

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة محمد البشير الإبراهيمي برج بوعريريج

Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi B.B.A.

كلية علوم الطبيعة والحياة وعلوم الارض والكون

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie et des Sciences de la Terre et de
l'Univers

قسم العلوم البيولوجية

Département des Sciences Biologiques

Mémoire

En vue de l'obtention du Diplôme de Master

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Sciences Alimentaires

Spécialité : Qualité des Produits et Sécurité Alimentaire

Intitulé

Valorisation des déchets de fenouil : Optimisation par méthodologie de surface de réponse des conditions d'extraction assistée par micro-onde des composés phénoliques totaux et de l'activité antioxydante

Présenté par : **GUEMACHE Khaoula
DADACHE Asma**

Devant le jury :

Mme BOULKROUNE Hasna	MCB	Université de BBA	Président
Mr TOUATI Noureddine	MCA	Université de BBA	Encadrant
Melle BENBOUGUERRA Nawel	MAB	Université de BBA	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu de nous avoir donné la force, le courage et la persistance pour accomplir ce modeste travail.

À Monsieur **TOUATI Nouredine** qui nous a guidées à chaque étape de la réalisation de ce travail. Vous nous avez toujours réservé le meilleur accueil malgré vos obligations professionnelles.

Nos remerciements s'adressent à Madame **BOULKROUNE Hasna** d'avoir accepté d'évaluer ce modeste travail et de présider le jury de soutenance.

Nous tenons à remercier Mademoiselle **BENBOUGERRA Nawal** pour L'honneur qu'elle nous a fait en acceptant d'examiner cet humble travail.

Nous tenons à remercier Madame **SAKHERAOUI Amira** de nous avoir aidées dans la réalisation de la partie expérimentale.

Nous tenons à remercier tous les techniciens du laboratoire pour leur attitude professionnelle, leur modestie et leur bonne humeur. Ils nous ont beaucoup facilité le travail.

Dédicaces

Merci Allah de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire et la patience d'aller jusqu'au bout du rêve...

À celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, ma mère

À l'école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années de mes études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner de l'aide et à me protéger, mon père

Aucune dédicace, ne saurait exprimer à sa juste valeur le profond amour que je vous porte, je vous dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester votre fierté et ne jamais vous décevoir, puisse Dieu, vous procure santé, bonheur et longue vie

À la personne qui m'as toujours accompagné dans ma vie .Ta présence à mes côtés m'a permis de réussir et de donner toujours le meilleur de moi merci Mehdi

À mes adorables sœurs chouchou, imen et mimi

À mes frères zizou, abdou et mesbah

À mon grand-père paternel amer

À mes amies rim ilhem et hafidha

Je prie pour l'âme de la mère de mon binôme khalti saliha repose en paix .

khaoula

Dédicace

Je tiens c'est avec grand plaisir que je dédie ce modeste travail :

À l'âme de l'être le plus cher de ma vie , ma princesse au cœur bon, la lumière qui a toujours illuminé ma vie. Ma chère maman, que Dieu ait pitié d'elle, qui m'a quitté avant de voir cela Succès

À l'homme de ma vie qui a fait de moi qui je suis aujourd'hui par leur soutien, leur patience, leur encouragement durant mon parcours scolaire

À mon âme sœur, mon sara et son mari merzouk le frère qui a toujours été pour moi

À ma sœur hadjer et son mari Abed el fetah

À mes petits anges et la joie de ma vie, boudache ziyad et iyad

À l'âme de mon grand-père, que Dieu lui fasse miséricorde

À mon fiancé

À ma collègue pour sa compréhension et son soutien ainsi a tous mes amis de promotion de 2ème année Master QPSA

À tous les membres de ma famille et toute personne qui porte le nom DADACHE

Asma

Tables des matières

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction	1

Chapitre I : Revue de la littérature

I. Généralités sur le fenouil.....	3
I.1. Historique.....	3
I.2. Origine et répartition géographique.....	3
I.3. Description botanique et structure morphologique	3
I.4. Utilisations du fenouil.....	4
I.5. Composition et valeur nutritive	4
II. Extraction assistée par micro-ondes	5
II.1. Mécanisme d'extraction par micro-ondes	6
II.2. Avantages et inconvénients de la MAE	7
III. Méthodologie de surface de réponse	8
III.1. Domaine expérimental	9
III.2. Réponses ou variables dépendantes	9
III.3. Etapes de l'application du MSR	10
III.3.1. Criblage des variables.....	10
III.3.2. Choix du plan expérimental.....	10
III.3.3. Traitement mathématique et statistique des données	11
III.3.4. Evaluation du modèle ajusté.....	13
III.3.5. Détermination de l'optimum.....	13
Chapitre II: Partie expérimentale	
IV. Matériel et méthodes.....	14
IV.1. Préparation de la matière végétale	14
IV.2. Procédure d'extraction assistée par micro-ondes	14

IV.3.Détermination de la teneur en composés des polyphénols	15
IV.4.Evaluation de l'activité antiradicalaire DPPH.....	15
IV.5. Conception expérimentale	16
IV.6. Analyse des données	16
IV.7. Vérification du model	16
V : Résultats et Discussion	17
V.1. Modèle globale et manque d'ajustement.....	20
V.2.Modèle mathématique	21
V.3. Effet des facteurs	21
V.4. Représentation spatiale et analyse des modèles de surface de réponse	22
V.5.Validation expérimentale du modèle	25
Conclusion	28

Références bibliographiques

Annexes

Liste des figures

Figure 1: Représentation du spectre électromagnétique et positionnement des micro-ondes domestiques	6
Figure 2: Interaction de la matière avec l'énergie micro-onde. (a) rotation dipolaire, (b) conduction ionique	7
Figure 3: Distribution des dipôles sous l'effet dans un champ électrique.	7
Figure 4: Tracé de contour (a) 2D et (b) tracé de la surface de réponse	9
Figure 5: Photographies représentant la préparation des échantillons	14
Figure 6: Appareil MAE utilisé lors de l'extraction de composés phénoliques	14
Figure 7: Graphiques des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour les teneurs en CPT et l'AA des déchets du fenouil.....	19
Figure 8: Graphiques de surface de réponse montrant les effets de la concentration de solvant et la puissance sur les CPT et l'AA des déchets de fenouil	23
Figure 9 : Graphiques de surface de réponse montrant les effets de la concentration de solvant et le temps d'irradiation sur les CPT et l'AA des déchets de fenouil	24
Figure 10: Graphiques de surface de réponse montrant les effets du temps et la de puissance d'irradiation sur les CPT et l'AA des déchets de fenouil.	25
Figure 11: Profileur de prévision avec la désirabilité maximale.....	26

Liste des tableaux

Tableau I : Classification taxonomique de fenouil.	3
Tableau II : Composition du fenouil en g /100 g de matière comestible	4
Tableau III : Composition du fenouil en minéraux	4
Tableau IV : Composition du fenouil en vitamines	5
Tableau V : Facteurs et niveaux pour la MSR, matrice de conception de Box-Behnken (niveau codé et non codé), les valeurs expérimentales et prédites des CPT et de l'AA des déchets de fenouil.....	19
Tableau VI : Analyse de la variance du modèle et des défauts d'ajustement pour les CPT et l'AA des déchets de fenouil	20
Tableau VII : Paramètres des modèles de surface de réponses des CPT et de l'AA des déchets de fenouil	22

Liste des abréviations

DPPH : 2,2- diphenyle-1-picrylhydrazyl

MS : Matière sèche.

PPT : Polyphénols totaux.

ANOVA : Analyse of variance.

BBD : Box-Behenken Design

CPT : Composés Phénoliques Totaux.

MAE : Extraction Assistée Par Micro-onde

MRS : Méthodologie de surface de réponse

R² : Coefficient de corrélation

R² Adj : Coefficient de corrélation ajusté

RMSE : RootMeanSquarError (racine du carré moyen des résidus)

AA : activité antioxydant

Introduction

Le fenouil est une plante de la famille des Apiaceae originaire des régions méditerranéennes (**Vienna et al.,2005; Zahid et al., 2009; Aprotosoie et al., 2010**).Ce produit agricole est beaucoup utilisé en préparations culinaires et en médecine traditionnelle (**Haddar et al., 2014**).De nombreux travaux ont signalé l'activité antioxydant de fenouil attribuable aux substances bioactives. L'activité antioxydante et la capacité scavenger des composés phénoliques issus des sous-produits de fenouil ont été étudiées par Parejo et al (2004). Une autre étude réalisée par Robya et al (2013) confirme la grande activité antioxydante de fenouil associée à sa teneur élevée en polyphénols (**Salama et al.,2015**).Ont également observé une forte activité antioxydante des extraits méthanoliques de fenouil doux qui peut être due à la présence des acides phénoliques, flavonoïdes, la vitamine C ainsi qu'aux autres constituants actifs de cette plante.

Les déchets agro-industriels sont de riches sources de composés phénoliques de haute qualité qui peuvent être utilisés dans la médecine traditionnelle et moderne, grâce à leur capacité de neutraliser les radicaux libres dans les systèmes biologiques, ainsi que dans l'industrie agro-alimentaire dans le but de minimiser l'utilisation des antioxydants synthétiques dans les aliments en raison de leurs effets indésirables sur la santé humaine (**Castro-Vargas et al.,2019 ; Shahidi et al., 2019**).

L'extraction est une étape cruciale et nécessite une attention particulière, car les substances à extraire sont oxydés et/ou dégradés. Des composés phénoliques de diverses plantes ont été extrait par des méthodes conventionnelles qui sont généralement de faible efficacité, prennent beaucoup de temps et consomment énormément de solvants (**Prakash, 2013**).

La méthodologie de surface de réponse est la méthode la plus couramment utilisée pour le développement, l'amélioration et l'optimisation des processus d'extraction De plus, c'est une technique mathématique et statistique efficace pour évaluer simultanément l'interaction de plusieurs paramètres expérimentaux :température, durée, type et concentration de solvant, rapport

solvant/échantillon, et les cycles d'extraction sont quelques-uns des facteurs qui, individuellement et/ou en combinaison, affectent l'efficacité de l'extraction. L'optimisation de ces paramètres est très importante pour obtenir des rendements d'extraction élevés.

La présente étude a pour objectif d'optimiser les conditions d'extraction assistée par micro-onde des composés phénoliques totaux (CPT) et l'activité antioxydante des déchets de fenouils par la méthodologie de surface de réponse où cette dernière prend en considération les interactions des paramètres expérimentaux.

Le présent mémoire est scindé en deux grandes parties : la revue de la littérature et la partie expérimentale. La première partie de ce travail concerne tout d'abord la synthèse bibliographique, qui comporte la présentation de fenouil. Elle est suivie par la méthode d'extraction MAE et l'utilisation du plan d'expérience, la deuxième partie traite est consacrée aux matériels et méthodes utilisés, suivit des résultats expérimentaux et discussion.

Une conclusion générale ainsi que des perspectives de recherche sont apportées pour compléter le présent travail.

Chapitre I.

Revue de la littérature

I. Généralités sur Le fenouil

I.1. Historique

Le fenouil est cité dans des livres d'herbes aromatiques du moyen Âge. Au XVI^e siècle, les en confectionnaient une boisson très populaire, le « sack », qui était recommandé comme un antidote (Teusher, 2005). C'est une herbe avec une grande histoire d'utilisations médicinale et culinaire. Le nom de *Foeniculum* été donné à cette plante par les Romains et est dérivé du mot latin *foenum*, c'est-à-dire herbe.

I.2. Origine et répartition géographique

Le fenouil est une plante originaire de l'est du bassin méditerranéen, il est distribué en Europe Centrale et la région méditerranéenne. Il est largement cultivé dans toutes les régions tempérées et tropicales du monde (Vienna *et al.*, 2005; Zahid *et al.*, 2009; Aprotosoiaie *et al.*, 2010), et est employé comme épice culinaire Le fenouil est également trouvé aujourd'hui en Iran, Inde, Indonésie, Pakistan, Japon et en Chine. Le fenouil doux est très cultivé en Italie (Rome, Lucques) et en France, (Aprotosoiaie *et al.*, 2010).

I.3. Description botanique et structure morphologique

C'est une plante vivace très aromatique, glabre et glauque (Catizone *et al.*, 1990). C'est une plante herbacée annuelle ou bisannuelle à longue racine fuselée. La tige est cylindrique et rameuse, à la fois souple et tubuleuse. Elle porte des feuilles alternes et pétiolées à la base. Le pétiole est pourvu d'une gaine très développée, charnue et sucrée. Les feuilles supérieures sont sessiles. (Vienna *et al.*, 2005).

Tableau I : Classification taxonomique de fenouil(Abou el-soud *et al.*, 2011)

Règne	<i>Plantae</i>
Division	<i>Tracheophyta</i>
Subdivision	<i>Spermatophytina</i>
Classe	<i>Magnoliopsida</i>
Ordre	<i>Apiales</i>
Famille	<i>Apiaceae</i>

I.4. Utilisations du fenouil

Le fenouil a été également employé dans le traitement de diabète, de la bronchite, et des toux chroniques, pour le traitement des calculs rénaux, employé aussi pour ses propriétés diurétiques, Stomachique et galactogène (Carvalho, 2005). Il est utilisé pour son action anti-inflammatoire, et anti-hirsutisme, pour activer la sécrétion du lait chez les nourrices, réguler le cycle menstruel et pour faciliter la digestion (Javidnia *et al.*,2003) .

Les bulbes de fenouil sont consommés comme légume crus ou après cuisson. Ses fruits ont une odeur anisée ; ils sont utilisés pour assaisonner les aliments, pour fabriquer des liqueurs et dans l'industrie de parfumerie (Choi et Hwang, 2004).

I.5.Composition et valeur nutritive

Tableau II: Composition du fenouil en g /100 g de matière comestible (Souci *et al.*,1994)

Composant	Moyenne
Eau	86
Protéines	2,43
Lipides	0,30
Glucides	2,84
Fibres	4,19

Tableau III: Composition du fenouil en minéraux (mg /100g de matière comestible) (Souci *et al.*,1994)

Composant	Moyenne
Sodium	86
Potassium	494
Magnésium	49
Calcium	109
Fer	2,70
Cuivre	0,0585
Zinc	0,250
Phosphore	51
Nitrate	127

Tableau IV: Composition du fenouil en vitamines (μg /100g de matière comestible)
(Souci *et al.*,1994)

Composant	Moyenne
Caroténoïdes	4,70
β -Carotène	4,70
Vitamine K	240
Vitamine B1 (thiamine)	230
Vitamine B2 (riboflavine)	110
Vitamine B3 (nicotinamide)	200
Vitamine B5 (acide pantothénique)	250
Vitamine B6 (pyridoxine)	100
Vitamine B8 (biotine)	2,5
Vitamine B9 (acide folique)	100
Vitamine C (acide ascorbique)	9,3 x 104

II. Extraction assistée par micro-ondes

Les premiers travaux utilisant les micro-ondes pour extraire des composés organiques ont été publiés par **Ganzler *et al.*, 1986**. Depuis cette date, l'extraction végétale assistée par micro-ondes a été le fruit de nombreuses recherches et de brevets. « MAE : microwav eassisted extraction ». Extraction assistée par Micro-ondes (MAE) Cette méthode relativement récente combine l'utilisation de micro-ondes (300 MHz à 800 GHz) à la méthode conventionnelle d'extraction par solvant (**Azmir *et al.*, 2013**). L'énergie délivrée dans le milieu est absorbée et est convertie en énergie thermique (**Gil-Chavez *et al.*,2013**). Les micro-ondes augmentent la température du solvant et de la plante, augmentant les cinétiques d'extraction. Dans un premier temps, grâce à l'augmentation de température et de pression au sein de l'échantillon, les extractibles se séparent de la matrice ligno cellulosique, le solvant se diffusant dans la matrice peut alors les solubiliser (**Alupului, 2012**). Cette méthode offre des avantages, tels que l'augmentation de la pureté des extraits, la possibilité de réduire les quantités de solvants toxiques utilisés, celle de réduire les coûts d'opération, l'énergie nécessaire et la consommation en solvants, ce qui en fait une technologie plus respectueuse de l'environnement. De plus, le temps d'opération peut être significativement réduit. De

récentes applications d'extractions assistées par micro-ondes, et utilisant un procédé sous pression ou sans solvant, ont également été développées (Segneau *et al.*, 2013). Cependant, bien que leurs utilisations permettent de réduire les temps de traitement et la consommation en solvants, tout en présentant de hauts rendements d'extraction, ils augmentent également de manière significative la température de la cellule. Cette élévation de température peut détruire certaines molécules thermolabiles d'intérêts pour l'industrie (Mandal *et al.*, 2007; Zellagui *et al.*, 2011). De plus, les coûts d'investissement sont élevés, ce qui peut être un frein à l'utilisation de ce type d'extraction (Ajila *et al.*, 2010).

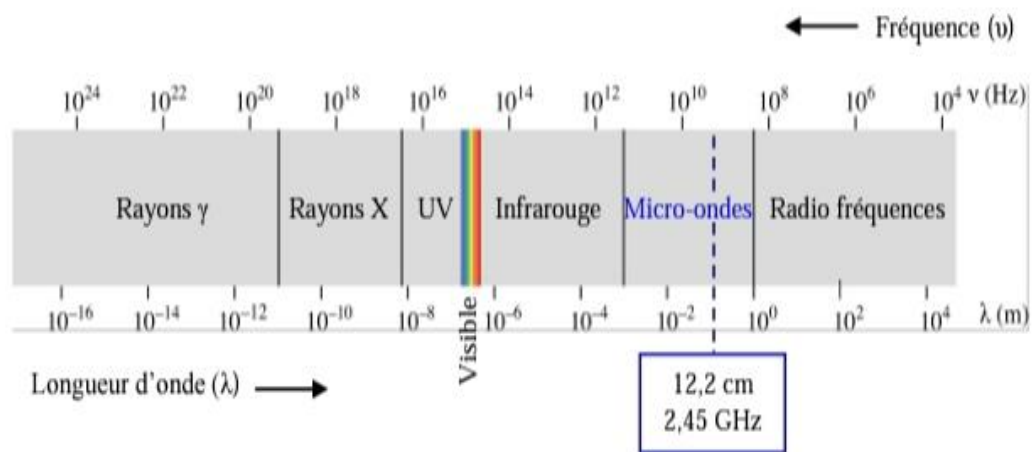


Figure 1: Représentation du spectre électromagnétique et positionnement des micro-ondes domestiques (Sahin *et Sumnu*, 2006)

II.1. Mécanisme d'extraction par micro-ondes

Le mécanisme de chauffage par micro-ondes, aussi appelé chauffage diélectrique, se fait par interactions entre la composante électrique de l'onde électromagnétique avec les substances lors que celles-ci sont soumises à un champ électrique statique ou alternatif. Il procède donc par un mécanisme de polarisation dipolaire des molécules ou par conduction ionique des ions en phase liquide ou incrustés dans les interstices solides (Galema, 1997). Le principe de chauffage de la matière par les micro-ondes est dû à deux phénomènes qui interviennent simultanément : la conduction ionique et la rotation dipolaire.

A- La conduction ionique

Les charges électriques libres (ions) soumises à un champ électrique \mathbf{E} vont migrer dans le sens du champ et sont à l'origine d'un courant de conduction \mathbf{Jc} . Il s'agit du mécanisme de conduction ionique.

$$\overline{Jc} = \sigma \cdot \overline{E} \dots \dots \dots$$

$\mathbf{j_c}$: courant de conduction, σ : conductivité électrique, \mathbf{E} : champ électrique.

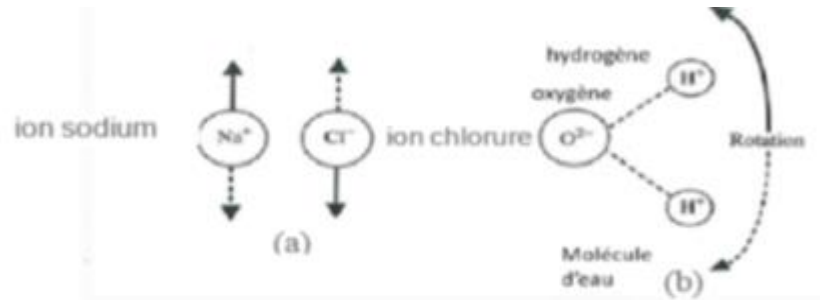


Figure 2:Interaction de la matière avec l'énergie micro-onde. (a) rotation dipolaire, (b)conduction ionique (Sahin et Sumnu, 2006).

B- Rotation dipolaire

L'application d'un champ électrique statique ou alternatif (figure 3) au sein d'un matériau diélectrique provoque une déformation des molécules ainsi qu'une réorientation de ses moments dipolaires permanents (Dressen, 2009).

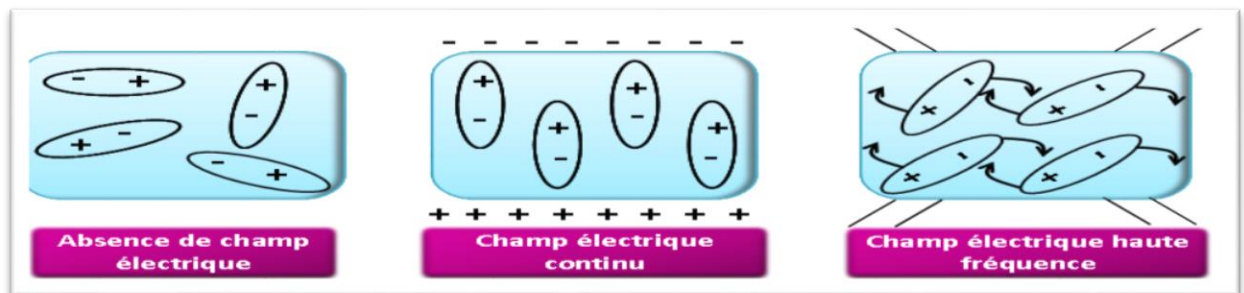


Figure 3:Distribution des dipôles sous l'effet dans un champ électrique (Dressen, 2009).

II.2. Avantages et inconvénients de la MAE

Par rapport aux techniques d'extraction classiques, les principaux avantages de la MAE sont sa rapidité, la réduction du volume de solvant utilisé, tout en ayant un rendement d'extraction amélioré. De plus, la MAE est simple d'utilisation et peu onéreuse. Néanmoins, c'est une technique d'extraction qui nécessite une étape de

filtration et/ou de centrifugation pour éliminer les particules solides après extraction.(**Sparr Eskilsson, et al., 2000 ;Wang,L et al., 2006**). Par ailleurs, les inconvénients de cette technique : Augmentation importante de la température et augmente cependant les risques de dégradation des composés thermolabiles (**Khoddami et al.,2013**).

III. Méthodologie de surface de réponse

Le terme optimisation a été couramment utilisé en chimie analytique comme moyen de découvrir les conditions auxquelles appliquer une procédure qui produit la meilleure réponse possible Parmi les techniques multivariées les plus pertinentes utilisées dans l'optimisation analytique se trouve la méthodologie de surface de réponse (MSR) (**Bezerra, Santelli, et al., 2008**). Lorsque de nombreux facteurs et interactions affectent la réponse souhaitée du processus de production, la méthodologie de surface de réponse est un outil efficace pour optimiser le processus, qui a été initialement décrite par Box et Wilson (1951) (**Sun, et al., 2010**). La méthodologie de surface de réponse est une technique utile pour l'étude de plusieurs variables d'entrée qui influencent les caractéristiques de performance et de qualité du produit ou du processus étudié. La technique fournit des procédures mathématiques et statistiques pour étudier les relations entre une ou plusieurs réponses (variables dépendantes) et un certain nombre de facteurs (variables indépendantes). La méthodologie de surface de réponse permet d'obtenir des informations à moindre coût et dans des délais plus courts (**Karazhiyan et al., 2011**).

Dans les plans de dépistage, les facteurs sont généralement examinés à deux niveaux (-1. +1). La plage entre les niveaux est l'intervalle le plus large dans lequel le facteur peut être varié pour le système à l'étudier et est choisi sur la base des informations de la littérature ou des connaissances antérieure (**Vera Candiotti et al., 2014**) . Plusieurs facteurs, chacun d'eux avec son champ de variation .A l'intérieur du champ d'un facteur continu toutes les valeurs sont théoriquement possibles. On peut ainsi y choisir deux, trois ou plusieurs niveaux en fonction des besoins de l'étude (**Goupy et Creighton, 2006**).

III.1. Domaine expérimental

Le domaine expérimental est défini par les limites minimales et maximales des variables expérimentales étudiées (Bezerra *et al.*, 2008).

III.2. Réponses ou variables dépendantes

Les réponses ou variables dépendantes sont les valeurs mesurées des résultats des expériences. Les réponses typiques sont le signal analytique (absorbance, intensité d'émission nette et signal électrique), la récupération d'un analyte, la résolution parmi les pics chromatographiques, le pourcentage de carbone résiduel et l'acidité finale entre autres. Le résidu est la différence entre le résultat calculé et le résultat expérimental pour un ensemble déterminé de conditions. Un bon modèle mathématique ajusté aux données expérimentales doit présenter de faibles valeurs de résidus (Bezerra *et al.*, 2008). Plans de surface de réponse Avec les résultats expérimentaux d'un plan de surface de réponse, un modèle polynomial, décrivant la relation entre une réponse et les facteurs considérés, est construit. Habituellement, un modèle polynomial du second ordre est construit. Ensuite, le modèle peut être interprété graphiquement et / ou statistiquement. Graphiquement, le modèle est visualisé en dessinant des tracés de contour 2D ou des tracés de surface de réponse 3D. Un tracé de contour 2D montre les lignes d'iso réponses en fonction des niveaux de deux facteurs, tandis qu'un tracé de surface de réponse 3D (représente la réponse dans une troisième dimension. À partir de ces parcelles souvent les conditions meilleures ou optimales sont dérivées.

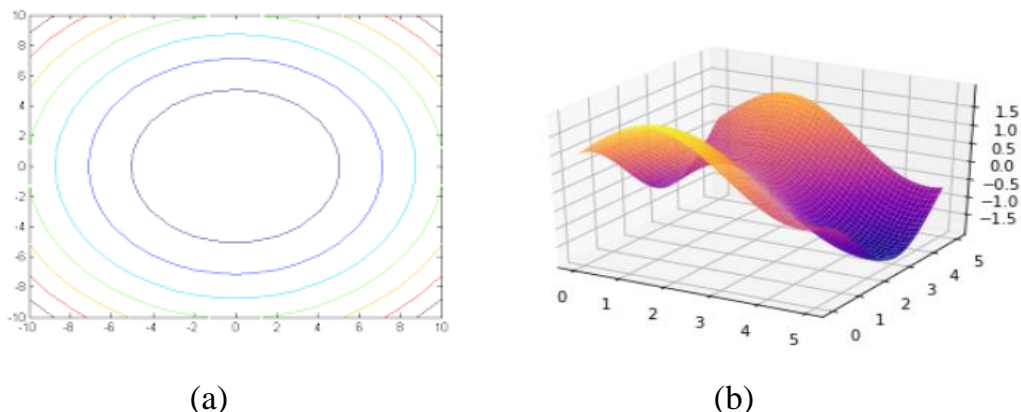


Figure 4:Tracé de contour (a) 2D ,et (b) tracé de la surface de réponse

III.3. Etapes de l'application du RSM

Certaines étapes de l'application du RSM comme technique d'optimisation sont les suivantes (**Bezerra et al., 2008**).

III.3.1. Criblage des variables

De nombreuses variables peuvent affecter la réponse du système étudié, et il est pratiquement impossible d'identifier et de contrôler les petites contributions (**Hibbert 2012**) de chaque un. Par conséquent, il est nécessaire de sélectionner les variables ayant des effets majeurs. Des plans de criblage devraient être réalisés pour déterminer laquelle des nombreuses variables expérimentales et leurs interactions présentent des effets les plus significatifs (**Bezerra et al., 2008**). Ils sont appliqués dans le cadre de l'optimisation des techniques de séparation lors du criblage et des tests de robustesse, et dans le cadre de l'optimisation de formulations, de produits ou de procédés. Le plus souvent, les plans de criblage à deux niveaux, tels que les plans factoriels fractionnaires ou Plackett-Burman (**Dejaegher et al., 2011**) sont les plus utilisées dans l'étape de sélection des facteurs car ils sont économiques et efficaces (**Vera Candiotti et al., 2014**).

III.3.2. Choix du plan expérimental

Le modèle le plus simple qui peut être utilisé dans RSM est basé sur une fonction linéaire. Pour son application, il faut que les réponses obtenues soient bien ajustées à l'équation suivante:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (1)$$

Où **k** est le nombre de variables, **β_0** est le terme constant, **β** représente les coefficients des paramètres linéaires, **x_i** représente les variables, et **ε** est le résidu associé aux expériences.

Par conséquent, les réponses ne doivent présenter aucune courbure. Pour évaluer la courbure, un modèle du second ordre doit être utilisé. Des plans factoriels à deux niveaux sont utilisés pour estimer les effets de premier ordre, mais ils échouent lorsque des effets supplémentaires, tels que les effets de second ordre, sont significatifs. Ainsi,

un point central dans les plans factoriels à deux niveaux peut être utilisé pour évaluer la courbure.

Le niveau suivant du modèle polynomial devrait contenir des termes supplémentaires, qui décrivent l'interaction entre les différentes variables expérimentales. De cette façon, un modèle pour une interaction du second ordre présente les termes suivants:

$$Y = \sum^k i = 1\beta_i X_i + \sum^{K} 1 \leq i \leq j \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2)$$

Où **B_{ij}** représente les coefficients des paramètres d'interaction.

Afin de déterminer un point critique (maximum, minimum ou selle), il est nécessaire pour la fonction polynomiale pour contenir des termes quadratiques selon l'équation présentée ci-dessous:

$$Y = \beta_0 + \sum^k i = 1\beta_i X_i + \sum^{K} i = 1\beta_{ii} X_i^2 + \sum^{K} 1 \leq i \leq j \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3)$$

Où **B_{ii}** représente les coefficients du paramètre quadratique.

Pour estimer les paramètres dans l'Eq. (3), la conception expérimentale doit garantir que toutes les variables étudiées sont effectuées à au moins trois niveaux de facteurs. Ainsi, deux modèles de surface de réponse symétrique de modélisation sont disponibles. Parmi les conceptions symétriques du second ordre les plus connues, on trouve la conception factorielle à trois niveaux, la conception Box-Behnken, la conception composite centrale et la conception Doehlert. Ces conceptions symétriques diffèrent les unes des autres en ce qui concerne leur sélection de points expérimentaux, le nombre de niveaux pour les variables et le nombre d'exécutions et de blocs. Ces matrices expérimentales sont présentées et discutées dans la section 4. (**Bezerra et al , 2008**).

III. 3.3. Traitement mathématique et statistique des données

Après avoir acquis des données relatives à chaque point expérimental d'un plan choisi, il est nécessaire d'ajuster une équation mathématique pour décrire le comportement de la réponse en fonction des niveaux de valeurs étudiés. En d'autres

termes, il doit y avoir des estimations des paramètres des équations. (1) – (3). Par conséquent, en notation matricielle, Eqs. (1) - (3) peut être représenté par

$$Y_m X_l = X_{m \times n} b_{n \times 1} + e_{m \times 1} \quad (4)$$

Où y est le vecteur de réponse. X est la matrice du plan expérimental choisi, b est le vecteur constitué par les paramètres du modèle, e est le résidu, et m et n représentent les nombres de lignes et de colonnes des matrices, respectivement l'équation (4) est résolue en utilisant une approche statistique appelée méthode des moindres carrés (MLS). MLS est une technique de régression multiple utilisé pour ajuster un modèle mathématique à un ensemble de données expérimentaux générant le résidu le plus bas possible. Après les transformations mathématiques de l'équation (5), un vecteur b contenant les paramètres peut être obtenu par l'équation suivante:

$$b_{n \times 1} = (X^T_{n \times m} X_{m \times n})^{-1} (X^T_{n \times m} Y_{m \times 1}) \quad (5)$$

est utilisé dans la construction de la surface de réponse qui décrit le comportement de la réponse (s) dans le domaine expérimental. Le grand avantage de l'Eq. (6) est le faible coût de calcul nécessaire pour déterminer les b coefficients. Dans le LSM, on suppose que les erreurs présentent un profil de distribution aléatoire avec une moyenne nulle et une variance inconnue commune et que ces erreurs sont indépendantes les unes des autres. De cette manière, l'estimation de la variance de la composante cachée du vecteur b est couramment obtenue par des répétitions authentiques du point central vers Eq. (6):

$$V(b)_{n \times n} = (X^T_{n \times m} X_{m \times n})^{-1} S^2 \quad (6)$$

Ainsi, l'extraction de la racine carrée de la composante cachée de $V(b)$ conduit à obtenir les erreurs types pour les b coefficients qui composent la équation de la surface de réponse, permettant d'évaluer son importance (**Bezerra et al., 2008**).

III. 3.4. Evaluation du modèle ajusté

Le modèle mathématique trouvé après ajustement de la fonction aux données peut parfois ne pas décrire de manière satisfaisante le domaine expérimental étudié. La manière la plus fiable d'évaluer la qualité du modèle ajusté est l'application de l'analyse de variance (ANOVA). L'idée centrale de l'ANOVA est de comparer la variation due au traitement (changement dans la combinaison des niveaux variables) avec la variation due aux erreurs aléatoires inhérentes aux mesures des réponses générées. À partir de cette comparaison, il est possible d'évaluer la signification de la régression utilisée pour prévoir les réponses compte tenu des sources de variance expérimentale.

L'absence de test d'ajustement est une autre façon d'évaluer le modèle. Il exprime la variation des données autour du modèle ajusté. Un modèle sera bien ajusté aux données expérimentales s'il présente une régression significative et un manque d'ajustement non significatif. En d'autres termes, la majeure partie de l'observation de la variation doit être décrite par l'équation de régression, et le reste de la variation sera certainement dû aux résidus. La plupart des variations liées aux résidus sont dues à une erreur pure (fluctuation aléatoire des mesures) et non à un manque d'ajustement, qui est directement lié à la qualité du modèle (Bezerra et al., 2008).

III.3.5. Détermination de l'optimum

Les surfaces générées par les modèles linéaires peuvent être utilisées pour indiquer la direction dans laquelle le dessin original doit être déplacé afin d'atteindre les conditions optimales. Cependant, si la région expérimentale ne peut pas être déplacée pour des raisons physiques ou instrumentales, la recherche doit trouver la meilleure condition opérationnelle à l'intérieur de la condition expérimentale étudiée par inspection visuelle (Bezerra et al., 2008).

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^K B_i X_i + \sum_{i=1}^K B_{ii} X_i^2 + \sum_{i>j}^k b_{ij} X_i X_j + E$$

Partie expérimentale

IV. Matériel et méthodes

IV.1. Préparation de la matière végétale

Les échantillons du fenouil ont été achetés au marché de Medjana (wilaya de Bordj Bou Arreridj) en mars 2021. Avant l'extraction, les échantillons ont été lavés avec de l'eau distillée, découpés en rondelles (0,5 -1 cm), séchés à l'air libre, puis broyés pour obtenir une poudre mince (<250 μm de diamètre). La poudre obtenue est conservée dans des flacons en verre à température ambiante à l'abri de la lumière jusqu'à utilisation.



Figure 5 : Photographies représentant la préparation des échantillons

IV.2. Procédure d'extraction assistée par micro-ondes

Un appareil de micro-onde domestique (NN-S674MF, Condor, Algérie) avec des dimensions de cavité de $22,5 \times 37,5 \times 38,6\text{cm}$ et fréquence de travail de 2450 kHz a été utilisé. L'appareil était équipé d'un système de contrôle numérique pour le temps et la puissance d'irradiation. L'appareil a été modifié afin de condenser dans l'échantillon les vapeurs générées lors de l'extraction (6figure).



Figure 6: Appareil de MAE utilisé lors de l'extraction de composés phénoliques

Pour l'optimisation de la procédure d'extraction assistée par micro-ondes, les paramètres influençant le procédé d'extraction (concentration du solvant, puissance et temps d'irradiation) ont été sélectionnés suite à une recherche bibliographique. Une quantité de 1 g de poudre de déchets de fenouil a été placée dans une fiole de fond de 250 mL contenant des quantités de méthanol-eau. La suspension a été extraite à différentes concentrations de solvant, puissance et temps d'irradiation. Les extraits ont été séparés par centrifugation à 5000 tr/min (NF 200, Nüve, Turquie) pendant 10 min, et stockés à 4 °C jusqu'à utilisation. Un nombre de 15 essais ont été réalisés avant d'obtenir l'optimum, puis une extraction dans les conditions optimales obtenues par MSR a été réalisée. Pour les expériences de l'optimisation MSR et de validation du modèle, le rendement en CPT et l'AA ont été pris en considération.

IV.3.Détermination de la teneur en composés des polyphénols

La teneur totale en phénols (TPC) des échantillons de plantes a été déterminée par le test de Folin-Ciocalteu, décrit par (**Adesegun *et al.*, 2007**). 1,0 ml d'extrait dissous dans de l'eau distillée a été mélangé avec 5,0 ml de réactif de Folin-Ciocalteu (10 %) et 4,0 ml de carbonate de sodium (0,7 M). Après 2 h d'incubation à température ambiante, l'absorbance a été enregistrée à 760 nm (UV/Vis, Biotech Engineering Management Co. Ltd, Chypre) contre un blanc d'eau. Une courbe d'étalonnage a été construite avec des étalons d'acide gallique dans l'eau (0e0,1 mg/mL). Tous les dosages ont été répétés trois fois (n.3). La teneur totale en composés phénoliques a été exprimée en mg EAG/g d'extrait de fruit sec (écart type moyen) (EAG : équivalent acide gallique).

IV.4.Evaluation de l'activité antiradicalaire DPPH

L'activité de piégeage des radicaux libres a été déterminée par spectrophotométrie contre le radical DPPH stable. 0,1 ml de chaque concentration d'échantillons de fruits (0,1e1 mg/ml), préparés dans du méthanol, a été mélangé avec 0,5 ml de volume d'une solution méthanolique de DPPH (0,004%). L'absorbance de chaque échantillon a été déterminée à 515 nm après 30 min d'incubation pendant 30 min à température ambiante. L'acide gallique a été utilisé comme contrôle positif (**Brand-williams *et al.*,1995**).

IV.5. Conception expérimentale

L'un des plans expérimentaux couramment utilisés à des fins d'ingénierie est le plan de Box-Behnken qui comprend trois variables et trois niveaux factoriels (Radojkovic *et al.*, 2012). Les variables indépendantes utilisées dans le présent travail étaient la concentration du méthanol (x_1 , %, v/v), la puissance d'extraction (x_2 , Watt) et le temps (x_3 , s), tandis que la variable de réponse était CPT et l'AA. Les niveaux codés et non codés des variables indépendantes et le plan expérimental ont été donnés dans le **tableau 1**. La valeur codée 0 représente le point central des variables et a été répétée pour une erreur expérimentale. Les points factoriels ont été codés comme ± 1 .

IV.6. Analyse des données

Toutes les données expérimentales ont été centrées à l'aide de trois mesures. La procédure de régression de surface de réponse du logiciel JMP 10 (statistical analysis system Inc., SAS) a été utilisée pour analyser les données expérimentales. Les données expérimentales ont été ajustées à un modèle polynomial de second ordre et des coefficients de régression ont été obtenus. Le modèle polynomial généralisé du second ordre utilisé dans l'analyse de surface de réponse était l'équation suivante :

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i x_i + \sum_{i=1}^3 a_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_{ij} x_i x_j \quad (i \neq j)$$

où $a_0, a_i ; a_{ii}$ et a_{ij} , sont les coefficients de régression pour les termes d'intersection, linéaire, quadratique et d'interaction, respectivement ; x_i et x_j sont les variables indépendantes. Le test de Fischer a été utilisé pour déterminer le type de l'équation du modèle, tandis que le test t de Student a été effectué pour la détermination de la signification statistique des coefficients de régression.

IV.7. Vérification du modèle

Les conditions optimales pour l'extraction des CPT et de l'AA dépendant de la composition du solvant, de la puissance et du temps d'extraction ont été obtenues à l'aide des équations prédictives de MSR. Les valeurs expérimentales et prédites ont été comparées afin de déterminer la validité du modèle.

V : Résultats et Discussion

L'optimisation de l'extraction des CPT et de l'AA à partir des déchets de fenouil est étudiée en utilisant la méthodologie de surface de réponse (MSR). Cette dernière permet d'étudier l'influence de chacun des paramètres (solvant, temps,...) et d'analyser l'interaction entre ces facteurs. La méthodologie de surfaces de réponse (MSR) est une technique visant à déterminer les variations de la réponse vis-à-vis des facteurs d'influences significatives ; elle s'est révélée être un outil puissant pour déterminer les effets de chaque facteur (variables) et les interactions entre eux, ce qui permet de traiter l'optimisation efficacement. Les procédures de MSR impliquent une stratégie expérimentale, des méthodes mathématiques et inférence statistique, qui, une fois combinées, permettent aux utilisateurs de mener une exploration empirique efficace du système étudié.

La MSR peut être appliquée à tout système qui possède les éléments clés suivants : (1) un critère d'efficacité mesurable à l'échelle continue (exemple : le temps d'extraction) et (2) des variables indépendantes quantifiables incontrôlables, qui affectent les performances du système (telles que processus d'extraction, solvant et méthode de séchage). Donnée dans ces conditions, la MSR propose des techniques permettant de trouver la réponse optimale du système de manière efficace (**Goupy et Creighton, 2006 ; Krishnaiah *et al.*, 2014**).

Le principal avantage de la MSR est que le montant des données nécessaires à l'évaluation, à l'analyse et à l'optimisation réduit considérablement le nombre d'expériences nécessaires. La MSR est une méthode plus rapide et plus économique pour recueillir des résultats de recherche que l'expérience classique à une variable à la fois. La méthode de surface de réponse nécessite trois étapes :

1. La construction du plan expérimental.
2. La modélisation de la réponse.
3. Les représentations graphiques.

Les plans utilisés dans le cadre d'une étude de MSR sont des plans quadratiques tels que les plans centraux composites (Box-Wilson) ou les plans de Box-Behnken. La modélisation de la réponse est réalisée à l'aide de techniques de régression qui permettent de relier une réponse (y) à un ensemble de facteurs x_i soit :

$$y = x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$$

V.1. Construction du plan d'expérience

L'optimisation de l'extraction des antioxydants des déchets de fenouil par la MSR est étudiée suivant le modèle de *Box-Behnken* se basant sur la maximisation des composés phénoliques totaux (CPT) et l'activité antioxydant (AA) comme des variables de réponses.

Trois paramètres (variables indépendantes), la concentration du solvant (méthanol 40-80%), la puissance (500-1000 W) et le temps d'irradiation (140-200 s), sont étudiés. Les gammes (les extrémités inférieures et supérieures) de chaque variable indépendante sont déterminées en se basant sur les observations des études préliminaires (données non présentées).

Les niveaux des facteurs, les valeurs mesurées et prédites des teneurs en CPT et AA sont regroupés dans le **Tableau VI**. Les résultats montrent que la concentration en CPT des extraits est comprise entre 317,9 et 2097,04 mg EAG/100g MS et l'AA varie entre 386,69 et 561,68 mg EAG/100g MS. Les pourcentages d'erreurs relatives moyen est de 2,106% pour les CPT et de 6,528% pour l'AA, indiquant l'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites.

Le graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues (**Figure 7a et b**) montre que les valeurs des modèles concordent avec les réponses mesurées ; toutes les valeurs des CPT et de l'AA appartiennent à l'intervalle de confiance.

L'analyse de la Variance (ANOVA) permet de calculer un paramètre statistique très utile qui est le coefficient de détermination (R^2). Ce paramètre statistique est le rapport de la somme des carrés des réponses calculées (corrigées à la moyenne) par la

somme des carrés des réponses mesurées (corrigées à la moyenne). Le coefficient de détermination renseigne sur la qualité du modèle. Si cette grandeur se rapproche de 1.

Tableau V: Facteurs et niveaux pour la MSR, matrice de conception de Box-Behnken (niveau codé et non codé), les valeurs expérimentales et prédites des CPT et de l'AA des déchets de fenouil

	<i>x1</i> <i>Solvant</i>	<i>x2</i> <i>Puissance</i>	<i>x3</i> <i>Temps</i>	CPT(mg IAG/100g)		AA(mg I AG/100g)	
				Valeurs observées	Valeurs prédites	Valeurs observées	Valeurs prédites
1	40(-)	750(0)	140(-)	649,75	835,54	509,67	507,53
2	40(-)	500(-)	170(0)	1742,89	1743,94	525,58	543,25
3	40(-)	1000(+)	170(0)	1985,5	1754,39	561,68	567,42
4	60(0)	500(-)	140(-)	858,9	672,06	507,84	492,32
5	80(+)	1000(+)	170(0)	1012,27	1011,22	524,97	507,30
6	60(0)	750(0)	170(0)	1687,12	1662,95	522,52	529,46
7	60(0)	1000(+)	140(-)	1550,47	1595,79	504,17	500,58
8	80(+)	500(-)	170(0)	917,46	1148,57	541,49	535,76
9	80(+)	750(0)	200(+)	317,9	132,11	532,31	534,46
10	40(-)	750(0)	200(+)	2097,04	2141,31	523,75	502,49
11	80(+)	750(0)	140(-)	1550,47	1506,20	386,69	407,95
12	60(0)	750(0)	170(0)	1748,47	1662,95	530,48	529,46
13	60(0)	500(-)	200(+)	1670,38	1625,07	559,85	563,445
14	60(0)	750(0)	170(0)	1553,26	1662,95	535,37	529,46
15	60(0)	1000(+)	200(+)	387,62	574,46	535,37	550,90

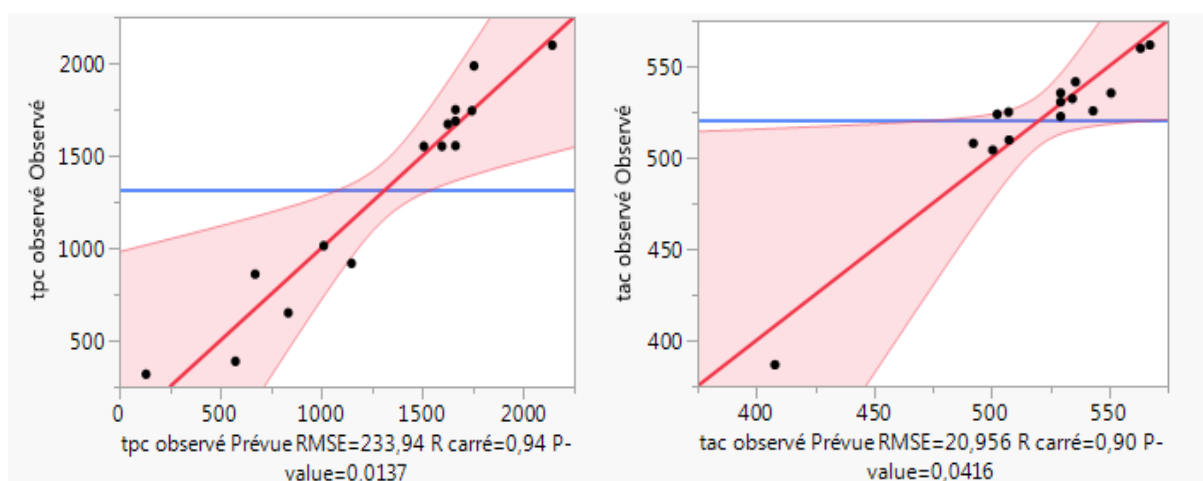


Figure 7:Graphiques des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour les teneurs en CPT et l'AA des déchets du fenouil

le modèle exprime une forte puissance d'explication. Si par contre R^2 se rapproche de 0, le modèle présente une faible capacité d'explication. Les coefficients de détermination de 0,94 et 0,90 pour les modèles des CPT et de l'AA, respectivement, confirment et indiquent de hautes significativités des deux modèles de réponse. En d'autres termes, les puissances d'explication des modèles des CPT et de l'AA sont respectivement de 94 et 90% et seulement 6 et 10% des variations des deux modèles n'ont pas été expliqués.

V.1. Modèle globale et manque d'ajustement

L'analyse de la régression des deux modèles (CPT et AA) indique que les carrés des moyennes des modèles sont supérieurs aux carrés des moyennes des résidus (**Tableaux VII**). Par ailleurs, les rapports de Fisher indiquent des valeurs de 8,8226 et 8,8222, respectivement pour les modèles des CPT et celui de l'AA, correspondant à des probabilités de 0,0137. D'après ces résultats, nous pouvons conclure que les deux modèles expriment de fortes significativité vis-à-vis des réponses expérimentales des CPT et de l'AA.

Tableau VI: Analyse de la variance du modèle et des défauts d'ajustement pour les CPT et l'AA des déchets de fenouil

Source	DL ^a	Somme des carrés	Carré des moyennes	Rapport F	Prob. > F
CPT (mg GAE/100g)					
Modèle	9	4345448,4	482828	8,8226	0,0137*
Résidus	5	273631,8	54726		
Total	14	4619080,2			
Défaut d'ajustement	3	253702,01	84567,3	8,4865	0,1072
Erreur pure	2	19929,76	9964,9		
Erreur totale	5	273631,77			
AA(mg GAE/100g)					
Modèle	9	304419,98	33824,4	8,8222	0,0137*
Résidus	5	19170,16	3834,0		
Total	14	323590,13			
Défaut d'ajustement	3	17773,887	5924,63	8,4864	0,1072
Erreur pure	2	1396,270	698,14		
Erreur totale	5	19170,157			

^aDegré de liberté ; * Valeurs statistiquement significatives ($P < 0,05$)

Cependant, ce tableau indique des rapports des carrés des moyennes de défauts d'ajustement et des erreurs pures (Rapport F) de 8,4865, correspondant aux probabilités de 0,1072. Ce qui indique que les défauts d'ajustement des deux modèles ne sont pas significatifs. Lorsque le test de défaut d'ajustement est non significatif, le modèle est jugé bon. A partir de l'analyse des variances des modèles ainsi que de leurs défauts d'ajustement, les deux modèles quadratiques des CPT et de l'AA ont de fortes puissances d'explication des résultats expérimentaux et sont jugés bons.

V.2.Modèle mathématique

Les effets des trois paramètres (x_1 : concentration du solvant, x_2 :puissance et x_3 : temps d'irradiation) ainsi que leurs interactions sur les réponses d'extraction des CPT et l'AA des déchets de fenouil sont synthétisés dans le **Tableau VIII**.

Connaissant les valeurs du coefficient a_0 , les coefficients linéaires, les coefficients des interactions et quadratiques de chaque facteur, ces valeurs sont rapportées dans la fonction des CPT et de l'AA, le modèle mathématique postulé (équation 2 et 3) est un modèle polynomial de second degré présenté par la relation suivante :

$$CPT = 1662,95 - 334,635 x_1 - 669,965x_1x_3 - 493,5825x_2x_3 - 403,4238 x_3^2 \dots\dots\dots(2)$$

$$AA = 529,4566 + 30,3637x_3 + 32,885x_1x_3 \dots\dots\dots(3)$$

II.3. Effet des facteurs

Effet linéaire : Les équations 2 et 3 montre que les facteurs qui influences d'une manière hautement significative sur l'extraction des CPT et TAC par MAE est la concentration du solvant (x_1) avec une probabilité $P < 0,0099$ pour CPT et le temps d'irradiation (x_3) avec une probabilité de $P < 0,0094$ pour l'AA .Cependant l'impact est non significatif pour les autres facteurs.

Effet quadratique : L'effet quadratique x_3^2 (temps*temps) influence d'une manière significative sur la teneur en CPT avec des probabilités $P < 0,0212$; tandis que l'effet quadratique x_1^2 (solvant*solvant) et x_2^2 (puissance*puissance) ne sont pas significatifs.

Effet d'interaction : Les interactions $x_1 \times x_3$ (solvant*temps), $x_2 \times x_3$ (puissance*temps), sont significatives sur l'extraction des CPT avec des probabilités $P < 0,0023$ et $P < 0,0083$, respectivement. Alors que l'interaction $x_1 \times x_2$ (solvant*puissance), n'est pas significative. Pour l'AA, il n'y a aucun effet d'interaction entre les facteurs.

Tableau VII: Paramètres des modèles de surface de réponses des CPT et de l'AA des déchets de fenouil

Paramètre	Estimation	Erreur standard	t ratio	Prob. > t
CPT (mg AGE/100g)				
Constante	1662,95	135,0634	12,31	<,0001*
Concentration(40,80)	-334,635	82,70909	-4,05	0,0099*
Puissance(500,1000)	-31,72125	82,70909	-0,38	0,7171
Temps(140,200)	-17,08125	82,70909	-0,21	0,8445
Concentration*Temps	-669,965	116,9683	-5,73	0,0023*
Concentration*Puissance	-36,95	116,9683	-0,32	0,7648
Temps*Puissance	-493,5825	116,9683	-4,22	0,0083*
Concentration*Concentration	-105,7363	121,7445	-0,87	0,4248
Temps*Temps	-403,4237	121,7445	-3,31	0,0212*
Puissance*Puissance	-142,6837	121,7445	-1,17	0,2940
TAC (mg GAE/100g)				
Constante	529,45667	12,09912	43,76	<,0001*
Concentration(40,80)	-16,9025	7,409165	-2,28	0,0714
Puissance(500,1000)	-1,07125	7,409165	-0,14	0,8907
Temps(140,200)	30,36375	7,409165	4,10	0,0094*
Concentration*Temps	32,885	10,47814	3,14	0,0257*
Concentration*Puissance	-13,155	10,47814	-1,26	0,2648
Temps*Puissance	-5,2025	10,47814	-0,50	0,6406
Concentration*Concentration	-14,86458	10,906	-1,36	0,2311
Temps*Temps	-26,48708	10,906	-2,43	0,0595
Puissance*Puissance	23,837917	10,906	2,19	0,0805

*Values statistically significant at $P < 0,05$

V.4. Représentation spatiale et analyse des modèles de surface de réponse

La meilleure façon d'exprimer l'effet de toute variable indépendante sur l'extraction CPT et l'AA est de générer des tracés de réponse de surface des modèles, qui ont été réalisés en faisant varier deux variables dans la plage expérimentale à l'étude et en maintenant l'autre variable à son niveau central (niveau 0)(Lu *et al.*, 2011 ; Ghoreishi et Heidari., 2013).

La **figure 8** illustre la représentation tridimensionnelle des effets de la concentration du solvant (x_1) et de la puissance d'irradiation (x_2) sur l'extraction CPT (**Figure. 8a**) et l'AA (**Figure. 8b**) des déchets de fenouil. On peut observer que la concentration du solvant exerce un effet significatif sur la teneur en CPT. L'examen des graphiques de la **figure 8** n'ont pas montré l'existence des niveaux de concentration optimaux pour la CPT et l'AA. Ceci est dû à l'absence de l'effet quadratique de la concentration du solvant comme le confirment les résultats du **Tableau VIII**. L'estimation du coefficient pour le terme quadratique de la concentration du solvant est plus élevé à la fois pour les CPT et l'AA par rapport au terme quadratique du temps d'irradiation. Ces résultats ont été également corroborés par les résultats de l'ANOVA (**Tableau VII**).

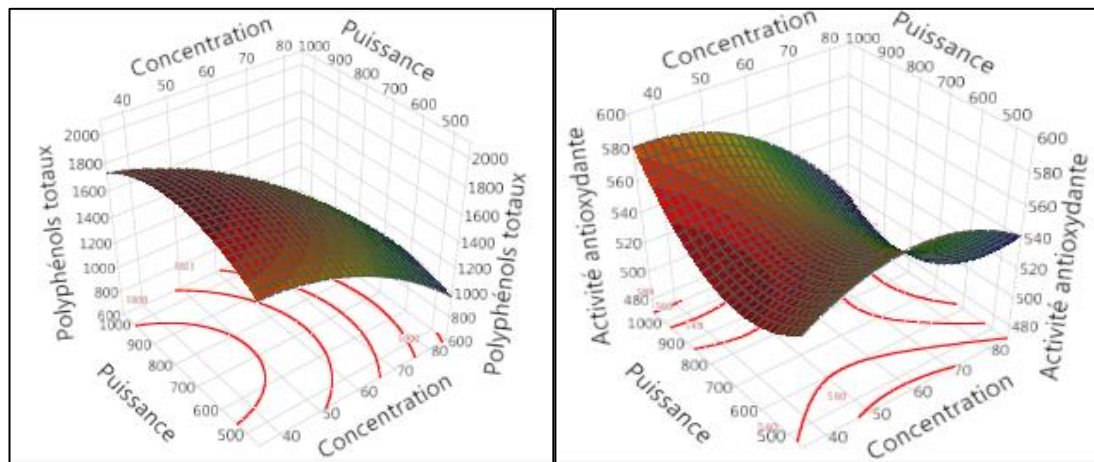


Figure 8: Graphiques de surface de réponse montrant les effets de la concentration de solvant et la puissance sur les CPT et l'AA des déchets de fenouil

La polarité joue un rôle important dans l'extraction des antioxydants. L'augmentation de la concentration du méthanol provoque une diminution de sa polarité, ce qui favorise l'extraction des composants moins polaires (**Cheok et al., 2012**). En outre, l'augmentation de la concentration du méthanol favorise la dégradation des membranes cellulaires qui améliore la perméabilité du solvant dans la matrice solide (**Vatai et al., 2009**). Néanmoins, à une très forte concentration en méthanol, la polarité résultante est inappropriée pour l'extraction d'antioxydants.

Les effets de la concentration du solvant (x_1) et du temps d'irradiation (x_3) sur l'extraction du CPT et l'AA ont été représentés dans les **Figures 9 a et b**, respectivement. D'après ces figures, la concentration du solvant le temps d'irradiation affectent fortement l'extraction des antioxydants. L'examen des graphes de la **figure 9** n'a pas montré l'existence des niveaux optimaux de concentration pour le CPT et l'AA. Ce la est dû à l'absence de l'effet quadratique de la concentration du solvant et du temps d'irradiation comme l'indique le **Tableau VIII**. L'estimation des coefficients quadratiques de la concentration du solvant et du temps d'irradiation n'étaient pas statistiquement significatifs pour les CPT et l'AA. Cependant, l'interaction entre les deux facteurs a été observée pour les CPT et l'AA. Ces résultats sont également appuyés par les résultats de l'ANOVA dans les **Tableau VII**.

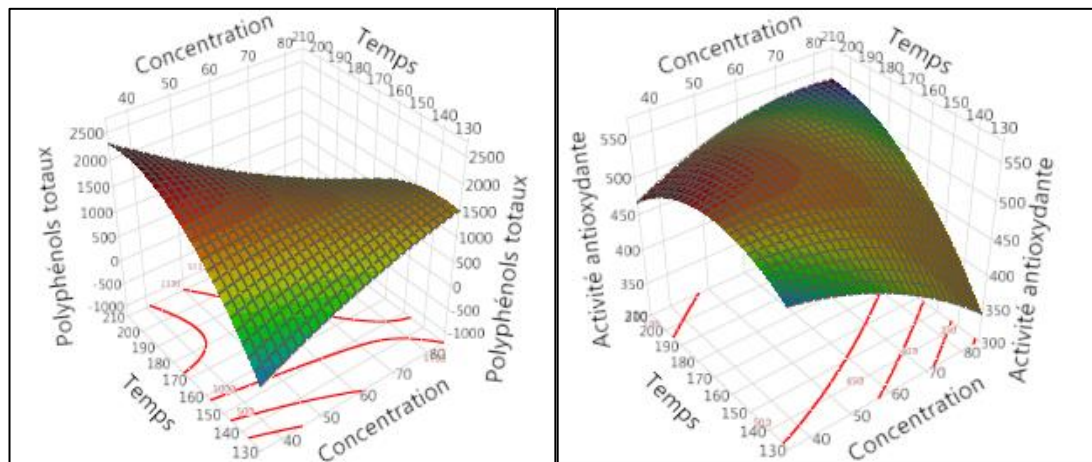


Figure 9: Graphiques de surface de réponse montrant les effets de la concentration de solvant et le temps d'irradiation sur les CPT et l'AA des déchets de fenouil

L'extraction à des températures élevées favorise l'extraction et ce par l'augmentation à la fois de la solubilité du soluté et du coefficient de diffusion. Le chauffage adoucit les tissus végétaux et affaiblit les interactions phénol-protéines et phénol-polysaccharide, avec plus de diffusion de polyphénols dans le solvant (**Shi et coll., 2003**). Cependant, le chauffage ne peut pas augmenter l'extraction phénolique indéfiniment. Au-dessus de 50° C, la stabilité de ces composés diminue avec des effets néfastes sur l'AA (**Naczki et Shahidi, 2004**).

Les effets de la puissance (x_2) et du temps d'irradiation (x_3) sur l'extraction du CPT et l'AA ont été représentés dans les **Figure 10 a et b**, respectivement. Selon la **Figure 10**, il a été observé que la puissance et le temps d'irradiation influencent l'extraction des CPT et l'AA. L'estimation des coefficients quadratiques de la concentration du solvant et du temps d'irradiation n'étaient pas statistiquement significatifs pour les CPT et l'AA. Ces résultats sont également appuyés par les résultats de l'ANOVA dans les **Tableau VII**.

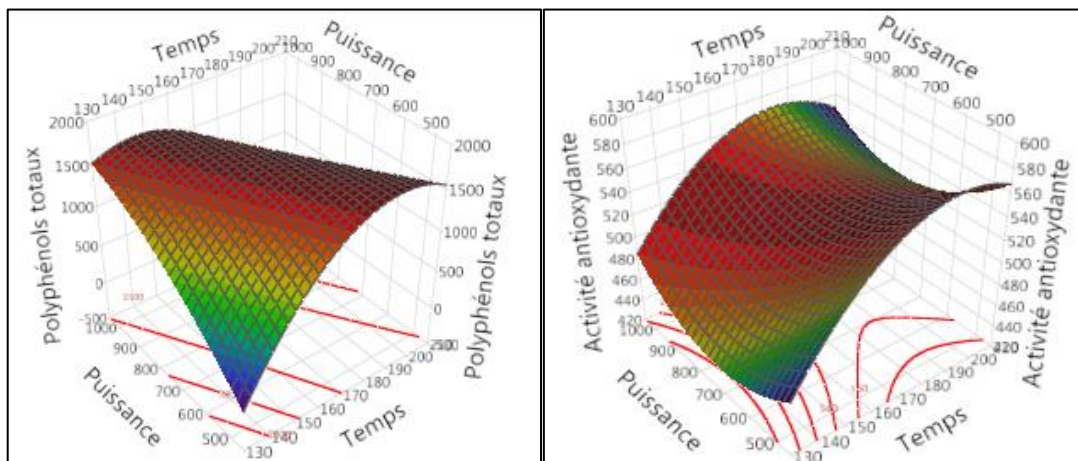


Figure 10: Graphiques de surface de réponse montrant les effets du temps et de la puissance d'irradiation sur les CPT et l'AA des déchets de fenouil.

Le transfert de masse du matériel végétal au solvant est lié au temps et la température. Le transfert de masse augmente avec le temps jusqu'à ce que le maximum d'extraction ait été atteint. La température accélère la diffusion et augmente ainsi l'extraction (**Kassama et al , 2008**).

V.5. Validation expérimentale du modèle

Afin de vérifier la capacité prédictive du modèle, les conditions optimales ont été déterminées en utilisant la désirabilité maximale. Ces conditions ont été utilisées pour l'extraction des CPT et le test de l'AA. Les résultats des conditions optimales, pour obtenir la plus grande teneur composés phénoliques totaux ainsi qu'une activité antioxydante maximale, sont 40% pour la concentration du méthanol, 700Watt pour la puissance d'irradiation, et 200s pour le temps d'irradiation. Dans ces conditions optimales, les valeurs expérimentales étaient de 2486,99 et 658,25mgEAG/100g pour

lesCPT et l'AA, respectivement. Ces résultats expérimentaux étaient en accord avec les valeurs prédites pour le CPT et l'AA (2474,79 et 655,87 mgGAE/100 g, respectivement).

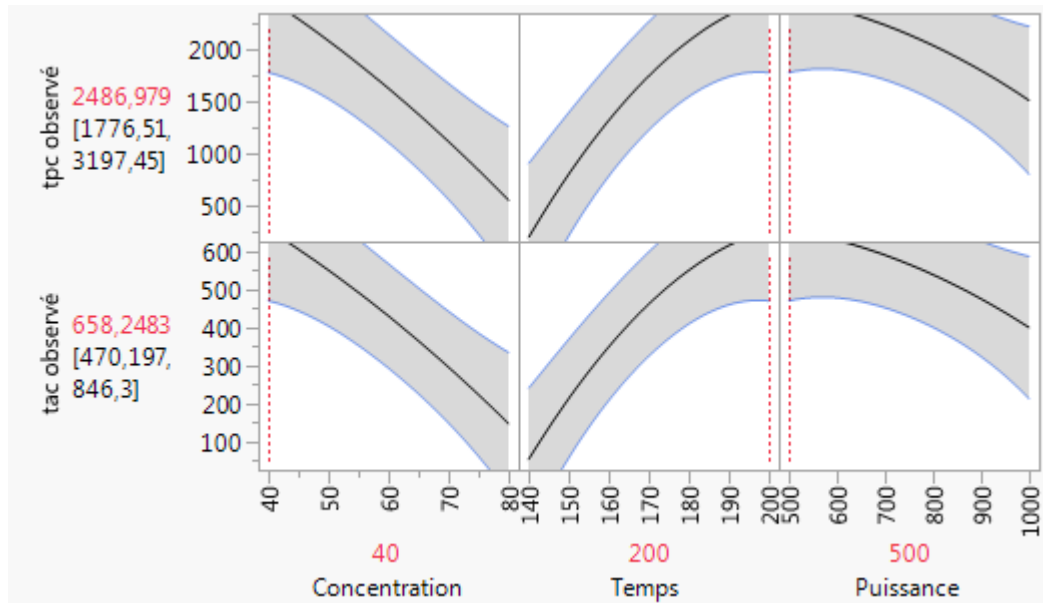


Figure 11 : Profileur de prévision avec la désirabilité maximale

Conclusion

En termes de cette étude qui consiste à valoriser les déchets de fenouil par l'évaluation de leur potentiel antioxydant attribuable aux composés phénoliques totaux, l'optimisation des conditions d'extraction assistée par micro-onde (MAE) de ces composés a été opérée en utilisant la méthodologie de surfaces de réponse.

Une forte corrélation du modèle mathématique indique qu'un modèle polynomial quadratique peut être utilisé pour optimiser l'extraction solide-liquide des antioxydants de déchets de fenouil.

Les valeurs expérimentales (2486,99 et 658,25 mg EAG/100g pour les CPT et l'AA, respectivement) se sont avérées être en accord avec celles prédites (2474,79 et 655,87 pour les CPT et l'AA, respectivement) et ont clairement indiqué la pertinence des modèles quadratiques développés. Ces résultats confirment la prévisibilité du modèle pour l'extraction des CPT et l'AA des déchets de fenouil dans les conditions expérimentales utilisées (concentration du méthanol 40%, puissance d'irradiation 700Watt, temps d'extraction 200s).

Ce procédé optimisé qui est simple, rapide, efficace et non dénaturant peut être employé pour l'extraction des substances d'intérêt aussi bien dans les travaux de recherche que dans le domaine industriel.

Cette étude peut être considérée comme un travail préliminaire qui rentre dans le cadre de valorisation de déchets. A présent, il serait intéressant de compléter le présent travail par :

- ✓ Incorporation des extraits secs dans des formulations alimentaires ;
- ✓ Procéder à une extraction assistée par micro-onde couplée avec les ultrasons ;
- ✓ Etudier plusieurs facteurs (ratio solide/liquide, température,) ;
- ✓ Caractérisation de l'extrait sec des déchets de fenouil ;

Références bibliographiques

- Abou el-soud 1 N ., El-laithy N., el-saeed G., Wahby M.S., Khalil M., Morsy F Shaffie N. (2011).**antidiabetic activities of foeniculum vulgare mill. Essential oil in streptozocininduced Diabetic rats Macedonian journal of Medical sciences.4(2):139-146.
- Adesegun , S.A.,et Danesi , M.A(2005).**comparison of the therapeutic efficace of phonophoresis and iontophoresis using dexamethasone sodium phosphate in the management of patients with knee osteoarthritis. The Nigerian postgraduate medical jornal ,2007,VOL14,N A03,p,190-194.
- Aprotosoai A.C., Spac A.D., Hancianu M., Miron A., Tanasescu V.F., DorneanuV. And Stanescu U., 2010.** The chemical profile of essential oils obtained from fennel fruits (Foeniculum vulgare Mill.). FARMACIA, Vol. 58 (1); pp. 46-54.
- Alupului, A. (2012).** Microwave extraction of active principles from medicinal plants. U.P.B. Science Bulletin, Series B, volume 74, numéro 2.
- Azmir, J., Zaidul, I.S.M., Rahman, M.M., Sharif, K.M., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M.H.A., Ghafoor, K., Norulaini, N.A.N, Omar, A.K.M. (2013).** Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. Journal of Food Engineering, volume 17, p. 426-436.
- Ajila, C.M., Brar, S.K., Verma, M., Tyagi, R.D., S. Godbout, S., Valéro, J.R. (2010).** Extraction and Analysis of Polyphenols: Recent trends. Critical Reviews in Biotechnology, volume 31, numéro 3, p. 227–249.
- Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S. et Escaleira, L.A. (2008).**La méthodologie des surfaces de réponse (RSM) comme outil d'optimisation en chimie analytique .Talanta, 76 (5), 965-977.
- Bezera, M. A Santelli. R. E Oliveira, E. P. villar 1. S. &Escaleira, L. A. (2008).** Response Surtace methodology (RSM) as a tool for optimization in analyticaï chemistry. Idiana 76(5),965-977.
- Brand-williams, w,cuvelier ,M, E,et Berset, C,W,T,(1995).**Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. LWT-Food science and Technology , 28(1),25-30

- Castro-Vargas, H. I, Ballesteros Vivas. D. Ortega Barbosa, J., Morantes Medina, S.J. Aristizabal Gutierrez, F., et Parada-Alfonso, F. (2019).** Composés Phénoliques Bioactifs Trom Les Déchets Agroindustriels Des Cultivars De Mangue Colombien 'Sugar Mango' Et Tommy Atkins'-Une Alternative Pour Leur Utilisation Et Leur Valorisation. *Antioxydants (Bâle)*. 8(2).
- Carvalho, A. M. (2005).** Etnobotánica del Parque Natural de Montesinho. Plantas, tradición y saber popular en un territorio del nordeste de Portugal. Madrid:Universidad Autónoma.
- Catizone P, Marotti M, Toderi G et Tetenyi P. (1990).** Culture des plantes médicinaleset aromatiques.
- Cheok, C.Y., Chin, N.L., Yusof, Y.A., Talib, R.A., Law, C.L., 2012.** Optimization of total phenolic content extracted from Garciniaman gostana Linn. hull using response surface methodology versus artificial neural network. *Ind. CropsProd.* 40, 247–253.
- Choi,E.M., Hwang, J.K., (2004).** Anti-inflammatory, analgesic and antioxidant activities of the fruit of *Foeniculum vulgare*. *Fitoterapia* 75 (2004), 557–565.).
- D.B. Hibbert,** Quality Assurance for the Analytical Chemistry Laboratory, Oxford University Press, New York, 2007.
- Dejaegher, B., et Vander Heyden, Y. (2011).** Experimental designs and their recent advances in bset-up, data interpretation, and analytical applications. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 56(2), 141-158.
- Dressen M. (2009).** Microwave heating in fine chemical applications: role ofheterogeneity. Thesis of Eindhoven University of Technology, Netherlands.
- Galema, Saskia. (1997).** Microwave chemistry. *Chemical Society Reviews*, vol. 26,p.233-238.
- Ghoreishi , S. M. , &Heidari , E. (2013) .** Extraction of Epigallocatechin - 3 - gallate from green tea via supercritical fluid technology : Neural network modeling and response surface optimization . *The Journal of Supercritical Fluids* , 74. 128-136 .
- Gil-Chavez, G.J., Villa, J.A., Ayala-Zavala, F., Heredia, J.B., Sepulveda, D., Yahia, E.M., Gonzalez-Aguilar, G.A. (2013).** Technologies for extraction and production of bioactive compounds to be used as nutraceuticals and food ingredients: an overview. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, volume12, p. 5-23.

- Goupy, J., et Creighton, L. (2006).** Introduction to experimental designs-3rd edition-Book + CD-Rom: Hachette.
- Haddar Wafa,Imen Elksibia, NizarMeksia,b, M. Farouk Mhenni. (2014).**Valorization of the leaves of fennel (*Foeniculum vulgare*) as natural dyes fixed on modified cotton: A dyeing process optimization based on a response surface methodology. *Industrial Crops and Products* 52-588– 596.
- Javidnia K., Dastgheib L., Mohammadi Samani S. et Nasiri A .2003.** Antihirsutism activity of Fennel (fruits of *Foeniculum vulgare*) extract – A double-blind placebo controlled study. *Phytomedicine*. 10:455-458.
- Karazhiyan, H., Razavi, S. M. A., & Phillips, G. O. (2011).** Extraction optimization of a hydrocolloid extract from cress seed (*Lepidium sativum*) using response surface methodology. *Food Hydrocolloids*, 25 (5), 915-920.
- Khoddami, A., Wilkes, M.A., Roberts, T.H. (2013).** Techniques for analysis of plant phenolic compounds. *Molecules*, volume 18, p. 2328–2375.
- K. Ganzler, J. Blöchl and K. Valko, in H. Kalasz and L. Ettre (Editors),** Chromatography, the State of the Art, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1986, p. 435.
- Krishnaiah, Y.S.R., Xu, X., Rahman, Z., Yang, Y., Katragadda, U., Lionberger, R., Peters, J.R., Uhl, K., Khan, M.A., 2014.** Development of performance matrix for generic product equivalence of acyclovir topical creams. *International Journal of Pharmaceutics* 475, 110-122.
- L.S. Kassama, J. Shi, M. Le Maquer ,M.O. Ngadi, G.S.V. Raghavan,** Modeling rheological properties of mango puree, *Asian J. Inf. Technol.* 4 (6) (2008) 583–589.
- Lu , C. L. , Li , Y.M. , Fu , G. Q .. Yang .L. 1. , Jiang ,J. G .. Zhu .L ..Lin , F - L , Chen , J. , & Lin , Q. S. (2011) .** Extraction optimisation of daphnoretin from root bark of *Wikstroemia indica*(L.) CA and its anti - tumour activity tests . *Food Chemistry* , 124 (4) , 1 500-1506 .
- Mandal, V., Mohan, Y. et Hemalatha, S. (2007).** Microwave assisted extraction - an innovative and promising extraction tool for medicinal plant research. *Pharmacognosy Reviews*, volume 1, numéro 1, p. 7-18.
- Naczki, M. , et Shahidi , F. (2004) .** Extraction and analysis of phenolics in food . *Journal of chromatography A*. 1054 (1-2) , 95-11.
- Parejo Irene, Francesc Viladomat, Jaume Bastida, Guillermo Schmeda-hirschmann, Jesú s Burillo, and Carles Codina. (2004).** (a). bioguided isolation

and identification of the nonvolatile antioxidant compounds from fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) waste. *J. Agric. Food Chem.* 52, 1890–1897

Prakash M.J, Manikandan S, VignaNivetha C, Dinesh R. (2013). Ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from *Nephelium lappaceum* L. fruit peel using central composite face centered response surface design. *Arabian Journal of Chemistry* .

Radojkovic, Vladimir Cakarevic, Javier Verdú, Alex Pajuelo, Francisco J Cazorla, Mario Nemirovsky, Mateo Valero 2012 ,Modelling of the process of solid-liquid extraction of total polyphenols from soybeans, *Czech J. Food Sci.* 28 (2010) 206– 212.

Robya Mohamed Hussein Hamdy, Mohamed Atef Sarhana, Khaled Abdel-Hamed Selima, Khalel Ibrahim Khalela. (2013). Antioxidant and antimicrobial activities of essential oil and extracts of fennel (*Foeniculum vulgare* L.) and chamomile (*Matricaria chamomilla* L.). *Industrial Crops and Products* 44,437– 445.

Souci S. W., Fachmann W. et Kraut H. 1994. Feuille, tiges et fleurs. In : « Lacomposition des aliments ». 5^{ème} édition. Ed. CRC Press. P. 674.

Shahidi, F., Varatharajan, V., Oh, W. Y., et Peng, H. (2019). Composés phénoliques dans les sous-produits agro-alimentaires, leur biodisponibilité et leurs effets sur la santé. *Journal of Food Bioactives*, 5.

Sun. Y. , Liu , J. , & Kennedy , J. F. (2010) . Application of response surface methodology for optimization of polysaccharides production parameters from the roots of *Codium sp. pilosula* by a central composite design .*Carbohydrate Polymers* , 80 (3) , 949-953.

Sahin, S. et Sumnu, S. G. (2006). "Physical Properties of foods." Ed Springer Science, Turkey.

Salama Zeinab A , El Baz Farouk K, Gaafar Alaa A , Fathy Zaki Mohamed. (2015).Antioxidant activities of phenolics, flavonoids and vitamin C in two cultivars of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) in responses to organic and bio-organic fertilizers. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences.* 14, 91–99.

Sahin, S. et Sumnu, S. G. (2006)."Physical Properties of foods." Ed Springer Science, Turkey.

Sparr Eskilsson, C. and Björklund, E. (2000) Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*, 902(1), 227-250.

- Segneanu, A-E., Cziplé, F., Vlaza, P., Sfirloaga, P., Grozescu, I., Gherman, V.D. (2013).** Biomass now – Sustainable growth and use, Chapitre15 : Biomass extraction methods, InTech, p. 389-400.
- Shi , J. , Yu , J. , Pohorly , J. , Young , J. C. , Bryan , M. , & Wu , Y. (2003) .** Optimization of the extraction of polyphenols from grape seed meal by aqueous ethanol solution .J Food AgricEnviron , 1 (2) . 42-7 .
- Teuscher E, Anton R, Lobstein (2005).***Plantes aromatiques : Epics, aromates,condiments et huiles essentielles.* Tec & doc, Paris.P236.
- Vatai, T., Skerget, M., et Knez, Z. (2009).** Extraction of phenolic compounds from elder berry and different grape marc varieties using organic solvents and/or supercritical carbon dioxide. Journal of Food Engineering, 90, 246–254.
- Vera Candiotti, L., De Zan, M. M., Cámara, M. S., &Goicoechea, H. C. (2014).**Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. Talanta, 124(0), 123-138.
- Vienna C.F., Bauer R., Carle R., Tedesco D., Tubaro A. and Zitterl-Eglseer K.,2005.** Assessment of plants/herbs, plant/herb extracts and their naturally or synthetically produced components as “additives” for use in animal production. FEEDAP; 297p.
- Zahid N.Y., Abbasi N.A., Hafiz I.A. and Ahmad Z., 2009.** Genetic diversity of indigenous fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) Germplasm in pakistan assessed by RAPD markers. Pak. J. Bot., 41(4): pp.1759-1767.
- Zellagui, N. Gherraf, A. Elkhateeb, M. E. F. Hegazy, T. A. Mohamed, A.Touil, A. A. Shahat, S. Rhouati, J.Chil. Chem. Soc, 2011, 56(3), 759-763.**

Annexes

Annexe 1

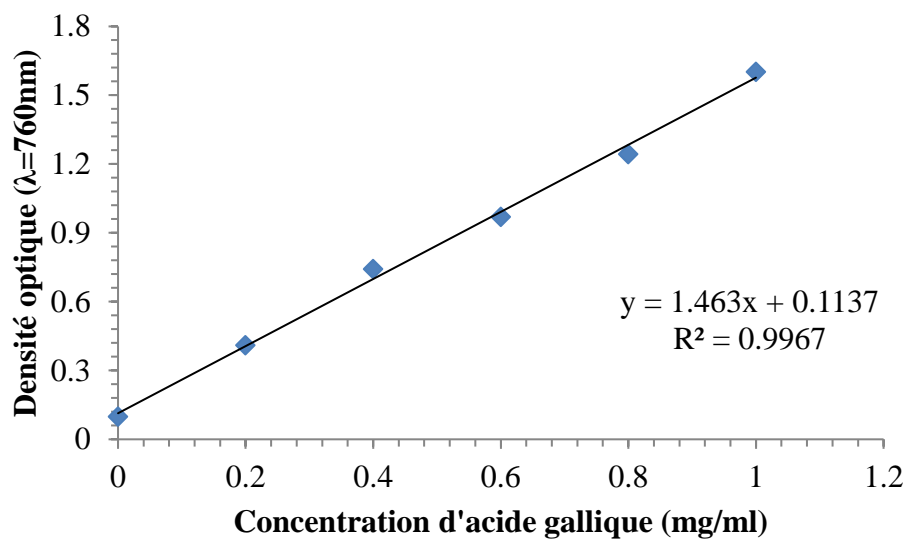


Figure 1 : Courbe d'étalonnage des polyphénols totaux

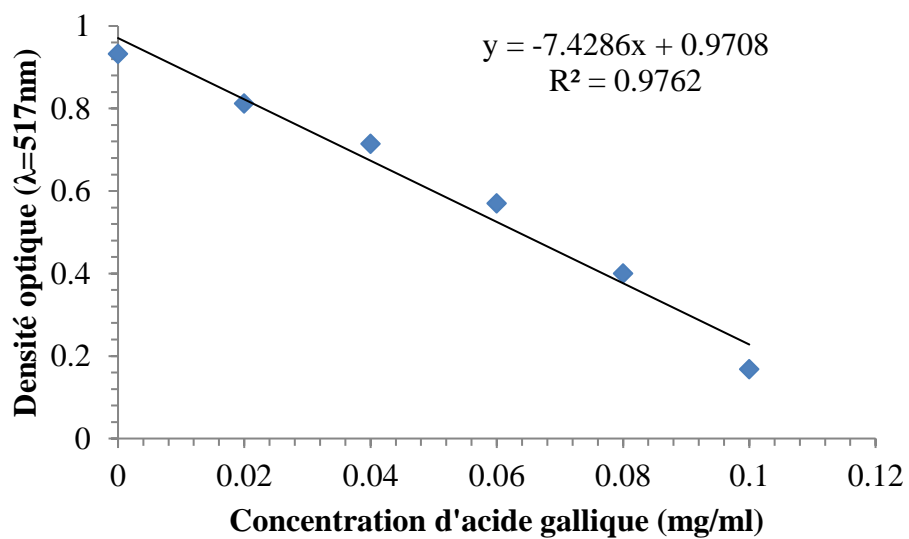


Figure 2 : Courbe d'étalonnage de l'activité antioxydante totale

Annexe 2

Tableau I : Types de déchet dans quelques produits agricoles

Produit	Type de déchet	Dates de fabrication	% déchet total
Tomate	Epluchures, pépins, pourriture	Aout-Septembre	15
Poivron de Piquillo	Coeur, restes épluchure	Septembre-Décembre	53
Asperges	Epluchures	Avril-Juin	51
Artichauts	Bractée, tiges	Avril-Juin	63
Haricot verts	Pointes	Juillet-Septembre	28
Champignons	Pied, parties éliminées après tri	Octobre-Juin	21
Poireau	Feuilles, racines	Novembre-Mars	47
Pousses d'ail	Parties blanches	Juin-Aout	17
Bourrache	Feuilles	Novembre-Février	28
Chardons	Feuilles, cœur	Décembre-Mars	65
Bettes	Feuilles charnues	Décembre-Mars	48
Epinards	Feuilles sèches, jaunes		13

Source : https://www.infoagro.com/conservas/residuos_conservas_vegetales.htm

Résumé : Dans cette étude, une méthode d'extraction à savoir MAE été utilisée pour l'extraction des polyphénols totaux à partir des déchets de fenouil . Une application des plans d'expérience est envisagée à fin d'optimiser les conditions d'extraction L'effet des variables indépendantes (pourcentage de méthanol, temps, puissance des micro-ondes,)sur deux réponses (la teneur en polyphénols totaux, l'activité antioxydante) a été évalué en utilisant la méthodologie de surface de réponse (MSR). Les modèles polynomiaux de second ordre obtenus par MRS décrivent d'une manière satisfaisante la méthode d'extraction.

Mots clés : Polyphénols, optimisation, plan d'expérience, valorisation, déchets, Fenouil, micro-onde, extraction.

Abstract: In this study, extraction methods namely MAE were used for extraction of total polyphenols from fennel waste. An application of experimental design is envisaged in the aim to optimize the extraction conditions The effect of the independent variables; percentage of methanol, time, power of microwave, in three responses; the total polyphenol content, antioxidant activity was evaluated using the response surface methodology (RSM). The second order polynomial models obtained by RSM describe satisfactorily the two extraction methods. Finally,

key words: microwave assisted extraction, Polyphenols, Optimization, Mathematical model, waste valuation, Fennel.

ملخص: في هذه الدراسة، تم استخدام طريقة لاستخراج وهي MAE و هذا لاستخراج مادة البوليفينول من بقايا البسباس بتطبيق التصميم التجريبي لتحسين ظروف الاستخراج. وقد تم دراسة تأثير المتغيرات المستقلة (نسبة الكحول، الوقت، قوة الميكروويف) وذلك باستخدام منهجية استجابة السطح RSM

كلمات مفتاحيه: استخراج مساعد بالميكروويف، البوليفينول، التحسين، نموذج رياضي، بقايا البسباس.