

Université A. MIRA- Bejaia
Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie



Mémoire de Master

Présenté par :

-M^{lle} BOUTAGHANE Lila

-M^{lle} MEKHZEM Fouzia

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

Optimisation du procédé d'activation du charbon actif préparé à partir des grignons d'olive : application à la décoloration d'une huile alimentaire.

Soutenu le : 02/07/2018

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} AIT AHMED Nadia	Chimie	Présidente
M ^{me} BRAHMI- INGRACHEN. Daouia	Chimie	Examinatrice
M ^r HENACHE Zahir	Chimie	Encadreur

2017/2018

Remerciement

Nous remercions le bon Dieu de nous avoir donné le courage pour affranchir

Les obstacles de la vie.

Nos vifs remerciements s'adressent également à :

Notre promoteur Monsieur **HENACHE ZAHIR** pour nous avoir guidés

Tout le long de notre travail.

Nos remerciements vont aussi à Madame **AIT AHMED NADIA** de nous avoir

Honoré de sa présence en temps que présidente de jury.

Nous remercions également Madame **BRAHMI DAOUIA** d'avoir accepté de

Juger notre travail.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la

Réalisation de ce travail.

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce travail :

*A vous les plus chères de ma vie, mes très chers parents, vous avez fait plus que
Votre devoir, je voudrais que vous sachiez que je vous aime.*

A mes chères sœurs :

chafia & fariza & maissa.

Ma chères fariza & sa famille

A mes chers frères :

fahim & tarik & assalass & massilass

A ma cousine adorable Lynda & sa famille

A mes chère(s) ami(e)s :

Anis & Elhachemi & fares & habib

hassiba & katia & sabrina & nassima & hana & sabiha

A ma chère et unique ; ma binôme et toute sa famille MEKHZEM

& la famille BOUTAGHANE

Sans oublier mes chères Doudou & Amina qui m'ont accompagnée

Tout le long de mon travail.

Toute la promotion Chimie analytique 2017/2018

Lila

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mes très chers parents

Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont

Ils ne cessent de me combler.

Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce projet mon fiancé :

Nabil

et à toute sa famille .Bacha.

Je dédie ce travail aussi plus spécialement aux personnes qui m'ont toujours aidé

Mes deux frères :

Nacer & Rafik

A mes très chères et adorables sœurs :

Kahina & Fadhila.

Ainsi que toutes mes chères copines :

Katia & Sabrina & ouassila & Doudou & Amina

Sans oublier ma binôme Lila et toute sa famille BOUTAGHANE.

A toute la promotion de chimie analytique 2017/2018

Fouzia

Listes des figures	Page
Figure I.1 : Charbon actif en poudre	4
Figure I.2 : Charbon actif granulé.	5
Figure I.3 : Structure cristalline :(a) graphite ;(b) charbon actif.	5
Figure I.4 : Représentation schématique des différents types de pores.	6
Figure I.5 : Représentation schématique de la surface interne d'un adsorbant.	7
Figure I.6 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.	10
Figure I.7 : Réaction générale d'estérification des acides gras.	11
Figure I.8 : Structure de la β -carotène.	13
Figure I.9 : La structure de la chlorophylle a et b.	13
Figure I.10 : Etapes du raffinage chimique des huiles végétales.	15
Figure II.1 : Diagramme de préparation du charbon actif à partir des grignons d'olives.	24
Figure II.2 : Dispositif d'activation chimique du charbon actif préparé à partir du grignon d'olives.	27
Figure II.3 : Montage de décoloration.	28
Figure II.4 : Spectrophotomètre UV-Visible.	29
Figure III.1 : Spectre d'absorption de l'huile de soja non décolorée.	38
Figure III.2 : Surface de réponse du taux de décoloration, en fonction de température et de la durée de carbonisation à $\lambda = 425$ nm.	47
Figure III.3 : Surface de réponse du taux de décoloration, en fonction de température et de la durée de carbonisation à $\lambda = 449$ nm.	47
Figure III.4 : Surface de réponse du taux de décoloration, en fonction de température et de la durée de carbonisation à $\lambda = 477$ nm.	48
Figure III.5 : Surface de réponse de taux de décoloration en fonction de la concentration de l'agent activant et de la durée d'activation chimique à $\lambda = 425$ nm.	49
Figure III.6 : Surface de réponse de taux de décoloration en fonction de la concentration de l'agent activant et de la durée d'activation chimique à $\lambda = 449$ nm.	49
Figure III.7 : Surface de réponse de taux de décoloration en fonction de la concentration de l'agent activant et de la durée d'activation chimique à $\lambda = 477$ nm.	50
Figure III.8 : Spectres DRX du charbon actif préparé à partir des grignons d'olives activé par H_3PO_4 .	51
Figure III.9 : Spectre IR du charbon actif préparé à partir des grignons d'olives activé par H_3PO_4 .	52
Figure III.10 : Spectre de la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de l'huile de soja décoloré et celle de l'échantillon décoloré.	54
Figure III.11 : Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de soja, en fonction de temps de contact huile/charbon actif et la température ($\lambda = 425$ nm).	62
Figure III.12 : Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de soja, en fonction de temps de contact huile /charbon actif et la température ($\lambda = 449$ nm).	62
Figure III.13 : Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de soja, en fonction de température et le dosage de charbon actif ($\lambda = 477$ nm).	63

Listes des figures	Page
Figure III.14 : spectre de la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.	64

Liste des tableaux

Liste des tableaux	Page
Tableau II.1 : Les paramètres qui influent sur la préparation de charbon actif.	25
Tableau II.2 : Paramètres de décoloration de l'huile de soja.	29
Tableau II.3 : Domaine expérimentale de la préparation du charbon actif.	31
Tableau II.4 : Domaine expérimentale de la décoloration.	33
Tableau III.1 : Matrice des essais du plan 2^4 ($\lambda=425\text{nm}$).	39
Tableau III.2 : Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y ($\lambda=425\text{nm}$).	40
Tableau III.3 : Résultats d'analyse des variances pour Y ($\lambda=425\text{nm}$).	41
Tableau III.4 : Matrice des essais du plan 2^4 ($\lambda=449\text{nm}$).	42
Tableau III.5 : Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y ($\lambda=449\text{nm}$).	42
Tableau III.6 : Résultats d'analyse des variances pour ($\lambda=449\text{nm}$).	43
Tableau III.7 : Matrice des essais du plan 2^4 ($\lambda=477\text{nm}$).	44
Tableau III.8 : Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y ($\lambda=477\text{nm}$).	45
Tableau III.9 : Résultats d'analyse des variances pour Y ($\lambda=477\text{nm}$).	46
Tableau III.10 : Valeurs optimales des paramètres choisis pour la préparation du charbon.	51
Tableau III.11 : Identification des spectres IR du charbon actif.	53
Tableau III.12 : Matrice des essais du plan 2^3 ($\lambda=425\text{nm}$).	55
Tableau III.13 : Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y ($\lambda=425\text{nm}$).	56
Tableau III.14 : Résultats d'analyse des variances pour Y ($\lambda=447\text{nm}$).	57
Tableau III.15 : Matrice des essais du plan 2^3 ($\lambda=449\text{nm}$).	57
Tableau III.16 : Estimation des coefficients par Régression pour la réponse y ($\lambda=449\text{nm}$).	58
Tableau III.17 : Résultats d'analyse des variances pour Y ($\lambda=449\text{nm}$).	59
Tableau III.18 : Matrice des essais du plan 2^3 ($\lambda=477\text{nm}$).	59
Tableau III.19 : Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y ($\lambda=477\text{nm}$).	60
Tableau III. 20 : Résultats d'analyse des variances pour Y ($\lambda=477\text{nm}$).	61
Tableau III.21 : Valeurs optimales des paramètres choisis de la décoloration de l'huile de soja.	64
Tableau III.22 : Les résultats d'analyses physico-chimiques de l'huile de soja.	65

Liste des abréviations

Liste des abréviations

C.E.F.I.C : Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique.

L'IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

COGB: Corps Gras de Bejaia.

CA : Charbon Actif.

CAP : Charbon Actif en Poudre.

CAG : Charbon Actif granulaire.

DRX : Diffraction des Rayons X.

IR : Spectroscopie Infrarouge.

TD : Taux de décoloration.

PH : Potentiel Hydrogène.

R-Sq : Coefficient de corrélation multiple.

R-Sq(adj) : Coefficient de corrélation corrigé.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Sommaire

Introduction générale.....1

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique

I.1. Charbon actif.3

I.1.1. Généralité.....3

I.1.2. La préparation du charbon actif.....3

I.1.2.1. Carbonisation (activation thermique).....3

I.1.2.2.Activation chimique.....3

I.1.3. Différent types de charbon actif.....4

I.1.3.1.Charbon actif en poudre (CAP).....4

I.1.3.2.Charbon actif granulaire (CAG).....4

I.1.4. La structure de charbon actif.....5

I.1.5. La structure poreuse de charbon actif.....6

I.1.6. La surface spécifique.....6

I.1.7. l'utilisation spécifique de charbon actif.....7

I.1.7.1.Dans les traitemets industriels.....7

I.1.7. 2.Dans les traitements dépolluants.....7

I.1.8. Régénération de charbon actif.....8

I.1.8.1. Régénération à la vapeur.....8

I.1.8.2. Régénération thermique.....8

I.1.8.3. Régénération chimique.....8

I.1.8.4. Régénération biologique.....8

I.2. L'adsorption.....	8
I.2.1.Définition de l'adsorption.....	8
I.2.2.Différents types d'adsorption.....	8
I.2.2.1. Adsorption physique.....	9
I.2.2.2. Adsorption chimique.....	9
I.2.3.Mécanismes d'absorption.....	9
I.3.Les corps gras.....	10
I.3.1. Définition.....	10
I.3.2. Origine.....	10
I.3.2.1. Animal.....	10
I.3.2.2. Végétal.....	11
I.3.3. Composition d'un corps gras.....	11
I.3.3.1. Constituants majeurs.....	11
I.3.3.1.1. Triglycérides.....	11
I.3.3.1.2.Acides gras.....	11
I.3.3.2. Constituants mineurs.....	12
I.3.3.2.1. Phospholipides (composés phosphorés).....	12
I.3.3.2.2. les insaponifiables.....	12
I.3.3.2.2.1. Les stérols.....	12
I.3.3.2.2.2. Les cires.....	12
I.3.3.2.2.3. Vitamines.....	12
I.3.3.2.2.4. Les pigments.....	12
I.3.4. Propriétés des corps gras.....	13
I.3.4.1.propriéphysiques.....	14
I.3.4.1.1. Etat naturel et l'aspect.....	14

I.3.4.1.2. La densité.....	14
I.3.4.1.3. La solubilité des lipides.....	14
I.3.4.1.4. La viscosité.....	14
I.3.4.2. Propriétés chimiques.....	14
I.3.4.2.1. Hydrogénation.....	14
I.3.4.2.2. Saponification.....	14
I.4. Raffinage des huiles.....	14
I.4.1. Etapes de raffinage.....	15
I.4.1.1. La démulcination.....	16
I.4.1.2. Neutralisation.....	16
I.4.1.3. Lavage et séchage.....	16
I.4.1.4. Décoloration.....	16
I.4.1.5. Le décirage.....	16
I.4.1.6. Désodorisation.....	17
I.4.1.7. Refroidissement.....	17
I.5. La décoloration des huiles.....	17
I.5.1. Définition.....	17
I.5.2. Fonctionnement de la décoloration.....	17
I.5.2.1. Décoloration discontinue.....	17
I.5.2.2. Décoloration continue.....	17
I.5.2. Les facteurs influençant la décoloration.....	18
I.5.2.1. Le temps de contact.....	18
I.5.2.2. La température.....	18
I.5.2.3. L'agitation.....	18
I.5.2.4. L'humidité.....	18

I.5.2.5.Sous vide.....	18
I.5.2.6. La surface spécifique.....	18
I.5.2.7. La quantité de charbon.....	18
I.6. Généralité sur la méthode des plans d'expériences.....	18
I.6.1.Introduction.....	18
I.6.2. Plans factoriels complets à deux niveaux 2^k	19
I.6.3. Modélisation mathématique.....	19
I.6.4. Test de modèle (analyse de régression).....	20
I.6.4.1.Test de signification des coefficients (test de Student).....	20
I.6.4.1.1. cas où l'essai au centre est répété n fois.....	20
I.6.4.2.Validation du modèle (test de FISCHER).....	21
I.6.4.3. Validation de l'équation de régression.....	22
I.6.4.4.Coefficient de détermination(coefficient de corrélation multiple).....	22

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

II.1. Préparation de charbon actif à partir des grignons d'olives.....	24
II.1.1. Préparation de la matière première	25
II.1.2. Carbonisation.....	26
II.1.3. Activation chimique.....	26
II.1.4. lavage.....	27
II.1.5. séchage.....	27
II.2. Mode opératoire de la décoloration de l'huile de soja.....	27
II.3. Modélisation par plan d'expérience de la préparation de charbon actif.....	30
II.3.1.Le choix de facteur.....	30
II.3.2. Programmation des essais.....	30

III.3.3. Choix de la réponse.....	31
II.4. Techniques expérimentales.....	31
II.4.1. Techniques de caractérisation de charbon actif.....	31
II.4.1.1. L'analyse par la diffraction des rayons X (DRX).....	31
II.4.1.2. La spectroscopie infrarouge.....	32
II.4.2. Suivie des absorbances de l'huile soja décolorée et non décolorée par spectrophotométrie UV-Visible.....	32
II.5. Modélisation par plan d'expérience de la décoloration de l'huile de soja.....	32
II.5.1. le choix de facteurs.....	32
II.5.2. Programmation des essais.....	32
II.6. Analyses physico-chimiques de l'huile.....	33
II.6.1. Détermination de l'acidité.....	33
II.6.2. Détermination de l'indice de peroxyde (IP).....	34
II.6.3. Détermination de l'indice d'iode (Ii).....	35
II.6.4. Détermination de l'indice de saponification.....	36

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

III.1. Spectre d'absorption UV-visible de l'huile de soja non décolorée en fonction de la longueur d'onde.....	38
III.2. Modélisation et optimisation du procédé de préparation du charbon actif à partir des grignons d'olives.....	38
III.2.1. Matrice d'expérience (taux de décoloration à $\lambda = 425$ nm).....	39
III.2.2. Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y.....	40
III.2.3. Analyse des Variances pour Y.....	41
III.2.4. Matrice d'expérience (taux de décoloration à $\lambda = 449$ nm).....	41
III.2.5. Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y.....	42
III.2.6. Analyse des Variances pour Y.....	43
III.2.7. Matrice d'expérience (Pour $\lambda = 477$ nm).....	44

III.2.8. Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y.....	45
III.2.9. Analyse des Variances pour Y.....	47
III.3. Optimisation par Surface de réponse des paramètres ayant une influence sur la préparation du charbon actif.....	46
III.3.1. Optimisation par Surface de réponse de la température et de la durée de carbonisation des grignons d'olive.....	48
III.3.2. Optimisation par Surface de réponse de la concentration de l'agent activant (acide phosphorique) et de la durée d'activation chimique.....	49
III.4. Caractérisation du charbon actif optimal.....	51
III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	51
III.4.2. Analyse à la spectroscopie infrarouge (FTIR).....	52
III.5. Spectre d'absorption de l'échantillon de l'huile de soja décolorée par le charbon actif optimal.....	53
III.6. Modélisation de la décoloration de l'huile de soja et optimisation des paramètres l'influant.....	54
III.6.1. Matrice d'expérience (taux de décoloration à $\lambda = 425\text{nm}$).....	55
III.6.2. Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y.....	55
III.6.3. Analyse des Variances pour Y.....	57
III.6.4. Matrice d'expérience (taux de décoloration à $\lambda = 449\text{ nm}$).....	57
III.6.5. Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y.....	58
III.6.6. Analyse des Variances pour Y.....	59
III.6.7. Matrice d'expérience (taux de décoloration à $\lambda = 477\text{ nm}$).....	59
III.6.8. Estimation des coefficients par Régression pour la réponse y.....	60
III.6.9. Analyse des Variances pour Y.....	60
III.6.10. Optimisation par surface de réponse les paramètres ayant une influence sur la décoloration de l'huile de soja.....	61
III.7. Spectre d'absorption de l'huile de soja décoloré aux conditions optimales.....	64

III.8.Résultats des analyses physico-chimiques de l'huile de soja décolorés aux conditions optimales.....	65
II.8.1. Interprétation des résultats d'analyse de qualité de l'huile de Soja.....	65
III.8.1.1. Acidité	65
III.8.1.2. Indice de peroxyde	66
III.8.1.3. Indice d'iode.....	66
II.8.1.4. Indice de saponification.....	66
Conclusion	67
Références bibliographiques	
Annexes	

Introduction

Introduction générale

Les grignons d'olives considèrent jusqu'à maintenant comme un déchet, peut être valorisé grâce à la mise en place d'un protocole d'activation en vue de l'obtention d'un charbon actif qui est un adsorbant connu depuis longtemps, caractérisé par sa grande surface spécifique et sa structure poreuse. Il peut être préparé à partir de toute matière solide contenant une grande proportion de carbone : pailles de maïs, noyaux d'olives, coquilles des graines de tournesol, bagasses de canne à sucre ...souvent par carbonisation suivie d'une activation physique ou chimique. Cependant, un processus combinant les deux étapes peut être appliqué. La carbonisation a essentiellement pour but d'enrichir la matière en carbone et créer les premiers pores, tandis que l'activation vise à développer une structure poreuse. Le Charbon actif résultant de ces traitements acquiert en conséquence une capacité adsorbante et catalysante très recherchée dans plusieurs domaines: pharmaceutique, agro-alimentaire et l'industrie [1].

La préparation de charbon actif à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressante du point de vue économique, Ceci est dû à la facilité d'emploi de ce procédé et au faible coût comparé à d'autres applications dans le processus de la décoloration particulièrement si l'adsorbant est à bas prix, et aisément disponible.

A cet effet, de nombreux travaux relatifs à l'adsorption s'orientent vers la recherche de nouveaux matériaux efficaces et moins coûteux [2].

Les corps gras occupent une place importante dans l'industrie. Le raffinage est une opération destinée à débarrasser les impuretés (pigments, pesticides...) présentes dans l'huile alimentaire pour conférer un goût discret et à permettre leur bonne conservation. Cette opération passe par plusieurs étapes, et la décoloration est une étape importante du processus de raffinage, elle consiste à éliminer les matières colorantes présentes dans les huiles par des matériaux à fort pouvoir décolorant (argiles, charbons actifs...).

C'est dans ce contexte que nous allons orienter notre étude à la préparation d'un charbon actif à partir des grignons d'olive et de faire une investigation sur son pouvoir décolorant par le phénomène d'adsorption en l'appliquant à la décoloration d'une huile alimentaire (le soja) ce qui va permettre d'un côté de valoriser un déchet agro-alimentaire très disponible et d'un autre côté de préparer un matériau adsorbant utile.

Dans le premier chapitre, nous présenterons des généralités sur le charbon actif, quelques aspects théoriques sur l'adsorption, les corps gras et leurs propriétés physicochimiques et présentation des étapes du raffinage, nous portant un intérêt particulier à

Introduction générale

l'étape de la décoloration et on termine par une généralité sur les méthodes des plans d'expériences.

Le deuxième chapitre, sera consacré à la présentation du protocole expérimental de la préparation du charbon actif à partir des grignons d'olive et de celui de la décoloration de l'huile de soja. Il sera également consacré à la présentation des techniques de caractérisation du charbon actif préparé et au protocole expérimental des analyses physico-chimiques de l'huile de soja décolorée et non décolorée tout en portant un intérêt à la procédure de modélisation par les plans d'expériences du procédé de préparation du charbon actif en optimisant ses paramètres d'activation ainsi qu'à la procédure de modélisation de la décoloration de l'huile de soja et à l'optimisation de ses paramètres l'influant qui seront détaillées et expliquées dans ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons l'ensemble des résultats de l'expérimentation obtenus tout au long de ce travail avec leurs discussions en se focalisant sur la modélisation et sur l'optimisation du procédé d'activation du charbon actif préparé à partir des grignons d'olive d'une part et sur la modélisation et l'optimisation des paramètres de la décoloration de l'huile de soja d'une autre part.

Enfin, on termine par une conclusion générale et quelques perspectives.

Synthèse bibliographique

I.1. Charbon actif

I.1.1. Généralité

Selon le Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (C.E.F.I.C), le charbon actif est un produit carboné doté d'une structure poreuse présente une très grande surface de contact interne, ce matériau issu d'un procédé industriel peut adsorber une large variété de substances, c'est à dire qu'il est capable de fixer des molécules sur une surface interne, il est en conséquence appelé adsorbant et qui peut être produit à partir d'un certain nombre de matériaux organiques riches en carbone. Le CA peut être appliqué à un nombre infini d'applications nécessitant l'élimination des contaminants ou des matériaux indésirables, de l'assainissement de l'eau et de l'air [3] et dans la décoloration des huiles et les graisses alimentaire.

I.1.2. La préparation du charbon actif

Les charbons actifs sont des matériaux de carbone poreux produits à partir des matières premières végétales ou minérales riches en carbone par activation chimique ou physique [4].

I.1.2.1. Carbonisation (activation thermique)

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils (liquides et gazeux).

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire (qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation dans le cas d'activation physique) ou microporosité totale (dans le cas d'activation chimique)[5].

I.1.2.2. Activation chimique

Se pratique directement sur la matière brute C'est un procédé qui met en jeu des agents très oxydants, tels que : l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$), l'hydroxyde de potassium (KOH), l'acide sulfurique (H_2SO_4)... favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans l'activation physique [6]. Après réaction, le matériau est lavé abondamment à l'eau afin d'éliminer toute trace d'agent chimique restant. Le traitement des précurseurs par cet agent activant améliore le développement de la structure poreuse [7].

I.1.3. Différent types de charbon actif

I.1.3.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Les charbons actifs en poudre tombent généralement dans la gamme de tailles de particules de 5 à 150 \AA , avec certaines tailles périphériques disponibles. Les CAP sont généralement utilisés dans les applications d'adsorption en phase liquide [3], en pharmacie et sert à décolorer les huiles, les graisses, les sucres et de nombreux autres liquides organique [8].



Figure I.1 : charbon actif en poudre [8].

I.1.3.2. Charbon actif granulaire (CAG)

Les charbons actifs granulaires ont généralement des tailles de particules de 0,2 mm à 5 mm et peuvent être utilisés dans des applications à la fois en phase gazeuse et en phase liquide. Les CAG sont populaires parce qu'ils offrent une manipulation propre et ont tendance à durer plus longtemps que les CAP.

En outre, ils offrent une résistance améliorée (dureté) et peuvent être régénérés et réutilisés, ils sont couramment utilisés dans les traitements des eaux [3].



Figure I.2: charbon actif granulé

I.1.4. La structure de charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagones réguliers (Figure I.3). L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition des ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin [9-10-11].

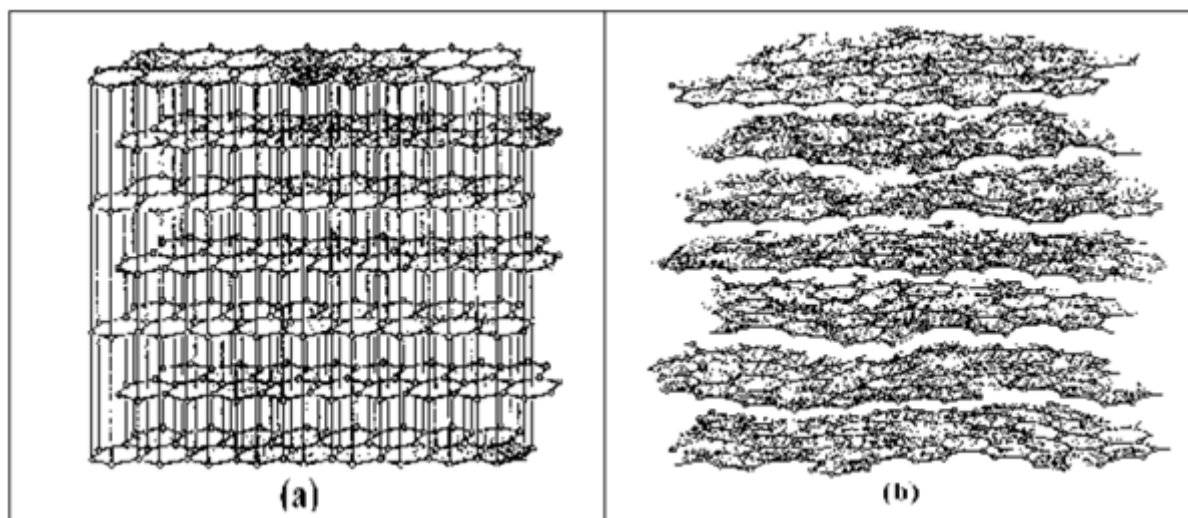


Figure I.3 : structure cristalline :(a) graphite ;(b) charbon actif [10].

I.1.5. La structure poreuse de charbon actif

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide[12]. Dans un charbon activé, on peut trouver des pores de différentes tailles selon la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), la porosité est classifiée de la manière suivante :

- Micropores : largeur inférieure à 2 nm.
- Mésopores : largeur entre 2 nm et 50 nm.
- Macropores : largeur supérieure à 50 nm.

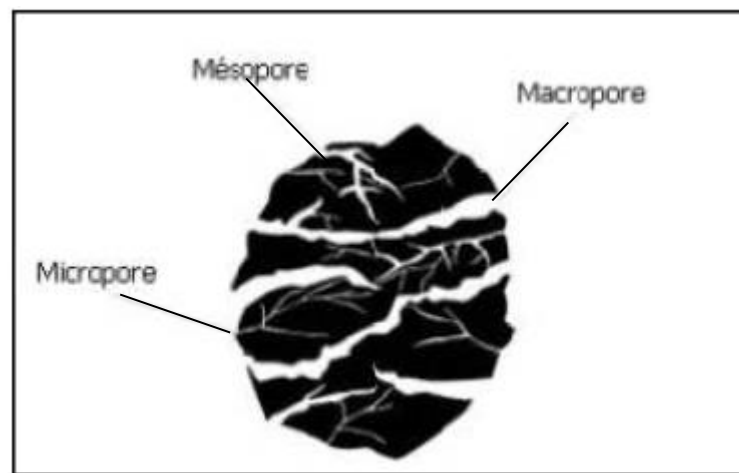


Figure I.4 : Représentation schématique des différents types de pores[13].

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [14].

I.1.6. La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure I.5).

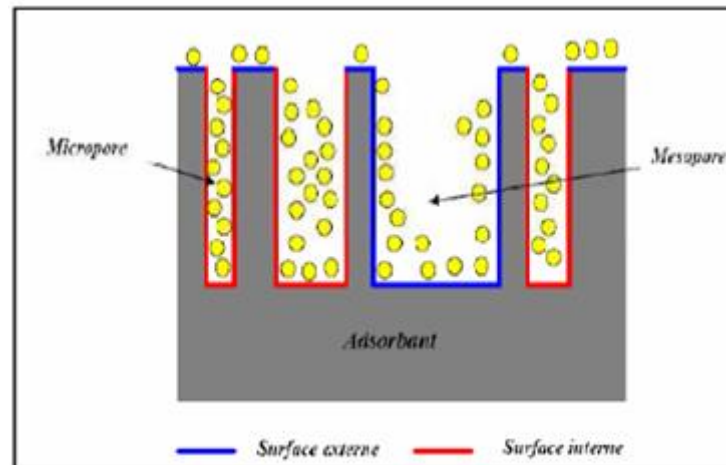


Figure I.5 : Représentation schématique de la surface interne d'un adsorbant [15].

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores, tandis que la surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore[16].

I.1.7. l'utilisation spécifique de charbon actif

Le charbon actif est un matériau stable, pratiquement inflammable en raison de l'absence de produits volatils et doté d'excellentes propriétés d'adsorption qui sont à la base de ses utilisations :

I.1.7.1 .Dans les traitements industriels

Il est utilisé pour purification et récupération des produits, l'adsorption de vapeurs de solvants, la décoloration, la désodorisation, pour les procédés de séparation de l'azote de l'air [17].

I.1.7. 2.Dans les traitements dépolluants

On utilise pour l'élimination des substances toxiques surtout pour le traitement des eaux industrielles et des eaux potables [17].

I.1.8. Régénération de charbon actif

Le charbon actif est un produit relativement coûteux, c'est pourquoi il est très souvent régénéré. Il existe quatre méthodes de régénération :

I.1.8.1. Régénération à la vapeur

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbon et désinfecter le charbon.

I.1.8.2. Régénération thermique

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. Dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800°C au sein d'une atmosphère contrôlée.

C'est la méthode la plus largement utilisée, elle régénère parfaitement les charbons actifs.

I.1.8.3. Régénération chimique

Procédé utilisant un agent activant utilisé à une température de 100°C et avec un pH important, l'intérêt de l'utilisation de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbon (environ 1%), les polluants sont ensuite détruits par incinération.

I.1.8.4. Régénération biologique

Bien que le procédé de la régénération biologique soit remis en question, le fait expérimental demeure : en conditions aérobies, les bactéries sont capables de minéraliser la matière organique du charbon [18].

I.2. L'adsorption

I.2.1. Définition de l'adsorption

Le terme adsorption se réfère à l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases liquide-solide ou gaz-solide. La substance accumulée à l'interface est appelée adsorbat et le solide sur lequel l'adsorption se produit est adsorbant.

L'adsorption est dite physique ou chimique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [19].

I.2.2. Différents types d'adsorption

L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant.

I.2.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [20].

I.2.2.2. Adsorption chimique

Dans la chimisorption, la liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat est due à des forces chimiques. Ces forces sont plus grandes que les forces de VAN DER WAALS. Le phénomène est généralement irréversible. Donc, la désorption est plus difficile. Les molécules adsorbées subissent, généralement des changements dans leurs structures chimiques[20].

L'énergie mise en jeu au cours d'un processus de chimisorption est plus conséquente que celle mise en jeu au cours d'un processus de physisorption. L'adsorption chimique est un phénomène qui dépend de l'affinité particulière entre un adsorbat et un adsorbant. Sa chaleur libérée est de l'ordre de 20 à 50 kcal/mole [21-18].

I.2.3.Mécanismes d'absorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure I.6).

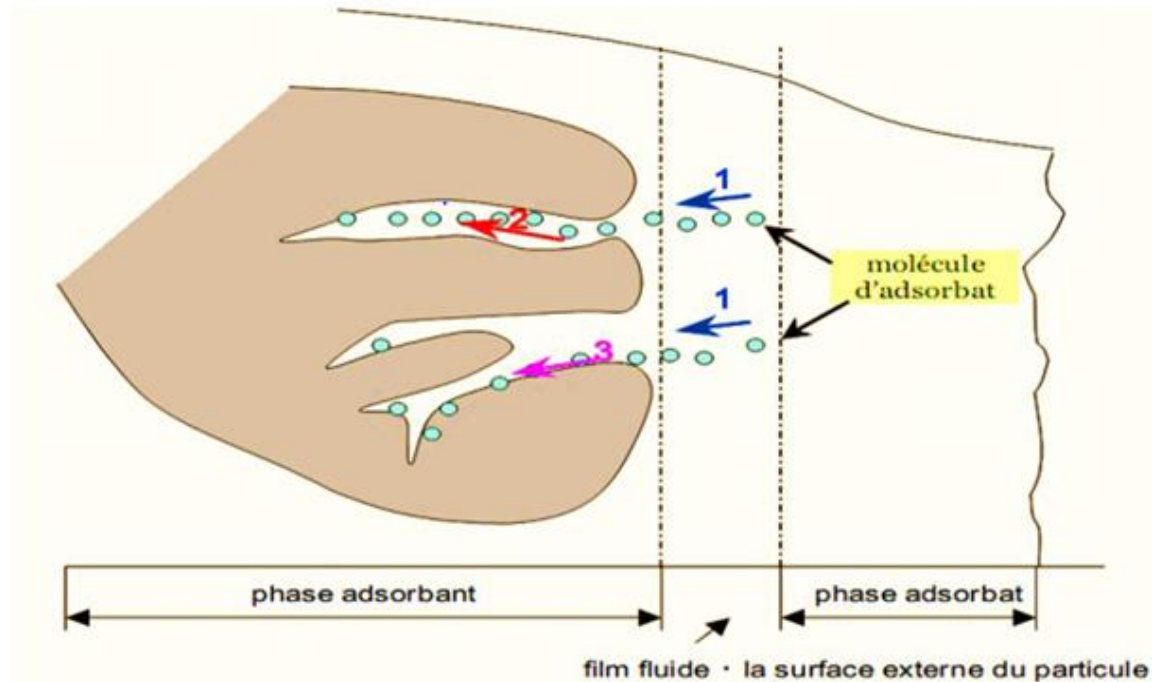


Figure I.6 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.

1. Diffusion externe ;
2. Diffusion interne dans la structure poreuse du solide (diffusion interne);
3. Diffusion de surface [22].

I.3. Les corps gras

I.3.1. Définition

Un corps gras est un ensemble complexe de composés organique [12], il est insoluble dans l'eau mais soluble dans la plupart des solvants organiques, sa densité est plus faible que celle de l'eau [23], il est essentiellement constitué de lipides.

Les lipides présents dans les tissus animaux et végétaux. Sont des esters naturels, formés à partir d'acides gras et d'alcool ou d'amine [24].

I.3.2. Origine

L'origine des corps gras peut-être :

I.3.2.1. Animal

Il s'agit du beurre, de la crème, du saindoux, de la graisse de baleine, de la graisse de bœuf, de hareng ou d'oise... etc. La composition en acide gras, constituants fondamentaux des corps gras, varie selon les animaux (mammifères ou poissons ...) et selon leur mode de vie (domestique ou sauvage...)[25].

I.3.2.2. Végétal

On distingue les huiles fluides qui sont des liquides à température de 15°C (arachide, olive, colza, soja...etc.) et les huiles concrètes qui sont solides à température de 15°C (palme, coprah)[23].

I.3.3. Composition d'un corps gras

Un corps gras brut tel qu'on le rencontre à l'état naturel est constitué essentiellement de lipides environ 99%, et de phosphatides et de quelques composés mineurs (insaponifiables) [26].

I.3.3.1. Constituants majeurs

I.3.3.1.1. Triglycérides

Sont des composés présentant 90 à 99% de la composition totale des huiles. Ce sont des triples esters d'acides gras et de glycérol, comme le montre la (figure I.7):

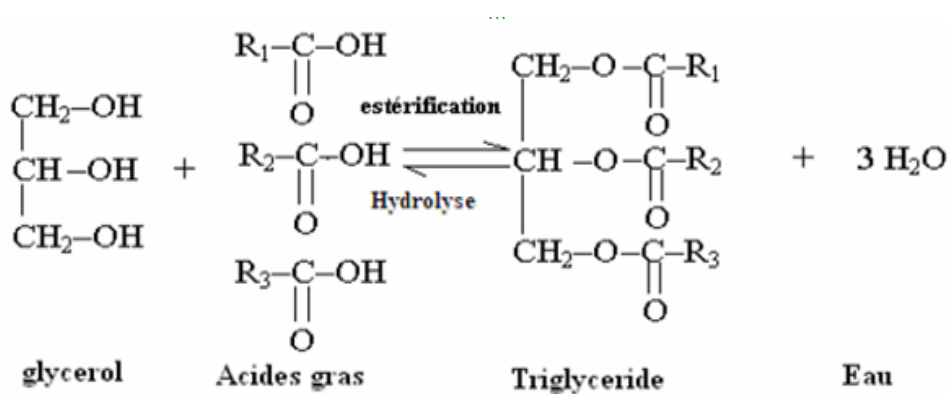


Figure I.7. Réaction générale d'estérification des acides gras[27].

I.3.3.1.2. Acides gras

Les acides gras sont des acides carboxyliques (R-COOH) constitués d'une chaîne hydrocarbonée avec un groupement méthyle -CH₃ à une extrémité et un groupement carboxyle-COOH à l'autre extrémité. Les acides gras peuvent être saturés ou insaturés. La fonction carboxylique réagit avec les alcools et les amines pour former des esters et des amides, c'est sous cette forme combinée qu'il existe dans les aliments [28].

I.3.3.2. Constituants mineurs

I.3.3.2.1. Phospholipides (composés phosphorés) :

Il s'agit de composés naturellement présents dans les huiles végétales, ils sont constitués d'une molécule de glycérol estérifiée en 1 et 2 par des acides gras et en 3 par un phosphate, la partie phosphatidique est hydrophile ce qui facilite l'élimination des phospholipides par décantation après qu'ils aient été rendus insolubles par hydratation [29].

I.3.3.2.2. Les insaponifiables

C'est l'ensemble des composés qui ne sont pas des esters et qui ne participe pas à la réaction de saponification, ils représentent 0,2 – 0,5% dans les corps gras alimentaires [30]. Parmi ces insaponifiables on cite :

I.3.3.2.2.1. Les stérols

Ce sont des composés tétra cycliques, comportant le plus souvent 27 à 28 atomes de carbones [24], les divers stérols présents dans les corps gras dérivent du cholestérol ($C_{27}H_{46}O$) [30].

I.3.3.2.2.2. Les cires

Ce sont des esters d'acide gras (20-28 atomes de carbone) et d'alcool gras à longue chaîne (22 à 30 atomes de carbone), présents naturellement dans les huiles [31]. Les cires sont présentes aussi bien dans les lipides animaux que dans les lipides végétaux [32].

I.3.3.2.2.3. Vitamines

Les huiles végétales brutes sont riches en vitamines liposolubles A, K, D et E, elles sont regrettables d'être éliminées lors du raffinage [23].

I.3.3.2.2.4. Les pigments

Un pigment est une substance qui absorbe de la lumière visible. La notion de pigment est donc liée à l'organe de sens de la vision humaine [33], on distingue :

➤ Caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des pigments naturels, largement répandus dans la nature et sont à l'origine de teinte brillante, jaune, orange et rouge [34]. Ce sont des tétra-terpènes provenant de l'évolution du lycopersène ils comprennent les carotènes et les xanthophylles [35].

➤ Carotène

Le carotène est un terpène, pigment de couleur orange, important pour la photosynthèse. Le carotène est le dimère de la vitamine A et se présente sous deux formes : α et β - carotène comme illustré la (figure I.8) [34].

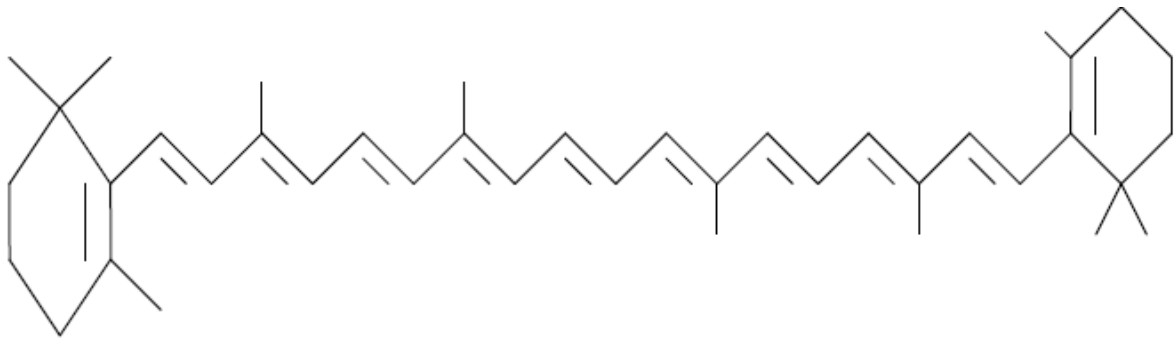


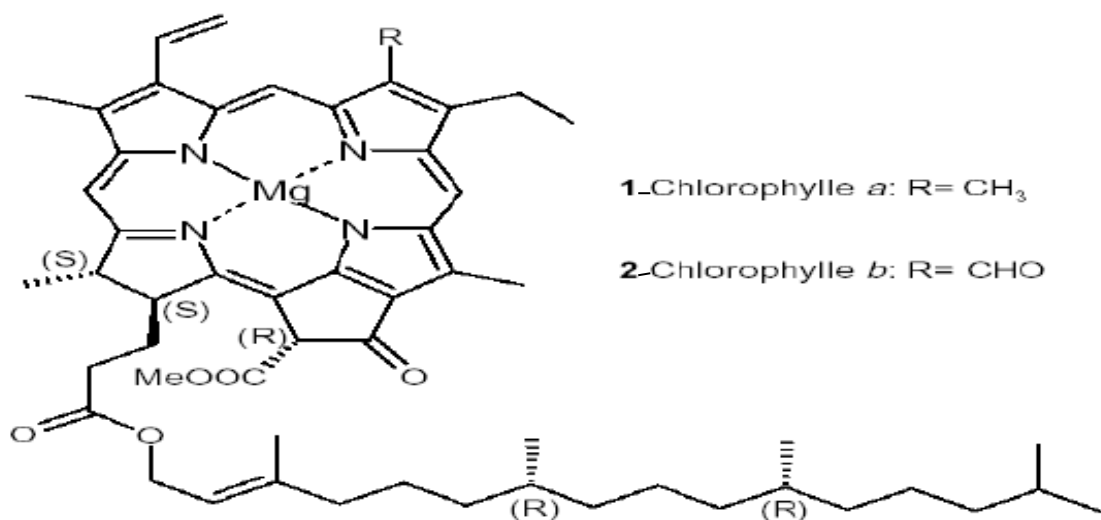
Figure I.8: structure de la β -carotène.

➤ Chlorophylles

Les chlorophylles font partie d'un groupe de pigments tétra-pyrroliques avec des fonctions et des éléments structuraux communs. Elles sont caractérisées par un iso-cycle à cinq membres et par la présence d'un atome de magnésium complexé à leur centre.

Les plus répandues et les plus étudiées sont les chlorophylles "a" et "b" [36].

La formule de la chlorophylle "a" est $C_{55}H_{72}N_4Mg$ et celle de la chlorophylle "b" est



$C_{55}H_{70}O_6Mg$, comme le montre la (figure I.9)[37].

Figure I.9 : La structure de la chlorophylle a et b

I.3.4. Propriétés des corps gras

Les corps gras possèdent certaines propriétés physicochimiques qui ont une influence notable sur les caractéristiques des aliments.

I.3.4.1. Propriétés physiques**I.3.4.1.1. Etat naturel et l'aspect**

On sait que les corps gras sont liquides ou solides à la température ambiante suivant leur composition chimique.

I.3.4.1.2. La densité

Elle est définie comme étant la masse de l'unité de volume en g/cm^3 à une température $T=22^\circ\text{C}$, La densité des huiles végétales varie de 0,915 à 0,964.

I.3.4.1.3. La solubilité des lipides

La solubilité des huiles et des graisses décroît avec le nombre d'atomes de carbone pour les glycérides saturés, et augmente avec le nombre de doubles liaisons dans le cas des glycérides insaturés [38].

I.3.4.1.4. La viscosité

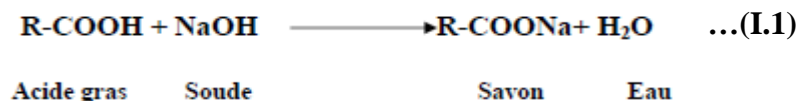
La viscosité des corps gras dépend de leurs structures chimiques et de la température. En effet l'élévation du poids moléculaire ou la présence des fonctions secondaires sur les chaînes grasses entraîne une augmentation de la viscosité [39].

I.3.4.2. Propriétés chimiques**I.3.4.2.1. Hydrogénation**

C'est l'une des modifications principales effectuées sur les huiles. Au cours de cette opération, l'hydrogène s'additionne aux doubles liaisons des acides gras en présence de catalyseurs cela augmente le point de fusion convertissant une huile liquide en une graisse semi solide qui résiste à l'oxydation [40].

I.3.4.2.2. Saponification

Elle permet de transformer en savons solubles (sodique ou potassique) la totalité des acides gras présents dans une matière grasse [41], Selon la réaction suivante :

**I.4. Raffinage des huiles**

Le raffinage constitue une étape clef de la technologie de production des huiles végétales. Il permet en effet, l'obtention d'huiles neutres non peroxydées peu colorées et désodorisées, et une garantie d'innocuité avec l'élimination efficaces des éventuels contaminants chimiques (solvants organiques, métaux lourds, hydrocarbures polycycliques, résidus phytosanitaires, dioxines, toxines...), et microbiologiques pouvant être présents dans les corps gras brutes [42].

I.4.1. Étapes de raffinage :

Le procédé de raffinage comprend quatre étapes principales et la figure ci-dessous montre clairement le procédé.

1. La déémucilagination
2. La neutralisation
3. La décoloration
4. La désodorisation

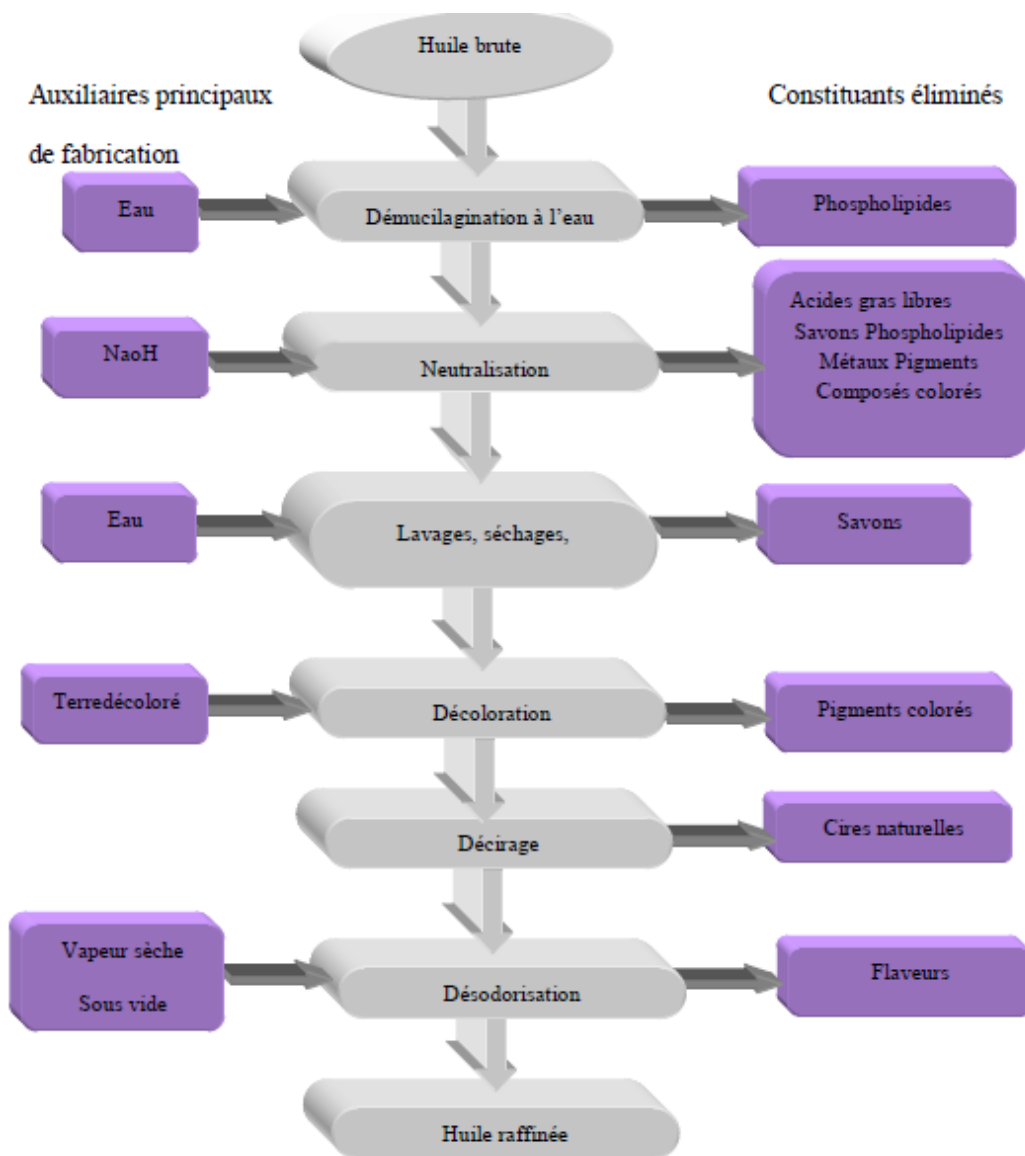


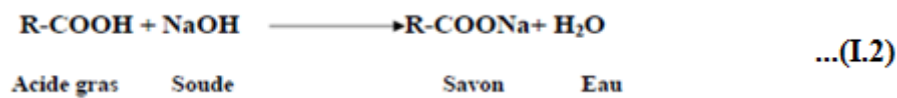
Figure I.10 : Etapes du raffinage chimique des huiles végétales [43].

I.4.1.1. La démulcination

C'est une opération qui consiste à débarrasser les phospholipides hydratables et non hydratables, des mucilages par action d'acide phosphorique [44].

I.4.1.2. Neutralisation

L'huile est portée à 80-90°C puis agitée avec la soude (NaOH). Les acides gras libres responsables de l'acidité et l'oxydabilité de l'huile, passent dans la phase aqueuse sous forme de savons, et sont éliminés lors de la centrifugation qui suit. D'autres impuretés (phospholipides résiduels, une partie des colorants) sont enlevées également avec la partie aqueuse alcaline.



La solution de la soude est ajoutée avec précaution pour ne pas exercer la saponification des triglycérides (saponification parasite) [45].

L'huile est ensuite lavée à l'eau pour éliminer les résidus d'alcali et de savon, puis déshydratée sous vide [46].

I.4.1.3. Lavage et séchage

Un seul lavage avec 15% d'eau chaude déminéralisée ou douce à une température de 90 à 95°C n'est pas toujours efficace, en revanche deux lavages à 10% d'eau chaude adoucie sont suffisant pour réduire la teneur en savon dans l'huile à moins de 10 ppm [47].

Les traces résiduelles de savon peuvent être entièrement éliminées par un lavage à l'acide citrique. L'huile lavée va subir un séchage par pulvérisation sous vide à environ 90°C [48].

I.4.1.4. Décoloration

La décoloration appelé aussi blanchiment est un traitement qui fait appel à des réactions physiques d'adsorption (agents adsorbants de charbon actif ou de terres décolorantes) qui contribuent à l'élimination des pigments naturels tels que les chlorophylles et les caroténoïdes ainsi que les traces métalliques (cuivre, fer) agissant sur la stabilité oxydative de l'huile [49].

I.4.1.5. Le décirage

Pour qu'une huile raffinée issue d'une huile brute contenant des cires reste parfaitement limpide et brillante tel que l'huile de tournesol, il faut lui subir un traitement supplémentaire qu'est le décirage [50].

I.4.1.6. Désodorisation

Désodorisation se fait par un entraînement à la vapeur d'eau des saveurs indésirables, de 200-220°C à l'abri de l'air sous vide poussé. La désodorisation permet donc d'éliminer les traces de produits volatils qui donneraient à l'huile un fruité désagréable ou un goût de rance [51].

I.4.1.7. Refroidissement

L'huile à ce stade subit les dernières retouches pour cela elle passe à travers un échangeur de chaleur. Pour avoir une longue et bonne conservation de l'huile on lui ajoute de l'acide citrique, elle traverse le filtre et gagne le réservoir d'huile raffinée, l'huile finie possède une acidité de 0,2 %. L'huile doit être refroidie à une température de 40-50°C en suite elle est dirigée vers le conditionnement [51].

I.5. La décoloration des huiles

I.5.1. Définition

La décoloration est l'une des étapes essentielles du raffinage des huiles végétales, elle permet non seulement l'élimination des pigments (chlorophylles et caroténoïdes), mais aussi l'élimination des traces de savon, métaux, et de phosphore, comme elle permet également l'amélioration de la qualité de l'huile en terme de conservation [52-53].

I.5.2. Fonctionnement de la décoloration

L'opération est généralement effectuée sur la matière sèche, sous vide, à des températures comprises entre 80°C et 120°C. La durée de contact entre l'huile et l'agent de blanchissement doit rester limitée pour éviter les risques de réversion ultérieure de couleur. Elle est de l'ordre de 15 à 30 minutes. Elle dépend notablement de l'agitation ou de tout dispositif de contact est on distingue de type de décoloration, décoloration discontinue et la décoloration continue.

I.5.2.1. Décoloration discontinue

La décoloration discontinue est effectuée dans un ou plusieurs récipients équipés d'une terre décolorante. La terre décolorante est ajoutée à l'huile à une certaine température. La suspension est agitée pendant 15-30 minutes. A la fin de la décoloration le mélange huile - terre est séparé par filtration [54].

I.5.2.2. Décoloration continue

Ce procédé de décoloration continue se réalise grâce à une terre décolorante qui est ajoutée en continu à l'huile. La terre de décoloration et l'huile sont séparées par filtration après un certain temps [54].

I.5.2. Les facteurs influençant la décoloration

Parmi les facteurs qui influent sur le rendement de la décoloration, on peut citer les suivantes :

I.5.2.1. Le temps de contact

Les différents rapports au sujet de l'influence du temps sur la décoloration montrent des contradictions. D'après Eckart et Wirzmuller [55] l'effet de la décoloration est observé dans 10 min, après 30 minutes une diminution de la décoloration est remarquée.

D'après Vaillant [56], une amélioration de couleur est obtenue au cours du temps de 10–30 min.

I.5.2.2. La température

L'adsorption est un phénomène exothermique, une augmentation de la température au delà de 110°C semble diminuer l'adsorption et favoriser la désorption [57].

I.5.2.3. L'agitation

Une agitation efficace favorise le contact terre/huile et permet de limiter le temps de réaction [57].

I.5.2.4. L'humidité

L'humidité présente dans l'huile diminue la capacité d'adsorption de la terre décolorante [54], elle rentre en compétition avec les pigments colorés dans la réaction d'adsorption.

I.5.2.5. Sous vide

La décoloration s'effectue sous vide léger pour empêcher l'oxydation et favorise la dispersion d'huile sur la terre décolorante. Il est fixé généralement de 50 à 60 mbar [23].

I.5.2.6. La surface spécifique

Elle a une grande importance car elle influence sur le rendement de la décoloration, étant donné que la quantité adsorbée est proportionnelle à cette surface [58].

I.5.2.7. La quantité de charbon

L'influence de la masse de l'adsorbant a été rapportée pour de nombreux systèmes. Cependant, l'effet de la masse est également lié à la porosité de l'adsorbant [59]

I.6. Généralité sur la méthode des plans d'expériences

I.6.1. Introduction

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :

$$Y=f(x_i)$$

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. Ils recouvrent des phénomènes de type « boîte Noire» (Figure I.11), que l'on cherche à éclaircir pour mieux comprendre le fonctionnement et optimiser les performances [60].

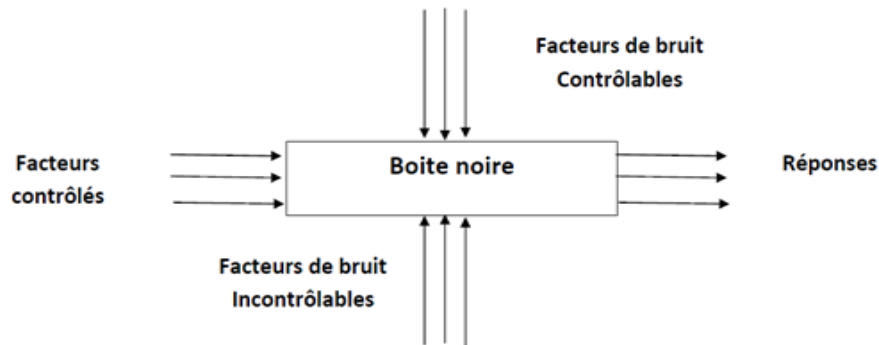


Figure I.11: Système de boîte noire.

I.6.2. Plans factoriels complets à deux niveaux 2^k

Les plans factoriels à deux niveaux représentent l'ensemble de toutes les combinaisons de k facteurs de niveaux limité à deux (niveau supérieur +1 et niveau inférieur -1). Ce sont des plans qui se basent généralement sur des modèles mathématiques linéaires de premier degré par rapport à chaque facteur. Ils peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continues et pour les variables discrètes [61-62]. Le nombre N de combinaisons possible (nombre d'essais) sur les deux niveaux est : $N = 2^k$.

I.6.3. Modélisation mathématique

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé [63] :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2 + \dots \quad \dots(I.3)$$

Où :

- Y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.

- X_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).

• a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences.

I.6.4. Test de modèle (analyse de régression) :

L'erreur commise sur les réponses mesurées dépend de la nature de l'expérimentation, du degré de précision de la technologie employée, du soin, de l'habileté et de bien d'autres facteurs dont l'expérimentateur est responsable.

Ces facteurs ne dépendent pas de la théorie des plans d'expériences mais de la pratique expérimentale. Pour séparer cette partie expérimentale de celle qui dépend de la théorie, on introduit la notion de l'analyse de régression [64].

Il s'agit de juger successivement [65] :

- La signification globale du modèle ;
- La signification individuelle de chacun des termes du modèle ;
- L'adéquation du modèle : l'équation obtenue est-elle une approximation suffisante du modèle réel ?
- Les écarts : le calcul des écarts pour chaque expérience du tableau initial permet de détecter un problème éventuel sur un essai.

Pour conduire l'analyse de régression, il faut remplir les conditions suivantes :

- 1- Le paramètre d'entrée X est mesuré avec une erreur négligeable, l'apparition d'une erreur dans la détermination de Y (réponse) s'explique par la présence dans le processus de variables non exploitées qui ne figurent pas dans l'équation de régression.
- 2- Les résultats des observations sur les variables de sortie Y1, Y2,.....YN sont des grandeurs indépendantes à distribution normale [66-67].

I.6.4.1. Test de signification des coefficients (test de Student) :

La signification des coefficients de l'équation de régression se fait par le test de Student

I.6.4.1.1. cas où l'essai au centre est répété n fois :

Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

$$S_{repr}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad \dots(I.4)$$

Avec $f = n_0 - 1$ degré de liberté et \bar{y}_0 étant la moyenne sur les mesures au centre :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad \dots(\text{I.5})$$

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student :

$$t_j = \frac{|a_j|}{s_{bj}} \quad \dots(\text{I.6})$$

Où

t_j : suit une loi normale.

a_j : est le $j^{\text{ième}}$ coefficient de l'équation de régression.

S_{bj} : son écart quadratique moyen donné par :

$$S_{bj}^2 = \frac{S_{repr}^2}{N} \dots (\text{I.7})$$

N : le nombre des expériences

Si la valeur t_j de Student est plus grande que la valeur tabulée $t_{\alpha}(f)$ pour le niveau de signification α choisie et le nombre de degrés de liberté f , alors le coefficient b_j est significativement différent de zéro. Les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation du modèle [68].

I.6.4.2. Validation du modèle (test de FISCHER) :

La variance résiduelle estimée par :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-l} \quad \dots(\text{I.8})$$

Est comparée à la variance de reproductibilité.

Avec :

$N-l$: nombre de degrés de liberté

l : est le nombre de coefficients significatifs de l'équation de régression.

\hat{y}_i : Résultat calculé à partir du modèle.

y_i : Résultats expérimentaux

Le modèle est considéré « son biais » si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{repr}^2} < F(0.95, N-1, n_0-1) \dots (\text{I.9})$$

I.6.4.3. Validation de l'équation de régression :

Le test de la validité de l'équation de régression est basé sur la statistique de Fisher.

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-l)} \quad \dots(\text{I.10})$$

Où \bar{y} est la grandeur moyenne sur toutes les mesures :

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \quad \dots(\text{I.11})$$

$\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$: C'est la somme des carrés des écarts résiduels.

$\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2$: C'est la somme des carrés dus à la régression.

La somme des écarts résiduels et des carrés dus à la régression donne la somme des carrés des écarts totaux.

$$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad \dots (\text{I.12})$$

$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$: La somme des carrés des écarts totaux.

Si le rapport de l'équation (I.10) est supérieure à la valeur tabulée $F_{\alpha}(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification choisi α et les nombres de degrés de liberté $f_1 = l-1$ et $f_2 = N-l$, l'équation est adéquate. Le test de Fisher indique de combien est réduite la variance relative à l'équation obtenue en comparaison avec la variance relative à la moyenne. Plus la valeur de F excède celle de $F_1(f_1, f_2)$, plus l'équation de régression est efficiente [68].

I.6.4.4. Coefficient de détermination (coefficient de corrélation multiple)

Le coefficient de corrélation R^2 ou le coefficient de détermination est le rapport entre la variation due à la régression et à la variation totale. Il se calcule comme suit [66] :

$$R^2 = \frac{\text{variation due à la régression}}{\text{variation totale}} \quad \dots(\text{I.13})$$

Où d'une façon plus explicite :

$$R^2 = \frac{\sum_i^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_i^N (y_i - \bar{y})^2} \quad \dots(\text{I.14})$$

Plus la valeur de coefficient de détermination s'approche de 1 plus notre modèle est représentatif [68].

Lorsque l'échantillon est d'étendu assez faible, il est nécessaire d'adopter une correction pour l'erreur systématique. La Formule de correction est la suivante :

$$\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{N-1}{N-l} \quad \dots(\text{I.15})$$

Avec :

\bar{R}^2 : la valeur corrigée du coefficient de régression multiple.

Partie Expérimentale

Matériel et méthodes

II.1. Préparation de charbon actif à partir des grignons d'olives

Les grignons d'olives utilisés dans cette étude ont été prélevés au niveau de la région d'Akbou durant la période 2017-2018. L'échantillon prélevé est constitué de pulpes et fragment de noyaux.

Les grignons d'olives sont transformés en charbon actif en subissant les opérations chimiques et physiques comme indiqué sur le schéma suivant. Certaines des conditions opératoires ont été optimisés, d'autres sont basées sur des travaux récents.

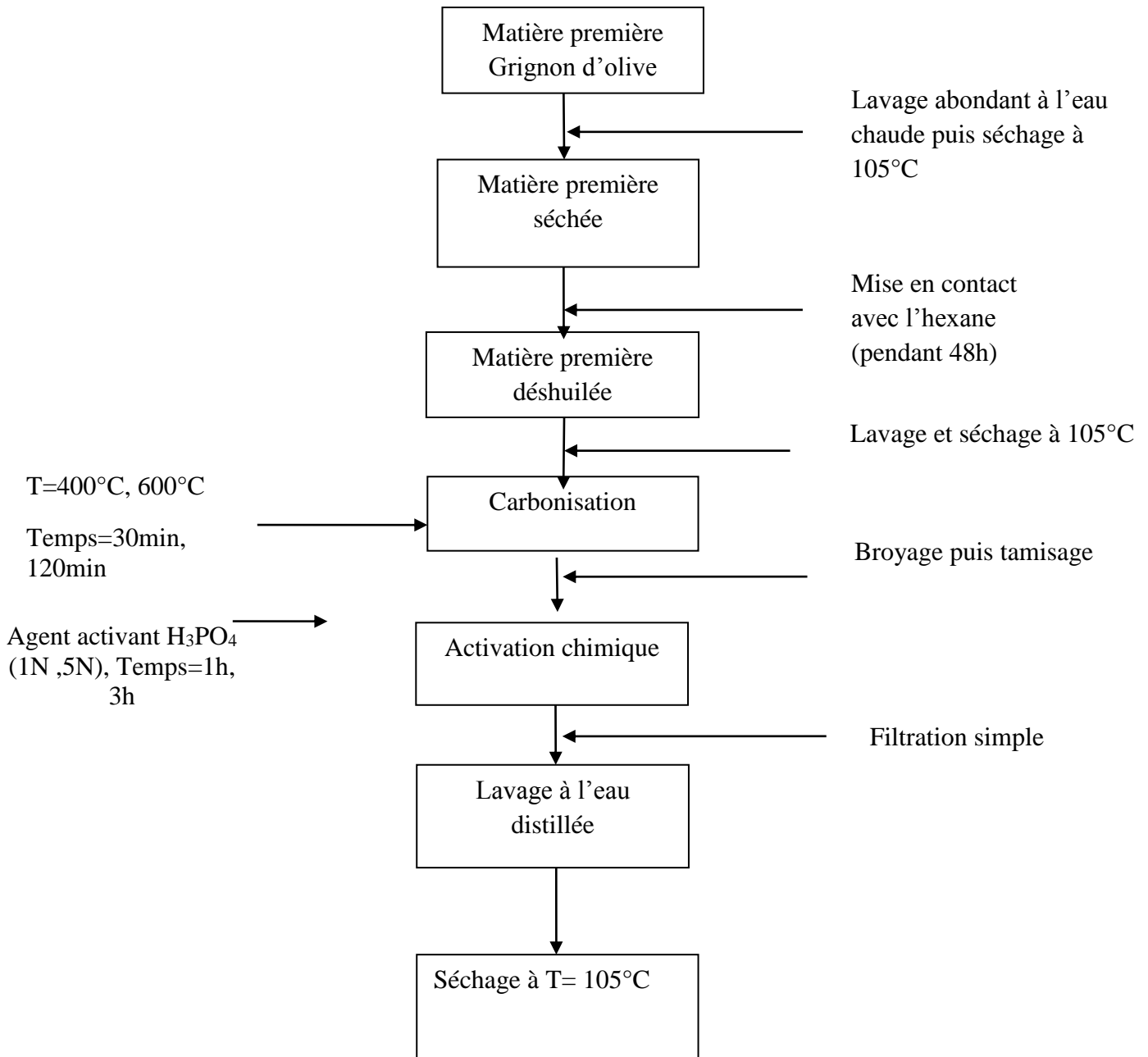


Figure II.1 : Organigramme de préparation du charbon actif à partir des grignons d'olives.

II.1.1. Préparation de la matière première

Les grignons d'olives formés de grains broyés au cours du procédé de production de l'huile d'olive, sont d'abord lavés à l'eau chaude puis de l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire, puis séchés à l'étuve à 105°C pendant une heure. Ils sont ensuite mis en contact avec l'hexane pendant 48 heures pour éliminer l'huile résiduelle. On obtient ainsi un matériau sec, d'une couleur marron clair homogène.

Ensuite, 16 échantillons de charbon actif sont préparés selon les paramètres d'activation donnés dans le (tableau II.1) et en suivant les étapes d'activation décrites ci-après.

Tableau II.1 : Les paramètres qui influent sur la préparation de charbon actif.

N°	Température de carbonisation (°C)	Durée de carbonisation (minutes)	Concentration de l'agent activant (N)	Durée de l'activation chimique (heure)
1	400	30	1	1
2	600	30	1	1
3	400	120	1	1
4	600	120	1	1
5	400	30	5	1
6	600	30	5	1
7	400	120	5	1
8	600	120	5	1
9	400	30	1	3
10	600	30	1	3
11	400	120	1	3
12	600	120	1	3
13	400	30	5	3
14	600	30	5	3
15	400	120	5	3
16	600	120	5	3

II.1.2. Carbonisation

Les grignons sont carbonisés à 400°C pendant 30minutes puis pendant 120minutes et à 600°C pendant 30minutes puis pendant 120 minutes dans un four à moufle.

II.1.3. Activation chimique

Une fois carbonisés, les grignons subissent un broyage avec un mortier puis tamisage grâce à une pile de tamis de différentes ouvertures (500µm, 300µm, 100µm) jusqu' obtention d'une poudre fine.

Les grignons carbonisés et broyés subissent une opération très importante qui est l'activation chimique aux moyens d'agents activant appropriés et selon différentes proportions. Notre choix s'est incliné sur l'acide phosphorique H_3PO_4 (1N et 5N) en raison de son caractère acide, il intervient comme catalyseur de déshydratation et conduit à une distribution poreuse très étendue.

Le mélange de 1g d'acide phosphorique /1g de charbon (poudre fine obtenue précédemment) est introduit dans un ballon (250ml) muni d'un réfrigérant. On soumet l'ensemble à une agitation thermique en le laissant bouillir pendant 1heure puis pendant 3 heure (la température de la solution est maintenue à 100°C),le charbon activé est séparé par filtration simple de la solution .Les 16 essais d'activation chimique de différentes proportions ont été réalisés par ce dispositif illustré dans la(figure II.2) .



Figure II.2: Dispositif d'activation chimique du charbon actif préparé à partir des grignons d'olives.

II.1.4. lavage

Après refroidissement, le charbon actif est lavé ensuite abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès d'agent activant ainsi que la fraction soluble des cendres et ce en mesurant le pH après chaque lavage jusqu'à obtention d'un pH neutre (≈ 7).

II.1.5. séchage

Le charbon actif proprement dit est ensuite séché à une température de 105°C pendant 1 heure.

II.2. Mode opératoire de la décoloration de l'huile de soja :

L'huile de soja utilisée dans notre étude est préalablement dégommée et neutralisée au niveau de la raffinerie de COGB-Labelle de Bejaia.

Afin de tester le pouvoir d'adsorption autrement dit le pouvoir décolorant du charbon actif préparé selon les différentes conditions d'activation (température de carbonisation, durée de carbonisation, concentration de l'agent activant et la durée d'activation chimique) dans la

décoloration de l'huile de soja et qui se traduit par l'élimination des molécules de pigments colorés de chlorophylle-a et du β -carotène contenus dans l'huile, nous avons utilisé le montage illustré sur la figure suivante :



Figure II.3: Montage de décoloration.

Dans une première partie, les 16 échantillons de charbon actif préparés ont été testés dans la décoloration de l'huile de soja en utilisant les mêmes conditions de décoloration (temps de contact charbon actif-huile : 20 minutes, température de décoloration : 100°C et dosage du charbon actif : 2 %) afin de déterminer l'échantillon de charbon le plus actif dans la décoloration de l'huile de soja c.-à-d. en optimisant les conditions de préparation de ce charbon. Le choix de ces conditions de décoloration est inspiré de celles utilisées dans les raffineries des huiles alimentaires.

Dans une seconde partie, le même charbon actif préparé suivant les conditions optimales d'activation sera utilisé dans l'optimisation des conditions de décoloration de l'huile de soja (le temps de contact, température de décoloration et dosage du charbon actif)

Tous les essais de décoloration ont été effectués sur le montage illustré sur la (figure II.3), le dispositif a été fabriqué de telle sorte à réaliser un seul essai de décoloration et de régler la température, l'agitation et le vide.

Les paramètres de décoloration de l'huile de soja sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : paramètres de décoloration de l'huile de soja.

Temps de contact (minutes)	Température de décoloration (°C)	Dosage du charbon actif (%)
10	90	1
30	110	3

En fixant un paramètre et en faisant varier les deux autres, 8 essais ont été réalisés. Les échantillons ainsi décolorés à différentes températures, à différents dosages en charbon actif et à différents temps de contact sont filtrés sur papier filtre Whatman 115. Les huiles obtenues, sont examinées par spectrophotométrie dans le visible en réalisant un balayage des longueurs d'onde (λ) comprises entre 400 et 600 nm et en mesurant, pour chaque λ l'absorbance. Enfin, on obtient les spectres représentant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, l'appareil utilisé est de marque UV-1800 SHIMADZU UVSPECTROPHOTOMETER.

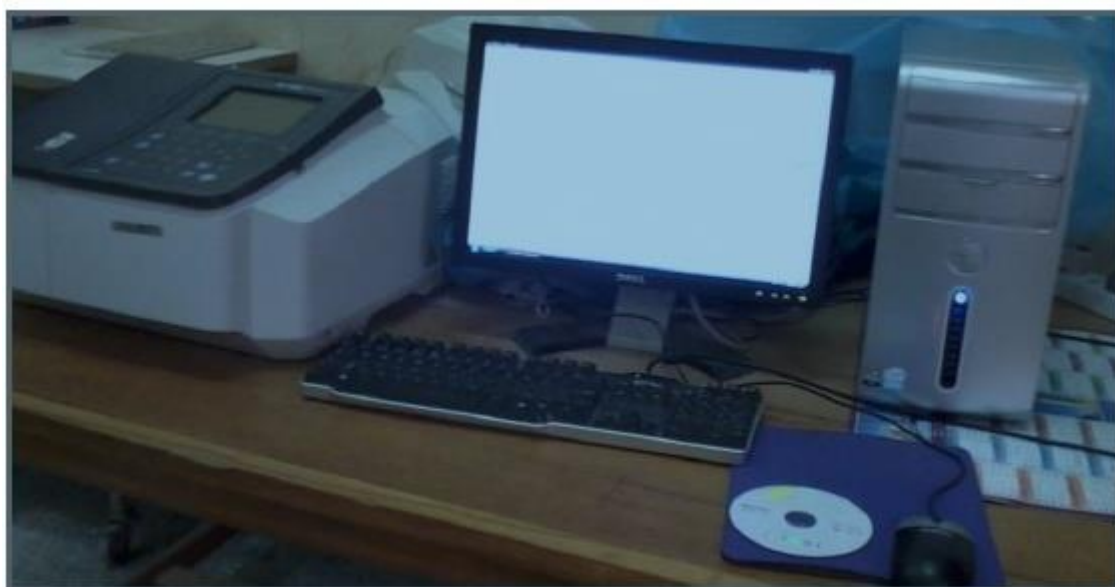


Figure II.4 : Spectrophotomètre UV-Visible.

Les taux de décoloration de l'huile traitée (décolorée) sont calculés aux longueurs d'onde d'absorption maximale de l'huile de soja, par une relation qui est fonction des absorbances des échantillons des huiles de soja avant et après décoloration. Par exemple à

$\lambda = 425\text{nm}$ on aura un taux de décoloration (%) par rapport à l'huile de référence qui est l'huile avant décoloration (dégommée et neutralisée), exprimé par la relation suivante :

$$TD(\%) = \frac{A_{425}^0 - A_{425}^1}{A_{425}^0} \times 100$$

Avec :

A_{425}^0 : Absorbance correspondante à λ_{425} de l'huile non décolorée (Huile déémucilaginée, neutralisée et séchée) ;

A_{425}^1 : Absorbance correspondant à λ_{425} de l'huile traitée (décolorée).

II.3. Modélisation par plan d'expérience de la préparation de charbon actif

Le charbon optimal auquel nous voulons aboutir sera destiné à la décoloration des huiles alimentaires. De ce fait, nous avons été amenés à réaliser pour chaque charbon élaboré un essai d'adsorption selon le protocole expérimental suivant :

100 g de l'huile de soja sont mis en contact avec 2g de charbon actif choisi. Le mélange est ensuite agité (300 tr. min^{-1}) à une température constante ($100 \pm 1^\circ\text{C}$) pendant 20 minutes.

II.3.1. Le choix de facteurs

L'étude a été conduite selon un plan factoriel complet à deux niveaux 2^k , nous avons choisi quatre facteurs relatifs à l'activation chimique et à la carbonisation des grignons d'olives :

Facteur 1 : A= la température de carbonisation ;

Facteur 2 : B= la durée de carbonisation ;

Facteur 3 : C= la concentration de l'agent activant ;

Facteur 4 : D= la durée de l'activation.

Les points expérimentaux ont pour coordonnées les niveaux bas notés (-1) et les niveaux hauts notés (+1) des paramètres étudiés.

II.3.2. Programmation des essais

Le nombre total d'expériences nécessaires pour établir le modèle est de : 16

Nombre de Facteurs : 4

Nombre de points au centre : 8

Tableau II.3: Domaine expérimentale de la préparation du charbon actif.

Paramètres	Niveau bas (-1)	Point au centre	Niveau haut (+1)
A (°C)	400	500	600
B (minutes)	30	75	120
C(N)	1	3	5
D (heure)	1	2	3

III.3.3. Choix de la réponse

La réponse (y) choisie à modéliser c'est le taux de décoloration de l'huile de soja.

II.4. Techniques expérimentales

II.4.1. Techniques de caractérisation de charbon actif

II.4.1.1. L'analyse par la diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

On analyse les échantillons par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg [69].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Où :

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction ;

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) ;

d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par

Les indices de Miller h, k, l (Å) ;

θ : Angle de diffraction des rayons X(°) ;

La valeur de hkl dépend du paramètre de la maille et de mode de réseau.

II.4.1.2. La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant [69]. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

Elle se base sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques.

II.4.2. Suivre des absorbances de l'huile soja décolorée et non décolorée par spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée.

Généralement en solution, plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer Lambert.

$$A = \epsilon l c$$

A : Absorbance ;

C : Concentration de la solution (mg/l) ;

l : longueur de la cuve (1cm).

II.5. Modélisation par plan d'expérience de la décoloration de l'huile de soja

II.5.1. le choix de facteurs:

La recherche de l'équation du modèle qui approche le mieux le procédé d'adsorption est réalisé d'une manière continue, trois paramètres susceptibles sont retenus pour cette étude :

Facteur 1 : X_1 = le temps de contact charbon-huile ;

Facteur 2 : X_2 = la température de décoloration ;

Facteur 3 : X_3 = dosage du charbon actif.

Le plan factoriel complet 2^3 a été appliqué pour évaluer les conditions optimales de décoloration de l'huile de soja.

II.5.2. Programmation des essais

Le nombre total d'expériences nécessaires pour établir le modèle est de : 8

Nombre de Facteurs : 3

Nombre de points au centre : 3

Tableau II.4: Domaine expérimentale de la décoloration.

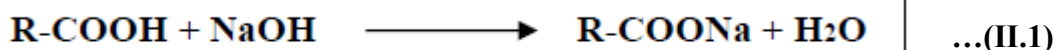
Paramètres	Niveau bas (-1)	Point au centre	Niveau haut (+1)
X ₁	10	20	30
X ₂	90	100	110
X ₃	1	2	3

II.6. Analyses physico-chimiques de l'huile :

II.6.1. Détermination de l'acidité :

a) Définition : L'acidité est le pourcentage d'acides gras libres dans la matière grasse (huile), elle est exprimée en pourcentage d'acide oléique de masse molaire $M=282\text{g/mol}$.

b) Principe : Le principe consiste à neutraliser les acides gras libres à l'aide d'une solution de NaOH en présence de phénolphaléine comme indicateur coloré.



c) Mode opératoire :

Nous avons introduit dans un bêcher de 250 ml :

- 50 ml d'alcool éthylique
- Quelques gouttes de l'indicateur coloré « phénolphaléine »; suivit d'une neutralisation par la soude (alcool neutralise).
- Ensuite, nous avons pesé 10 g de l'huile.
- Le mélange est chauffé et agité jusqu'à la dissolution complète de la matière grasse.
- Enfin, un titrage est effectué avec une solution de NaOH (0,1 N) jusqu'à l'obtention de la couleur rose pâle qui persiste une dizaine de secondes. Après, le volume de la chute de la burette est noté.

d) **Expression des résultats** : l'acidité est donnée par la relation suivante

$$\text{Acidité(\%)} = \frac{M \cdot N \cdot V}{m \cdot 10}$$

M : Masse molaire d'acide oléique

N : Normalité de NaOH (0,1N)

m: masse de la prise d'essai

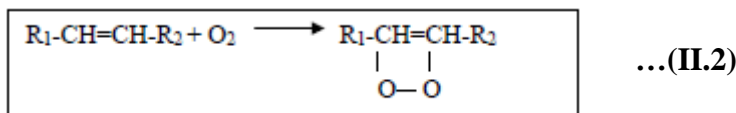
V : volume de NaOH utilisé pour le titrage

II.6.2. Détermination de l'indice de peroxyde (Ip)

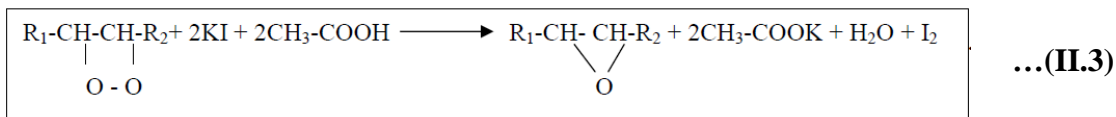
a) Définition : L'indice de peroxyde est le nombre de milliéquivalents d'oxygène contenus dans un kilogramme (kg) de corps gras et oxydant l'iodure de potassium avec libération de l'iode, ce paramètre nous renseigne sur le degré d'oxydation des huiles.

b) Principe: Traitement d'une prise d'essai en solution dans l'acide acétique et le chloroforme par une solution d'iodure de potassium (KI), l'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré.

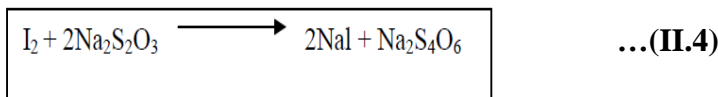
- Réaction de formation de peroxyde :



- Réaction d'iodure de potassium en milieu acide :



- L'iode libéré va réagir avec le thiosulfate de sodium :



c) Mode opératoire

Dans un flacon de 250 ml, on introduit 2g d'huile que l'on dissous dans 10 ml de chloroforme et 15 ml d'acide acétique. Ajouter 1ml de solution d'iodure de potassium, boucher aussitôt le flacon, l'agiter pendant une minute et l'abandonner pendant cinq minutes à l'abri de la lumière puis ajouter 75ml d'eau distillée. Titrer en agitant vigoureusement et en

présence d'empois d'amidon comme indicateur, l'iode libéré avec la solution de thiosulfate de sodium 0,01N.

Effectuer sans le corps gras un essai à blanc.

d) Expression des résultats

$$I_p \text{ (meq d'oxygène actif/ kg de CG)} = (V - V_0) \times N \times 1000 / m$$

I_p: indice de peroxyde en milliéquivalent d'oxygène / kg de CG ;

V : volume de la solution Na₂S₂O₃ utilisée pour le titrage ;

V₀ : volume de la solution Na₂S₂O utilisée pour l'essai à blanc ;

N : Normalité de la solution de thiosulfate de sodium ;

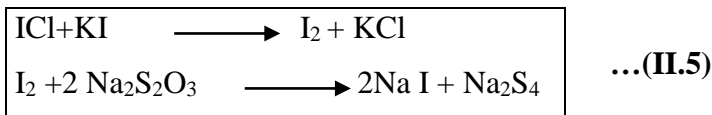
m: masse de la prise d'essai en (g).

II.6.3. Détermination de l'indice d'iode (I_i)

a) Définition : C'est le nombre de gramme d'halogène fixé par 100 g de produit, exprimé en iode. Il se détermine de plusieurs façons, suivant les réactifs employés.

Dans notre travail, nous avons utilisé le réactif de Wijs.

b) Principe: Cette réaction d'addition est utilisée pour déterminer l'instauration des corps gras.



c) Mode opératoire :

Introduire 2g d'huile dans une fiole de 500ml ajouter 20ml du solvant a volume égale cyclohexane et acide acétique, ajouter exactement 25ml du réactif de Wijs, boucher, agiter énergiquement le contenu, et placer la fiole dans un endroit sombre pendant une heure, puis ajouter 20ml de la solution saturé de l'iodure de potassium et 150ml d'eau, boucher et agiter vigoureusement pendant 5min.

Titrer avec une solution de thiosulfate de sodium jusqu'à ce que la couleur jaune due à l'iode ait pratiquement disparu.

Ajouter quelques gouttes de la solution d'amidon et poursuivre le titrage jusqu'au moment où la couleur bleue disparaît après avoir agité le contenu.

On effectue la même détermination avec un essai à blanc dans les mêmes conditions.

d) Expression des résultats :

$$I_I = [(V - V_0) \times N \times 12.69] / P_E$$

V_0 : volume en ml de la solution de thiosulfate de sodium (0.1) versé dans l'essai à blanc ;

V : volume de thiosulfate de sodium utilisé pour titrer l'excès d'iode en ml ;

N : Normalité de thiosulfate de sodium ;

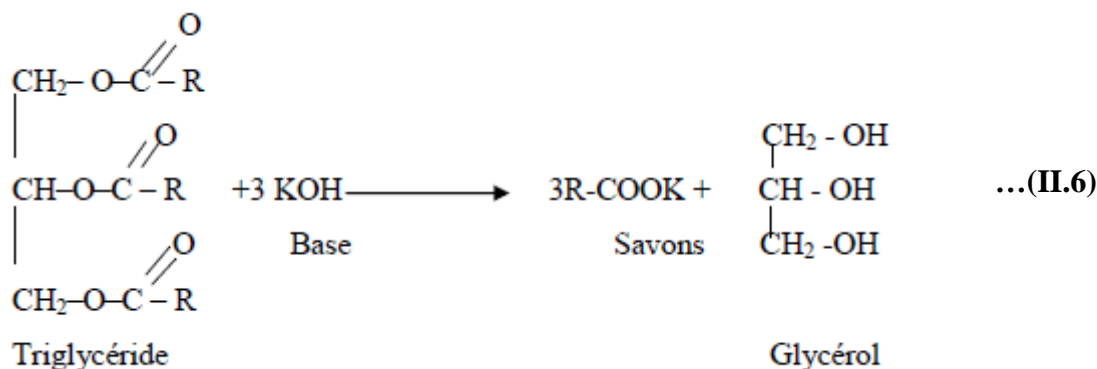
12.69 : Masse d'iode correspondant à 1 ml de thiosulfate de sodium pour 100 g de corps gras.

P_E : Prise d'essai en gramme.

II.6.4. Détermination de l'indice de saponification :

a) Définition : C'est la quantité en mg de KOH nécessaire pour saponifier un gramme de corps gras.

b) Principe : Saponification de l'huile par KOH alcoolique sous réfrigèrent à reflux pendant 1 heure, l'excès de KOH est titré par une solution d'HCl à 0,5 N. La réaction est la suivante :



c) Mode opératoire :

- Peser 2g de l'huile à analyser dans un ballon de 250 ml ;
- Ajouter 25 ml de hydroxyde de potasse (KOH) à 0,5 N ;
- Porter le tout à ébullition sur montage à reflux pendant 1 heure en agitant de temps en temps
- Titrer l'excès d'alcool, dans la solution savonneuse chaude avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,5.
- N en présence de phénolphtaléine.

d) Expression des résultats :

$$I_s = (v_0 - v) \cdot (56,1 \cdot N) / m$$

V_0 : Volume en ml de la solution d'HCl utilisée pour l'essai à blanc ;

V : Volume en ml de la solution d'HCl utilisée pour l'échantillon ;

N : Normalité de la solution d'HCl utilisée (0.5N) ;

M : Masse en gramme de la prise d'essai (2g).

Résultats et discussion

III.1. Spectre d'absorption UV-visible de l'huile de soja non décolorée en fonction de la longueur d'onde

La figure III.1 représente le spectre d'absorption de l'huile de soja non décolorée en fonction de la longueur d'onde.

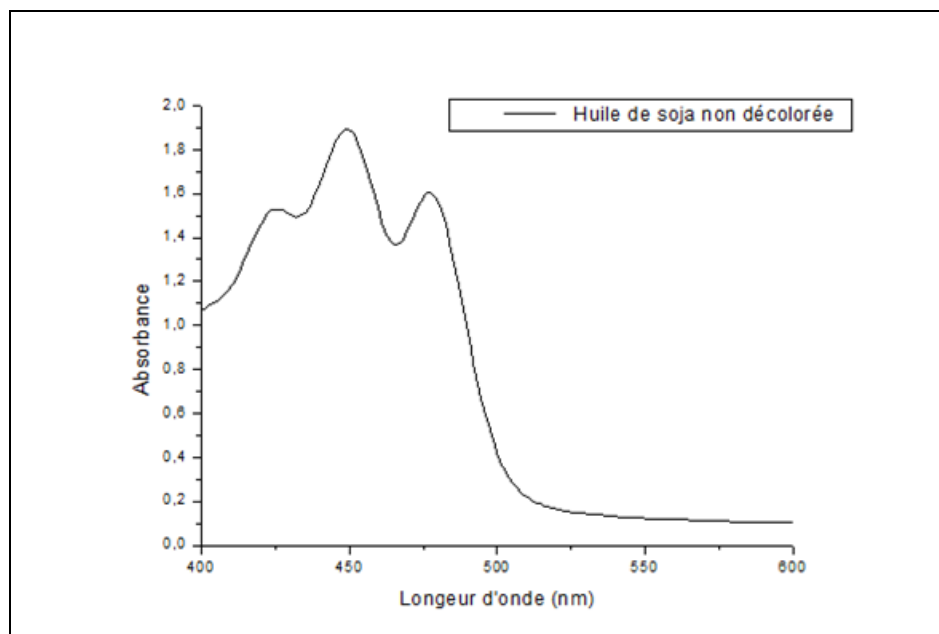


Figure III.1 : Spectre d'absorption de l'huile de soja non décolorée.

Le spectre UV-visible de l'huile de soja non décolorée (figure III.1) montre trois pics d'absorption dans le visible : [70-71] un pic d'intensité plus élevée à 449 nm et un autre à 477 nm qui correspondent au β -carotène tandis que le pic d'intensité plus faible qui apparaît à 425 nm est attribué à la chlorophylle-a. Ce spectre UV-visible montre que le β -carotène est le pigment coloré qui prédomine dans l'huile de soja [72].

III.2. Modélisation et optimisation du procédé de préparation du charbon actif à partir des grignons d'olives

En utilisant la méthode des plans d'expériences et en choisissant un plan factoriel adéquat (2^4), le procédé de préparation du charbon actif à partir des grignons d'olives en fonction des paramètres d'activation ayant une influence sur ce procédé sera modéliser et ces paramètres d'activation seront optimisés.

Les principaux paramètres ayant une influence sur le procédé d'activation du charbon sont : La température de carbonisation des grignons d'olive, la durée d'activation, la concentration de l'agent activant (acide phosphorique) et la durée de l'activation chimique.

Les réponses Y représentent les taux de décoloration de l'huile de soja aux trois longueurs d'onde maximale (425, 449 et 477 nm) et qui traduisent l'élimination de la chlorophylle-a et du β -carotène par le charbon actif, ces taux de décoloration ont été calculés pour les seize échantillons de charbon actif préparés selon les différents paramètres d'activation (température de carbonisation, durée de carbonisation, concentration de l'agent activant et le durée de l'activation chimique).

Pour chaque essai, on fixe un paramètre à l'un de ces extremums et on fait régler les trois autres à leurs niveaux maximum ou minimum, pour toutes les combinaisons possibles. L'ensemble des résultats du plan d'expériences est rassemblé dans les tableaux (III.1, III.2 et III.3).

III.2.1.Matrice d'expérience (taux de décoloration à $\lambda= 425$ nm)

Les résultats des taux de décoloration de l'huile de soja à la longueur d'onde maximale 425 nm sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Matrice des essais du plan 2^4 ($\lambda=425$ nm) et résultats obtenus :

↓	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
	StdOrder	RunOrder	CenterPt	Blocks	A	B	C	D	y
1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	52,45
2	2	2	1	1	1	-1	-1	-1	52,52
3	3	3	1	1	-1	1	-1	-1	46,57
4	4	4	1	1	1	1	-1	-1	48,07
5	5	5	1	1	-1	-1	1	-1	46,83
6	6	6	1	1	1	-1	1	-1	49,58
7	7	7	1	1	-1	1	1	-1	52,45
8	8	8	1	1	1	1	1	-1	39,83
9	9	9	1	1	-1	-1	-1	1	39,24
10	10	10	1	1	1	-1	-1	1	52,84
11	11	11	1	1	-1	1	-1	1	48,00
12	12	12	1	1	1	1	-1	1	42,12
13	13	13	1	1	-1	-1	1	1	47,94
14	14	14	1	1	1	-1	1	1	38,98
15	15	15	1	1	-1	1	1	1	45,98
16	16	16	1	1	1	1	1	1	43,13
17	17	17	0	1	0	0	0	0	44,08
18	18	18	0	1	0	0	0	0	44,47
19	19	19	0	1	0	0	0	0	44,00
20	20	20	0	1	0	0	0	0	43,95
21	21	21	0	1	0	0	0	0	44,20
22	22	22	0	1	0	0	0	0	43,75
23	23	23	0	1	0	0	0	0	44,35
24	24	24	0	1	0	0	0	0	44,70

Les résultats de la matrice précédente sont analysés en utilisant le programme Minitab V16, fonctionnant sous Windows7.

III.2.2. Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y

Tableau III.2.: Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y ($\lambda=425\text{nm}$).

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		46,6581	0,0770	606,18	0,000
A	-1,5488	-0,7744	0,0770	-10,06	0,000
B	-1,7788	-0,8894	0,0770	-11,55	0,000
C	-2,1363	-1,0681	0,0770	-13,88	0,000
D	-3,7587	-1,8794	0,0770	-24,42	0,000
A*B	-3,4138	-1,7069	0,0770	-22,18	0,000
A*C	-3,8713	-1,9356	0,0770	-25,15	0,000
A*D	0,5263	0,2631	0,0770	3,42	0,011
B*C	1,2938	0,6469	0,0770	8,40	0,000
B*D	1,8363	0,9181	0,0770	11,93	0,000
C*D	0,5937	0,2969	0,0770	3,86	0,006
A*B*C	1,0987	0,5494	0,0770	7,14	0,000
A*B*D	0,0713	0,0356	0,0770	0,46	0,658
A*C*D	-1,0112	-0,5056	0,0770	-6,57	0,000
B*C*D	-0,2562	-0,1281	0,0770	-1,66	0,140
A*B*C*D	5,2988	2,6494	0,0770	34,42	0,000
Ct Pt		-2,471	0,133	-18,53	0,000

S=0,307884 %

R-Sq=99,83 %

R-Sq (adj) =99,43 %

L'équation du modèle de la réponse s'écrit sous la forme :

$$Y = 46,6581 - 0,7744 A - 0,8894 B - 1,0681 C - 1,8794 D - 1,7069 A*B - 1,9356 A*C + 0,2631 A*D + 0,6469 B*C + 0,9181 B*D + 0,2969 C*D + 0,5494 A*B*C + 0,0356 A*B*D - 0,5056 A*C*D - 0,1281 B*C*D + 2,6494 A*B*C*D - 2,471 Ct Pt$$

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est significativement différent de zéro pour un degré de confiance de 95%. Autrement dit, un coefficient est significatif si la valeur de P-value qui lui correspond est inférieure à 0,05. Dans le cas contraire le coefficient n'a pas d'influence sur la réponse et il sera éliminé de l'équation de régression générale. D'après les valeurs de P-value indiqués dans le tableau (tableau III.3), les coefficients significatifs sont ceux des termes suivants : A,B,C,D ,A*B,A*C ,A*D,B*C,B*D,C*D,A*B*C,A*C*D et A*B*C*D tandis que les coefficients non significatifs sont ceux des termes : A*B*D et B*C*D.

Donc en éliminant les coefficients non significatifs, l'équation du modèle devient :

$$Y = 46,6581 - 0,7744 A - 0,8894 B - 1,0681 C - 1,8794 D - 1,7069 A*B - 1,9356 A*C + 0,2631 A*D + 0,6469 B*C + 0,9181 B*D + 0,2969 C*D + 0,5494 A*B*C - 0,5056 A*C*D + 2,6494 A*B*C*D - 2,471 Ct Pt$$

Les coefficients ayant des signes positifs contribuent à l'augmentation du taux de décoloration de l'huile de soja à la longueur d'onde maximale 425 nm et les coefficients à signes négatifs le réduisent.

La qualité du modèle prédit Y est évaluée par le coefficient de détermination. Ainsi, le modèle de régression est significatif à R=99,83% du degré de confiance, c'est-à-dire, le modèle permet de retrouver 99,83% des réponses mesurées.

La valeur de Radj est aussi élevée et égale 99,43%.

L'analyse des variances permet d'estimer si le modèle prédit est significatif et adéquat.

III.2.3. Analyse des Variances pour Y

Tableau III.3: Résultats d'analyse des variances pour Y ($\lambda=425\text{nm}$).

Analysis of Variance							
Source	DF	Seq SS	Contribution	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	16	380,343	99,83%	380,343	23,771	250,77	0,000
Linear	4	97,017	25,46%	97,017	24,254	255,87	0,000
A	1	9,595	2,52%	9,595	9,595	101,22	0,000
B	1	12,656	3,32%	12,656	12,656	133,51	0,000
C	1	18,254	4,79%	18,254	18,254	192,57	0,000
D	1	56,513	14,83%	56,513	56,513	596,17	0,000
2-Way Interactions	6	129,261	33,93%	129,261	21,544	227,27	0,000
A*B	1	46,615	12,23%	46,615	46,615	491,75	0,000
A*C	1	59,946	15,73%	59,946	59,946	632,39	0,000
A*D	1	1,108	0,29%	1,108	1,108	11,69	0,011
B*C	1	6,695	1,76%	6,695	6,695	70,63	0,000
B*D	1	13,487	3,54%	13,487	13,487	142,28	0,000
C*D	1	1,410	0,37%	1,410	1,410	14,88	0,006
3-Way Interactions	4	9,202	2,42%	9,202	2,301	24,27	0,000
A*B*C	1	4,829	1,27%	4,829	4,829	50,94	0,000
A*B*D	1	0,020	0,01%	0,020	0,020	0,21	0,658
A*C*D	1	4,091	1,07%	4,091	4,091	43,15	0,000
B*C*D	1	0,263	0,07%	0,263	0,263	2,77	0,140
4-Way Interactions	1	112,307	29,48%	112,307	112,307	1184,76	0,000
A*B*C*D	1	112,307	29,48%	112,307	112,307	1184,76	0,000
Curvature	1	32,555	8,54%	32,555	32,555	343,43	0,000
Error	7	0,664	0,17%	0,664	0,095		
Total	23	381,006	100,00%				

Le test de Fischer et de la P-value (<0,05) indique que le modèle est significatif et adéquat. En effet, la valeur de p-value dû au manque d'ajustement.

La variance résiduelle tend vers zéro, ce qui signifie qu'il ne reste pas d'autres informations à apporter sur le phénomène.

III.2.4. Matrice d'expérience (taux de décoloration à $\lambda= 449 \text{ nm}$)

Les résultats des taux de décoloration de l'huile de soja à la longueur d'onde maximale 449 nm sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.4 : Matrice des essais du plan $2^4(\lambda=449\text{nm})$ et résultats obtenus :

↓	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
	StdOrder	RunOrder	CenterPt	Blocks	A	B	C	D	y
1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	54,55
2	2	2	1	1	1	-1	-1	-1	56,14
3	3	3	1	1	-1	1	-1	-1	49,90
4	4	4	1	1	1	1	-1	-1	51,11
5	5	5	1	1	-1	-1	1	-1	49,84
6	6	6	1	1	1	-1	1	-1	51,69
7	7	7	1	1	-1	1	1	-1	55,03
8	8	8	1	1	1	1	1	-1	41,69
9	9	9	1	1	-1	-1	-1	1	43,39
10	10	10	1	1	1	-1	-1	1	60,21
11	11	11	1	1	-1	1	-1	1	50,85
12	12	12	1	1	1	1	-1	1	55,03
13	13	13	1	1	-1	-1	1	1	50,95
14	14	14	1	1	1	-1	1	1	42,12
15	15	15	1	1	-1	1	1	1	48,78
16	16	16	1	1	1	1	1	1	43,65
17	17	17	0	1	0	0	0	0	44,08
18	18	18	0	1	0	0	0	0	44,47
19	19	19	0	1	0	0	0	0	44,00
20	20	20	0	1	0	0	0	0	43,95
21	21	21	0	1	0	0	0	0	44,20
22	22	22	0	1	0	0	0	0	43,75
23	23	23	0	1	0	0	0	0	44,35
24	24	24	0	1	0	0	0	0	44,70

III.2.5. Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y

Tableau III.5: Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y ($\lambda=449\text{nm}$).

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		50,3081	0,0770	653,60	0,000	
A	-0,2063	-0,1031	0,0770	-1,34	0,222	1,00
B	-1,6063	-0,8031	0,0770	-10,43	0,000	1,00
C	-4,6788	-2,3394	0,0770	-30,39	0,000	1,00
D	-1,8712	-0,9356	0,0770	-12,16	0,000	1,00
A*B	-3,0638	-1,5319	0,0770	-19,90	0,000	1,00
A*C	-6,1563	-3,0781	0,0770	-39,99	0,000	1,00
A*D	1,9663	0,9831	0,0770	12,77	0,000	1,00
B*C	0,2437	0,1219	0,0770	1,58	0,157	1,00
B*D	2,0162	1,0081	0,0770	13,10	0,000	1,00
C*D	-1,3163	-0,6581	0,0770	-8,55	0,000	1,00
A*B*C	0,1912	0,0956	0,0770	1,24	0,254	1,00
A*B*D	0,8288	0,4144	0,0770	5,38	0,001	1,00
A*C*D	-2,5837	-1,2919	0,0770	-16,78	0,000	1,00
B*C*D	-0,9738	-0,4869	0,0770	-6,33	0,000	1,00
A*B*C*D	3,8938	1,9469	0,0770	25,29	0,000	1,00
Ct Pt		-6,121	0,133	-45,91	0,000	1,00

S=0, 307884

R-Sq =99, 90%

R-Sq (adj) =99, 66%

L'équation du modèle de la réponse s'écrit sous la forme :

$$Y = 50,3081 - 0,1031 A - 0,8031 B - 2,3394 C - 0,9356 D - 1,5319 A*B - 3,0781 A*C + 0,9831 A*D + 0,1219 B*C + 1,0081 B*D - 0,6581 C*D + 0,0956 A*B*C + 0,4144 A*B*D - 1,2919 A*C*D - 0,4869 B*C*D + 1,9469 A*B*C*D - 6,121 Ct Pt$$

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student. D'après le (Tableau III.5), les coefficients significatifs sont ceux ayant une P-value < 0,05, c'est-à-dire les coefficients des termes : B, C, D, A*B, A*C, A*D, B*D, C*D, A*B*D, A*C*D, B*C*D et A*B*C*D, tandis que les coefficients non significatifs sont ceux ayant une P-value > 0,05, c'est à-dire les coefficients des termes : A, B*C et A*B*C.

Donc l'équation du modèle devient :

$$Y = 50,3081 - 0,8031 B - 2,3394 C - 0,9356 D - 1,5319 A*B - 3,0781 A*C + 0,9831 A*D + 1,0081 B*D - 0,6581 C*D + 0,4144 A*B*D - 1,2919 A*C*D - 0,4869 B*C*D + 1,9469 A*B*C*D - 6,121 Ct Pt$$

Les valeurs de R=99, 90% et R (adj)= 99, 66% sont élevées se qui confirme que le modèle étudiée est adéquat.

III.2.6. Analyse des Variances pour Y

Tableau III.6: Résultats d'analyse des variances pour y (λ=449nm).

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	16	633,929	39,621	417,97	0,000
Linear	4	112,059	28,015	295,54	0,000
A	1	0,170	0,170	1,80	0,222
B	1	10,320	10,320	108,87	0,000
C	1	87,563	87,563	923,73	0,000
D	1	14,006	14,006	147,76	0,000
2-Way Interactions	6	228,037	38,006	400,94	0,000
A*B	1	37,546	37,546	396,09	0,000
A*C	1	151,598	151,598	1599,25	0,000
A*D	1	15,465	15,465	163,14	0,000
B*C	1	0,238	0,238	2,51	0,157
B*D	1	16,261	16,261	171,54	0,000
C*D	1	6,930	6,930	73,11	0,000
3-Way Interactions	4	33,389	8,347	88,06	0,000
A*B*C	1	0,146	0,146	1,54	0,254
A*B*D	1	2,747	2,747	28,98	0,001
A*C*D	1	26,703	26,703	281,70	0,000
B*C*D	1	3,793	3,793	40,01	0,000
4-Way Interactions	1	60,645	60,645	639,77	0,000
A*B*C*D	1	60,645	60,645	639,77	0,000
Curvature	1	199,798	199,798	2107,73	0,000
Error	7	0,664	0,095		
Total	23	634,592			

Le test de Fischer est élevé et la P-value ($<0,05$), ce qui nous valide le modèle entier.

$S=0,307884$ est proche de zéro.

III.2.7. Matrice d'expérience (Pour $\lambda=477\text{nm}$)

Tableau III.7 : Matrice des essais du plan $2^4(\lambda=477\text{nm})$ et résultats obtenus :

↓	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	✓
	CenterPt	Blocks	A	B	C	D	y	
1	1	1	-1	-1	-1	-1	56,43	
2	1	1	1	-1	-1	-1	56,68	
3	1	1	-1	1	-1	-1	50,56	
4	1	1	1	1	-1	-1	53,06	
5	1	1	-1	-1	1	-1	51,62	
6	1	1	1	-1	1	-1	52,62	
7	1	1	-1	1	1	-1	56,62	
8	1	1	1	1	1	-1	43,32	
9	1	1	-1	-1	-1	1	45,76	
10	1	1	1	-1	-1	1	57,74	
11	1	1	-1	1	-1	1	52,75	
12	1	1	1	1	-1	1	54,74	
13	1	1	-1	-1	1	1	53,00	
14	1	1	1	-1	1	1	41,71	
15	1	1	-1	1	1	1	50,81	
16	1	1	1	1	1	1	44,13	
17	0	1	0	0	0	0	44,08	
18	0	1	0	0	0	0	44,47	
19	0	1	0	0	0	0	44,00	
20	0	1	0	0	0	0	43,95	
21	0	1	0	0	0	0	44,20	
22	0	1	0	0	0	0	43,75	
23	0	1	0	0	0	0	44,35	
24	0	1	0	0	0	0	44,70	

III.2.8. Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y

Tableau III.8: Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y
(λ=477nm).

Coded Coefficients						
Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		51,3469	0,0770	667,09	0,000	
A	-1,6937	-0,8469	0,0770	-11,00	0,000	1,00
B	-1,1962	-0,5981	0,0770	-7,77	0,000	1,00
C	-4,2363	-2,1181	0,0770	-27,52	0,000	1,00
D	-2,5337	-1,2669	0,0770	-16,46	0,000	1,00
A*B	-2,1787	-1,0894	0,0770	-14,15	0,000	1,00
A*C	-5,8738	-2,9369	0,0770	-38,16	0,000	1,00
A*D	0,6938	0,3469	0,0770	4,51	0,003	1,00
B*C	0,1788	0,0894	0,0770	1,16	0,284	1,00
B*D	2,2513	1,1256	0,0770	14,62	0,000	1,00
C*D	-1,0987	-0,5494	0,0770	-7,14	0,000	1,00
A*B*C	-0,2438	-0,1219	0,0770	-1,58	0,157	1,00
A*B*D	0,8337	0,4169	0,0770	5,42	0,001	1,00
A*C*D	-2,1112	-1,0556	0,0770	-13,71	0,000	1,00
B*C*D	-1,1187	-0,5594	0,0770	-7,27	0,000	1,00
A*B*C*D	3,8938	1,9469	0,0770	25,29	0,000	1,00
Ct Pt		-7,159	0,133	-53,70	0,000	1,00

S=0,307884

R-Sq=99,90%

R-Sq (adj) =99,67%

L'équation du modèle de la réponse s'écrit sous la forme :

$$Y = 51,3469 - 0,8469 A - 0,5981 B - 2,1181 C - 1,2669 D - 1,0894 A*B - 2,9369 A*C + 0,3469 A*D + 0,0894 B*C + 1,1256 B*D - 0,5494 C*D - 0,1219 A*B*C + 0,4169 A*B*D - 1,0556 A*C*D - 0,5594 B*C*D + 1,9469 A*B*C*D - 7,159 Ct Pt$$

D'après le (Tableau III.8), les coefficients significatifs sont ceux qui ont une P-value < 0,05 c'est-à-dire les coefficients des termes A, B, C, D, A*B, A*C, A*D, B*D, C*D, A*B*D, A*C*D, B*C*D et A*B*C*D. Les coefficients non significatifs sont ceux qui ont une P-value > 0,05 soient B*C et A*B*C.

Donc l'équation du modèle peut s'écrire :

$$Y = 51,3469 - 0,8469 A - 0,5981 B - 2,1181 C - 1,2669 D - 1,0894 A*B - 2,9369 A*C + 0,3469 A*D + 1,1256 B*D - 0,5494 C*D + 0,4169 A*B*D - 1,0556 A*C*D - 0,5594 B*C*D + 1,9469 A*B*C*D - 7,159 Ct Pt$$

Les valeurs de R=99,90% et R (adj)= 99,67% sont proche de 100%, ce qui nous confirme un meilleur ajustement des données expérimentales.

III.2.9. Analyse des Variances pour Y

Tableau III.9: Résultats d'analyse des variances pour Y ($\lambda=477\text{nm}$).

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	16	658,676	41,167	434,29	0,000
Linear	4	114,662	28,666	302,40	0,000
A	1	11,475	11,475	121,06	0,000
B	1	5,724	5,724	60,38	0,000
C	1	71,783	71,783	757,26	0,000
D	1	25,680	25,680	270,90	0,000
2-Way Interactions	6	184,146	30,691	323,77	0,000
A*B	1	18,988	18,988	200,31	0,000
A*C	1	138,004	138,004	1455,85	0,000
A*D	1	1,925	1,925	20,31	0,003
B*C	1	0,128	0,128	1,35	0,284
B*D	1	20,273	20,273	213,86	0,000
C*D	1	4,829	4,829	50,94	0,000
3-Way Interactions	4	25,854	6,464	68,19	0,000
A*B*C	1	0,238	0,238	2,51	0,157
A*B*D	1	2,781	2,781	29,33	0,001
A*C*D	1	17,830	17,830	188,09	0,000
B*C*D	1	5,006	5,006	52,81	0,000
4-Way Interactions	1	60,645	60,645	639,77	0,000
A*B*C*D	1	60,645	60,645	639,77	0,000
Curvature	1	273,369	273,369	2883,85	0,000
Error	7	0,664	0,095		
Total	23	659,340			

D'après le test de Fischer et la P-value du (tableau III.9), le modèle est significatif et adéquat. $S=0,307884$, est proche de zéro.

III.3. Optimisation par Surface de réponse des paramètres ayant une influence sur la préparation du charbon actif

III.3.1. Optimisation par Surface de réponse de la température et de la durée de carbonisation des grignons d'olive

Les surfaces de réponse sont des graphes à trois dimensions, le plan horizontal de la figure matérialise le domaine de variation de deux facteurs, l'axe vertical matérialise la réponse à partir du modèle, l'analyse graphique du modèle consiste à restituer l'équation de ce dernier sous forme des surfaces de réponses dans un repère à trois axes. L'optimisation par surfaces de réponse est appliquée pour déterminer les paramètres optimums du procédé qui permettent d'obtenir le résultat souhaité [73].

Les figures ci-après (Figure III.2, Figure III.3 et Figure III.4) représentent la surface de réponse des taux de décoloration de l'huile de soja aux trois longueurs d'onde d'absorption de la chlorophylle-a et du β -carotène en fonction de la température et de la durée de carbonisation des grignons d'olive en vue d'obtention du charbon actif.

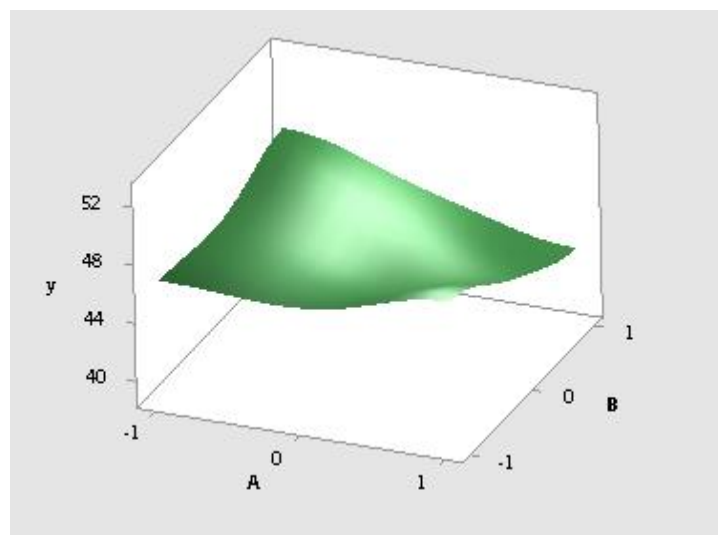


Figure III.2: Surface de réponse du taux de décoloration, en fonction de température et de la durée de carbonisation à $\lambda = 425$ nm.

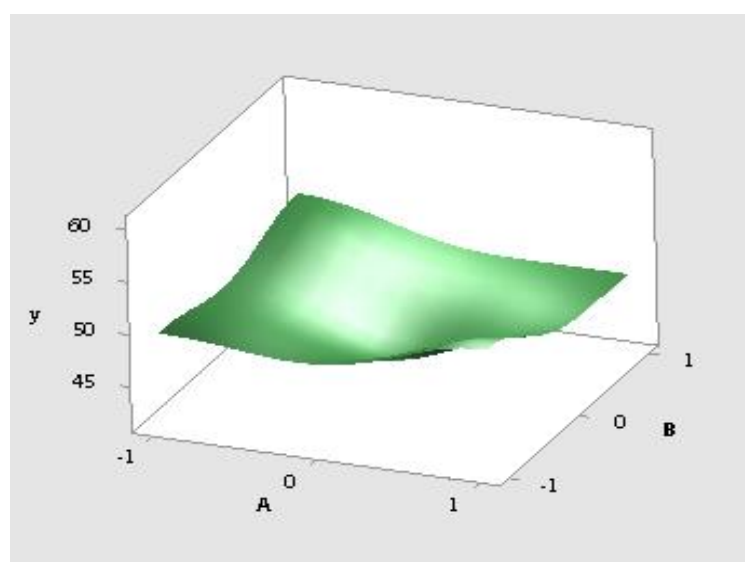


Figure III.3: Surface de réponse du taux de décoloration, en fonction de température et de la durée de carbonisation à $\lambda = 449$ nm.

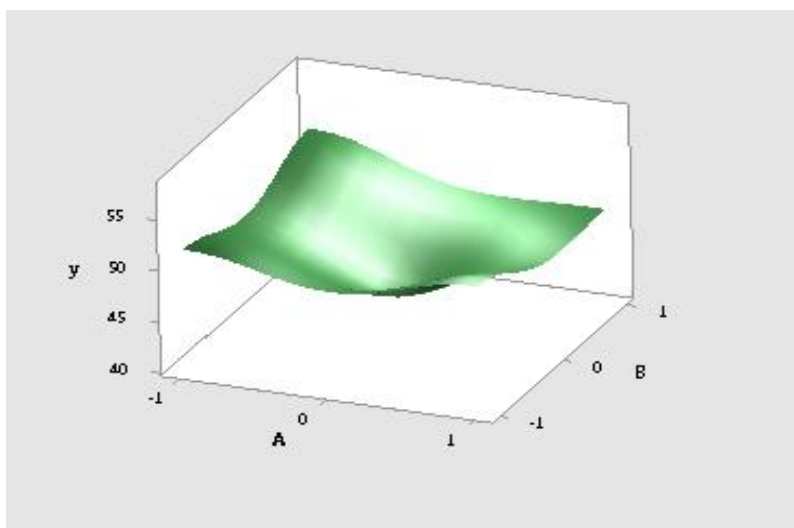


Figure III.4: Surface de réponse du taux de décoloration, en fonction de température et de la durée de carbonisation à $\lambda = 477$ nm.

Les figures précédentes représentant la variation du taux de décoloration de l'huile de soja en fonction de la température et de la durée de carbonisation aux trois longueurs d'onde maximale ont la même allure.

D'après les surfaces de réponses illustrées sur ces figures, nous constatons que l'augmentation de la température de carbonisation de -1 (400°C) à +1 (600°C) conduit à une augmentation du taux de décoloration tandis que l'augmentation de la durée de carbonisation de -1 (30 min) à +1 (120 min) entraîne une diminution du taux de décoloration de l'huile de soja.

III.3.2. Optimisation par Surface de réponse de la concentration de l'agent activant (acide phosphorique) et de la durée d'activation chimique

Les figures suivantes (Figure III.5, Figure III.6 et Figure III.7) représentent la variation du taux de décoloration de l'huile de soja aux trois longueurs d'onde d'absorption de la chlorophylle-a et du β -carotène en fonction de la concentration de l'agent activant (acide phosphorique) et de la durée d'activation chimique.

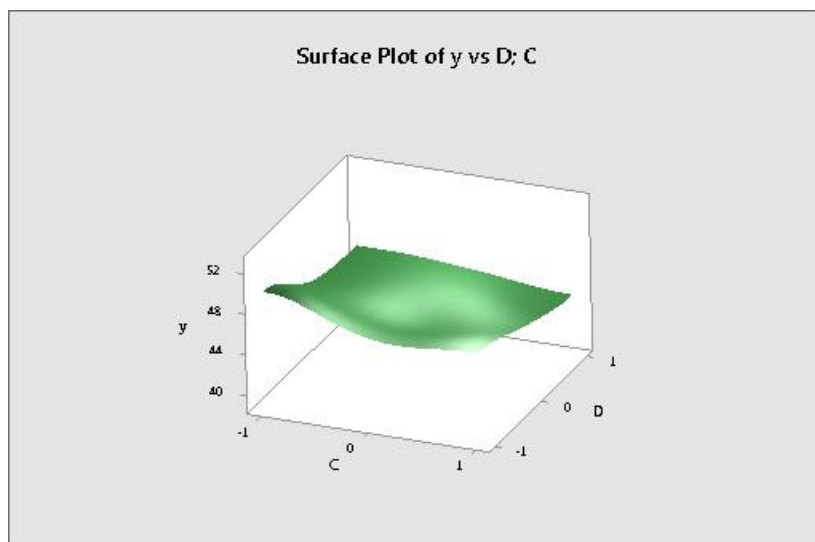


Figure III.5: Surface de réponse de taux de décoloration en fonction de la concentration de l'agent activant et de la durée d'activation chimique à $\lambda= 425$ nm.

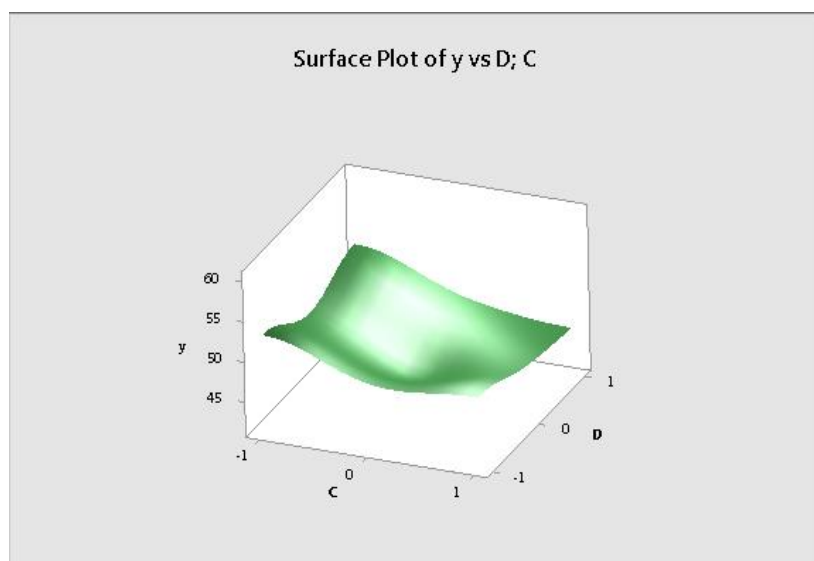


Figure III.6: Surface de réponse de taux de décoloration en fonction de la concentration de l'agent activant et de la durée d'activation chimique à $\lambda= 449$ nm.

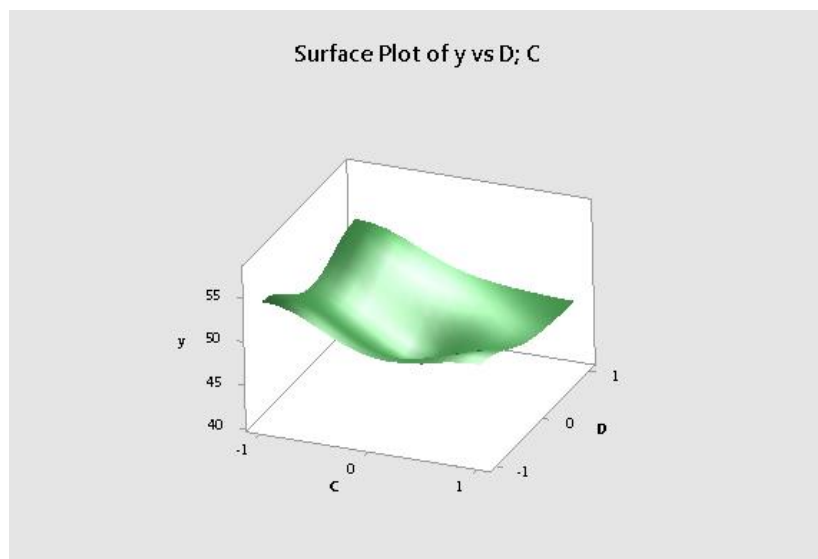


Figure III.7: Surface de réponse de taux de décoloration en fonction de la concentration de l'agent activant et de la durée d'activation chimique à $\lambda = 477$ nm.

D'après ces trois figures, nous constatons que les surfaces de réponses des taux de décoloration de l'huile de soja aux trois longueurs d'onde d'absorption de la chlorophylle-a et du β -carotène en fonction de la concentration de l'acide phosphorique et de la durée d'activation chimique ont également la même allure. Nous constatons une légère augmentation du taux de décoloration de l'huile de soja avec l'augmentation de la durée d'activation de -1 (1heure) à +1 (3heures), tandis que l'augmentation de la concentration de l'acide phosphorique de -1 (1N) à +1 (5N) conduit à une diminution du taux de décoloration de l'huile de soja.

En conclusion, on peut dire que les modèles obtenus aux trois longueurs d'onde d'absorption de la chlorophylle-a et du β -carotène décrivent de façon adéquate l'évolution du taux décoloration de l'huile de soja en fonction des paramètres d'activation du charbon actif cités précédemment et nous le retiendrons pour l'optimisation du procédé de préparation du charbon actif à partir des grignons d'olive.

Le (tableau III.10) suivant résume les valeurs optimales des paramètres d'activation du charbon étudiés pour les trois λ :

Tableau III.10 : Valeurs optimales des paramètres choisis pour la préparation du charbon.

Paramètres	Variables codés	Valeurs réelles
La température de carbonisation (°C)	A = 1	600°C
La durée de carbonisation (minutes)	B = -1	30 min
La concentration de l'agent activant (N)	C = -1	1N
La durée d'activation chimique (heure)	D = 1	3 heures

- La suite de notre étude sera conduite avec le charbon activé dans ces conditions optimales.

III.4. Caractérisation du charbon actif optimal

III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X permet de caractériser les différentes phases minéralogiques qui constituent les poudres minérales étudiées. Le diffractogramme obtenu pour l'adsorbant (charbon actif préparé aux conditions optimales) est représenté sur la (figure III.8).

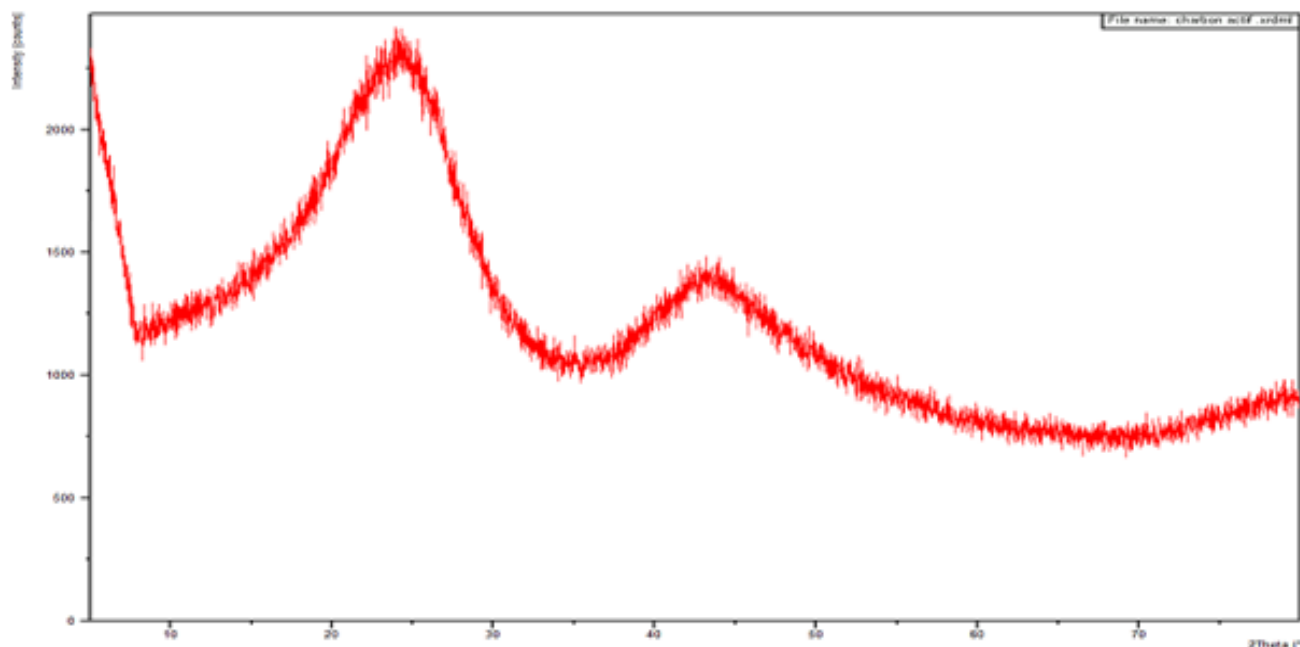


Figure III.8 : Spectres DRX du charbon actif préparé à partir des grignons d'olives activé par H_3PO_4 .

- Le diffractogramme montre la présence d'une phase amorphe.
- Le diagramme de diffraction du charbon actif montre deux pics de diffraction des rayons X qui sont attribués respectivement à la présence du carbone / graphite : le pic principal le plus intense à 27° correspond au carbone et l'autre pic qui apparaît à 43° est attribué au graphite, ce qui montre que le processus d'activation a été bien réalisé.

III.4.2. Analyse à la spectroscopie infrarouge (FTIR)

Le spectre d'analyse infrarouges obtenus pour l'adsorbant est représenté sur la (Figure III.9) :

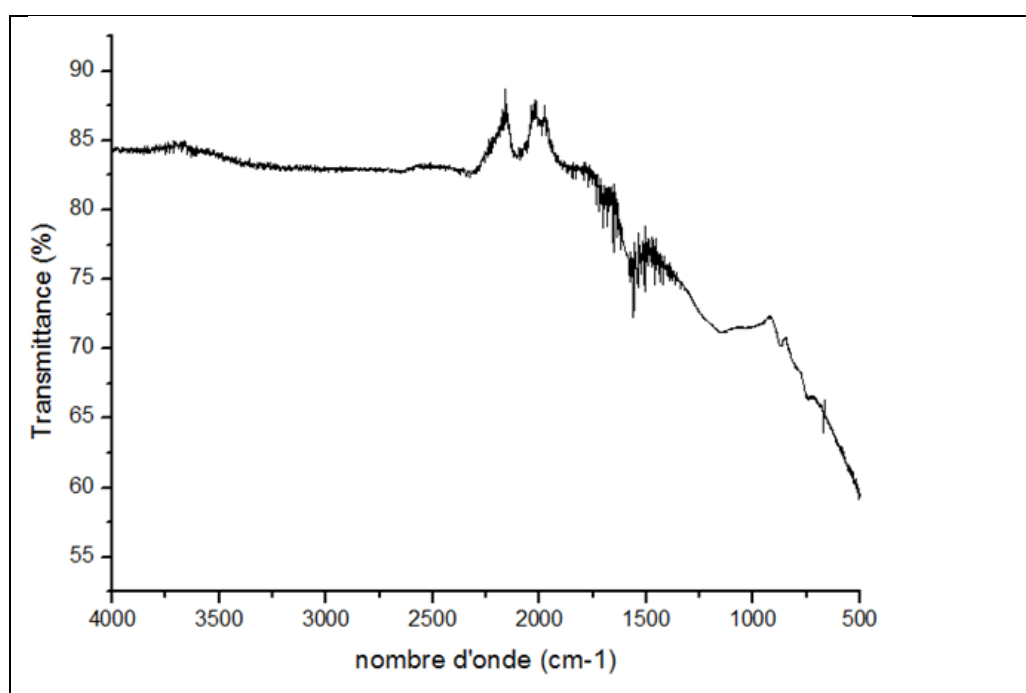


Figure III.9: Spectre IR du charbon actif préparé à partir des grignons d'olives activé par H_3PO_4 .

- L'analyse spectroscopique permet de mettre en évidence les groupements chimiques présents dans le matériau. L'ensemble des bandes d'absorption et des groupements correspondants sont rassemblés dans le tableau(III.11).

Tableau III.11: Identification des spectres IR du charbon actif.

Bondes	Vibration d'allongement	Attribution
2200cm ⁻¹ -2174 cm ⁻¹	ν (C≡C)	Groupe ment alkyle
1645cm ⁻¹ -1637cm ⁻¹	ν (C=C)	Alcène et aromatique conjugués avec une liaison éthyliques
1500cm ⁻¹ -1551cm ⁻¹	ν (C=O)	Carbonyle
1392cm ⁻¹ -1506cm ⁻¹	ν (C-H)	Chaine aliphatique
1000cm ⁻¹ -1120cm ⁻¹	ν (C-O)	Aliphatique, alcool, éther

III.5. Spectre d'absorption de l'échantillon de l'huile de soja décolorée par le charbon actif optimal

Les spectres UV-Visible des échantillons de l'huile de soja décoloré par les 16 échantillons du charbon actif préparés suivant différentes conditions d'activation permettent de mettre en évidence la réduction des pics d'absorption de la chlorophylle-a et du β -carotène. On présentera dans la figure suivante le spectre d'absorption de l'échantillon l'huile de soja par le charbon actif préparé aux conditions optimales comparé à celui de l'échantillon non décoloré et les autres spectres seront donnés en annexe.

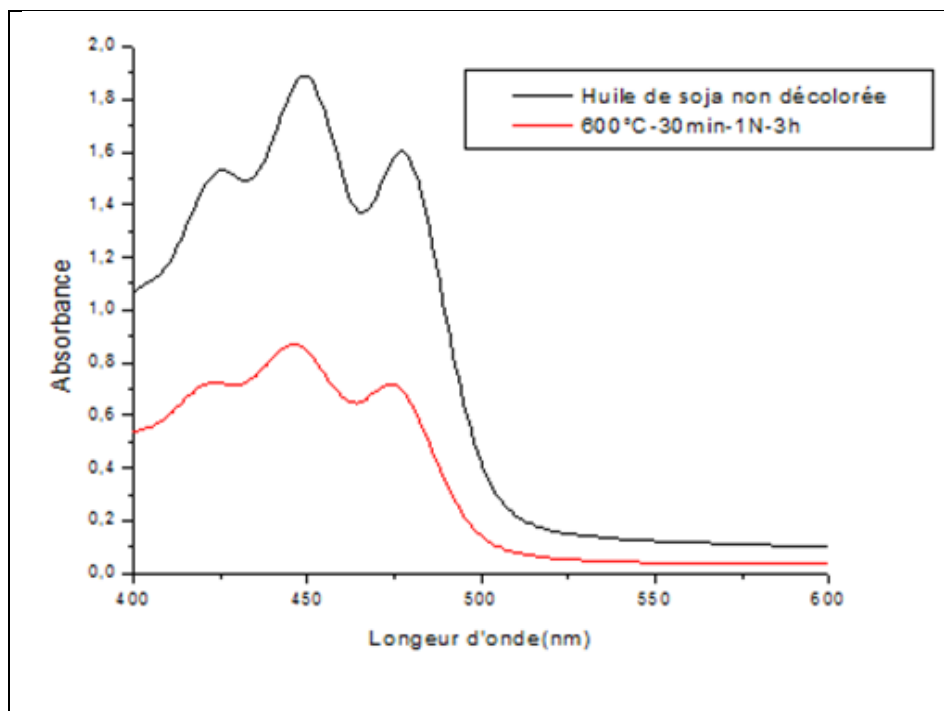


Figure III.10 : Spectre de la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de l'huile de soja décoloré et celle de l'échantillon décoloré.

Ces résultats confirment la réduction des pics d'absorption de la chlorophylle-a et du β -carotène ce qui se traduit par la diminution de leurs teneurs dans l'huile de soja, cette diminution est due au fait que les molécules de la chlorophylle-a et du β -carotène soient adsorbées par le charbon actif préparés aux conditions optimales, suggérant que le charbon activé thermiquement à une température de 600°C pendant 30 minutes et activé chimiquement avec l'acide phosphorique (H_3PO_4)(1N) pendant 3 heures peut être utilisé comme un absorbant dans la décoloration de l'huile de soja. Ce matériau est capable d'absorber le β -carotène et la chlorophylle-a. Les taux de décoloration de l'huile de soja par le charbon actif préparé dans ces conditions atteignent 52.84 % à $\lambda= 425$ nm, 60.21 % à $\lambda= 449$ nm et 57.74 % à $\lambda= 477$ nm. D'après ces taux, l'adsorption du β -carotène est plus facile que l'adsorption de la chlorophylle-a [72].

III.6. Modélisation de la décoloration de l'huile de soja et optimisation des paramètres l'influant

En utilisant le charbon actif préparé aux conditions optimales déterminé dans la partie précédente, nous allons modéliser la décoloration de l'huile de soja en fonction des principaux paramètres l'influant à savoir : la température de décoloration (90-110 °C), le dosage du

charbon actif (1-3 %) et le temps de contact charbon-huile (10-30 minutes), puis ces paramètres seront optimisés.

En choisissant le plan factoriel adéquat (2^3) et une fois que le programme de modélisation est réalisé, on a procédé à son exécution en utilisant les données expérimentales (taux de décoloration, temps de contact, la température, le dosage de charbon).

Pour chaque essai, on fixe un paramètre, et on fait régler les deux autres à leurs niveaux maximum ou minimum, pour toutes les combinaisons possibles. L'ensemble des résultats du plan d'expériences est rassemblé dans les tableaux suivants.

III.6.1. Matrice d'expérience (taux de décoloration à $\lambda = 425\text{nm}$)

Le tableau suivant regroupe l'ensemble des résultats des taux de décoloration de l'huile de soja en fonction des différents paramètres influant à $\lambda = 425\text{ nm}$.

Tableau III.12 : Matrice des essais du plan 2^3 ($\lambda=425\text{nm}$) et résultats obtenus :

StdOrder	RunOrder	CenterPt	Blocks	X1	X2	X3	Y
1	1	1	1	-1	-1	-1	42,32
2	2	1	1	1	-1	-1	39,90
3	3	1	1	-1	1	-1	44,54
4	4	1	1	1	1	-1	43,23
5	5	1	1	-1	-1	1	50,36
6	6	1	1	1	-1	1	37,15
7	7	1	1	-1	1	1	36,56
8	8	1	1	1	1	1	53,24
9	9	0	1	0	0	0	45,65
10	10	0	1	0	0	0	45,41
11	11	0	1	0	0	0	45,10

III.6.2. Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y

Tableau III.13: Estimation des coefficients par Régression pour la réponse y ($\lambda=425\text{nm}$).

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		43,4125	0,0975	445,31	0,000	
X1	-0,0650	-0,0325	0,0975	-0,33	0,771	1,00
X2	1,9600	0,9800	0,0975	10,05	0,010	1,00
X3	1,8300	0,9150	0,0975	9,39	0,011	1,00
X1*X2	7,7500	3,8750	0,0975	39,75	0,001	1,00
X1*X3	1,8000	0,9000	0,0975	9,23	0,012	1,00
X2*X3	-0,8150	-0,4075	0,0975	-4,18	0,053	1,00
X1*X2*X3	7,1950	3,5975	0,0975	36,90	0,001	1,00
Ct Pt		1,974	0,187	10,58	0,009	1,00

S = 0,275741

R-sq =99, 94%

R-sq (adj) = 99, 70%

L'équation du modèle de la réponse s'écrit sous la forme :

$$Y = 43,4125 - 0,0325 X_1 + 0,9800 X_2 + 0,9150 X_3 + 3,8750 X_1 * X_2 + 0,9000 X_1 * X_3 - 0,4075 X_2 * X_3 + 3,5975 X_1 * X_2 * X_3 + 1,974 \text{ Ct Pt.}$$

D'après le (tableau III.13), le coefficient de corrélation (R) est proche de l'unité ce qui nous confirme un meilleur ajustement des données expérimentales.

Les valeurs de la P-value des coefficients : X_1 et $X_2 * X_3$ sont supérieures à 0.05, ce qui implique qu'ils sont non significatifs, par conséquent ils seront éliminés de l'équation de régression générale et on garde le reste des valeurs correspondantes mentionnées dans le (tableau III.13).

Donc le modèle devient :

$$Y = 43,4125 + 0,9800 X_2 + 0,9150 X_3 + 3,8750 X_1 * X_2 + 0,9000 X_1 * X_3 + 3,5975 X_1 * X_2 * X_3 + 1,974 \text{ Ct Pt.}$$

III.6.3. Analyse des Variances pour Y

Tableau III.14 : Résultats d'analyse des variances pour Y ($\lambda=447\text{nm}$).

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	254,362	31,795	418,18	0,002
Linear	3	14,389	4,796	63,08	0,016
X1	1	0,008	0,008	0,11	0,771
X2	1	7,683	7,683	101,05	0,010
X3	1	6,698	6,698	88,09	0,011
2-Way Interactions	3	127,933	42,644	560,87	0,002
X1*X2	1	120,125	120,125	1579,90	0,001
X1*X3	1	6,480	6,480	85,23	0,012
X2*X3	1	1,328	1,328	17,47	0,053
3-Way Interactions	1	103,536	103,536	1361,72	0,001
X1*X2*X3	1	103,536	103,536	1361,72	0,001
Curvature	1	8,503	8,503	111,84	0,009
Error	2	0,152	0,076		
Total	10	254,514			

La variance résiduelle de ce modèle est de 0,275741 et la valeur du test de Fisher est grande, ce qui nous valide le modèle en entier.

III.6.4. Matrice d'expérience (taux de décoloration à $\lambda = 449 \text{ nm}$)

Le tableau suivant regroupe l'ensemble des résultats des taux de décoloration de l'huile de soja en fonction des différents paramètres l'influant à $\lambda = 449 \text{ nm}$.

Tableau III.15 : Matrice des essais du plan 2^3 ($\lambda=449\text{nm}$) et résultats obtenus :

StdOrder	RunOrder	CenterPt	Blocks	X1	X2	X3	Y
1	1	1	1	-1	-1	-1	44,39
2	2	1	1	1	-1	-1	42,12
3	3	1	1	-1	1	-1	47,04
4	4	1	1	1	1	-1	46,87
5	5	1	1	-1	-1	1	52,01
6	6	1	1	1	-1	1	37,57
7	7	1	1	-1	1	1	38,10
8	8	1	1	1	1	1	57,57
9	9	0	1	0	0	0	47,69
10	10	0	1	0	0	0	47,02
11	11	0	1	0	0	0	47,00

III.6. 5. Estimation des coefficients par Régression pour la réponse Y

Tableau III.16: Estimation des coefficients par Régression pour la réponse y ($\lambda=449\text{nm}$).

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		45,709	0,139	329,20	0,000	
X1	0,647	0,324	0,139	2,33	0,145	1,00
X2	3,373	1,686	0,139	12,14	0,007	1,00
X3	1,208	0,604	0,139	4,35	0,049	1,00
X1*X2	9,002	4,501	0,139	32,42	0,001	1,00
X1*X3	1,868	0,934	0,139	6,72	0,021	1,00
X2*X3	-0,327	-0,164	0,139	-1,18	0,360	1,00
X1*X2*X3	7,952	3,976	0,139	28,64	0,001	1,00
Ct Pt		1,528	0,266	5,75	0,029	1,00

S=0,392726

R-sq= 99,91%

R-sq (adj) =99,53%

L'équation du modèle de la réponse s'écrit sous la forme :

$$Y = 45,709 + 0,324 X_1 + 1,686 X_2 + 0,604 X_3 + 4,501 X_1 * X_2 + 0,934 X_1 * X_3 - 0,164 X_2 * X_3 + 3,976 X_1 * X_2 * X_3 + 1,528 \text{ Ct Pt.}$$

Du (tableau III.16), le coefficient de corrélation est proche de l'unité. Elle est de 99,91%.

Les coefficients des termes X_1 et $X_2 * X_3$ sont non significatifs (P-value > 0.05), ils seront éliminés de l'équation de régression générale et le reste des coefficients seront retenus (P-value < 0.05).

Donc le modèle peut s'écrire :

$$Y = 45,709 + 1,686 X_2 + 0,604 X_3 + 4,501 X_1 * X_2 + 0,934 X_1 * X_3 + 3,976 X_1 * X_2 * X_3 + 1,528 \text{ Ct Pt.}$$

III.6.6. Analyse des Variances pour Y

Tableau III.17 : Résultats d'analyse des variances pour Y ($\lambda=449\text{nm}$).

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	327,360	40,920	265,31	0,004
Linear	3	26,502	8,834	57,28	0,017
X1	1	0,839	0,839	5,44	0,145
X2	1	22,748	22,748	147,49	0,007
X3	1	2,916	2,916	18,91	0,049
2-Way Interactions	3	169,280	56,427	365,85	0,003
X1*X2	1	162,090	162,090	1050,94	0,001
X1*X3	1	6,975	6,975	45,22	0,021
X2*X3	1	0,215	0,215	1,39	0,360
3-Way Interactions	1	126,485	126,485	820,09	0,001
X1*X2*X3	1	126,485	126,485	820,09	0,001
Curvature	1	5,094	5,094	33,02	0,029
Error	2	0,308	0,154		
Total	10	327,668			

La valeur du test de Fisher est supérieure et la variance résiduelle de ce modèle est de 0,392726, ce qui nous valide le modèle.

III.6.7. Matrice d'expérience (taux de décoloration à $\lambda=477\text{ nm}$):

Le tableau suivant regroupe l'ensemble des résultats des taux de décoloration de l'huile de soja en fonction des différents paramètres l'influant à $\lambda=477\text{ nm}$.

Tableau III.18 : Matrice des essais du plan $2^3(\lambda=477)$ et résultats obtenus :

StdOrder	RunOrder	CenterPt	Blocks	X1	X2	X3	Y
1	1	1	1	-1	-1	-1	46,88
2	2	1	1	1	-1	-1	43,70
3	3	1	1	-1	1	-1	48,75
4	4	1	1	1	1	-1	49,00
5	5	1	1	-1	-1	1	54,06
6	6	1	1	1	-1	1	37,95
7	7	1	1	-1	1	1	39,45
8	8	1	1	1	1	1	59,86
9	9	0	1	0	0	0	48,25
10	10	0	1	0	0	0	48,10
11	11	0	1	0	0	0	48,00

III.6.8. Estimation des coefficients par Régression pour la réponse y :

Tableau III.19: Estimation des coefficients par Régression pour la réponse y ($\lambda=477\text{nm}$).

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		47,4562	0,0445	1066,72	0,000	
X1	0,3425	0,1712	0,0445	3,85	0,061	1,00
X2	3,6175	1,8087	0,0445	40,66	0,001	1,00
X3	0,7475	0,3738	0,0445	8,40	0,014	1,00
X1*X2	9,9875	4,9937	0,0445	112,25	0,000	1,00
X1*X3	1,8075	0,9038	0,0445	20,31	0,002	1,00
X2*X3	0,0325	0,0163	0,0445	0,37	0,750	1,00
X1*X2*X3	8,2725	4,1362	0,0445	92,97	0,000	1,00
Ct Pt		0,6604	0,0852	7,75	0,016	1,00

S=0,125831 R-sq =99,99% R-sq (adj) = 99,96%

L'équation du modèle de la réponse s'écrit sous la forme :

$$Y = 47,4562 + 0,1712 X_1 + 1,8087 X_2 + 0,3738 X_3 + 4,9937 X_1 * X_2 + 0,9038 X_1 * X_3 + 0,0163 X_2 * X_3 + 4,1362 X_1 * X_2 * X_3 + 0,6604 \text{ Ct Pt.}$$

D'après le tableau III.18, la valeur de coefficient de corrélation est la plus importante. Elle est de 99,99%.

Les coefficients des termes X_1 et $X_2 * X_3$ sont non significatifs ($P\text{-value} > 0.05$) par conséquent ils seront éliminés de l'équation de régression générale et on garde le reste des coefficients qui sont significatifs ($P\text{-value} < 0.05$).

D'où le modèle peut s'écrire :

$$Y = 47,4562 + 1,8087 X_2 + 0,3738 X_3 + 4,9937 X_1 * X_2 + 0,9038 X_1 * X_3 + 4,1362 X_1 * X_2 * X_3 + 0,6604 \text{ Ct Pt.}$$

III.6.9. Analyse des Variances pour Y

Tableau III. 20: Résultats d'analyse des variances pour y ($\lambda=477\text{nm}$).

Analysis of Variance					
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	371,381	46,423	2931,96	0,000
Linear	3	27,525	9,175	579,47	0,002
X1	1	0,235	0,235	14,82	0,061
X2	1	26,173	26,173	1653,01	0,001
X3	1	1,118	1,118	70,58	0,014
2-Way Interactions	3	206,037	68,679	4337,61	0,000
X1*X2	1	199,500	199,500	12600,02	0,000
X1*X3	1	6,534	6,534	412,68	0,002
X2*X3	1	0,002	0,002	0,13	0,750
3-Way Interactions	1	136,869	136,869	8644,33	0,000
X1*X2*X3	1	136,869	136,869	8644,33	0,000
Curvature	1	0,952	0,952	60,10	0,016
Error	2	0,032	0,016		
Total	10	371,413			

La variance résiduelle est de 0,125831. Elle est très proche de zéro, ce qui signifie qu'il ne reste pas d'autres informations à apporter sur le phénomène.

La valeur du test de Fisher est grande, implique que le modèle est validé.

III.6.10. Optimisation par surface de réponse les paramètres ayant une influence sur la décoloration de l'huile de soja

Les figures ci-après représentent les surfaces de réponse des taux de décoloration de l'huile de soja en fonction des paramètres influant aux trois longueurs d'onde d'absorption de la chlorophylle-a et du β -carotène. Nous présenterons ici une surface de réponse en fonction de X_1 (temps de contact) et de la température de décoloration (X_2) en fixant X_3 (dosage du charbon) pour chaque longueur d'onde maximale et les autres surfaces seront données en annexe.

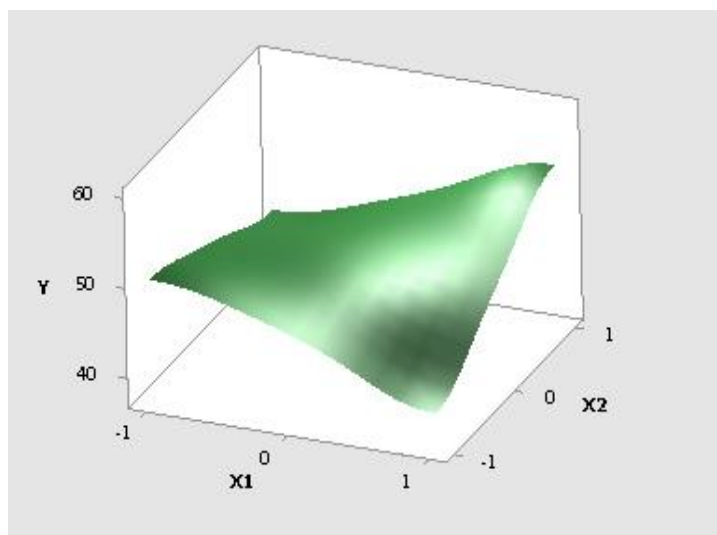


Figure III.11: Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de soja, en fonction de temps de contact huile/charbon actif et la température ($\lambda=425\text{nm}$).

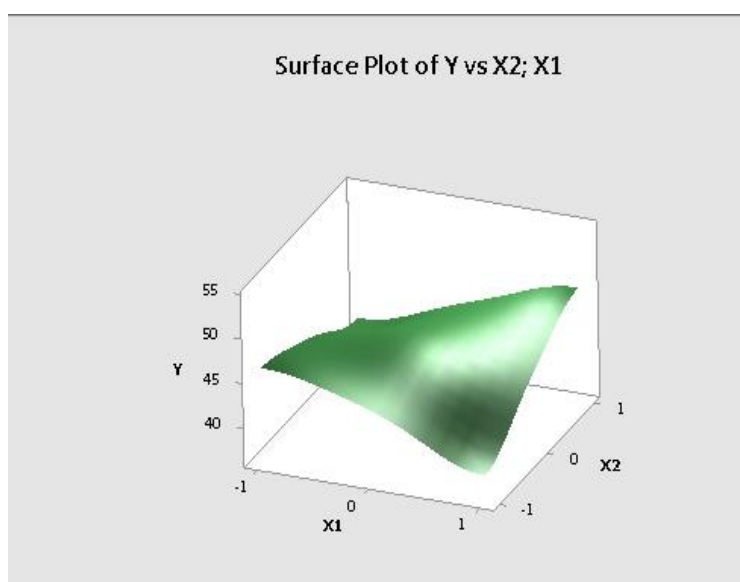


Figure III.12 : Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de soja, en fonction de temps de contact huile /charbon actif et la température ($\lambda=449\text{nm}$).

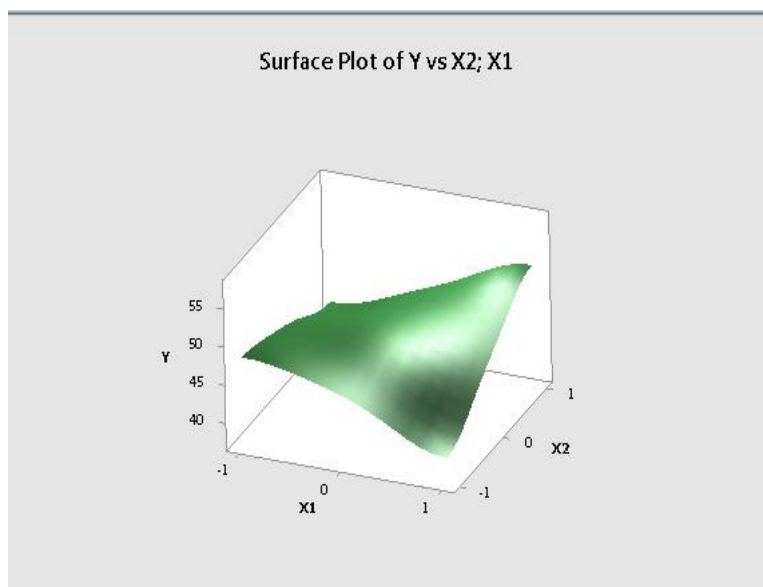


Figure III.13: Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de soja, en fonction de température et le dosage de charbon actif ($\lambda=477\text{nm}$).

D'après ces figures, nous constatons que les surfaces de réponse ont la même allure. Nous constatons également que le taux de décoloration de l'huile de soja augmente avec l'augmentation simultanée des trois paramètres c'est-à-dire avec l'augmentation du temps de contact de -1 (10 minutes) à +1 (30 minutes), avec l'augmentation de la température de -1 (90°C) à (110 °C) et avec l'augmentation du dosage du charbon actif de (1%) à (3%) (Voir l'annexe). Les taux de décoloration de l'huile de soja atteignent 53,24 % à $\lambda = 425 \text{ nm}$, 57,57 % à $\lambda = 449 \text{ nm}$ et 59,86 % à $\lambda = 477 \text{ nm}$.

D'après les résultats obtenus, on conclut que les modèles proposés ont apporté toutes les informations nécessaires sur le phénomène d'adsorption étudié. Les valeurs optimales des paramètres de la décoloration de l'huile de soja étudiés dans ce modèle pour les trois λ sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau.III.21: Valeurs optimales des paramètres choisis de la décoloration de l'huile de soja.

Paramètres	Variables codés	Variables réelles
Le temps de contact huile/charbon actif (minutes)	$X_1=1$	30 minutes
La température (°C)	$X_2=1$	110°C
Le dosage de charbon actif (%)	$X_3=1$	3%

III.7.Spectre d'absorption de l'huile de soja décoloré aux conditions optimales

Le spectre d'absorption de l'huile de soja décoloré aux conditions optimales de décoloration (le temps de contact, la température de décoloration et le dosage de charbon actif) comparé à celui de l'huile non décoloré est représenté dans la (figure III.14) et le reste des spectres seront données en annexe.

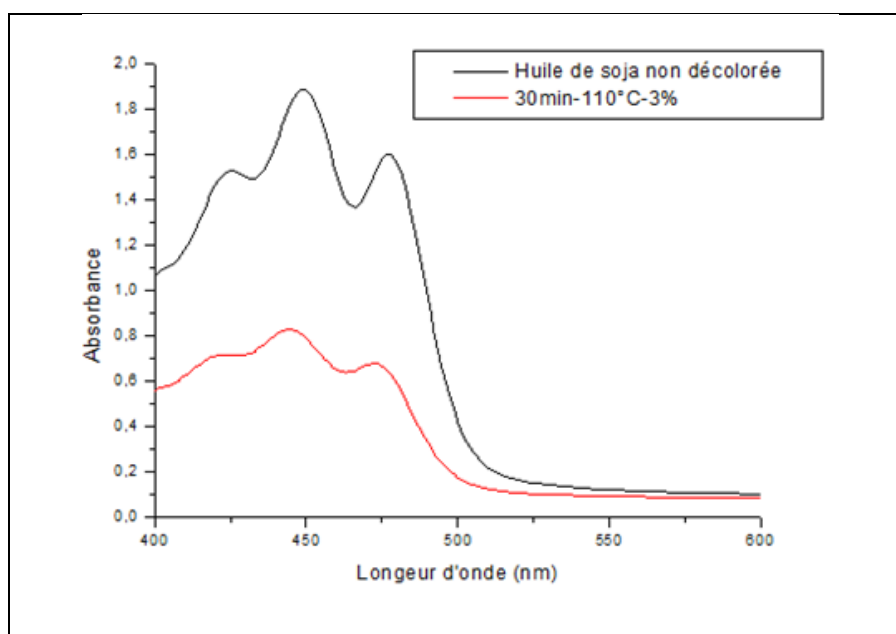


Figure III.14 : spectre de la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

D'après la (figure III.14), on remarque une diminution (réduction) de l'absorbance de l'huile de soja décolorée dans ces conditions (30 min, 110°C, 3%) par rapport à l'échantillon de l'huile non décolorée et les taux de décoloration obtenus dans ces conditions sont : 53,24

% à $\lambda = 425$ nm, 57,57 % à $\lambda = 449$ nm et 59,86 % à $\lambda = 477$ nm. Cette réduction des absorbances peut être expliquée par l'élimination de la chlorophylle-a et du β - carotène par le phénomène d'adsorption par le charbon actif élaboré dans cette présente étude.

III.8.Résultats des analyses physico-chimiques de l'huile de soja décolorés aux conditions optimales

La qualité d'une l'huile alimentaire est déterminer par la connaissance des différents paramètres physico-chimiques.

Les résultats obtenus lors des analyses physico-chimiques sur les deux huiles, l'huile de soja séchée au niveau de laboratoire de COGB-Labelle et l'huile de soja décoloré aux conditions optimales sont illustrés dans le (tableau III.22).

Tableau III.22: Les résultats d'analyses physico-chimiques de l'huile de soja.

	Acidité (%)	Indice de peroxyde meq O ₂ / kg CG	Indice d'iode g/100g huile	Indice de saponification Mg KOH/g CG
Huile séchée	0.09	10	128	163
Huile décolorée	0.09	6	126	0
Normes	< 0.08	≤ 10	124-139	189-195

II.8.1. Interprétation des résultats d'analyse de qualité de l'huile de Soja

III.8.1.1.Acidité

D'après les résultats obtenus, on remarque qu'après la décoloration de l'huile de soja, l'acidité reste inchangée mais légèrement supérieure à la norme du fait que l'huile n'a pas été bien neutralisée.

III.8.1.2. Indice de peroxyde

D'après les résultats obtenus, on observe que l'indice de peroxyde diminue lors de la décoloration de l'huile de soja, cela est du probablement à l'adsorption des peroxydes par le charbon actif [74-71].

III.6.1.3. Indice d'iode

D'après les résultats obtenus, on constate que l'indice d'iode ne varie pas lors de la décoloration de l'huile de soja et répond au norme des huiles décolorées.

III.8.1.4. Indice de saponification

D'après les résultats obtenus, on remarque que l'indice de saponification est nul dans l'huile décolorée, ce qui signifie qu'une partie de savon est retenue par le charbon actif et une autre partie déjà éliminée au lavage avant la décoloration.

Conclusion

Le travail présenté dans ce mémoire avait un double objectif puisque il concerne la préparation de charbon actif à partir des grignons d'olives pour réduire la quantité des pigments colorés de l'huile de soja, la modélisation et optimisation par la méthode des plans d'expériences des paramètres ayant une influence sur sa préparation d'une part, et d'autre part, la modélisation et optimisation par méthode des plans d'expérience des paramètres ayant une influence sur la décoloration de l'huile de soja.

Ce travail a montré que les grignons d'olives peuvent être aisément transformés en charbon actif en utilisant comme nous l'avons fait le protocole de carbonisation et de l'activation chimique.

L'optimisation de la préparation du charbon actif par la méthode des plans d'expériences qui nous a permis d'établir un modèle mathématique mettant en évidence l'influence de tous les paramètres considérés. L'exploitation de ce modèle nous a permis d'obtenir le charbon le plus actif dans les conditions suivantes : carbonisation à une température de 600°C pendant 30 min et activation chimique à une concentration de l'acide phosphorique (1N) pendant 3 heures.

Les résultats de la caractérisation physico-chimique indiquent que le charbon actif utilisé est riche en carbone et l'existence d'une phase amorphe.

En termes d'application du charbon activé de manière optimal, les essais d'adsorption menés sur la décoloration de l'huile de soja, nous avons conclu que les conditions optimales de la décoloration pour l'obtention d'un produit avec une couleur appréciable étaient les suivantes:

Temps de contact : 30 min, Température : 110°C et Dosage de charbon actif : 3%

La qualité de l'huile de soja décolorée de manière optimal est entièrement dépendante du contrôle vigoureux des paramètres physico-chimique, soit l'acidité, indice de peroxyde, l'indice d'iode et l'indice de saponification qui est nulle.

En perspective nous suggérons :

Elargir le domaine de variation des paramètres étudiés ;

Approfondir l'étude par la réalisation d'autres essais qui porteront sur l'activation chimique avec d'autres agents activant ;

Utilisation d'un autre moyen de carbonisation sous une atmosphère (gaz inerte) ;

Utiliser un plan factoriel à 3 niveaux où un plan fractionnaire.

Références bibliographique

Références bibliographiques

- [1] :Trachi.M, Bourfis.N, Benamara .S,Gouga.H « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (prunus amygdalus) amère», université M'HamedBougara de Boumerdés, Faculté des sciences de l'ingénieur, volume 18, numéro 4,(2014).
- [2]:Weber W, GinleyP.M.Mc, Katz. (1991), Water Res. 25, 499-528.
- [3]:Carrie.C, Walter. H, « introduction to activated carbon », October 13,(2016).
- [4]:Bansal, R.C, Donnet, J.B, Stoeckli, F, Active carbon, New York, Marcel Decke(1988).
- [5]:Chenine.M,sekirifa.M, Méd. L« préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant) », génie chimique, université KasdiMerbahOuargla, (2012).
- [6] :Couderc.G, « Contribution à l'état de l'adsorption binaire par les charbons non poreux et poreux », Thèse de Doctorat des sciences chimie physique. Université du Neuchâtel, Décembre, (2002).
- [7] :Lotrette.S,« Utilisation des fibres de carbone active comme catalyseur de O⁻ et NGlycosylation. Application à la synthèse des Saponines et de Nucléoside », Thèse de doctorat, (2004).
- [8]:Cardot. C, Ed. Marketing, (1999).
- [9]:Smisek. M, Cerney. S, Elsevier Publishing CompanyAmsterdam, (1970).
- [10] :DeLaat. J,« Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organique modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation ». Université de Poitiers, Thèse de doctorat de 3ème cycle, (1988).
- [11]:Cookson J.T, Adsorption Mechanismes: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption Haudbook Edited by chrimisinoff P. N. and EllerbushF; Ann Arbor science, USA, (1978).
- [12] :Bouras. O, « Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation », Ph, D, thèse, E.D.S.T.S, Université de limoges, 02,(2003).
- [13] :Kania, « Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de composés organiques volatils et des procédés de catalyse dans l'eau », Thèse de doctorat, Université d'Artois, France ,(2010).
- [14] :Krou. N, J, « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination des polluants organiques ».
- [15] :Edline.F, « L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie » Cebedoc SPRL, Liège, (1992).
- [16] :Manole.C,« Procédé AD-OX d'élimination des polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) », thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse ,(2007).

Références bibliographiques

- [17] :Ghalmi.Net Sifer,« Essais d'adsorption du phénol et du cuivre sur charbon actif valorisé à base de grignon d'olives ». Mémoire d'Ingéniorat, Boumerdès, (2006).
- [18] :Degremont, « Mémento technique de l'eau » 10^{ème} édition copyright, (2005).
- [19]:Dabrowski.A,«Adsorption: from theory to practice», Adv Colloid Interface Sci, 93 (1–3), 135, (2001).
- [20] :Mekarzia,« Utilisation du charbon actif préparé à partir du marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux Thèse de Magister », Ecole Nationale Polytechnique, (2000).
- [21] :BenBelkacem.O, « Valorisation du marc de café dans le domaine du traitement des effluents de l'ennoblissement textile », Mémoire d'Ingéniorat, Boumerdès, (1999).
- [22] :Creanga.C,« Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) », mémoire de doctorat, Institut de Toulouse, pp.8, (2007).
- [23] :Denise. J,« Raffinage des corps gras», In : manuel des corps gras Tome 2, ed.Tec.Doc.Paris, Lavoisier, pp 789-842,(1992).
- [24] :Percheron .R, Perles .F, « Les lipides : structures et propriétés », In : Abrégé de biochimie générale, Tome 2. Paris : Masson, 141p. ISBN 2-225-68277-1,(1981).
- [25] : ChallalK. B, « Etude de la décoloration des huiles alimentaires (tournesol et soja) par adsorption sur terre décolorante », Université AbderrahmaneMira de Bejaia, ,79p,(2010).
- [26] : François .R, « Les industries des corps gras : biochimie-extraction-raffinage- nuisances et réglementation », paris: Lavoisier. : 431,(1974).
- [27] :Gornay.J, « transformation par voie thermique de triglycérides et d'acide grasse application à la polarisation chimique des déchets lipidiques », thèse de doctorat, (2006).
- [28] :Sadaoui .K, « Optimisation des paramètres de la décoloration des huiles végétales soja et tournesol » mémoire de fin de cycle : Sciences Alimentaires, Bejaia : Université Abderrahmane Mira, (2017).
- [29] :Karleskind .A,« Manuel des corps gras »,Paris : Lavoisier, vol 2, p789-1571,(1992).
- [30] :Kessous,« Biochimie structurale Document en science médical », Ed O.D.V, (1993).
- [31] :Karleskind.A et J.P. Wolff. « Manuel des corps gras ». Ed. Technique et documentation. Lavoisiner. Paris, 435(1992).
- [32] :Naudet .M, Soulier. J, Farines. M, « Principaux constituants chimiques des corps gras ». In:KAELESKIND A. Manuel des corps gras. Paris: Tec et Doc, Lavoisier, Vol 1, , p.65-115,(1992).
- [33] :Pouzet.A, « manuel des corps gras », Technique et Doc, Paris, 787 p, (1992).
- [34] :Linden.G, Lorient D,« Huiles et graisses végétales ». In: biochimie agroindustriels. Ed: Masson. Paris. Milan. Barcelone,287-338,(1994).

Références bibliographiques

- [35] :Soulier .J, Farines .M, « Principaux constituants chimique des corps gras ».In : manuel des corps gras. Tome: 1 .Ed: technique et documentation .Londres Paris New York.(65-113,(1992).
- [36] :Folly.P, « Catabolisme de la chlorophylle b : structures-mécanismes et synthèses », Thèse de la faculté des sciences de l'université de Fribourg, Suisse: 192, (2000).
- [37] :Alais.C, Guy.L, Laurent.M, « Biochimie Alimentaire », 5ème édition de l'abrégé, Dunod, Paris, pp 61-71 (2003).
- [38] : Roger, François,« Rappel des notions fondamentales ». In : Les industries des corps gras. Paris : Lavoisier,p32 (Institut d'études sur les corps gras et produits dérivés), (1974).
- [39] :Frenot.M,Viering.E. Biochimie des aliments : Diététique du sujet bien portant.Bordeaux : Doin, p.297, (2001).
- [40] :Prior.E. « Usage des corps gras alimentaires ». In : Lipides et corps gras alimentaires. Paris: Tec.Doc. Lavoisier, 171-172,(2003).
- [41] :Adrian. J, Potus J., Poifait A. méthode physicochimiques générale. In : Introduction al'analyse nutritionnelle des denrées alimentaires. Paris : Tec.Doc Lavoisier, 47-51(1998).
- [42] :Rossignol-Castera,« Raffinage physique. Journal of American Oil Chemist's Society »,71:38-39,(2003).
- [43] : Zouaoui.H, Makhloufi, « Optimisation des paramètres de la décoloration des huiles végétales (soja, tournesol) », mémoire de fin d'études d'ingénieur université de Bejaia,(2009).
- [44] :Karlesking, A, « Raffinage chimique classique ». In : Manuel des corps gras. Tome 2. Paris : Lavoisier, 802p ISBN 2-85206-662-9,(1992).
- [45] :François.F , « Les industries des corps gras, biochimie, extraction, raffinage, nuisances et réglemations ». Ed.: Tec et Doc. Lavoisier, paris, 36-51(1974).
- [46] : Henri.Ch et Jean-ClaudeGraisses.Ch et huiles. In : Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Tome 2.7ème édition. Ed. Lavoisiner, paris, 79(1977).
- [47]: Russel J. Technique paper: The refining of soybean oil to optimum quality. Grassas y aceites, 47:275-283,(1996).
- [48]:Cossut. J, Defrenne .B, Desmedt .C, Ferroul .S, Garnet .S, Humbert .S,RoelstraOelstraete L., Vanuxeem M., D. « les corps gras: Etre tradition et modernité ». Projet réalisé dans le cadre dedesen qualimapa. Université des sciences et technologie de Lille-institut agroalimentaire deLille, 111(2001).
- [49] :Rahmani.R , « contribution à l'optimisation de la décoloration de l'huile de soja au sein de C.O.G.B (UP 07) » ; mémoire de Master ; université A. Mira de Bejaia ,(2006).
- [50] :Denis J. Les lipides. In : Raffinage des corps gras, tome 1, éd. Paris : éd. Lavoisier, 86p,(1992).
- [51] :Seladji.W,« Décoloration d'une huile végétale de colza par différentes terres activées .Mémoire d'ingénieurat. Université de Tlemcen, (2004).

Références bibliographiques

- [52]:Kheok S.C.«Mechanism of palm oil bleaching by montmorillonite clay activated at various acid concentrations. Journal of American Oil Chemist's Society» 59:129-13 (1982).
- [53]:Falaras.P,«Cottonseed oil bleaching by acid activated montmorillonite, Clay Minerals.Journal of colloid and Interfac Science,34:221-232(1999).
- [54]:Zschau.W, «Bleaching of fats and oils, European Journal of lipid Science and Technology», vol: 103, N° (8). Aout ,(2001).
- [55]:Zschau.W, 80 Years Activated Bleaching Earth. Fat ScrTechnol ,89: 184-189,(1987).
- [56]: Stout.L.E,Chamberlain.D F,Mckellevey.J M,«Factors influencing Vegetable Oil Bleaching by Adsorption J Am Oil Chem». Soc 26 120, (1949).
- [57]: Kaynak G, Ersoz M., Kara H. «Investigation of the properties of oil at the bleaching unit of on oil refinery». Journal of Colloid and Interface Science. 280:131-138,(2004).
- [58]:Bouharoun O et Djema Dihia , « Décoloration des huiles par un support bentonite et application d'un modèle mathématique », mémoire de Master ; université A. Mira de Bejaia,(2014).
- [59]:Koulalene.L,Semmra.S , « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du Noir Eriochrome T sur le charbon » , mémoire de master, Université A. Mira de Bejaia,(2016).
- [60]: Goupy.J, « les plans des expériences ».Revue MODULAD.34, (2006).
- [61]: Kafarov.V, « Méthodes cybernétiques et technologie chimique », Ed Mir, Moscou,(1974).
- [62]:Ozil.P , « Plans d'expériences, DOE », photocopié E.N.S d'Electrochimie et D'Electrometallurgie, INPG, (1997).
- [63]:Goupy.J,Creighton.L, « Introduction aux plans d'expériences » 3 ième Ed, Dunod ,(2006).
- [64]:Goupy.J « plans d'expériences pour surface de réponse », Dunod Paris (1999).
- [65]:Sado.G, M. CH. Sado, « plans d'expérience, de l'expérience à l'assurance de qualité » ; Edition Afnor (2000).
- [66]:Saporta.G, « Théorie et méthodes de la statistique », Edition Technip (1978).
- [67]:Kafarov.V, « Méthode cybernétique et technologie chimique », Edition Mir. Moscou ,(1974).
- [68]:Gillbert.N, « Statistique » Edition HRW Ltée Montréal, (1978).
- [69]:Benamraoui.F,« Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture »,Mémoire magister, université farhatabbas setif-1 UFAS algérie, (2014).
- [70]:Gonzales.P, Villafranca.S, Socias, Gallego-campo.M, «Adsorption of chlorophyll-a from acetone solution on natural and activated bentonite» J. Chem Technol Biotechnol., 61, 175-178, (1994).
- [71]: Boukerouii. A, BELHOCINE. L, FERROUDJ, And S, « Regeneration and reuse waste from an edible oil refinery». Environ Sci Pollut Re, (2017).
- [72]:Kondal.R. K., Subramanian.R,Kawakatsu. T, Nakajima.M, «Decolorization of vegetable oils by membrane processing». Eur Food Res Technol, 213, 212-218,(2001).
- [73]:Pohndorf S, Cadava Jr. TRS, Pinto LAA, «Kinetics and thermodynamics acarotenoids and chlorophylls in rice bran oil bleaching». J Food Eng 185: 9-16, (2016).

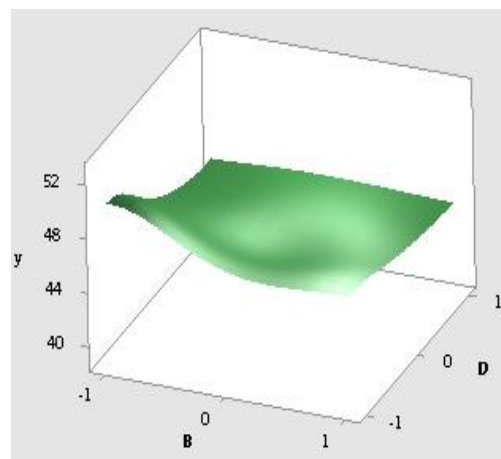
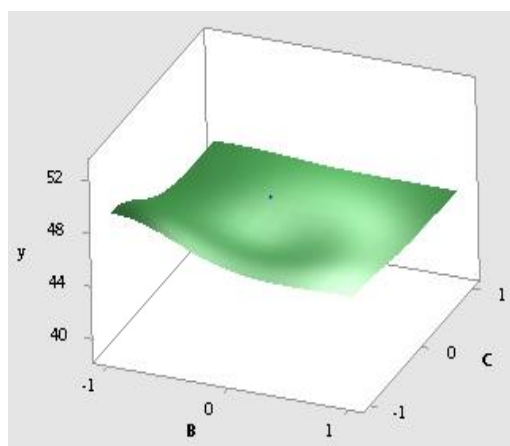
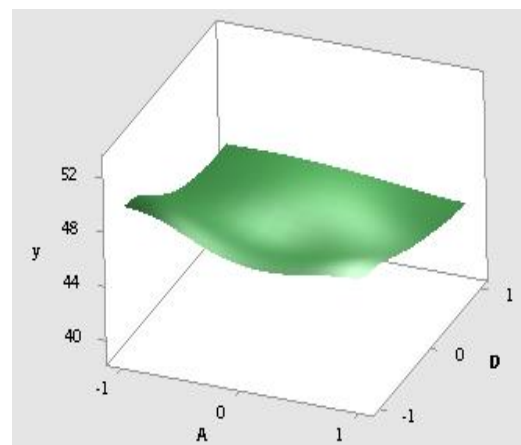
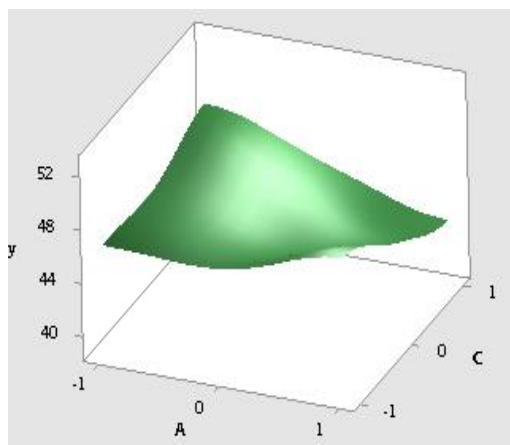
Références bibliographiques

[74]:Deng.K,Yin.P, X.Liu, Q. Tang, R, Qu, Modeling, analysis and optimization of adsorption parameters of Au(III) using low-cost agricultural residuals buckwheat hulls, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20, 2428–2438,(2014).

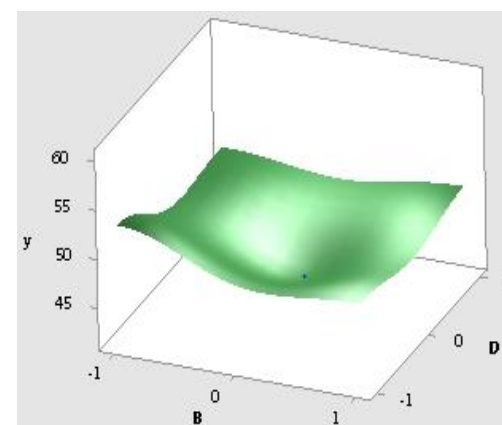
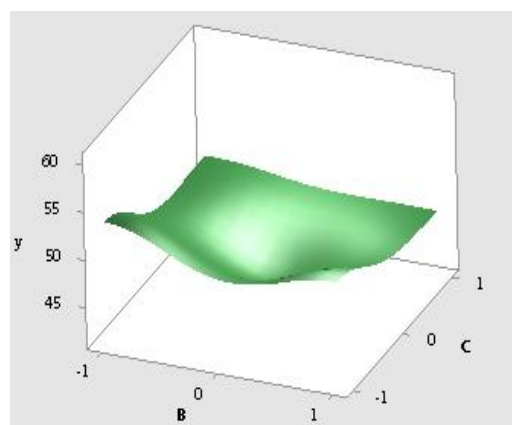
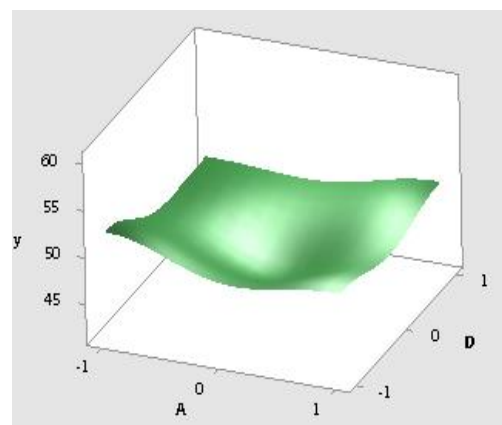
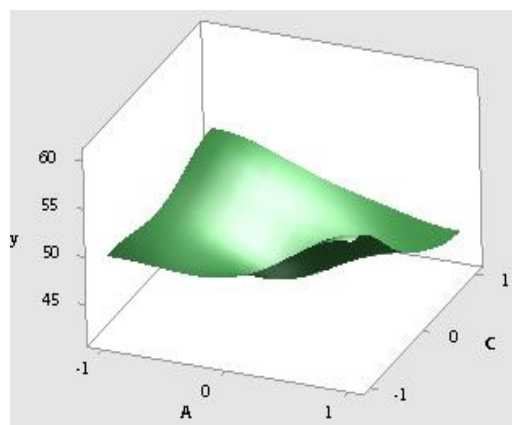
Annexe I

Les figures ci-dessous illustrent les surfaces de réponse du taux de décoloration de l'huile de soja en fonction des différents paramètres de procédé de préparation du charbon actif.

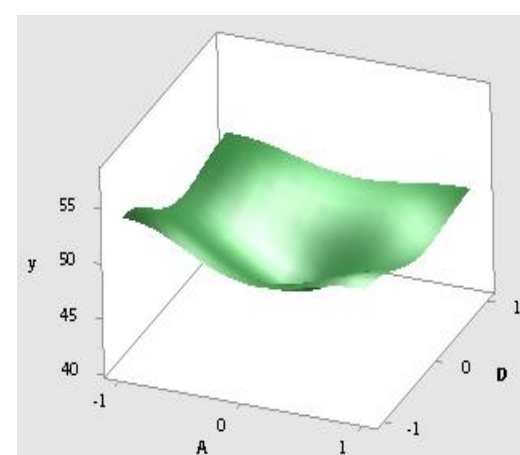
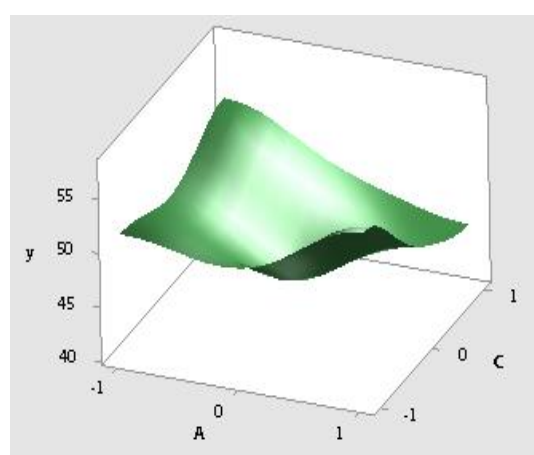
$\lambda=425\text{nm}$:

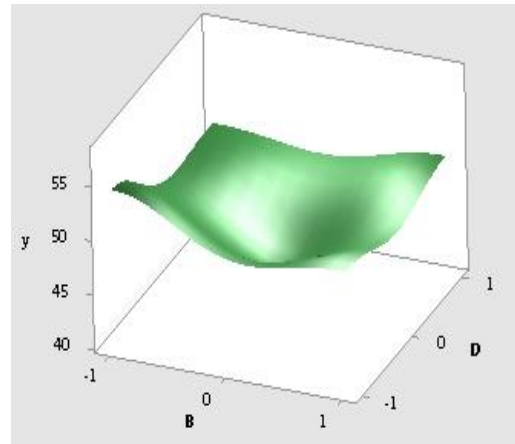
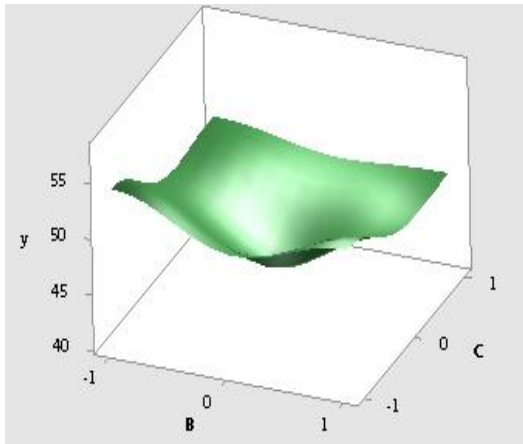


$\lambda=449\text{nm}$:



$\lambda = 477\text{nm}$:

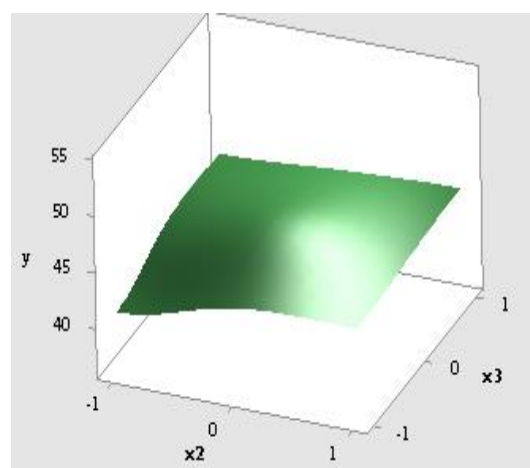
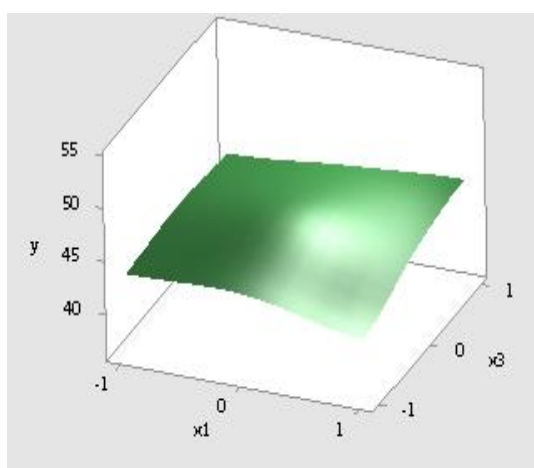




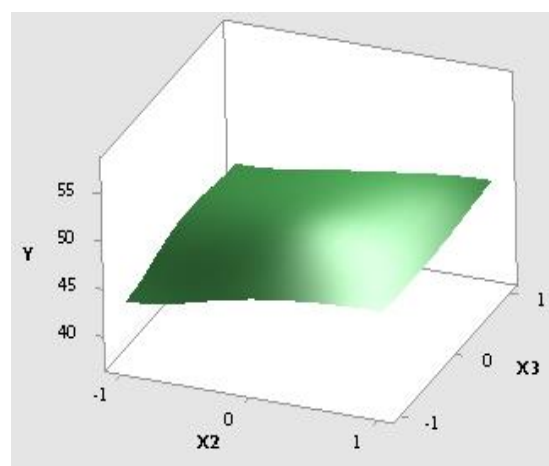
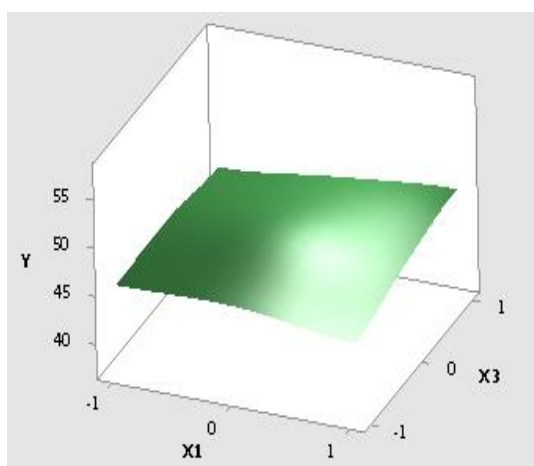
Annexe II

Les figures ci-dessous illustrent les surfaces de réponse du taux de décoloration de l'huile de soja en fonction des différents paramètres ayant une influence sur la décoloration de l'huile soja.

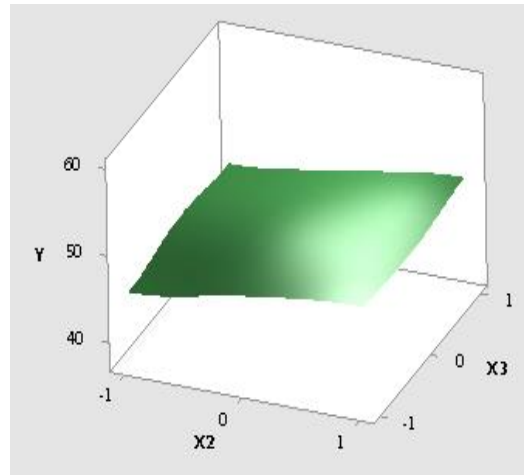
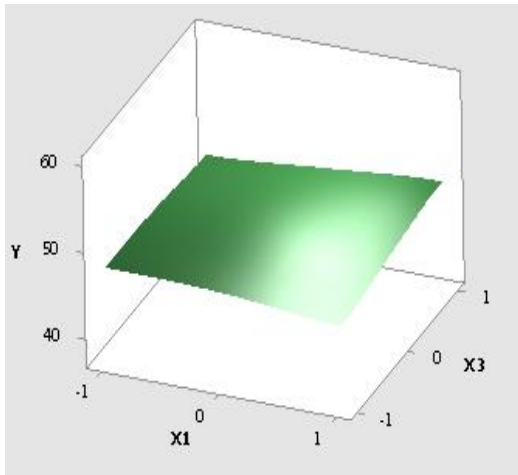
$\lambda = 425\text{nm}$:



$\lambda = 449\text{ nm}$:

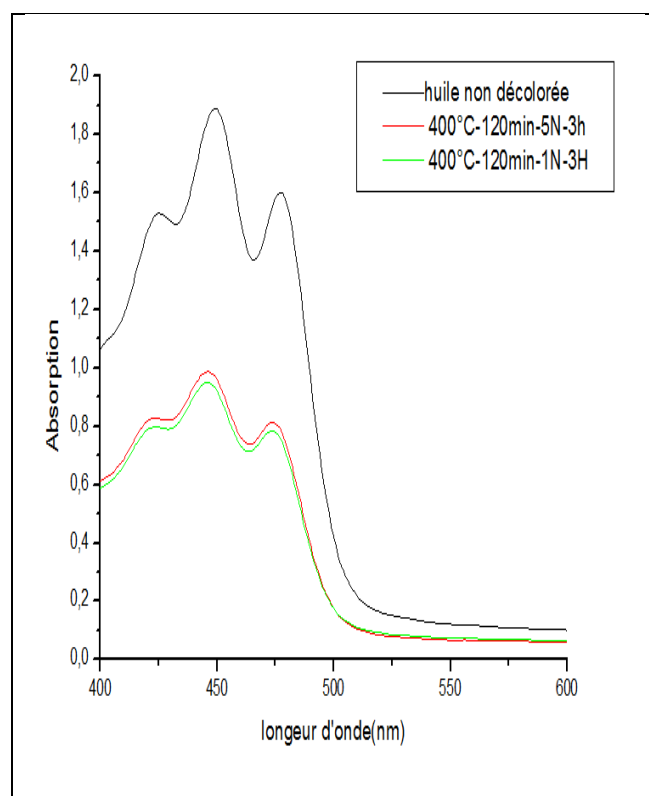
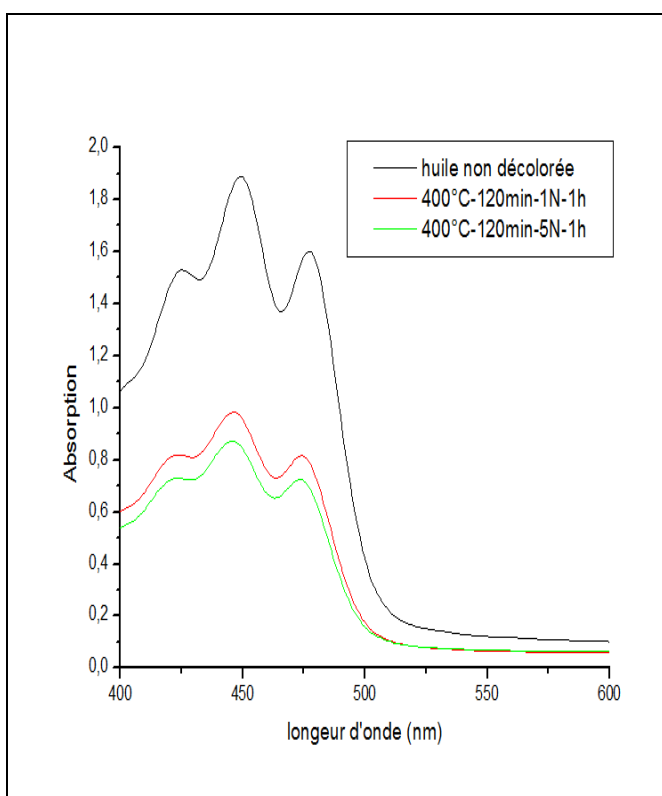
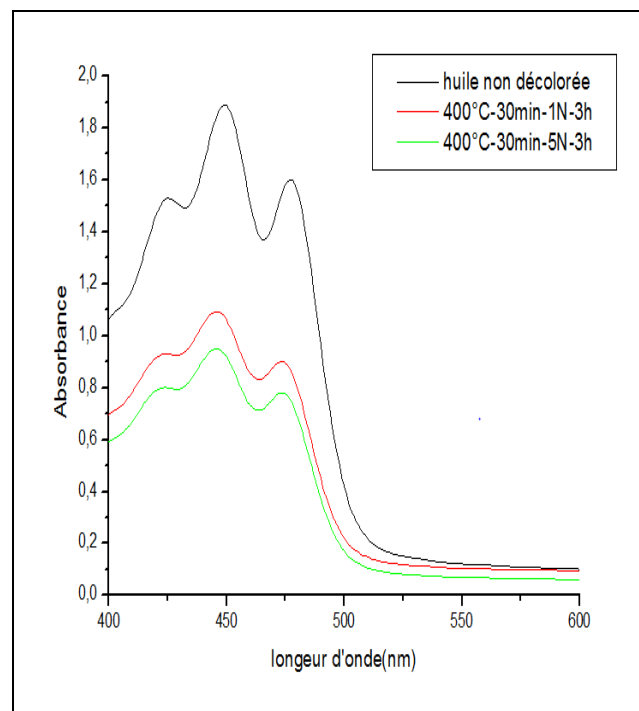
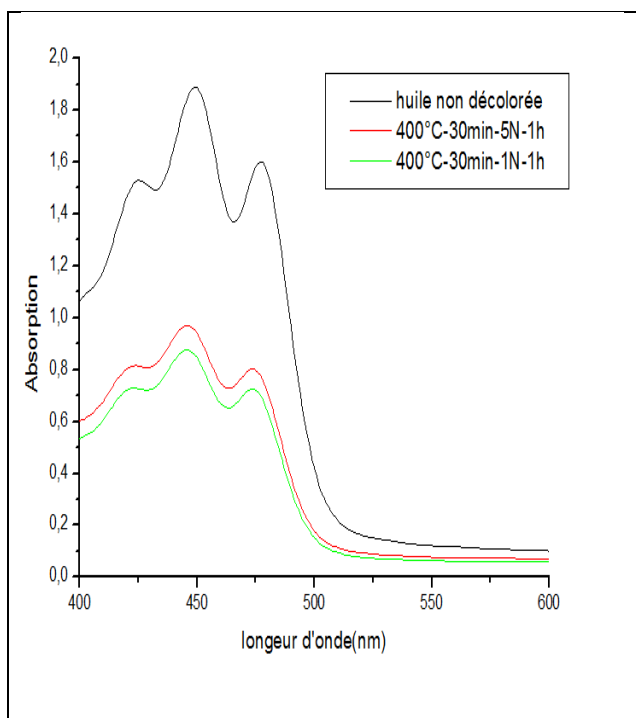


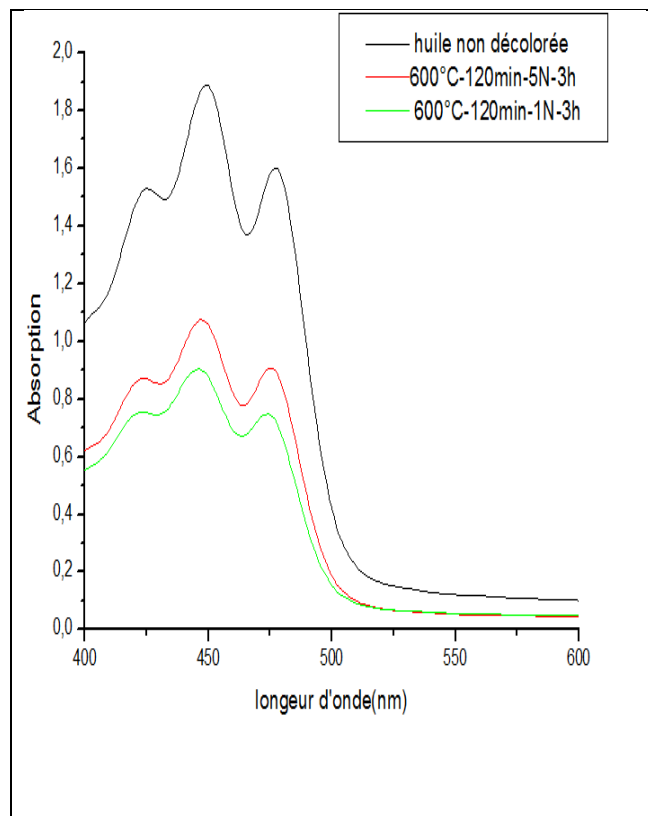
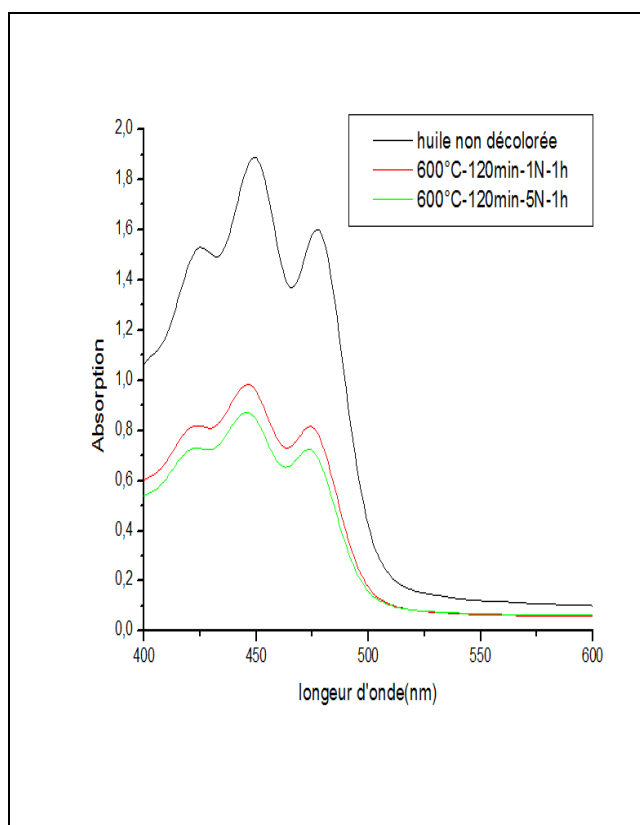
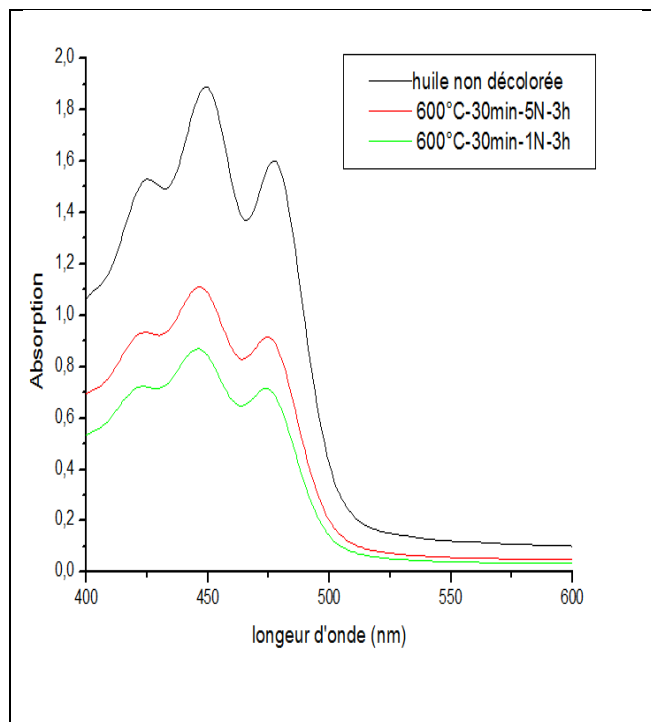
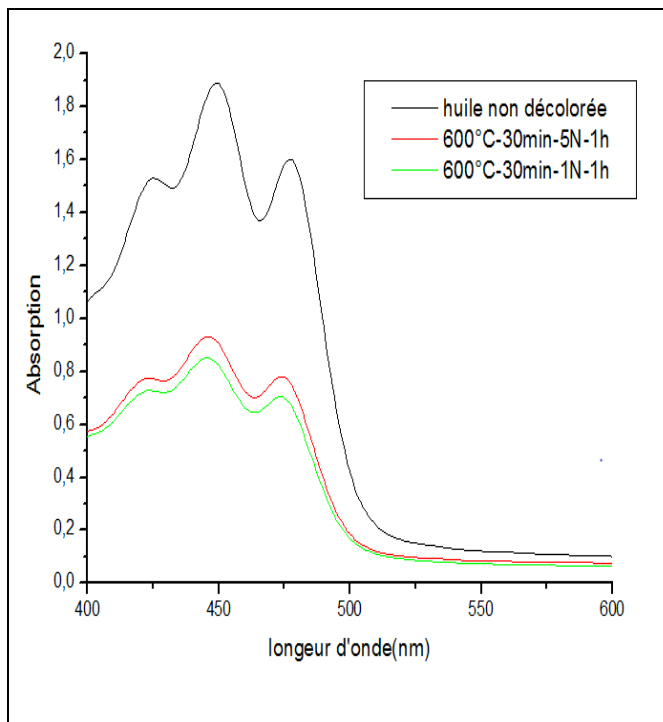
$\lambda = 477\text{nm}$:



Annexe III

Les figures ci-dessous illustre la variation de l'absorbance de l'huile de soja non décolorée et décolorée par les 16 échantillons du charbon actif préparés suivants les différentes conditions d'activations (thermiques, chimiques) en fonction de la longueur d'onde, les conditions de décoloration sont fixés.

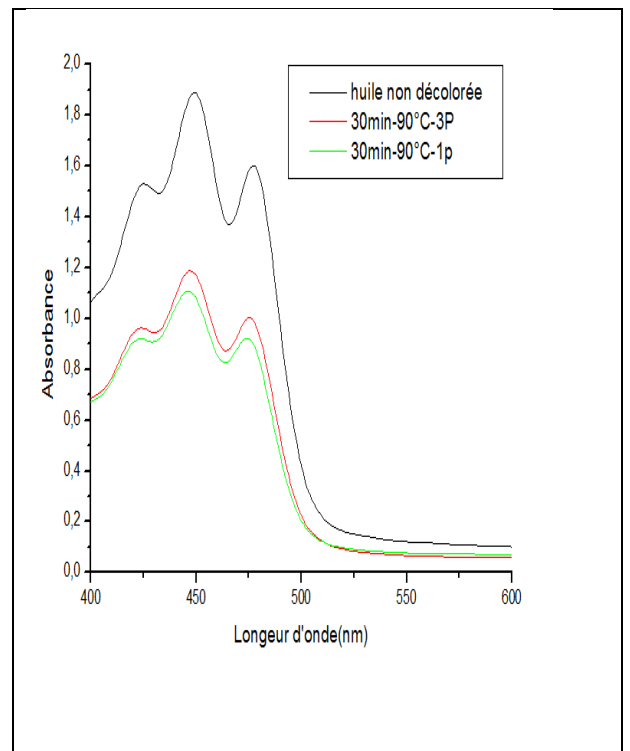
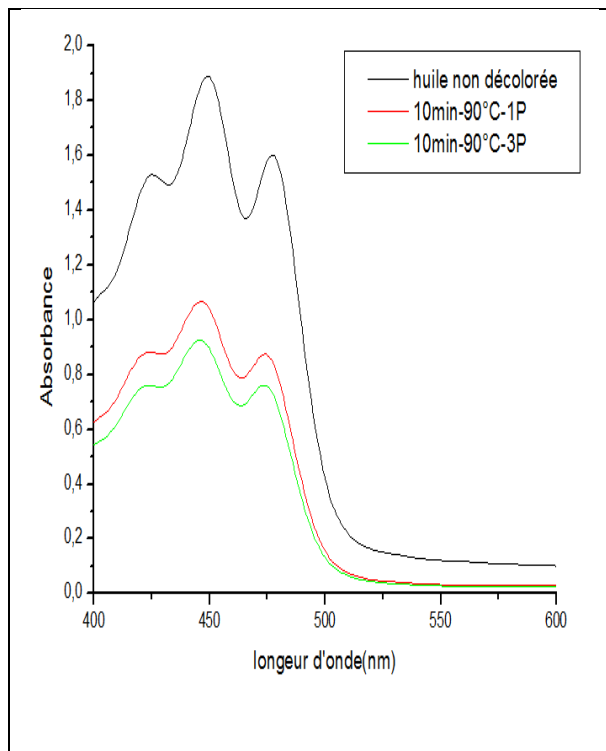




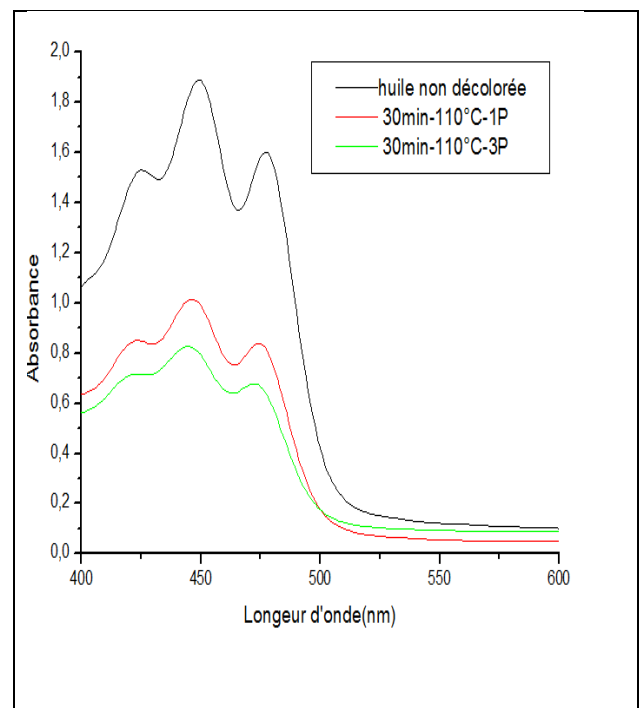
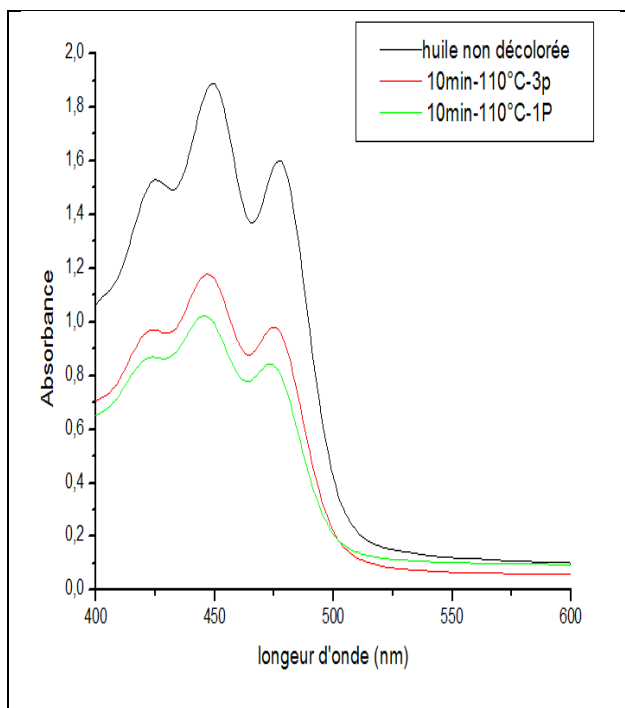
Annexe IV

Les figures ci-dessous illustrent la variation de l'absorbance de l'huile décolorée et non décolorée (huile de soja) en fonction de la longueur d'onde à différentes températures, un temps de contact fixe et pour différents dosages de charbon actif/huile, qui sont réalisés sous un spectrophotomètre UV-Visible.

Pour T=90°C :



Pour T=110°C :



Résumé

Le présent travail a eu pour but la préparation du charbon actif à partir des grignons d'olives par procédé simple de carbonisation puis une activation chimique par un agent activant (H_3PO_4) en vue d'améliorer ses capacités d'absorption.

Le procédé d'activation du charbon a été modélisé et ses paramètres (la température et la durée de carbonisation, la concentration de l'agent activant et la durée de l'activation chimique) ont été optimisés sur la base des taux de décoloration de l'huile de soja avec la méthode des plans des expériences, le charbon le plus actif est obtenu avec une température de carbonisation de $600^\circ C$, une durée de carbonisation d'une (1) heure et une concentration en acide égale à 1N pour une durée d'activation chimique de 3 heures.

La décoloration de l'huile de soja a été également modélisée et ses paramètres ont été optimisés, les modèles obtenus permettent de prédire le taux de décoloration de l'huile de soja et traduisent l'élimination des pigments colorés de chlorophylle-a et du β -carotène. Les paramètres optimaux de décoloration sont : le temps de contact (30min), la température ($110^\circ C$) et le dosage de charbon (3%).

Mots clés : grignons d'olives, charbon actif, décoloration, huile de soja.

Abstract

The aim of this work was to prepare activated charcoal from olive pomace by a simple carbonization process followed by chemical activation with an activating agent (H_3PO_4) in order to improve its absorption capacity.

The activation process of the coal was modeled and its parameters (temperature and duration of carbonization, concentration of activating agent and duration of chemical activation) were optimized on the basis of the fading rate of the carbon. soybean oil with the experimental design method, the most active charcoal is obtained with a carbonization temperature of $600^\circ C$, a charring time of one (1) hour and an acid concentration of 1N for one hour. chemical activation time of 3 hours.

The discoloration of soybean oil was also modeled and its parameters were optimized, the models obtained make it possible to predict the fading rate of the soybean oil and reflect the elimination of the chlorophyll-a and β -carotene colored pigments. The optimal parameters of discoloration are: the contact time (30min), the temperature ($110^\circ C$) and the coal dosage (3%).

Key words: olive pomace, activated carbon, discoloration, soybean oil.

Résumé

Le présent travail a eu pour but la préparation du charbon actif à partir des grignons d'olives par procédé simple de carbonisation puis une activation chimique par un agent activant (H_3PO_4) en vue d'améliorer ses capacités d'absorption.

Le procédé d'activation du charbon a été modélisé et ses paramètres (la température et la durée de carbonisation, la concentration de l'agent activant et la durée de l'activation chimique) ont été optimisés sur la base des taux de décoloration de l'huile de soja avec la méthode des plans des expériences et, le charbon le plus actif est obtenu avec une température de carbonisation de $600^\circ C$, une durée de carbonisation d'une 30 min et une concentration en acide égale à 1N pour une durée d'activation chimique de 3 heures.

La décoloration de l'huile de soja a été également modélisée et ses paramètres ont été optimisés, les modèles obtenus permettent de prédire le taux de décoloration de l'huile de soja et traduisent l'élimination des pigments colorés de chlorophylle-a et du β -carotène. Les paramètres optimaux de décoloration sont : le temps de contact (30min), la température ($110^\circ C$) et le dosage de charbon (3%).

Mot clé : Grignons d'olive, charbon actif, décoloration, huile de soja.

Abstract

The aim of this work was to prepare activated charcoal from olive pomace by a simple carbonization process followed by chemical activation with an activating agent (H_3PO_4) in order to improve its absorption capacity.

The activation process of the coal was modeled and its parameters (temperature and duration of carbonization, concentration of activating agent and duration of chemical activation) were optimized on the basis of the fading rate of the carbon. Soybean oil with the experimental design method, the most active charcoal is obtained with a carbonization temperature of $600^\circ C$, a charring time of one 30 min and an acid concentration of 1N for one hour. Chemical activation time of 3 hours.

The discolouration of soybean oil was also modeled and its parameters were optimized, the models obtained make it possible to predict the fading rate of the soybean oil and reflect the elimination of the chlorophyll-a and β -carotene colored pigments. The optimal parameters of discoloration are: the contact time (30min), the temperature ($110^\circ C$) and the coal dosage (3%).

Key words: olive pomace, activated carbon, discoloration, soybean oil.