

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

M^{elle} Bouharoun Ouerdia et M^{elle} Djema Dihia

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

Spécialité : chimie analyse

Thème :

Décoloration des huiles par un support bentonite
(argile) et application d'un modèle
mathématique

Soutenu le : 25 / 06 / 2014

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
AIT BRAHEM	Leila	Chimie	Président(e)
TAKORABET	Lynda	Génie des procédés	Examinatrice
MOUSSACEB	Karim	Technologie	Encadreur
BOUKAROU	A/Hamid	Chimie	Co/ Encadreur

2013-2014

Remerciement

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au niveau du laboratoire de Génie des procédés (LTMGP) de l'université A. Mira Bejaia.

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à notre promoteur Mr Karim MOUSSACEB pour ces précieux conseils, ses incessants encouragements et surtout sa grande disponibilité tous au long de la réalisation de ce travail.

Nous remercions également notre Co promoteur Mr Abdelhamid BOUKERROUI pour aide permanente et leur entière disposition.

Nous remercions aussi les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail.

Nous remercions également au Mr HENACHE ZAHIR pour l'aide précieuse et les conseils qu'il nous a prodigués tout au long de notre travail.

Nous tenons aussi à exprimer nos sincères reconnaissances à Mr KSHI AIMADE Pour ces services généreux et la sympathie qu'il a montrés à notre égard.

Nous remercions vivement M^{elle} BENMAHDJOUR SARA et OUSSALAH ASMA pour leur gentillesse en lui souhaitant bon courage.

Nous tenons enfin à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'exécution de ce travail.

Dédicaces

Avec l'aide du puissant, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie à :

Mes chers parents, pour tout votre amour, votre soutien et votre stimulante fierté. Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes sentiments et la reconnaissance que je vous porte. Mes très chers parents aucune dédicace ne saurait exprimer mon grand amour, mon estime et ma profonde affection. Je ne saurais vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi, et ce que vous faites jusqu'à présent.

« Que dieu vous garde et vous accorde longue vie »

A mon cher frère, Nabil

A mes chères sœurs, Fahima, Bahia, Karima, Yassemina, Imane

A celle qui m'a fait confiance, celle qui tient ma main et touche mon cœur aux rayons d'espoir, ma meilleure amie Nabila.

A tous mes amis que j'aime et chacun par son nom en particulier : Samira, Fadja, Sara, Sonia, Souad, Hakima, Warda.

A mon binôme et sa famille

A toute la promotion 2014 chimie analyse et chimie des matériaux

Toute la famille DEMA et YASSA.

DHIA



Dédicaces

Avec l'aide du puissant, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie à :

Mes chers parents, pour tout votre amour, votre soutien et votre stimulante fierté. Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes sentiments et la reconnaissance que je vous porte. Mes très chers parents aucune dédicace ne saurait exprimer mon grand amour, mon estime et ma profonde affection. Je ne saurais vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi, et ce que vous faites jusqu'à présent.

« Que dieu vous garde et vous accorde longue vie »

A mes chers frères, Fatah et Achour

A mes chères sœurs, Tassadite et Fouzia

A celle qui m'a fait confiance, celle qui tient ma main et touche mon cœur aux rayons d'espoir, ma meilleure amie Razika

A tous mes amis que j'aime et chacun par son nom en particulier : Naouel, Djamel, Salim, Hanane, Wassila, Fatine, Warda.

A mon binôme et sa famille

A toute la promotion 2014 chimie analyse et chimie des matériaux

Toute la famille Bouharoun et Djadda.

Ouardia



Liste des figures

Figure I.1. Structure α et β -carotène	5
Figure I.2. Structure de la chlorophylle a et b	5
Figure I.3. Unités structurales (a, b) Octaédriques et Tétraédriques.....	7
Figure I.4. Représentation schématique de la structure de la montmorillonite.....	8
Figure I.5. Etapes de raffinage	10
Figure I.6. Adsorption de chlorophylle sur la terre décolorante	14
Figure I.7. Illustration schématique de la molécule de la chlorophylle a incorporée dans des canaux et tunnels de la terre décolorante	14
Figure I.8. Mécanisme d'adsorption des carotènes	15
Figure I.9. Principales étapes suivies pour l'élaboration du modèle.....	19
Figure II.1. Organigramme de CO G.B-Labelle (UP/07) de Bejaia	21
Figure II.2. Dispositif de décoloration	25
Figure II.3. Spectrophotomètre UV-visible	26
Figure II.4. Analyse de la régression	27
Figure III.1. Spectres DRX de l'argile.....	28
Figure III.2. Exemples de spectres exprimant l'évolution des absorbances en fonction des longueurs d'ondes	32
Figure III.3. Variation du taux de décoloration en fonction des paramètres physique.....	42
Figure III.4. Variation du taux de décoloration en fonction du temps de séjours	43
Figure III.5. Variation du taux de décoloration en fonction du temps de séjours, masse, température à $\lambda= 431\text{nm}$	48
Figure III.6. Variation du taux de décoloration en fonction du temps de séjours, masse, température à $\lambda= 455\text{nm}$	53
Figure III.7. Variation du taux de décoloration en fonction du temps de séjours, masse, température à $\lambda= 484\text{nm}$	58
Figure III.8. Evolution des absorbances en fonction des longueurs d'ondes	61

Liste des tableaux

Tableau I. 1. Composition de l'huile de Soja en acide gras.....	6
Tableau III.1. Résultats obtenus par la spectrométrie de fluorescence de X.....	28
Tableau III.2. Déficients minéraux argileux et leurs positions	29
Tableau III.3. Résultats d'humidité, l'acidité, l'indice de peroxyde et les traces de Savon.....	29
Tableau III.4. Taux de décoloration optimale obtenus.....	33
Tableau III.5. Résultats obtenus de l'expérimentation et de la Simulation.....	44
Tableau III.6. Critères statistique du modèle général pour $\lambda=431\text{nm}$	44
Tableau III.7. Critères statistiques du second modèle.....	45
Tableau III.8. Résultats obtenus de l'expérimentation et de la Simulation.....	49
Tableau III.9. Critères statistique de modèle générale pour $\lambda=455\text{nm}$	49
Tableau III.10. Critères statistiques du second modèle.....	50
Tableau III.11. Résultats obtenus de l'expérimentation et de la Simulation.....	54
Tableau III.12. Critères statistique de modèle complet pour $\lambda=484\text{nm}$	54
Tableau III.13. Critères statistiques du second modèle.....	55
Tableau III.14. Résultats obtenus de l'expérimentation et de la Simulation.....	59
Tableau III.15. Résultats obtenus de l'expérimentation et de la Simulation.....	59
Tableau III.16. Taux de décoloration DE L'huile décolorée au laboratoire	60
Tableau III.17. Taux de décoloration raffinée par l'unité CO.G.B	60
Tableau III.18. Taux de décoloration de l'huile de soja avec terre décolorante de CEVITAL.....	61

Liste des abréviations

AGL: Acides gras libres.

ASTM: American Societes of Testing Matérials.

A% : Acidité en pourcentage.

C : Calcite

CO.G.B / UP 7 : Corps Gras de Bejaia / Unité de Production N° 7.

H % : Humidité en pourcentage.

M : Montmorillonite,

IP : Indice de peroxyde.

PAF : Perte Au Feu

PE : Poids de la prise d'essai.

Q : Quartz

TS : Trace de savon.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES MATIERES PREMIERES ET LE PROCEDE DE DECOLORATION	
I.1. CORPS GRAS	3
I.1.1. Introduction	3
I.1.2. Origine	3
I.1.3. Composition chimiques des corps gras	3
I.1.3.1. Lipides.....	3
I.1.3.1.1. Lipides simples	3
I.1.3.1.2. Lipides complexes	4
I.1.3.2. Insaponifiables	4
I.1.3.2.1. Stérols	4
I.1.3.2.2. Pigments.....	4
I.1.3.2. 2.1. Caroténoïdes	5
I.1.3.2. 2.2. Carotène	5
I.1.3.2.2.3. Chlorophylles	5
I.2. MATIERES PREMIERES.....	6
I.2.1. Huile de soja	6
I.2.1.1. Origine et définition	6
I.2.1.2. Composition de l'huile de soja	6
I.2.1.2.1. Composition en acides gras	6
I.2.2. Argiles.....	7
I.2.2.1. Introduction.....	7
I.2.2.2. Structure des minéraux argileux	7
I.2.2.2.1. Couche octaédrique.....	7
I.2.2.2.2. Couche tétraédrique	7
I.2.2.3. Montmorillonite	8
I.2.2.4. Bentonite : Formation et utilisation	8
I.2.2.4.1. Activation de la Montmorillonite.....	8
I.2.2.4.1.1. Activation thermique	9
I.2.2.4.1.2. Activation chimique.....	9

I.3. RAFFINAGE DES HUILES	9
I.3.1. Définition de raffinage	9
I.3.2. Etapes de raffinage.....	10
I.4. DECOLORATION	11
I.4.1. Définition	11
I.4.2. Fonctionnement de la décoloration	11
I.4.2.1. Décoloration continue	11
I.4.2. 2. Décoloration discontinue	11
I.4.3. Procède de décoloration	11
I.4.3.1. Méthode physique	11
I.4.3.1.1. Terres décolorantes naturelles.....	11
I.4.3.1.2. Terres décolorantes activées	11
I.4.3.2. Méthode chimique	12
I.4.3.2.1. Par carbonisation.....	12
I.4.3.2.2. Par oxydation	12
I.4.4. Facteurs influençant la décoloration	12
I.4.4.1. Activation de la Montmorillonite.....	12
I.4.4.2. Taux de la terre décoloration	12
I.4.4.3. Surface spécifique	12
I.4.4.4. L'agitation.....	12
I.4.4.5. Temps de contact	12
I.5.4.6. Température	13
I.5.4.7. Sous vide.....	13
I.5.4.8. L'humidité.....	13
I.5. ADSORPTION	13
I.5.1. Définition d'adsorption	13
I.5.1.1. Physisorption.....	13
I.5.1.2. Chimisorption	13
I.5.2. Adsorption des pigments sur la terre décolorante	14
I.5.2.1. Adsorption de la chlorophylle.....	14
I.5.2.2. Adsorption des carotènes	15
I.6. PROGRAMME INFORMATIQUE ET MODELISATION DU PHENOMENE DE DECOLORATION DES HUILES	15

I.6.1. Modélisation et simulation.....	15
I.6.2. Critères statistiques utilisée pour le choix du modèle.....	16
I.6.2.1. Variance résiduelle et le coefficient de corrélation.....	16
I.6.2.2. Test de Student.....	17
I.6.2.3. Test de Fisher.....	18

CHAPITRE II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET MODELISATION

II.1. PRESENTATION DE L'UNITE COGB	20
II.1.1. Historique	20
II.1.2. Localisation et superficie.....	20
II.1.3. Production de l'unité	20
II.1.4. Présentation du laboratoire	20
II.1.5. Département de production	21
II.1.6. Organigramme de CO.G.B/UP7.....	21
II.2. Méthodes expérimentaux.....	22
II.2.1. Spectrométrie de fluorescence X.....	22
II.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX).....	22
II.2.3. Qualités analytiques de l'huile	22
II.2.3.1. Analyse physique.....	22
II.2.3.1.1. Détermination de l'humidité.....	22
II.2.3.2. Analyses chimiques	23
II.2.3.2.1. Détermination de l'acidité	23
II.2.3.2.2. Détermination de l'alcalinité	23
II.2.3.2.3. Détermination de l'indice de peroxyde.....	24
II.2.4. Mode opératoire de décoloration de l'huile.....	25
II.3. Modélisation	27

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX	28
III.1.1. Argile décolorante	28
III.1.1.1. Composition chimique	28
III.1.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	28
III.1.2. Huile neutralisé	29
III.1.3. Tracés des spectres pour la détermination des pigments colorés.....	29
III.1.3.1. Taux de décoloration.....	33

III.2. RESULTATS DE LA MODELISATION	42
III.2.1. Evolution des taux de décoloration en fonction d'une seule variable	43
III.2.1.1. Etude comparative	43
III.2.2. Evolution des taux de décoloration en fonction de plusieurs variables	44
III.2.2.1. Longueur d'onde $\lambda=431\text{nm}$	44
III.2.2.1.1. Validité du modèle général sélectionné	45
III.2.2.1.2. Etude comparative	46
III.2.2.2. Longueur d'onde $\lambda=455\text{nm}$	49
III.2.2.2.1. Validité du modèle général sélectionné	50
III.2.2.2.2. Etude comparative	50
III.2.2.3. Longueur d'onde $\lambda=484\text{nm}$	54
III.2.2.3.1. Validité du modèle général sélectionné	55
III.2.2.3.2. Etude comparative	55
III.3. ANALYSE RETROSPECTIVE DES RESULTATS	59
CONCLUSION GENERAL	62
REFERANCES BIBIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des deux derniers siècles, des progrès prodigieux ont été réalisés dans l'agriculture et l'industrie alimentaire. Ces technologies ont effectuées une transition de l'échelle artisanale à l'échelle industrielle, sur les 100 millions de tonnes de corps gras commerciaux, plus de 80% sont produits pour les aliments. Quel que soit leurs origine (végétales ou animales), les lipides sont considérés comme étant une source importante d'énergie, de vitamine et d'acides gras essentiels qui sont indispensables à notre organisme.

En Algérie la consommation des matières grasses est en expansion et touche un ensemble de consommateur de plus en plus vaste, en particulier les huiles destinées à la consommation, cet aspect quantitatif est cumulé par l'aspect qualitatif qu'on peut distinguer par la couleur des huiles de table qui attire d'avantage les consommateurs.

Les huiles sont soumises à différentes opérations (dégommage, neutralisation, décoloration et désodorisation) qui font partie du processus de raffinage de l'huile, et cela dans le but de leur conférer une saveur douce et une couleur appréciable pour le consommateur.

L'étape de décoloration du procédé de raffinage des huiles alimentaires est réalisée au moyen d'une argile activée par l'acide sulfurique, appelé terre décolorante. Ce matériau possède de grandes capacités d'adsorption des éléments indésirables tels que les colorants (chlorophylle- α et de β -carotène) et autres résidus (de savon, de traces des métaux lourds, etc.), contenus dans l'huile [1].

Ces pigments et ces substances affectent non seulement la qualité de l'huile par le changement de son goût et de sa couleur, mais affectent également sa valeur marchande, en lui procurant une couleur qui ne sera pas appréciée par le consommateur [2].

Le présent travail s'intéresse à la décoloration d'une huile végétale par une bentonite récupérée au niveau de l'unité CO.G.B activée par l'acide sulfurique appelée terre décolorante. En effet, après usage, la terre décolorante devient un déchet solide polluant induisant des nuisances au fil du temps à l'environnement. Notre ambition est de formuler un modèle mathématique permettant de refléter au maximum les phénomènes d'adsorption.

On utilisant l'approximation aux moindres carrés ou la régression linéaire multiple. Le type de modèle linéaire le plus courant, dérive de la classe de fonctions suivantes :

$$Y = F(X) = \sum_{j=1}^m (C_j * f_j(x(i)))$$

Y= Taux de décoloration ;

X= variables(t, T, m) ;

C_j = coefficient du modèle à déterminer.

La modélisation est effectuée à l'aide d'un programme élaboré en langage Fortran disponible au niveau du laboratoire LTMGP en y introduisant des méthodes d'analyses statistiques.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres.

Dans le premier chapitre nous présenterons une revue bibliographique sur les corps gras, huile de soja, argile, raffinage des huiles végétales alimentaires et la décoloration des huiles.

Le second chapitre sera consacré à la partie expérimentale et modélisation.

Dans le troisième chapitre nous présenterons; les résultats obtenus et leurs interprétation et, on termine avec une conclusion générale.

CHAPITRE I. GENERALITE SUR LES MATIERES PREMIERES ET LE PROCEDE DE DECOLORATION

I.1. CORPS GRAS

I.1.1. Introduction

Les corps gras sont des composés organiques de structures chimiques diverses constitués de carbone (C), d'hydrogène (H) et d'oxygène (O). Ce sont des lipides plus ou moins complexes, insolubles dans l'eau à cause de la présence des molécules organiques de longues chaînes hydrocarbonées. Ils sont solubles dans les solvants organiques tels que : l'éther, le benzène, l'hexane, et le chloroforme. Ils se trouvent à l'état naturel dans le règne animal et végétal, sous forme solides (graisse) ou liquide (huile) ou cireux (cires) à température ambiante suivant leur composition chimique [3].

I.1.2. Origine

L'origine des corps gras peut être :

- **Animal** : il existe quatre catégories sont : (les suifs, les beurres les grasses et les huiles).
- **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) [4].

I.1.3. Composition chimiques des corps gras

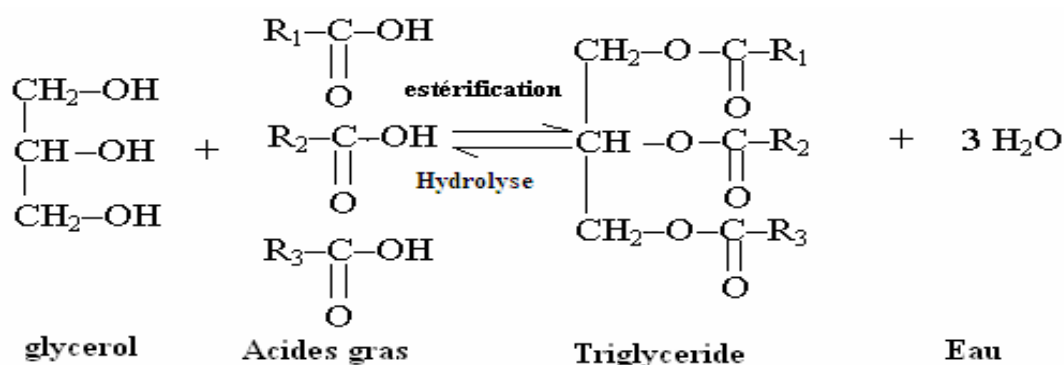
I.1.3.1. Lipides

Les lipides sont des esters ou des amides d'un acide gras et d'alcools. Ils ne sont pas solubles dans l'eau, mais solubles dans les solvants organiques tels que l'acétone et le chloroforme. Les corps gras sont partagés en deux groupes : Les lipides simples et les lipides complexes.

I.1.3.1.1. Lipides simples

Les lipides simples contiennent seulement les atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. On cite quelques exemples :

- **Triglycérides** : Ces composés représentent 90 à 99% de la composition totale des huiles organique, ce sont des esters des acides gras et de glycérol. La réaction I.1 d'estérification est réversible, en présence d'eau, sous l'influence de divers facteurs (pression, température ...etc), elle peut s'effectuer totalement ou partiellement dans les sens d'hydrolyse.



Réaction I.1. Réaction générale d'estérification des acides gras [5].

➤ **Acides gras saturés :** Sont des solides stables, leur formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$, les plus rencontrés sont l'acide stéarique ($\text{C}_{18}:0$) : $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$ et l'acide palmitique ($\text{C}_{16}:0$) : $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$ [6].

➤ **Acide gras insaturés :** Sont des liquides à température ambiante, ils peuvent être mono ou poly insaturés [7].

I.1.3.1.2. Lipides complexes

Ces lipides contiennent au moins des atomes suivants : azote, phosphore, ou soufre. Ils sont représentés par :

➤ **Sphingolipides :** Ce sont des phospholipides dont le glycérol est remplacé par la sphingosine on distingue : Les sphingométhylines et les cérébrosides ou glycolipides.

I.1.3.2. Insaponifiables

Les insaponifiables sont des composés qui ne participent pas à la réaction de saponification, ils sont peu solubles dans l'eau et solubles dans les solvants organique des corps gras [8]. Ce sont des composés qui ne réagissent pas avec la base (NaOH, KOH) pour former des savons. Leurs teneur est généralement très faibles (inférieure à 1%) parmi ces insaponifiables on cite :

I.1.3.2.1. Stérols

Sont des composés tétra cycliques comportant le plus souvent 27, 28 ou 29 atomes de carbone. Ils sont présents sous forme libre et estérifiée [9].

I.1.3.2.2. Pigments

Un pigment est une substance qui absorbe de la lumière visible. La notion de pigment est donc liée à la vision humaine [10]. Les principaux pigments naturels appartiennent à trois grandes catégories qui sont :

- Pigments porphyriniques, parmi lesquels les chlorophylles ;
- Les caroténoïdes, parmi lesquels la β -carotène ;
- Les flavonoïdes et leurs dérivés [11].

I.1.3.2. 2.1. Caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des pigments naturels, largement répandus dans la nature. Ils sont à l'origine de teintes, jaune, orange et rouge [11]. Ce sont des tétra-terpènes provenant de l'évolution du lycopersène, ils comprennent les carotènes et les xanthophylles [12].

I.1.3.2. 2.2. 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.1 [11].

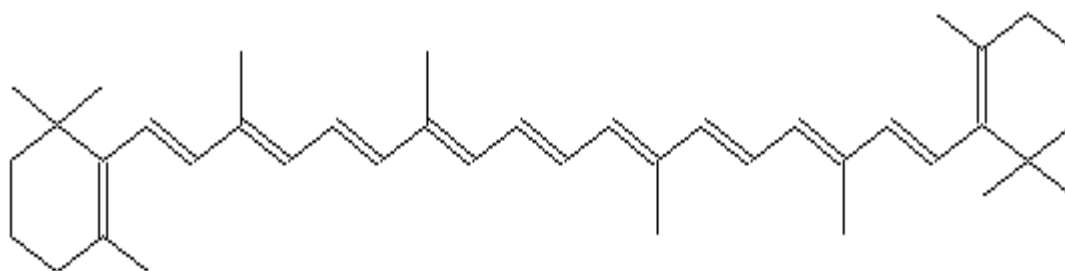


Figure I.1. Structure α et β -carotène.

I.1.3.2.2.3. 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" [13].

La formule de la chlorophylle "a" est $C_{55}H_{72}N_4Mg$ et celles de la chlorophylle "b" est $C_{55}H_{70}O_6Mg$, comme le montre la figure I.2 [14].

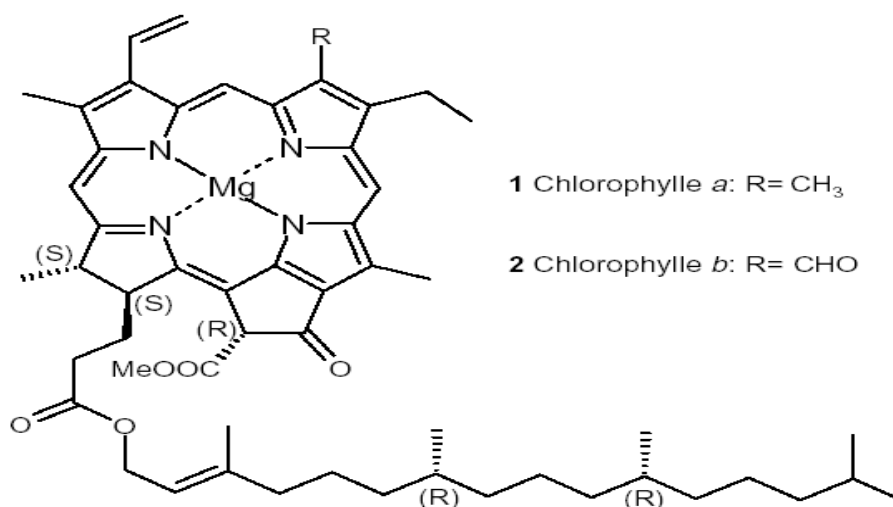


Figure I.2. Structure de la chlorophylle a et b [14].

I.2. MATIERES PREMIERES

I.2.1. Huile de soja

I.2.1.1. Origine et définition

Soja (*Glycine max*) est une plante légumineuse, originaire de la Chine, semblable au haricot dont les graines se composent d'environ 38% de protéine 10 à 15% de glucides et 18 à 20% de lipides [15]. On extrait de ces graines contenues dans les gousses une huile de table. Le tourteau résiduel est très utilisé dans l'alimentation animale. En raison de leur haute teneur en protéines, les graines de soja ont une excellente valeur alimentaire. On les consomme comme légumes mais aussi en farine, en lait, en fromage.

L'huile de soja est un fluide et d'une couleur jaune plus ou moins foncée suivant la nature des graines. Comme toute huile végétale, l'huile de soja est exempte de tout cholestérol, et elle est riche en vitamine E (115mg/100g d'huile) [16].

La production d'huile de soja prend le deuxième rang après l'huile de palme [16]. Le soja est surtout cultivé aux Etats-Unis, au Brésil, en Argentine. Il s'est aussi développé en Italie.

I.2.1.2. Composition de l'huile de soja

I.2.1.2.1. Composition en acides gras

L'huile de Soja est une huile polyinsaturée, très pauvre en acides gras saturés [17]. Comme le montre le tableau I.1 :

Tableau I.1. Composition de l'huile de Soja en acide gras [17].

Acide gras		Teneur	Teneur moyenne	
Saturés	Laurique	C 12	Trace	0,1
	Myristique	C 14	<0,5	0,2
	Palmitique	C 16	7 à 12	10,7
	Stéarique	C 18	2 à 5,5	3,9
	Arachidique	C 20	1,0	0,2
	Béhénique	C 22	0,5	Trace
	Total		10 à 19	15,0
Insaturés	Palmitoléique	C16 :1	<0,5	0,3
	Oléique	C18 :1	20 à 50	22,8
	Linoléique	C18 :2	35 à 60	50,8
	Linoléinique	C18 :3	2 à 13	6,8
	Eicosénoïque	C20 :1	1,0	Trace
	Total		81 à 90	85,0

I.2.2. Argiles

I.2.2.1. Introduction

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($<2\mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption [18].

I.2.2.2. Structure des minéraux argileux [19]

Les cristallites d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets élémentaires dont le squelette est essentiellement constitué par des ions oxygènes et hydroxyles. Les cations beaucoup plus petits se logent dans les cavités de squelette.

I.2.2.2.1. Couche octaédrique

Cette structure est composée de deux feuillets d'oxygènes ou hydroxyles compacts dans lesquelles des ions d'aluminium, de fer et de magnésium sont incrustés.

I.2.2.2.2. Couche tétraédrique

Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygènes ou d'hydroxyles. Les groupes tétraèdres de silice ont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une feuille de composition $\text{Si}(\text{OH})_4$.

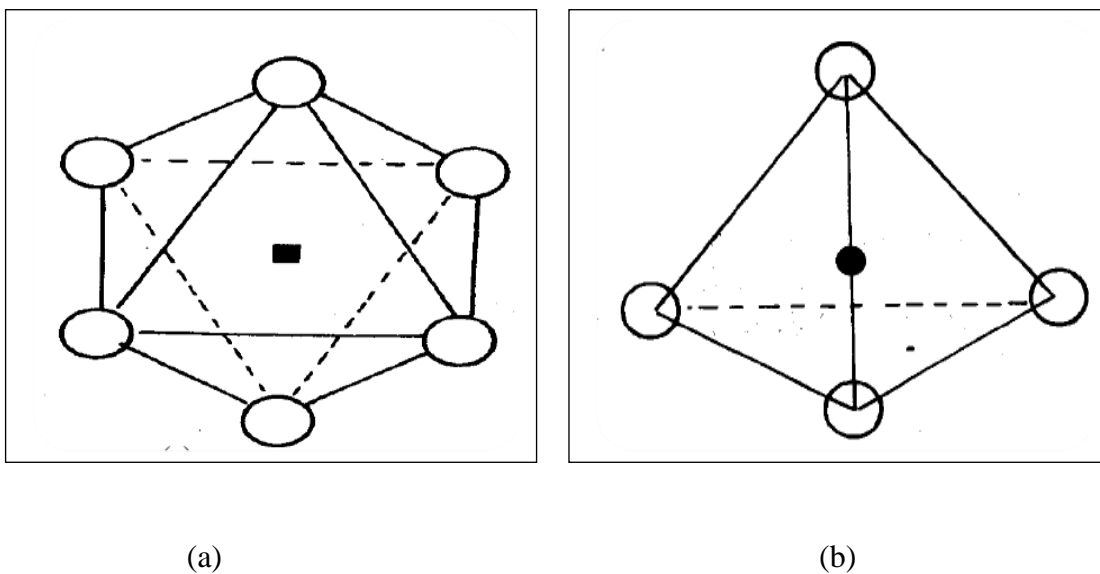


Figure I.3. Unités structurales (a, b) Octaédriques et Tétraédriques [19].

I.2.2.3. Montmorillonite [20]

La montmorillonite appartient au groupe TOT. Elle est généralement un produit d'altération de roches éruptives et de cendre volcanique. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La structure générale de la montmorillonite est représentée sur la figure I.4.

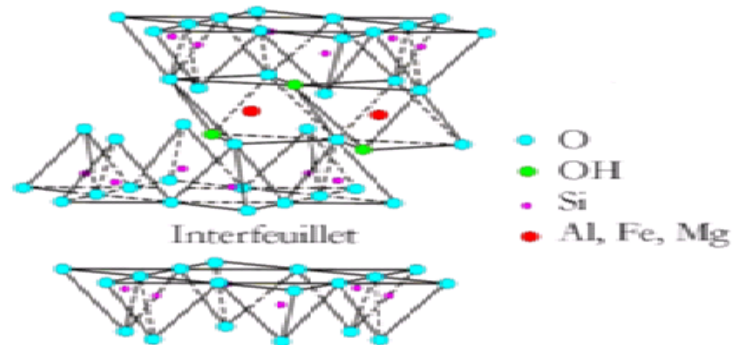
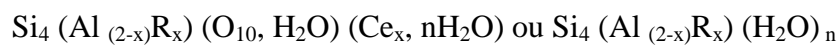


Figure I.4. Représentation schématique de la structure de la montmorillonite [20].

I.2.2.4. Bentonite : Formation et utilisation

La bentonite est une dénomination de la montmorillonite plus exactement, c'est le nom commercial donné aux montmorillonites et de formule brute :



Avec :

R = Mg, Fe, Mn, Zn, NiCe (cations échangeables) = Ca, Na, k.

Le terme bentonite a été employé pour la première fois par Knight en 1898 pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton, dans la région de Rock Creek (Wyoming, Etats-Unis d'Amérique). Ce terme a ensuite été étendu aux matériaux naturels dont la composition et les propriétés sont dominées par les smectites [21]. Les bentonites sont des roches constituées à plus de 50 % de smectites issues de l'altération de produits volcaniques [22], elles se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, construction, l'industrie chimique et l'ingénierie environnementale [23].

I.2.2.4.1. Activation de la Montmorillonite

Afin d'augmenter les capacités blanchissantes de la terre, on procède à des traitements physiques et chimiques.

I.2.2.4.1.1. Activation thermique

L'activation thermique (physique) est une exposition de l'argile à la chaleur pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés Celsius. Ce traitement est limité par la résistance du matériau aux élévations de température qui pourraient détruire l'argile. Le traitement thermique provoque quelques modifications dans la structure de l'argile. Le départ de l'eau interfoliaire est presque total à 220 °C environ tandis que le départ de l'eau de constitution et des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures très élevées, entre 350 et 1000 °C. Cette déshydratation libère des sites et accroît la surface spécifique de l'argile, par conséquent la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée [24-25].

I.2.2.4.1.2. Activation chimique

L'activation à l'acide sulfurique est la plus répandue et donne de bons résultats. Toutefois l'activation à l'acide chlorhydrique est aussi utilisée. En comparant son efficacité avec celle des autres acides forts (sulfurique, phosphorique et nitrique), les auteurs de ces études déduisent que l'acide chlorhydrique est le plus efficace, mais l'industrie lui préfère l'acide sulfurique qui présente plus d'avantages dus à sa disponibilité et à son coût peu élevé.

L'activation chimique par les acides augmente le nombre de sites acides de Bronsted dans l'argile, qui seraient responsables des propriétés d'adsorption. Le maintien du matériau sous activation au-delà de certaines limites fait régresser ce nombre de sites. Certains auteurs recommandent une activation acide de matériaux homoioniques[26].

I.3. RAFFINAGE DES HUILES

Les huiles peuvent avoir une destination alimentaire ou industrielle, dans les deux cas, elles doivent être soumises à une série d'opérations dite raffinage, afin de répondre de mieux en mieux aux exigences des consommateurs tant sur le plan de la nutrition que sur le plan de la sécurité sanitaire.

I.3.1. Définition de raffinage

Le raffinage est une série d'opérations physiques et chimiques subies par l'huile brute pour obtenir une huile stable où le risque d'altération, par l'oxygène ou la lumière, est nul. Donc en subissant les opérations de raffinage, l'huile redevient facile à conserver. Les acides gras composant la plupart des huiles sont l'acide oléique et l'acide linoléique [26]. Le procédé de raffinage comprend les étapes principales et la figure I.5 montre clairement le processus.

- La démulcination ;
- La neutralisation ;
- La décoloration ;
- La désodorisation.

I.3.2. Etapes de raffinage

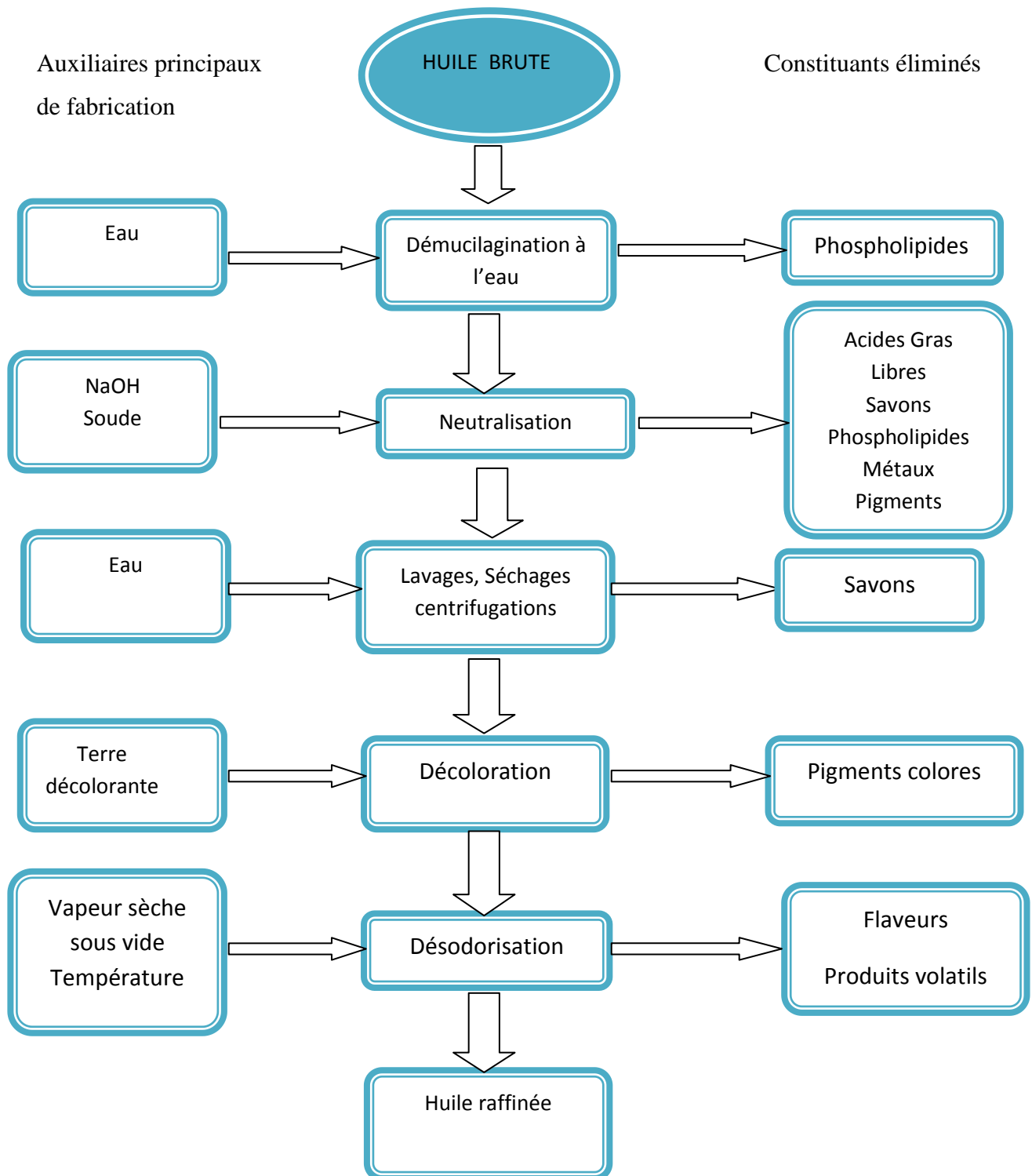


Figure I.5. Etapes de raffinage.

I.4. DECOLORATION

I.4.1. Définition

La décoloration ou blanchiment est une étape qui vise principalement à éliminer ou réduire les pigments colorés (chlorophylle, carotène) au moyen de terres décolorantes ou du charbon actif qui a une propriété d'adsorption, cette méthode est dite physique. Des méthodes chimiques ont été utilisées, visent à décolorer l'huile par oxydation ces méthodes sont durement concurrencées par les méthodes physiques vu leurs actions oxydantes qui ne s'arrêtent pas seulement à la destruction des pigments mais elles attaquent aussi l'huile.

I.4.2. Fonctionnement de la décoloration

L'opération est généralement effectuée sur la matière sèche, sous vide, à une température aussi basse que possible (de l'ordre de 80 à 120°C). La durée de contact 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 deux types de décoloration, décoloration discontinue et la décoloration continue.

I.4.2. 1. 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 [27].

I.4.2. 2. 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 [27].

I.4.3. Procède de décoloration

I.4.3.1. Méthode physique

La décoloration par voie physique consiste à mettre le produit (huile) au contact avec l'agent décolorant, en général on utilise des terres décolorantes ou du charbon actif.

I.4.3.1.1. Terres décolorantes naturelles

Ces terres appartiennent à la famille des polygonites. En général, elles sont simplement séchées et finement broyées mais comme leur pouvoir décolorant est leurs applications se limitent en cas de produit peu coloré [28].

I.4.3.1.2. Terres décolorantes activées

Les terres qui n'ont aucun pouvoir décolorant à l'état naturel, ce sont des argiles plastiques du genre « montmorillonite », elles subissent une activation se traduisant par

l'élimination de cations et de la basse échangeable remplacés par des protons (H^+) qui jouent un rôle très important dans la décoloration. L'activation s'effectue par traitement à l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou à l'acide chloridrique (HCL), la terre est ensuite lavée, séchée et broyée. Pendant le stockage on laisse répondre un peu d'humidité (8% à 12%) [4].

I.4.3.2. Méthode chimique

Cette méthode utilise : l'oxydation, la carbonisation et la réduction pour traiter l'huile.

I.4.3.2.1. Par carbonisation

Ce mode de décoloration consiste à traiter l'huile par une quantité limitée d'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré, ce traitement peut provoquer la formation de substances colorées. Une grande quantité de H_2SO_4 conduit à la carbonisation de l'huile elle-même.

I.4.3.2.2. Par oxydation

Ce traitement consiste à oxyder le groupement chromophore des pigments au moyen des oxydants usuels comme l'oxygène, l'ozone, et les peroxydes.

I.4.4. Facteurs influençant la décoloration

Parmi les facteurs qui influent sur le rendement de la décoloration on peut citer les principaux qui sont :

I.4.4.1. Activation de la Montmorillonite

Consiste à transformer les silicates en silice colloïdale possédant un fort pouvoir adsorbant au traitement à l'acide augmentant ainsi la surface spécifique de l'adsorbant [28].

I.4.4.2. Taux de la terre décoloration

Le taux varie avec la terre et la nature de l'huile, si ce taux est faible elle n'aura aucun rendement (effet) sur la décoloration. Son influence réside dans le rapport terre/huile optimal qu'il faut déterminer pour avoir un bon rendement [7].

I.4.4.3. 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.

I.4.4.4. L'agitation

Une agitation efficace favorise le contact terre/huile et permet de limiter le temps de réaction [29].

I.4.4.5. Temps de contact

Généralement un temps de 15 à 20 min est suffisant pour une bonne décoloration, la prolongation de la durée de contact peut conduire à la formation de composés indésirables [30].

I.5.4.6. Température

L'adsorption est un phénomène exothermique, une augmentation de la température au-delà de 100°C semble diminuer l'adsorption et favorise la désorption [30].

I.5.4.7. 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 [4].

I.5.4.8. L'humidité

L'humidité présente dans l'huile diminue la capacité d'adsorption de la terre décolorante [31].

I.5. ADSORPTION

I.5.1. Définition d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui dépend à la fois de l'interface et des propriétés de l'adsorbat, il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. On distingue deux formes d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption [32].

I.5.1.1. Physisorption

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que 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 [4].

I.5.1.2. Chimisorption

C'est le résultat des liaisons chimiques entre le solide et la substance adsorbée. Les forces d'adhésion dans ce cas, sont assez grandes par rapport aux forces de VAN DER WAALS et le processus est généralement irréversible, on ne peut donc pas récupérer la substance adsorbée sous sa forme initiale suite à une désorption. Les molécules adsorbées subissent généralement des changements dans leurs structures chimiques [33]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [34].

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire, car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [13].

I.5.2. Adsorption des pigments sur la terre décolorante

I.5.2.1. Adsorption de la chlorophylle

Les pigments présentent des groupements oléfiniques qui peuvent être protonés par les groupements acides [35]. A suggéré que le mécanisme d'adsorption de chlorophylle était lié à l'acidité de BRONSTED. Les figures ci-dessous I.6 et I.7 montrent clairement le mécanisme d'adsorption de la chlorophylle sur la terre décolorante [36].

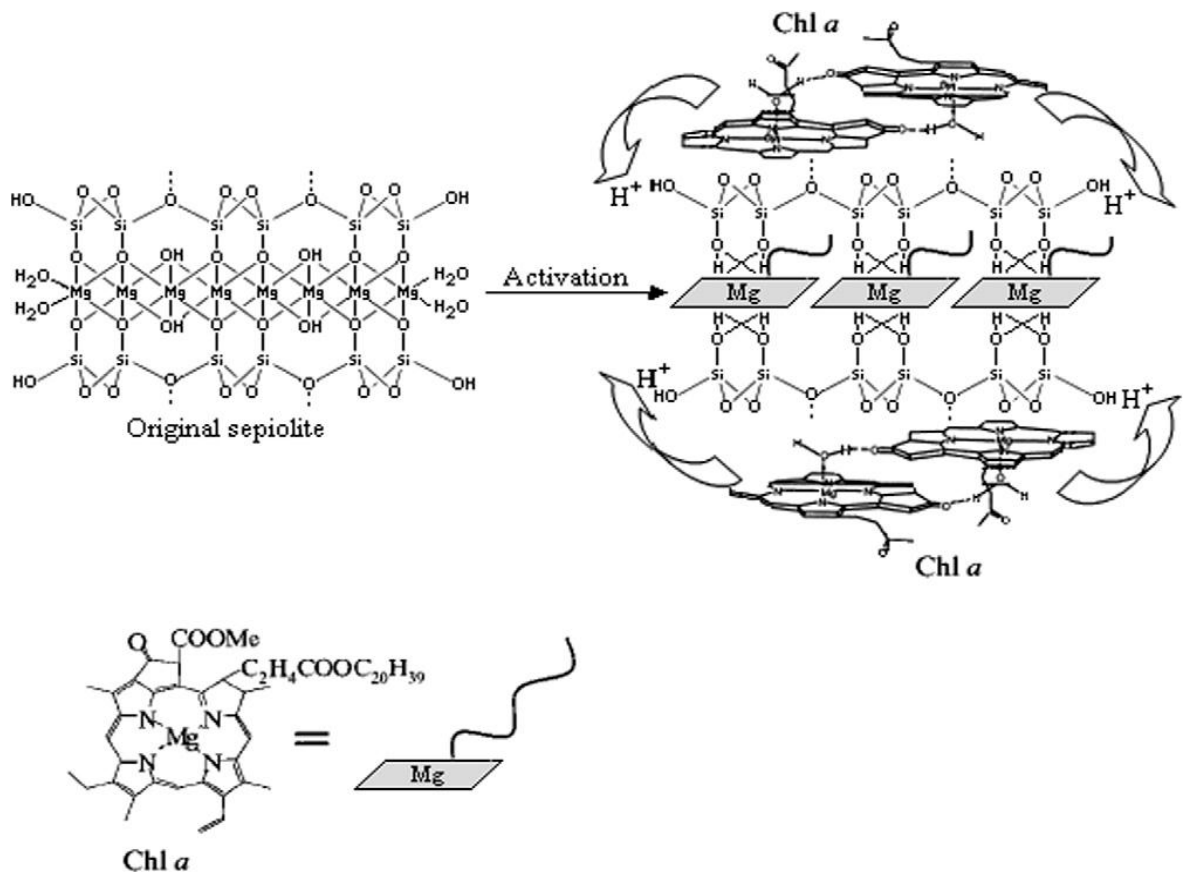


Figure I.6. Adsorption de chlorophylle sur la terre décolorante [36].

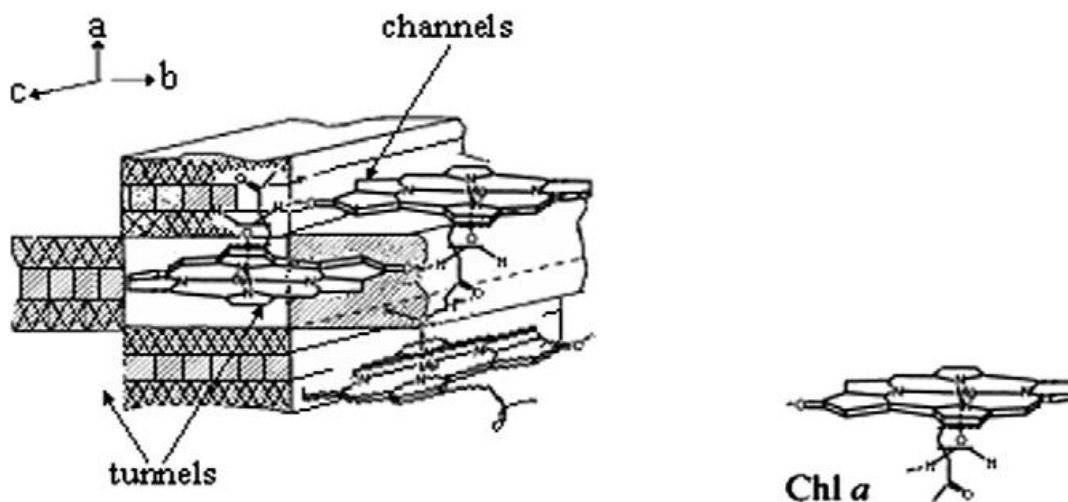


Figure I.7. Illustration schématique de la molécule de la chlorophylle a incorporée dans des canaux et tunnels de la terre décolorante [36].

I.5.2.2. Adsorption des carotènes :

La structure de la bentonite présente des centres acides sur sa surface, ces centres sont des sites de LEWIS (Al^{3+} octaédrique et Fe^{2+} libre) et site de BRONSTED (donneur de proton) [37]. Suggère que l'adsorption des carotènes est catalysée par l'acidité de BRONSTED et de LEWIS, comme le montre la figure I.8 [38].

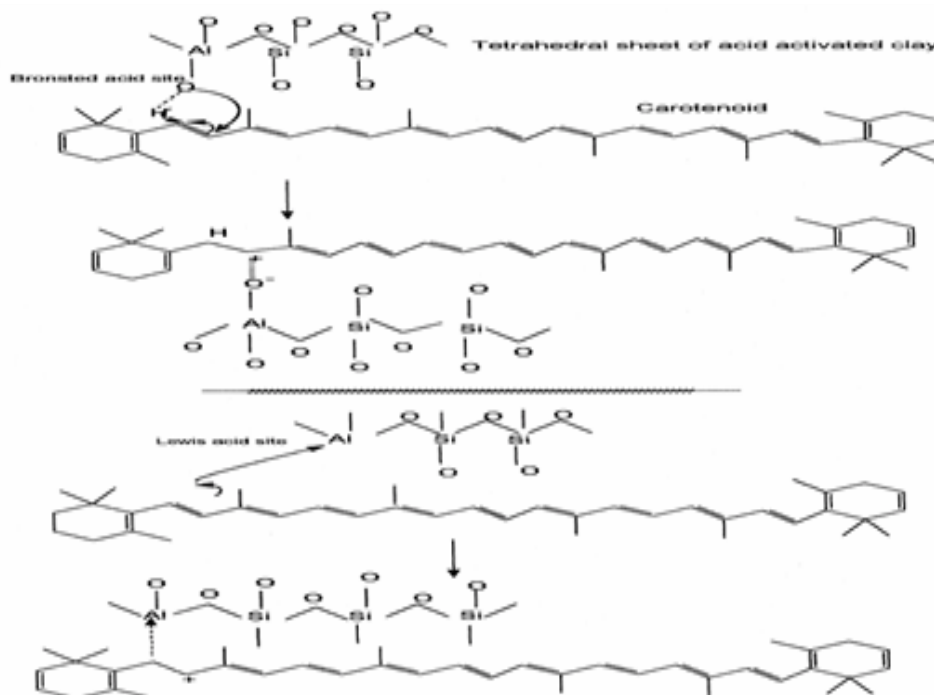


Figure I.8. Mécanisme d'adsorption des carotènes [38].

I.6. PROGRAMME INFORMATIQUE ET MODELISATION DU PHENOMENE DE DECOLORATION DES HUILES

I.6.1. Modélisation et simulation

Toute prévision de l'état futur d'un système (chimique, physique, biologique) est basée sur une relation mathématique exprimant l'évolution de système. Cette approche est appelée modélisation. Dans certains cas, la connaissance des paramètres régissent le système nous permet de proposer un modèle mathématique précis, déterministe, que l'on nomme modèle de connaissance. Mais souvent on ignore ces mécanismes ou encore les mesures effectuées sur le phénomène étudié peuvent être influencées par des facteurs aléatoires.

On peut alors proposer un modèle statique dont on cherchera à estimer les paramètres à partir de l'échantillon de mesures ainsi effectuées. Par ailleurs, il n'est pas toujours possible

de proposer un modèle précis et de faire des hypothèses sur les données. Cette partie de la statistique sans modèle appelée analyse des données [39].

L'objectif de cette section de travail est de proposer des modèles mathématiques qui optimisent les paramètres caractérisant la qualité du produit final et cela on utilisant l'approximation aux moindres carrés ou la régression linéaire multiple. Le type de modèle linéaire adapté dans ce cas est le suivant [40] :

$$Y = F(X) = \sum_{j=1}^m (C_j * f_j(x(i))) \dots \dots \dots \text{equation I. 1}$$

Y= taux de décoloration ;

X= variables (t, T, m) ;

C_j = Coefficient du modèle (à déterminer) ;

m= nombre de coefficient du modèle.

I.6.2. Critères statistiques utilisée pour le choix du modèle

Pour le choix du modèle, nous avons utilisé quatre différents critères statistiques qui sont :

I.6.2.1. Variance résiduelle et le coefficient de corrélation [40]

Soit la différence : $(y_i - \bar{y}) = (y_i - \hat{y}_i) + (\bar{y} - \hat{y}_i)$

Avec \bar{y} la moyenne arithmétique des y_i

Avec $(y_i - \bar{y})^2 = ((y_i - \hat{y}_i) + (\hat{y}_i - \bar{y}))^2$

$(y_i - \bar{y})^2 = (y_i - \hat{y}_i)^2 + 2(y_i - \hat{y}_i) \cdot (\hat{y}_i - \bar{y}) + (\hat{y}_i - \bar{y})^2$

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 + \frac{2}{n} (y_i - \hat{y}_i) \cdot (\hat{y}_i - \bar{y}) + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$$

Par bonne approximation nous entendons que $(y_i - \hat{y}_i)$ doit être minimum (ou nulle) dans un certain sens : $e = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = 0$

D'où : $(y_i - \hat{y}_i)^2 = 0$

$$\Leftrightarrow \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i) \cdot (\hat{y}_i - \bar{y}) = 0$$

Par conséquent,

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2 + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \dots \dots \dots \text{équation I. 2}$$

De ce fait, la variance de y se décompose en deux termes : le second est expliqué et le premier (partie résiduelle) est inexpliqué par la régression linéaire. On note r le coefficient de corrélation entre la série y_1, y_2, \dots, y_n et la série $\hat{y}_1, \hat{y}_2, \dots, \hat{y}_n$. Son carré r^2 noté R^2 s'interprète en terme variance explique il est appelé coefficient de détermination.

$$R^2 = \frac{\text{variance expliquée par la régression}}{\text{variance totale}} = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \dots \dots \dots \text{équation I.3}$$

Plus la valeur de coefficient de détermination s'approche de 1 plus notre modèle est représentatif (meilleur).

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

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{m - 1}{n - m} \right) \dots \dots \dots \text{équation I. 4}$$

Avec :

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

La quantité : $S_r^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2$ est la partie non expliquée par régression. Elle est appelée variance résiduelle. La relation (3) elle peut s'écrire $S_y^2 = R^2 S_y^2 + S_r^2$,

D'où on déduit ;

$$S_r^2 = S_y^2 (1 - R^2) \dots \dots \dots \text{équation I. 5}$$

S_y^2 = variance totale de y

S_r^2 = variance inexpliquée par la régression ou variance résiduelle.

I.6.2.2. Test de Student (signification des coefficients de régression) [40]

Le test de student permet de déterminer la signification des coefficients du modèle, il existe des coefficients non significatifs, les quels seront éliminés dans l'équation de régression.

La loi approximativement normale des coefficients de régression permet de réaliser aisément le test de l'hypothèse H_0 qu'un coefficient de régression est nul, c'est -à-dire que le variable correspondante n'explique pas du tout la variable dépendant.

On teste alors $H_0 \ll C_j = 0 \gg$ contre $H_1 \ll C_j \neq 0 \gg$

Ce teste est basé sur la statistique :

$$T = \frac{|C_j|}{\sigma(C_j)} \dots \dots \dots \text{equation I. 6}$$

$\sigma(C_j)$ L'élément de la régression de la matrice variance covariance (écart type des coefficients) qui le rapport de l'estimateur du coefficient sur son erreur type .on spécifie un niveau α par exemple 5% qui représente la probabilité de rejeter l'apothéose H_0 . Cette statistique T suit la loi de student à $(n-m)$ degrés de liberté noté $t_{(n-m)}$.

Si $T > t_{(n-m, \alpha/2)} \iff$ on rejette l'hypothèse $H_0 \iff$ le paramètre C_j est différent de 0.

(Les coefficients sont significatifs)

Si $T < t_{(n-m, \alpha/2)} \iff$ on accepte l'hypothèse $H_0 \iff$ le paramètre C_j est nul.

(Les coefficients sont significatifs)

$t_{(n-m, \alpha/2)}$ est une quantité lue sur la table de Student.

I.6.2.3. Test de Fisher [40]

Le test de la validité de l'équation de régression est basé sur la statistique de Fisher. Il est fréquent de s'interroger sur la validité globale du modèle : le modèle est-il globalement explicatif ? Cela revient à tester l'hypothèse que tous les coefficients de régression soit simultanément nuls ; $(H_0) ; \ll C_1=C_2=\dots=C_m=0 \gg$

Le test de validité de la régression est basé sur la statistique : $\frac{1}{\delta^2} \sum_{i=1}^n (\hat{y} - \bar{y})^2$.

δ^2 est la variance commune des écarts $e_i [e_i = (y_i - \hat{y}_i)]$ dont la moyenne est nulle. Comme δ^2 est généralement inconnue, on la remplace par son estimateur sans biais S^2 .

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{\frac{(n-m)}{(m-1)}}$$

On obtient la statistique :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (m - 1)}{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2 / (n - m)} = \frac{\frac{R^2}{m-1}}{\frac{1-R^2}{n-m}} \dots \dots \dots \text{équation I. 7}$$

Qui obéit à la loi de Fisher à $(m - 1)$ et $(n - m)$ degré de liberté noté $F (m-1, n-m)$.

Pour un niveau α donné, on compare F_{obs} avec $F (m-1, n-m)$

Si $F_{\text{obs}} > F(m-1, n-m, \alpha) \Rightarrow$ on rejette l'hypothèse (H_0) \Rightarrow le modèle est accepté.

Si $F_{\text{obs}} < F(m-1, n-m, \alpha) \Rightarrow$ on accepte l'hypothèse (H_0) \Rightarrow le modèle est rejeté.

$F(m-1, n-m, \alpha)$ est une quantité lue sur la table de Fisher.

Les principales étapes suivies pour l'élaboration du modèle sont résumées sur l'organigramme montré sur la figure I.10.

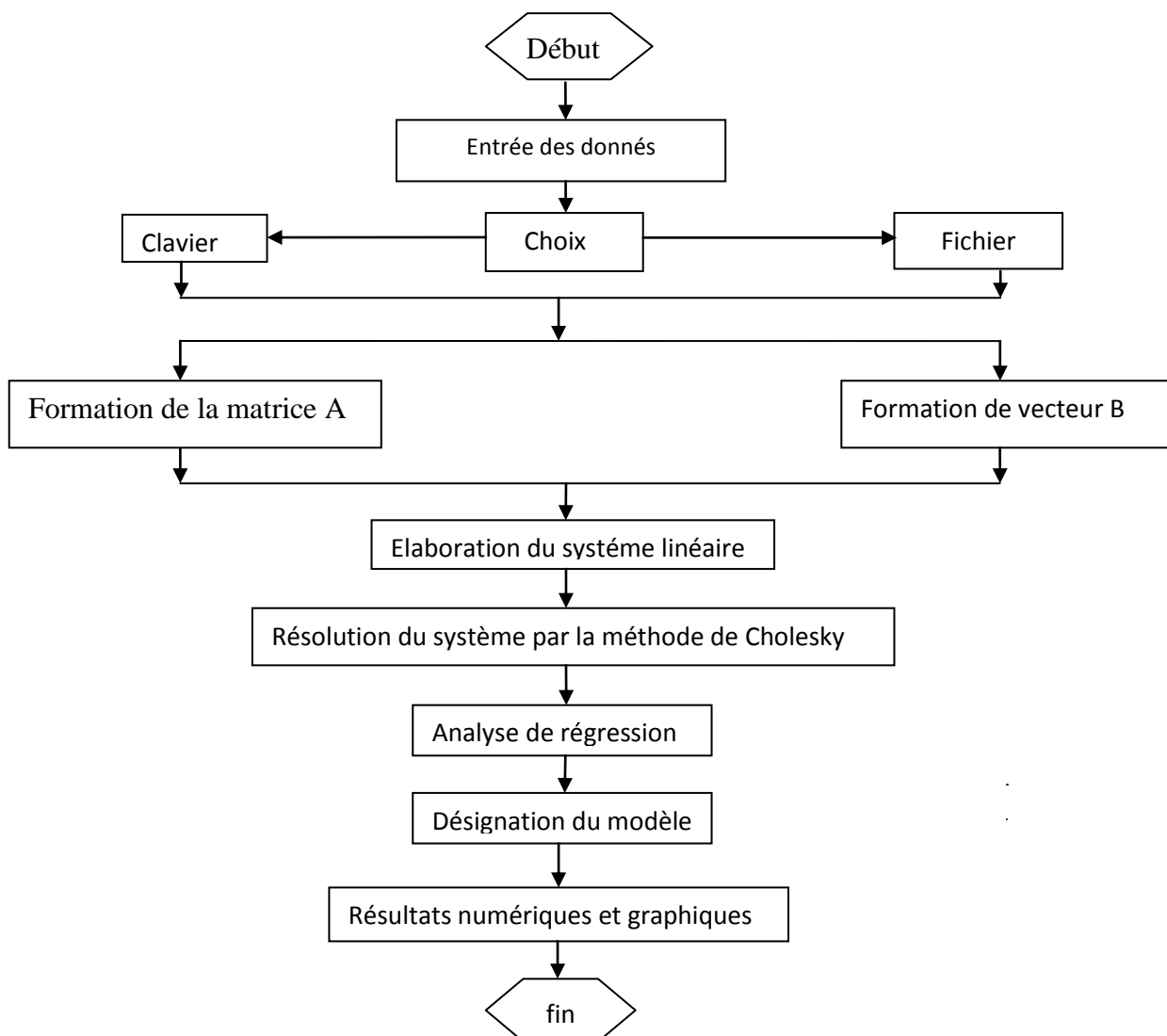


Figure I.9. Principales étapes suivies pour l'élaboration du modèle mathématique [40].

CHAPITRE II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET MODELISATION

II.1. PRESENTATION DE L'UNITE COGB

II.1.1. Historique

Le complexe des corps gras de Bejaia (CO.G.B) est créé sous la tutelle du ministère des industries légères. Il a été installé en 1987 et a commencé la production en 1988. Ensuite, il est devenu la société de la S.P.A-CO.G.B dont la mission consiste en la transformation des matières grasses d'origine animale et végétale, la fabrication de produits de grande consommation, ainsi que des produits destinés à d'autres industries.

II.1.2. Localisation et superficie

Le complexe des corps gras de Bejaia (CO.G.B) est situé en pleine zone industrielle à 2 Km de la ville de Bejaia. Il s'étale sur une surface de 180 800m².

Il est limité par les unités limitrophes suivantes :

- ✓ A l'est par le complexe de costume de Bejaia (C.C.B) ;
- ✓ A l'ouest par l'E.P.L.A ;
- ✓ Au nord par l'E.N.M.T.P.

II.1.3. Production de l'unité

Le complexe est conçu pour la :

- ✓ Production de l'huile finie : 400T/j ;
- ✓ Fabrication de savon de toilette: 50T/j ;
- ✓ Fabrication de savon de ménage: 150T/j ;
- ✓ Production de glycérine pharmaceutique: 20T/j ;
- ✓ Production d'acides gras distillés: 20T/j ;
- ✓ Production de margarine (en 1996): 80T/j.

II.1.4. Présentation du laboratoire

Le complexe de COGB comprend quatre laboratoires :

- ✓ Laboratoire des huiles ;
- ✓ Laboratoire des savons ;
- ✓ Laboratoire de traitement des eaux ;
- ✓ Laboratoire de margarine.

Le service laboratoire a pour objectif d'améliorer la qualité des produits fabriqués par l'analyse des matières premières, les auxiliaires, les produits en cours du traitement et les produits finis.

II.1.5. Département de production

Celui-ci est composé de cinq services :

- ✓ Service raffinage ;
- ✓ Service savonnerie ;
- ✓ Service utilité et environnement ;
- ✓ Service conditionnement ;
- ✓ Service margarine.

II.1.6. Organigramme de CO.G.B/UP7

L'organigramme de l'unité est schématisé dans la figure II.1.

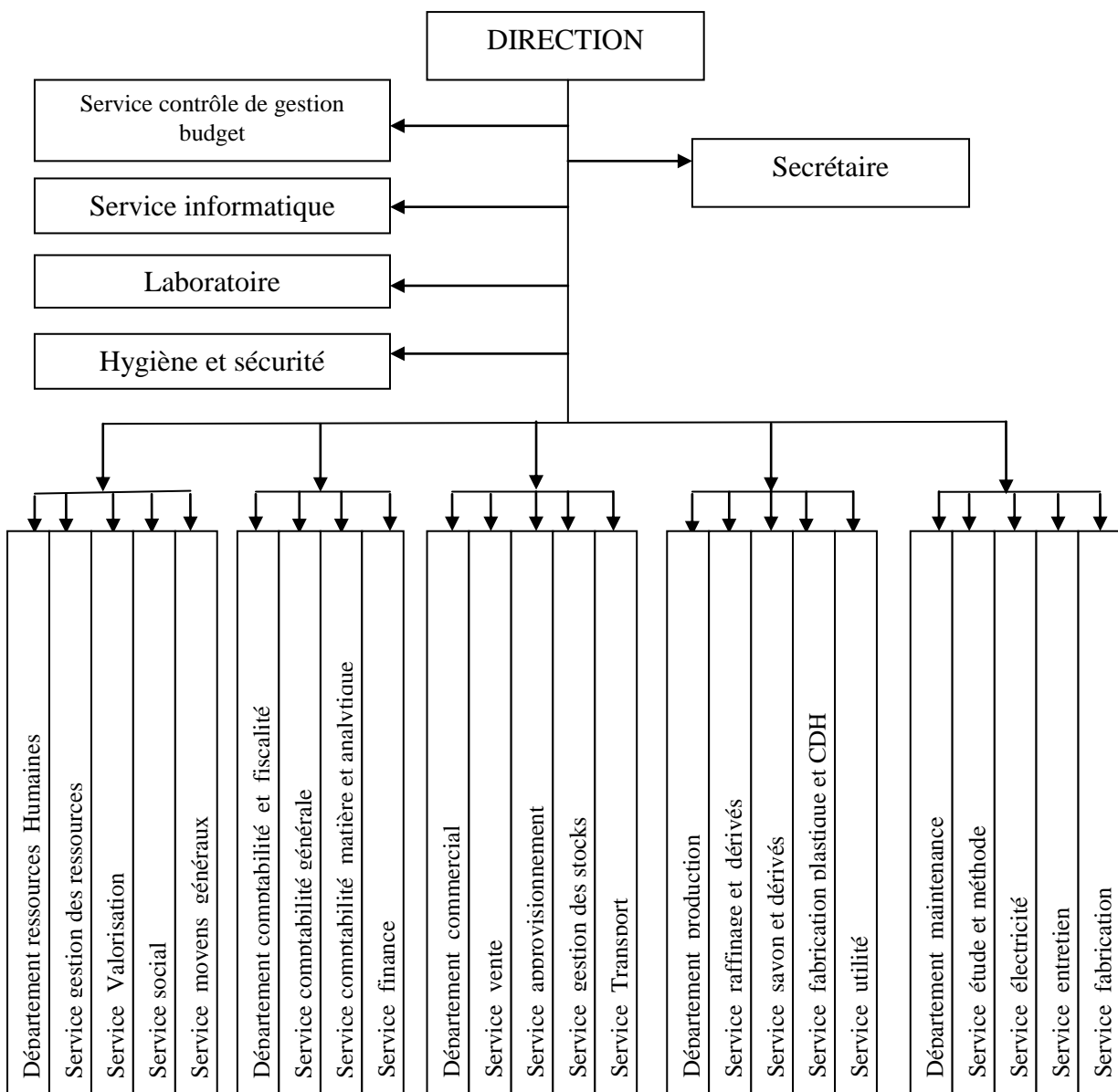


Figure II.1. Organigramme de CO G.B-Labelle (UP/07) de Bejaia.

II.2. Méthodes expérimentaux

II.2.1. Spectrométrie de fluorescence X

La fluorescence X, méthode d'analyse non destructive, exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X, pour obtenir des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur la composition de l'échantillon. L'excitation des atomes est provoquée soit par un faisceau de rayons X, soit par bombardement avec des particules, généralement des électrons.

II.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive utilisée en général pour déterminer la composition minéralogique d'un échantillon. En effet, cette méthode n'est applicable qu'à des milieux cristallins.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de type X Pert Pro Panalytical en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 0° à 60° (2θ) avec un pas de $0,01^\circ$.

II.2.3. Qualités analytiques de l'huile

Les principales analyses physico-chimiques effectuées sur l'huile neutralisée sont:

II.2.3.1. Analyse physique

II.2.3.1.1. Détermination de l'humidité

a) Définition : C'est la perte de masse subite par le produit après chauffage à $103 \pm 2^\circ \text{C}$ dans l'étuve, exprimé en pourcentage.

b) Principe : Le principe de l'humidité est basé sur la détermination du poids de l'huile avant et après séchage à l'étuve, toute diminution du poids indique la présence d'humidité.

c) Mode opératoire : on pese environ 20g de l'échantillon dans une capsule préalablement séchée puis pèse P_1 , chauffer la capsule contenant la prise d'essai dans l'étuve pendant deux heures à une température de $103^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$ puis refroidir dans un dessiccateur et pèse le poids d'huile P_2 .

d) Expression des résultats

$$H (\%) = [(P_1 - P_2)] \times 100 / p$$

P_1 : le poids de la capsule et la prise d'essai avant chauffage.

P_2 : le poids de la capsule et la prise d'essai après chauffage.

P : la prise d'essai en gramme (20g).

II.2.3.2. Analyses chimiques

II.2.3.2.1. Détermination de l'acidité

a) Définition : L'acidité est le pourcentage d'acide gras libres dans la matière grasse(huile), elle est exprimée en pourcentage d'acide oléique.

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

c) Mode opératoire : Peser 10g d'huile à analyser dans une fiole conique de 250ml, ajouter 50ml d'alcool neutralisé par la soude (0,036N) en présence de phénophtaléine. Chauffer et agiter jusqu'à dissolution de l'huile, ajouter quelques gouttes de phénophtaléine, puis titrer avec une solution de la soude (0,036N) jusqu'à coloration rose persistante une dizaine de secondes.

d) Expression des résultats

$$\text{Acidité \%} = M \times N \times V/p \times 100$$

M : masse molaire d'acide oléique = 282g/mol

N : normalité de NaOH à 0.036N

P : poids de la prise d'essai.

V: volume de NaOH utilisé pour le titrage.

II.2.3.2.2. Détermination de l'alcalinité

a) Définition : C'est la teneur en oléate de sodium présente dans l'huile et qui est soluble dans l'acétone de 3 à 4%. Elle est exprimée en partie par million (ppm).

b) Principe : L'alcalinité du savon est libérée directement dans l'acétone en présence du bleu de bromophénol comme indicateur coloré, elle est ensuite titrée par l'acide chlorhydrique à 0,01N.

c) Mode Opératoire : Nous avons mis dans une éprouvette 22,5 ml de la solution d'acétone et 2 ml d'eau distillée, le mélange est versé dans un ballon est neutralisé par l'acide chlorhydrique à 0,01N en présence de bleu de bromophénol jusqu'à l'apparition d'une coloration jaunâtre. 20g d'huile sont ensuite ajoutés à cette solution.

- Si la couleur reste jaune, le titrage n'aura pas lieu car les traces de savon sont absentes.

- Si la couleur devient bleue verdâtre, les traces de savon sont présentes, le titrage avec l'acide chlorhydrique à 0,01 N est effectué jusqu'au virage de la couleur au jaune.

d) Expression des résultats

$$T_s = V \cdot N \cdot E_{\text{Eq savon}} \cdot 100 / P$$

T_s : traces de savon (ppm).

V : volume en (ml) de la solution d'acide chlorhydrique

P : prise d'essai en (g).

N : normalité de HCl.

E_{q savon} : masse molaire de l'oléate de sodium (304g/mol).

II.2.3.2.3. Détermination de l'indice de peroxyde

a) Définition : L'indice de peroxyde est le nombre d'équivalents d'oxygène actif par kilogramme de corps gras oxydant l'iodure de potassium avec libération de l'iode.

b) Principe : Traitement d'une prise d'essai en solution dans l'acide acétique et au chloroforme par une solution d'iodure de potassium, l'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃.

c) Mode opératoire : Nous avons procédé à deux essais, l'un à blanc et l'autre en présence de la matière grasse. Nous avons pesé 2 gramme d'huile dans une fiole conique, après nous avons ajouté 15 ml d'acide acétique. Ensuite, 10 ml de chloroforme et 1ml de KI (iodure de potassium saturé) sont ajoutés ; le mélange est bien agité pendant une minute. Après incubation pendant 5 minutes à l'obscurité, 75 ml d'eau distillée et quelques gouttes d'empois d'amidon (indicateur coloré) sont ajoutés. Le titrage est réalisé avec la solution de thiosulfate à 0,02 N jusqu'à décoloration complète.

d) Expression des résultats

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

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 Na₂S₂O₃ utilisée pour l'essai à blanc.

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium (0,02N).

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

II.2.4. Mode opératoire de décoloration de l'huile

L'huile utilisée dans notre étude est préalablement démulcinée et neutralisée au niveau de la raffinerie de CO.G.B de Bejaia. Pour étudier la décoloration au niveau du Laboratoire de Génie des Procédés – Université A/MIRA Bejaia, nous avons utilisé le montage réalisé par un doctorant qui est schématisé dans la figure II.2.



Figure II.2. Dispositif de décoloration.

Les essais de décoloration ont été réalisés sur ce dispositif, l'équipement a été fabriqué de telle sorte qu'on puisse réaliser un seul essai et à régler la température, le vide et l'agitation;

- La température a été suivie par un thermomètre, elle varie de 70°C à 120°C ;
- Le vide a été maintenu entre 3,2 à 3,9 mm H₂O avec une pompe à vide ;
- L'agitation a été assurée par un baromètre magnétique approximativement à 300 tr/min.

Les essais ont été effectués selon les étapes suivantes :

- ✓ Nous avons Pesé différentes quantités de terre décolorante correspondantes aux différents pourcentages utilisés, de 0,75g à 1,75g. Avec un pas de 0.25g ;
- ✓ On a Introduit dans un ballon un volume de 100ml d'huile et on le laisse chauffer à une température « T » sous agitation ;
- ✓ On ajoute progressivement la quantité de terre pesée auparavant, dans ce dernier ballon ;

- ✓ On Laisse la décoloration s'effectuer pendant un temps de séjours qui varié entre 15 à 30 minutes avec un pas de 5min.

Les échantillons ainsi décolorés à différentes températures, à différents dosages en terre et à différents temps de contact sont filtrés sur papier filtre Whatman 115.

Les huiles obtenues, sont examinées par spectrophotométrie (figure) II.3 dans le domaine visible qui contient deux cuvettes transparentes ; la cuvette de référence contenant le solvant et la cuvette contenant l'échantillon (avec solvant et réactif). Le liquide de la cuvette de référence est alors soustrait automatiquement (fonction auto-zéro).

En réalisant un balayage des longueurs d'onde(λ) comprises entre 395 et 600 nm et en mesurant, pour chaque λ l'absorbance. On progresse par intervalles de 5 nm. Enfin, on trace les spectres représentant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.



Figure II.3. Spectrophotomètre UV-visible.

Le taux de blanchiment ou de décoloration de l'huile traitée est calculé par une relation qui est fonction des absorbances des huiles avant et après traitement. Par exemple à $\lambda = 431$ nm on aura un taux de décoloration (%) par rapport à l'huile de référence qui est l'huile avant décoloration (démucilaginée et neutralisée), exprimé par la relation suivante :

$$TD (\%) = \frac{A_{431}^0 - A_{431}^1}{A_{431}^0} \times 100 \dots \dots \dots \text{equation.II.1}$$

Avec :

A_{431}^0 : Absorbance correspondant à λ_{\max} (431) de l'huile (Huile démuclaginée et neutralisée).

A_{431}^1 : Absorbance correspondant à λ_{\max} (431) de l'huile traitée (décolorée).

II.3. Modélisation

Le principe de cette modélisation consiste à introduire dans le programme élaboré en langage fortran les résultats expérimentaux. La validité des résultats obtenus par le programme de calcul est réalisée par quatre critères statistiques qui sont : la variance résiduelle, le coefficient de corrélation, le test de Student et de Fisher. Il est à noter que la confiance limite sur le test Student et le test de Fisher est de 95%.

Pour l'analyse de la régression, l'organigramme sur la figure II.4 montre clairement la procédure et les méthodes utilisées.

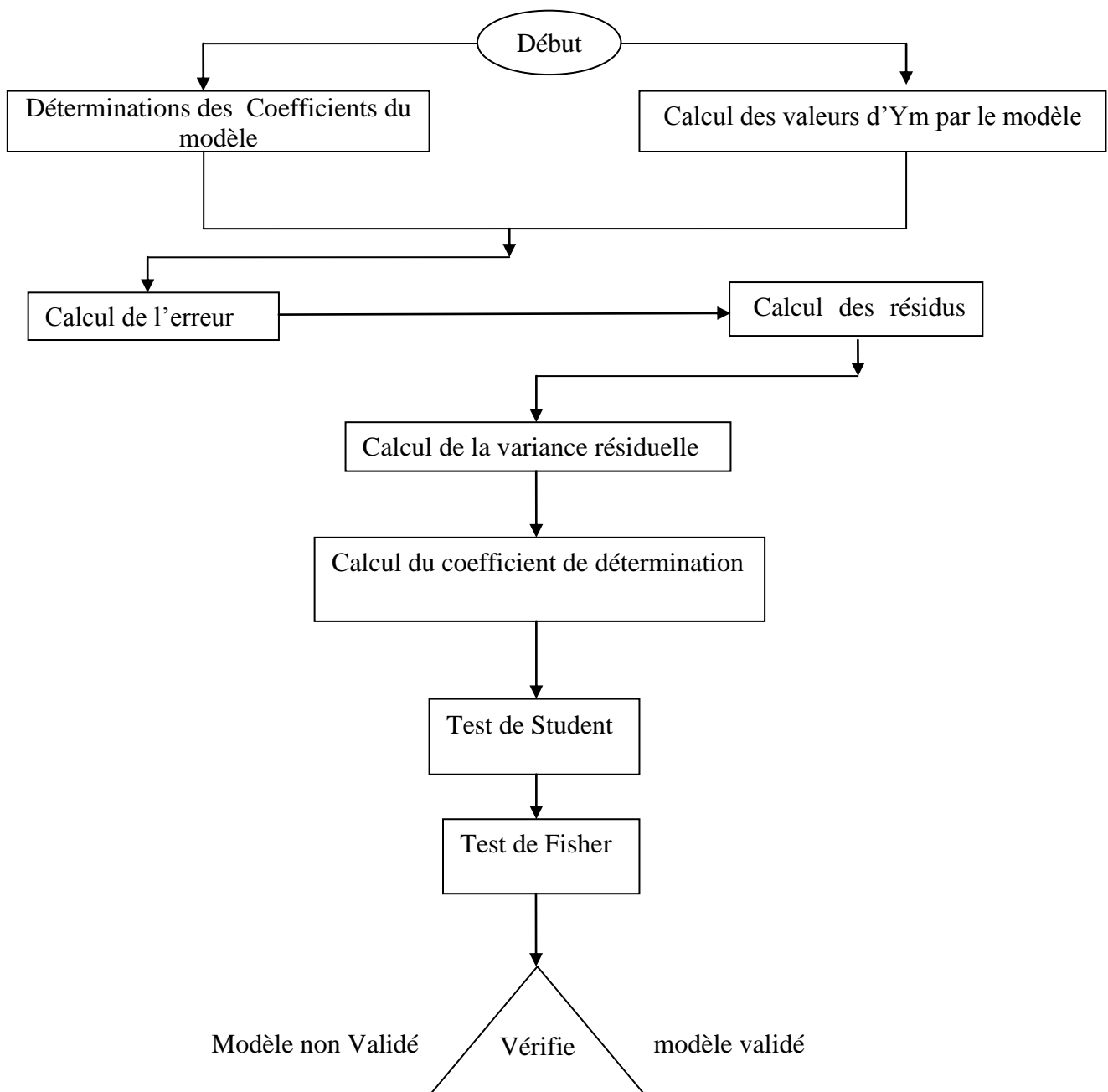


Figure II.4. Analyse de la régression [56].

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1.1. Argile décolorante

III.1.1.1. Composition chimique

Tableau III.1. Les résultats obtenus par la spectrométrie de fluorescence de X

élément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	PAF
Quantité (%)	59,86	18,42	3,56	3,15	2,49	1,35	1,23	0,07	9,87

Les éléments les plus abondants dans notre argile sont le dioxyde de silicium (SiO₂) et le dioxyde d'aluminium (Al₂O₃). Elle contient des traces de trioxyde de soufre (SO₃), à cet effet notre argile est de type montmorillonite.

III.1.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction X nous permet d'identifier les différentes phases minéralogiques qui constituent la poudre minérale étudiée. Les résultats obtenus sont représentés par le diffractogramme illustré dans la figure III.1.

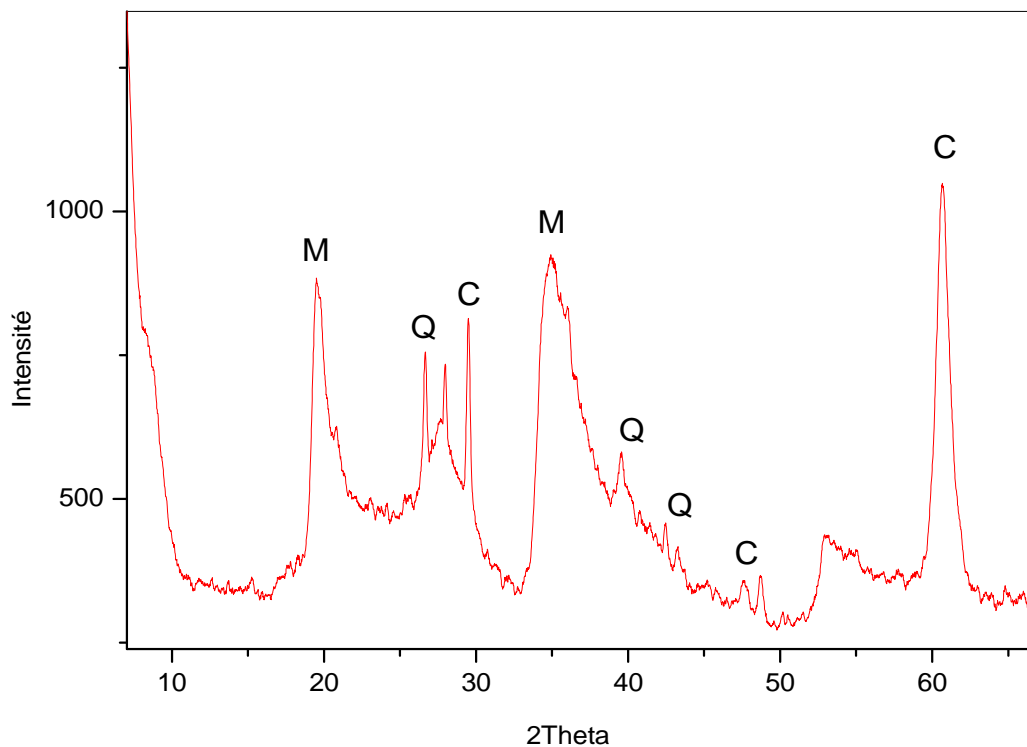


Figure III.1. Spectres DRX de l'argile.

L'examen préliminaire du diffractogramme de la bentonite non usée révèle (selon les normes ASTM) la présence des minéraux suivants : Montmorillonite, Quartz, et la Calcite. Le minéral argileux prépondérant est la montmorillonite, caractérisée par un pic intense à la position $2\Theta=19,80^\circ$ et d'autres minéraux ont été détectés à différents angles de diffraction qui sont illustrés sur le tableau III.2.

Tableau III.2. Différents minéraux argileux et leurs positions.

Minéraux	Montmorillonite		Quartz			Calcite		
$2\Theta(^\circ)$	19,80	34,50	26,73	39,52	42,57	29,49	47,60	60,70

III.1.2. Huile neutralisé

Les résultats obtenus qui concernent l'humidité, l'acidité, l'indice de peroxyde et les traces de savon sont regroupés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Les résultats d'humidité, l'acidité, l'indice de peroxyde et les traces de savon.

Analyses	Humidité (%)	Acidité (%)	Indice de peroxyde (meqd'O ₂ /kg)	Trace de savon (ppm)
Résultats	0	0,02	2	3,49
NE	≤0,01	2	≤10	≤50

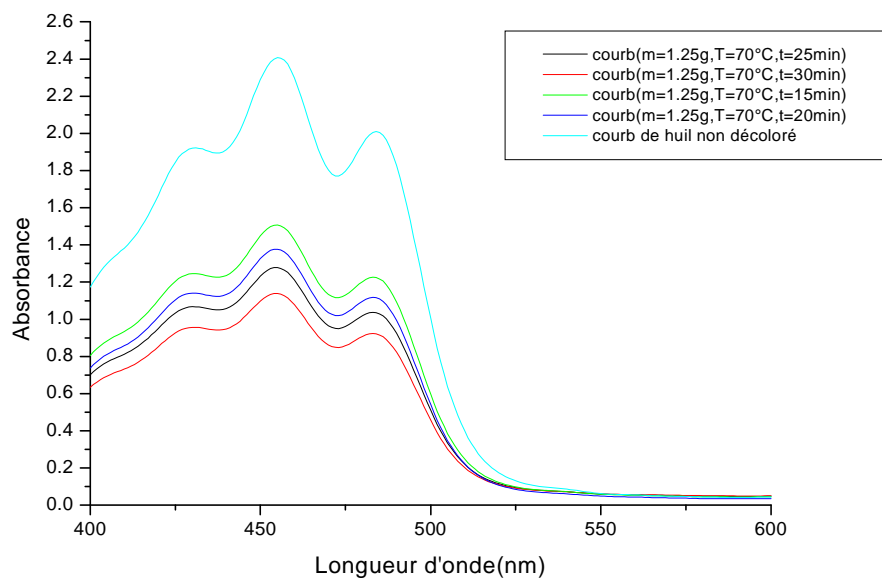
Les résultats obtenus sont conformes aux normes de l'entreprise.

III.1.3. Tracés des spectres pour la détermination des pigments colorés

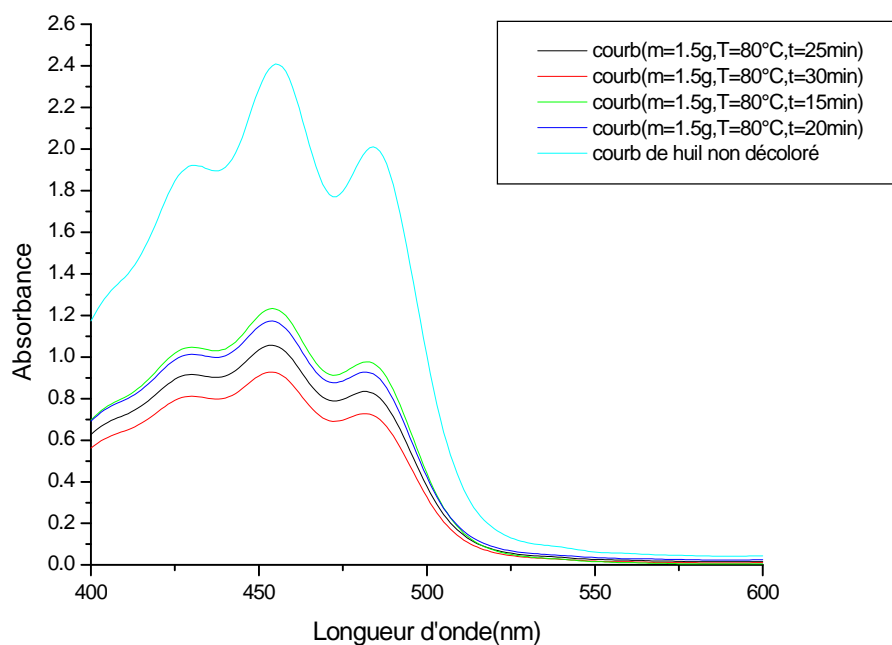
L'étude réalisée consiste à utiliser le tracé des spectres UV-Visible des absorbances en fonction des longueurs d'ondes, pour suivre l'évolution des teneurs de chlorophylle a et b et du β -carotène. Les spectres obtenus sont tracés en fonction de trois paramètres essentiels à savoir : la masse de l'argile utilisée, le temps de séjour et la température de contact. En effet, cent vingt (120) essais ont été réalisés dans cette étude, cependant et dans la mesure du possible on présentera dans ce qui suit les meilleurs spectres de point de vue disparition des pics de chlorophylle a et b et β carotène et les autres spectres seront donnés en annexe I.

La figure III.2 illustre la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de l'huile de soja non décoloré (huile non traitée) et celle des échantillons décolorés (huile traitée) à différentes températures, pour une masse fixe à plusieurs temps de séjour.

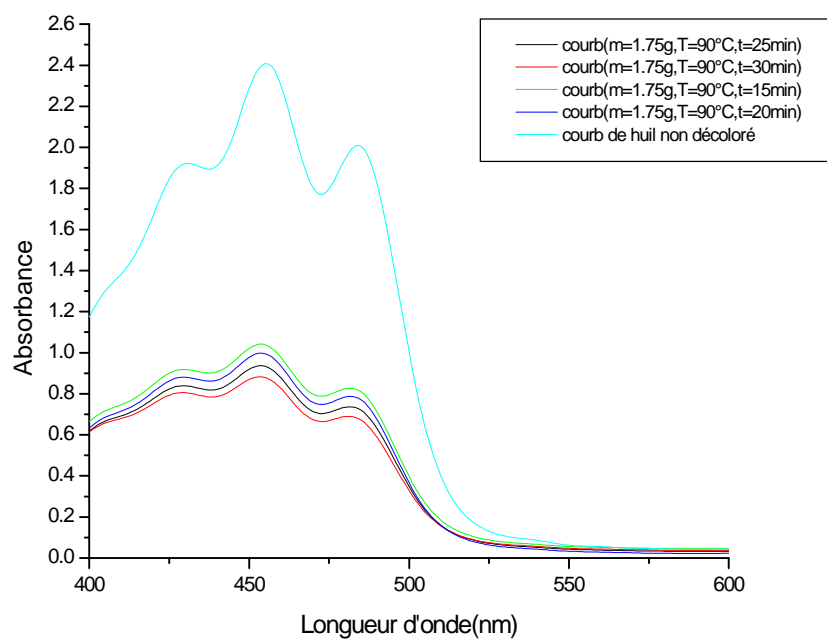
m=1,25g



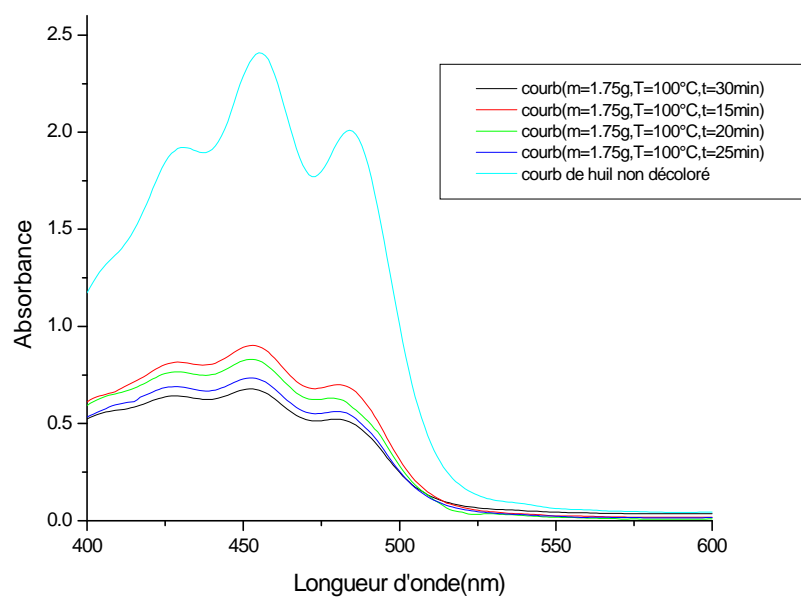
m=1,5g



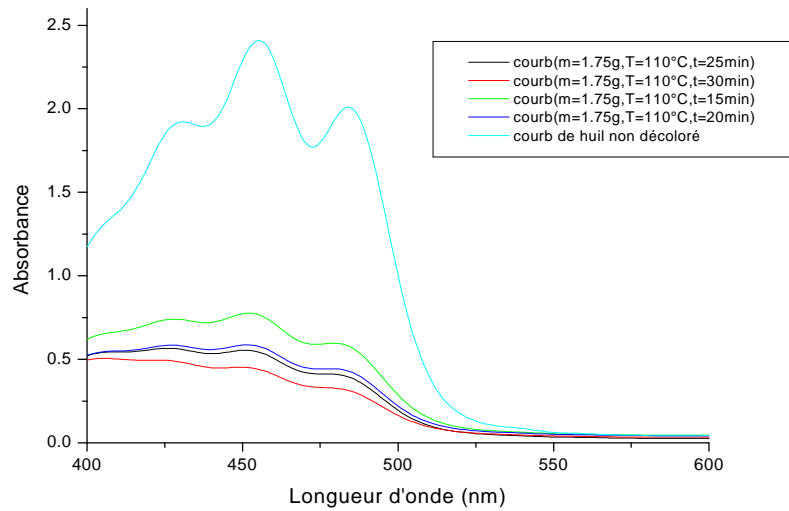
m=1,75g



m=1,75g



m=1,75g



m=1,75g

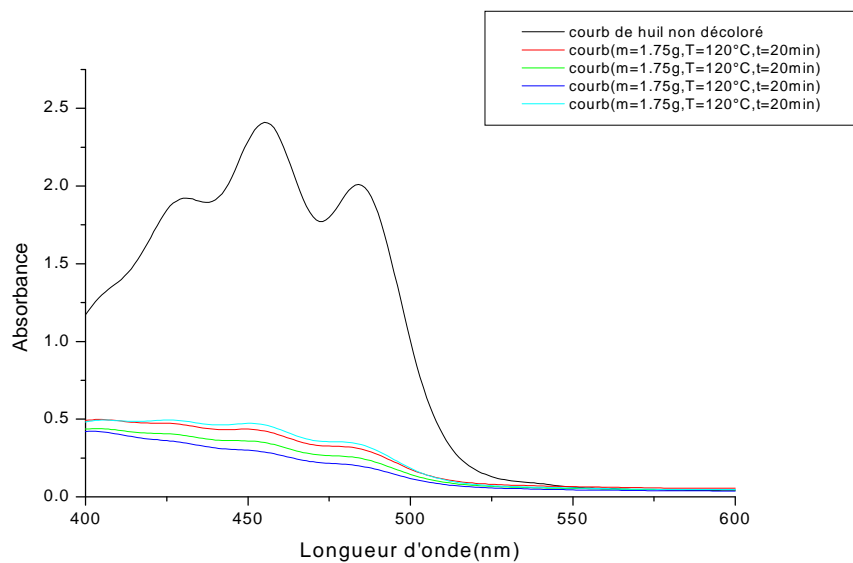


Figure III.2.Exemples de spectres exprimant l'évolution des absorbances en fonction des longueurs d'ondes.

On conclut d'après les spectres présentés sur cette figure, la présence de trois pics d'absorption à $\lambda=431\text{nm}$, $\lambda=455\text{nm}$ et à $\lambda=484\text{ nm}$ qui correspondent respectivement à l'absorbance de la chlorophylle a, du β -carotène et de la chlorophylle b.

Une diminution de l'absorbance (disparition des pics) des échantillons décolorés de l'huile de soja par rapport à l'échantillon non décoloré est observée et influencée avec l'augmentation de la température, le temps de séjour et la masse de la terre décolorante utilisée. Cette disparition des spectres peut être expliquée par l'élimination de la chlorophylle a et b et de la β - carotène par le phénomène d'adsorption.

Il est à noter que au-delà d'une température de 110°C une disparition assez remarquable des pics est observée ce qui signifie une élimination importante des pigments de l'huile utilisée.

III.1.3.1. Taux de décoloration

Les taux de décoloration sont déterminés à partir des spectres en utilisant l'équation II.1 décrite précédemment.

Le tableau III.4 représente les taux de décoloration optimale en fonction de différents paramètres (Température, temps du séjour et la masse). On a sélectionné uniquement les taux de décoloration dépassants 60,35% ($\lambda=431\text{nm}$), 64,92% ($\lambda=455\text{nm}$), 66,56% ($\lambda=484\text{nm}$) qui représente le taux de décoloration de l'huile traitée au niveau de GO.G.B, les autres résultats sont présentés en annexe II.

Tableau III.4. Taux de décoloration optimale obtenus.

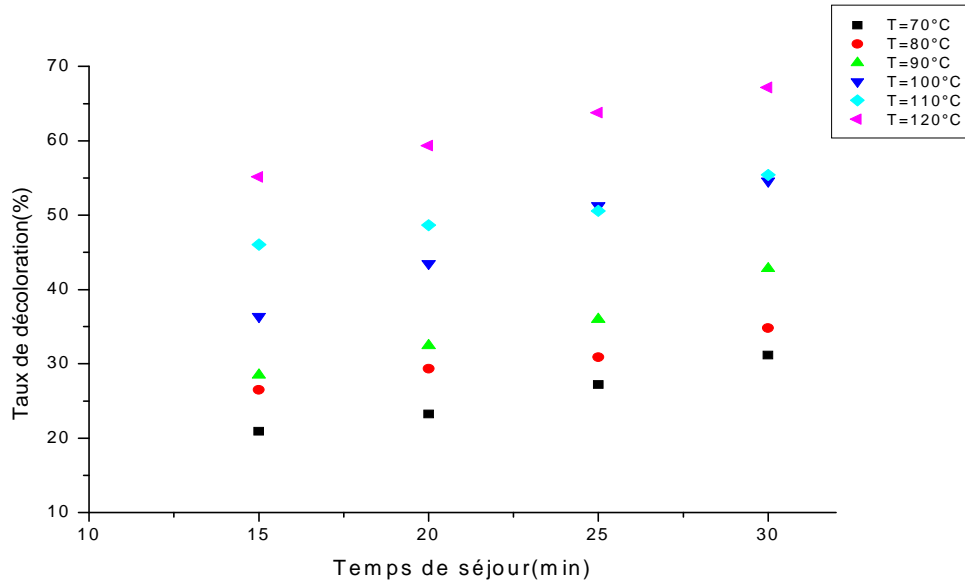
λ (nm)	T (°C)	m(g)	t (min)	TD _{exp} (%)
431	100	1,5	30	62,12
	100	1,75	25	64,25
	100	1,75	30	66,75
	110	1,25	30	60,87
	110	1,5	30	67,12
	110	1,75	30	74,97
	120	1	20	61,36
	120	1	25	63,79
	120	1,25	30	73,31
	120	1,5	30	72,63
	120	1,75	30	81
	100	1,75	25	69,77
	100	1,75	30	72,10
	110	1,25	30	67,41
	110	1,5	30	73,89
	110	1,75	15	68,12
	110	1,75	20	75,96
	110	1,75	25	77,41
	110	1,75	30	81,69
	120	1	20	65,83
	120	1	25	70,40

	120	1,25	30	79,53
	120	1,5	20	73,74
	120	1,5	25	75,51
	120	1,5	30	79,49
	<u>120</u>	<u>1,75</u>	<u>30</u>	<u>88</u>
484	80	1,5	30	64,23
	90	1,75	30	66,17
	100	1,25	30	64,43
	100	1,5	25	67,41
	100	1,5	30	69,85
	100	1,75	20	70,35
	100	1,75	25	72,79
	100	1,75	30	74,73
	110	1	30	64,87
	110	1,25	20	65,17
	110	1,25	25	68,31
	110	1,25	30	70,70
	110	1,5	15	66,52
	110	1,5	20	70,45
	110	1,5	25	72,49
	110	1,5	30	76,91
	110	1,75	15	71,14
	110	1,75	20	78,61
	110	1,75	25	80,35
	110	1,75	30	84,38
	120	0,75	25	65,97
	120	0,75	30	67,71
	120	1	20	68,85
	120	1	25	73,28
	120	1	30	76,86
	120	1,25	15	70,74
	120	1,25	20	75,67
	120	1,25	25	80,45
	120	1,25	30	81,69
	120	1,5	15	74,57
	120	1,5	20	76,46
	120	1,5	25	78,21
	120	1,5	30	81,69
120	1,75	15	83,03	
120	1,75	20	84,52	
120	1,75	30	87,51	
	<u>120</u>	<u>1,75</u>	<u>30</u>	<u>90,05</u>

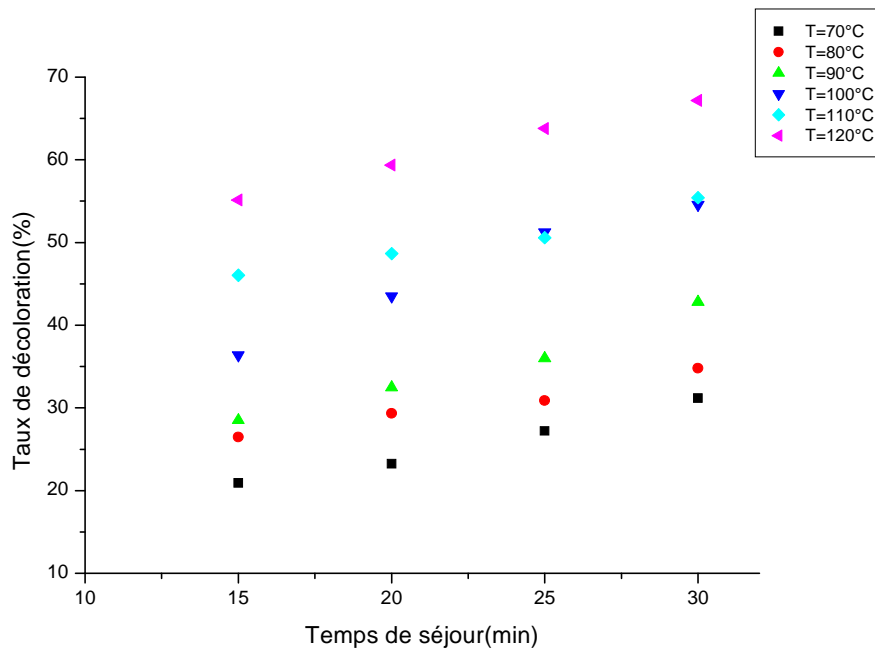
La figure III.3 représente la variation des taux de décoloration en fonction de différents paramètres (longueur d'onde, température, temps du séjour, vitesse d'agitation et la masse de la bentonite) pour les 120 cas traités.

- $\lambda=431 \text{ nm}$.

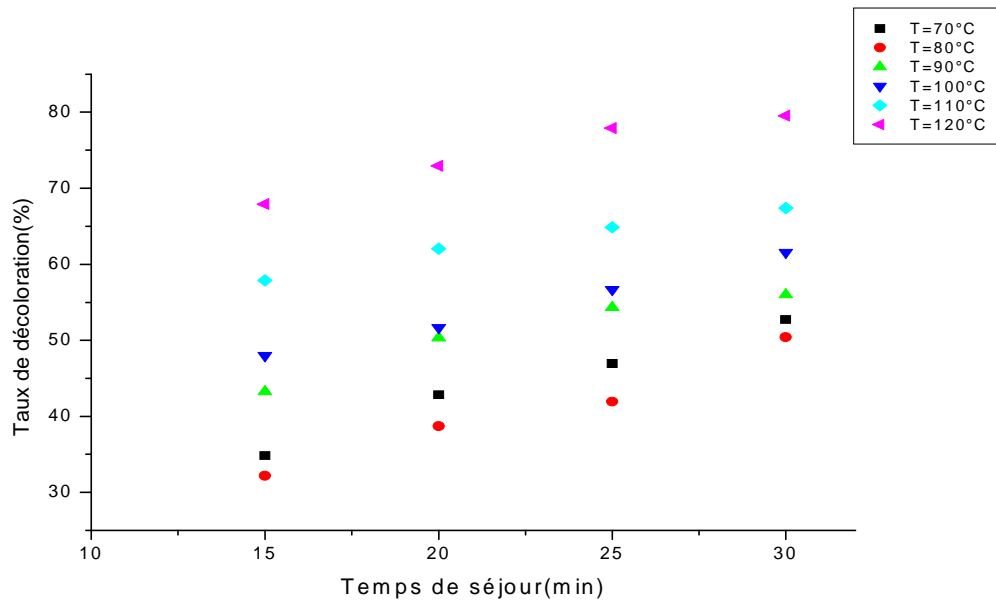
$m=0.75\text{g}$



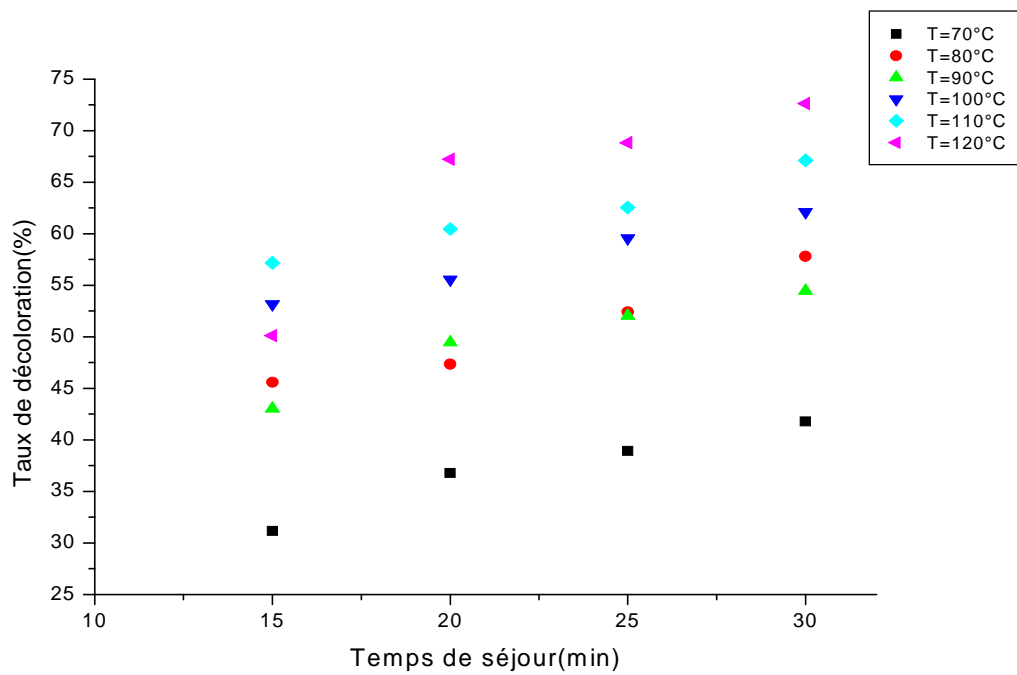
$m=1\text{g}$



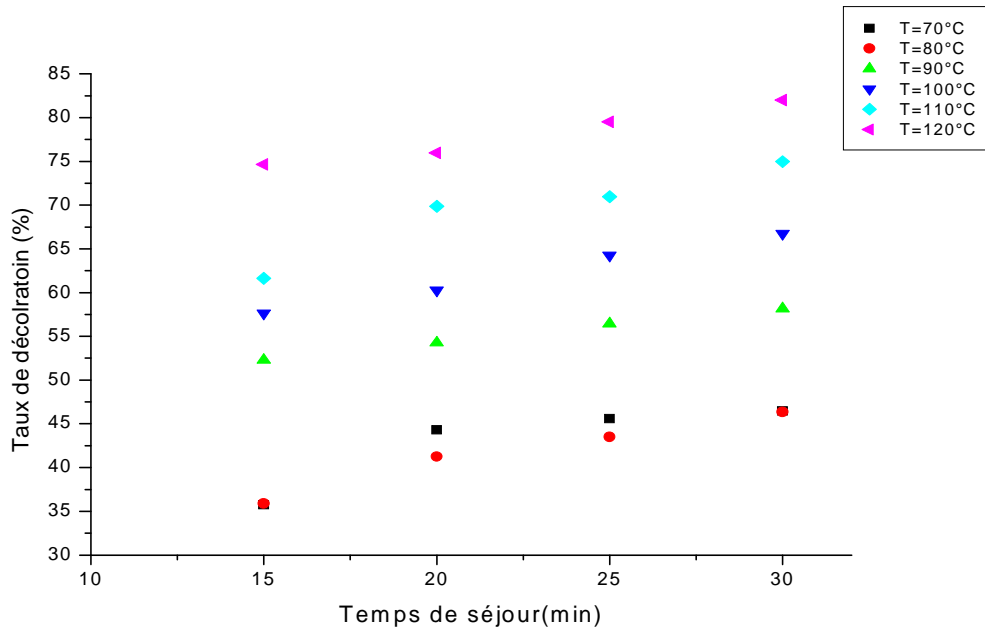
m=1.25g



m=1,5g

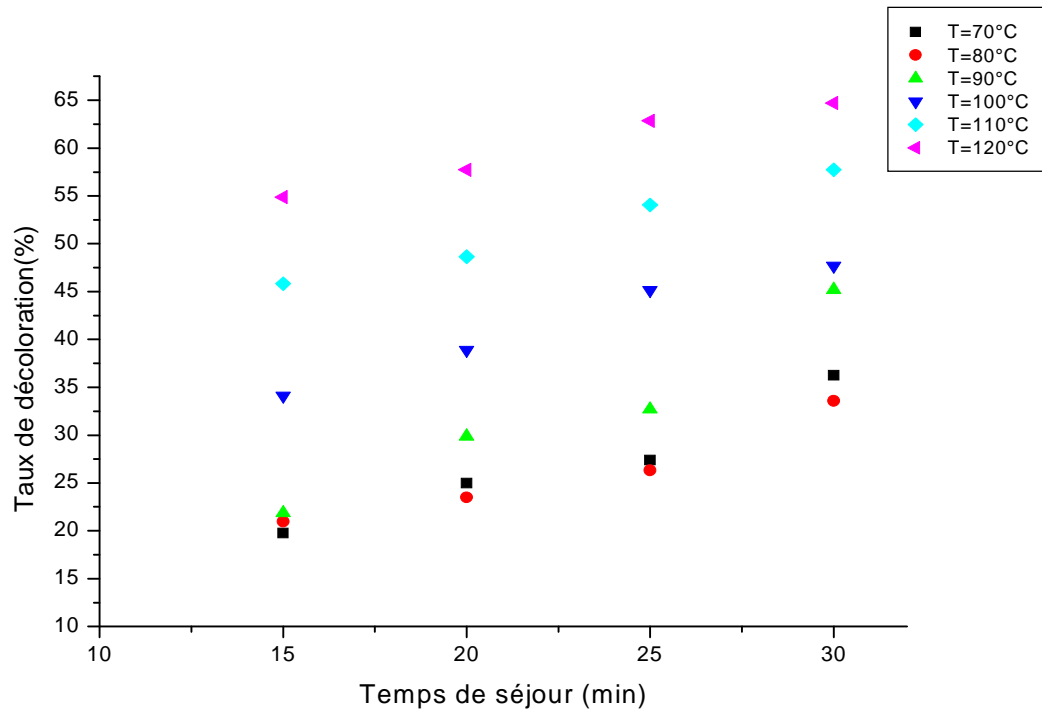


m=1,75g

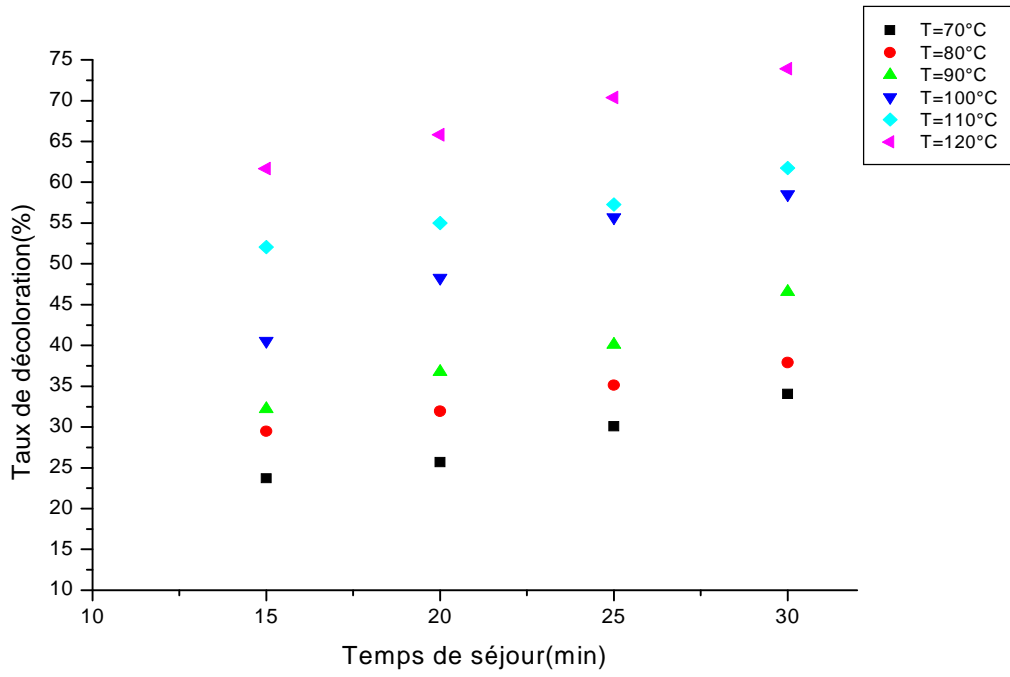


• $\lambda=455 \text{ nm}$

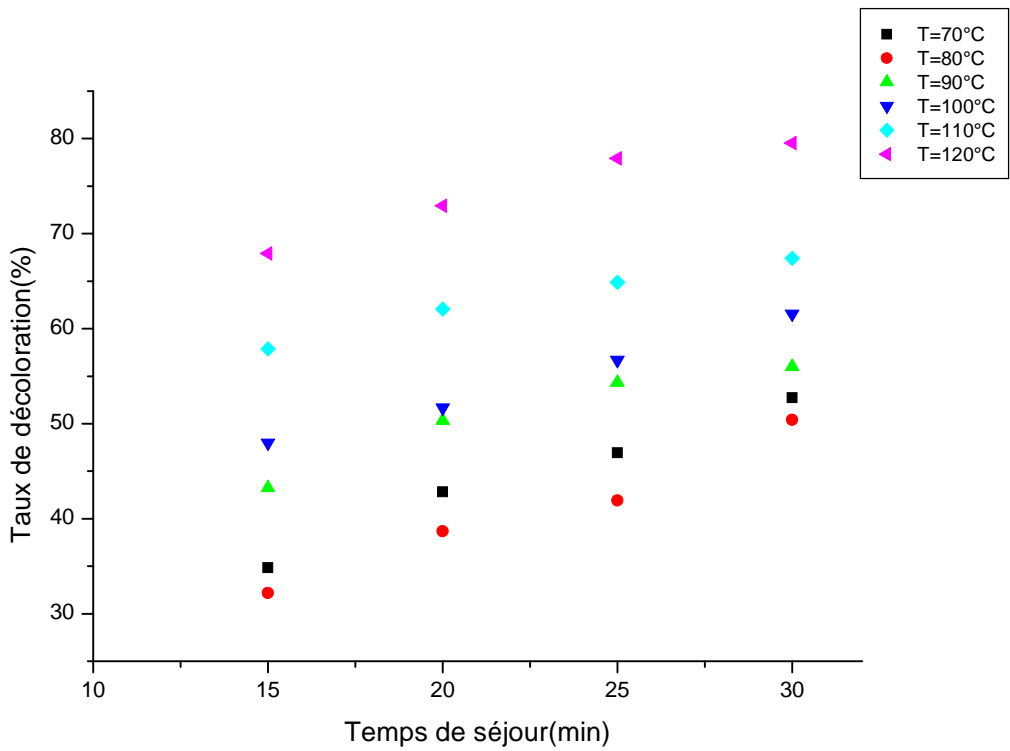
m=0.75g



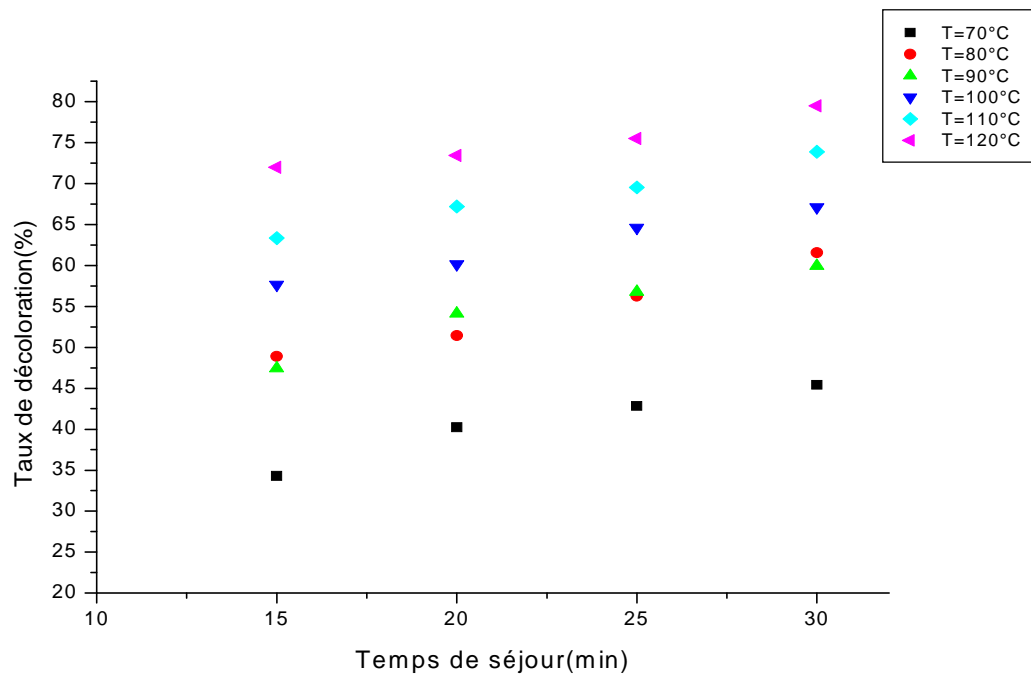
m=1g



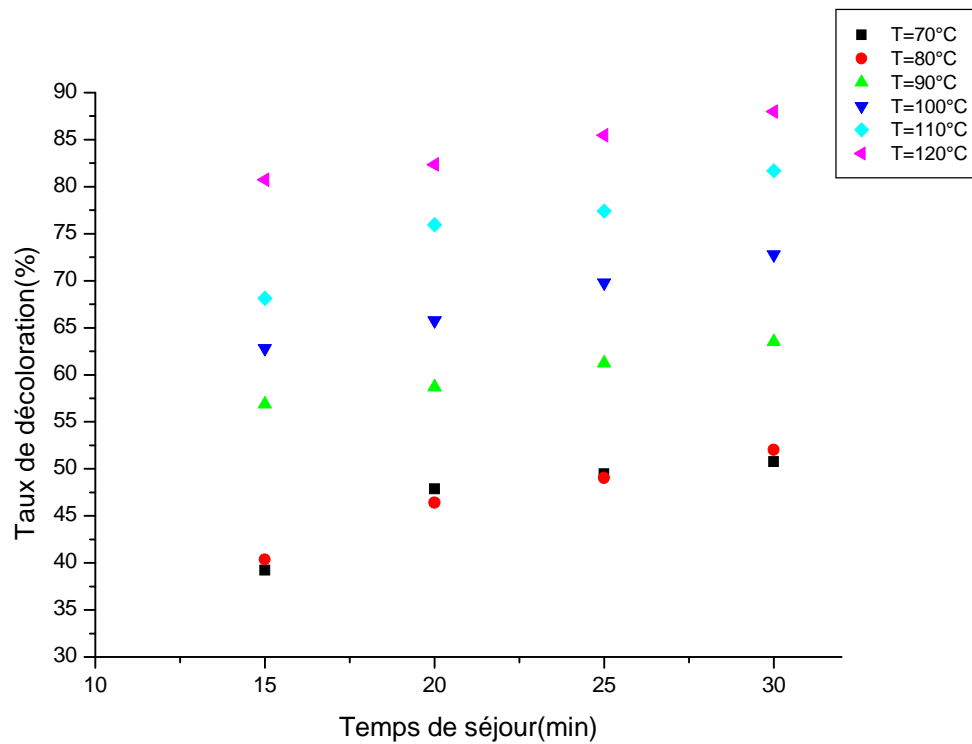
m=1,25g



m=1,5g

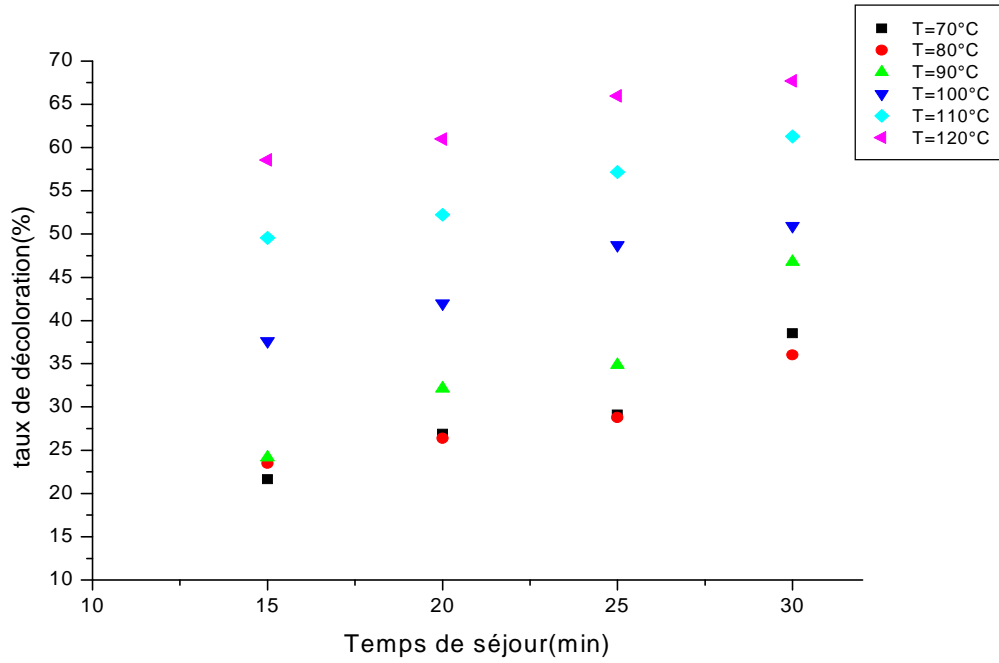


m=1,75g

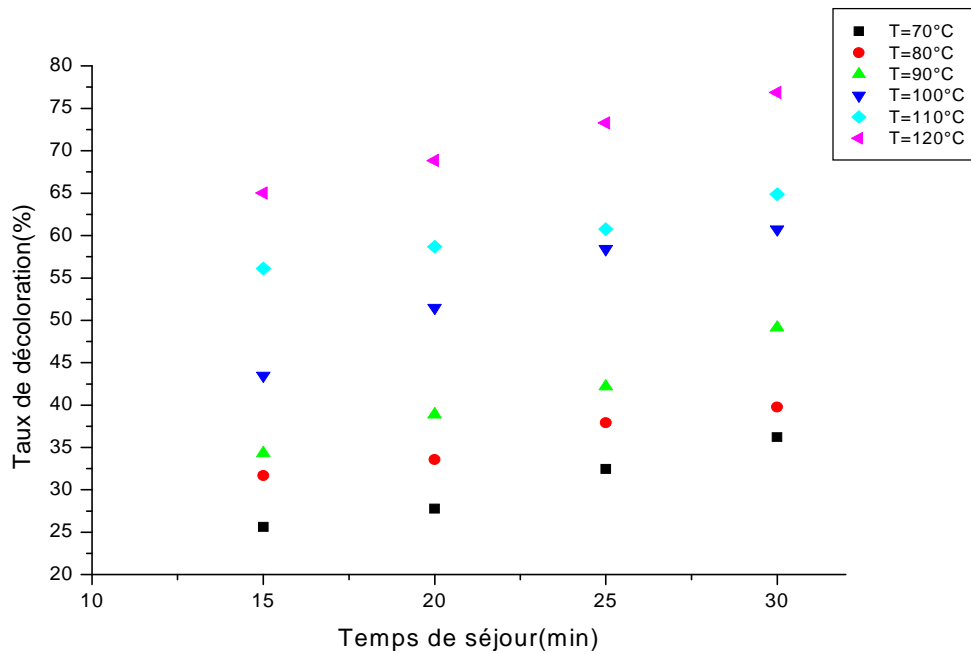


- $\lambda=484 \text{ nm}$

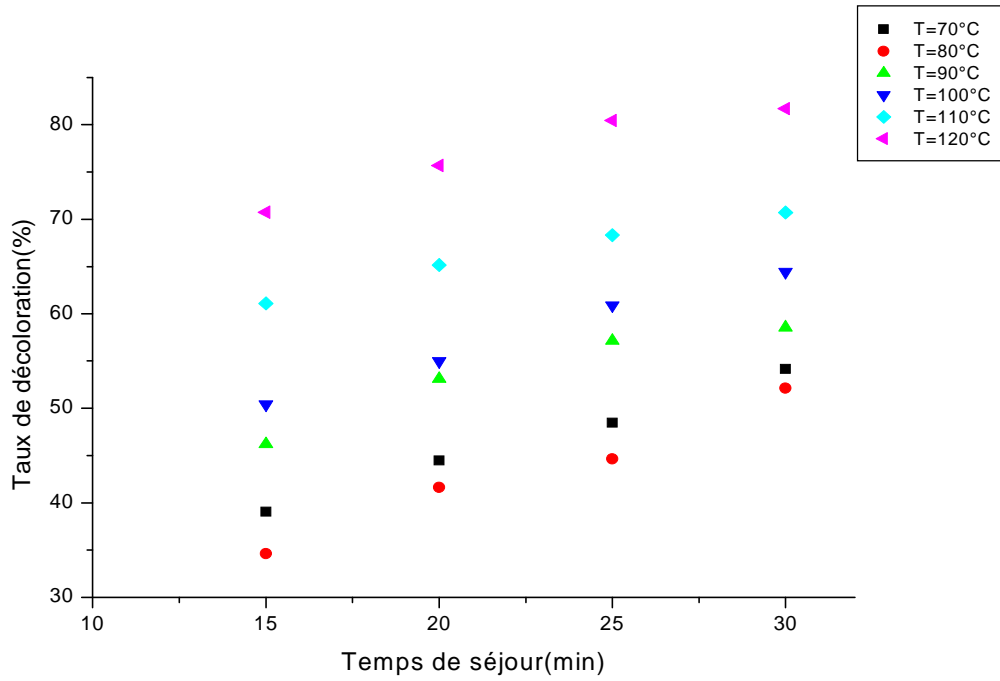
$m=0,75\text{g}$



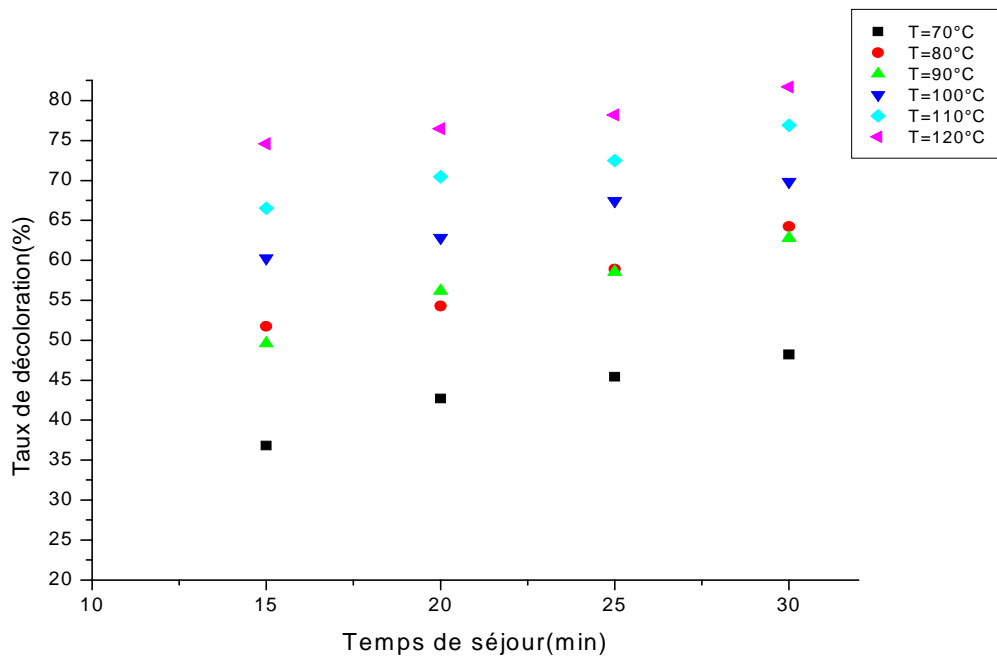
$m=1\text{g}$



m=1,25g



m=1,5g



$m=1,75g$

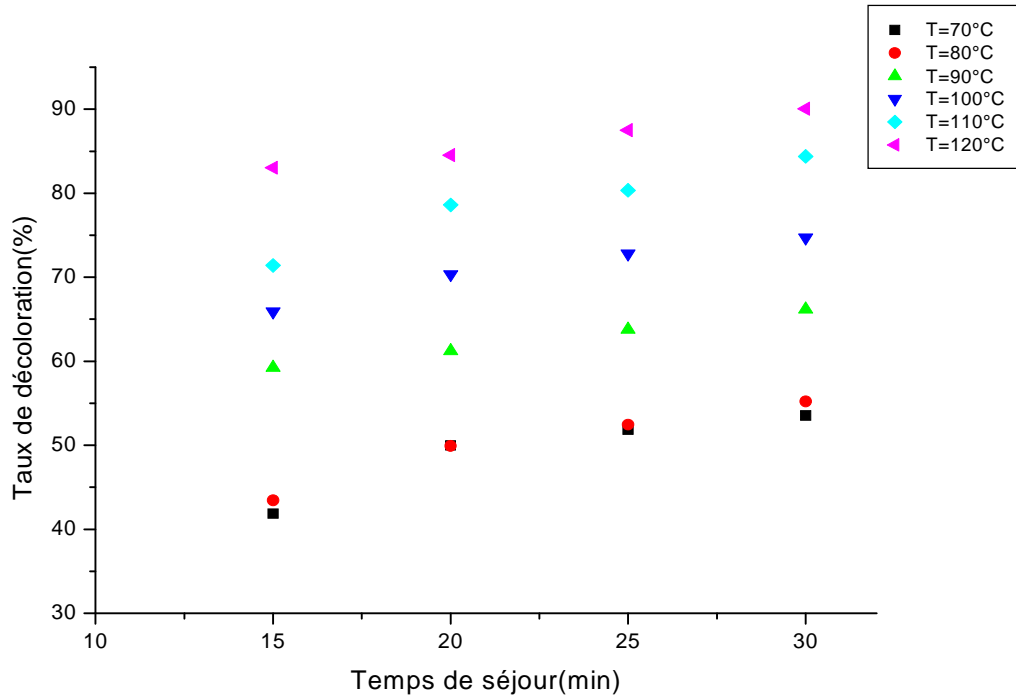


Figure III.3. Variation du taux de décoloration en fonction des paramètres physique.

D'après les résultats illustrés sur la figure III.3, il est à noter que le taux de décoloration varie proportionnellement par rapport aux paramètres physiques à savoir : la température de chauffe, la masse de la terre décolorante et le temps de séjour. A l'exception de certain cas à 70 °C qui sont certainement dus aux erreurs de manipulations, le taux de décoloration (élimination des pigments colorés par adsorption) augmente avec l'augmentation de chaque paramètre. De plus, il a été observé une convergence idéale pour les trois longueurs d'ondes, c-à-d que le taux de décoloration varie avec la variation des longueurs d'onde maximales. De cette dernière observation, on raisonnera dans la suite de notre travail, par rapport à une seule longueur d'onde maximale (dans le cas d'étude pour une seul variable).

III.2. RESULTATS DE LA MODELISATION

Une fois que le phénomène de décoloration des huiles, par la bentonite, est mis sous forme d'un modèle mathématique et le programme de modélisation est réalisé on a procédé à

son exécution en utilisant les données expérimentales (taux de décoloration, temps de séjours, la masse, et la température).

III.2.1. Evolution des taux de décoloration en fonction d'une seule variable

Pour le cas d'évolution des taux de décoloration en fonction d'une seule variable à savoir : le temps de séjour / ou la température et/ ou masse de la terre décolorante, plusieurs modèles ont été testé, on cite essentiellement:

Logarithmique, exponentiel, polynomiales ...etc. D'après les critères de validité des modèles mathématiques proposés il s'avère que le modèle polynomial l'importe sur les autres:

Le modèle à une seule variable étudié et sélectionné par les critères statistiques a une forme générale polynomiale de ce genre : $Y = C_1 + C_2X + C_3X^2 + C_4X^3$, Avec : Y représente les taux de décoloration ; C_i coefficients du modèle et X^j temps de séjour. Les coefficients des modèles sont comme suit: $C_1=107,592$; $C_2=3,88$; $C_3=-0,1895$ et $C_4=0,0026$ et, le coefficient de corrélation est de l'ordre de 1, ce qui nous valide le modèle proposé.

Il s'avère d'après les résultats obtenus et présenté, que notre modèle est sous une forme d'un système carré ; donc admis une seule est unique solution, de ce fait le critère statistique le plus adéquat pour ça validité est le coefficient de corrélation.

III.2.1.1. Etude comparative

La présentation graphique du modèle général théorique sélectionné parmi d'autres, confronté aux résultats expérimentaux révèle une grande concordance comme illustré en figure III.4. Les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau III.5.

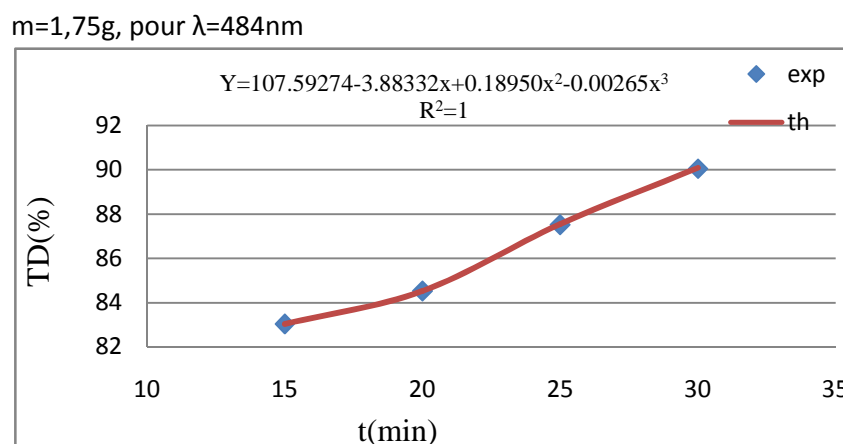


Figure.III.4. Variation du taux de décoloration en fonction du temps de séjours.

Tableau .III.5. Résultats obtenus de l'expérimentation et de la Simulation

	Masse (g)	Température (°C)	Temps de séjours (min)	Taux de décoloration à (484nm)%
Expérimental	1,75	120	30	90,05
Simulation	1,75	120	30	90,09

D'après les faibles écarts enregistrés entre les valeurs théoriques et expérimentales, on conclut que le modèle proposé a apporté toutes les informations nécessaires sur le phénomène d'adsorption étudié.

III.2.2. Evolution des taux de décoloration en fonction de plusieurs variables

Le modèle générale testé dans ce cas et de la forme générale suivante : $Y = C_1 + C_2T + C_3m + C_4t + C_5T*m + C_6T*t + C_7 m*t + C_8T*m*t + C_9T^2 + C_{10}m^2 + C_{11}t^2$; on constate que toutes les interactions sont considérées dans ce modèle.

III.2.2.1. Longueur d'onde $\lambda=431\text{nm}$

Ce modèle général testé a donné lieu aux résultats enregistrés dans le tableau III.6. Il ressort de ces résultats que :

- La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que la valeur du test de Fisher tabulée, ce qui nous valide le modèle en entier ;
- Le coefficient de corrélation est proche de l'unité, ce qui nous confirme un meilleur ajustement des données expérimentales ;
- La variance résiduelle tend vers zéro, ce qui signifie qu'il ne reste pas d'autres informations à apporter sur le phénomène ;
- Les valeurs de test de Student : $T(C_6)$, $T(C_7)$, $T(C_8)$, $T(C_{10})$ et $T(C_{11})$ sont inférieures à la valeur tabulée du test Student; donc leurs Coefficients respectifs : C_6 , C_7 , C_8 , C_{10} et C_{11} , 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.6.

Tableau. III.6. Critères statistique du modèle général pour $\lambda=431\text{nm}$

Variance résiduelle	Coefficient de corrélation	Le test de Student tabulé $T(n-m, \alpha/2)=2,16$						Le Fisher calculé	Le Fisher tabulé
0.20	0.999	$T(C_1)$	$T(C_2)$	$T(C_3)$	$T(C_4)$	$T(C_5)$	$T(C_6)$	11981,01	2,1
		15,16	11,44	10,94	5,22	2,23	0,96		
		$T(C_7)$	$T(C_8)$	$T(C_9)$	$T(C_{10})$	$T(C_{11})$			
		1,94	1,32	4,82	0,53	0,67			

Finalement le modèle général s'écrit :

$$Y = -60,5302 + 0,5584 * T + 32,0998 * m + 0,8984 * t - 0,0639 * m * T + 0,0008 * T^2$$

Ce modèle met en exergue les interactions entre variables à savoir : masse - température et température – température comme montré sur le modèle général.

III.2.2.1.1. Validité du modèle général sélectionné

Une deuxième exécution du programme de modélisation a été réalisée afin de valider le nouveau modèle sélectionné précédemment à base de critères statistiques ($Y = C_1 + C_2T + C_3m + C_4t + C_5Tm + C_6TT$). Il ressort des résultats illustrés dans le tableau III.7 que :

➤ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que la valeur du test de Fisher tabulée, ce qui nous valide le modèle en entier. De plus, la nouvelle valeur de Fisher de ce modèle est plus grande que celle trouvée pour le modèle initial. On conclut que la deuxième exécution, sans prendre en compte les faibles interactions, a donné de meilleurs résultats.

➤ Le coefficient de corrélation est proche de l'unité, ce qui nous confirme un meilleur ajustement des données expérimentales ;

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

➤ Les valeurs de test de Student indiquent que tous les Coefficient du modèle sont retenus, car elles sont supérieures à la valeur de Student tabulée.

Les nouvelles valeurs déterminées dans le second modèle sont de grandeurs importantes par rapport au modèle initial ; ce qui renforce, sur le plan validité, beaucoup plus ce second modèle proposé qui de la forme suivante :

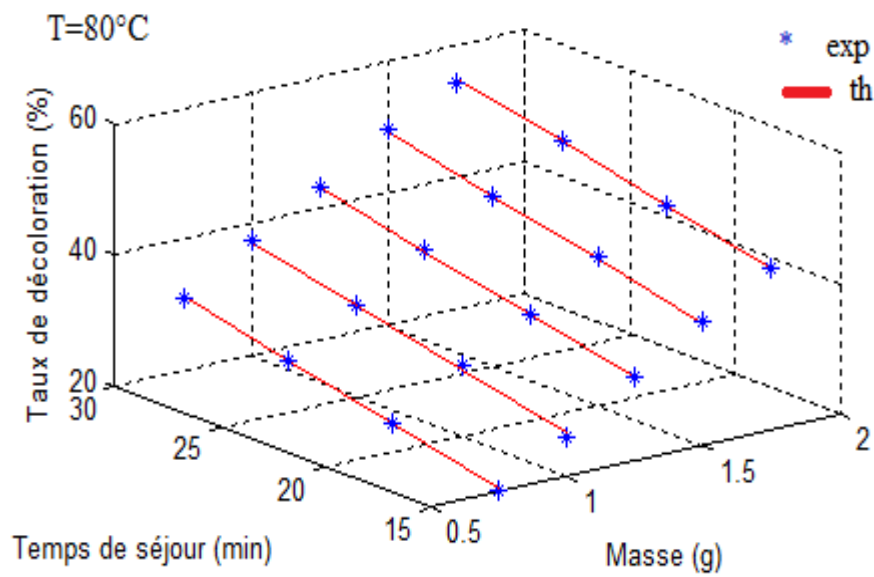
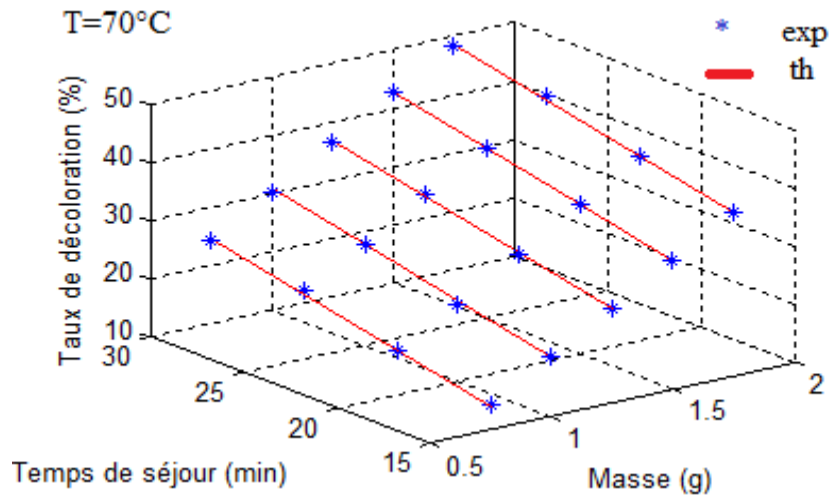
$$Y = -55,3158 + 0,5235 * T + 26,3651 * m + 0,7068 * t - 0,0270 * m * T + 0,0008 * T^2$$

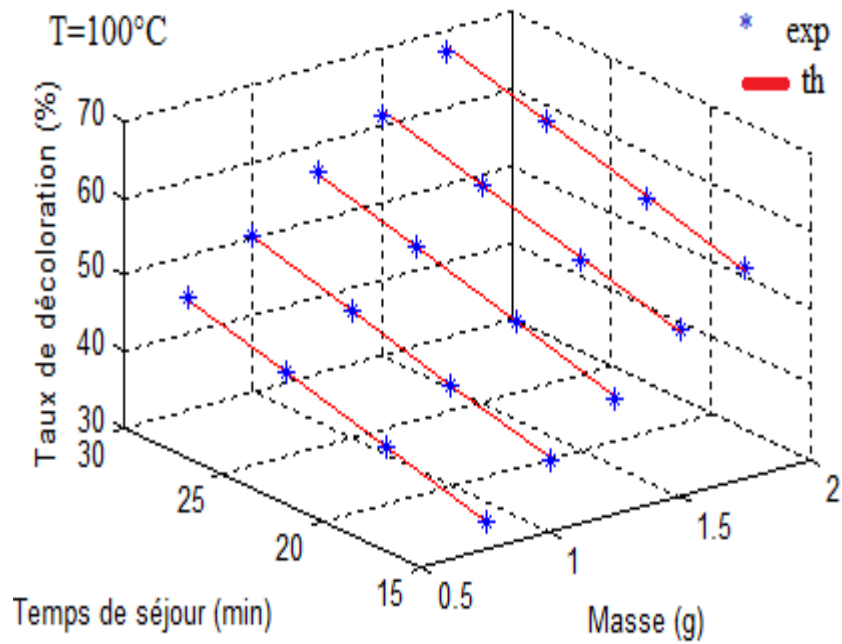
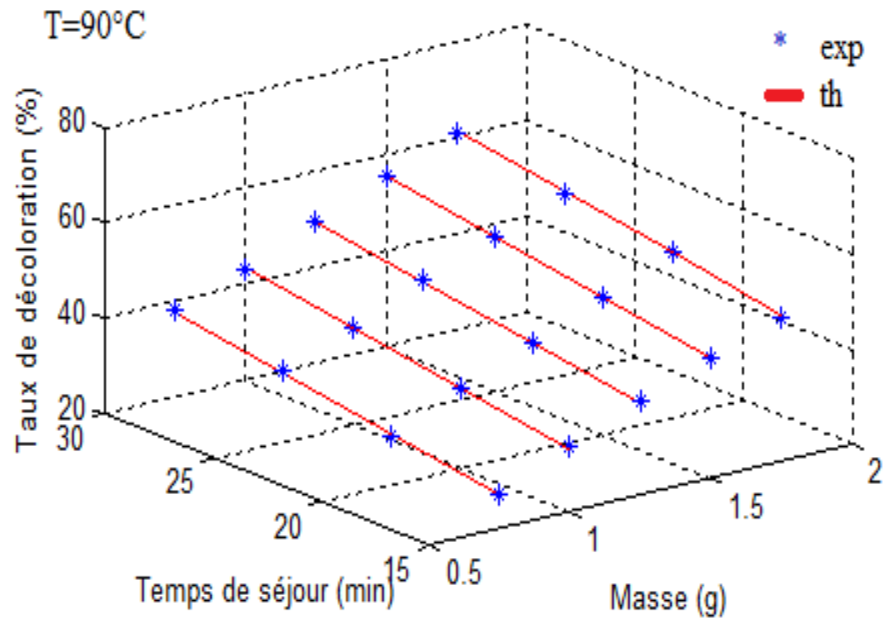
Tableau.III.7. Critères statistiques du second modèle.

Variance résiduelle	Coefficient de corrélation	Test de Student tabulé T (n-m, $\alpha/2$)=2,16						Le Fisher calculé	Le Fisher tabulé
0,22	0,998	T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)	T(C ₅)	T(C ₆)	21711	2,1
		30,98	15,15	37,78	90,53	3,74	4,59		

III.2.2.1.2. Etude comparative

La présentation graphique du modèle général théorique, comparé aux résultats expérimentaux révèle une grande concordance comme illustré en figure III.5 et le tableau III.8.





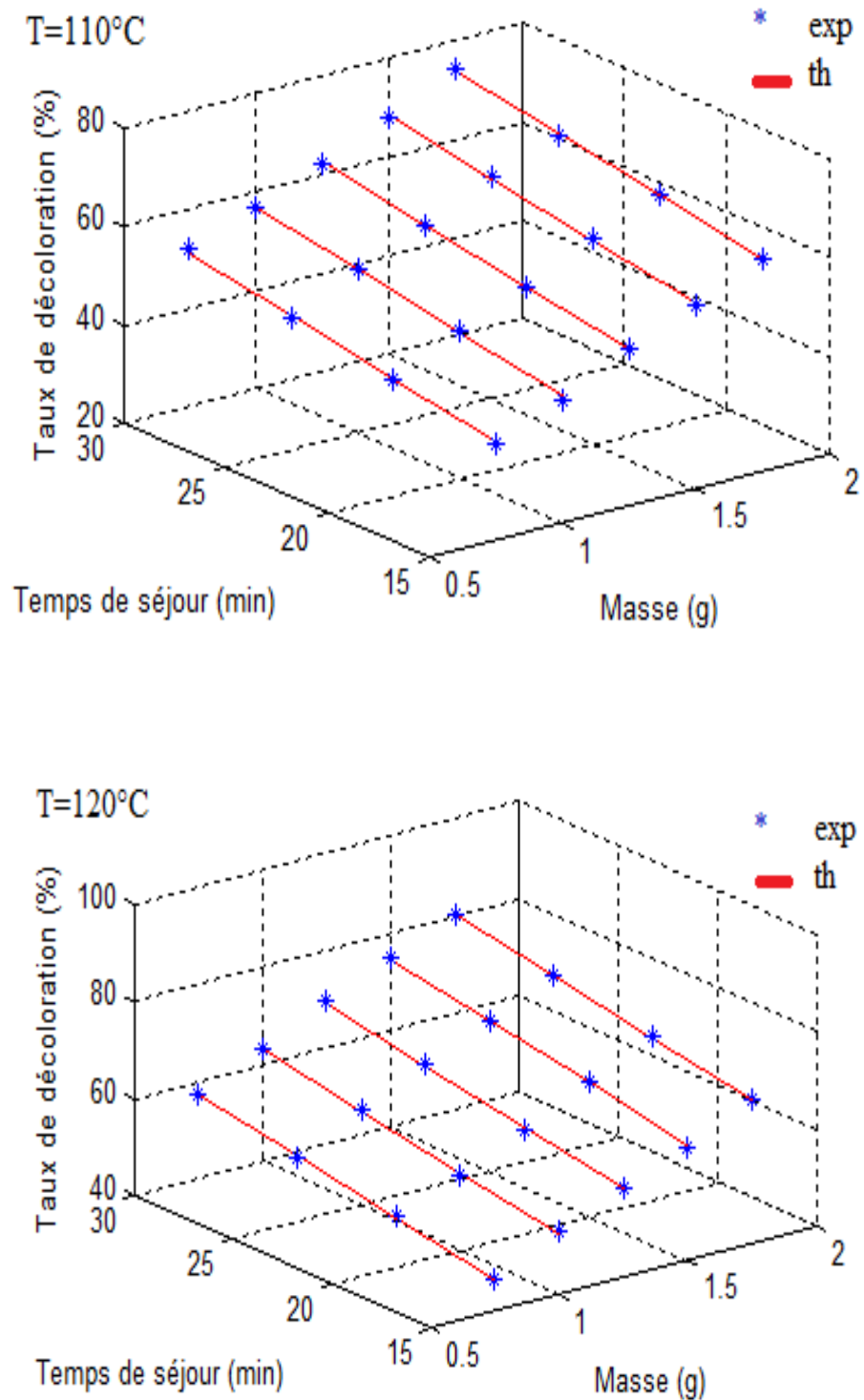


Figure.III.5. La variation du taux de décoloration en fonction du temps de séjours, masse, température, pour $\lambda=431\text{nm}$.

Tableau. III.8. Les résultats obtenus de l'expérimentation et de la Simulation

	Masse en (g)	Température en (°C)	Temps de séjours en (min)	Taux de décoloration à (431nm)%
Expérimental	1,75	120	30	81
Simulation	1,75	120	30	80,69

D'après les faibles écarts enregistrés entre les valeurs théoriques et expérimentales, on conclut que le modèle proposé a apporté toutes les informations nécessaires sur le phénomène d'adsorption étudié.

III.2.2.2. Longueur d'onde $\lambda=455\text{nm}$

Ce modèle général testé a donné lieu aux résultats enregistrés dans le tableau III.9. Il ressort de ces résultats que :

- La variance résiduelle de ce modèle est de 0,33 ;
- La valeur du coefficient de corrélation (ou de détermination) est la plus importante.

Elle est de 99,87% ;

➤ La valeur du Fisher calculée est supérieure à celle du Fisher tabulée, ce qui nous valide le modèle choisi ;

➤ La valeur tabulée du test Student T ($n-m, \alpha/2$) est égale 2,16. Comme les valeurs de $T(C_5)$, $T(C_6)$, $T(C_7)$, $T(C_8)$, $T(C_{10})$ et $T(C_{11})$ sont inférieures à $T(n-m, \alpha/2)=2,16$, les coefficients $C_5, C_6, C_7, C_8, C_{10}$ et C_{11} sont donc 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.9.

Tableau. III.9. Critères statistique de modèle général pour $\lambda=455\text{nm}$

Variance résiduelle	Coefficient de corrélation	Les tests student						Le Fisher calculé	Le Fisher tabulé
		Les tests student tabulé $T(n-m, \alpha/2)=2,16$							
0,33	0,9987	$T(C_1)$	$T(C_2)$	$T(C_3)$	$T(C_4)$	$T(C_5)$	$T(C_6)$	8834,154	2,1
		11,36	8,92	7,21	3,97	1,37	1,04		
		$T(C_7)$	$T(C_8)$	$T(C_9)$	$T(C_{10})$	$T(C_{11})$			
		0,80	0,69	6,37	1,77	1,38			

Finalement le modèle général s'écrit :

$$Y = -57,8362 + 0,5298 * T + 26,7263 * m + 0,8627 * t + 0,0013 T^2$$

Ce modèle met en évidence l'interaction entre variable température – température comme montré sur le modèle général.

III.2.2.2.1. Validité du modèle général sélectionné

Une deuxième exécution du programme de modélisation a été réalisée afin de valider le nouveau modèle sélectionné précédemment à base de critères statistiques ($Y = C_1 + C_2 T + C_3 m + C_4 t + C_5 T T$). Il ressort des résultats illustrés dans le tableau III.10 que :

- La variance résiduelle de ce modèle est de 0,35 ;
- La valeur du coefficient de corrélation (ou de détermination) est la plus importante.

Elle est de 99,85% ;

- La valeur du Fisher calculée est supérieure à celle du Fisher tabulée, ce qui nous valide le modèle choisi. De plus, la nouvelle valeur de Fisher de ce modèle est plus grande que celle trouvée pour le modèle initial. On conclut que la deuxième exécution, sans prendre en compte les faibles interactions, a donné de meilleurs résultats.

- Les valeurs de test de Student indiquent que tous les Coefficients du modèle sont retenus, car elles sont supérieures à la valeur de Student tabulée.

Les nouvelles valeurs déterminées dans le second modèle sont de grandeurs importantes par rapport au modèle initial ; ce qui renforce, sur le plan de validité, beaucoup plus ce second modèle proposé qui est de la forme suivante :

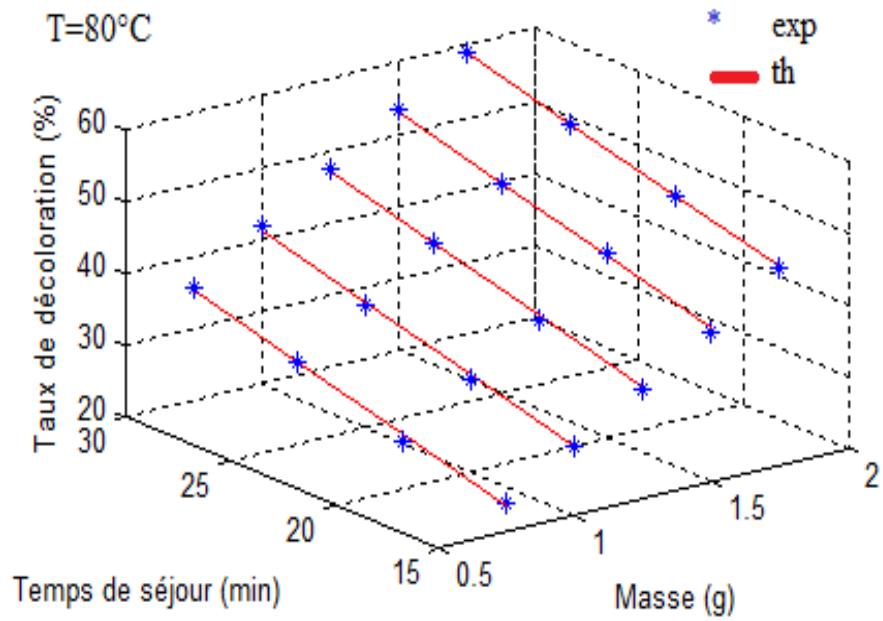
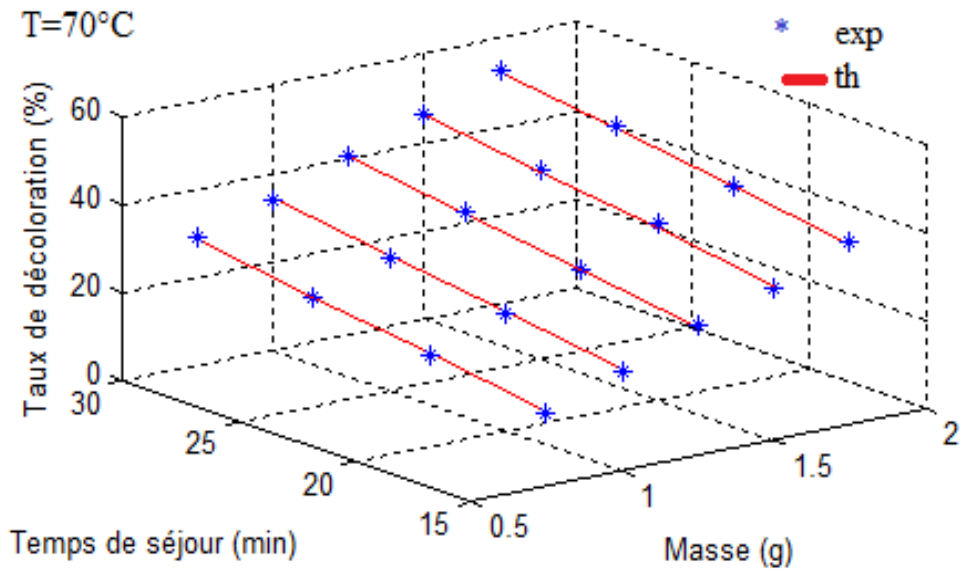
$$Y = -51,8554 + 0,4706 * T + 23,8268 * m + 0,7685 * t + 0,0013 * T^2$$

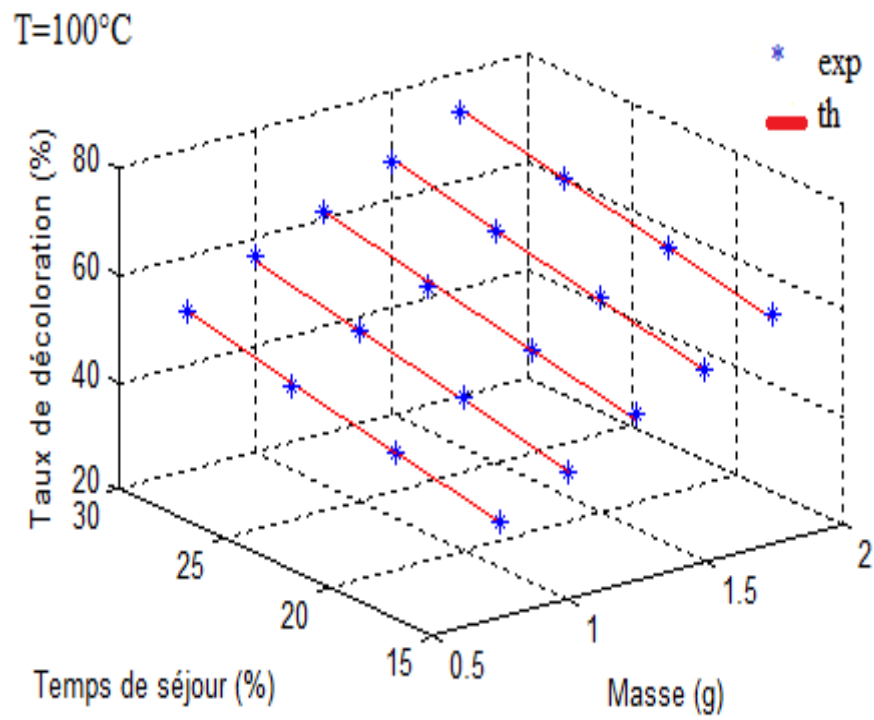
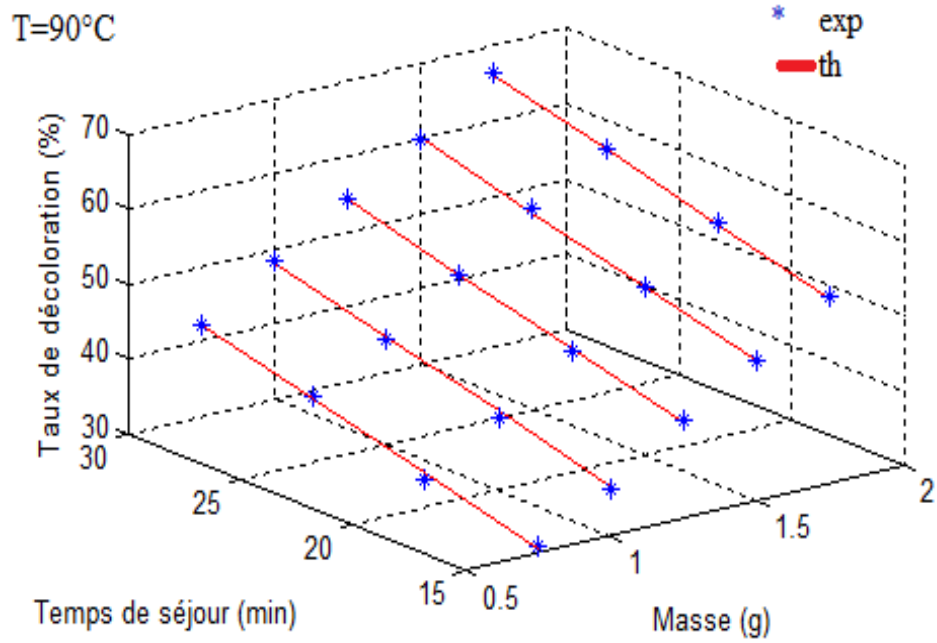
Tableau.III.13. Critères statistiques du second modèle.

Variance résiduelle	Coefficient de corrélation	Les tests student					Le Fisher calculé	Le Fisher tabulé
		Les tests student tabulé T (n-m, $\alpha/2$)=2,16						
0,35	0,9985	T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)	T(C ₅)	20276,16	2,1
		26,41	11,25	153,91	78,50	6,10		

III.2.2.2.2. Etude comparative

La présentation graphique du modèle général théorique sélectionné, confronté aux résultats expérimentaux révèle une grande concordance comme illustré en figure III.6. Les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau III.11.





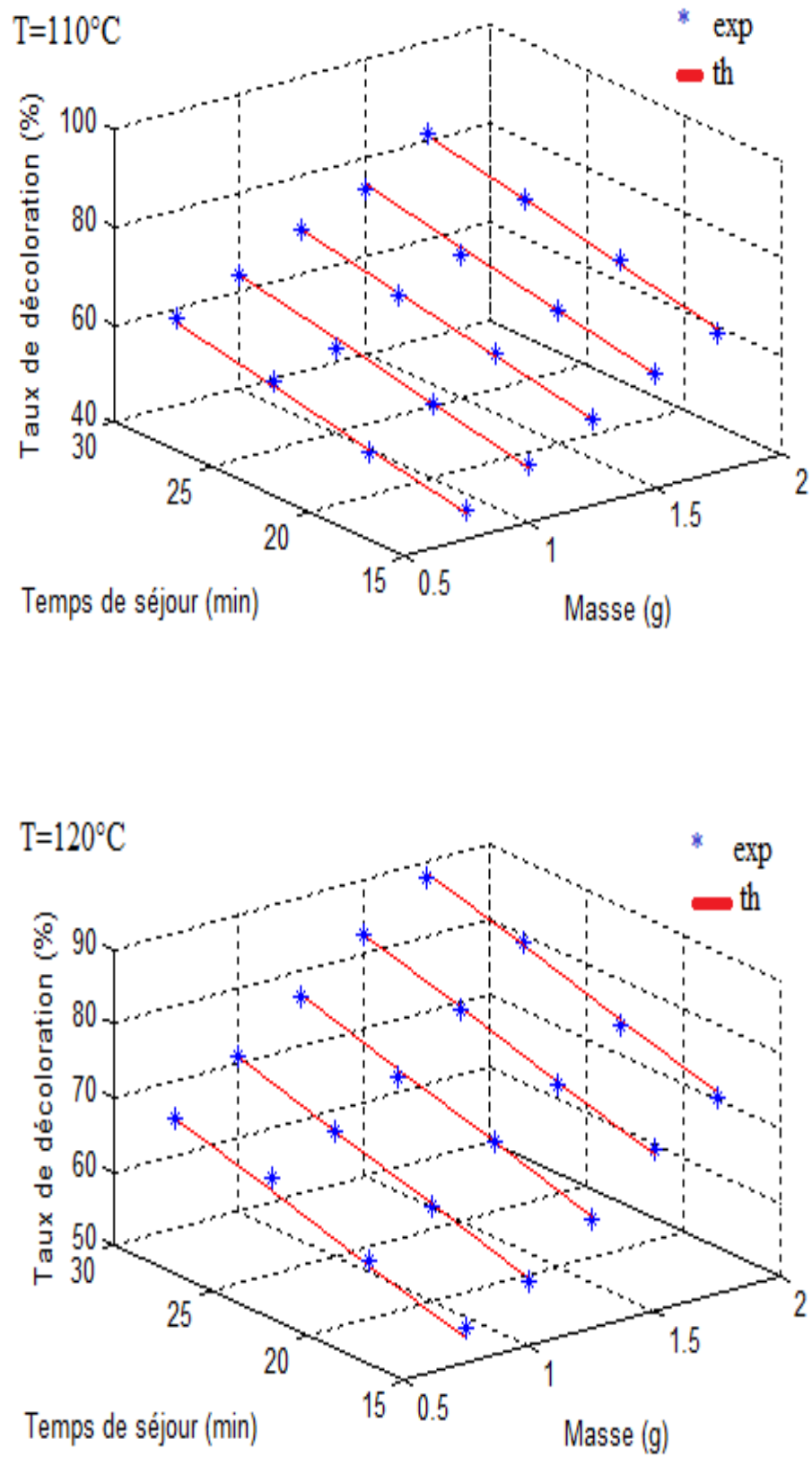


Figure.III.6. La variation du taux de décoloration en fonction du temps de séjours, masse, température, pour $\lambda=455\text{nm}$.

Tableau. III.11. Les résultats obtenus de l'expérimentation et de la Simulation

	Masse en (g)	Température en (°C)	Temps de séjours en (min)	Taux de décoloration à (455nm)
Expérimental	1,75	120	20	88
Simulation	1,75	120	30	88,08

D'après les faibles écarts enregistrés entre les valeurs théoriques et expérimentales, on conclut que le modèle proposé a apporté toutes les informations nécessaires sur le phénomène d'adsorption étudié.

III.2.2.3. Longueur d'onde $\lambda=484\text{nm}$

Ce modèle général testé a donné lieu aux résultats enregistrés dans le tableau III.15. Il ressort de ces résultats que :

- La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que la valeur du test de Fisher tabulée, ce qui nous valide le modèle en entier ;
- Le coefficient de corrélation est proche de l'unité. Elle est de 99,76%
- La variance résiduelle tend vers zéro, ce qui signifie qu'il ne reste pas d'autres informations à apporter sur le phénomène ;
- Les valeurs de test de Student : $T(C_5)$, $T(C_6)$, $T(C_7)$, $T(C_8)$, $T(C_{10})$ et $T(C_{11})$ sont inférieures à la valeur tabulée du test Student; donc leurs Coefficients respectifs : $C_5, C_6, C_7, C_8, C_{10}$ et C_{11} , 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.12.

Tableau .III.12. Critères statistiques de modèle général pour $\lambda=484\text{nm}$

Variance résiduelle	Coefficient de corrélation	Les tests student Les tests student tabulé $T(n-m, \alpha/2)=2,16$						Le Fisher calculé	Le Fisher tabulé
		$T(C_1)$	$T(C_2)$	$T(C_3)$	$T(C_4)$	$T(C_5)$	$T(C_6)$		
0,64	0,9976	8,26	6,98	4,77	2,68	0,11	0,11	4671,635	2,1
		$T(C_7)$		$T(C_8)$	$T(C_9)$	$T(C_{10})$	$T(C_{11})$		
		0,02	0,52	3,22	0,56	0,34			

Finalement le modèle général s'écrit :

$$Y = -58,1636 + 0,6014 * T + 24,7223 * m + 0,8135 * t + 0,0009 T^2$$

Ce modèle met en exergue les interactions entre variables température – température comme montré sur le modèle général.

III.2.2.3.1. Validité du modèle général sélectionné

Une deuxième exécution du programme de modélisation a été réalisée afin de valider le nouveau modèle sélectionné précédemment à base de critères statistiques ($Y = C_1 + C_2T + C_3m + C_4t + C_5TT$). Il ressort des résultats illustrés dans le tableau III.13 que :

- La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que la valeur du test de Fisher tabulée, ce qui nous valide le modèle en entier. De plus, la nouvelle valeur de Fisher de ce modèle est plus grande que celle trouvée pour le modèle initial. On conclut que la deuxième exécution, sans prendre en compte les faibles interactions, a donné de meilleurs résultats.

- Le coefficient de corrélation est proche de l'unité, ce qui nous confirme un meilleur ajustement des données expérimentales ;

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

- Les valeurs de test de Student indiquent que tous les Coefficient du modèle sont retenus, car elles sont supérieures à la valeur de Student tabulée.

Les nouvelles valeurs déterminées dans le second modèle sont de grandeurs importantes par rapport au modèle initial ; ce qui renforce, sur le plan validité, beaucoup plus ce second modèle proposé qui de la forme suivante :

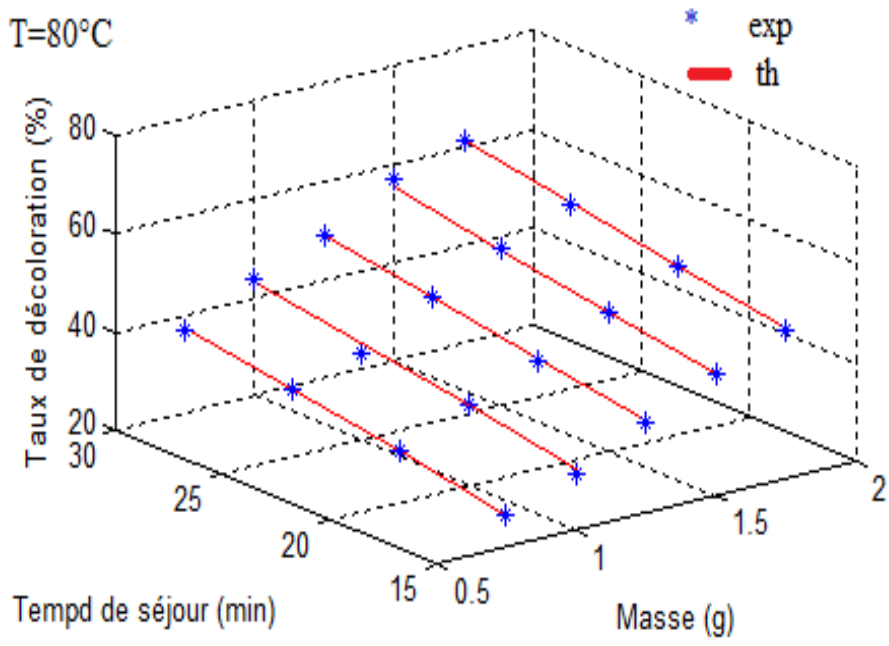
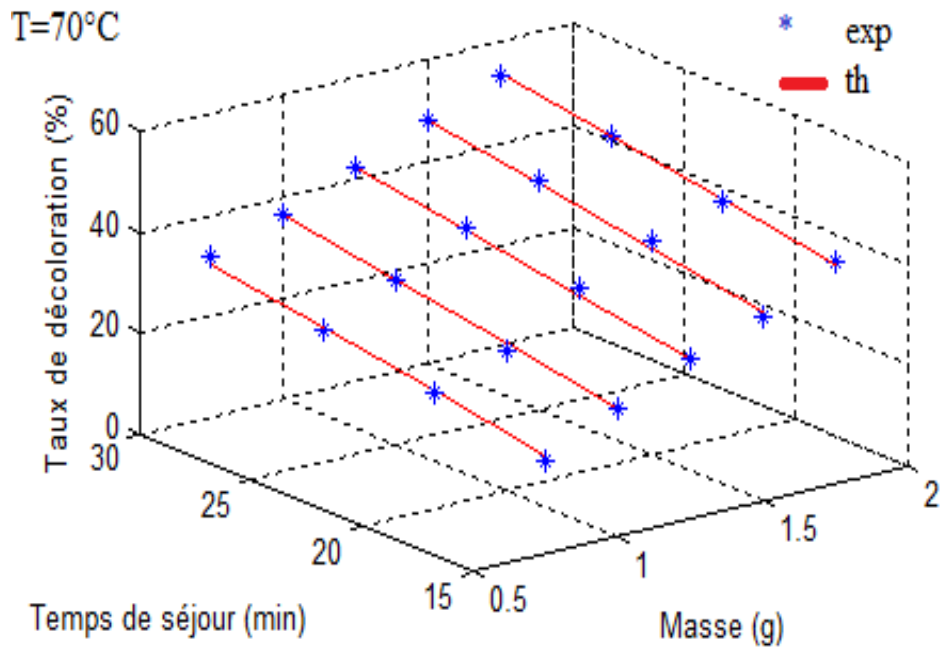
$$Y = -53,2768 + 0,5693 * T + 23,9296 * m + 0,7013 * t + 0,0009 * T^2$$

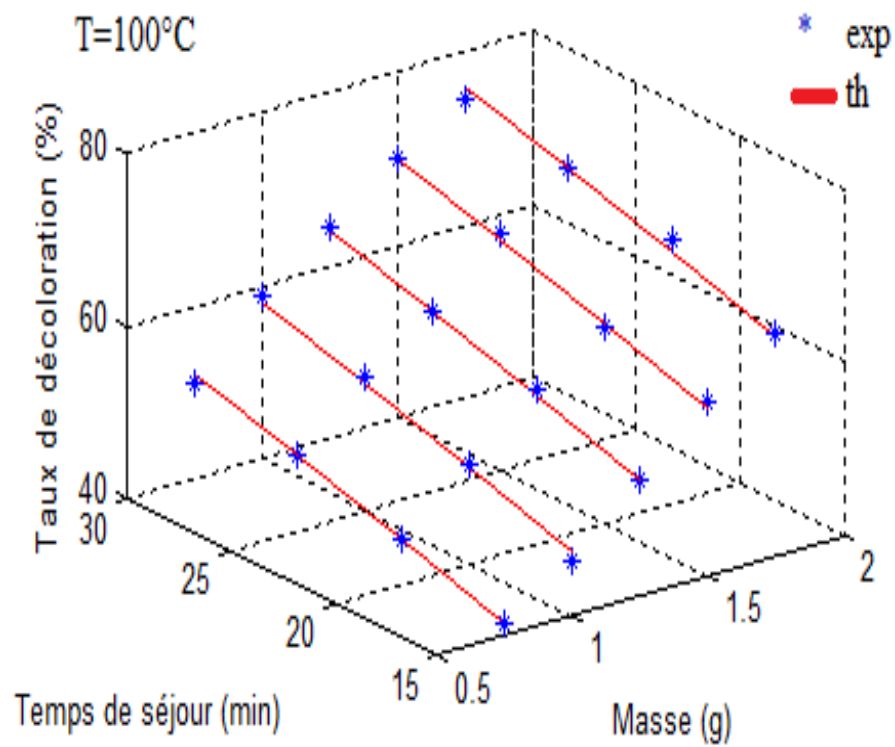
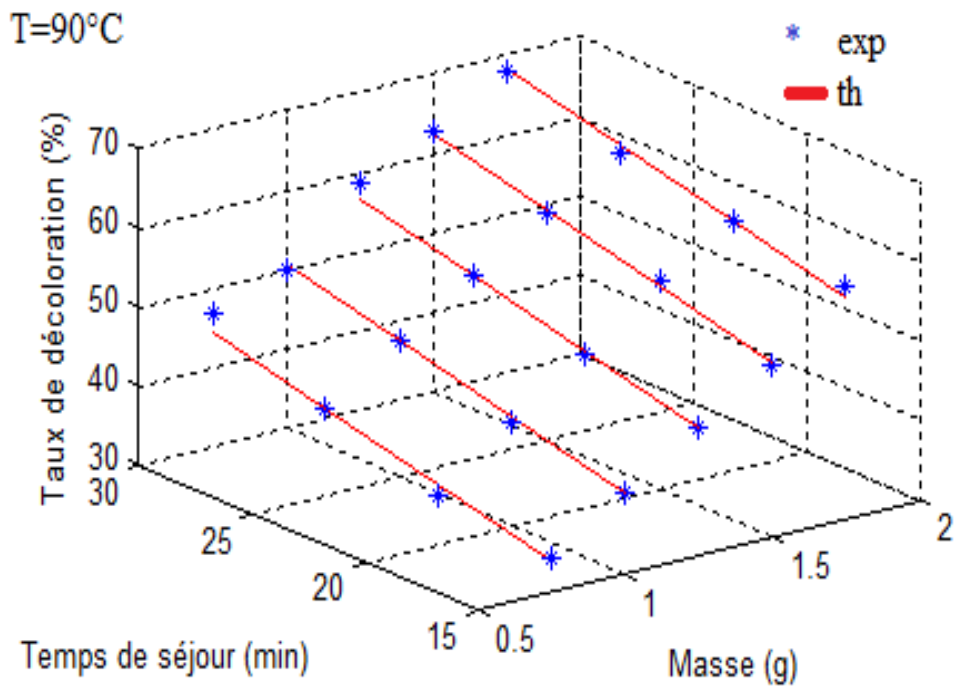
Tableau.III.13. Critères statistiques du second modèle

Variance résiduelle	Coefficient de corrélation	Les tests student Les tests student tabulé T (n-m, $\alpha/2$)=2.16					Le Fisher calculé	Le Fisher tabulé
		T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)	T(C ₅)		
0,70	0,9973	19,41	9,74	110,60	51,25	3,09	10719,29	2,1

III.2.2.3.2. Etude comparative

La présentation graphique du modèle général théorique, comparé aux résultats expérimentaux révèle une grande concordance comme illustré en figure III.7 et le tableau III.14.





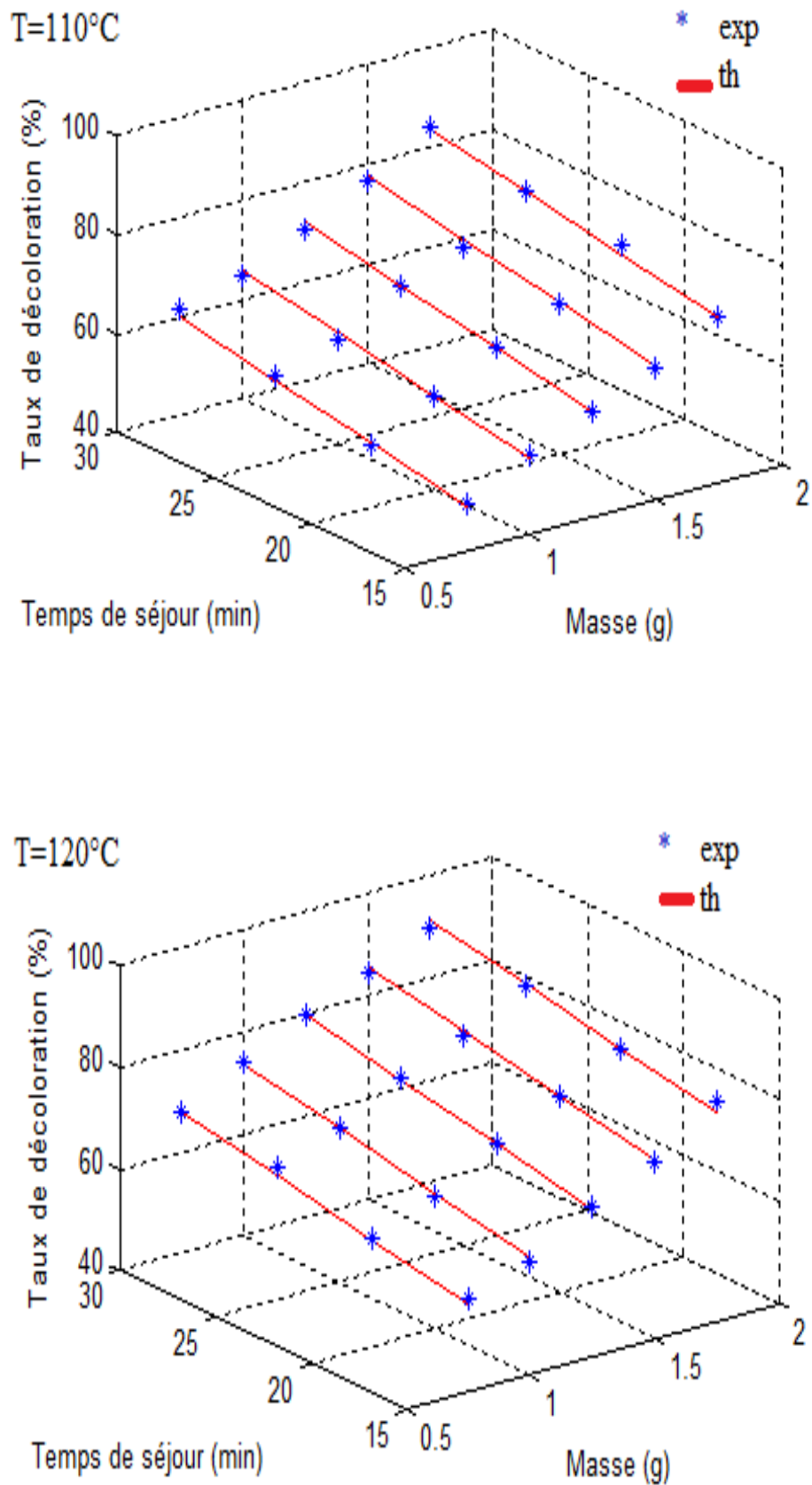


Figure.III.7. La variation du taux de décoloration en fonction du temps de séjours, masse, température, pour $\lambda=484\text{nm}$

Tableau. III.14. Les résultats obtenus de l'expérimentation et de la Simulation

	Masse en (g)	Température en (°C)	Temps de séjours en (min)	Taux de décoloration à (455nm)%
Expérimental	1,75	120	30	90,05
Simulation	1,75	120	30	90,91

D'après les faibles écarts enregistrés entre les valeurs théoriques et expérimentales, on conclut que le modèle proposé a apporté toutes les informations nécessaires sur le phénomène d'adsorption étudié.

On conclut que le taux max qui définit les paramètres optimal est enregistré pour ce cas.

Les résultats obtenus avec les paramètres utilisés au CO-GB

Tableau .III.15. Résultats obtenus de l'expérimentation et de la Simulation

	Masse (g)	Température e (°C)	Temps de séjours (min)	Taux de décoloration à (431nm) %	Taux de décoloration à (455nm) %	Taux de décoloration à (484nm)%
Expérimental	1	110	20	48,65	55	58,66
Simulation	1	110	20	49,83	54,83	58,19

D'après les faibles écarts enregistrés entre les valeurs théoriques et expérimentales, on conclut que le modèle proposé a apporté toutes les informations nécessaires sur le phénomène d'adsorption étudié.

III.3.ANALYSE RETROSPECTIVE DES RESULTATS

Après une analyse approfondie des résultats expérimentaux enregistrés dans les tableaux et les figures ci-dessus, on conclut que les paramètres optimaux qui correspondent à une meilleure décoloration de l'huile CO.G.B sont:

- Température : T (°C) = 120 ;
- Temps de séjour : t (min) = 30 ;
- la masse de la terre décolorante : $m = 1,75$ g.

Il résulte que ces résultats de température, de temps de contact et de masse sont défavorables du fait que le taux de décoloration maximal correspond à une masse, à une température et un temps jugés élevés, car ceci engendre des quantités de déchet importantes et une consommation d'énergie considérable.

En outre, les résultats des taux de décoloration obtenus au laboratoire sur une huile brute, avec des paramètres optimaux utilisés au niveau de CO.G.B, sont illustrés dans le tableau III.16.

Tableau III.16. Taux de décoloration de l'huile décolorée au laboratoire

λ (nm)	T (°C)	m(g)	t (min)	TD _{exp} (%)
431	110	1	20	48,65
455				55,00
484				58,66

Les résultats des taux de décoloration obtenus sur une huile décoloré au niveau de l'unité CO.G.B sont illustrés dans le tableau III.6.

Tableau III.17. Taux de décoloration raffinée par l'unité CO .G.B

λ (nm)	T (°C)	m(g)	t (min)	TD _{exp} (%)
431	110	1	20	60,35
455				64,92
484				66,56

Cette étude comparative nous a permis de distinguer que les taux de décoloration obtenus par notre procédé sont faibles par rapport à ceux obtenus pour l'huile décolorée au niveau de CO.G.B. A cet effet, une réflexion sur cette problématique est engagée ; il ressort que nous somme confrontés à deux problèmes à savoir : l'efficacité du procédé utilisé et la qualité de la terre décolorante utilisée. On a procédé par élimination et, on a opté pour l'utilisation d'une autre terre décolorante, notre regard est dirigé vers celle utilisée au niveau de l'unité CEVITAL. Après acheminement de cette matière vers le laboratoire de technologie des matériaux et de génie des procédés, plusieurs essais ont été réalisés, bien sûr en utilisant les paramètres et l'huile de CO.G.B, parmi les résultats obtenus le plus important est illustré sur la figure III.8 et le tableau III.18.

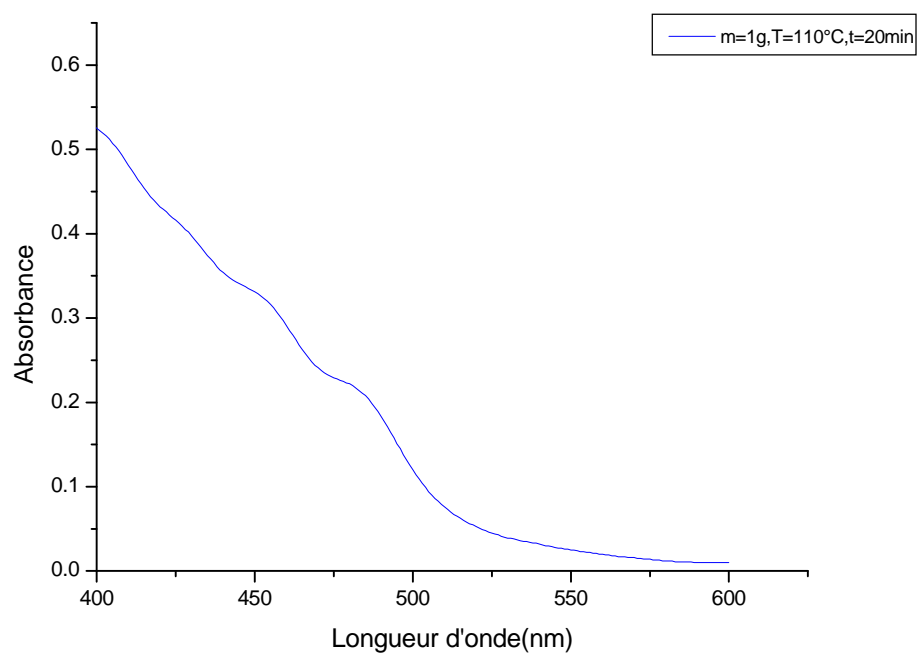


Figure III.8. Evolution des absorbances en fonction des longueurs d'ondes.

Tableau III.18. Taux de décoloration de l'huile de soja avec terre décolorante de CEVITAL

λ (nm)	T (°C)	m (g)	t (min)	TD _{exp} (%)
431	110	1	20	79,55
455				86,88
484				89,50

A travers cette dernière étude réalisée, il s'avère que les faibles taux de décoloration obtenus précédemment sont causés par la mauvaise qualité de la terre décolorante utilisée par CO.G.B.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a pour objectif de suivre et d'améliorer les paramètres ayant une influence sur le procédé de décoloration de l'huile de Soja produite par COGB.

La décoloration, comme nous l'avons déjà mentionnée tout au long de cette étude, a pour effet d'éliminer les chlorophylles ainsi que les carotènes qui ont non seulement un impact sur la couleur d'huile mais aussi sur sa stabilité durant son stockage (risque d'oxydation et dégradation de l'huile). Dans cette étape, l'huile subit un traitement d'adsorption par un solide minérale, appelé terre décolorante. Parmi les paramètres qui influencent la décoloration, on cite le temps de contact huile - terre décolorante, la masse et la température. Nous avons remarqué expérimentalement que la durée permettant une décoloration optimale est de 30min et une température de 120°C avec une masse en terre décolorante de 1,75g.

L'optimisation de ces trois paramètres nous permet, d'une part d'obtenir une huile débarrassée de ces colorants.

Alors, pour solutionner ce problème nous avons optés dans un premier temps à réaliser une étude expérimentale qui consiste à faire varier les trois paramètres, les conditions opératoires utilisées dans les industries du raffinage des huiles ont été testés.

Dans un deuxième temps l'analyse des résultats obtenus nous on permet de choisir le plus idoine permettant d'être modélisé par la méthode de moindre carrée ou la régression linéaire multiple.

Ce modèle mathématique obtenu, a été réalisé grâce à l'utilisation d'un langage de Programmation « fortran » et suite à des tests dits « Critères statistiques » satisfaisantes, ce modèle a été retenue et validé.

D'après les résultats obtenus de modélisation, les deux modèles à plusieurs variables qu'on a proposés et le modèle à une seule variable sont valides.

Le modèle à une seule variable est sous une forme d'un système carré ; donc admis une seule est unique solution, de ce fait le critère statistique le plus adéquat pour ça validité est le coefficient de corrélation ce modèle s'écrit sous la forme suivant :

$$Y = 107,592 + 3,88 X + -0,1895 X^2 + 0,0026 X^3$$

Le modèle générale $Y = C_1 + C_2T + C_3m + C_4t + C_5T*m + C_6T*t + C_7 m*t + C_8T*m*t + C_9T^2 + C_{10}m^2 + C_{11}t^2$ après les tests de validités de ce modèle pour chaque longueur d'onde s'écrit :

À $\lambda=431\text{nm}$ ce modèle met en exergue les interactions entre variables à savoir :
masse-température et température – température comme montré sur l'expression
mathématique suivante :

$$Y = -60.5302 + 0.5584*T + 32.0998*m + 0.8984*t - 0.0639*m*T + 0.0008*T^2$$

À $\lambda=455\text{nm}$ et $\lambda=484\text{nm}$ ces modèles met en titre l'interaction entre variable
température – température comme montré sur ce qui suit :

$$\lambda=455\text{nm} \quad Y = 51.8554 + 0.4706*T + 23.8268*m + 0.7685*t + 0.0013*T^2$$

$$\lambda=484\text{nm} \quad Y = -53.2768 + 0.5693*T + 23.9296*m + 0.7013*t + 0.0009*T^2$$

Perspectives :

Vue le faible taux de décoloration enregistré dans notre étude pour les paramètres opératoires optimales utilisée par CO.G.B, qui résulte de la mauvaise qualité de la terre décolorant.

En perspective on envisage d'utiliser une autre terre de meilleure qualité pour bien définir la forme générale stable dans le temps de notre modèle mathématique.

Références bibliographiques

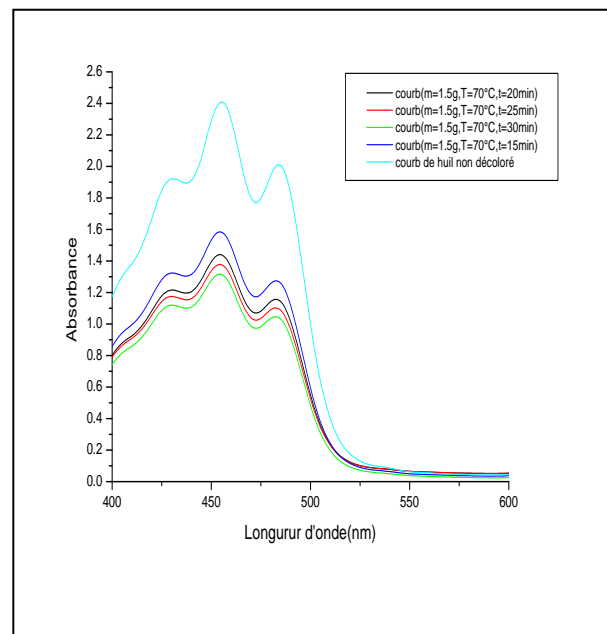
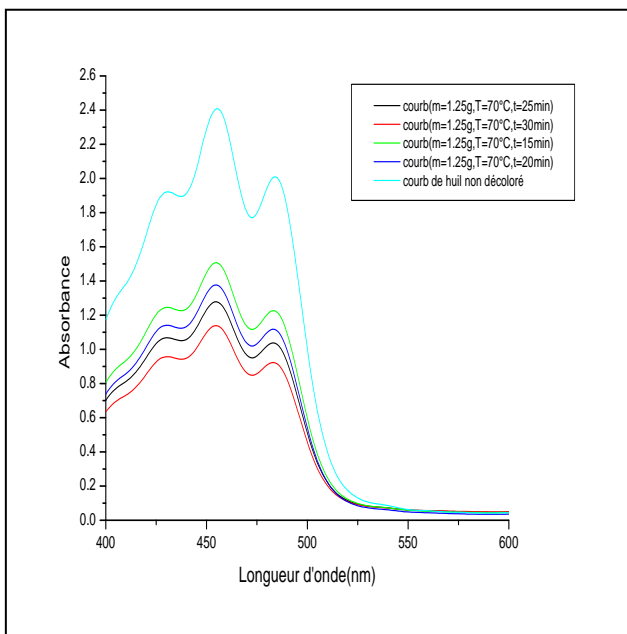
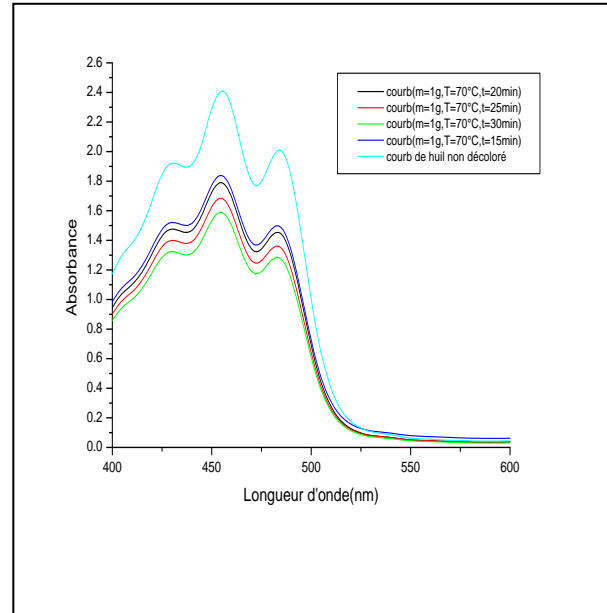
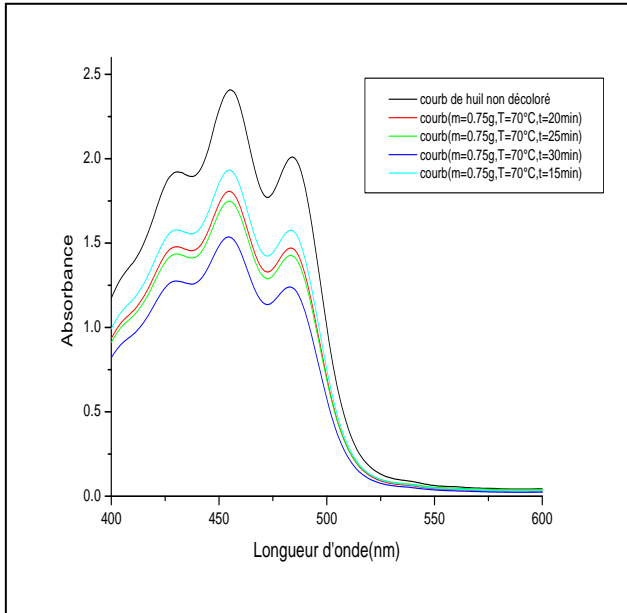
- [1] : C.MEZITI, Régénération et réutilisation d'un déchet provenant de la raffinerie d'huile, mémoire de magister, Université de Bejaia juin (2009).
- [2] : A.BOUKERROUI, M. OUAL, Edible oil bleaching with a bentonite activated by micro wave irradiation, *Ann.chim.Sci.Mat*, 27(4), pp 73-81, (2002).
- [3] : J.CLAUDE CHEFTEL, Introduction à la biochimie à la technologie des aliments, Lavoisier tome 1, (1977).
- [4] : J.DENISE, Raffinage des corps gras, In : manuel des corps gras Tome 2, 31 36Ed, Tec, Doc, Paris, Lavoisier, pp 789-842, (1992).
- [5] : J.GORNAY, transformation par voie thermique de triglycérides et d'acide grasse application à la polarisation chimique des déchets lipidiques, thèse de doctorat (2006).
- [6] : J.TREMODIERES et Al ; Manuel d'alimentation humaine (1980).
- [7] : A.KARLESKIND, manuel des corps gras tome 2, Editions Tec et Doc, Lavoisier, paris, pp 1571-1578, (1992).
- [8] : J.P.POISSON, M.NARCE, Corps gras alimentaires : aspects chimiques, biochimiques et nutritionnels. In : lipides et corps gras alimentaires, Paris, Tec, Doc, Lavoisier : 4-17(2003).
- [9] : J. GRAILLE ; Lipides des corps gras alimentaires, Lavoisier (2003).
- [10] : A. POUZET, <manuel des corps gras>, Technique et Doc, Paris, 787 p, (1992).
- [11] : G.LINDEN, D. LORIENT, Huiles et graisses végétales. In : biochimie agroindustriel. Ed : Masson, Paris, Milan, Barcelone : 287-338, (1994).
- [12] : J.SOULIER.M FARINES, Principaux constituants chimiques des corps gras, manuel des corps gras, Tome : 1, Ed techniques et documentation, Londres Paris New York(1992).
- [13] : P.FOLLY. Catabolisme de la chlorophylle b : structures-mécanismes et synthèses, Thèse de la faculté des sciences de l'université de Fribourg, Suisse: 192, (2000).
- [14] : C.ALAIS, L. GUY, M. LAURENT, Biochimie Alimentaire, 5ème édition de l'abrégé, Dunod, Paris, pp 61-71 (2003).
- [15] : C. Mohtadji - Lamballais, Les aliments : 96p, 99p, (1989).
- [16] : Z.konpratiev, Thum.Nouveau Larousse encyclopédique V2 : 1555p, 1452p, (2003).
- [17] : Debruyne, Ignace, transformation et aspects industriels, technique de l'ingénieur, traité agroalimentaire, F6030, P1-12, (2001).
- [18] : A.CHAUVEL, G.MONNIER, Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. C. R. Acad. Sci, 264, série D, 1969-1972, (1967).

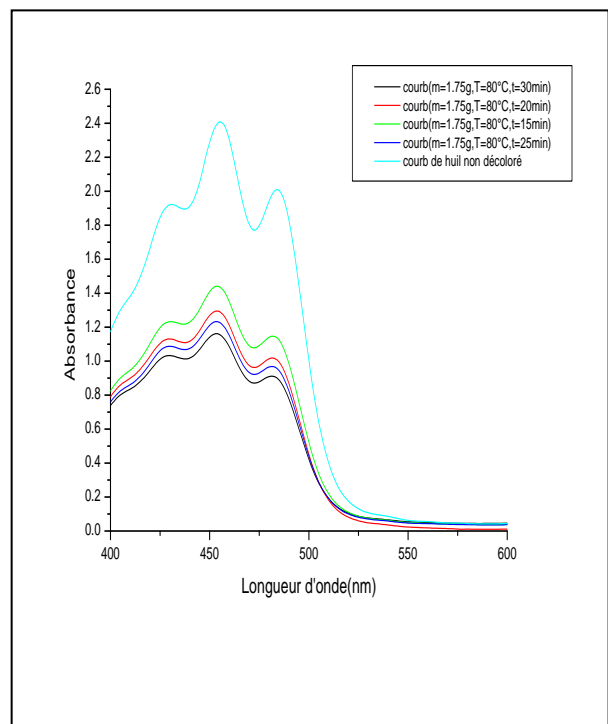
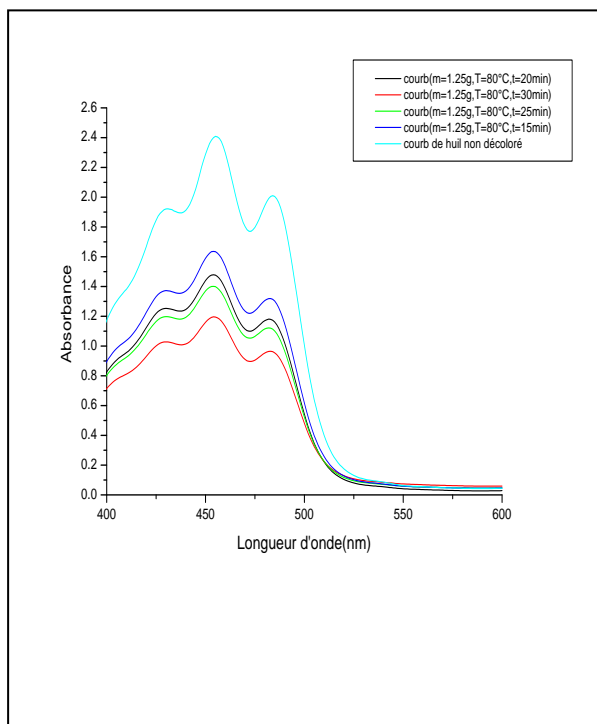
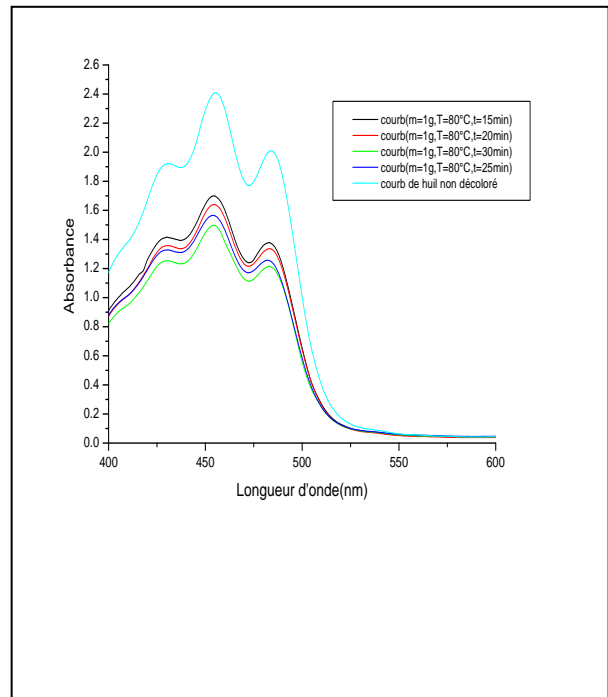
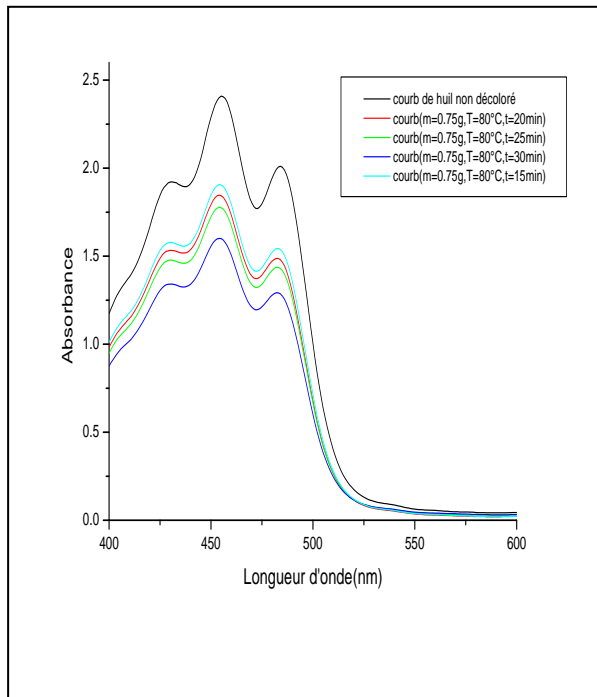
- [19] : G. M. HERNANDEZ: Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à Balayage Environnementale (ESEM) Et l'analyse digitale d'images, Thèse de doctorat, P17, (2002).
- [20] : L. AMIROUCHE.Mémoire de magister : Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Université Mouloud Mammeri (TIZI-OUZOU), promotion (2011).
- [21] : I.C.BOURG, Caractérisation du comportement d'une bentonite sodique pour l'isolement des déchets : Transport diffusif des traceurs ioniques (Na⁺, Sr²⁺, Cs⁺ et Cl⁻) dans la bentonite sodique compactée saturée, et titration acide-base de la montmorillonite , Thèse doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, (2004).
- [22]: M.DANI,A.MEUNIER, M.ZAHRAOUI, D.BEAUFORT, M.ELWARTITI, C. FONTAINE, B.BOUKILI, B.EIMahi, Clay mineralogy and chemical composition of bentonites from the Gourougou volcanic massif (northeast Morocco) ,Clays and Clay Minerals, 250–267, 53, (2005).
- [23] : S. PAUMIER, facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile – eau pour des suspensions de smectites, Thèse doctorat, Université de poitiers, (2007).
- [24]: Y.SARIKAYA, M. ONAL, B. BARAN, T. ALEMDAROGLU, « The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite », Clays and Clay Minerals 557- 562, 18, (2000).
- [25]: E.BOJEMUELLE, A. NENNEMANN, G.LAGALY, « Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites », Applied Clay Science 277–284, 18, (2001).
- [26] : A.BOUKERROUI, Thèse de Doctorat Es-Science, USTO Oran, (2002).
- [27] : C. Louazani : décoloration d'une huile végétale par la bentonite de Maghnia activée l'acide chloridrique (HCL), Thèse Doctora, Université El-Harrach (Alger).
- [28]: W. L. SIEW, Y.A TAN, T.S TANG, Silica refining of palm oil, Journal of American oil chemist's society, 71:1013-1016, (1994).
- [29]: G.KAYNAK,MERSOZ .KARA H, Invistingation of the properties of oil at the bleaching unit of on oil refinery, Journal of colloil and interface science,280: 131-138, (2004).
- [30] : A.Talidi, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la Pyrophyllite traitée et non traitée, Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Agdal Rabat Maroc, (2006).
- [31]: ZSCHAU, Werner Bleaching of fats and oil.European journal of lipid science and technology, N°08, vol103, p 505 – 508, (2001).

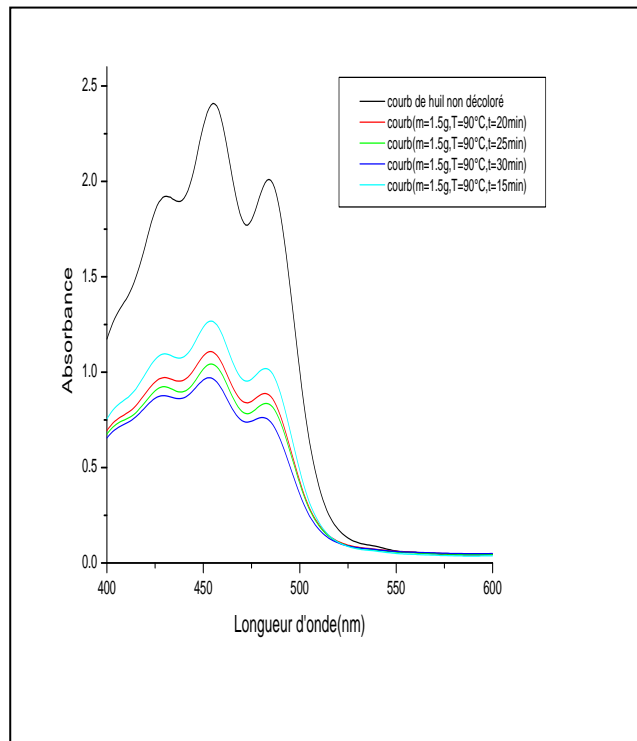
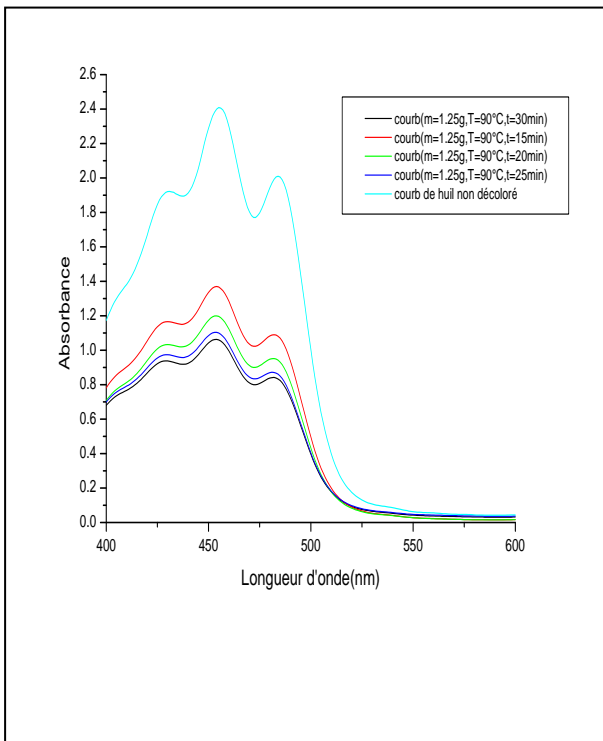
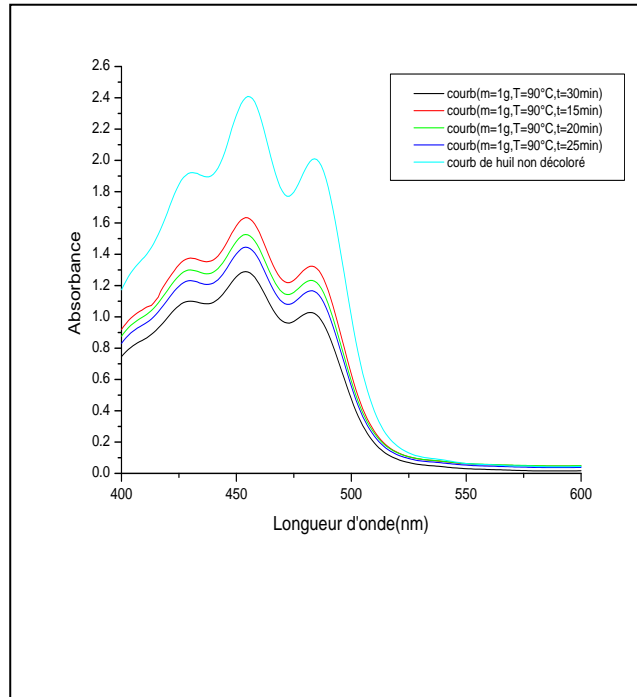
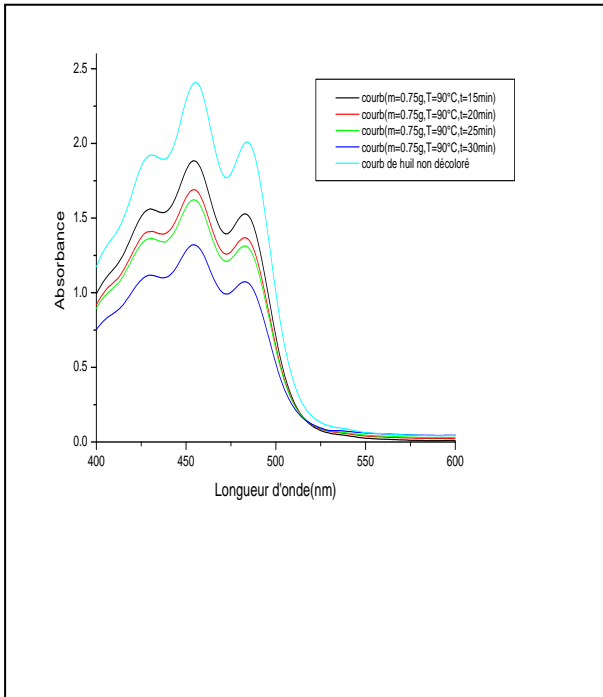
- [32] : Y. BOUNOURI, Contribution à l'étude de l'adsorption d'un colorant textile basique par un complexe argile-oxyde métallique, modélisation par la méthode de plans d'expériences, Mémoire de Magister (2010).
- [33] : N. BARKA, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de doctorat, Université IBN ZOHR Faculté des sciences Agadir Maroc, (2008).
- [34]: R. MOKAYA, W.JONES, M.E DAVIES, M.EWHITTLE. Chlorophyll adsorption by alumina-pillared acid activated clays, *Journal of American oil chemist's society*, 70:241-244, (1983).
- [35]: E.SABAH, Decolorization of vegetable oils: chlorophyll-a adsorption by acid-activated sepiolite, *Journal of colloid and interface science*, 310:1-7, (2007).
- [36]: M. GEORGE, Effect of heating and acid per -treatment on pore size distribution of sepiolite, *Clay Minerals*, 647-655, (2003).
- [37]: E.SRASRA .ETTRABEL SI-AYEDI, Textural properties of acid activated glauconite, *Applied Clay Science*, 17:71-84, (2000).
- [38] : K. MOUSSACEB, Optimisation du système de gestion de l'homogénéisation du cru et du processus technologique de fabrication du ciment dans le système carrière usine de fabrication, Application aux cimenteries Algériennes, Thèse de doctorat en génies des procédés, université de Bejaia, (2007).
- [39] : M. Boumahrat et A.gourdin, Méthodes numériques appliquée, office des publications universitaires, Alger, p 147, (1991).
- [40] : K. MOUSSACEB, modélisation de la cinétique de dégradation de films de PEBD non stabilisés et stabilisés par le tinuvin 783, mémoire d'ingénieur en chimie industrielle, université de Bejaia, (1998).

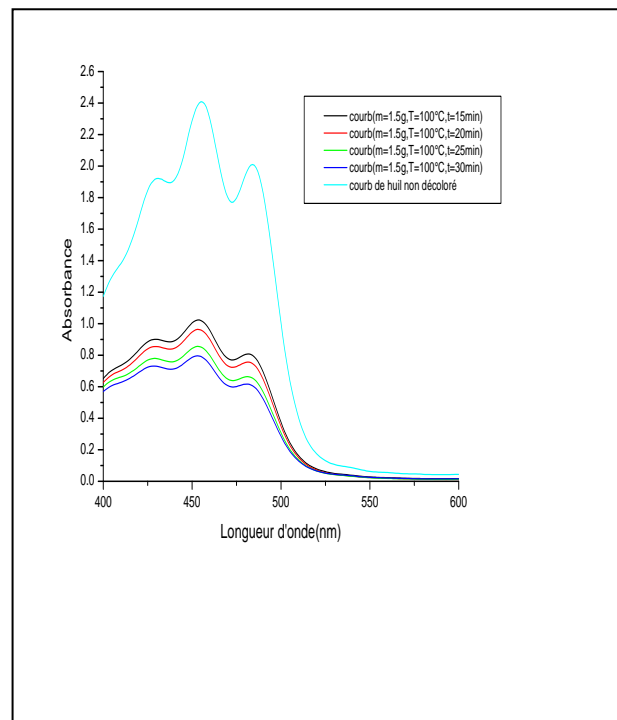
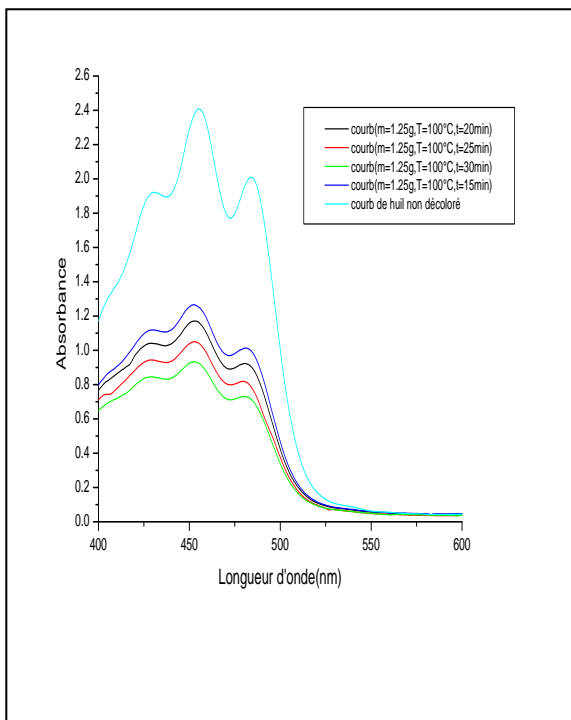
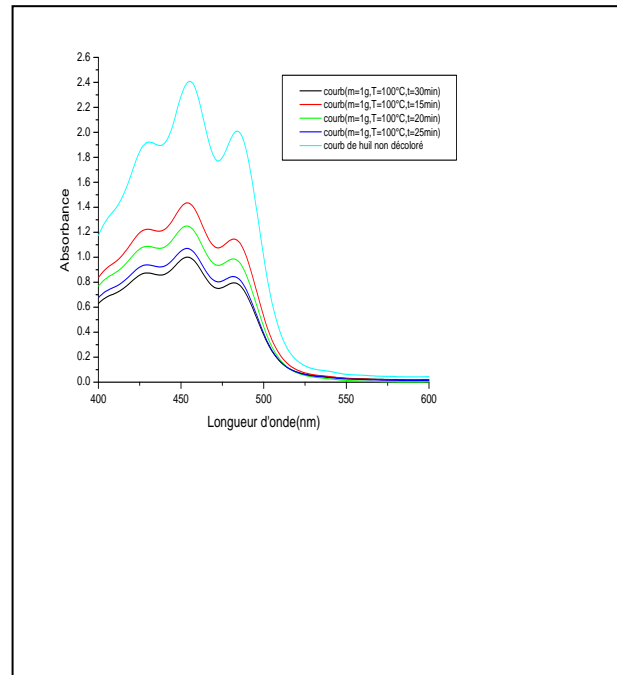
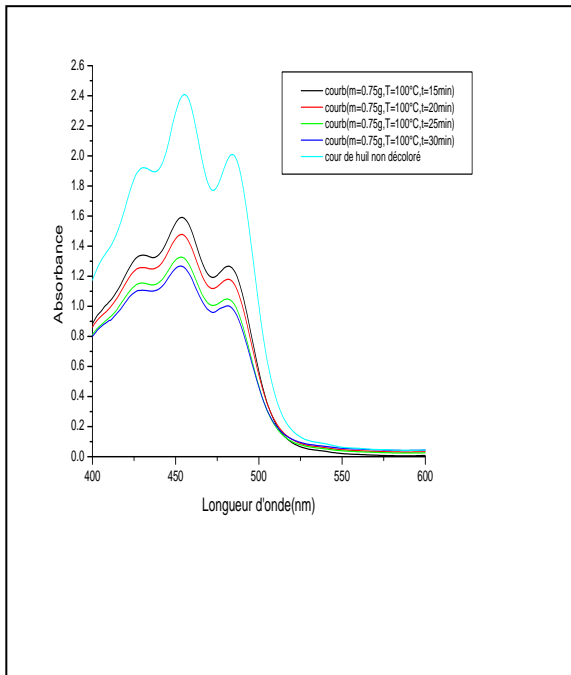
Annexe I

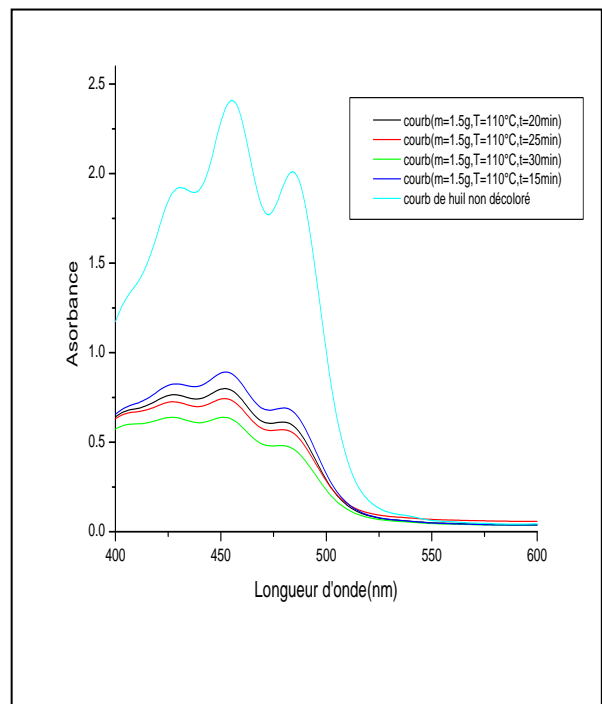
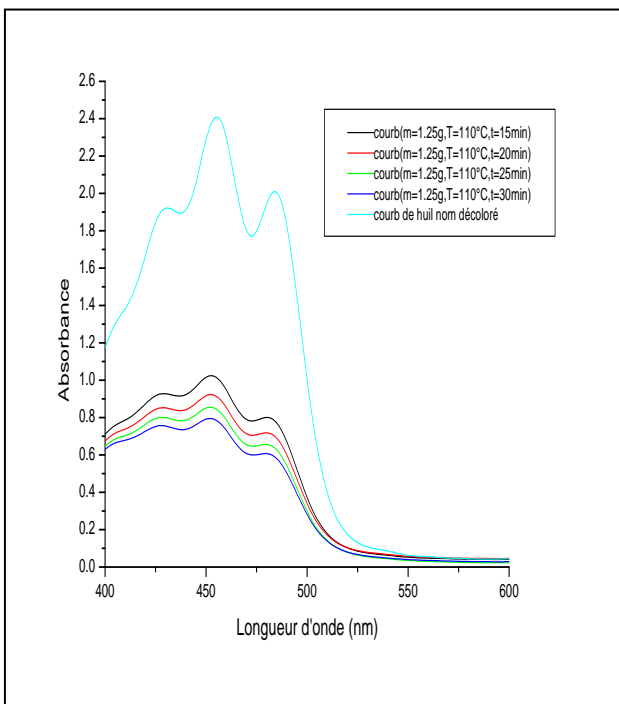
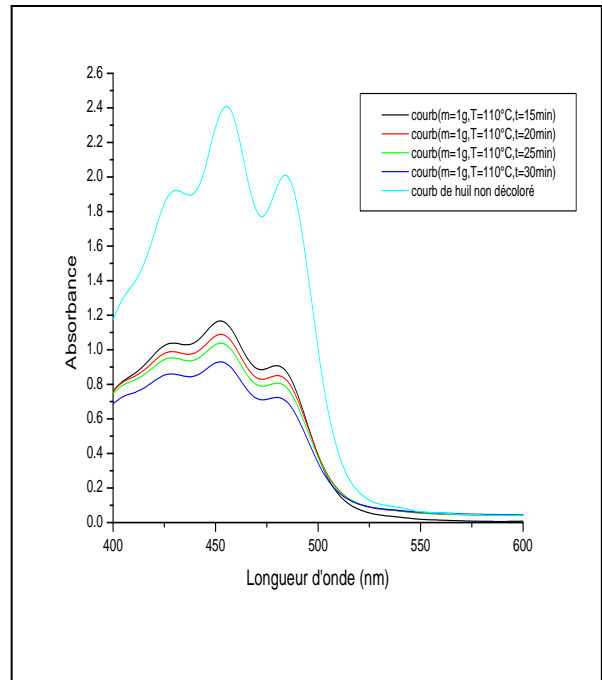
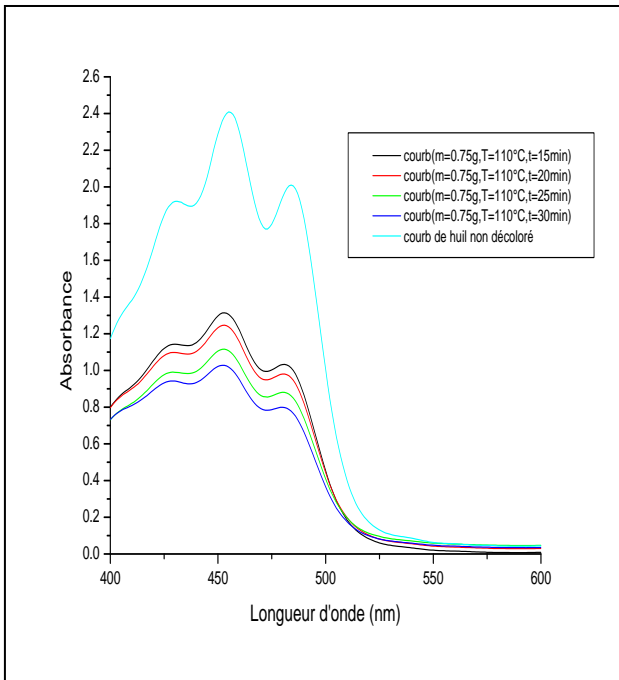
Les figures ci-dessous illustrent la variation de l'absorbance de l'huile décolorée et non décolorée en fonction de la longueur d'onde à différentes températures, une masse fixe et pour différents temps du séjour, qui sont réalisés sous un spectrophotomètre UV-visible.











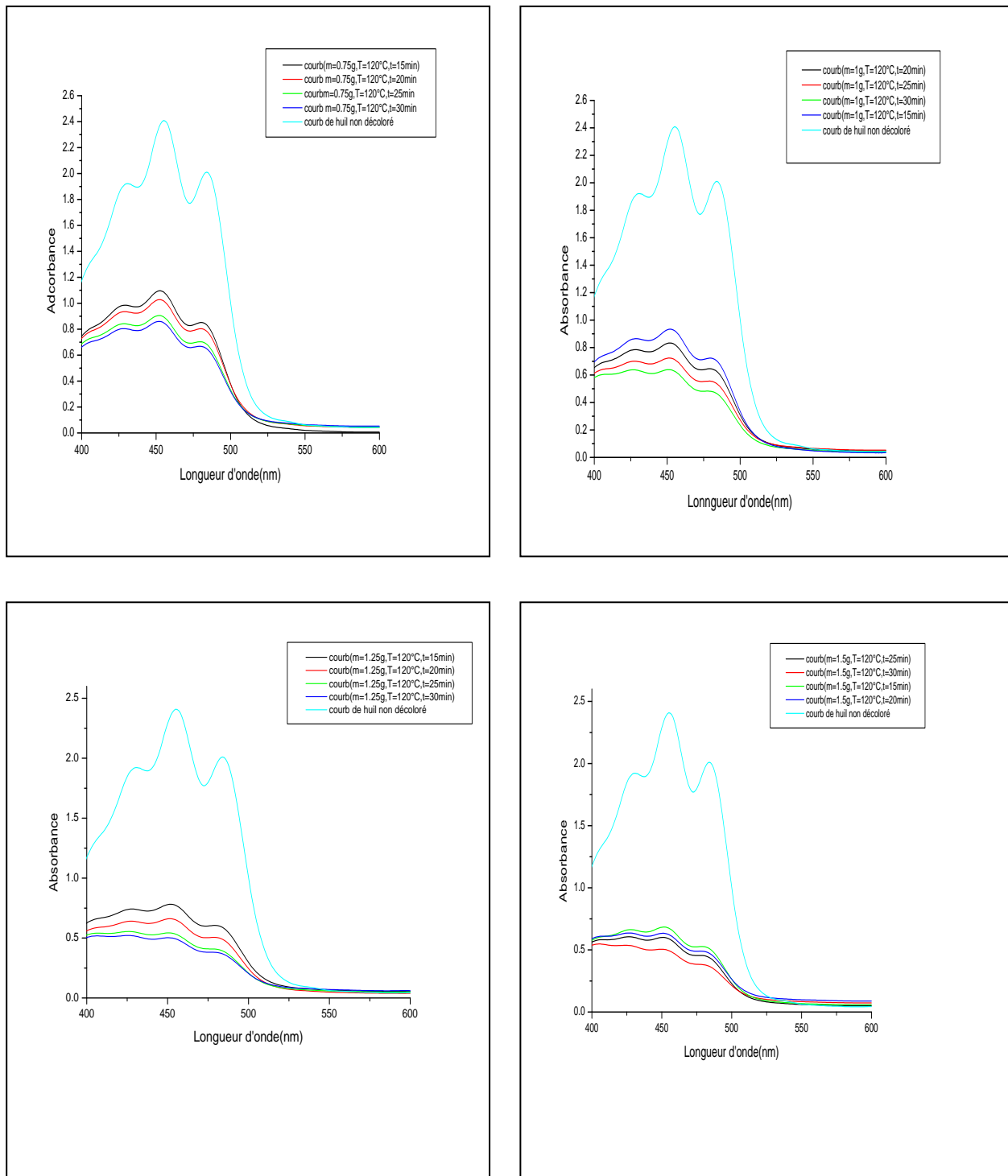


Figure I.1. Variation des absorbances en fonction des longueurs d'ondes.

Annexe II

Le tableau ci-dessous présente la variation du taux de décoloration en fonction du temps de séjours aux différentes températures à une masse fixée.

X : les valeurs de la température (°C).

Y_{obs} : les résultats des tests effectués expérimentalement (Taux de décoloration (%)).

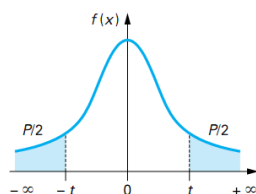
λ : longueur d'Onde (nm).

Tableau II.1. Taux de décoloration en fonction du temps du séjour aux différentes températures, masses de terre décolorante et longueur d'onde.

masse	X	$\lambda=431\text{nm}$				$\lambda=455\text{nm}$				$\lambda=484\text{nm}$			
		Y_{obs} à 15min	Y_{obs} à 20min	Y_{obs} à 25min	Y_{obs} à 30min	Y_{obs} à 15min	Y_{obs} à 20min	Y_{obs} à 25min	Y_{obs} à 30min	Y_{obs} à 15min	Y_{obs} à 20min	Y_{obs} à 25min	Y_{obs} à 30min
m=0.75g	70	17.95	23.10	25.34	33.71	19.76	24.99	27.40	36.24	21.64	26.91	29.10	38.51
	80	17.95	20.29	23.15	30.22	20.96	23.49	26.32	33.58	26.37	26.37	28.80	36.02
	90	18.89	26.59	29.03	41.93	21.88	29.89	32.71	45.20	24.18	32.14	34.87	46.77
	100	30.28	34.60	39.96	42.45	34.12	38.89	45.16	47.70	37.61	41.99	48.71	50.94
	110	40.58	42.92	48.54	51.09	45.83	48.45	54.05	57.74	49.55	52.23	57.16	61.29
	120	48.85	51.45	56.35	58.32	54.88	57.74	62.85	64.71	58.56	60.99	65.97	67.71
m=1g	70	20.91	23.26	27.21	31.16	23.70	25.69	30.09	34.04	25.62	27.76	32.44	36.22
	80	26.48	29.34	30.90	34.80	29.47	31.92	35.12	37.90	31.69	33.58	37.91	39.75
	90	28.51	32.47	36.00	42.82	32.21	36.74	40.10	46.57	34.32	38.90	42.19	49.15
	100	36.37	43.56	51.52	54.58	40.56	48.28	55.71	58.53	43.48	51.49	58.41	60.74
	110	46.04	48.65	50.57	55.41	52.05	55	57.28	61.73	56.12	58.66	60.75	64.87
	120	55.15	66.88	63.79	67.17	61.68	65.83	70.40	73.93	65.02	68.85	73.28	76.86
m=1.25g	70	35.22	40.63	44.48	50.21	34.83	42.84	46.95	52.72	39.05	44.48	48.46	54.18
	80	28.67	34.86	37.72	46.51	32.17	38.69	41.93	50.39	34.62	41.64	44.63	52.14
	90	39.39	46.30	49.37	51.45	43.25	50.35	54.34	56	46.22	53.13	57.16	58.56
	100	41.83	45.94	50.99	56.14	47.99	51.68	56.70	61.56	50.40	54.97	60.89	64.43
	110	51.82	55.77	58.48	60.87	57.87	62.06	64.88	67.41	61.09	65.17	68.31	70.70
	120	61.60	66.91	71.54	73.31	67.91	72.93	77.91	79.53	70.74	75.67	80.45	81.69
m=1.5g	70	31.16	36.78	38.92	41.78	34.29	40.22	42.84	45.41	36.81	42.68	45.42	48.21
	80	45.58	47.34	52.39	57.80	48.90	51.43	56.25	61.56	51.74	54.28	58.90	64.23
	90	43.03	49.48	52.03	54.47	47.45	54.13	56.79	59.94	49.60	56.17	58.56	62.79
	100	53.17	55.57	59.57	62.12	57.66	60.15	64.63	67.12	60.25	62.83	67.41	69.85
	110	57.18	60.46	62.54	67.12	63.34	67.21	69.53	73.89	66.52	70.45	72.49	76.91
	120	50.10	67.22	68.83	72.63	71.98	73.74	75.51	79.49	74.57	76.46	78.21	81.69
m=1.75	70	35.74	44.33	45.58	46.46	39.23	47.86	49.48	50.77	41.84	49.95	51.84	53.53
	80	35.90	41.26	43.50	46.36	40.35	46.41	49.02	52.01	43.43	49.90	52.44	55.22
	90	52.29	54.26	56.45	58.17	56.87	58.69	61.23	63.51	59.26	61.24	63.78	66.17
	100	57.65	60.25	64.25	66.75	62.81	65.79	69.77	72.10	65.92	70.35	72.79	74.73
	110	61.65	69.87	70.97	74.97	68.12	75.96	77.41	81.69	71.14	78.61	80.35	84.38
	120	74.66	75.96	79.50	81	80.74	82.35	85.47	88	83.03	84.52	87.51	90.05

Annexe III

Table de Student

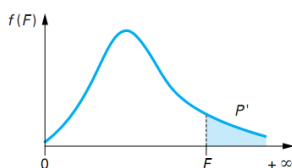


v	P											
	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	0,05	0,01	
1	0,158 4	0,324 9	0,509 5	0,726 5	1,000 0	1,376 4	1,962 6	3,077 7	6,313 7	12,706 2	63,655 9	
2	0,142 1	0,288 7	0,444 7	0,617 2	0,816 5	1,060 7	1,386 2	1,885 6	2,920 0	4,302 7	9,925 0	
3	0,136 6	0,276 7	0,424 2	0,584 4	0,764 9	0,978 5	1,249 8	1,637 7	2,353 4	3,182 4	5,840 8	
4	0,133 8	0,270 7	0,414 2	0,568 6	0,740 7	0,941 0	1,189 6	1,533 2	2,131 8	2,776 5	4,604 1	
5	0,132 2	0,267 2	0,408 2	0,559 4	0,726 7	0,919 5	1,155 8	1,475 9	2,015 0	2,570 6	4,032 1	
6	0,131 1	0,264 8	0,404 3	0,553 4	0,717 6	0,905 7	1,134 2	1,439 8	1,943 2	2,446 9	3,707 4	
7	0,130 3	0,263 2	0,401 5	0,549 1	0,711 1	0,896 0	1,119 2	1,414 9	1,894 6	2,364 6	3,499 5	
8	0,129 7	0,261 9	0,399 5	0,545 9	0,706 4	0,888 9	1,108 1	1,396 8	1,859 5	2,306 0	3,355 4	
9	0,129 3	0,261 0	0,397 9	0,543 5	0,702 7	0,883 4	1,099 7	1,383 0	1,833 1	2,262 2	3,249 8	
10	0,128 9	0,260 2	0,396 6	0,541 5	0,699 8	0,879 1	1,093 1	1,372 2	1,812 5	2,228 1	3,169 3	
11	0,128 6	0,259 6	0,395 6	0,539 9	0,697 4	0,875 5	1,087 7	1,363 4	1,795 9	2,201 0	3,105 8	
12	0,128 3	0,259 0	0,394 7	0,538 6	0,695 5	0,872 6	1,083 2	1,356 2	1,782 3	2,178 8	3,054 5	
13	0,128 1	0,258 6	0,394 0	0,537 5	0,693 8	0,870 2	1,079 5	1,350 2	1,770 9	2,160 4	3,012 3	
14	0,128 0	0,258 2	0,393 3	0,536 6	0,692 4	0,868 1	1,076 3	1,345 0	1,761 3	2,144 8	2,976 8	
15	0,127 8	0,257 9	0,392 8	0,535 7	0,691 2	0,866 2	1,073 5	1,340 6	1,753 1	2,131 5	2,946 7	
16	0,127 7	0,257 6	0,392 3	0,535 0	0,690 1	0,864 7	1,071 1	1,336 8	1,745 9	2,119 9	2,920 8	
17	0,127 6	0,257 3	0,391 9	0,534 4	0,689 2	0,863 3	1,069 0	1,333 4	1,739 6	2,109 8	2,898 2	
18	0,127 4	0,257 1	0,391 5	0,533 8	0,688 4	0,862 0	1,067 2	1,330 4	1,734 1	2,100 9	2,878 4	
19	0,127 4	0,256 9	0,391 2	0,533 3	0,687 6	0,861 0	1,065 5	1,327 7	1,729 1	2,093 0	2,860 9	
20	0,127 3	0,256 7	0,390 9	0,532 9	0,687 0	0,860 0	1,064 0	1,325 3	1,724 7	2,086 0	2,845 3	
21	0,127 2	0,256 6	0,390 6	0,532 5	0,686 4	0,859 1	1,062 7	1,323 2	1,720 7	2,079 6	2,831 4	
22	0,127 1	0,256 4	0,390 4	0,532 1	0,685 8	0,858 3	1,061 4	1,321 2	1,717 1	2,073 9	2,818 8	
23	0,127 1	0,256 3	0,390 2	0,531 7	0,685 3	0,857 5	1,060 3	1,319 5	1,713 9	2,068 7	2,807 3	
24	0,127 0	0,256 2	0,390 0	0,531 4	0,684 8	0,856 9	1,059 3	1,317 8	1,710 9	2,063 9	2,797 0	
25	0,126 9	0,256 1	0,389 8	0,531 2	0,684 4	0,856 2	1,058 4	1,316 3	1,708 1	2,059 5	2,787 4	
26	0,126 9	0,256 0	0,389 6	0,530 9	0,684 0	0,855 7	1,057 5	1,315 0	1,705 6	2,055 5	2,778 7	
27	0,126 8	0,255 9	0,389 4	0,530 6	0,683 7	0,855 1	1,056 7	1,313 7	1,703 3	2,051 8	2,770 7	
28	0,126 8	0,255 8	0,389 3	0,530 4	0,683 4	0,854 6	1,056 0	1,312 5	1,701 1	2,048 4	2,763 3	
29	0,126 8	0,255 7	0,389 2	0,530 2	0,683 0	0,854 2	1,055 3	1,311 4	1,699 1	2,045 2	2,756 4	
30	0,126 7	0,255 6	0,389 0	0,530 0	0,682 8	0,853 8	1,054 7	1,310 4	1,697 3	2,042 3	2,750 0	
40	0,126 5	0,255 0	0,388 1	0,528 6	0,680 7	0,850 7	1,050 0	1,303 1	1,683 9	2,021 1	2,704 5	
50	0,126 3	0,254 7	0,387 5	0,527 8	0,679 4	0,848 9	1,047 3	1,298 7	1,675 9	2,008 6	2,677 8	
60	0,126 2	0,254 5	0,387 2	0,527 2	0,678 6	0,847 7	1,045 5	1,295 8	1,670 6	2,000 3	2,660 3	
80	0,126 1	0,254 2	0,386 7	0,526 5	0,677 6	0,846 1	1,043 2	1,292 2	1,664 1	1,990 1	2,638 7	
100	0,126 0	0,254 0	0,386 4	0,526 1	0,677 0	0,845 2	1,041 8	1,290 1	1,660 2	1,984 0	2,625 9	
120	0,125 9	0,253 9	0,386 2	0,525 8	0,676 5	0,844 6	1,040 9	1,288 6	1,657 6	1,979 9	2,617 4	
200	0,125 8	0,253 7	0,385 9	0,525 2	0,675 7	0,843 4	1,039 1	1,285 8	1,652 5	1,971 9	2,600 6	
∞	0,125 7	0,253 3	0,385 3	0,524 4	0,674 5	0,841 6	1,036 4	1,281 6	1,644 9	1,960 0	2,575 8	

Table de Fisher

v1 : degré de liberté au numérateur

v2 : degré de liberté au dénominateur



v ₂	v ₁															
	1	2	3	4	5	6	8	10	12	18	24	30	50	60	120	
1	161,446	199,499	215,707	224,583	230,160	233,988	238,884	241,882	243,905	247,324	249,052	250,096	251,774	252,196	253,254	
2	18,513	19,000	19,164	19,247	19,296	19,329	19,371	19,396	19,412	19,440	19,454	19,463	19,476	19,479	19,487	
3	10,128	9,552	9,277	9,117	9,013	8,941	8,845	8,785	8,745	8,675	8,638	8,617	8,581	8,572	8,549	
4	7,709	6,944	6,591	6,388	6,256	6,163	6,041	5,964	5,912	5,821	5,774	5,746	5,699	5,688	5,658	
5	6,608	5,786	5,409	5,192	5,050	4,950	4,818	4,735	4,678	4,579	4,527	4,496	4,444	4,431	4,398	
6	5,987	5,143	4,757	4,534	4,387	4,284	4,147	4,060	4,000	3,896	3,841	3,808	3,754	3,740	3,705	
7	5,591	4,737	4,347	4,120	3,972	3,866	3,726	3,637	3,575	3,467	3,410	3,376	3,319	3,304	3,267	
8	5,318	4,459	4,066	3,838	3,688	3,581	3,438	3,347	3,284	3,173	3,115	3,079	3,020	3,005	2,967	
9	5,117	4,256	3,863	3,633	3,482	3,374	3,230	3,137	3,073	2,960	2,902	2,864	2,803	2,787	2,748	
10	4,965	4,103	3,708	3,478	3,326	3,217	3,072	2,978	2,913	2,798	2,737	2,700	2,637	2,621	2,580	
11	4,844	3,982	3,587	3,357	3,204	3,095	2,948	2,854	2,788	2,671	2,609	2,570	2,507	2,490	2,448	
12	4,747	3,885	3,490	3,259	3,106	2,996	2,849	2,753	2,687	2,568	2,505	2,466	2,401	2,384	2,341	
13	4,667	3,806	3,411	3,179	3,025	2,915	2,767	2,671	2,604	2,484	2,420	2,380	2,314	2,297	2,252	
14	4,600	3,739	3,344	3,112	2,958	2,848	2,699	2,602	2,534	2,413	2,349	2,308	2,241	2,223	2,178	
15	4,543	3,682	3,287	3,056	2,901	2,790	2,641	2,544	2,475	2,353	2,288	2,247	2,178	2,160	2,114	
16	4,494	3,634	3,239	3,007	2,852	2,741	2,591	2,494	2,425	2,302	2,235	2,194	2,124	2,106	2,059	
17	4,451	3,592	3,197	2,965	2,810	2,699	2,548	2,450	2,381	2,257	2,190	2,148	2,077	2,058	2,011	
18	4,414	3,555	3,160	2,928	2,773	2,661	2,510	2,412	2,342	2,217	2,150	2,107	2,035	2,017	1,968	
19	4,381	3,522	3,127	2,895	2,740	2,628	2,477	2,378	2,308	2,182	2,114	2,071	1,999	1,980	1,930	
20	4,351	3,493	3,098	2,866	2,711	2,599	2,447	2,348	2,278	2,151	2,082	2,039	1,966	1,946	1,896	
21	4,325	3,467	3,072	2,840	2,685	2,573	2,420	2,321	2,250	2,123	2,054	2,010	1,936	1,916	1,866	
22	4,301	3,443	3,049	2,817	2,661	2,549	2,397	2,297	2,226	2,098	2,028	1,984	1,909	1,889	1,838	
23	4,279	3,422	3,028	2,796	2,640	2,528	2,375	2,275	2,204	2,075	2,005	1,961	1,885	1,865	1,813	
24	4,260	3,403	3,009	2,776	2,620	2,508	2,355	2,255	2,183	2,054	1,984	1,939	1,863	1,842	1,790	
25	4,242	3,385	2,991	2,759	2,603	2,490	2,337	2,236	2,165	2,035	1,964	1,919	1,842	1,822	1,768	
26	4,225	3,369	2,975	2,743	2,587	2,474	2,321	2,220	2,148	2,018	1,946	1,901	1,823	1,803	1,749	
27	4,210	3,354	2,960	2,728	2,572	2,459	2,305	2,204	2,132	2,002	1,930	1,884	1,806	1,785	1,731	
28	4,196	3,340	2,947	2,714	2,558	2,445	2,291	2,190	2,118	1,987	1,915	1,869	1,790	1,769	1,714	
29	4,183	3,328	2,934	2,701	2,545	2,432	2,278	2,177	2,104	1,973	1,901	1,854	1,775	1,754	1,698	
30	4,171	3,316	2,922	2,690	2,534	2,421	2,266	2,165	2,092	1,960	1,887	1,841	1,761	1,740	1,683	
31	4,160	3,305	2,911	2,679	2,523	2,409	2,255	2,153	2,080	1,948	1,875	1,828	1,748	1,726	1,670	
32	4,149	3,295	2,901	2,668	2,512	2,399	2,244	2,142	2,070	1,937	1,864	1,817	1,736	1,714	1,657	
33	4,139	3,285	2,892	2,659	2,503	2,389	2,235	2,133	2,060	1,926	1,853	1,806	1,724	1,702	1,645	
34	4,130	3,276	2,883	2,650	2,494	2,380	2,225	2,123	2,050	1,917	1,843	1,795	1,713	1,691	1,633	
35	4,121	3,267	2,874	2,641	2,485	2,372	2,217	2,114	2,041	1,907	1,833	1,786	1,703	1,681	1,623	
40	4,085	3,232	2,839	2,606	2,449	2,336	2,180	2,077	2,003	1,868	1,793	1,744	1,660	1,637	1,577	
50	4,034	3,183	2,790	2,557	2,400	2,286	2,130	2,026	1,952	1,814	1,737	1,687	1,599	1,576	1,511	
80	3,960	3,111	2,719	2,486	2,329	2,214	2,056	1,951	1,875	1,734	1,654	1,602	1,508	1,482	1,411	
100	3,936	3,087	2,696	2,463	2,305	2,191	2,032	1,927	1,850	1,708	1,627	1,573	1,477	1,450	1,376	
120	3,920	3,072	2,680	2,447	2,290	2,175	2,016	1,910	1,834	1,690	1,608	1,554	1,457	1,429	1,352	

Résumé

Dans ce travail nous sommes intéressés à étudier les facteurs qui influent sur le phénomène de décoloration des huiles, L'étude concerne trois paramètres à savoir le temps de contact terre –huile, la masse et la température. Des modèles mathématiques ont été élaborés puis implémentés dans le langage de programmation FORTRAN. D'après les résultats obtenus de modélisation, les deux modèles à plusieurs variables qu'on a proposés et le modèle à une seule variable reflètent les phénomènes chimiques (adsorption) étudiés.