244.
- [196] A. Verma, K. Hartonen, M.L. Riekkola, Optimisation of supercritical fluid extraction of indole alkaloids from *Catharanthus roseus* using experimental design methodology - Comparison with other extraction techniques, *Phytochem. Anal.* 19 (2008) 52–63.

- doi:10.1002/pca.1015.
- [197] H. Ebrahimzadeh, Y. Yamini, F. Sefidkon, M. Chaloosi, S.M. Pourmortazavi, Chemical composition of the essential oil and supercritical CO₂ extracts of *Zataria multiflora* Boiss, *Food Chem.* 83 (2003) 357–361. doi:10.1016/S0308-8146(03)00096-7.
- [198] G. Sodeifian, S.A. Sajadian, B. Honarvar, Mathematical modelling for extraction of oil from *Dracocephalum kotschyi* seeds in supercritical carbon dioxide, *Nat. Prod. Res.* 32 (2018) 795–803. doi:10.1080/14786419.2017.1361954.
- [199] G. Sodeifian, S.A. Sajadian, Investigation of essential oil extraction and antioxidant activity of *Echinophora platyloba* DC. using supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 121 (2017) 52–62. doi:10.1016/j.supflu.2016.11.014.
- [200] T. Fornari, G. Vicente, E. Vázquez, M.R. García-Risco, G. Reglero, Isolation of essential oil from different plants and herbs by supercritical fluid extraction, *J. Chromatogr. A.* 1250 (2012) 34–48. doi:10.1016/j.chroma.2012.04.051.
- [201] D. Jia, S. Li, L. Xiao, Supercritical CO₂ extraction of *Plumula nelumbinis* oil: Experiments and modeling, *J. Supercrit. Fluids.* 50 (2009) 229–234. doi:10.1016/j.supflu.2009.06.005.
- [202] C. Perakis, V. Louli, E. Voutsas, K. Magoulas, Supercritical CO₂ extraction of dittany oil: Experiments and modelling, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2010) 573–578. doi:10.1016/j.supflu.2010.10.020.
- [203] C.P. Passos, R.M. Silva, F.A. Da Silva, M.A. Coimbra, C.M. Silva, Supercritical fluid extraction of grape seed (*Vitis vinifera* L.) oil. Effect of the operating conditions upon oil composition and antioxidant capacity, *Chem. Eng. J.* (2010). doi:10.1016/j.cej.2010.03.087.
- [204] E.E. Yilmaz, E.B. Özvural, H. Vural, Extraction and identification of proanthocyanidins from grape seed (*Vitis Vinifera*) using supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2011) 924–928. doi:10.1016/j.supflu.2010.10.046.
- [205] B.C. Roy, M. Goto, T. Hirose, Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: experiments and modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 607–612. doi:10.1021/ie950357p.
- [206] A.G. Zingiber, J.P. Bartley, P. Foley, *Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds*, 1994.
- [207] B.P. Nobre, A.F. Palavra, F.L.P. Pessoa, R.L. Mendes, Supercritical CO₂ extraction of trans-lycopene from Portuguese tomato industrial waste, *Food Chem.* 116 (2009) 680–685. doi:10.1016/j.foodchem.2009.03.011.

- [208] L. Martin, A. Gonzalez-Coloma, C.E. Diaz, A.M. Mainar, J.S. Urieta, Supercritical CO₂ extraction of *Persea indica*: Effect of extraction parameters, modelling and bioactivity of its extracts, *J. Supercrit. Fluids*. 57 (2011) 120–128. doi:10.1016/j.supflu.2011.03.004.
- [209] G. Sodeifian, S. Ghorbandoost, S.A. Sajadian, N. Saadati Ardestani, Extraction of oil from *Pistacia khinjuk* using supercritical carbon dioxide: Experimental and modeling, *J. Supercrit. Fluids*. 110 (2016) 265–274. doi:10.1016/j.supflu.2015.12.004.
- [210] L.E. Laroze, B. D??az-Reinoso, A. Moure, M.E. Z????iga, H. Dom??nguez, Extraction of antioxidants from several berries pressing wastes using conventional and supercritical solvents, *Eur. Food Res. Technol.* 231 (2010) 669–677. doi:10.1007/s00217-010-1320-9.
- [211] P. Subra, S. Castellani, P. Jestin, A. Aoufi, Extraction of β -carotene with supercritical fluids: Experiments and modelling, *J. Supercrit. Fluids*. 12 (1998) 261–269. doi:10.1016/S0896-8446(98)00085-0.
- [212] S.N. Naik, H. Lentz, R.C. Maheshwari, Extraction of perfumes and flavours from plant materials with liquid carbon dioxide under liquid-vapor equilibrium conditions, *Fluid Phase Equilib.* 49 (1989) 115–126. doi:10.1016/0378-3812(89)80009-3.
- [213] H. Sovová, Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation, *J. Supercrit. Fluids*. 33 (2005) 35–52. doi:10.1016/j.supflu.2004.03.005.
- [214] J. Šťastová, J. Jež, M. Bártlová, H. Sovová, Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—III. Extraction from sea buckthorn, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 4347–4352. doi:10.1016/0009-2509(96)00263-1.
- [215] M. Goto, and T.H. Bhupesh C. Roy, Shrinking-Core Leaching Model for Supercritical-Fluid Extraction, *J. Supercrit. Fluids*. 9 (1996) 128–133.
- [216] E.L.G. Oliveira, A.J.D. Silvestre, C.M. Silva, Chemical Engineering Research and Design Review of kinetic models for supercritical fluid extraction, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2010) 1104–1117. doi:10.1016/j.cherd.2010.10.025.
- [217] Z. Huang, X. han Shi, W. juan Jiang, Theoretical models for supercritical fluid extraction, *J. Chromatogr. A*. 1250 (2012) 2–26. doi:10.1016/j.chroma.2012.04.032.
- [218] S. Machmudah, A. Sulaswatty, M. Sasaki, M. Goto, T. Hirose, Supercritical CO₂ extraction of nutmeg oil: Experiments and modeling, *J. Supercrit. Fluids*. 39 (2006) 30–39. doi:10.1016/j.supflu.2006.01.007.
- [219] V. Rochová, K. Sovová, H. Sobolik, K. Allaf, Impact of seed structure modification on the rate of supercritical CO₂ extraction, *J. Supercrit. Fluids*. 44 (2008) 211–218.

- doi:10.1016/j.supflu.2007.10.007.
- [220] and C.M.A.-C. Myers, Raymond H., Douglas C. Montgomery, *Response Surface Methodology_ Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, John Wiley & Sons, 2016. <https://www.wiley.com/en-us/Response+Surface+Methodology:+Process+and+Product+Optimization+Using+Designed+Experiments,+4th+Edition-p-9781118916018>.
- [221] G. Caldera, Y. Figueroa, M. Vargas, D.T. Santos, G. Marquina-Chidsey, Optimization of supercritical fluid extraction of antioxidant compounds from venezuelan rosemary leaves, *Int. J. Food Eng.* 8 (2012). doi:10.1515/1556-3758.1953.
- [222] N.F. Ramandi, N.M. Najafi, F. Raofie, E. Ghasemi, Central Composite Design for the Optimization of Supercritical Carbon Dioxide Fluid Extraction of Fatty Acids from *Borago Officinalis* L. Flower, *J. Food Sci.* 76 (2011) 1262–1266. doi:10.1111/j.1750-3841.2011.02394.x.
- [223] J. Tabera, Á. Guinda, A. Ruiz-Rodríguez, F.J. Señoráns, E. Ibáñez, T. Albi, et al., Countercurrent supercritical fluid extraction and fractionation of high-added-value compounds from a hexane extract of olive leaves, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 4774–4779. doi:10.1021/jf049881+.
- [224] J.C. Astaire, R. Ward, J.B. German, R. Jiménez-Flores, Concentration of Polar MFGM Lipids from Buttermilk by Microfiltration and Supercritical Fluid Extraction, *J. Dairy Sci.* 86 (2010) 2297–2307. doi:10.3168/jds.s0022-0302(03)73822-3.
- [225] M.M. Esquivel, M.A. Ribeiro, M.G. Bernardo-Gil, Supercritical extraction of savory oil: Study of antioxidant activity and extract characterization, *J. Supercrit. Fluids.* 14 (1999) 129–138. doi:10.1016/S0896-8446(98)00115-6.
- [226] G. Maio, C. Von Holst, B.W. Wenclawiak, R. Darskus, Supercritical Fluid Extraction of Some Chlorinated Benzenes and Cyclohexanes from Soil: Optimization with Fractional Factorial Design and Simplex, *Anal. Chem.* 69 (1997) 601–606. doi:10.1021/ac960349y.
- [227] H. Chen, C. Chung, H. Wang, T. Huang, Application of Taguchi Method to Optimize Extracted Ginger Oil in Different Drying Conditions, *Int. Conf. Food Eng. Biotechnol.* 9 (2011) 310–316.
- [228] K. Ghafoor, J. Park, Y.H. Choi, Optimization of supercritical fluid extraction of bioactive compounds from grape (*Vitis labrusca* B.) peel by using response surface methodology, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 11 (2010) 485–490. doi:10.1016/j.ifset.2010.01.013.
- [229] Y. Sun, L. Wei, J. Wang, J. Bi, Z. Liu, Y. Wang, et al., Optimization of supercritical fluid extraction of saikosaponins from *Bupleurum falcatum* with orthogonal array design, *J.*

- Sep. Sci. 33 (2010) 1161–1166. doi:10.1002/jssc.200900529.
- [230] J. Liu, J. Liu, S. Lin, Z. Wang, C. Wang, E. Wang, et al., Supercritical fluid extraction of flavonoids from *Maydis stigma* and its nitrite-scavenging ability, *Food Bioprod. Process.* 89 (2011) 333–339. doi:10.1016/j.fbp.2010.08.004.
- [231] W. Guan, S. Li, R. Yan, S. Tang, C. Quan, Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods, *Food Chem.* 101 (2007) 1558–1564. doi:10.1016/j.foodchem.2006.04.009.
- [232] P. Yasoubi, M. Barzegar, M. Sahari, M. Azizi, Total phenolic contents and antioxidant activity of pomegranate (*Punica granatum L.*) peel extracts, *J. Agric. Sci. Technol.* 9 (2007) 35–42.
- [233] K. KIM, Y. BU, S. JEONG, J. LIM, Y. KWON, D.S. CHA, et al., Memory-Enhancing Effect of a Supercritical Carbon Dioxide Fluid Extract of the Needles of *Abies koreana* on Scopolamine-Induced Amnesia in Mice, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 70 (2006) 1821–1826. doi:10.1271/bbb.50608.
- [234] M.Z.I. Sarker, J. Selamat, A.S.M.A. Habib, S. Ferdosh, M.J.H. Akanda, J.M. Jaffri, Optimization of supercritical CO₂ extraction of fish oil from viscera of African Catfish (*Clarias gariepinus*), *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 11312–11322. doi:10.3390/ijms130911312.
- [235] D.S. Ivanov, R.R. Čolović, J.D. Lević, S.A. Sredanović, Optimization of supercritical fluid extraction of linseed oil using RSM, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 114 (2012) 807–815. doi:10.1002/ejlt.201100347.
- [236] E. Ghasemi, F. Raofie, N.M. Najafi, Application of response surface methodology and central composite design for the optimisation of supercritical fluid extraction of essential oils from *Myrtus communis L.* leaves, *Food Chem.* 126 (2011) 1449–1453. doi:10.1016/j.foodchem.2010.11.135.
- [237] H. Wang, Y. Liu, S. Wei, Z. Yan, Application of response surface methodology to optimise supercritical carbon dioxide extraction of essential oil from *Cyperus rotundus Linn.*, *Food Chem.* 132 (2012) 582–587. doi:10.1016/j.foodchem.2011.10.075.
- [238] G. Zahedi, A. Azarpour, Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of *Passiflora* seed oil, *J. Supercrit. Fluids.* 58 (2011) 40–48. doi:10.1016/j.supflu.2011.04.013.
- [239] K.L. Nyam, C.P. Tan, O.M. Lai, K. Long, Y.B. Che Man, Optimization of supercritical fluid extraction of phytosterol from roselle seeds with a central composite design model, *Food Bioprod. Process.* 88 (2010) 239–246. doi:10.1016/j.fbp.2009.11.002.

- [240] N.A. Nik Norulaini, O. Anuar, F.M.A. Abbas, M.O. Fatehah, A.K. Mohd Omar, F. Sahena, et al., Optimization of supercritical CO₂ extraction of *Anastatica hierochuntica*, *Food Bioprod. Process.* 87 (2009) 152–158. doi:10.1016/j.fbp.2008.09.001.
- [241] N. Gelmez, N.S. Kincal, M.E. Yener, Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of antioxidants from roasted wheat germ based on yield, total phenolic and tocopherol contents, and antioxidant activities of the extracts, *J. Supercrit. Fluids.* 48 (2009) 217–224. doi:10.1016/j.supflu.2008.11.002.
- [242] D. Kaur, A.A. Wani, D.P.S. Oberoi, D.S. Sogi, Effect of extraction conditions on lycopene extractions from tomato processing waste skin using response surface methodology, *Food Chem.* 108 (2008) 711–718. doi:10.1016/j.foodchem.2007.11.002.
- [243] C. Duarte, M. Moldão-Martins, A.F. Gouveia, S.B. Da Costa, A.E. Leitão, M.G. Bernardo-Gil, Supercritical fluid extraction of red pepper (*Capsicum frutescens* L.), *J. Supercrit. Fluids.* 30 (2004) 155–161. doi:10.1016/j.supflu.2003.07.001.
- [244] Y. Ge, Y. Ni, H. Yan, Y. Chen, T. Cai, Optimization of the supercritical fluid extraction of natural vitamin E from wheat germ using response surface methodology, *J. Food Sci.* 67 (2002) 239–243. doi:10.1111/j.1365-2621.2002.tb11391.x.
- [245] A. Brachet, P. Christen, J.Y. Gauthier, R. Longerey, P. Lantéri, J.L. Veuthey, Experimental design in supercritical fluid extraction of cocaine from coca leaves, *J. Biochem. Biophys. Methods.* 43 (2000) 353–366. doi:10.1016/S0165-022X(00)00062-2.
- [246] A.S. Zarena, N.M. Sachindra, K. Udaya Sankar, Optimisation of ethanol modified supercritical carbon dioxide on the extract yield and antioxidant activity from *Garcinia mangostana* L., *Food Chem.* 130 (2012) 203–208. doi:10.1016/j.foodchem.2011.07.007.
- [247] S.-P. NIE, J.-E. LI, C. YANG, Z.-H. QIU, M.-Y. XIE, Optimization of Supercritical Fluid Extraction of Essential Oil from *Herba Moslae* by Response Surface Methodology and Its Chemical Composition Analysis, *Food Sci. Technol. Res.* 16 (2010) 185–190. doi:10.3136/fstr.16.185.
- [248] C. Yi, J. Shi, S.J. Xue, Y. Jiang, D. Li, Effects of supercritical fluid extraction parameters on lycopene yield and antioxidant activity, *Food Chem.* (2009). doi:10.1016/j.foodchem.2008.08.083.
- [249] L. Wang, B. Yang, X. Du, C. Yi, Optimisation of supercritical fluid extraction of flavonoids from *Pueraria lobata*, *Food Chem.* 108 (2008) 737–741. doi:10.1016/j.foodchem.2007.11.031.
- [250] J. Yu, D. V. Dandekar, R.T. Toledo, R.K. Singh, B.S. Patil, Supercritical fluid extraction of limonoids and naringin from grapefruit (*Citrus paradisi* Macf.) seeds, *Food Chem.* 105

- (2007) 1026–1031. doi:10.1016/j.foodchem.2007.04.062.
- [251] L. Wang, B. Pan, J. Sheng, J. Xu, Q. Hu, Antioxidant activity of *Spirulina platensis* extracts by supercritical carbon dioxide extraction, *Food Chem.* 105 (2007) 36–41. doi:10.1016/j.foodchem.2007.03.054.
- [252] S. Sonsuzer, S. Sahin, L. Yilmaz, Optimization of supercritical CO₂ extraction of *Thymbra spicata* oil, *J. Supercrit. Fluids.* 30 (2004) 189–199. doi:10.1016/j.supflu.2003.07.006.
- [253] A. Kamal-Eldin, L.Å. Appelqvist, The effects of extraction methods on sesame oil stability, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 (1995) 967–969. doi:10.1007/BF02542076.
- [254] A.Z. Odabasi, M.O. Balaban, Supercritical CO₂ extraction of sesame oil from raw seeds, *J. Food Sci. Technol.* 39 (2002) 496–501.
- [255] O. Döker, U. Salgin, N. Yildiz, M. Aydoğmuş, A. Çalimli, Extraction of sesame seed oil using supercritical CO₂ and mathematical modeling, *J. Food Eng.* 97 (2010) 360–366. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.10.030.
- [256] B. Honarvar, S.A. Sajadian, M. Khorram, A. Samimi, mathematical modeling of supercritical fluid extraction of oil from canola and sesame seeds, *Brazilian J. Chem. Eng.* 30 (2013) 159–166.
- [257] L. Shi, L. Zheng, R. Liu, M. Chang, Q. Jin, X. Wang, Chemical Characterization , Oxidative Stability , and In Vitro Antioxidant Capacity of Sesame Oils Extracted by Supercritical and Subcritical Techniques and Conventional Methods : A Comparative Study Using Chemometrics, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 1700326 (2017). doi:10.1002/ejlt.201700326.
- [258] M.A. Al-Farsi, C.Y. Lee, Optimization of phenolics and dietary fibre extraction from date seeds, *Food Chem.* 108 (2008) 977–985. doi:10.1016/j.foodchem.2007.12.009.
- [259] M.S.R. Naima Al-Kharousi, Mohammed Al-Khusaibi, Ismail Al-Bulushi, Nejjib Guizani, Mostafa Waly, Physico-chemical Characteristics and Oxidative Stability of Date-Pits Oil during Storage at Different Temperatures, *Int. J. Food Eng.* (2016) 1–9. doi:10.1515/ijfe-2015-0173.
- [260] M.W. Azeem, M.A. Hanif, J.N. Al-Sabahi, A.A. Khan, S. Naz, A. Ijaz, Production of biodiesel from low priced, renewable and abundant date seed oil, *Renew. Energy.* 86 (2016) 124–132. doi:10.1016/j.renene.2015.08.006.
- [261] A.B. Fadhil, M.A. Alhayali, L.I. Saeed, Date (*Phoenix dactylifera* L.) palm stones as a potential new feedstock for liquid bio-fuels production, *Fuel.* 210 (2017) 165–176. doi:10.1016/j.fuel.2017.08.059.

- [262] M.A. Amani, D. Mina Sadat, K. Tahvildari, S.M. Nabavi, Biodiesel production from *Phoenix dactylifera* as a new feedstock, *Ind. Crops Prod.* 43 (2012) 40–43. doi:10.1016/j.indcrop.2012.06.024.
- [263] E. Uquiche, J.M. Del Valle, J. Ortiz, Supercritical carbon dioxide extraction of red pepper (*Capsicum annuum* L.) oleoresin, *J. Food Eng.* 65 (2004) 55–66. doi:10.1016/j.jfoodeng.2003.12.003.
- [264] W. Wu, Y. Hou, Mathematical modeling of extraction of egg yolk oil with supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids.* 19 (2001) 149–159. doi:10.1016/S0896-8446(00)00089-9.
- [265] P. Dos Santos, A.C. De Aguiar, J. Viganó, J.S. Boeing, J. V. Visentainer, J. Martínez, Supercritical CO₂ extraction of cumbaru oil (*Dipteryx alata* Vogel) assisted by ultrasound: Global yield, kinetics and fatty acid composition, *J. Supercrit. Fluids.* 107 (2016) 75–83. doi:10.1016/j.supflu.2015.08.018.
- [266] K. Bouallegue, Intensification des opérations de l'extraction des huiles végétales par pressage et/ou par solvant, 2016.
- [267] B. Gildemeister, N.J. Thiex, S. Anderson, Crude Fat, Hexanes Extraction, in Feed, Cereal Grain, and Forage (Randall/Soxtec/Submersion Method): Collaborative Study, *J. AOAC Int.* 86 (2003) 899–908. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=752651>.
- [268] A. Rai, K.D. Punase, B. Mohanty, R. Bhargava, Evaluation of models for supercritical fluid extraction, *Int. J. Heat Mass Transf.* 72 (2014) 274–287. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.01.011.
- [269] N. Ayas, O. Yilmaz, A shrinking core model and empirical kinetic approaches in supercritical CO₂ extraction of safflower seed oil, *J. Supercrit. Fluids.* 94 (2014) 81–90. doi:10.1016/j.supflu.2014.06.019.
- [270] X. Guan, H. Yao, Optimization of Viscozyme L-assisted extraction of oat bran protein using response surface methodology, *Food Chem.* 106 (2008) 345–351. doi:10.1016/j.foodchem.2007.05.041.
- [271] M. Rakshit, J. Saha, P.K. Sarkar, Response surface optimization of mechanized drying of wadi, a legume-fermented food condiment, *J. Food Process. Preserv.* 39 (2015) 1–9. doi:10.1111/jfpp.12202.
- [272] G.H. Guvelioglu, H.G. Stenger, Main and interaction effects of PEM fuel cell design parameters, *J. Power Sources.* 156 (2006) 424–433. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.06.009.
- [273] F. Rabier, Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire, (2007) 239 pages.
- [274] G. Sodeifian, S.A. Sajadian, N. Saadati Ardestani, Optimization of essential oil extraction

- from *Launaea acanthodes* Boiss: Utilization of supercritical carbon dioxide and cosolvent, *J. Supercrit. Fluids*. 116 (2016) 46–56. doi:10.1016/j.supflu.2016.05.015.
- [275] A. Berna, A. Tárrega, M. Blasco, S. Subirats, Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel; effect of the height of the bed, *J. Supercrit. Fluids*. 18 (2000) 227–237. doi:10.1016/S0896-8446(00)00082-6.
- [276] M. Al-jabari, A. National, Kinetic models of supercritical fluid extraction, *J. Sep. Sci.* 25 (2002) 477–489.
- [277] E. Reverchon, Mathematical Modeling of Supercritical Extraction of Sage Oil, *AIChE J.* 42 (1996) 1765–1771. doi:10.1002/aic.690420627.
- [278] A. Elkhaleefa, I. Shigidi, Optimization of Sesame Oil Extraction Process Conditions, *Adv. Chem. Eng. Sci.* 05 (2015) 305–310. doi:10.4236/aces.2015.53031.
- [279] J. Franco, Planification d'expériences numériques en phase exploratoire pour la simulation des phénomènes complexes, 2008. http://dice.emse.fr/system/files/These_Jessica_FRANCO.pdf.
- [280] K. Karima, Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse, 2008.
- [281] M. Khajeh, Optimization of process variables for essential oil components from *Satureja hortensis* by supercritical fluid extraction using Box-Behnken experimental design, *J. Supercrit. Fluids*. 55 (2011) 944–948. doi:10.1016/j.supflu.2010.10.017.
- [282] H.A. Ahlem, Etude expérimentale et théorique de l'extraction des métabolites secondaires à partir de trois plantes aromatiques et médicinales tunisiennes communis L., *Rosmarinus officinalis* L. *Citrus aurantium* L., 2012.

ANNEXES

ANNEXE I

PLANS D'EXPERIENCES

AI.1 Plan de surfaces de réponse

Les plans du second degré, ou plans pour surfaces de réponse permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré. Ils sont utilisés pour les variables continues. Ces plans sont utiles à chaque fois que l'on se trouve près d'un maximum ou d'un minimum.

Il existe plusieurs types de plans du second degré dont les principaux sont décrits ci-dessous.

AI.1.1 Plan composite centré

Un plan composite est constitué de trois parties [279]:

1. Un plan factoriel dont les facteurs prennent deux niveaux ;
2. Au moins un point expérimental situé au centre du domaine d'étude ;
3. Des points axiaux. Ces points expérimentaux sont situés sur les axes de chacun des facteurs.

La figure (AI.1) représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux d'un plan 2^2 . Le point E est le point central. Ce point peut avoir été répliqué une ou plusieurs fois. Les points F, G, H et I sont les points axiaux. Ces quatre derniers points forment ce que l'on appelle le plan en étoile [220].

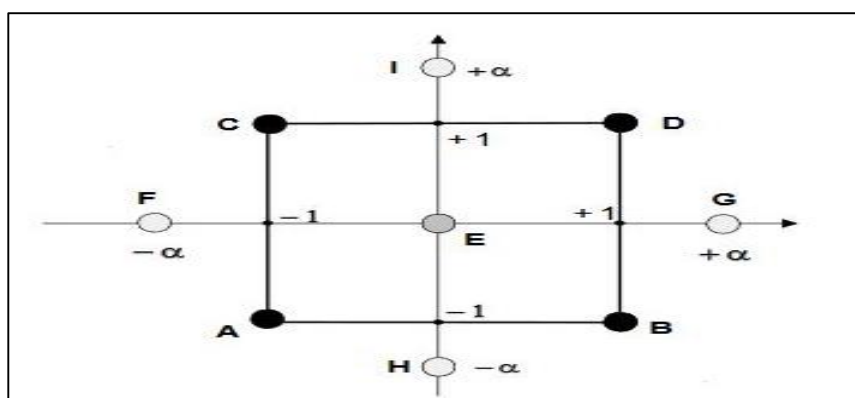


Figure AI.1 Plan composite pour deux facteurs [220].

Les plans composites prennent facilement la suite d'un premier plan factoriel dont les résultats sont insuffisamment expliqués par un modèle du premier degré. Il suffit d'effectuer les

expériences correspondant aux points en étoile et de faire les calculs sur l'ensemble de toutes les expériences. Les plans composites sont parfaitement adaptés à une acquisition progressive des résultats [280].

AI.1.2 Plan de Box-Behnken

Un plan de Box-Behnken est un plan dont les variables ne prennent que 3 niveaux (-1,0,+1) si l'on considère pour le domaine expérimental l'hyper cube. Ces plans d'expériences sont composés d'une matrice factorielle à deux niveaux et de blocs incomplets équilibrés en suivant un arrangement particulier. Ces matrices sont ensuite complétées d'un point au centre du domaine [281]. Ces plans sont une alternative aux plans composites parce qu'ils requièrent seulement trois niveaux pour chaque facteur et permettent aussi de modéliser une surface de réponse de degré(2). On peut trouver dans [220] la méthode de construction de ces plans et plus précisément la manière de former les blocs. Les points expérimentaux du plan Box-Behnken sont représentés au milieu des arêtes de chacun des côtés d'un cube. Un plan avec trois facteurs est illustré dans la figure (AI.2). C'est un plan qui peut comporter jusqu'à douze essais, auxquels on peut ajouter des points au centre. Dans la pratique on réalise souvent (3) ou (4) points au centre[220].

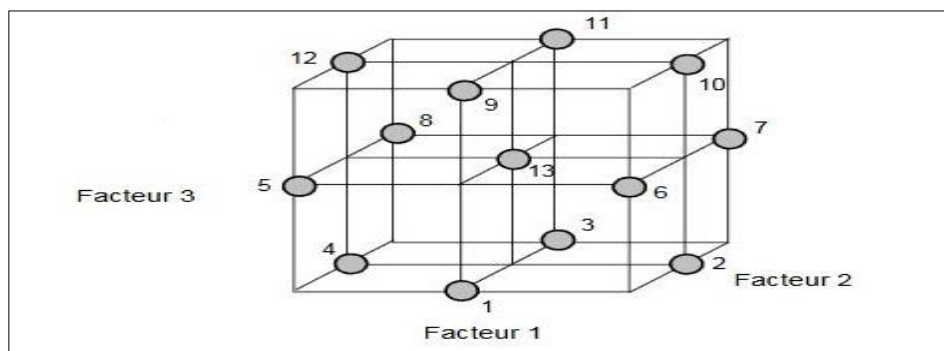


Figure A1.2 Plan de Box-Behnken pour trois facteurs [220].

AI.2 Model de régression

Les résultats expérimentaux ont été modélisés en utilisant un polynôme quadratique empirique reliant le rendement expérimental aux paramètres opératoires indépendants selon la forme générale suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k a_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{A.I.1})$$

où : Y est le rendement d'extraction estimé, les (x_i) , sont les paramètres indépendants, a_0 est la

constante du modèle qui est la valeur théorique de la réponse au centre du domaine expérimental, a_i sont les coefficients des termes linéaires, a_{ij} sont les coefficients des termes d'interactions et a_{ii} sont les coefficients des termes quadratiques, ε est l'erreur résiduelle.

AI.3 Analyse de la variance

Il est nécessaire de vérifier la capacité du modèle à prédire en n'importe quel point du domaine expérimental la valeur de la réponse étudiée. Il s'agit ici de comparer les prévisions du modèle en des points différents de ceux du plan d'expérience. Pour vérifier que le modèle représente bien le phénomène étudié dans le domaine expérimental, on passe par l'étape de l'analyse de la variance (ANOVA) qui consiste à définir la qualité descriptive du modèle au moyen d'un tableau d'analyse de la variance. (ANOVA) (tableau A.I.1)[282].

Tableau AI.1 Table d'ANOVA [6].

variation	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	F (Test)
Régression	$SSR = \sum (y - \bar{y})^2$	p-1	$\frac{SSR}{p-1} = MSR$	$F_{obs} = \frac{MSR}{MSE}$
Résidus	$SSE = \sum (y_{exp} - y)^2$	n-p	$\frac{SSE}{n-p} = MSE$	
Totale	$SST = SSR + SSE$	n-1	$\frac{SST}{n-1} = MST$	

y : Réponse estimée ; y_{exp} : Réponse expérimentale ; \bar{y} : Moyenne des réponses.

AI.4 Signification des effets des facteurs

Le teste de (t-student) a été employé pour déterminer la signification des coefficients de chaque paramètre, pour cela, chaque effet a été associé à une valeur $t_i = \frac{|a_i|}{S_i}$ où S_i dénote la variance commune :

$$S_i = \sqrt{\left(\frac{1}{N} \left(\sum_1^N \frac{(y_{exp} - y_i)^2}{N-P} \right) \right)} \quad (\text{A.I.2})$$

Avec: N : Nombre d'expériences ; P : Nombre de coefficient de régression de model ; y_i : Réponse estimée ; et y_{exp} : Réponse expérimentale ;

On utilise une table de Student à ($v = N - P$) degré de liberté (N : nombre d'expériences, et P : nombre des effets y compris la constante). Un risque α est choisi (le plus souvent $\alpha=5\%$) et la valeur de $t_{crit}(\alpha, v)$ est lue sur la table de student pour appliquer la règle du teste suivante :

- Si : $t_i < t_{crit}(\alpha, \nu)$, l'effet n'est pas significatif.
- Si : $t_i > t_{crit}(\alpha, \nu)$, l'effet est significatif.

Tableau AI.2 Table de Fisher ($\alpha = 0.05$)

ν_2 (dén.)	ν_1 (numérateur)																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	30	40	50	60	80	100	200	500	1000
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	248.02	250.10	251.14	251.77	252.20	252.72	253.04	253.68	254.06	254.19
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.45	19.46	19.47	19.48	19.48	19.48	19.49	19.49	19.49	19.49
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.66	8.62	8.59	8.58	8.57	8.56	8.55	8.54	8.53	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.80	5.75	5.72	5.70	5.69	5.67	5.66	5.65	5.64	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.56	4.50	4.46	4.44	4.43	4.41	4.41	4.39	4.37	4.37
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.87	3.81	3.77	3.75	3.74	3.72	3.71	3.69	3.68	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.44	3.38	3.34	3.32	3.30	3.29	3.27	3.25	3.24	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.15	3.08	3.04	3.02	3.01	2.99	2.97	2.95	2.94	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	2.94	2.86	2.83	2.80	2.79	2.77	2.76	2.73	2.72	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.77	2.70	2.66	2.64	2.62	2.60	2.59	2.56	2.55	2.54
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.12	2.04	1.99	1.97	1.95	1.92	1.91	1.88	1.86	1.85
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	1.93	1.84	1.79	1.76	1.74	1.71	1.70	1.66	1.64	1.63
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	1.84	1.74	1.69	1.66	1.64	1.61	1.59	1.55	1.53	1.52
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.78	1.69	1.63	1.60	1.58	1.54	1.52	1.48	1.46	1.45
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.75	1.65	1.59	1.56	1.53	1.50	1.48	1.44	1.41	1.40
70	3.98	3.13	2.74	2.50	2.35	2.23	2.14	2.07	2.02	1.97	1.72	1.62	1.57	1.53	1.50	1.47	1.45	1.40	1.37	1.36
80	3.96	3.11	2.72	2.49	2.33	2.21	2.13	2.06	2.00	1.95	1.70	1.60	1.54	1.51	1.48	1.45	1.43	1.38	1.35	1.34
90	3.95	3.10	2.71	2.47	2.32	2.20	2.11	2.04	1.99	1.94	1.69	1.59	1.53	1.49	1.46	1.43	1.41	1.36	1.33	1.31
100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.97	1.93	1.68	1.57	1.52	1.48	1.45	1.41	1.39	1.34	1.31	1.30
200	3.89	3.04	2.65	2.42	2.26	2.14	2.06	1.98	1.93	1.88	1.62	1.52	1.46	1.41	1.39	1.35	1.32	1.26	1.22	1.21
300	3.87	3.03	2.63	2.40	2.24	2.13	2.04	1.97	1.91	1.86	1.61	1.50	1.43	1.39	1.36	1.32	1.30	1.23	1.19	1.17
500	3.86	3.01	2.62	2.39	2.23	2.12	2.03	1.96	1.90	1.85	1.59	1.48	1.42	1.38	1.35	1.30	1.28	1.21	1.16	1.14
1000	3.85	3.00	2.61	2.38	2.22	2.11	2.02	1.95	1.89	1.84	1.58	1.47	1.41	1.36	1.33	1.29	1.26	1.19	1.13	1.11
2000	3.85	3.00	2.61	2.38	2.22	2.10	2.01	1.94	1.88	1.84	1.58	1.46	1.40	1.36	1.32	1.28	1.25	1.18	1.12	1.09

Tableau AI.2 Table de student

	Risque 5 %	Confiance 95 %
DDL	t (crit)	t (crit)
1	12.70	63.66
2	4.30	9.93
3	3.18	5.84
4	2.78	4.60
5	2.57	4.03
6	2.45	3.71
7	2.37	3.50
8	2.31	3.36
9	2.26	3.25
10	2.23	3.17
11	2.20	3.11
12	2.18	3.06
13	2.16	3.01
14	2.15	2.98
15	2.13	3.95
16	2.12	2.92
17	2.11	2.90
18	2.10	2.98
19	2.09	2.86
20	2.08	2.85

ANNEXE II

EXTRACTION DE DE L'HUILE DES NOYAUX DE DATTES

Dans cette annexe, on va présenter le détail des résultats d'extraction par CO₂ supercritique de l'huile des noyaux de dattes : fiches de manipulation ; résultats de calculs ; et représentation graphiques.

AII.1. Fiches de manipulations et calcul des solubilités :

Dans les tableaux ci-dessous, on récapitule tous les résultats expérimentaux de l'extraction par CO₂ supercritique de l'huile de noyaux de dattes.

- Effet du diamètre des particules

Tableau AII.1. Résultats de manipulation à (P=150 bar ; T=50°C).

Diamètre	dp=0.3 mm		dp=0.6 mm		dp=0.9 mm	
Temps (min)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	0.140	0.194	0.258	0.359	0.122	0.170
30	1.225	1.702	1.238	1.719	0.650	0.903
45	2.160	3.000	1.618	2.247	1.228	1.705
60	3.145	4.368	2.359	3.276	1.850	2.570
75	4.099	5.694	3.782	5.253	2.357	3.273
90	4.977	6.913	4.335	6.021	2.639	3.665
105	5.404	7.505	4.663	6.476	3.032	4.211
120	5.895	8.188	4.942	6.864	3.280	4.556
135	6.098	8.469	5.701	7.918	3.541	4.918
150	6.439	8.943	5.877	8.162	3.824	5.311
165	6.866	9.535	6.165	8.562	4.088	5.678
180	7.208	10.011	6.283	8.726	4.461	6.196
195	7.483	10.393	6.532	9.072	4.534	6.298
210	7.704	10.700	6.601	9.168	4.735	6.576
$S(kg_{huile}/m^3_{co2})$	$S = \frac{2.160}{50 \times 45} \times 598.5 = 0.575$		$S = \frac{1.618}{50 \times 45} \times 598.5 = 0.430$		$S = \frac{1.22795}{50 \times 45} \times 598.5 = 0.327$	

Tableau AII.2. Résultats de manipulation à (P=200 bar ; T=60°C).

Diamètre	dp=0.3 mm		dp=0.6 mm		dp=0.9 mm	
Temps (min)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	0.570	0.791	0.226	0.292	0.133	0.185
30	1.732	2.405	0.859	1.142	0.503	0.699
45	2.917	4.051	2.000	2.218	1.310	1.820
60	4.323	6.004	2.909	3.472	1.933	2.685
75	4.979	6.916	4.082	5.204	2.421	3.363
90	5.820	8.083	4.790	6.395	3.047	4.232
105	6.446	8.953	5.262	7.087	3.529	4.901
120	6.957	9.662	5.965	8.144	3.839	5.332
135	7.308	10.149	6.337	8.642	4.245	5.896
150	7.714	10.714	6.556	9.038	4.570	6.347
165	8.217	11.412	7.023	9.603	4.833	6.712
180	8.456	11.744	7.350	9.950	5.073	7.046
195	8.648	12.011	7.468	10.172	5.289	7.346
210	9.008	12.511	7.605	10.369	5.494	7.630
S(kghuile/m ³ co ₂)	$S = \frac{2.917}{50 \times 45} \times 633 = 0.821$		$S = \frac{2.000}{50 \times 45} \times 633 = 0.563$		$S = \frac{1.310}{50 \times 45} \times 633 = 0.369$	

Tableau AII.3. Résultats de manipulation à (P=250 bar ; T=40°C).

Diamètre	dp=0.3 mm		dp=0.6 mm		dp=0.9 mm	
Temps (min)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	1.392	1.933	0.675	0.938	0.464	0.645
30	3.331	4.626	1.475	2.049	1.024	1.423
45	4.819	6.693	2.289	3.179	1.520	2.110
60	6.036	8.384	2.917	4.051	1.934	2.687
75	6.753	9.380	3.508	4.872	2.268	3.150
90	7.658	10.637	3.952	5.490	2.550	3.541
105	7.966	11.064	4.297	5.969	3.200	4.445
120	8.184	11.367	4.886	6.785	3.414	4.741
135	8.895	12.355	5.167	7.176	4.036	5.606
150	9.157	12.718	5.794	8.048	4.269	5.930
165	9.529	13.235	6.098	8.469	4.386	6.092
180	9.642	13.392	6.214	8.631	4.487	6.233
195	9.696	13.467	6.294	8.742	4.595	6.382
210	9.758	13.553	6.428	8.928	4.649	6.457
S(kghuile/m ³ co ₂)	$S = \frac{4.819}{50 \times 45} \times 796.8 = 1.707$		$S = \frac{2.289}{50 \times 45} \times 796.8 = 0.810$		$S = \frac{1.520}{50 \times 45} \times 796.8 = 0.538$	

- Effet de la pression

Tableau AII.4. Résultats de manipulation à (dp=0.3 mm ; T=50°C).

Pression	P = 150 bar		P = 200 bar		P = 250 bar	
Temps (min)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	0.140	0.194	0.745	1.034	0.773	1.073
30	1.225	1.702	2.219	3.082	2.406	3.342
45	2.160	3.000	3.180	4.417	4.116	5.716
60	3.145	4.368	4.313	5.990	5.102	7.086
75	4.099	5.694	5.486	7.619	6.272	8.711
90	4.977	6.913	6.140	8.527	7.179	9.971
105	5.404	7.505	6.493	9.019	8.017	11.134
120	5.895	8.188	6.819	9.470	8.711	12.099
135	6.098	8.469	7.117	9.885	9.031	12.543
150	6.439	8.943	7.336	10.189	9.308	12.928
165	6.866	9.535	7.614	10.574	9.436	13.106
180	7.208	10.011	7.973	11.074	9.645	13.396
195	7.483	10.393	8.144	11.311	9.705	13.479
210	7.704	10.700	8.200	11.389	9.818	13.636
$S(kg_{huile}/m^3_{co2})$	$s = \frac{2.160}{50 \times 45} \times 598.5 = 0.575$		$s = \frac{3.180}{50 \times 45} \times 691.3 = 0.977$		$s = \frac{4.116}{50 \times 45} \times 750.2 = 1.372$	

Tableau AII.5. Résultats de manipulation à (dp=0.6 mm ; T=50°C).

Pression	P = 150 bar		P = 200 bar		P = 250 bar	
Temps (min)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	0.230	0.320	0.226	0.292	1.139	1.582
30	0.803	1.115	0.859	1.142	2.176	3.022
45	1.611	2.238	2.000	2.218	3.252	4.517
60	2.179	3.026	2.909	3.472	4.330	6.014
75	2.942	4.086	4.082	5.204	4.902	6.808
90	3.522	4.891	4.790	6.395	5.269	7.318
105	3.937	5.469	5.262	7.087	5.789	8.040
120	4.193	5.824	5.965	8.144	6.206	8.619
135	4.562	6.337	6.337	8.642	6.658	9.247
150	4.777	6.635	6.556	9.038	6.820	9.472
165	4.929	6.846	7.023	9.603	7.139	9.915
180	5.044	7.006	7.350	9.950	7.409	10.290
195	5.234	7.269	7.468	10.172	7.638	10.608
210	5.321	7.390	7.605	10.369	7.728	10.733
$S(kg_{huile}/m^3_{co2})$	$s = \frac{1.611}{50 \times 45} \times 517.1 = 0.370$		$s = \frac{2.000}{50 \times 45} \times 633 = 0.563$		$s = \frac{3.252}{50 \times 45} \times 702.5 = 1.015$	

Tableau AII.6. Résultats de manipulation à (dp=0.9 mm ; T=40°C).

Pression	P = 150 bar		P = 200 bar		P = 250 bar	
Temps (min)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	0.358	0.497	0.347	0.483	0.464	0.645
30	0.919	1.276	0.966	1.341	1.024	1.423
45	1.496	2.078	1.369	1.901	1.520	2.110
60	1.939	2.692	1.788	2.484	1.934	2.687
75	2.203	3.060	2.319	3.220	2.268	3.150
90	2.388	3.316	2.653	3.685	2.550	3.541
105	2.457	3.413	2.971	4.126	3.200	4.445
120	2.551	3.543	3.127	4.342	3.414	4.741
135	2.654	3.686	3.217	4.468	4.036	5.606
150	2.764	3.839	3.345	4.646	4.269	5.930
165	2.847	3.954	3.512	4.878	4.386	6.092
180	2.906	4.036	3.549	4.928	4.487	6.233
195	2.939	4.082	3.736	5.189	4.595	6.382
210	2.963	4.116	3.894	5.408	4.649	6.457
$S(kg_{huile}/m^3_{co2})$	$s = \frac{1.496}{50 \times 45} \times 675.7 = 0.449$		$s = \frac{1.369}{50 \times 45} \times 747.6 = 0.455$		$s = \frac{1.520}{50 \times 45} \times 796.8 = 0.538$	

- Effet de la Température

Tableau AII.7. Résultats de manipulation à (dp=0.3 mm ; P=250 bar).

Température	T= 40°C		T= 50°C		T= 60°C	
Temps (min)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	0.464	0.645	0.365	0.506	0.360	0.499
30	1.024	1.423	0.939	1.304	1.126	1.564
45	1.520	2.110	1.548	2.150	1.745	2.423
60	1.934	2.687	2.018	2.802	2.175	3.021
75	2.268	3.150	2.255	3.133	2.432	3.378
90	2.550	3.541	2.422	3.364	2.630	3.653
105	3.200	4.445	2.561	3.556	2.876	3.995
120	3.414	4.741	2.657	3.690	3.053	4.240
135	4.036	5.606	3.073	4.268	3.205	4.451
150	4.269	5.930	3.316	4.606	3.907	5.426
165	4.386	6.092	3.375	4.687	4.082	5.669
180	4.487	6.233	3.453	4.796	4.217	5.858
195	4.595	6.382	3.564	4.950	4.491	6.237
210	4.649	6.457	3.620	5.028	4.553	6.324
$S(kg_{huile}/m^3_{co2})$	$s = \frac{1.520}{50 \times 45} \times 796.8 = 0.538$		$s = \frac{1.548}{50 \times 45} \times 750.2 = 0.516$		$s = \frac{1.745}{50 \times 45} \times 702.5 = 0.545$	

Tableau AII.8. Résultats de manipulation à (dp=0.6 mm ; P=200 bar).

Température	T= 40°C		T= 50°C		T= 60°C	
Temps (min)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	0.733	1.018	0.320	0.445	0.226	0.292
30	1.759	2.443	1.029	1.430	0.859	1.142
45	2.618	3.636	1.932	2.683	2.000	2.218
60	3.405	4.730	2.774	3.853	2.909	3.472
75	3.946	5.480	3.494	4.853	4.082	5.204
90	4.387	6.093	4.072	5.655	4.790	6.395
105	4.663	6.477	4.634	6.437	5.262	7.087
120	4.833	6.712	5.057	7.023	5.965	8.144
135	5.109	7.096	5.281	7.335	6.337	8.642
150	5.575	7.742	5.474	7.603	6.556	9.038
165	6.131	8.515	5.588	7.761	7.023	9.603
180	6.220	8.638	5.682	7.891	7.350	9.950
195	6.328	8.789	5.957	8.274	7.468	10.172
210	6.335	8.799	6.058	8.414	7.605	10.369
$S(kg_{huile}/m^3_{co2})$	$s = \frac{2.618}{50 \times 45} \times 747.6 = 0.870$		$s = \frac{1.932}{50 \times 45} \times 691.3 = 0.594$		$s = \frac{2.000}{50 \times 45} \times 633 = 0.563$	

Tableau AII.9. Résultats de manipulation à (dp=0.3 mm ; P=150 bar).

Température	T= 40°C		T= 50°C		T= 60°C	
Temps (min)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)	m extraite (g)	R (%)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	0.505	0.701	0.140	0.194	0.140	0.194
30	1.640	2.278	1.225	1.702	0.798	1.109
45	3.210	4.458	2.160	3.000	1.525	2.119
60	4.815	6.687	3.145	4.368	2.503	3.477
75	5.908	8.206	4.099	5.694	3.170	4.403
90	6.742	9.364	4.977	6.913	3.811	5.292
105	7.250	10.070	5.404	7.505	4.637	6.440
120	7.594	10.547	5.895	8.188	5.180	7.195
135	7.876	10.939	6.098	8.469	5.571	7.737
150	8.481	11.779	6.439	8.943	6.017	8.357
165	8.667	12.037	6.866	9.535	6.623	9.199
180	8.886	12.342	7.208	10.011	6.958	9.665
195	9.028	12.538	7.483	10.393	7.292	10.128
210	9.113	12.657	7.704	10.700	7.557	10.496
$S(kg_{huile}/m^3_{co2})$	$s = \frac{3.210}{50 \times 45} \times 675.7 = 0.964$		$s = \frac{2.160}{50 \times 45} \times 598.5 = 0.575$		$s = \frac{1.525}{50 \times 45} \times 517.1 = 0.351$	

Un échantillon de l'huiles extraite est montré dans la figure (AII.1) :

**Figure AII.1.** Photographie de l'extrait de noyaux de dattes obtenu par CO₂ supercritique.

AII.2. Résultats de l'analyse des cinétiques d'extraction

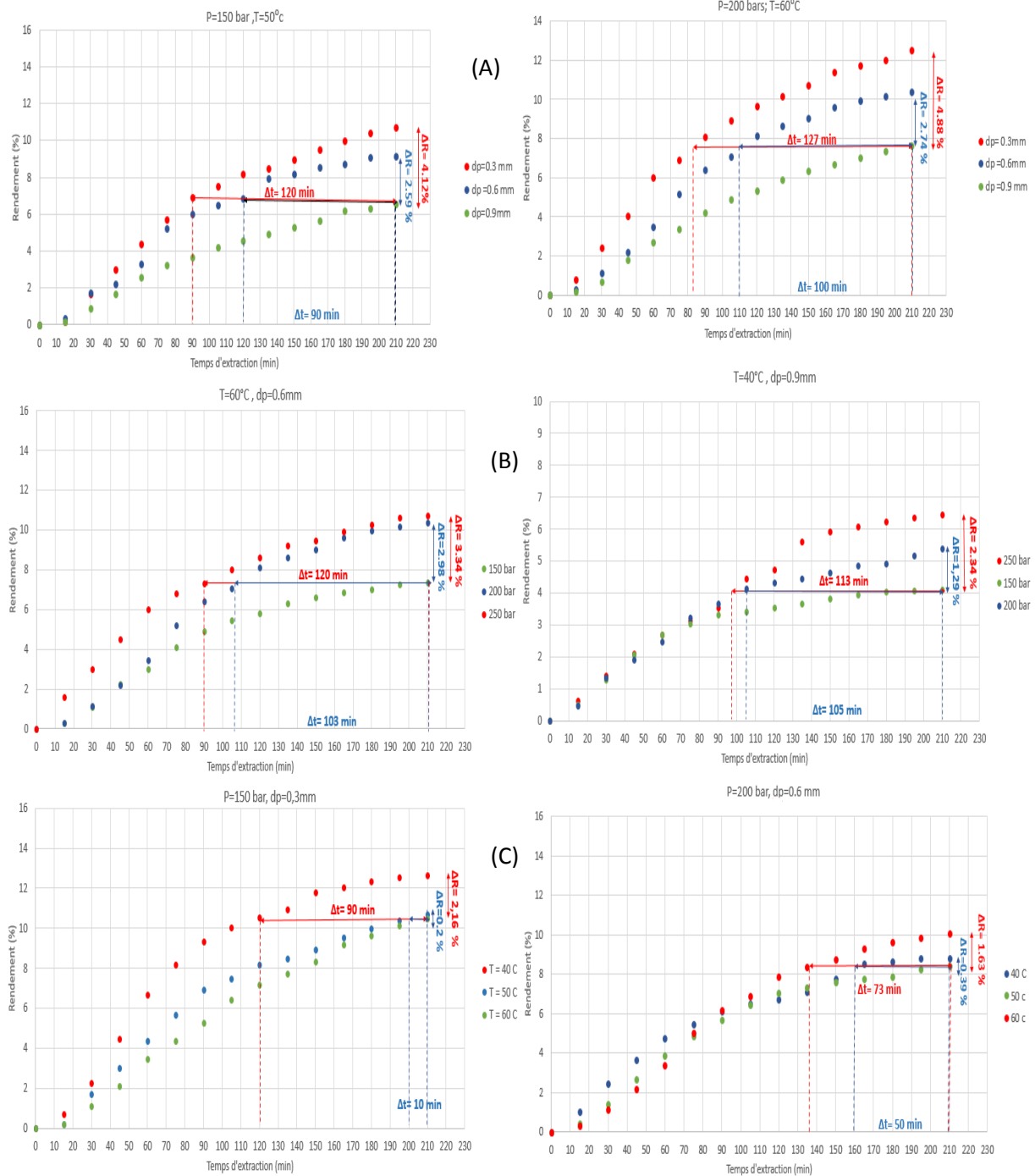


Figure AII.2. Analyse des cinétiques d'extraction : (A) effet de diamètre de particules, (B) effet de la pression (C) effet de la température.

AII.3. Calcul des Contributions des effets de facteurs à la variation de la réponse

Les résultats de calcul des contributions des effets de paramètres étudiés à la variation du rendement d'extraction, selon le plan expérimental appliqué, sont résumés dans le tableau (AII. 10).

Tableau AII. 10 Contributions des effets de facteurs à la variation de la réponse.

Termes	Coefficients	Contribution à la variation de la réponse (%)
Pression	0.682118	3.67372074
Température	0.413203	1.34807499
Diamètre des particules	-3.0785	74.8282237
Température* Température	0.446944	1.57722388
Diamètre des particules* Diamètre des particules	0.619097	3.02624803
Pression* Température	0.653976	3.376842
Pression* Diamètre des particules	-1.12102	9.922334
Température* Diamètre des particules	0.533507	2.24733266

AII.4. Effet du prétraitement par DIC

Le calcul de la durée d'extraction nécessaire pour avoir le même rendement obtenu avec un échantillon non traité, en utilisant un échantillon traité par (DIC2), a été effectué, en appliquant une interpolation linéaire du rendement en fonction du temps. Les résultats obtenus sont montrés comme suit :

Tableau AII.11. Calcul de la durée d'extraction pour un échantillon traité par DIC2

Temps d'extraction t (min)	Rendement R (%)
0	0
15	0.73546
30	1.569613
45	2.696237
60	3.129086
75	3.75932
90	4.577474
105	5.170529
120	5.687199
135	6.184041
150	6.536899
165	6.854833
180	7.05785
195	7.283851
210	7.430087

$R (\%) = 3.00831 + 0.0235239 t (\text{min}) \dots$

Donc, pour un rendement de (6.46%) la durée d'extraction sera 146.73 min.

AII.5. Modélisation phénoménologique par SCMCalcul de la masse volumique des lits de particules (ρ_b)**Tableau AII.12.** Résultats de mesure de la masse volumique du lit de particules ($d_p=0.9$ mm).

Diamètre de particules	Essai 1	Essai 2	Essai 3	$(\rho_b)_{moy}$
Masse du <i>lit</i> : m (g)	30	40	50	559.9g/l
Volume occupé : v (ml)	53.5	71	90	
Masse volumique du <i>lit</i> : (ρ_b) (g/l)	560.75	563.38	555.56	

Tableau AII.13. Résultats de mesure de la masse volumique du lit de particules ($d_p=0.6$ mm).

Diamètre de particules	Essai 1	Essai 2	Essai 3	$(\rho_b)_{moy}$
Masse du <i>lit</i> : m (g)	30	40	50	599.24g/l
Volume occupé : v (ml)	51	65.5	83.5	
Masse volumique du <i>lit</i> : (ρ_b) (g/l)	588.24	610.69	598.80	

Tableau AII.14. Résultats de mesure de la masse volumique du lit de particules ($d_p=0.3$ mm).

Diamètre de particules	Essai 1	Essai 2	Essai 3	$(\rho_b)_{moy}$
Masse du <i>lit</i> : m (g)	30	40	50	660.36g/l
Volume occupé : v (ml)	46	60	75.5	
Masse volumique du <i>lit</i> : (ρ_b) (g/l)	652.17	666.67	662.26	

Calcul des masses volumiques du solide (ρ_s):**Tableau AII.15.** Résultats de mesure de la masse volumique des noyaux de dattes.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	$(\rho_s)_{moy}$
Masse de noyau : m (g)	1.227	1.151	1.470	1257.1 (g/l)
Volume d'eau initial : V_0 (ml)	10	10	10	
Volume d'eau et Noyau : ($V_{eau}+ V_0$) ml	11.2	10.9	11	
Volume occupé par le noyau : V_{vide} (ml)	1.2	0.9	1	
Masse volumique du Noyau : (ρ_s) (g/l)	1022.5	1278.889	1470	

Calcul des déviations relatives absolues moyennes

Le détail de calcul des déviations relatives absolues moyennes, et le résultat de la prédiction du coefficient de diffusion, pour les différentes conditions opératoires, sont résumés dans les tableaux ci-après.

Tableau AII.17. Résultats de calcul de l'AARD ($d_p=0.3$ mm).

P=200 bar ; T= 60°C				
R_{exp} (%)	R_{cal} (%)	$(R_{exp}-R_{cal})$ (%)	$(R_{exp}-R_{cal})/R_{exp}$	De= 2×10^{-12} (m ² /s)
0	0	0	0	
0.791389	1.367887	0.576498	0.728464	
2.405208	2.621899	0.21669	0.090092	
4.051319	3.816951	0.234369	0.05785	
6.004306	4.957689	1.046616	0.174311	
6.915764	6.036879	0.878885	0.127084	
8.082778	7.080259	1.002519	0.124031	
8.952639	8.089317	0.863321	0.096432	
9.662292	9.053803	0.608489	0.062976	
10.14931	10.00021	0.149095	0.01469	
10.71444	10.91872	0.204275	0.019065	
11.41194	11.80891	0.396968	0.034785	
11.74417	12.6735	0.929332	0.079131	
12.01146	13.51322	1.50176	0.125027	
12.51125	14.32921	1.817955	0.145306	
			$\Sigma = 1.879245$	AARD = 12.5283(%)

Tableau AII.18. Résultats de calcul de l'AARD ($d_p=0.6$ mm).

P=200 bar ; T= 60°C				
R_{exp} (%)	R_{cal} (%)	$(R_{exp}-R_{cal})$ (%)	$(R_{exp}-R_{cal})/R_{exp}$	De= 9×10^{-12} (m ² /s)
0	0	0	0	
1.141667	1.950668	0.809002	0.708615	
2.218264	2.852766	0.634502	0.286035	
3.472361	3.730633	0.258272	0.074379	
5.203819	4.585762	0.618057	0.11877	
6.394583	5.405044	0.98954	0.154747	
7.087222	6.201812	0.88541	0.12493	
8.143958	6.983044	1.160914	0.142549	
8.642431	7.742675	0.899755	0.104109	
9.038194	8.483262	0.554932	0.061399	
9.603403	9.20492	0.398483	0.041494	
9.949722	9.908504	0.041218	0.004143	
10.17153	10.59523	0.423704	0.041656	
10.36896	11.26541	0.896448	0.086455	
			$\Sigma = 1.94928$	AARD = 13.9234 (%)

Tableau AII.19. Résultats de calcul de l'AARD (dp= 0.9 mm).

P=200 bar ; T= 60°C				
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}	De = 22×10 ⁻¹² (m ² /s)
0	0	0	0	
0.699028	1.351622	0.652595	0.933575	
1.819861	1.998414	0.178553	0.098113	
2.685278	2.623312	0.061966	0.023076	
3.362569	3.234731	0.127839	0.038018	
4.231944	3.836819	0.395125	0.093367	
4.901319	4.427145	0.474174	0.096744	
5.332014	5.005746	0.326268	0.06119	
5.895556	5.572457	0.323098	0.054804	
6.346667	6.127902	0.218764	0.034469	
6.711944	6.672265	0.039679	0.005912	
7.046319	7.205755	0.159435	0.022627	
7.346181	7.728898	0.382718	0.052098	
7.630486	8.24225	0.611764	0.080174	
			Σ = 1.594167	AARD = 11.3869 (%)

Tableau AII.20. Résultats de calcul de l'AARD (dp= 0.3 mm).

P=150 bar ; T= 50°C				
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}	De = 2.5×10 ⁻¹² (m ² /s)
0	0	0	0	
1.701806	2.228331	0.526525	0.309392	
2.999792	3.263052	0.263261	0.08776	
4.367708	4.244622	0.123086	0.028181	
5.693611	5.191983	0.501628	0.088104	
6.912708	6.118165	0.794543	0.11494	
7.504861	7.016998	0.487863	0.065006	
8.188125	7.889304	0.298821	0.036494	
8.469097	8.735515	0.266418	0.031458	
8.943403	9.557336	0.613933	0.068647	
9.535417	10.35591	0.820498	0.086047	
10.01069	11.13181	1.121114	0.111992	
10.39271	11.88657	1.493862	0.143741	
10.70021	12.62183	1.921619	0.179587	
			Σ = 1.351348	AARD = 9.652487 (%)

Tableau AII.21. Résultats de calcul de l'AARD (dp= 0.6 mm).

P=150 bar ; T= 50°C				
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}	De = 10.5×10 ⁻¹² (m ² /s)
0	0	0	0	
1.719444	1.714654	0.00479	0.002786	
2.246736	2.518597	0.271861	0.121002	
3.276042	3.301796	0.025754	0.007861	
5.253333	4.061994	1.191339	0.226778	
6.020625	4.796604	1.224021	0.203305	
6.475972	5.520628	0.955345	0.147521	
6.863611	6.226521	0.63709	0.092821	
7.918056	6.915052	1.003004	0.126673	
8.162153	7.587145	0.575008	0.070448	
8.561875	8.243327	0.318548	0.037205	
8.725764	8.884392	0.158628	0.018179	
9.072292	9.510802	0.438511	0.048335	
9.168056	10.12336	0.955305	0.104199	
			Σ = 1.207115	AARD = 8.622251 (%)

Tableau AII.22. Résultats de calcul de l'AARD (dp= 0.9 mm)

P=150 bar ; T= 50°C				
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}	De = 20×10 ⁻¹² (m ² /s)
0	0	0	0	
0.902986	1.166208	0.263222	0.291501	
1.705486	1.725009	0.019523	0.011447	
2.569931	2.2709	0.29903	0.116357	
3.273333	2.80718	0.466153	0.142409	
3.665208	3.334309	0.330899	0.090281	
4.210903	3.849324	0.361579	0.085867	
4.555625	4.354241	0.201384	0.044206	
4.918125	4.849033	0.069092	0.014048	
5.310972	5.334114	0.023141	0.004357	
5.678264	5.809971	0.131708	0.023195	
6.195625	6.276922	0.081297	0.013122	
6.297708	6.735406	0.437698	0.069501	
6.576042	7.185813	0.609772	0.092726	
			Σ =0.999019	AARD = 6.660128 (%)

Tableau AII.23. Résultats de calcul de l'AARD ($d_p = 0.3$ mm).

P=250 bar ; T= 40°C			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
1.932708	1.804151	0.128557	0.066516
4.626389	3.415857	1.210532	0.261658
6.693472	4.9237	1.769772	0.264403
8.383681	6.343301	2.040379	0.243375
9.379653	7.70613	1.673523	0.178421
10.63674	9.009367	1.627369	0.152995
11.06431	10.25249	0.811811	0.073372
11.36674	11.44136	0.07462	0.006565
12.35458	12.57994	0.225357	0.018241
12.71757	13.67323	0.955657	0.075145
13.23528	14.72568	1.490406	0.112609
13.39229	15.73895	2.346661	0.175225
13.46701	16.71704	3.25003	0.241333
13.55292	17.6632	4.110281	0.303276
			Σ =2.173133
			AARD = 14.48755(%)

De = 1.2×10^{-12} (m²/s)**Tableau AII.24.** Résultats de calcul de l'AARD ($d_p = 0.6$ mm).

P=250 bar ; T= 40°C			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
0.937639	0.937008	0.000631	0.000673
2.049097	1.819339	0.229759	0.112127
3.178681	2.665578	0.513103	0.16142
4.051389	3.487245	0.564144	0.139247
4.872083	4.281291	0.590792	0.121261
5.489514	5.046664	0.44285	0.080672
5.968681	5.799613	0.169068	0.028326
6.785486	6.531968	0.253518	0.037362
7.17625	7.244758	0.068508	0.009546
8.047847	7.939053	0.108794	0.013518
8.468889	8.615545	0.146657	0.017317
8.631042	9.275238	0.644196	0.074637
8.741597	9.91865	1.177053	0.13465
8.9275	10.54677	1.619267	0.18138
			Σ =1.112135
			AARD = 7.414236(%)

De = 5.5×10^{-12} (m²/s)

Tableau AII.25. Résultats de calcul de l'AARD ($d_p = 0.9 \text{ mm}$).

P=250 bar ; T= 40°C			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
0.645069	0.653882	0.008812	0.013661
1.422847	1.281968	0.140879	0.099012
2.110486	1.893432	0.217054	0.102846
2.686736	2.485465	0.201271	0.074913
3.150069	3.065528	0.084542	0.026838
3.541181	3.63513	0.093949	0.02653
4.444861	4.193842	0.251019	0.056474
4.740972	4.742013	0.001041	0.00022
5.606181	5.278799	0.327381	0.058396
5.929583	5.805002	0.124581	0.02101
6.091667	6.320758	0.229091	0.037607
6.232569	6.826243	0.593674	0.095253
6.381597	7.321956	0.940359	0.147355
6.456806	7.808404	1.351599	0.209329
			Σ =0.969445
			AARD = 6.462965 (%)

De = $13.5 \times 10^{-12} \text{ (m}^2/\text{s)}$ **Tableau AII.26.** Résultats de calcul de l'AARD (P= 150 bar).

dp = 0.3 mm ; T= 50°C			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
1.701806	2.228331	0.526525	0.309392
2.999792	3.263052	0.263261	0.08776
4.367708	4.244622	0.123086	0.028181
5.693611	5.191983	0.501628	0.088104
6.912708	6.118165	0.794543	0.11494
7.504861	7.016998	0.487863	0.065006
8.188125	7.889304	0.298821	0.036494
8.469097	8.735515	0.266418	0.031458
8.943403	9.557336	0.613933	0.068647
9.535417	10.35591	0.820498	0.086047
10.01069	11.13181	1.121114	0.111992
10.39271	11.88657	1.493862	0.143741
10.70021	12.62183	1.921619	0.179587
			Σ =1.351348
			AARD = 9.652487(%)

De = $2.5 \times 10^{-12} \text{ (m}^2/\text{s)}$

Tableau AII.27. Résultats de calcul de l'AARD (P= 200 bar).

dp = 0.3 mm ; T= 50°C			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} - R _{cal}) (%)	(R _{exp} - R _{cal}) / R _{exp}
0	0	0	0
1.034097	1.350698	0.316601	0.306161
3.082083	2.586325	0.495759	0.160852
4.417153	3.764962	0.652191	0.14765
5.989653	4.883378	1.106275	0.184698
7.619236	5.945408	1.673828	0.219684
8.527292	6.971443	1.555848	0.182455
9.018611	7.96308	1.055531	0.117039
9.470417	8.906918	0.563499	0.059501
9.884792	9.835651	0.049141	0.004971
10.18931	10.73682	0.547519	0.053735
10.57431	11.61019	1.03588	0.097962
11.07396	12.45828	1.38432	0.125007
11.31063	13.28193	1.971308	0.174288
11.38861	14.08224	2.69363	0.23652
			Σ = 2.070523
			AARD = 13.80349(%)

De = 1.6×10⁻¹² (m²/s)**Tableau AII.28.** Résultats de calcul de l'AARD (P= 250 bar).

dp = 0.3 mm ; T= 50°C			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} - R _{cal}) (%)	(R _{exp} - R _{cal}) / R _{exp}
0	0	0	0
1.073125	1.725145	0.65202	0.60759
3.342292	3.278721	0.063571	0.01902
5.716181	4.739299	0.976881	0.170898
7.085972	6.119846	0.966127	0.136344
8.711389	7.446001	1.265388	0.145257
9.970625	8.718097	1.252528	0.125622
11.13431	9.935139	1.199167	0.1077
12.09917	11.10143	0.997735	0.082463
12.54285	12.22079	0.322055	0.025676
12.9275	13.29774	0.370242	0.02864
13.10611	14.33549	1.229381	0.093802
13.3959	15.33624	1.940341	0.144846
13.47896	16.30332	2.824366	0.209539
13.63625	17.2397	3.603452	0.264255
			Σ = 2.161651
			AARD = 14.41101(%)

De = 1.5×10⁻¹² (m²/s)

Tableau AII.29. Résultats de calcul de l'AARD (P= 150 bar).

dp = 0.6 mm ; T= 60°C			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
1.115	1.505141	0.390141	0.349902
2.238125	2.215469	0.022656	0.010123
3.025833	2.907698	0.118135	0.039042
4.085833	3.576084	0.509749	0.12476
4.890972	4.227268	0.663705	0.1357
5.468542	4.867781	0.600761	0.109858
5.823819	5.493605	0.330214	0.056701
6.336736	6.10535	0.231386	0.036515
6.634792	6.703141	0.068349	0.010302
6.845764	7.287597	0.441833	0.064541
7.006181	7.859291	0.853111	0.121765
7.269236	8.418465	1.149229	0.158095
7.390486	8.965807	1.575321	0.213155
			Σ =1.430459
			AARD = 10.21756(%)

De = 10×10⁻¹² (m²/s)**Tableau AII.30.** Résultats de calcul de l'AARD (P= 200 bar).

dp = 0.6 mm ; T= 60°C			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
1.141667	1.950668	0.809002	0.708615
2.218264	2.852766	0.634502	0.286035
3.472361	3.730633	0.258272	0.074379
5.203819	4.585762	0.618057	0.11877
6.394583	5.405044	0.98954	0.154747
7.087222	6.201812	0.88541	0.12493
8.143958	6.983044	1.160914	0.142549
8.642431	7.742675	0.899755	0.104109
9.038194	8.483262	0.554932	0.061399
9.603403	9.20492	0.398483	0.041494
9.949722	9.908504	0.041218	0.004143
10.17153	10.59523	0.423704	0.041656
10.36896	11.26541	0.896448	0.086455
			Σ =1.94928
			AARD = 13.92343(%)

De = 9×10⁻¹² (m²/s)

Tableau AII.31. Résultats de calcul de l'AARD (P= 250 bar).

dp = 0.6 mm ; T= 60°C			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
1.582014	1.299904	0.28211	0.178323
3.022083	2.49844	0.523644	0.173272
4.517014	3.642959	0.874054	0.193503
6.014028	4.717088	1.296939	0.215652
6.808194	5.754225	1.053969	0.154809
7.317639	6.761795	0.555844	0.075959
8.039931	7.736519	0.303412	0.037738
8.618889	8.680424	0.061535	0.00714
9.246597	9.592821	0.346224	0.037443
9.471875	10.47636	1.004486	0.106049
9.915486	11.33268	1.417189	0.142927
10.28979	12.16234	1.872547	0.181981
10.60833	12.96738	2.359049	0.222377
10.73292	13.74982	3.016903	0.281089
			Σ =2.008263
			AARD = 13.38842(%)

De = 6×10⁻¹² (m²/s)**Tableau AII.32.** Résultats de calcul de l'AARD (P= 150 bar).

dp = 0.9 mm ; T= 40°C			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
0.497083	0.463447	0.033636	0.067667
1.27625	0.910452	0.365798	0.286619
2.077708	1.343483	0.734226	0.353382
2.692431	1.768983	0.923447	0.342979
3.060347	2.187165	0.873182	0.285321
3.316389	2.594048	0.722341	0.217809
3.4125	2.996033	0.416467	0.122042
3.542639	3.390099	0.15254	0.043058
3.686319	3.776532	0.090213	0.024472
3.838958	4.155721	0.316763	0.082513
3.953958	4.527837	0.573879	0.14514
4.035556	4.893149	0.857594	0.212509
4.082083	5.251932	1.169849	0.286581
4.115833	5.604466	1.488633	0.361684
			Σ =2.831779
			AARD = 18.87852(%)

De = 8×10⁻¹² (m²/s)

Tableau AII.33. Résultats de calcul de l'AARD (P= 200 bar).

dp = 0.9 mm ; T= 40°C			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
0.482569	0.529479	0.046909	0.097207
1.341181	1.041078	0.300103	0.22376
1.901042	1.536929	0.364113	0.191533
2.483819	2.024553	0.459267	0.184903
3.220486	2.504123	0.716363	0.222439
3.685	2.972917	0.712083	0.193238
4.12625	3.434565	0.691685	0.16763
4.342431	3.887385	0.455045	0.10479
4.4675	4.331579	0.135921	0.030425
4.64625	4.767567	0.121317	0.026111
4.877708	5.195579	0.317871	0.065168
4.928472	5.615937	0.687464	0.139488
5.18875	6.029043	0.840293	0.161945
5.408125	6.435065	1.02694	0.189888
			Σ =1.998528
			AARD = 13.32352(%)

De = 12×10⁻¹² (m²/s)**Tableau AII.34.** Résultats de calcul de l'AARD (P= 250 bar).

dp = 0.9 mm ; T= 40°C			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
0.645069	0.653882	0.008812	0.013661
1.422847	1.281968	0.140879	0.099012
2.110486	1.893432	0.217054	0.102846
2.686736	2.485465	0.201271	0.074913
3.150069	3.065528	0.084542	0.026838
3.541181	3.63513	0.093949	0.02653
4.444861	4.193842	0.251019	0.056474
4.740972	4.742013	0.001041	0.00022
5.606181	5.278799	0.327381	0.058396
5.929583	5.805002	0.124581	0.02101
6.091667	6.320758	0.229091	0.037607
6.232569	6.826243	0.593674	0.095253
6.381597	7.321956	0.940359	0.147355
6.456806	7.808404	1.351599	0.209329
			Σ =0.969445
			AARD = 6.462965(%)

De = 13.5×10⁻¹² (m²/s)

Tableau AII.35. Résultats de calcul de l'AARD (T= 40°C).

P= 150 bar ; dp = 0.3 mm			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
2.27840278	2.88716256	0.60875978	0.26718708
4.45763889	4.19274007	0.26489882	0.05942581
6.686875	5.43373281	1.25314219	0.18740326
8.20590278	6.612084	1.59381878	0.19422833
9.36423611	7.73579254	1.62844357	0.17390031
10.0695139	8.82261965	1.24689424	0.12382864
10.5465972	9.87364233	0.67295489	0.06380777
10.9388889	10.8739522	0.06493673	0.00593632
11.779375	11.8581732	0.07879822	0.00668951
12.0374306	12.8124129	0.77498238	0.06438105
12.3422917	13.7374878	1.39519609	0.1130419
12.5384028	14.6357214	2.09731866	0.1672716
12.6568056	15.508077	2.85127149	0.22527576
			Σ =1.65237734
			AARD = 11.802695(%)

De = 1.9×10⁻¹² (m²/s)**Tableau AII.36.** Résultats de calcul de l'AARD (T= 50°C).

P= 150 bar ; dp = 0.3 mm			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
1.701806	2.228331	0.526525	0.309392
2.999792	3.263052	0.263261	0.08776
4.367708	4.244622	0.123086	0.028181
5.693611	5.191983	0.501628	0.088104
6.912708	6.118165	0.794543	0.11494
7.504861	7.016998	0.487863	0.065006
8.188125	7.889304	0.298821	0.036494
8.469097	8.735515	0.266418	0.031458
8.943403	9.557336	0.613933	0.068647
9.535417	10.35591	0.820498	0.086047
10.01069	11.13181	1.121114	0.111992
10.39271	11.88657	1.493862	0.143741
10.70021	12.62183	1.921619	0.179587
			Σ =1.351348
			AARD = 9.652487(%)

De = 2.5×10⁻¹² (m²/s)

Tableau AII.37. Résultats de calcul de l'AARD (T= 60°C).

P= 150 bar ; dp = 0.3 mm			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
1.108611	1.850454	0.741842	0.669164
2.118681	2.717854	0.599173	0.282805
3.477014	3.549603	0.072589	0.020877
4.402847	4.35958	0.043268	0.009827
5.292361	5.150455	0.141906	0.026813
6.440278	5.922034	0.518244	0.080469
7.195	6.675237	0.519763	0.072239
7.736944	7.408718	0.328227	0.042423
8.356806	8.124084	0.232722	0.027848
9.199167	8.821814	0.377353	0.04102
9.664514	9.502283	0.162231	0.016786
10.12833	10.1665	0.038168	0.003768
10.49632	10.81551	0.319189	0.03041
			Σ =1.324451
			AARD = 9.460363(%)

De = 2.5×10⁻¹² (m²/s)**Tableau AII.38.** Résultats de calcul de l'AARD (T= 40°C).

P= 200 bar ; dp = 0.6 mm			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
1.01777778	0.9719389	0.04583888	0.0450382
2.44277778	1.88279536	0.55998242	0.22924002
3.63645833	2.75099006	0.88546827	0.24349743
4.72979167	3.59291557	1.1368761	0.24036494
5.48027778	4.40850982	1.07176795	0.19556818
6.09298611	5.18888277	0.90410334	0.14838428
6.47673611	5.94853146	0.52820465	0.08155414
6.71201389	6.690449	0.02156489	0.00321288
7.09645833	7.41191295	0.31545462	0.0444524
7.74236111	8.11517662	0.37281551	0.04815269
8.51479167	8.79970167	0.28491	0.0334606
8.63819444	9.46661342	0.82841897	0.09590187
8.78902778	10.116957	1.32792919	0.15108943
8.79875	10.751098	1.95234802	0.22188925
			Σ =1.7818063
			AARD = 11.878708(%)

De = 5×10⁻¹² (m²/s)

Tableau AII.39. Résultats de calcul de l'AARD (T= 50°C).

P= 200 bar ; dp = 0.6 mm			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
1.42979167	1.75831207	0.3285204	0.22976802
2.68347222	2.57978967	0.10368255	0.03863746
3.85263889	3.37876089	0.473878	0.12300089
4.85256944	4.15236242	0.70020703	0.14429614
5.65486111	4.89930585	0.75555526	0.13361164
6.43666667	5.63473787	0.80192879	0.12458759
7.02340278	6.3509903	0.67241248	0.09573885
7.33520833	7.04891979	0.28628854	0.03902937
7.60319444	7.72950788	0.12631344	0.01661321
7.76138889	8.39335661	0.63196773	0.08142457
7.89145833	9.04135133	1.14989299	0.14571362
8.27354167	9.67396818	1.40042651	0.16926566
8.41381944	10.2920946	1.87827519	0.22323693
			Σ =1.5649239
			AARD = 11.178028(%)

De = 7.5×10⁻¹² (m²/s)**Tableau AII.40.** Résultats de calcul de l'AARD (T= 60°C).

P= 200 bar ; dp = 0.6 mm			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
1.141667	1.950668	0.809002	0.708615
2.218264	2.852766	0.634502	0.286035
3.472361	3.730633	0.258272	0.074379
5.203819	4.585762	0.618057	0.11877
6.394583	5.405044	0.98954	0.154747
7.087222	6.201812	0.88541	0.12493
8.143958	6.983044	1.160914	0.142549
8.642431	7.742675	0.899755	0.104109
9.038194	8.483262	0.554932	0.061399
9.603403	9.20492	0.398483	0.041494
9.949722	9.908504	0.041218	0.004143
10.17153	10.59523	0.423704	0.041656
10.36896	11.26541	0.896448	0.086455
			Σ =1.94928
			AARD = 13.92343(%)

De = 9×10⁻¹² (m²/s)

Tableau AII.41. Résultats de calcul de l'AARD (T= 40°C).

P= 250 bar ; dp = 0.9 mm			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
0.645069	0.653882	0.008812	0.013661
1.422847	1.281968	0.140879	0.099012
2.110486	1.893432	0.217054	0.102846
2.686736	2.485465	0.201271	0.074913
3.150069	3.065528	0.084542	0.026838
3.541181	3.63513	0.093949	0.02653
4.444861	4.193842	0.251019	0.056474
4.740972	4.742013	0.001041	0.00022
5.606181	5.278799	0.327381	0.058396
5.929583	5.805002	0.124581	0.02101
6.091667	6.320758	0.229091	0.037607
6.232569	6.826243	0.593674	0.095253
6.381597	7.321956	0.940359	0.147355
6.456806	7.808404	1.351599	0.209329
			Σ =0.969445
			AARD = 6.462965(%)

De = 13.5×10⁻¹² (m²/s)**Tableau AII.42.** Résultats de calcul de l'AARD (T= 50°C).

P= 250 bar ; dp = 0.9 mm			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
0.50625	0.509173	0.002923	0.005774
1.30375	1.000933	0.302817	0.232266
2.149792	1.476737	0.673055	0.313079
2.802292	1.944692	0.857599	0.306035
3.1325	2.404746	0.727754	0.232324
3.363819	2.853481	0.510338	0.151714
3.556389	3.295994	0.260395	0.073219
3.689583	3.729855	0.040271	0.010915
4.268472	4.155272	0.1132	0.02652
4.605556	4.572714	0.032842	0.007131
4.687222	4.982387	0.295165	0.062972
4.796111	5.384621	0.58851	0.122706
4.949722	5.779823	0.830101	0.167707
5.027986	6.16813	1.140144	0.226759
			Σ =1.93912
			AARD = 12.92747(%)

De = 9.5×10⁻¹² (m²/s)

Tableau AII.43. Résultats de calcul de l'AARD (T= 60°C).

P= 250 bar ; dp = 0.9 mm			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal})/ R _{exp}
0	0	0	0
0.499306	0.589128	0.089823	0.179895
1.564236	1.154917	0.40932	0.261674
2.423125	1.704393	0.718732	0.296614
3.020625	2.240693	0.779932	0.258202
3.378264	2.766696	0.611568	0.18103
3.653125	3.282154	0.370971	0.101549
3.994583	3.78113	0.213453	0.053436
4.239931	4.274169	0.034239	0.008075
4.451458	4.755681	0.304222	0.068342
5.425764	5.227266	0.198498	0.036584
5.66875	5.689327	0.020577	0.00363
5.8575	6.142159	0.284659	0.048597
6.236944	6.586227	0.349283	0.056002
6.323819	7.0221	0.698281	0.110421
			Σ =1.664052
			AARD = 11.09368(%)

De = 10.5×10⁻¹² (m²/s)

Représentations graphiques issues du modèle SCM

Les différentes représentations graphiques de la cinétique d'extraction et des profils de

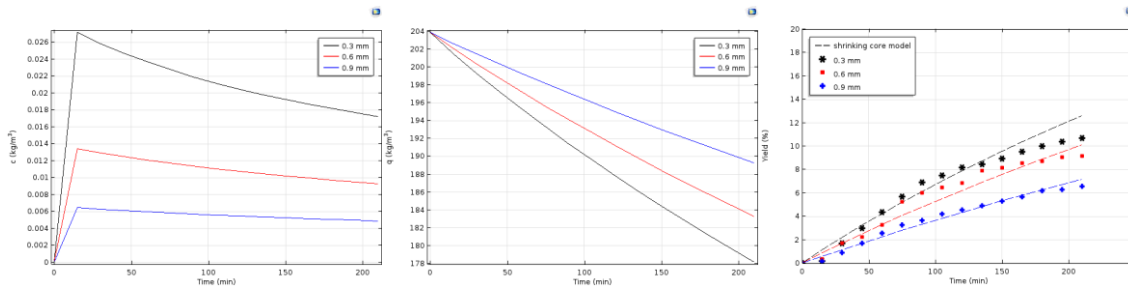


Figure AII.3. Cinétique et profils des concentrations de l'huile dans la phase solide « q » (noyaux de dattes) et fluide « c »(CO₂SC) : T=50°C ; P= 150 bar

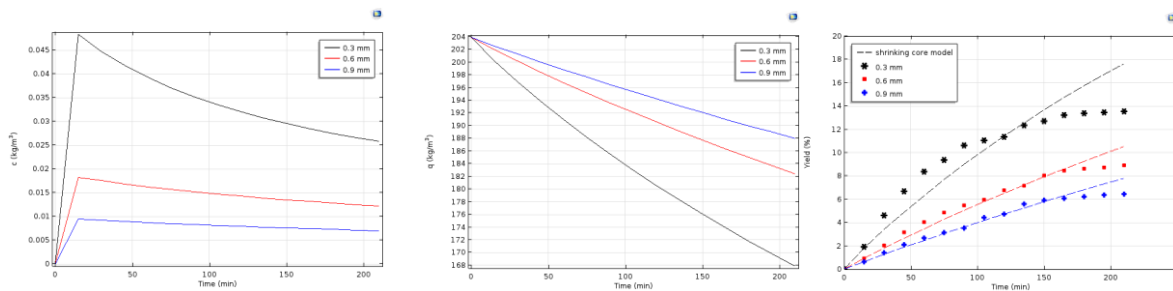


Figure AII.4. Cinétique et profils des concentrations de l'huile dans la phase solide « q » (noyaux de dattes) et fluide « c »(CO₂SC) : T=40°C ; P= 200 bar

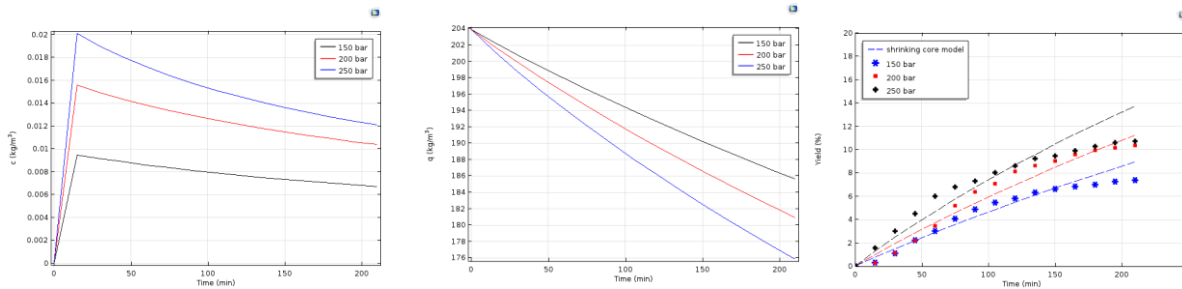


Figure AII.5. Cinétique et profils des concentrations de l'huile dans la phase solide « q » (noyaux de dattes) et fluide « c »(CO₂SC) : T=60°C ; dp= 0.6 mm

concentration de l'huile dans la phase solide et fluide, pour les différentes conditions opératoires sont montrées dans les figures suivantes.

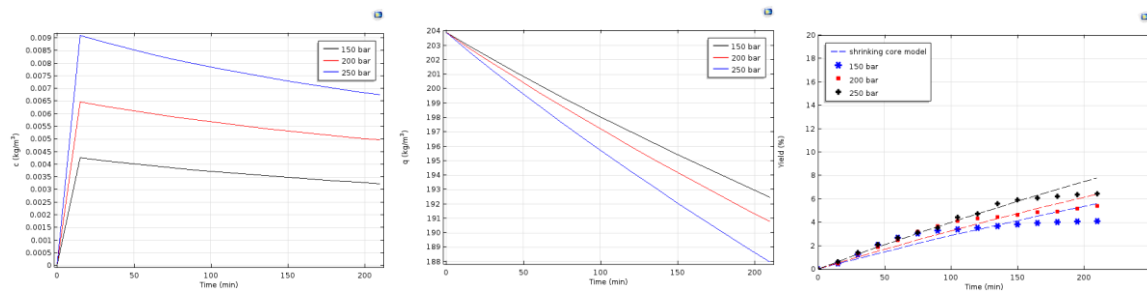


Figure AII.6. Cinétique et profils des concentrations de l'huile dans la phase solide « q » (noyaux de dattes) et fluide « c »(CO₂SC) : T=40°C ; dp= 0.9 mm

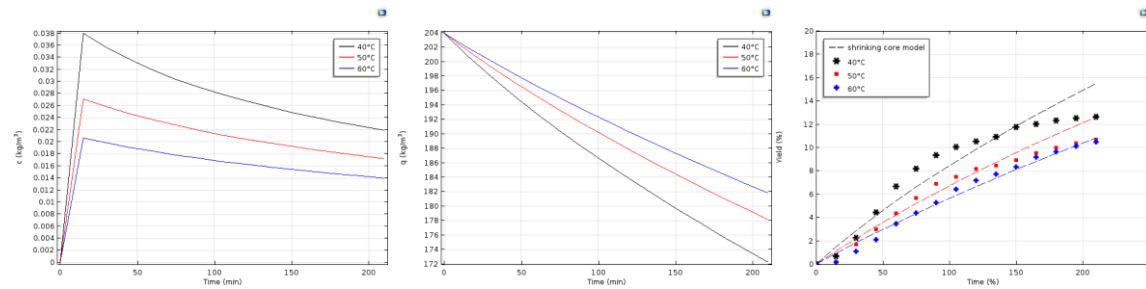


Figure AII.7 Cinétique et profils des concentrations de l'huile dans la phase solide « q » (noyaux de dattes) et fluide « c »(CO₂SC) : P=150 bar ; dp= 0.3 mm

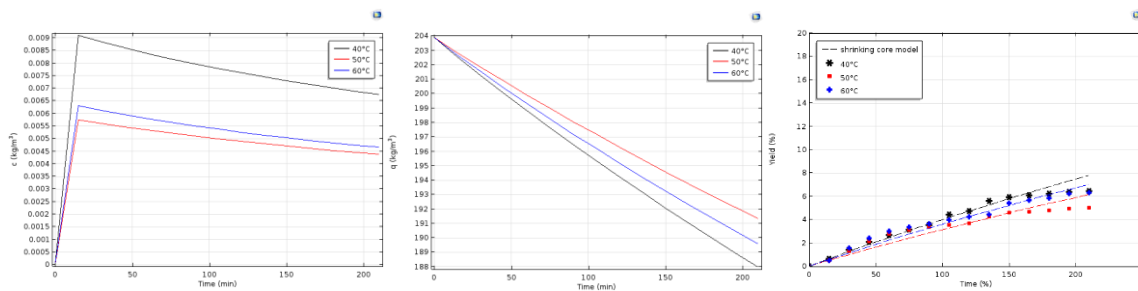


Figure AII.8. Cinétique et profils des concentrations de l'huile dans la phase solide « q » (noyaux de dattes) et fluide « c »(CO₂SC) : P=250 bar ; dp= 0.9 mm

ANNEXE III

EXTRACTION DE L'HUILE DES GRAINES DE SESAME.

Dans cette annexe, on va présenter le détail des résultats d'extraction par CO₂ supercritique de l'huile des graines sésame : fiches de manipulation ; résultats de calculs ; et représentation graphiques.

AIII.1 Fiches de manipulations et calcul des solubilités

Dans les tableaux ci-dessous, on récapitule tous les résultats expérimentaux de l'extraction par CO₂ supercritique de l'huile de noyaux de graines de sésame. Selon le plan expérimental appliqué.

Tableau AIII.1. Résultats de manipulation à (P=150 bar ; T=40°C ; m=100g).

temps (min)	m _{huile} cumulée (g)	R (%)
0	0	0
15	0.1966	0.20236747
30	0.6461	0.66505404
45	1.6434	1.69161091
60	2.918	3.00360268
75	4.1739	4.29634586
90	5.7831	5.95275347
105	6.9022	7.10468348
120	7.8416	8.07164179
135	9.2393	9.51034483
150	10.1642	10.4623778
165	11.4707	11.8072054
180	12.6063	12.9761194
195	13.8966	14.3042717
210	14.808	15.2424086

$$S(kg_{huile}/m^3_{co2}) = \frac{2.918}{50 \times 60} \times 675.7 = 0.657$$

Tableau AIII.2. Résultats de manipulation à (P=150 bar ; T=60°C ; m=100g).

temps (min)	m _{huile} cumulée (g)	R (%)
0	0	0
15	0.1068	0.10993309
30	0.395	0.40658775
45	0.8017	0.82521873
60	1.0767	1.10828616
75	1.457	1.49974267
90	1.7099	1.76006176
105	2.1454	2.20833762
120	2.3834	2.45331961
135	2.6317	2.70890376
150	2.8097	2.89212558
165	3.0699	3.15995883
180	3.3226	3.42007205
195	3.5184	3.62161606
210	3.7572	3.86742151

$$S(kg_{huile}/m^3_{co2}) = \frac{1.0767}{50 \times 60} \times 517.1 = 0.186$$
Tableau AIII.3. Résultats de manipulation à (P=150 bar ; T=50°C ; m=150g).

Temps (min)	m(huiles) cumulées (g)	R (%)
0	0	0
15	0.1421	0.09751244
30	0.4732	0.32472122
45	1.5819	1.08553783
60	2.3526	1.61441071
75	3.5935	2.46594613
90	4.3803	3.00586722
105	5.2963	3.63444845
120	6.0179	4.12962772
135	6.6416	4.55762566
150	7.145	4.90307085
165	7.9156	5.43187511
180	8.4148	5.77443815
195	9.1148	6.25479499
210	9.7148	6.66652942

$$S(kg_{huile}/m^3_{co2}) = \frac{2.3526}{50 \times 60} \times 598.5 = 0.583$$

Tableau AIII.4. Résultats de manipulation à (P=150 bar ; T=50°C ; m=50g).

Temps (min)	m(huiles) cumulées (g)	R (%)
0	0	0
15	0.0979	0.201544
30	0.7003	1.44168811
45	1.326	2.72979928
60	2.5594	5.26896552
75	3.554	7.31652084
90	4.2497	8.74873906
105	4.7946	9.87050952
120	5.3224	10.9570767
135	5.9076	12.1618116
150	6.4828	13.3459599
165	7.1032	14.6231601
180	7.5876	15.6203809
195	8.036	16.5434894
210	8.5091	17.5174472

$$S(kg_{huile}/m^3_{co2}) = \frac{2.5594}{50 \times 60} \times 598.5 = 0.511$$
Tableau AIII.5. Résultats de manipulation à (P=200 bar ; T=40°C ; m=150g).

Temps (min)	m(huiles) cumulées (g)	R (%)
0	0	0
15	0.1609	0.11041345
30	1.6425	1.12712301
45	5.3263	3.65503517
60	9.8881	6.78545205
75	12.7159	8.72595642
90	15.501	10.637159
105	18.0815	12.4079602
120	20.5447	14.0982673
135	22.6116	15.5166238
150	25.1881	17.28468
165	26.7121	18.3304855
180	28.4949	19.5538857
195	30.4793	20.9156288
210	31.2656	21.4552067

$$S(kg_{huile}/m^3_{co2}) = \frac{9.8881}{50 \times 60} \times 747.6 = 2.464$$

Tableau AIII.6. Résultats de manipulation à (P=200 bar ; T=40°C ; m=50g).

temps (min)	m(huiles) cumulées (g)	R (%)
0	0	0
15	0.1853	0.38147195
30	1.1609	2.38991251
45	3.8135	7.85074627
60	6.1641	12.689861
75	8.6091	17.7233145
90	10.481	21.5769429
105	12.1398	24.9918682
120	13.8036	28.417087
135	14.983	30.8450849
150	16.1944	33.3389604
165	17.2752	35.5639732
180	18.3513	37.7793103
195	19.5922	40.3339166
210	20.5808	42.3691199

$$S(kg_{huile}/m^3_{co2}) = \frac{6.1641}{50 \times 60} \times 747.6 = 1.536$$
Tableau AIII.7. Résultats de manipulation à (P=250 bar ; T=40°C ; m=100g).

temps (min)	m(huiles) cumulées (g)	R (%)
0	0	0
15	0.1815	0.1868245
30	2.165	2.22851261
45	9.0262	9.29099331
60	13.7134	14.1156974
75	17.5849	18.100772
90	21.0376	21.6547607
105	24.0869	24.7935152
120	26.851	27.638703
135	29.0363	29.8881112
150	31.3135	32.2321153
165	33.199	34.1729285
180	34.8104	35.8316006
195	36.3928	37.460422
210	37.8234	38.9329902

$$S(kg_{huile}/m^3_{co2}) = \frac{13.7134}{50 \times 60} \times 796.8 = 3.642$$

Tableau AIII.8. Résultats de manipulation à (P=250 bar ; T=50°C ; m=50g).

temps (min)	m(huiles) cumulées (g)	R (%)
0	0	0
15	0.6953	1.43139475
30	2.4813	5.10818322
45	5.4795	11.2804941
60	8.0685	16.6103963
75	10.3543	21.3161091
90	12.3186	25.3599588
105	14.0799	28.9858981
120	15.5504	32.0131755
135	16.993	34.983016
150	18.1274	37.3183736
165	19.1376	39.3980443
180	19.8793	40.9249614
195	20.7001	42.6147195
210	21.3844	44.0234689

$$S(kg_{huile}/m^3_{co2}) = \frac{8.0685}{50 \times 60} \times 750.2 = 2.018$$
Tableau AIII.9. Résultats de manipulation à (P=200 bar ; T=60°C ; m=150g).

temps (min)	m(huiles) cumulées (g)	R (%)
0	0	0
15	0.4745	0.32561331
30	1.8781	1.28879739
45	3.6739	2.52111855
60	5.4068	3.71027621
75	7.5024	5.14832733
90	9.0374	6.20168125
105	10.7291	7.36256648
120	12.5027	8.57965346
135	14.132	9.69771831
150	15.6175	10.7171041
165	17.4534	11.9769429
180	20.2922	13.9249957
195	21.8668	15.0055241
210	23.4333	16.0804941

$$S(kg_{huile}/m^3_{co2}) = \frac{5.4068}{50 \times 60} \times 633 = 1.141$$

Tableau AIII.10. Résultats de manipulation à (P=200 bar ; T=50°C ; m=100g).

temps (min)	m(huiles) cumulées (g)	R (%)
0	0	0
15	0.9201	0.94709213
30	2.7901	2.87195059
45	5.9103	6.08368502
60	8.2644	8.50684508
75	10.557	10.866701
90	12.9102	13.2889346
105	15.2313	15.6781266
120	17.4377	17.9492537
135	19.326	19.892949
150	21.3408	21.9668554
165	23.1769	23.8568194
180	24.8695	25.5990736
195	26.4853	27.2622748
210	27.8859	28.7039629

$$S(kg_{huile}/m^3_{co2}) = \frac{8.2644}{50 \times 60} \times 691.3 = 1.904$$
Tableau AIII.11. Résultats de manipulation à (P=200 bar ; T=60°C ; m=50g).

temps (min)	m(huiles) cumulées (g)	R (%)
0	0	0
15	0.2512	0.51713845
30	1.5292	3.14812146
45	2.8603	5.88841997
60	4.4721	9.20658775
75	5.9133	12.1735461
90	7.3144	15.0579516
105	8.5346	17.5699434
120	9.9611	20.5066392
135	11.244	23.1477097
150	12.4323	25.5940299
165	13.3841	27.553474
180	14.232	29.2990221
195	15.0703	31.024807
210	15.858	32.6464231

$$S(kg_{huile}/m^3_{co2}) = \frac{4.4721}{50 \times 60} \times 633 = 0.944$$

Tableau AIII.12. Résultats de manipulation à (P=250 bar ; T=50°C ; m=150g).

temps (min)	m(huiles) cumulées (g)	R (%)
0	0	0
15	0.4928	0.33817121
30	2.9918	2.05304512
45	7.6524	5.25126094
60	11.695	8.02539029
75	15.3347	10.52304
90	18.7552	12.8702693
105	22.0593	15.1376222
120	24.6793	16.9355293
135	27.2038	18.6679019
150	29.493	20.238806
165	31.5531	21.6524961
180	33.8782	23.2480357
195	35.3168	24.2352376
210	36.7348	25.2083033

$$S(kg_{huile}/m^3_{co2}) = \frac{11.695}{50 \times 60} \times 750.2 = 2.925$$
Tableau AIII.13. Résultats de manipulation à (P=250 bar ; T=60°C ; m=100g).

temps (min)	m(huiles) cumulées (g)	R (%)
0	0	0
15	0.6787	0.6986104
30	2.7827	2.8643335
45	6.4029	6.59073598
60	11.1811	11.5091096
75	13.636	14.0360268
90	16.3189	16.7976325
105	18.8773	19.4310859
120	21.2259	21.8485847
135	23.1617	23.8411734
150	24.6348	25.3574884
165	26.0988	26.8644364
180	27.5078	28.314771
195	28.7538	29.5973237
210	29.8832	30.7598559

$$S(kg_{huile}/m^3_{co2}) = \frac{11.1811}{50 \times 60} \times 702.5 = 2.618$$

Tableau AIII.14. Résultats de manipulation à (P=200 bar ; T=50°C ; m=100g).

temps (min)	m(huiles) cumulées (g)	R (%)
0	0	0
15	0.3495	0.35975296
30	1.5408	1.58600103
45	4.0081	4.12568194
60	6.4235	6.6119403
75	8.613	8.86567164
90	10.8184	11.1357694
105	12.6465	13.0174987
120	14.3952	14.8174987
135	15.7928	16.2560988
150	17.3288	17.837159
165	18.615	19.1610911
180	19.7856	20.3660319
195	20.8193	21.4300566
210	21.9038	22.5463716

$$S(\text{kg}_{\text{huile}}/\text{m}^3_{\text{co2}}) = \frac{6.4235}{50 \times 60} \times 691.3 = 1.480$$
Tableau AIII.15. Résultats de manipulation à (P=200 bar ; T=50°C ; m=100g).

temps (min)	m(huiles) cumulées (g)	R (%)
0	0	0
15	0.387	0.39835306
30	1.9747	2.03262995
45	4.748	4.8872877
60	7.2716	7.48492023
75	10.0447	10.3393721
90	12.0564	12.4100875
105	14.0952	14.5086979
120	15.8973	16.3636644
135	17.564	18.0792589
150	19.2323	19.7965003
165	20.7513	21.3600618
180	21.9346	22.5780751
195	23.4991	24.1884714
210	24.6534	25.3766341

$$S(\text{kg}_{\text{huile}}/\text{m}^3_{\text{co2}}) = \frac{7.2716}{50 \times 60} \times 691.3 = 1.676$$

Un échantillon des huiles extraites est montré dans la figure (AIII.1)



Figure AIII.1. Photographie des extraits de graines de sésame obtenus par CO₂ supercritique.

AIII.2. Analyse granulométrique

Les résultats d'analyse granulométrique des graines de sésame utilisées dans les expériences d'extraction sont résumés dans le tableau ci-après, où une distribution de taille en fréquences relatives et cumulées a été établie. Par conséquent des représentations graphiques ont pu être tracées (figure A.III.1 et A.III.2), et le diamètre moyen a été déterminé.

Tableau AIII.16 Distribution de taille granulométrique, de graine de sésame.

d_{tamis} [mm]	d_i [mm]	m_i [g]	Fréquences différentielles [%]	Fréquences cumulées [%]
1.600	>1.6	0.00	0.00	0.00
1.250	1.425	24.80	8.34	8.34
1.000	1.125	50.50	16.99	25.34
0.900	0.950	39.50	13.29	38.63
0.800	0.850	7.90	2.66	41.29
0.710	0.755	26.20	8.82	50.10
0.500	0.605	31.70	10.67	60.77
0.355	0.428	26.60	8.95	69.72
0.315	0.335	37.70	12.69	82.40
0.250	0.283	3.20	1.08	83.48
0.125	0.188	9.70	3.26	86.74
0.063	0.094	36.20	12.18	98.92
fines	<0.063	2.30	0.77	99.70
Masse totale (g)		296.300		

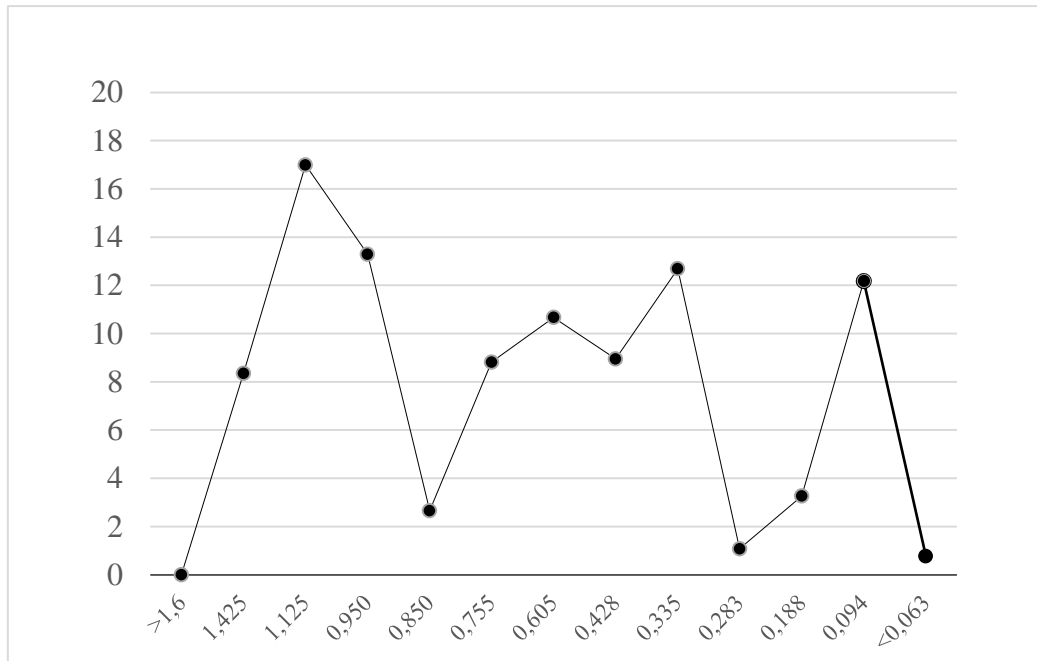


Figure AIII.2. Distribution de taille en fréquences différentielles.

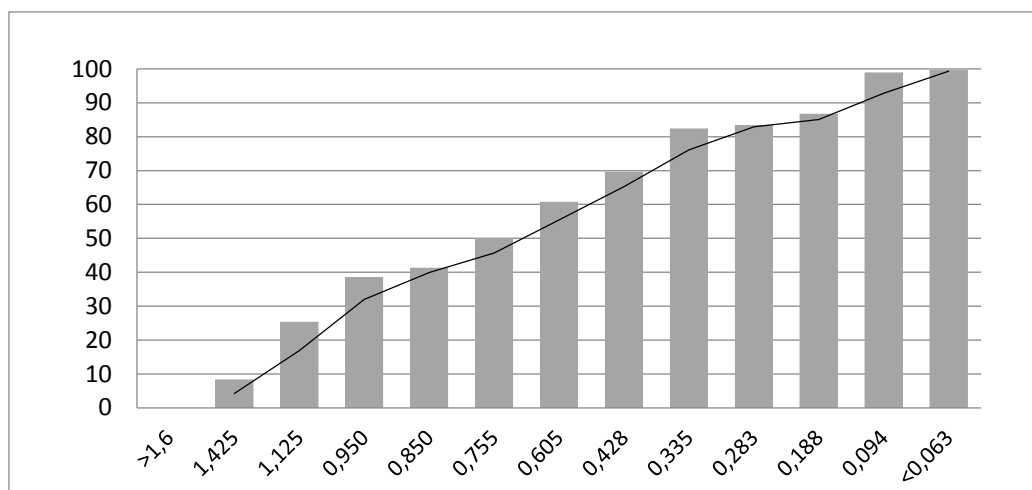


Figure AIII.3. Distribution de taille en fréquences cumulées.

L'étude statistique d'une distribution de taille granulométrique par tamisage, constitue une méthode de traitement des données permettant de définir certaines valeurs représentatives qui peuvent décrire la population des grains constituant un échantillon solide.

Par conséquent, Les valeurs numériques représentatives généralement utilisées pour décrire la granulométrie d'un échantillon solide, ont été déterminées pour décrire la taille de notre échantillon, et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (AIII.15)

Tableau AIII.17. Résultat de l'analyse granulométrique

Diamètre	Valeur (mm)
moyenne (d_{moy})	0.691
médiane (d_{50})	0.755
mode (d_i)	1.125

AIII.3. Calcul des Contributions des effets de facteurs à la variation de la réponse

Les résultats de calcul des contributions des effets de paramètres étudiés à la variation du rendement d'extraction, selon le plan expérimental appliqué, sont résumés dans le tableau (AIII.16)

Tableau AIII.18. Contributions des effets de facteurs à la variation de la réponse.

Terme	Coefficient	Contribution à la variation de la réponse (%)
Pression (P)	11.9539	55.2952714
Température (T)	-4.3307	7.25746512
Masse initiale (m)	-8.3932	27.2598776
Pression × Pression (P×P)	-4.0628	6.38733427
Température × Température (T×T)	0.7211	0.20121472
Masse initiale × Masse initiale (m×m)	1.8744	1.35954413
Pression × Température (P×T)	0.8005	0.2479656
Pression × Masse initiale (P×m)	-1.9911	1.53410435
Température × Masse initiale (T×m)	1.087	0.45722276

A.III.4 Modélisation phénoménologique par SCM*Calcul des masses volumiques des lits de particules (ρ_b)***Tableau AIII.19.** Résultats de mesure de la masse volumique du lit de graines de sésame.

Diamètre de particules	Essai 1	Essai 2	Essai 3	$(\rho_b)_{moy}$
Masse du <i>lit</i> : m (g)	10	15	20	337.74g/l
Volume occupé : v (ml)	30	44	59	
Masse volumique du <i>lit</i> : (ρ_b) (g/l)	333.33	340.91	338.98	

*Calcul de la masse volumique du solide***Tableau AIII.20.** Résultats de mesure de la masse volumique des graines de sésame.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	$(\rho_s)_{moy}$
Masse de noyau : m (g)	1.502	1.942	1.222	1224.07 (g/l)
Volume d'eau initial : V_0 (ml)	10	10	10	
Volume d'eau et Noyau : ($V_{eau} + V_0$) ml	11.3	11.5	11	
Volume occupé par le noyau : V_{vide} (ml)	1.3	1.5	1	
Masse volumique du Noyau : (ρ_s) (g/l)	1155.385	1294.667	1222	

Calcul des déviations relatives absolues moyennes

Le détail de calcul des déviations relatives absolues moyennes, et le résultat de la prédiction du coefficient de diffusion, pour les différentes conditions opératoires adoptées, sont résumés dans le tableau ci-après.

Tableau AIII.21. Résultats de calcul de l'AARD (P= 150bar ;T=40°C ; m=100g)

P= 150bar ;T=40°C ; m=100g			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) (%)	(R _{exp} -R _{cal}) / R _{exp}
0	0	0	0
3.003603	3.643318	0.639715	0.212983
4.296346	4.539975	0.243629	0.056706
5.952753	5.439799	0.512955	0.086171
7.104683	6.340927	0.763757	0.1075
8.071642	7.243978	0.827664	0.10254
9.510345	8.148213	1.362132	0.143226
10.46238	9.053343	1.409035	0.134676
11.80721	9.958936	1.84827	0.156537
12.97612	10.86445	2.111668	0.162735
14.30427	11.7697	2.534571	0.17719
15.24241	12.67423	2.568175	0.168489
			Σ = 1.508754
			AARD = 13.71594 %

Tableau AIII.22. Résultats de calcul de l'AARD (P= 150bar ;T=50°C ; m=50g)

P= 150bar ;T=50°C ; m=50g			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	R _{exp} -R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) / R _{exp}
0	0	0	0
5.268966	5.553445	0.28448	0.053992
7.316521	6.880464	0.436056	0.059599
8.748739	8.18673	0.562009	0.064239
9.87051	9.471688	0.398822	0.040405
10.95708	10.7358	0.221276	0.020195
12.16181	11.97877	0.183045	0.015051
13.34596	13.20091	0.145054	0.010869
14.62316	14.40265	0.220512	0.01508
15.62038	15.5844	0.035984	0.002304
16.54349	16.74674	0.203255	0.012286
17.51745	17.89012	0.372671	0.021274
			Σ = 0.315293
			AARD = 2.86629(%)

Tableau AIII.23. Résultats de calcul de l'AARD (P= 150bar ;T=50°C ; m=150g)

P= 150bar ;T=50°C ; m=150g			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	R _{exp} -R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) / R _{exp}
0	0	0	0
1.614411	1.684077	0.069667	0.043153
2.465946	2.087699	0.378247	0.153388
3.005867	2.492245	0.513622	0.170873
3.634448	2.897129	0.737319	0.20287
4.129628	3.302561	0.827067	0.200276
4.557626	3.708363	0.849262	0.186339
4.903071	4.114425	0.788646	0.160847
5.431875	4.520671	0.911204	0.167751
5.774438	4.926992	0.847446	0.146758
6.254795	5.33326	0.921535	0.147332
6.666529	5.739445	0.927084	0.139066
			Σ = 1.718654
			AARD = 15.62413 (%)

Tableau AIII.24. Résultats de calcul de l'AARD (P= 150bar ;T=60°C ; m=100g)

P= 150bar ;T=60°C ; m=100g			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	R _{exp} -R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) / R _{exp}
0	0	0	0
1.108286	1.196491	0.088205	0.079587
1.499743	1.490116	0.009626	0.006419
1.760062	1.782889	0.022827	0.012969
2.208338	2.074847	0.13349	0.060448
2.45332	2.365827	0.087493	0.035663
2.708904	2.655637	0.053267	0.019664
2.892126	2.944445	0.05232	0.01809
3.159959	3.232142	0.072184	0.022843
3.420072	3.51873	0.098658	0.028847
3.621616	3.804229	0.182613	0.050423
3.867422	4.088618	0.221196	0.057195
			Σ = 0.392147
			AARD = 3.564977(%)

Tableau AIII.25. Résultats de calcul de l'AARD (P= 200bar ;T=40°C ; m=50g)

P= 200bar ;T=40°C ; m=50g			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	R _{exp} -R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) / R _{exp}
0	0	0	0
12.68986	14.53839	1.848531	0.14567
17.72331	17.80767	0.084359	0.00476
21.57694	20.97623	0.60071	0.02784
24.99187	24.07701	0.914855	0.036606
28.41709	27.08921	1.327875	0.046728
30.84508	30.00998	0.835107	0.027074
33.33896	32.83767	0.501292	0.015036
35.56397	35.57595	0.011975	0.000337
37.77931	38.22438	0.445065	0.011781
40.33392	40.7845	0.450582	0.011171
42.36912	43.25944	0.890321	0.021013
			Σ = 0.348017
			AARD = 3.163789(%)

Tableau AIII.26. Résultats de calcul de l'AARD (P= 200bar ;T=40°C ; m=150g)

P= 200bar ;T=40°C ; m=150g			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	R _{exp} -R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) / R _{exp}
0	0	0	0
6.785452	5.75894	1.026512	0.151281
8.725956	7.140093	1.585864	0.181741
10.63716	8.529091	2.108068	0.19818
12.40796	9.923296	2.484664	0.200248
14.09827	11.32261	2.775658	0.196879
15.51662	12.72386	2.792761	0.179985
17.28468	14.12557	3.159114	0.18277
18.33049	15.52556	2.804921	0.153019
19.55389	16.92154	2.632344	0.13462
20.91563	18.31303	2.602594	0.124433
21.45521	19.69808	1.757128	0.081898
			Σ = 1.785053
			AARD = 16.22776(%)

Tableau AIII.27. Résultats de calcul de l'AARD (P= 200bar ;T=50°C ; m=100g)

P= 200bar ;T=50°C ; m=100g			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	R _{exp} -R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) / R _{exp}
0	0	0	0
8.506845	9.826313	1.319468	0.155107
10.8667	12.01709	1.150391	0.105864
13.28893	14.15448	0.865545	0.065133
15.67813	16.22743	0.549307	0.035037
17.94925	18.23716	0.287903	0.01604
19.89295	20.18237	0.289417	0.014549
21.96686	22.06717	0.100317	0.004567
23.85682	23.89322	0.036405	0.001526
25.59907	25.66161	0.062535	0.002443
27.26227	27.3756	0.113324	0.004157
28.70396	29.03872	0.334761	0.011663
			Σ = 0.416083
AARD =3.782575(%)			

Tableau AIII.28. Résultats de calcul de l'AARD (P= 200bar ;T=60°C ; m=50g)

P= 200bar ;T=60°C ; m=50g			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	R _{exp} -R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) / R _{exp}
0	0	0	0
9.206588	10.57493	1.368337	0.148626
12.17355	13.0517	0.878157	0.072137
15.05795	15.44903	0.39108	0.025972
17.56994	17.81039	0.24045	0.013685
20.50664	20.11251	0.394126	0.019219
23.14771	22.3568	0.790908	0.034168
25.59403	24.54498	1.049046	0.040988
27.55347	26.67773	0.875748	0.031784
29.29902	28.75617	0.542854	0.018528
31.02481	30.78175	0.24306	0.007834
32.64642	32.75601	0.109584	0.003357
			Σ = 0.416297
AARD = 3.784521(%)			

Tableau AIII.29. Résultats de calcul de l'AARD (P= 200bar ;T=60°C ; m=150g)

P= 200bar ;T=60°C ; m=150g			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	R _{exp} -R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) / R _{exp}
0	0	0	0
3.710276	3.124306	0.58597	0.157932
5.148327	3.873788	1.274539	0.247564
6.201681	4.627242	1.57444	0.253873
7.362566	5.382465	1.980101	0.268942
8.579653	6.139756	2.439897	0.284382
9.697718	6.898791	2.798928	0.288617
10.7171	7.658944	3.05816	0.285353
11.97694	8.419919	3.557024	0.296989
13.925	9.181302	4.743694	0.34066
15.00552	9.94272	5.062804	0.337396
16.08049	10.70372	5.376769	0.334366
			Σ = 3.096074
			AARD = 28.14613(%)

Tableau AIII.30. Résultats de calcul de l'AARD (P= 250bar ;T=40°C ; m=100g)

P= 250bar ;T=40°C ; m=100g			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	R _{exp} -R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) / R _{exp}
0	0	0	0
14.1157	14.17597	0.06027	0.00427
18.10077	17.29567	0.805105	0.044479
21.65476	20.33743	1.317336	0.060834
24.79352	23.27813	1.515385	0.06112
27.6387	26.10647	1.532237	0.055438
29.88811	28.83237	1.055742	0.035323
32.23212	31.45744	0.774675	0.024034
34.17293	33.98414	0.188785	0.005524
35.8316	36.41707	0.585471	0.01634
37.46042	38.76169	1.301269	0.034737
38.93299	41.02329	2.090295	0.05369
			Σ = 0.395789
			AARD = 3.598079(%)

Tableau AIII.31. Résultats de calcul de l'AARD (P= 250bar ; T=50°C ; m=50g)

250bar ; T=50°C ; m=50g			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	R _{exp} -R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) / R _{exp}
0	0	0	0
16.6104	16.97159	0.361198	0.021745
21.31611	20.74827	0.567841	0.026639
25.35996	24.35738	1.002581	0.039534
28.9859	27.80748	1.178416	0.040655
32.01318	31.10345	0.909722	0.028417
34.98302	34.25479	0.728228	0.020817
37.31837	37.27363	0.044747	0.001199
39.39804	40.16246	0.764419	0.019402
40.92496	42.93192	2.006954	0.04904
42.61472	45.58895	2.974229	0.069793
44.02347	48.14008	4.116606	0.093509
			Σ =0.410751
			AARD = 3.734101(%)

De=1.7×10⁻¹⁰ (m²/s)**Tableau AIII.32.** Résultats de calcul de l'AARD (P= 250bar ; T=50°C ; m=150g)

P= 250bar ; T=50°C ; m=150g			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	R _{exp} -R _{cal} (%)	(R _{exp} -R _{cal}) / R _{exp}
0	0	0	0
8.02539	6.651961	1.373429	0.171136
10.52304	8.257842	2.265198	0.215261
12.87027	9.900219	2.97005	0.230768
15.13762	11.56236	3.575266	0.236184
16.93553	13.23738	3.698149	0.218366
18.6679	14.92827	3.739628	0.200324
20.23881	16.62845	3.610354	0.178388
21.6525	18.3353	3.317192	0.153201
23.24804	20.04483	3.203209	0.137784
24.23524	21.75309	2.482143	0.102419
25.2083	23.45922	1.749086	0.069385
			Σ =1.913216
			AARD = 17.39287(%)

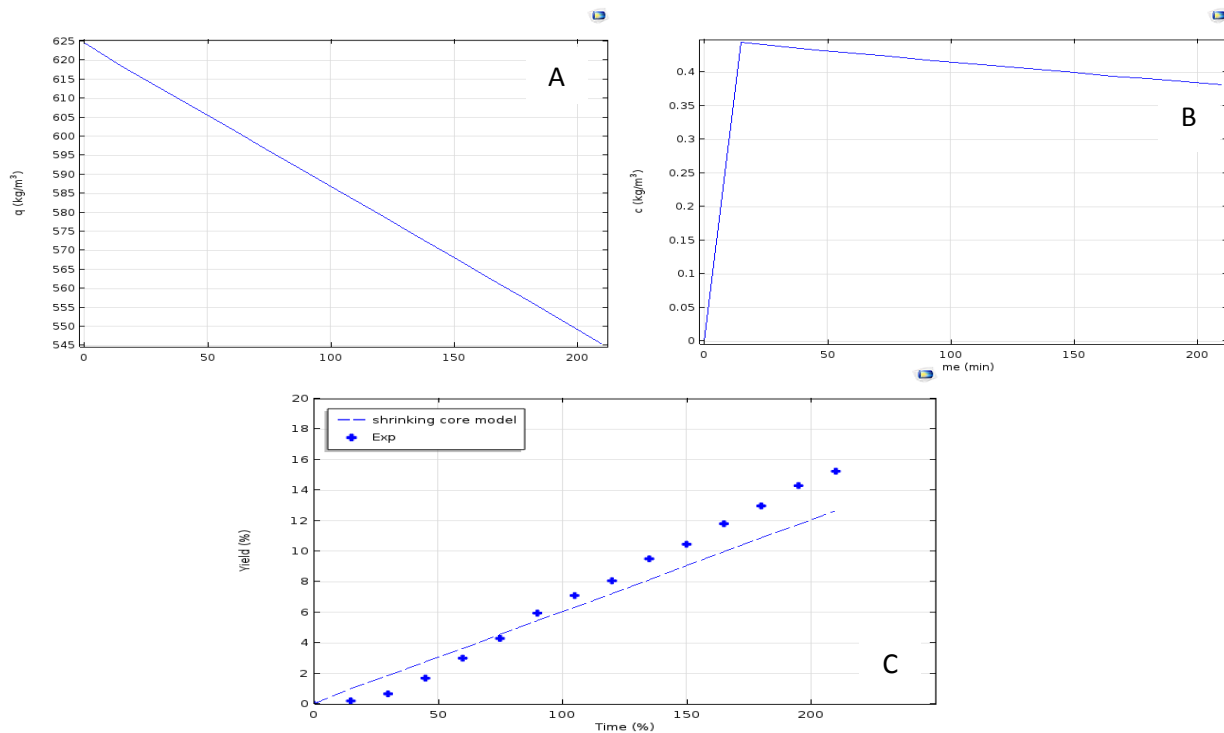
De=0.9×10⁻¹⁰ (m²/s)

Tableau AIII.33. Résultats de calcul de l'AARD (P= 250bar ; T=60°C ; m=100g)

250bar ; T=60°C ; m=100g			
R _{exp} (%)	R _{cal} (%)	R _{exp} - R _{cal} (%)	(R _{exp} - R _{cal}) / R _{exp}
0	0	0	0
11.50911	11.31543	0.193681	0.016828
14.03603	13.83905	0.19698	0.014034
16.79763	16.31521	0.482425	0.02872
19.43109	18.71905	0.712036	0.036644
21.84858	21.04423	0.804359	0.036815
23.84117	23.29682	0.544352	0.022832
25.35749	25.4783	0.120815	0.004764
26.86444	27.5899	0.725462	0.027005
28.31477	29.6342	1.319429	0.046599
29.59732	31.61403	2.016709	0.068138
30.75986	33.53337	2.773516	0.090167
			Σ =0.392547
			AARD = 3.568605(%)

Représentations graphiques issues du modèle SCM

Les différentes représentations graphiques de la cinétique d'extraction et des profils de concentration de l'huile dans la phase solide et fluide, pour les différentes conditions opératoires sont montrées dans les figures suivantes.

**Figure AIII.4.** Résultats de modélisation de l'extraction à P= 150 bar, T= 40°C et m_i= 100g.

(A): Profil de concentration de l'huile de sésame dans la phase solide ; (B) : Profil de concentration de l'huile de sésame dans la phase fluide ; (C) : Cinétique d'extraction.

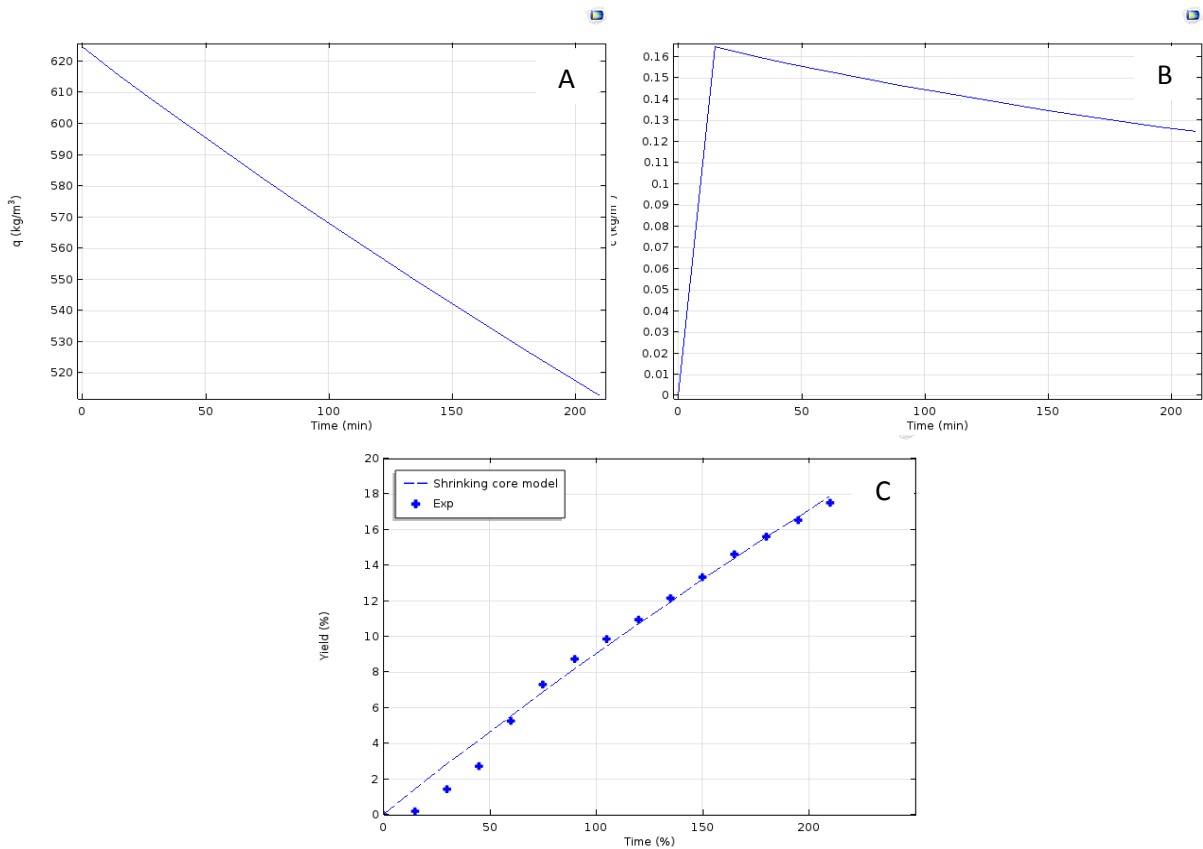


Figure AIII.5. Résultats de modélisation de l'extraction à $P=150$ bar, $T=50^\circ\text{C}$ et $m_i=50\text{g}$

(A): Profil de concentration de l'huile de sésame dans la phase solide ; (B) : Profil de concentration de l'huile de sésame dans la phase fluide ; (C) : Cinétique d'extraction.

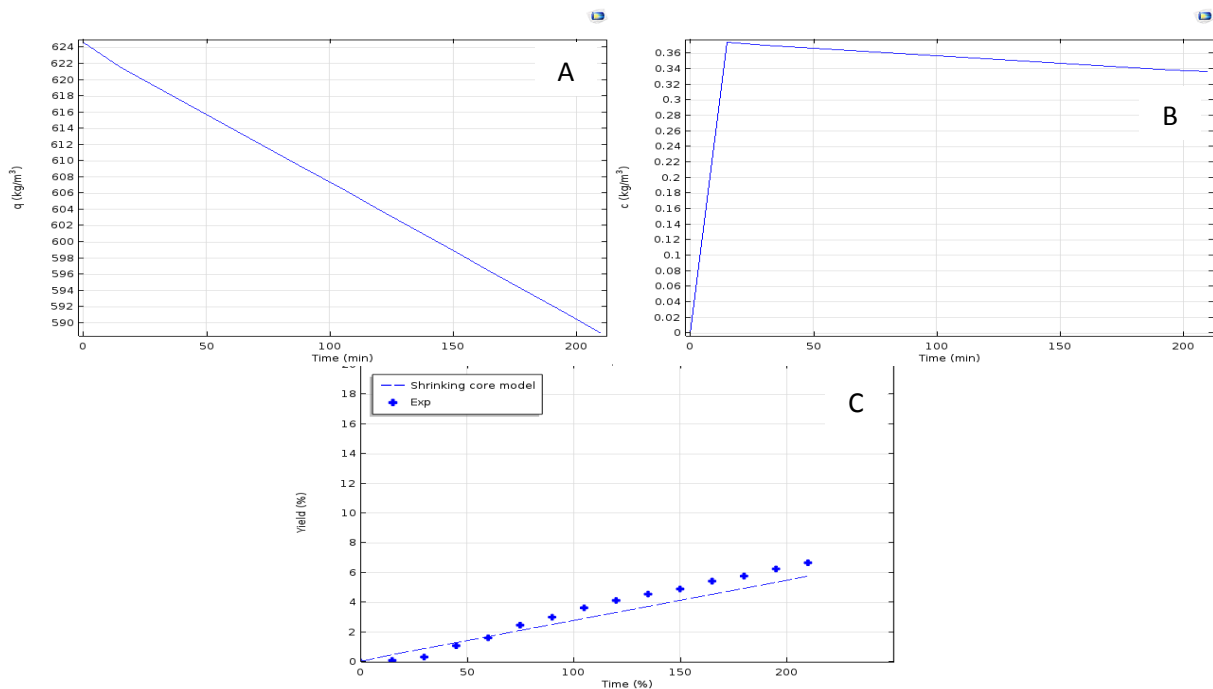


Figure AIII.6. Résultats de modélisation de l'extraction à : $P=150$ bar, $T=50^\circ\text{C}$ et $m_i=150\text{g}$

(A): Profil de concentration de l'huile de sésame dans la phase solide ; (B) : Profil de concentration de l'huile de sésame dans la phase fluide ; (C) : Cinétique d'extraction.

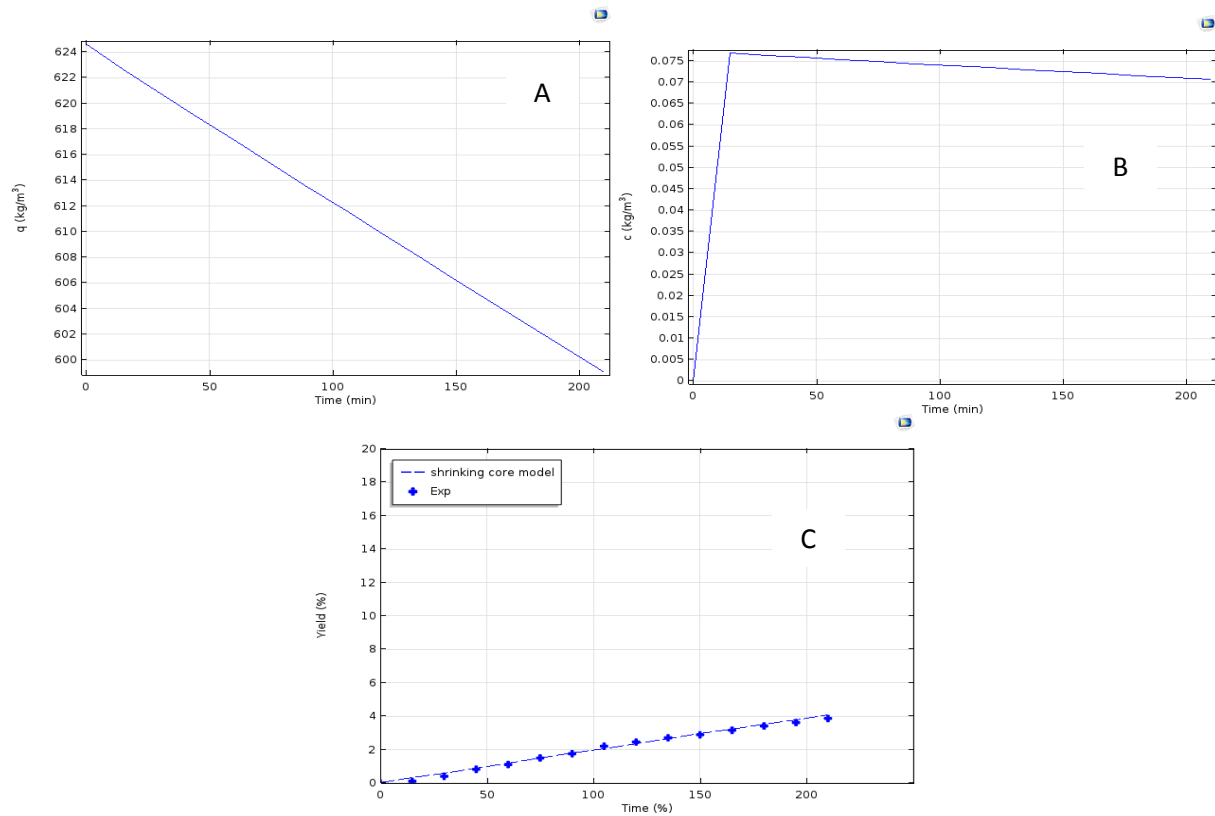


Figure AIII.7. Résultats de modélisation de l'extraction à : $P= 150$ bar, $T= 60^{\circ}\text{C}$ et $m_i= 100\text{g}$

(A): Variation de la concentration de l'huile de sésame dans la phase solide; (B) : Variation de la concentration de l'huile de sésame dans la phase fluide ; (C) : Variation du rendement

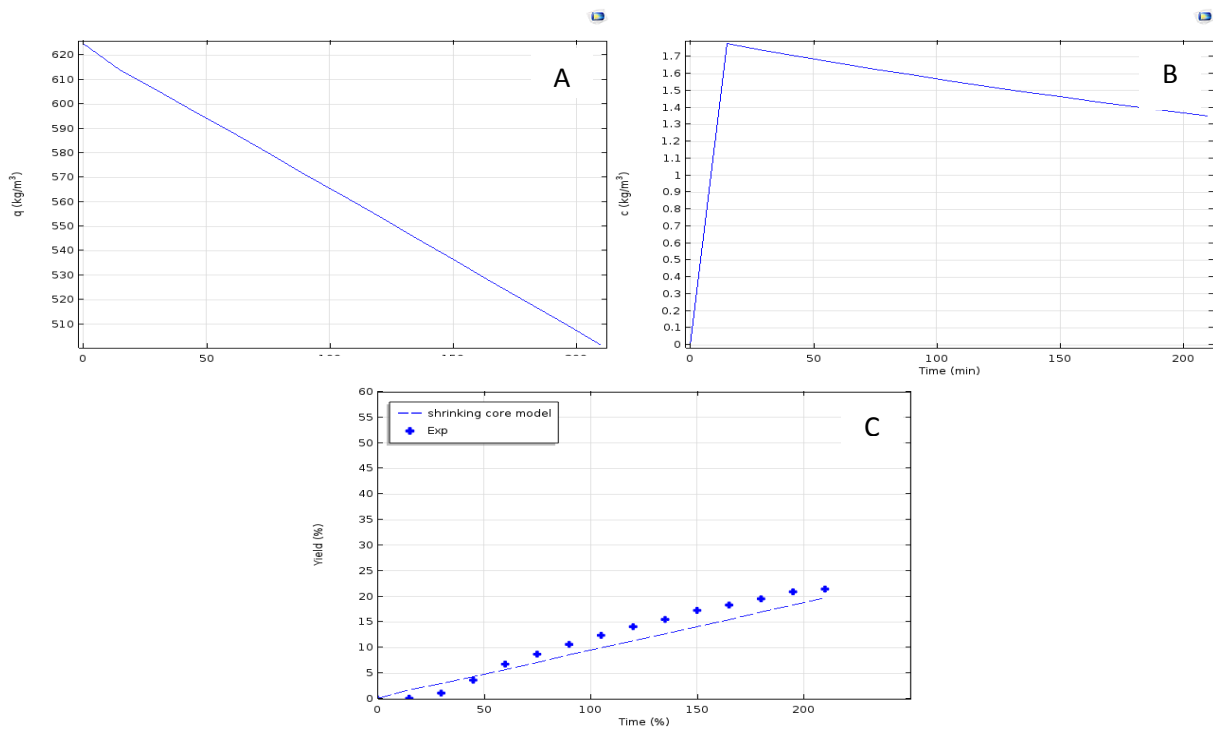


Figure AIII.8. Résultats de modélisation de l'extraction à : $P= 200$ bar, $T= 40^{\circ}\text{C}$ et $m_i= 150\text{g}$

(A): Variation de la concentration de l'huile de sésame dans la phase solide; (B) : Variation de la concentration de l'huile de sésame dans la phase fluide ; (C) : Variation du rendement

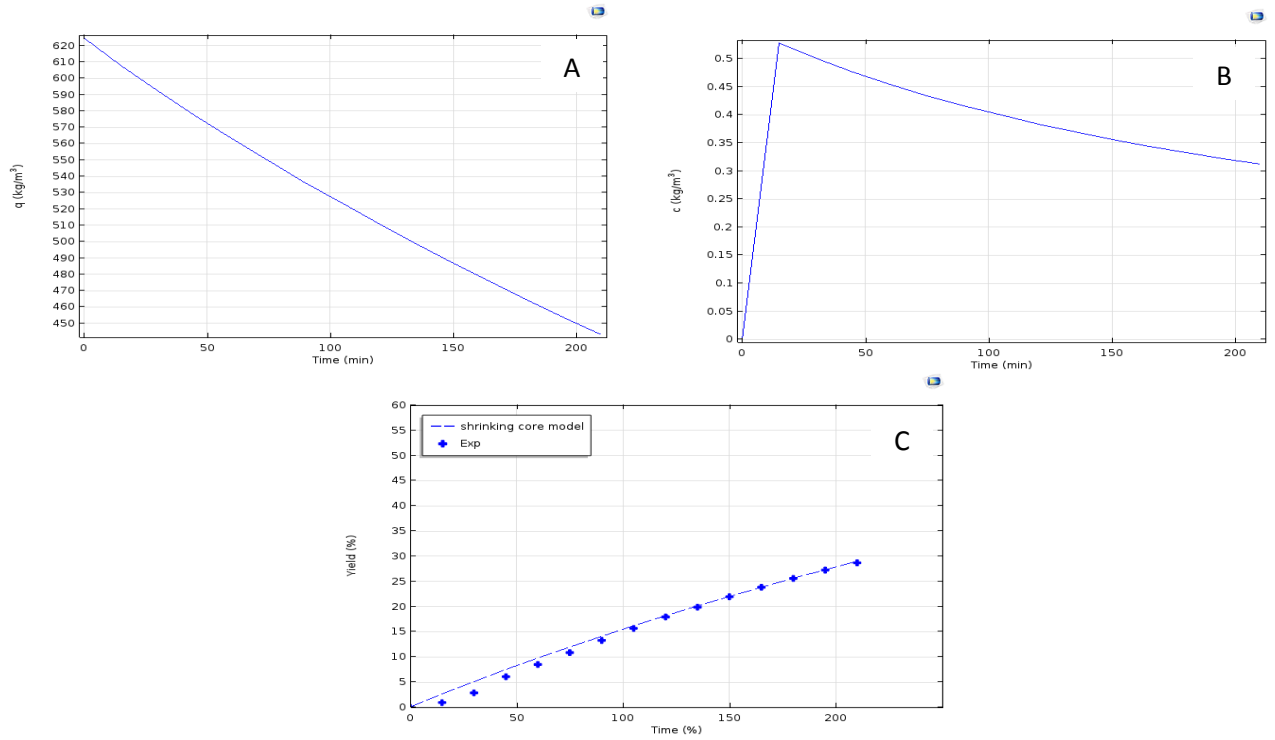


Figure AIII.9. Résultats de modélisation de l'extraction à : $P= 200$ bar, $T= 50^{\circ}\text{C}$ et $m_i= 100\text{g}$

(A): Variation de la concentration de l'huile de sésame dans la phase solide; (B) : Variation de la concentration de l'huile de sésame dans la phase fluide ; (C) : Variation du rendement

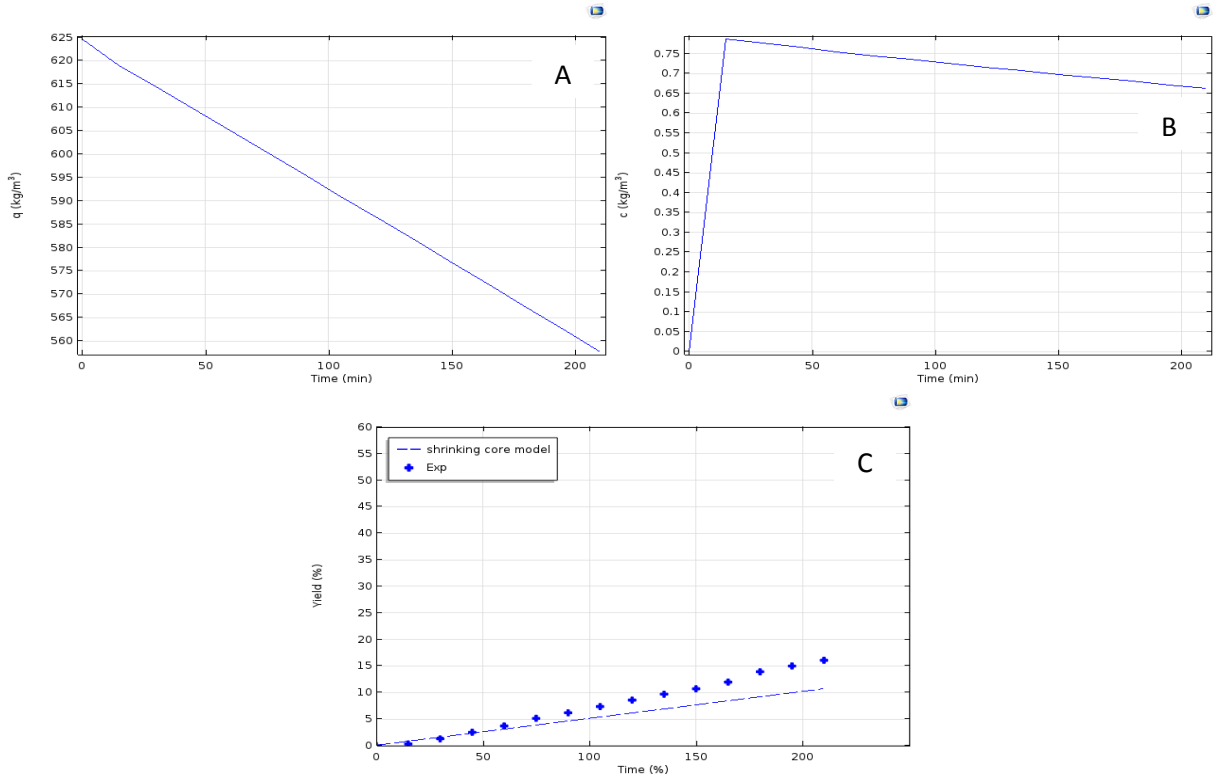


Figure AIII.10. Résultats de modélisation de l'extraction à : $P= 200$ bar, $T= 60^{\circ}\text{C}$ et $m_i= 150\text{g}$

(A): Variation de la concentration de l'huile de sésame dans la phase solide ; (B) : Variation de la concentration de l'huile de sésame dans la phase fluide ; (C) : Variation du

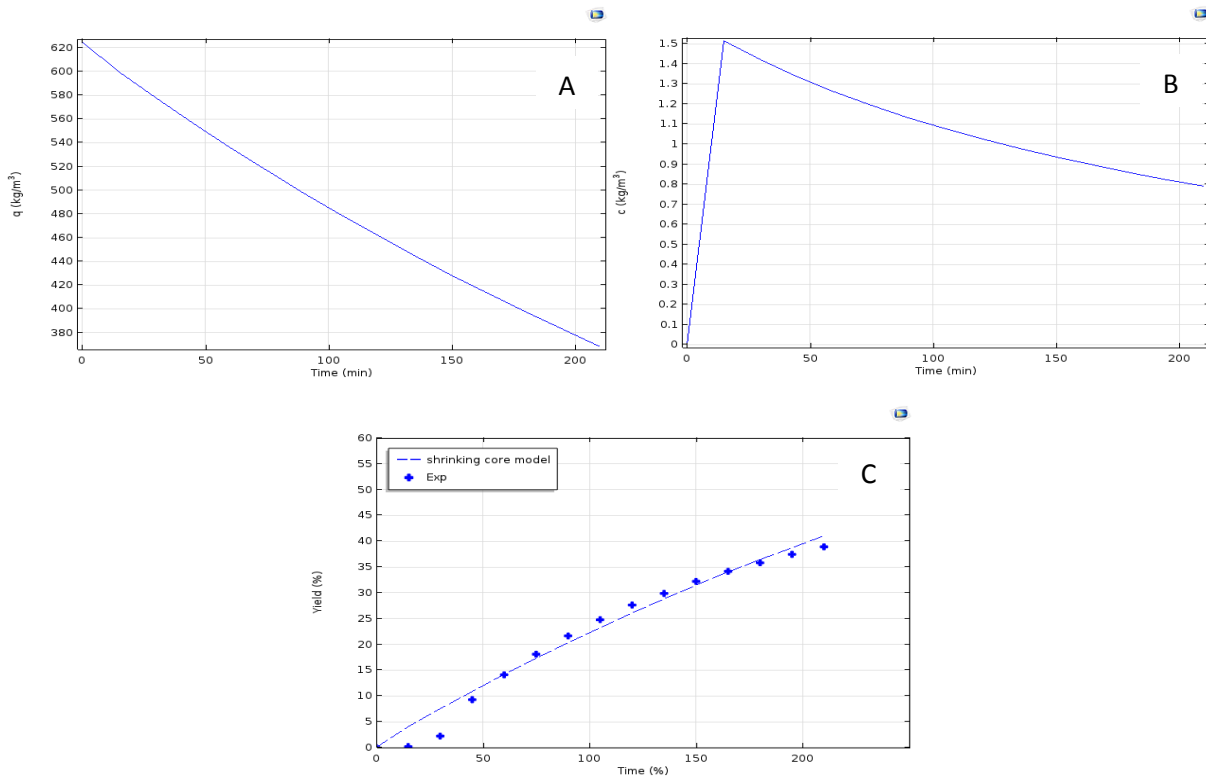


Figure AIII.11. Résultats de modélisation de l'extraction à : $P=250$ bar, $T=40^{\circ}\text{C}$ et $m_i=100\text{g}$

(A) : Variation de la concentration de l'huile de sésame dans la phase solide ; (B) : Variation de la concentration de l'huile de sésame dans la phase fluide ; (C) : Variation du rendement

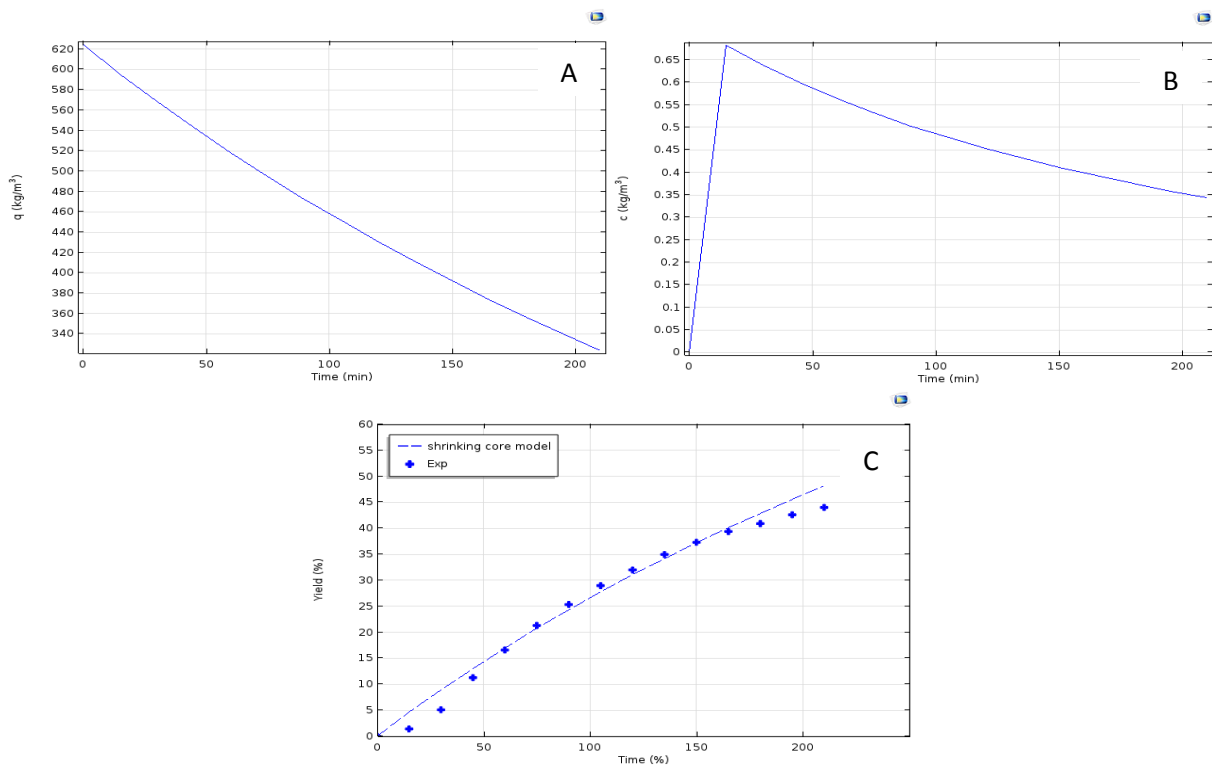


Figure AIII.12. Résultats de modélisation de l'extraction à : $P=250$ bar, $T=50^{\circ}\text{C}$ et $m_i=50\text{g}$

(A): Variation de la concentration de l'huile de sésame dans la phase solide ; (B) : Variation de la concentration de l'huile de sésame dans la phase fluide ; (C) : Variation du rendement

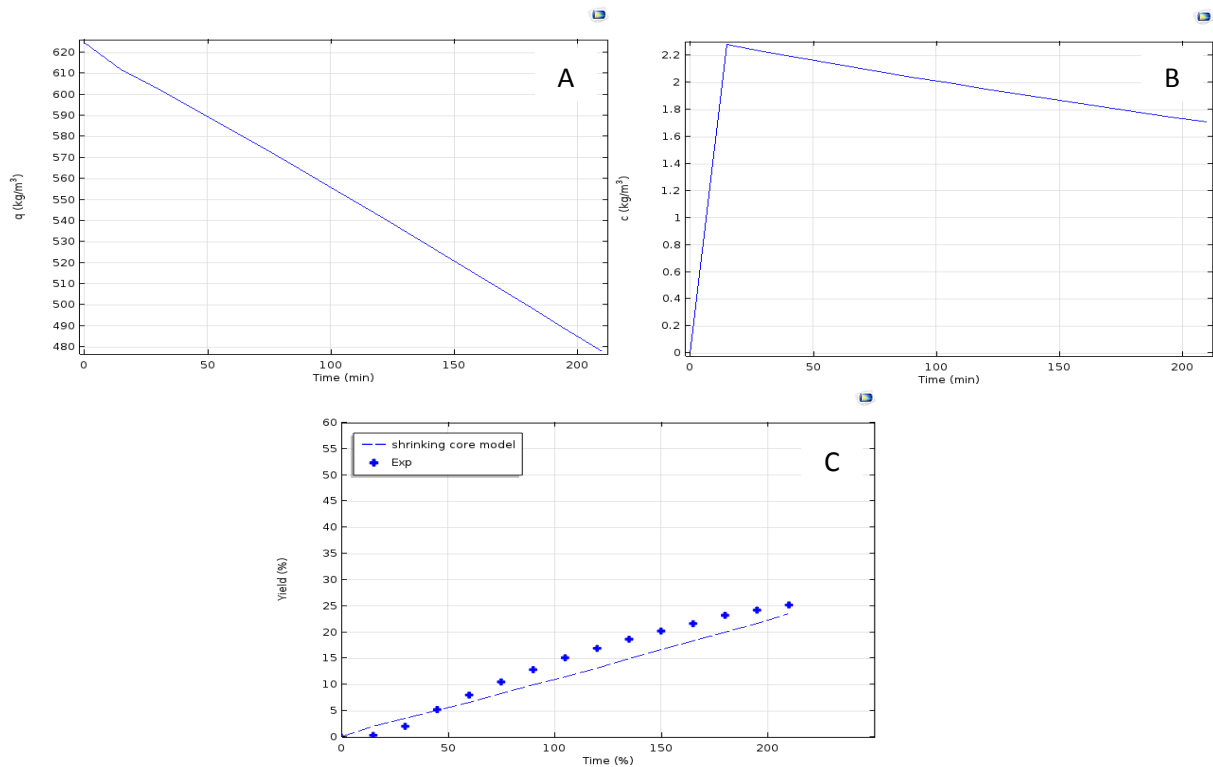


Figure AIII.13. Résultats de modélisation de l'extraction à : $P=250$ bar, $T=50^\circ\text{C}$ et $m_i=150\text{g}$

(A): Variation de la concentration de l'huile de sésame dans la phase solide ; (B) : Variation de la concentration de l'huile de sésame dans la phase fluide ; (C) : Variation du rendement

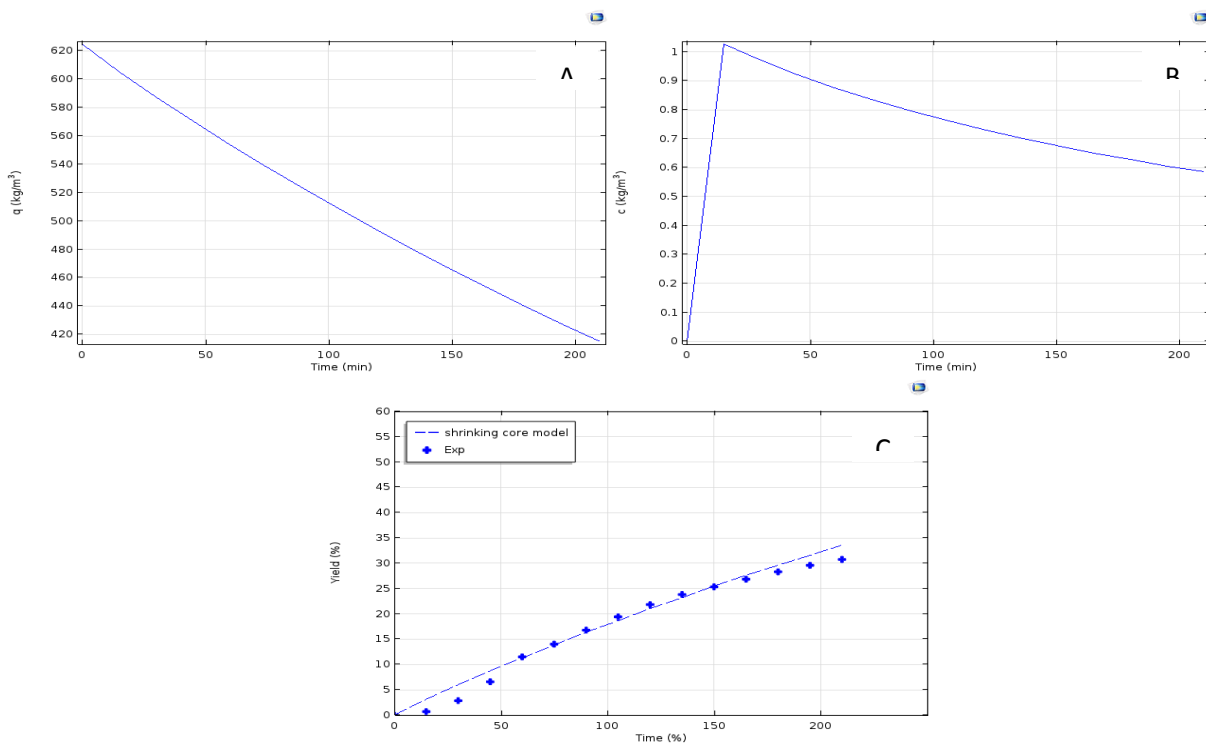


Figure AIII.14. Résultats de modélisation de l'extraction à : $P=250$ bar, $T=60^\circ\text{C}$ et $m_i=100\text{g}$

(A): Variation de la concentration de l'huile de sésame dans la phase solide ; (B) : Variation de la concentration de l'huile de sésame dans la phase fluide ; (C) : Variation du rendement

TRAVAUX REALISES

PENDANT LA THESE

ORIGINAL ARTICLE

Experimental study and optimization of the extraction of Algerian date stones oil (*Phoenix dactylifera* L.) using supercritical carbon dioxide

Mehdi Louaer¹ | Ahmed Zermane^{1,2} | Ouassila Larkeche¹ | Abdeslam-Hassen Meniai¹ 

¹Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement, Université Constantine 3, Ali Mendjeli, Algeria

²Department of Industrial Chemistry, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algeria

Correspondence

Abdeslam-Hassen Meniai, Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement, Université Constantine 3, Ali Mendjeli, Algeria.
Email: meniai@yahoo.fr

Abstract

An experimental extraction of Algerian date stones oil was carried out using supercritical carbon dioxide. Response surface methodology was used to investigate the effect of pressure (150–250 bar), temperature (313–333 K) and particles diameter (0.3–0.9 mm) on the extraction yield. The comparison of the predicted results with the experimental values confirmed the reliability of this technique. The optimum yield value was determined around 14.26% and was obtained at a pressure of 250 bar, a temperature of 333 K and particles diameter of 0.3 mm. The conventional solvent extraction using Soxhlet apparatus shows that the oil content of the date stones sample was about 16.22%. The fatty acids composition was determined using GC-FID analysis, showing that the oleic acid was the major compound present in this oil.

Practical applications

Locally date stones are an abundant waste product of date processing industries which are rich in many valuable substances such as carbohydrates, oil, dietary fibers, vitamins, proteins, bioactive polyphenols and natural antioxidants, making them an attractive source for the extraction of bioactive compounds because of their low cost and high nutrient content. They can be used in many applications like the production of caffeine-free coffee, food products formulation, cosmetics, and functional and medicinal supplements. They are a by-product that can be easily collected and recycled in an economic and sustainable way. Also date stones oil is a great source of saturated, monounsaturated and polyunsaturated fatty acid acids which have several good human health benefits. The use of supercritical carbon dioxide extraction of date stones oil can be regarded as a great opportunity to develop the production of high quality date stones oil and exploit all the mentioned important properties.

1 | INTRODUCTION

The date is a widely cultivated and consumed fruit in many African countries like Algeria. This has encouraged the development of a great number of date's transformation industries which inevitably generate huge quantities of date stones which can be easily collected. In turn this has motivated many research works based on the study of the recycling of this solid material in an economical and sustainable way. One can cite the work reported by (Habib, Kamal, Ibrahim, & Al Dhaheri, 2013) where date stones have been used in the production of caffeine-free coffee and animals feeding. In the literature, it is reported that date stones contain

fats, carbohydrates, dietary fibers, vitamins, and proteins (Akasha, Campbell, Lonchamp, & Euston, 2016; Al-farsi & Lee, 2008), making them an attractive source for the extraction of bioactive compounds because of their low cost and high nutrient content. Also date stones oil is a great source of saturated, monounsaturated, and polyunsaturated fatty acid acids with about 44, 41, and 14%, respectively (Habib et al., 2013). For instance oleic acid which is currently the major constituent found in date stones oil obtained from several date varieties (40–50% of total fatty acids) (Besbes et al., 2005), is a monounsaturated fatty acid with good human health benefits (Gilmore et al., 2011). Date stones oil were recently used for biodiesel synthesis. This product is one of the

renewable and clean burning fuels which can be used in diesel engines. It was usually generated from food-grade vegetable oils using transesterification process. However, this route was not economically acceptable since vegetable oils are more expensive than diesel fuels (Azeem et al., 2016). Therefore, this limitation has encouraged the use of date stones which constitute a cheap feedstock for biodiesel production (Amani, Davoudi, Tahvildari, Nabavi, & Davoudi, 2013; Fadhil, Alhayali, & Saeed, 2017).

The use of organic solvents for the treatment of vegetable matter is subject to increasing restrictions, aimed at ensuring a high level of protection of human health and the environment (de Melo, Silvestre, & Silva, 2014), therefore it is necessary and urgent to propose alternatives to organic solvents traditionally used in extraction and purification of bioactive compounds (Lang & Wai, 2001).

Consequently supercritical fluid extraction (SFE), and more particularly supercritical carbon dioxide extraction, has been introduced as an alternative to organic solvent extraction processes (King, 2014). It showed many advantages over the conventional extraction by solvent particularly in very sensitive fields like the food, the pharmaceutical, and the cosmetic industries. It has also the chance to use supercritical CO₂ which has been classified as a GRAS (Generally Recognized as Safe) solvent (Lang & Wai, 2001) with many important properties like being inert, not expensive, abundant in nature, nonflammable, non explosive, not dangerous, very suitable for thermolabile compounds, easily separated at low pressure.

The performance of any supercritical fluid extraction process depends upon the operating conditions. The response surface methodology (RSM) is a technique used in the empirical study of relationships between one or more responses and a group of variables (factors) (Myers, Montgomery, & Anderson-Cook, 2016). RSM was applied to supercritical fluid extraction especially to identify the most significant factors affecting the extraction yield, in which several parameters such as pressure, temperature, flow rate, and particles diameter may affect the extraction performances (Ayas & Yilmaz, 2014; Jia, Li, & Xiao, 2009; Martin, Gonzalez-Coloma, Diaz, Mainar, & Urieta, 2011).

Sodeifian, Ghorbandoost, Sajadian, and Saadati Ardestani (2016) studied the extraction of oil from *Pistacia khinjuk* (*P. khinjuk*) stocks fruit where RSM was used to optimize the process and evaluate the effect of different operating parameters including pressure (120–240 bar), temperature (308–328 K), flow rate (2–6 g/min), and extraction time (0–300 min) on the total oil yield and showed that the maximum oil yield was found to be 78.10 wt% under optimal conditions. Chemical composition of the extracts was identified by gas chromatography spectrum (GC) analysis showed that the amount of unsaturated fatty acids (UFA) consisting of palmitoleic (C16:1), oleic (C18:1), linoleic (C18:2), and linolenic acids (C18:3), identified in all samples, was more than that of saturated ones (SFA) including palmitic (C16:0) and stearic acids (C18:0).

Sodeifian, Sajadian, and Honarvar (2018) applied central composite design to study the effect of pressure, temperature, particles size, and extraction time on the extraction yield of oil obtained from *Dracocephalum kotschy* Boiss seeds using supercritical carbon dioxide. The article showed that the maximum extraction yield predicted from response surface method was 71.53% under the process conditions with pressure of 220 bar, temperature of 308 K, and particle diameter

of 0.61 mm and extraction time of 130 min. The analyses of the extracted oil displayed that the most abundant constituent was linolenic acid accounting for about 58.5%.

Previous studies on the date stones oil focused on the quality and some characteristics of the extracts obtained by organic solvents. To the best of our knowledge, no publications are available in the literature that discuss the issue of the optimization of SFE of date stones oil and deliberate the composition of this oil obtained by supercritical CO₂.

In the present article, the possibility of optimizing the SFE of Algerian date stones oil using RSM was explored. The effects of pressure, temperature and particles diameter on the extraction yield were examined and the fatty acids profile at different operating conditions was determined. For this purpose, Box–Bhenken experimental design was used to study the significance of the different factors on the SFE extraction yield and the fatty acids analysis was performed by means of GC-FID.

2 | MATERIALS AND METHODS

2.1 | Sample preparation

The date stones used in this study were from “Ghars” which is an Algerian local variety, obtained from palms of Biskra, a region in the south east of Algeria. The stones were first cleaned and ground and the obtained charge was sieved. Fractions of particles with mean average diameters of 0.3 mm, 0.6 mm, and 0.9 mm were considered. The used carbon dioxide for oil extraction was of 99.5% purity and was supplied by SIDAL SPA Air liquid, Algiers, Algeria. The stones water content was 10% and was obtained by drying in vacuum oven at 378 K for 24 hr.

2.2 | Supercritical fluid extraction

Date stones samples of 50 g in mass were used for the supercritical carbon dioxide extraction which was carried out in a dynamic pilot-plant (Separex 4343, type SF2) purchased from Separex (Champigneulle, France) and shown in Figure 1. It mainly consists of: high pressure pump; extraction vessel; pressure regulation system; and two separator vessels in series. The dynamic extraction time was 210 min and the carbon dioxide flowrate was maintained at 50 g/min.

The oil recovery yield percentage was calculated using the following equation:

$$\text{Yield (\%)} = \frac{W_e}{W_s} \times 100 \quad (1)$$

with W_e and W_s the weights of the extracted oil and of the initial dry date stones sample before extraction, respectively, expressed in grams.

2.3 | Soxhlet extraction

Conventional solid–liquid extraction was performed using Soxhlet extractor. Grounded date stones powder (0.3 mm) was placed into a cellulose thimble then placed inside the Soxhlet apparatus and extracted with n-hexane for 6 hr. The temperature of the extraction was about 70°C with solvent to seed ratio of 4:1. After extraction, the oil was

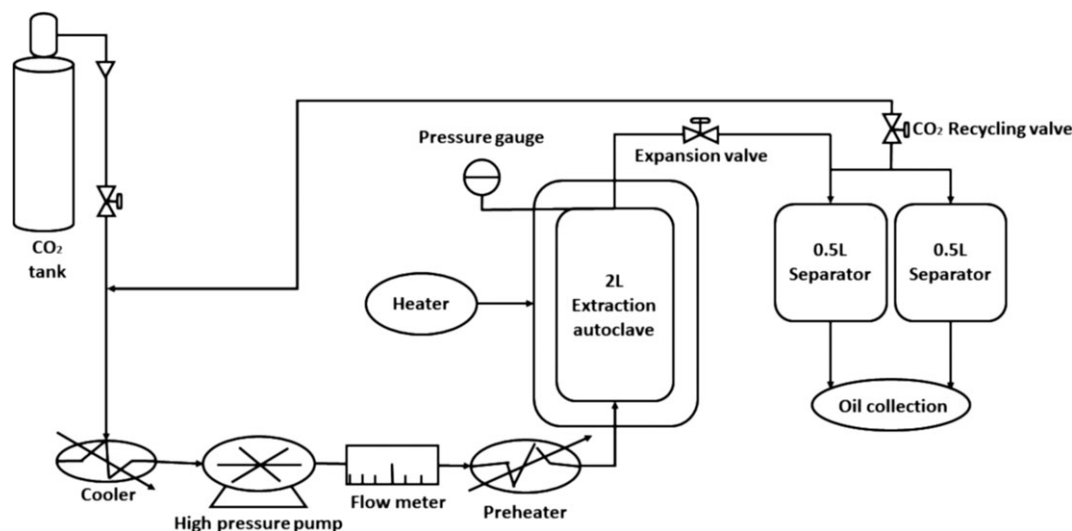


FIGURE 1 The supercritical carbon dioxide extraction pilot

recovered using a rotary vacuum evaporator (SCI LOGEX RE 100-PRO) and then the weight of the extract was measured. The yield of oil extracted was about 16.22%. This yield was found to be comparable to that reported by (Jamil et al., 2016).

2.4 | Fatty acids analyses

Fatty acids analyses in date stones oil was performed in a GC-3800 chromatograph (VARIAN) equipped with a split/splitless injector and FID detector using a capillary column (0.25 mm internal diameter \times 50 m, film thickness 0.25 μ m). The initial temperature of the column was maintained constant at 485 K for 40 min and then programmed to 523 K at a rate of 288 K/min. The temperature was maintained at 523 K for 10.68 min, helium was used as the carrier gas with a flow rate of 1.2 mL/min and the analyses were performed with injector and detector temperature of 523 K and 1 μ L injection split with split 1:100.

However, the analysis of fatty acids content needs their conversion into their fatty acids methyl esters. For this reason and before performing the analyses runs by GC; 100 μ L of oil-TBME (tert butyl methyl ether) sample oil was added to 50 μ L of methanol-TMSH (trimethyl sulphonium hydroxide) solution, and after agitation, 1 μ L of the solution was injected into the chromatography column (Chemie & Oldenburg, 1983).

2.5 | Experimental design

The RSM was therefore used to determine the conditions for the optimal extraction yield of date stones oil by supercritical CO₂. This was performed by means of the Minitab-16 software and the effects of three independent parameters: pressure, temperature, and particles diameter on the extraction yield of date stones oil were investigated adopting three-level Box-Bhenken design with three factors as shown in Table 1. Based on $N = 2k \times (1 - k) + C_0$, where k is factors number and C_0 is central point numbers (Sharif et al., 2014), 15 experiments were required (see Table 2).

Experimental data were fitted using the following full quadratic polynomial:

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_{12} + a_{13}x_{13} + a_{23}x_{23} + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 \quad (2)$$

Where Y is the estimated yield, pressure (x_1), temperature (x_2), particle's diameter (x_3) are the independent parameters, a_0 is constant, a_1 , a_2 , and a_3 are the linear coefficients, a_{12} , a_{13} , and a_{23} are the interaction coefficients, a_{11} , a_{22} , and a_{33} are the quadratic coefficients.

This second-degree polynomial model was used to obtain the three-dimensional response surfaces and the two dimensional contour plots, still by means of Minitab-16 software.

In order to measure the goodness fit of the model, the analysis of variance (ANOVA) was used and led to the usual parameters such as the coefficient of determination (R^2), the lack of fit and the Fisher test value (F -value). Statistically the significance of the obtained regressed model equation and its variables was conditioned by a probability level value $p \leq 5\%$.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 | Model fitting and statistical analysis

As mentioned above, RSM using Box-Bhenken design was used for optimizing the effect of pressure, temperature, and particles diameter on extraction yield. Table 2 shows the values of the experimental yields and standard deviations under different extraction conditions.

TABLE 1 Independent variables and levels used in SFE experimental process

Coded levels		-1	0	1
Actual levels	P (bar)	150	200	250
	T ($^{\circ}$ C)	40	50	60
	d_p (mm)	0.3	0.6	0.9

Note. SFE, supercritical fluid extraction.

TABLE 2 Extraction operating conditions and yield results

Runs	Pressure (bar)	Temperature (K)	Particles diameter (mm)	Yield (%)
1	150	313	0.6	8.20 ± 0.061
2	250	313	0.6	8.93 ± 0.082
3	150	333	0.6	7.39 ± 0.311
4	250	333	0.6	10.73 ± 0.205
5	150	323	0.3	10.70 ± 0.019
6	250	323	0.3	13.64 ± 0.3233
7	150	323	0.9	6.58 ± 0.231
8	250	323	0.9	5.03 ± 0.720
9	200	313	0.3	12.42 ± 0.138
10	200	333	0.3	12.51 ± 0.023
11	200	313	0.9	5.41 ± 0.137
12	200	333	0.9	7.63 ± 0.235
13	200	323	0.6	8.58 ± 0.138
14	200	323	0.6	8.25 ± 0.167
15	200	323	0.6	8.45 ± 0.02

The analysis of variance (ANOVA) for the full quadratic model is shown in Table 3.

In data analysis, any p (value) of less than 0.05 indicates that the model term is significant (Sodeifian, Sajadian, & Ardestani, 2016). So, for this study, and as indicated in Table 3 p (values) show that four terms in the full quadratic model are significant: pressure, particles diameter, and interaction of pressure with temperature and particles diameter. Quadratic coefficients values with p -value more than 0.05 are insignificant. The variance analyses show that the coefficient of determination R^2 was 98.63%, the adjusted coefficient of determination R^2 (adj) was 96.17% but the R^2 (prd) was 78.98%, and therefore the full quadratic model is not suitable for data predictions.

By DOE command in Minitab-16, it was possible to perform a model reduction to increase the prediction accuracy. The statistical

significance of a term is one of the criteria for model reduction. The elimination of terms that are strongly not significant increases the accuracy of model predictions (Rakshit, Saha, & Sarkar, 2015).

First, a significance level of 0.05 was chosen. Then a test of deleting insignificant terms each time was manually applied to find a model with as many statistically significant terms as possible with good data predictions.

In this study, the best final model was obtained by eliminating the quadratic effect of the pressure which is strongly insignificant (p (value) = 0.824). R^2 (pred) was increased from 78.98 to 85.99%, which means that the precision of predictions from the model was improved.

The reduced empirical equation relating the extraction yield to the independents parameters becomes:

$$\begin{aligned} \text{Yield (\%)} = & 8.390 + 0.682 P_{\text{CO}_2} + 0.413 T_{\text{CO}_2} - 3.078 d_p + 0.452 T_{\text{CO}_2} \\ & * T_{\text{CO}_2} + 0.624 d_p * d_p + 0.654 P_{\text{CO}_2} * T_{\text{CO}_2} - 1.121 P_{\text{CO}_2} * d_p \\ & + 0.534 T_{\text{CO}_2} * d_p \end{aligned}$$

Where d_p is the particles diameter, T_{CO_2} and P_{CO_2} are the supercritical carbon dioxide temperature and pressure, respectively, expressed in coded units.

The reduced model was verified ($p > 0.05$ for the lack-of-fit and $p < 0.001$ for the regression model of total yield of oil extraction) via the analysis of variance (ANOVA) and shown in Table 4. The calculated coefficient of determination (R^2) and adjusted coefficient of determination (R^2 [adj]) were 98.63 and 96.17%, respectively. These values indicate that the model adequately represented the experimental data.

Using the reduced model, six terms were significant among which four with positive effects: pressure ($p = 0.000$), temperature ($p = 0.044$), quadratic effect of particles diameter ($p = 0.04$), and interaction of pressure with temperature ($p = 0.03$), while particles diameter ($p = 0.000$) and interaction of pressure with particles diameter ($p = 0.003$) have negative effects on the extraction yield.

TABLE 3 Results of analysis of variance (ANOVA) for full quadratic model

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F (value)	p (value)
Regression	9	90.860	90.860	10.095	40.08	0.000
Linear	3	80.905	80.905	26.968	107.07	0.000
P_{CO_2}	1	3.722	3.722	3.722	14.78	0.012
T_{CO_2}	1	1.366	1.366	1.366	5.42	0.067
d_p	1	75.817	75.817	75.817	301.02	0.000
Square	3	2.078	2.078	0.692	2.75	0.152
$P_{\text{CO}_2} \times P_{\text{CO}_2}$	1	0.070	0.014	0.0140	0.05	0.824
$T_{\text{CO}_2} \times T_{\text{CO}_2}$	1	0.592	0.738	0.738	2.93	0.148
$d_p \times d_p$	1	1.415	1.415	1.415	5.62	0.064
Interaction	3	7.876	7.876	2.625	10.42	0.014
$P_{\text{CO}_2} \times T_{\text{CO}_2}$	1	1.7107	1.711	1.711	6.79	0.048
$P_{\text{CO}_2} \times d_p$	1	5.027	5.027	5.027	19.96	0.007
$T_{\text{CO}_2} \times d_p$	1	1.139	1.139	1.139	4.52	0.087
Residual error	5	1.260	1.259	0.252	-	-
Lack-of-fit	3	1.202	1.202	0.401	14.08	0.067
Pure error	2	0.057	0.0570	0.028	-	-
Total	14	92.119	-	-	-	-
$R^2 = 98.63\%$		R^2 (adj) = 96.17%	R^2 (prd) = 78.98%			

TABLE 4 Results of analysis of variance (ANOVA) for reduced model

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F (value)	p (value)
Regression	8	90.8454	90.8454	11.3557	53.52	0.000
Linear	3	80.9054	80.9054	26.9685	127.1	0.000
P_{CO_2}	1	3.7223	3.7223	3.7223	17.54	0.006
T_{CO_2}	1	1.3659	1.3659	1.3659	6.44	0.044
d_p	1	75.8172	75.8172	75.8172	357.31	0.000
Square	2	2.0640	2.0640	1.032	4.86	0.056
$T_{CO_2} \times T_{CO_2}$	1	0.7577	0.7577	0.7577	3.57	0.108
$d_p \times d_p$	1	1.4453	1.4453	1.4453	6.81	0.04
Interaction	3	7.8760	7.8760	2.6253	12.37	0.006
$P_{CO_2} \times T_{CO_2}$	1	1.7107	1.7107	1.7107	8.06	0.03
$P_{CO_2} \times d_p$	1	5.0268	5.0268	5.0268	23.69	0.003
$T_{CO_2} \times d_p$	1	1.1385	1.1385	1.1385	5.37	0.06
Residual error	6	1.2731	1.2731	0.2122		
Lack-of-fit	4	1.2162	1.2162	0.304	10.68	0.087
Pure error	2	0.0569	0.0569	0.0285	-	-
Total	14	92.1186	-	-	-	-
		$R^2 = 98.62\%$	$R^2(\text{adj}) = 96.78\%$		$R^2(\text{prd}) = 85.99\%$	

3.2 | Response surface analysis and optimization

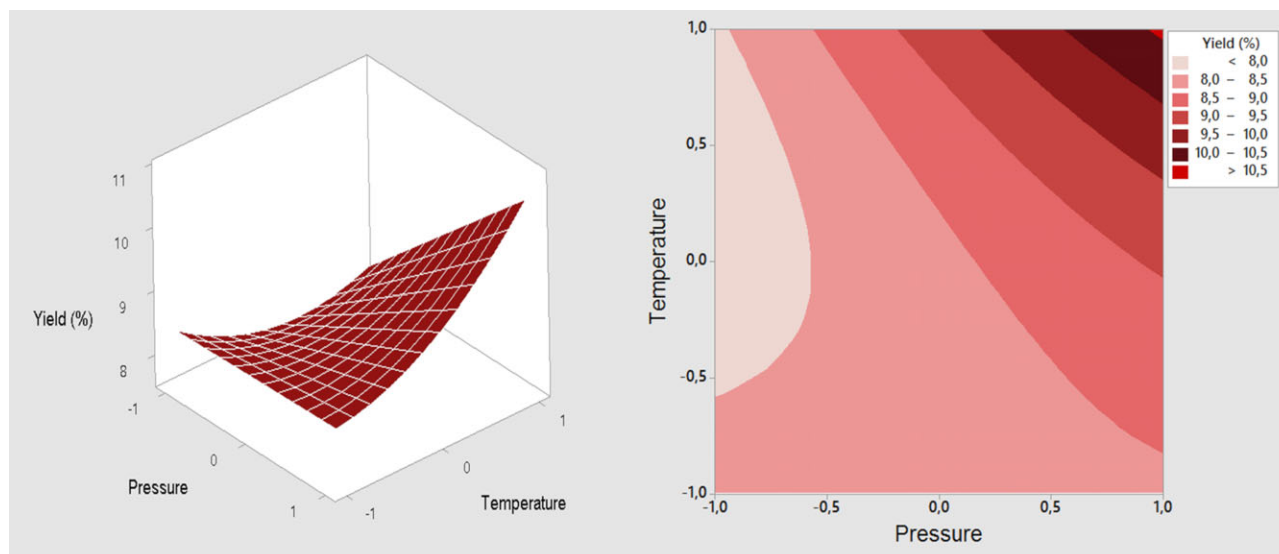
RSM is one of the best method for optimizing and understanding the effect of independent parameters on the response using three-dimensional surface plots of the model (Goleroudbary & Ghoreishi, 2016).

Figure 2 shows the interaction effect of temperature and pressure at constant particles diameters (hold value at level 0) on the extraction yield in the chosen study range. It indicates that high levels of temperature and pressure allowed a high oil recovery and a maximum yield (more than 13.5%) can be extracted at maximum values of the two parameters. These positive effects can be deduced from the positive signs of pressure and temperature terms in the model.

The extraction yield increased with increasing extraction pressure as consequence of the increase of the solvent density, which could enhance the solvent power and leads to the increase solubility of the extract. The same results have been reported by many authors (Perakis, Louli,

Voutsas, & Magoulas, 2010; Sodeifian, Sajadian, & Saadati Ardestani, 2016c). The main effect plot of pressure (Figure 3) confirms the positive effect of pressure on the extraction yield.

Literature indicates that increasing temperature increases the vapor pressure of the solute leading to solubility enhancement; on the other hand, elevated temperatures resulted in the decrease of solvent density that causes reduction of solvent power and thus the solubility is reduced. Therefore, the extraction yield may increase, remain constant or decrease with raising temperature (Zhao & Zhang, 2014). In this study, the yield was increased by increasing temperature (Figure 2) where the effect of raising temperature on the solubility of the extract is predominated by the increase of oil vapor pressure effect, and the recovery of oil increases with the increase of temperature. Moreover, increased temperature gives an improvement of the diffusion coefficient, which, leads to the enhancement of the extraction yield (Sodeifian & Sajadian, 2017).

**FIGURE 2** Interaction effects of pressure and temperature on the extraction yield at zero hold value of particles size

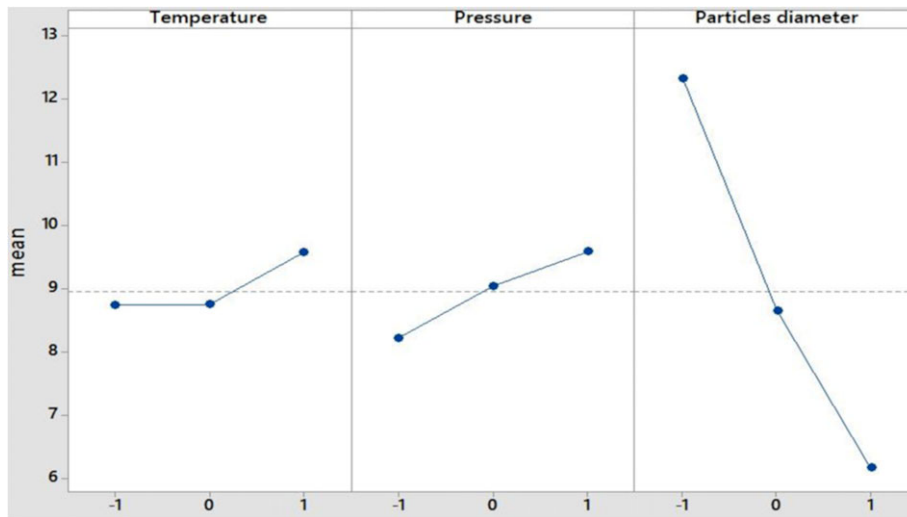


FIGURE 3 Plot of the main effects of parameters

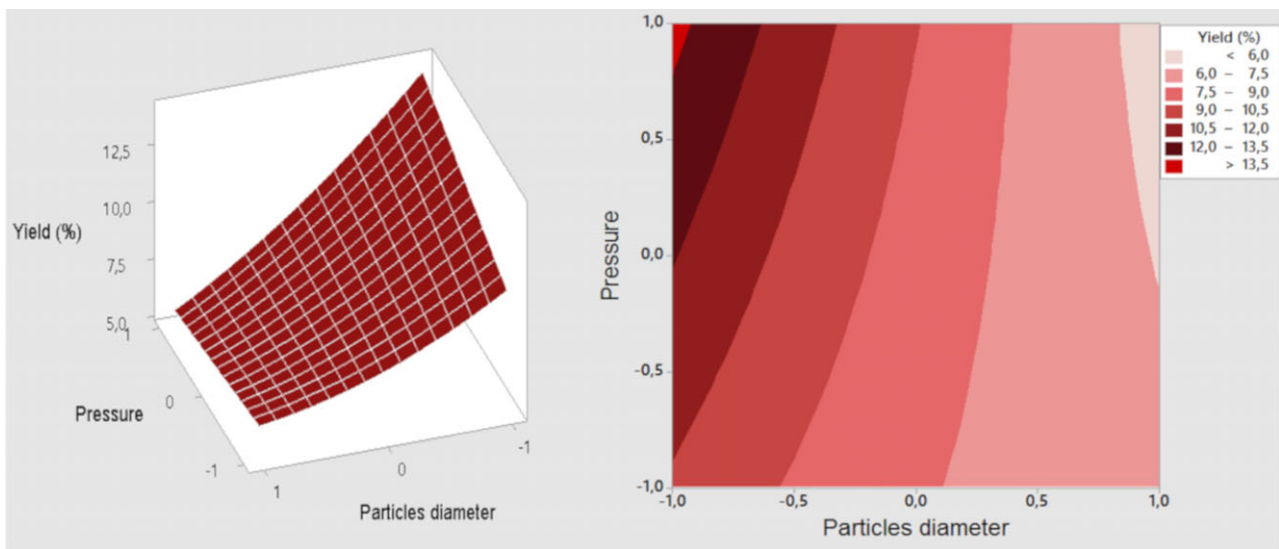


FIGURE 4 Interaction effect of pressure and particles diameter on the extraction yield at zero hold value of temperature

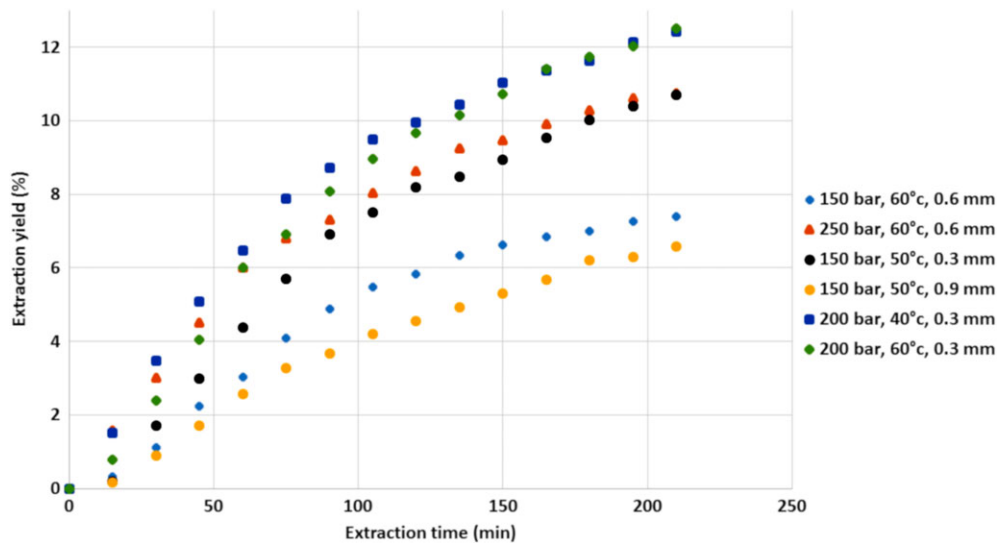


FIGURE 5 Extraction curves

The main effect plot of temperature is shown in Figure 3.

The coefficient of term of particles size in the model is five times more than pressure effect in absolute value, indicates the important influence of the particles diameter on the extraction yield and the negative sign in the model indicates that increasing particles diameter causes decrease of the yield.

Furthermore, the interaction effect of pressure and particles diameter at constant temperature (hold value at level 0) is shown in Figure 4. The highest oil recovery was obtained at low particles diameter. Under different temperatures and pressures the yield increased with decreasing particles diameter, this may be explained by the increase of the surface extraction and the release of oil from broken cells after grinding (Jia et al., 2009; Sodeifian, Sajadian, & Saadati Ardestani, 2016d). Its main effect plot (Figure 3) may also confirm the negative effect on extraction yield.

Operating conditions were optimized using Minitab-16 software and the results show that the highest yield was estimated to be 14.26% which was very close to experimental yield value (14.34%) reached at a pressure of 250 bar, temperature of 333 K and particles diameter of 0.3 mm. These optimum conditions are explained by the fact that increasing extraction pressure increases the solvent power hence a yield enhancement; decreasing particles diameter leads to an increase of the transfer surface area hence a greater extract availability. However, raising temperature causes an elevation in solute vapor pressure in favor of its solubilization.

It should also be noted that the obtained value of the supercritical CO₂ extraction yield of 14.26% was slightly lower than 16.22% obtained for a performed 6 hr conventional solvent extraction. However as it is known, the use of organic solvents for extracting various components from food or also from pharmaceutical products has great limitations due some of their properties like the toxicity, the flammability and the waste quantities. Therefore, the use of supercritical CO₂ extraction has many advantages and one can cite the following:

- Extracts and spent biomass free of solvent residues.
- Extraction time much shorter.
- Mild operating temperature ensuring product stability and quality.
- Supercritical CO₂ is universally accepted as a "friendly" fluid towards the environment.
- Possibility of a full recycling of the supercritical CO₂.
- Product recovery through a simple pressure reduction.
- Low operating costs due to efficient compression energy.

Consequently the 1.94% difference between the supercritical CO₂ extraction yield and that of a conventional solvent extraction cannot counterbalance all the advantages provided by the high pressure process, justifying its use and confirming its merit.

3.3 | Experimental extraction curves

Figure 5 shows the obtained date stones extraction curves which represent the variation of the cumulated extraction yield with time under different extraction conditions of pressure, temperature and particle's size.

It can be seen that the extraction proceeds slowly, in such case, the rate of external transfer mechanism is much faster than the rate

TABLE 5 Fatty acid compositions (%) of date stones oil extracted by supercritical CO₂ under different extraction conditions

Pressure (bar)	Temperature (°C)	Particles diameter (mm)	Caprylic acid		Capric acid		Lauric acid		Myristic acid		Palmitic acid		Stearic acid		Arachidic acid		Behenic acid		Total saturated fatty acids	Oleic acid			Total monounsaturated fatty acids	Linoleic acid C18:2n6	Total polyunsaturated fatty acids
			C8:0	C8:0	C10:0	C10:0	C12:0	C12:0	C14:0	C14:0	C16:0	C16:0	C18:0	C18:0	C20:0	C20:0	C22:0	C22:0		C18:1n9	C18:1n7c	C18:1n9t			
150	50	0.3	0.5	0.5	0.6	0.6	25.1	10.4	9.1	3.3	0.4	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	50.6	42.0	0.2	0.2	42.0	7.3	7.3
150	60	0.6	0.5	0.5	0.7	0.7	26.7	10.7	8.9	3.0	0.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	50.4	41.9	0.2	0.2	42.1	7.3	7.3
150	40	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	25.0	10.4	9.2	3.3	0.4	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	50.2	41.8	0.2	0.2	42.5	7.3	7.3
150	50	0.9	0.5	0.5	0.6	0.6	25.5	10.4	9.0	3.3	0.4	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	50.1	42.4	0.2	0.2	42.5	7.3	7.3
200	40	0.9	0.4	0.4	0.6	0.6	23.7	10.3	9.6	3.4	0.4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	50.5	42.0	0.2	0.2	42.2	7.3	7.3
200	60	0.3	0.5	0.5	0.6	0.6	25.0	10.4	9.2	3.3	0.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	49.1	43.4	0.2	0.2	43.6	7.3	7.3
200	60	0.9	0.5	0.5	0.6	0.6	24.8	10.3	9.2	3.4	0.4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	50.8	41.7	0.2	0.2	41.9	7.4	7.4
200	40	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5	23.5	10.2	9.5	3.7	0.5	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	49.4	42.5	0.2	0.2	42.7	7.8	7.8
200	50	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	25.5	10.4	9.2	3.2	0.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	49.5	42.5	0.2	0.2	42.8	7.6	7.6
250	40	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	24.8	10.4	9.2	3.4	0.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	51.8	40.7	0.2	0.2	40.8	7.3	7.3
250	50	0.9	0.4	0.4	0.6	0.6	24.2	10.2	9.3	3.3	0.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	50.4	42.1	0.2	0.2	42.2	7.4	7.4
250	60	0.6	0.4	0.4	0.6	0.6	24.2	10.3	9.3	3.3	0.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	50.2	42.0	0.2	0.2	42.4	7.4	7.4
250	50	0.3	0.5	0.6	0.6	0.6	25.1	10.4	9.1	3.3	0.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	48.9	43.0	0.2	0.2	43.2	7.9	7.9

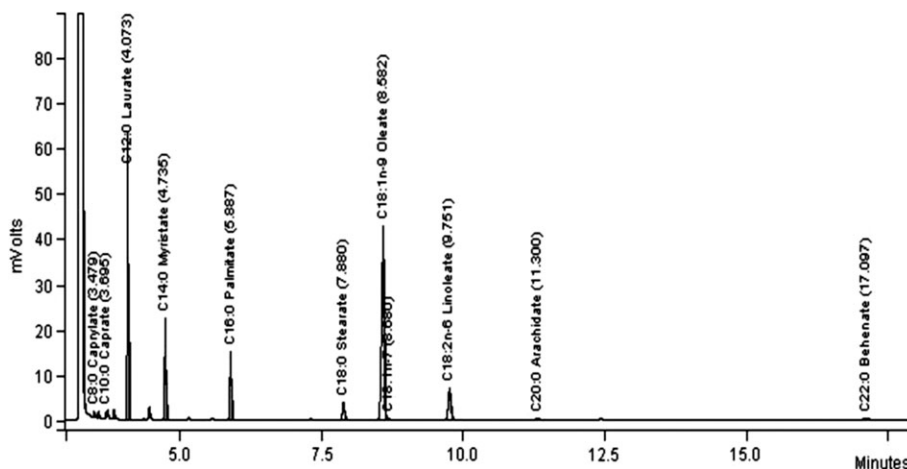


FIGURE 6 Chromatogram of fatty acid methyl esters (FAME) of date stones oil

of the solute release from the solid surface and the internal mass transfer mainly controlled the process (Al-jabari & National, 2002). The shape of these extraction curves characterizes matrixes containing small quantities of extractable oil with low permeability (Sovová, 2012) this is the case of the date stones matrix which is known by its hardness and compactness.

3.4 | Fatty acids composition

The effect of extraction parameters on the fatty acid composition of the extracted oil can be deduced from the results shown in Table 5. Even though the yield was affected by the extraction parameters, no significant change was observed in the fatty acid composition of oils extracted at different conditions.

The fatty acid analyses of date stones oil obtained by supercritical CO_2 extraction were in a good agreement with those reported in previous works where the compositions were very similar when using organic solvents, with the predominance of oleic (C18:1 n9), lauric (C12:0), and myristic (C14:0) acids which accounted for more than 78% of the total fatty acids (Besbes et al., 2005; Bouallegue, Allaf, Besombes, Younes, & Allaf, 2015; Habib et al., 2013). The typical chromatogram is given in Figure 6.

The important presence of these fatty acids confirmed the potential of the date stones oil as important value-added components. Based on their composition (Table 5) and their good resistance to thermal treatments that may be applied during, frying, cooking conditions or during refining process (Besbes et al., 2005), date stones could be used as edible cooking oil. In addition, the important amount of oleic acid (40.7–43%) gave date stones oil pharmaceutical virtues where oleic acid helped increase cholesterol ester transfer protein (CETP) activity, which in turn rose very low density lipoprotein (VLDL) and lowered high density lipoprotein (HDL) cholesterol in order to decrease the risk of cardiovascular disease (Gatto, Sullivan, & Samman, 2003). Lauric acid had been claimed to increase HDL cholesterol and also to have antimicrobial properties to inhibit the growth of microbes and production of toxins (Desbois, 2012).

The fatty acids composition was comparable with the oleic acid content found in canola oil (Marikkar, Ghazali, Man, & Lai, 2002). However,

lauric acid (23.5–26.7%) having the second highest fatty acid in composition found in date stones oil, was missing in canola oil (Marikkar et al., 2002). Furthermore, fatty acids composition results shows that date stones oil obtained in this study contained more linoleic acid (7.3–7.9%) than virgin olive oil (4.46%) (Aranda, Gomez-Alonso, Del Álamo, Salvador, & Fregapane, 2004). The oleic acid content (40.7–43%) was almost similar to that found in Argan oil (44.8%) (Drissi et al., 2004).

4 | CONCLUSION

This study demonstrated the valorization of industrial waste by the extraction of vegetable oil from date stones using supercritical carbon dioxide. Parametric study was undertaken based on Box–Bhenken design using RSM. The reduced quadratic model has successfully predicted the experimental yield with a determination coefficient ($R^2 = 98.62\%$) adjusted determination coefficient ($R^2(\text{adj}) = 96.78\%$) and predicted coefficient of ($R^2(\text{prd}) = 85.99\%$). Effect of pressure, temperature, and particles diameter was investigated and the best conditions in the considered range for the best yield of 14.26% were at 250 bar, 333 K and 0.3 mm. ANOVA analyses showed that pressure, temperature, quadratic effect of particles diameter and interaction of pressure with temperature had positive significant effects on the extraction yield, whereas the particles diameter and interaction of pressure with particles diameter had negative significant effects. The results of the analysis showed profile with (49.1–50.6%), (41.9–43.6%), and (7.3–7.8%) of saturated, monosaturated and polyunsaturated fatty acids, respectively with Oleic acid (C18:1n9) as the major constituent.

Finally, it can be concluded that the supercritical CO_2 extraction in addition of being a clean and green process, can also be regarded as a very performing technique for valorizing solid wastes which a priori have no evident use, locally abundant, with no cost but which can be economically very profitable for many fields and one can cite the cosmetic and food industries.

ORCID

Abdeslam-Hassen Meniai  <https://orcid.org/0000-0002-0357-3512>

REFERENCES

- Akasha, I., Campbell, L., Lonchamp, J., & Euston, S. R. (2016). The major proteins of the seed of the fruit of the date palm (*Phoenix dactylifera* L.): Characterisation and emulsifying properties. *Food Chemistry*, 197, 799–806. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.046>
- Al-farsi, M. A., & Lee, C. Y. (2008). Optimization of phenolics and dietary fibre extraction from date seeds. *Food Chemistry*, 108, 977–985. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.12.009>
- Al-jabari, M., & National, A. (2002). Kinetic models of supercritical fluid extraction. *Journal of Separation Science*, 25, 477–489.
- Amani, M. A., Davoudi, M. S., Tahvildari, K., Nabavi, S. M., & Davoudi, M. S. (2013). Biodiesel production from *Phoenix dactylifera* as a new feedstock. *Industrial Crops and Products*, 43, 40–43.
- Aranda, F., Gomez-Alonso, S., Del Álamo, R. R., Salvador, M. D., & Fregapane, G. (2004). Triglyceride, total and 2-position fatty acid composition of Cornicabra virgin olive oil: Comparison with other Spanish cultivars. *Food Chemistry*, 86(4), 485–492.
- Ayas, N., & Yilmaz, O. (2014). A shrinking core model and empirical kinetic approaches in supercritical CO₂ extraction of safflower seed oil. *Journal of Supercritical Fluids*, 94, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.06.019>
- Azeem, M. W., Hanif, M. A., Al-Sabahi, J. N., Khan, A. A., Naz, S., & Ijaz, A. (2016). Production of biodiesel from low priced, renewable and abundant date seed oil. *Renewable Energy*, 86, 124–132.
- Besbes, S., Blecker, C., Deroanne, C., Lognay, G., Drira, N., & Attia, H. (2005). Heating effects on some quality characteristics of date seed oil. *Food Chemistry*, 91, 469–476. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.04.037>
- Bouallegue, K., Allaf, T., Besombes, C., Younes, R. B., & Allaf, K. (2015). Phenomenological modeling and intensification of texturing/grinding-assisted solvent oil extraction: Case of date seeds (*Phoenix dactylifera* L.). *Arabian Journal of Chemistry*, 50. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.03.014>
- Chemie, F., & Oldenburg, U. (1983). Rapid method for the determination of fatty acid profiles from fats and oils using trimethylsulphonium hydroxide for transesterification. *Journal of Chromatography A*, 261, 142–145.
- de Melo, M. M. R., Silvestre, A. J. D., & Silva, C. M. (2014). Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. *Journal of Supercritical Fluids*, 92, 115–176. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.04.007>
- Desbois, A. (2012). Potential applications of antimicrobial fatty acids in medicine, agriculture and other industries. *Recent Patents on Anti-Infective Drug Discovery*, 7(2), 111–122.
- Drissi, A., Girona, J., Cherki, M., Godàs, G., Derouiche, A., El Messal, M., ... Adlouni, A. (2004). Evidence of hypolipemiant and antioxidant properties of argan oil derived from the argan tree (*Argania spinosa*). *Clinical Nutrition*, 23(5), 1159–1166.
- Fadhil, A. B., Alhayali, M. A., & Saeed, L. I. (2017). Date (*Phoenix dactylifera* L.) palm stones as a potential new feedstock for liquid bio-fuels production. *Fuel*, 210, 165–176.
- Gatto, L. M., Sullivan, D. R., & Samman, S. (2003). Postprandial effects of dietary trans fatty acids on apolipoprotein (a) and cholesteryl ester transfer. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 77(5), 1119–1124.
- Gilmore, L. A., Walzem, R. L., Crouse, S. F., Smith, D. R., Adams, T. H., Vaidyanathan, V., ... Smith, S. B. (2011). Consumption of high-oleic acid ground beef increases HDL-cholesterol concentration but both high- and low-oleic acid ground beef decrease HDL particle diameter in normocholesterolemic men. *The Journal of Nutrition*, 141, 1188–1194. <https://doi.org/10.3945/jn.110.136085>
- Goleroudbary, M. G., & Ghoreishi, S. M. (2016). Response surface optimization of Safranal and Crocin extraction from *Crocus sativus* L. via supercritical fluid technology. *Journal of Supercritical Fluids*, 108, 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.10.024>
- Habib, H. M., Kamal, H., Ibrahim, W. H., & Al Dhaheri, A. S. (2013). Carotenoids, fat soluble vitamins and fatty acid profiles of 18 varieties of date seed oil. *Industrial Crops and Products*, 42, 567–572. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.039>
- Jamil, F., Al-Muhtasab, A. H., Al-Haj, L., Al-Hina, A., Hellier, P., & Rashid, U. (2016). Optimization of oil extraction from waste 'date pits' for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 117(1), 264–262.
- Jia, D., Li, S., & Xiao, L. (2009). Supercritical CO₂ extraction of *Plumula nelumbinis* oil: Experiments and modeling. *Journal of Supercritical Fluids*, 50, 229–234. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.06.005>
- King, J. W. (2014). Modern supercritical fluid technology for food applications. *Annual Review of Food Science and Technology*, 5, 215–238. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-030713-092447>
- Lang, Q., & Wai, C. M. (2001). Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies—A practical review. *Talanta*, 53, 771–782. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00557-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00557-9)
- Marikkar, J. M. N., Ghazali, H. M., Man, Y. C., & Lai, O. M. (2002). The use of cooling and heating thermograms for monitoring of tallow, lard and chicken fat adulterations in canola oil. *Food Research International*, 35(10), 1007–1014.
- Martin, L., Gonzalez-Coloma, A., Diaz, C. E., Mainar, A. M., & Urieta, J. S. (2011). Supercritical CO₂ extraction of *Persea indica*: Effect of extraction parameters, modelling and bioactivity of its extracts. *Journal of Supercritical Fluids*, 57, 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.03.004>
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson-Cook, C. M. (2016). *Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- Perakis, C., Louli, V., Voutsas, E., & Magoulas, K. (2010). Supercritical CO₂ extraction of dittany oil: Experiments and modelling. *Journal of Supercritical Fluids*, 55, 573–578. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.020>
- Rakshit, M., Saha, J., & Sarkar, P. K. (2015). Response surface optimization of mechanized drying of Wadi, a legume-fermented food condiment. *Journal of Food Processing and Preservation*, 39, 1–9. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12202>
- Sharif, K. M., Rahman, M. M., Azmir, J., Mohamed, A., Jahurul, M. H. A., Sahena, F., & Zaidul, I. S. M. (2014). Experimental design of supercritical fluid extraction—A review. *Journal of Food Engineering*, 124, 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.10.003>
- Sodeifian, G., Ghorbandoost, S., Sajadian, S. A., & Saadati Ardestani, N. (2016). Extraction of oil from *Pistacia khinjuk* using supercritical carbon dioxide: Experimental and modeling. *Journal of Supercritical Fluids*, 110, 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.12.004>
- Sodeifian, G., & Sajadian, S. A. (2017). Investigation of essential oil extraction and antioxidant activity of *Echinophora platyloba* DC. Using supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 121, 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.11.014>
- Sodeifian, G., Sajadian, S. A., & Ardestani, N. S. (2016). Supercritical fluid extraction of Omega-3 from *Dracocephalum kotschyi* seed oil: Process optimization and oil properties. *Journal of Supercritical Fluids*, 119, 139–149. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.08.019>
- Sodeifian, G., Sajadian, S. A., & Honarvar, B. (2018). Mathematical modeling for extraction of oil from *Dracocephalum kotschyi* seeds in supercritical carbon dioxide. *Natural Product Research*, 32, 795–803. <https://doi.org/10.1080/14786419.2017.1361954>
- Sodeifian, G., Sajadian, S. A., & Saadati Ardestani, N. (2016c). Optimization of essential oil extraction from *Launaea acanthodes* Boiss: Utilization of supercritical carbon dioxide and cosolvent. *Journal of Supercritical Fluids*, 116, 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.015>
- Sodeifian, G., Sajadian, S. A., & Saadati Ardestani, N. (2016d). Evaluation of the response surface and hybrid artificial neural network-genetic algorithm methodologies to determine extraction yield of *Ferulago angulata* through supercritical fluid. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 165–173. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.11.003>
- Sovová, H. (2012). Steps of supercritical fluid extraction of natural products and their characteristic times. *Journal of Supercritical Fluids*, 66, 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.11.004>
- Zhao, S., & Zhang, D. (2014). Supercritical CO₂ extraction of Eucalyptus leaves oil and comparison with Soxhlet extraction and hydro-distillation methods. *Separation and Purification Technology*, 133, 443–451. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.018>

How to cite this article: Louaer M, Zermane A, Larkeche O, Meniai A-H. Experimental study and optimization of the extraction of Algerian date stones oil (*Phoenix dactylifera* L.) using supercritical carbon dioxide. *J Food Process Eng*. 2019; e13049. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13049>

EFFECT OF PARTICLES SIZE ON SUPERCRITICAL CO₂ EXTRACTION OF DATE STONES OIL : EXPERIMENTS AND MODELLING

Mehdi Louaer^a, Ahmed Zermane^{a,b}, Abedesslam Hassan Meniai^a

(a) Laboratoire de l'ingénierie des procédés de l'environnement, Département de génie chimique, Faculté de génie des procédés, Université de Constantine 3

(b) Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algérie

ABSTRACT

In this work vegetable oil was extracted from Algerian date stones by means of supercritical CO₂. The effect of particles size on the yield of extraction was examined. The obtained yield was in the range of 0.0646 – 0.1355 g of oil / g of dry date stones, and the best value was obtained at a pressure of 250 bars, temperature of 40°C and particles size of 0,3 mm. The model of shrinking-core was used for the simulation of the process, effective diffusivity (De) was used as adjustable parameter and it was in the range of 1.2 - 14 *10⁻¹² m²/s.

1. Introduction

Supercritical fluid extraction (SFE) has been increasingly presented as an alternative to conventional extraction techniques such as solvent extraction and hydro distillation which have some disadvantages in terms of solvent toxicity, long duration, Low yield and the high cost [1]. Date stones oil has become a progressively important product due to its high nutritional content, several authors reported that date stones oil contain high nutrient such as protein, vitamins, carbohydrate, minerals, dietary fibre and antioxidants [2].

2. Materials and methods

2.1 Extraction pilote

The experiments were carried out in a dynamic pilot-plant (Separex 4343, type SF2) supplied by Separex (Champigneulle, FRANCE), the following scheme illustrate the extraction apparatus:

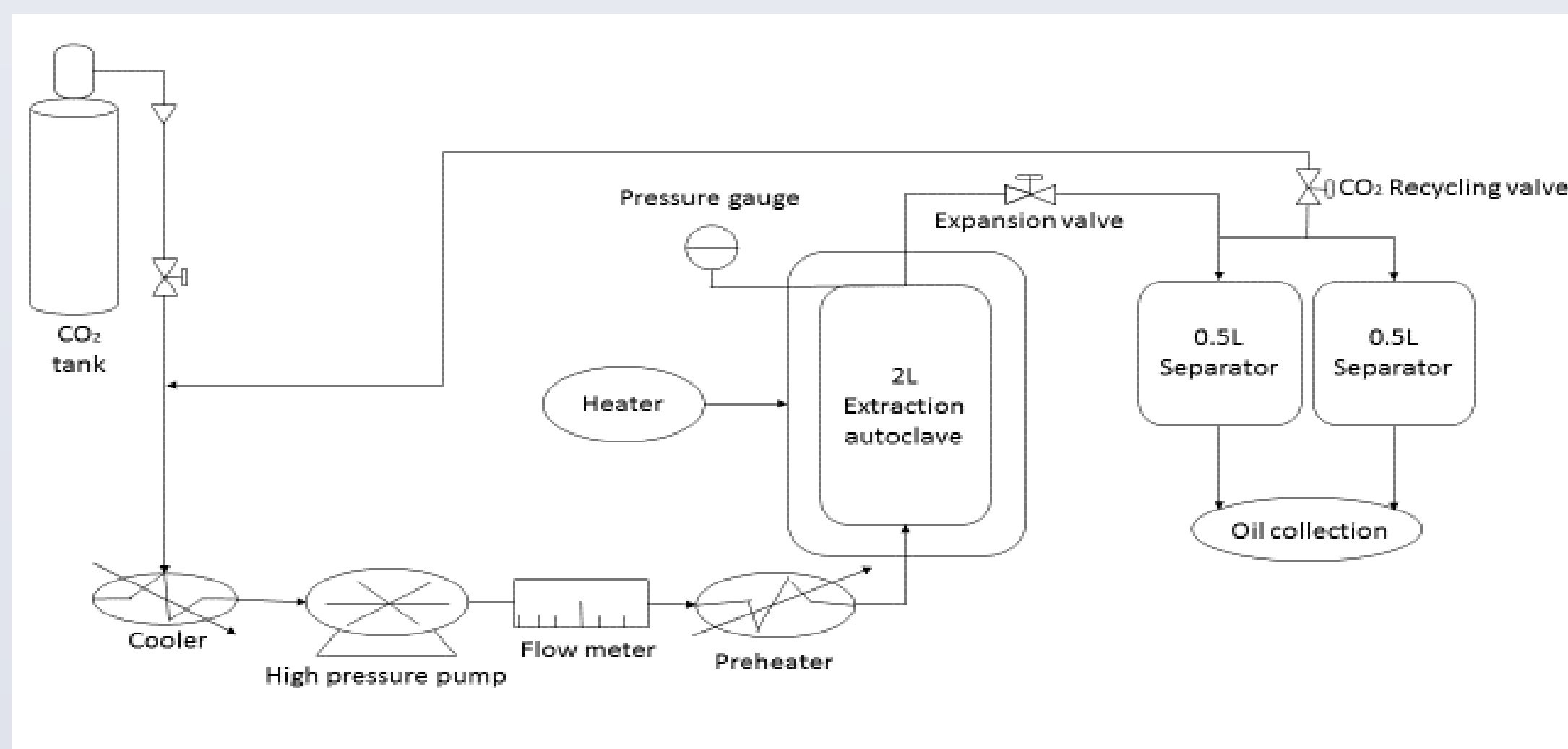


Figure 1 Scheme of the supercritical carbon dioxide pilot

2.2 Extraction conditions

Table 1. extraction conditions

experiments	Temperature (°C)	Pressure (bar)	Solvent flow (g/min)	Extraction time (min)	Particles size (mm)
1	40	250	50	210	0.3
2	40	250	50	210	0.6
3	40	250	50	210	0.9

2.3 Vegetable matter

Algerian Date stones used in the experiments were from (Ghers) variety. The pits were grounded and particles of mean diameter (dp) 0.3, 0.6 and 0.9 mm were used for extraction.

2.4 Mathematical modelling

The phenomenological study of CO₂-SC extraction process of date pits oil was achieved through shrinking core model (SCM), a schematic drawing of a fixed bed extractor and solid particle are shown in the following figure:

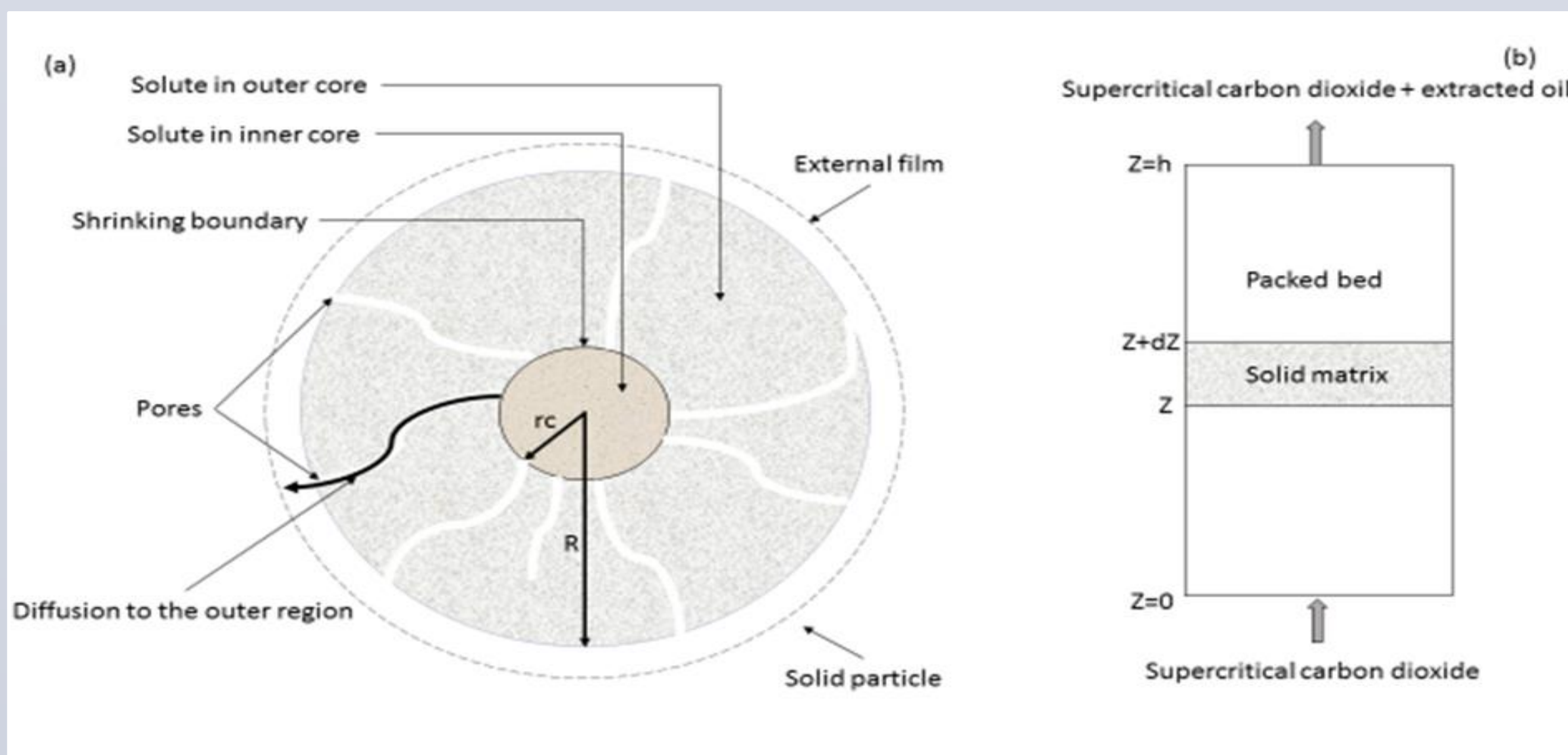


Figure 2 schematic drawing of a fixed bed extractor and solid particle

Model equations: • In fluid phase $\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{3K_f}{R} (C - Ca(R))$

- In solid phase: $\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{3K_f}{R} (C - Ca(R))$;
- Diffusion to the outer region: $\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial Ca}{\partial r} \right) = 0$;
- The average solid-phase oil concentration : $\bar{q} = \left(\frac{rc}{R} \right)^3$;
- Boundary and initial conditions are given as follow : $c = 0$ at $z = 0$, $\frac{\partial c}{\partial z} = 0$ at $z = L$, $Ca = C_{sat}$ at $r = rc$, $c = 0$ at $t = 0$, $R = rc$ at $t = 0$, $q = q_0$ at $t = 0$;
- The diffusion flux at the external particle surface is equal to the mass transfer across the external film and hence: $\frac{\partial Ca}{\partial r} = \frac{K_f}{De} (C - Ca(R))$ at $r = R$; Where:

C : solute concentration in fluid phase, (kg/m³)

Ca : solute concentration in pores, (kg/m³)

C_{sat} : saturation concentration, (kg/m³)

De : Effective diffusivity, (m²/s)

K_f :external mass transfer coefficient, (m/s)

q : solute concentration in solid phase, (kg/m³)

\bar{q} : average value of q , (kg/m³)

q_0 : initial solid-phase oil concentration, (kg/m³)

r : radial coordinate

R : particle radius, (m)

rc : critical radius of the core, (m)

The above equations are solved by means of *comsol multiphysics 5.2a*.

3. Results and discussions

3.1 Effect of particles size

As shown in table 2 the highest yield obtained for low mean particle size (0.3 mm) was about 0.1355 g oil/g dbs ,The oil yield was about 0.0893 g oil/g dbs for particles with 0.6 mm mean diameter and 0.0646 g oil/g dbs for sample with 0.9 mm mean particle size, the extraction yield increase with decreasing particle size due to the fact that the grinding process increase the transfer area, decrease the intra-particle diffusion resistance and release oil from the broken cells [3].

3.2 Simulation results

Calculated parameters and proprieties used during the simulation of the process are summarized in table 2.

Table 2. Calculated parameters used for simulation

d _p (m)	pco2 (kg/m ³)	V (m/s)	De (m ² /s)	Kf (m/s)	C sat (kg/m ³)	Yield g oil/g dbs	AARD (%)
0.0003	796.8	0.00024	1.2*10 ⁻¹²	1.32*10 ⁻⁷	1.7694272	0.1355	14.86
0.0006	796.8	0.00025	6.5*10 ⁻¹²	3.10*10 ⁻⁷	0.783706	0.0893	7.73
0.0009	796.8	0.00028	14*10 ⁻¹²	4.41*10 ⁻⁷	0.5441878	0.0646	7.78

3.2.1 Extraction kinetics

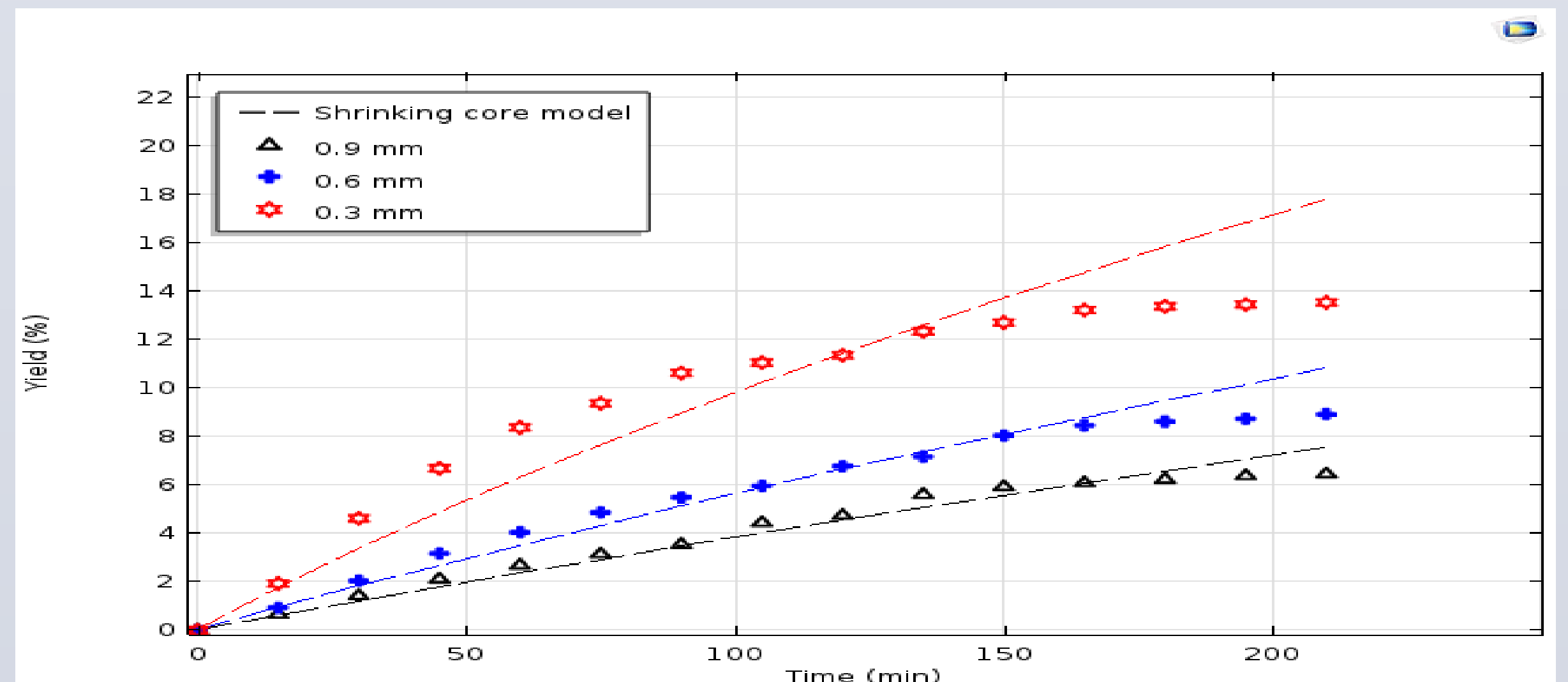


Figure3, Extraction kinetics

4. Conclusion

In this study, supercritical CO₂ was used to extract date stones oil. The effect of particles diameter was studied and the extraction yield reached 0.1355g oil/g dbs using particles with 0.3 mm mean diameter.

The shrinking core model with one adjustable parameter was used in this study to simulate the extraction process; the values of AARD were in the range 6.85-14.86% indicating that the SCM was successfully applied to correlate the experimental data.

References

- [1] J.W. King, Modern supercritical fluid technology for food applications., Annu. Rev. Food Sci. Technol. 5 (2014) 215–38.
- [2] H.M. Habib, H. Kamal, W.H. Ibrahim, A.S. Al Dhaheri, Carotenoids , fat soluble vitamins and fatty acid profiles of 18 varieties of date seed oil, Ind. Crop. Prod. 42 (2013) 567–572.
- [3] D. Jia, S. Li, L. Xiao, Supercritical CO₂ extraction of Plumula nelumbinis oil: Experiments and modeling, J. Supercrit. Fluids. 50 (2009) 229–234. doi:10.1016/j.supflu.2009.06.005.

RESUME

Cette étude porte sur l'analyse fondamentale et expérimentale du processus d'extraction des huiles végétales par CO₂ supercritique. Dans une première partie on s'est focalisé sur l'extraction de l'huile de noyaux de dattes où une étude paramétrique des trois facteurs pression (150-250 bar), température (40-60°C), et diamètre des particules (0.3-0.9mm) a été réalisée dans le but d'optimiser le procédé à l'aide de la méthodologie de surfaces de réponse. Un rendement optimal de 14.26% a été obtenu à 250 bar, 60°C et un diamètre de 0.3 mm. La technique de la Détente Instantanée Contrôlée DIC a été appliquée sur la poudre des noyaux de dattes avant d'en extraire les huiles végétales. Ce traitement a permis d'accéder à une expansion et de parvenir à une intensification de processus de l'extraction de point de vue rendement (15% d'augmentation relative), et durée d'extraction (amélioration d'environ 30%). La deuxième partie de cette étude est consacré à l'extraction de l'huile de sésame dans laquelle une exploration de l'effet des conditions opératoires (température, pression et masse initiale) sur le rendement en huile de graines de sésame a été réalisée un rendement optimal de 51.03% a été obtenu pour une pression de 250 bar, une température de 40°C et une masse initiale de 50g. En outre, un couplage de la technique du pressage à froid avec l'extraction par CO₂ supercritique a été réalisé, et les résultats obtenus ont été comparés avec ceux obtenus par couplage avec l'extraction par hexane (technique de Randall). Le modèle phénoménologique de Shrinking Core a été adopté pour la modélisation et la simulation du procédé d'extraction supercritique des deux substances étudiées, et les résultats montrent la fiabilité et la validité de ce modèle.

Mots clés : Extraction par CO₂SC, Extraction par solvant, DIC, huile de noyaux de dattes, huile de graines de sésame, modèle de Shrinking Core, méthodologie de surface de réponse

ملخص

تقوم هذه الدراسة على التحليل النظري والتجريبي لعملية استخلاص الزيوت النباتية باستعمال غاز ثاني أكسيد الكربون في حالته فوق الحرجة. في الجزء الأول من هذا العمل ركزنا على استخراج زيت نواة التمر حيث أجرينا دراسة لثلاثة متغيرات تجريبية الا وهي: الضغط (150-250 بار)، درجة حرارة (40-60 درجة مئوية) وقطر الجسيمات (0.3-0.9 ملم) للحصول على التجربة الأمثل عن طريق منهجية التصميم التجريبي. تم الحصول على المردود الأقصى 14.26 % في 250 بار، 60 درجة مئوية وقطر الجسيمات 0.3 ملم. تم تطبيق تقنية انخفاض الضغط الفوري على مسحوق أنوية التمر كخطوة للمعالجة. سمح ذلك بتوسيع مسحوق أنوية التمر وتكثيف عملية الاستخراج من حيث المردود (15% من التحسن) ومدة الاستخراج (تحسن بنسبة 30% تقريباً). يركز الجزء الثاني من هذه الدراسة على استخراج زيت السمسم حيث تمت دراسة لثلاثة عوامل تجريبية (درجة الحرارة والضغط والكتلة الأولية) على مردود زيت بذور السمسم. تم الحصول على المردود الأمثل 51.03 % مع ضغط 250 بار، ودرجة حرارة 40 درجة مئوية وكتلة أولية من 50 غرام. تم إجراء اقتران بين عملية العصر البارد مع تقنية الاستخلاص باستعمال غاز ثاني أكسيد الكربون في حالته فوق الحرجة وتمت مقارنة النتائج مع تلك التي تم الحصول عليها باقتران بين عملية العصر البارد مع تقنية الاستخلاص باستعمال المذيب العضوي الهكسان (تقنية راندل). تم اعتماد نموذج القلب المتقلص لمحاكاة العملية وأظهرت النتائج موثوقية وصحة هذا النموذج.

الكلمات المفتاحية: الاستخلاص باستعمال غاز ثاني أكسيد الكربون في حالته فوق الحرجة، الاستخلاص باستعمال المذيب العضوي الهكسان، تقنية انخفاض الضغط الفوري، زيت نواة التمر، زيت بذرة السمسم، نموذج القلب المتقلص، منهجية التصميم التجريبي

ABSTRACT

This study focuses on the fundamental and experimental analysis of the supercritical CO₂ extraction process of vegetable oils. In a first part we focused on the extraction of date seeds oil where a parametric study of three factors pressure (150-250 bar), temperature (40-60 ° C), and particle diameter (0.3 -0.9mm) was performed in order to optimize the process by means of the response surface methodology. An optimal yield of 14.26% was obtained at 250 bar, 60 ° C and a particles diameter of 0.3 mm. The Instant controlled pressure drop DIC technique was applied to the date seeds powder as pre-treatment step. This allowed to an expansion and an intensification of extraction process in terms of extraction yield (15% of improvement over control) and extraction time (improvement of about 30%). The second part of this study focuses on the extraction of sesame oil where the effect of the operating conditions (temperature, pressure and initial mass) on the sesame seed oil yield was carried out. Optimum yield of 51.03% was obtained with a pressure of 250 bar, a temperature of 40°C and an initial mass of 50g. The kinetics obtained are well adjusted using the phenomenological Shrinking core model. Finally, coupling of the cold pressing process with supercritical CO₂ extraction was performed and the obtained results were compared with those obtained by coupling the cold pressing with solvent extraction using n-hexane (Randall technique). Shrinking Core model has been adopted for the simulation of the process and the results show the reliability and validity of this model.

Key words: CO₂SC extraction, solvent extraction, DIC, date seeds oil, sesame seeds oil, Shrinking Core model, response surface methodology.