

Mémoire de Master

Présenté par :

-OUAZENE Nadjat

-KACEMI Nawel

En vue de l'obtention du diplôme de master en chimie

Spécialité : chimie analytique

Thème :

**Modélisation par les plans d'expériences du procédé
de la décoloration de l'huile de tournesol**

Devant le jury composé de : 31/10/2020

Nom et Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Sifaoui Hocine	Chimie	Président
Bounouri Yassine	Chimie	Examineur
Hanache Zahir	Chimie	Encadreur

Remerciement

Avant tout nous remercions le bon dieu le tout puissant, pour le courage, la force qu'il nous a donné pour mener ce travail jusqu'à la fin.

Nous tenons à adresser nos sincère et vif remerciements à notre encadreur Mr Hanache Zahir de nous avoir encadré, et orienté sur le bon chemin, pour sa disponibilité, sa gentillesse, ses conseils judicieux et la confiance placé en nous qui nous ont été d'un grand soutien moral et qui nous ont amené à réaliser ce travail.

Nous remercions les membres de jury, Mr Sifaoui Hocine d'accepter de présider le jury, et Mr Bounouri Yassine d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous voudrions remercier profondément Mr Slimani Nadir et Mr Bensina pour leurs orientations et leurs aides.

Nos remerciements les plus sincères et les plus chaleureux vont, également, à toute la promo Analyse chimique 2020 et à toutes les personnes qui ont cru en nous et qui nous ont aidés de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

M^{mes} Ouazene et Kacemi

Dédicace

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude...

L'amour, le respect, la reconnaissance ...

Aussi c'est tout simplement que.



Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, et mon amour éternel.

Puisse dieu le très haut, vous accorde santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

A mes chers et adorable frère et sœurs

Fouzia, Akram, Massinissa, Youba, Yougourthen et Guilissa.

A mes oncles et tante sans exception.

A mes chers cousin et cousine.

A toute mes chers amis et mes adorables amies.

A ma binôme Nadjet.

A tous ceux qui m'ont aidé sans rien en retour.

Nawel

Dédicace

Louange à dieu le tout puissant

Je dédis ce modeste travail à :

À ma mère, qui par sa présence seule, apaise le cœur et donne
le goût de vivre.

À mon père, qui est à la fois mon idole et ma sécurité, jamais
je serais ce que j'aurais été sans lui.

Chers parents,

Je veux vous dire qu'aucun dédicace ni aucun mot ne pourra
exprimer la profondeur de mes sentiments pour vous, c'est avec
le plus grand amour et dévouement que je vous offre ce
modeste travail en hommage de ma gratitude qui ne sera
jamais assez pour tous vos sacrifices et votre abnégation, je ne
vous remercierais jamais assez, j'espère simplement que vous
êtes fières de moi. Que dieu vous prête longue vie afin que je
puisse toujours vous combler.

À mes chères sœurs Samia et Amel et mon très cher frère
Manis.

À mes grandes mères Massouda et Falma, à mon grand père Amer, que dieu les protège, et à la mémoire de mon grand père Salah, vous êtes toujours dans nos cœurs.

À toute ma famille, oncles, tantes, cousins et cousines.

À toutes mes amies.

À tous ce que j'aime et je respecte

À ceux qui m'ont tous donné sans rien en retour

À ceux qui m'ont encouragé de près et de loin

À ma binôme Nawel

Je vous aime tous et j'espère que la vie vous réservera plein de bonheur et de réussite

Nadjet

« Avec nos pensées, nous bâtissons notre monde »

Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction	1

Chapitre I: synthèse bibliographique

I.1. Les corps gras	3
I.1.1. Définition	3
I.1.2. Origine	3
I.1.3. Composition d'un corps gras	3
I.1.3.1. Constituants majeurs	3
I.1.3.1.1. Triglycérides	3
I.1.3.1.2. Acides gras	4
I.1.3.2. Constituants mineurs	5
I.1.3.2.1. Phospholipides (composé phosphoré)	5
I.1.3.2.2. Constituants insaponifiable	5
I.1.4. Propriété des corps gras	7
I.1.4.1. Propriétés physiques	7
I.1.4.1.1. Etat naturel et l'aspect	7
I.1.4.1.2. La densité	7
I.1.4.1.3. La solubilité des lipides	7
I.1.4.1.4. La viscosité	7
I.1.4.2. Propriétés chimiques	8
I.1.4.2.1. L'hydrogénation	8
I.1.4.2.2. L'hydrolyse	8
I.1.4.2.3. La saponification	8

I.1.5.Raffinage des huiles	9
I.1.5.1. Etape de raffinage	9
I.1.5.1.1. La démulgation	11
I.1.5.1.2. La neutralisation	11
I.1.5.1.3. Lavage et séchage	11
I.1.5.1.4. Décoloration	11
I.1.5.1.5. Le décirage	11
I.1.5.1.6. La désodorisation	12
I.1.5.1.7. Refroidissement	12
I.1.6. La décoloration des huiles	12
I.1.6.1. Définition	12
I.1.6.2. Fonctionnement de la décoloration	12
I.1.7. Les facteurs influant sur la décoloration	13
I.1.7.1. Le temps de contact.....	13
I.1.7.2. La température	13
I.1.7.3. L'agitation	13
I.1.7.4. L'humidité	13
I.1.7.5. Sous vide	13
I.1.7.6. La surface spécifique	13
I.1.7.7. La quantité de l'adsorbant	13
I.2. L'argile	14
I.2.1.Généralité	14
I.2.1.1. Définition.....	14
I.2.1.2. Origine	14
I.2.2. Structure microscopique des argiles	14
I.2.2.1. La couche tétraédrique	15
I.2.2.2. La couche octaédrique	15

I.2.3. Propriétés des argiles	17
a. Surface spécifique.....	17
b. Capacité d'échange cationique	18
I.2.4. Classification des argiles	18
a- Les minéraux fibreux	18
b- Les minéraux phylliteux à structure lamellaire.....	19
I.2.4.1. La classification selon le taux d'occupation des sites octaédriques	19
I.2.4.2. Classification selon la composition des feuillets et leurs modes d'empilement.....	19
I.2.4.2.1. Minéraux argileux interstratifiés	20
I.2.4.2.2. Minéraux argileux simples	20
a. Groupe des minéraux de type 1 :1 (TO) ou minéraux à 7Å	22
b. Groupe des minéraux de type 2 :1 (TOT) ou minéraux à 10 Å	22
c. Groupe des minéraux de type 2 :1 :1 (TOTO) ou minéraux à 14 Å	23
I.2.5. Activation des argiles	24
I.2.5.1. Activation acide	24
I.2.5.2. Activation thermique	24
I.2.5.3. Organophilisation	25
I.2.6. Utilisation de l'argile activée	26
I.2.7. Utilisation des argiles dans le procédé du raffinage des huiles	27
I.2.8. Effet de rejet de la terre décolorante usée sur l'environnement	27

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Huile de tournesol	29
II.1.1. Définition	29
II.1.2. Les caractéristiques de la plante de tournesol	29
II.1.2.1. Le capitule	30

II.1.2.2. L'appareil végétatif	30
II.1.2.3. Le système racinaire	30
II.1.3. Les caractéristique de la graine	30
II.1.4. Composition de la graine	31
II.1.4.1. Constituants de la coque	31
II.1.4.2. Constituants de l'amande	31
a. Réserve protéique	32
b. Réserve lipidique	32
II.1.5. Composition de l'huile de tournesol	33
II.1.5.1. Composition chimique en corps gras	33
a. Constituants majeurs	33
b. Constituants mineurs	33
II.1.6. Propriétés physico-chimique du tournesol	34
II.1.7. Description de la terre décolorante (SEPIGEL)	34
II.1.7.1. Composition chimique de la terre décolorante SEPIGEL	35
II.2. Méthodes expérimentales	35
II.2.1. Spectroscopie UV visible	35
II.2.1.1. Définition	35
II.2.1.2. Principe de fonctionnement	36
II.2.1.3. Expression des résultats	36
II.2.2. Le mode opératoire de la décoloration	37
II.2.3. Généralité sur la méthode des plans d'expériences	38
II.2.3.1. Introduction	38
II.2.3.2. Plans factoriels complets à deux niveaux 2^k	39
II.2.3.3. Modélisation mathématique	39

II.2.3.3.1. Calcul des coefficients	39
II.2.3.3.2. Formule de codage	40
II.2.3.4. Analyse statistique des résultats	40
II.2.3.5. Test de Student –t	40
II.2.3.5.1. Dans le cas où chaque essai est répété m fois	40
II.2.3.5.2. Dans le cas où l’essai au centre est répété n_0 fois	41
II.2.3.6. Test de Fisher	42
II.2.3.6.1. Recherche de biais.....	42
II.2.3.6.2. Validation de l’équation de régression	42
II.2.3.7. Coefficient de détermination.....	43
II.2.3.8. Optimisation	43

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.1. Spectre d’absorption UV-visible de l’huile de tournesol non décoloré en fonction de la longueur d’onde	44
III.1.2. Spectre d’absorption des échantillons décolorés de l’huile de tournesol.....	45
III.2. Modélisation de la décoloration de l’huile de tournesol et optimisation des paramètres influant	46
III.2.1. Matrice d’expérience pour les taux de l’élimination de la chlorophylle a	46
III.2.2. Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y_1	47
III.2.3. Analyse des variances pour Y_1	48
III.2.4. Matrice d’expérience pour les taux de l’élimination de β carotène (isomère 1)	48
III.2.5. Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y_2	49
III.2.6. Analyse des variances pour Y_2	51
III.2.7. Matrice d’expérience pour les taux de l’élimination de β carotène (isomère 2)	51
III.2.8. Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y_3	52

III.2.9 Analyse des variances pour Y_3	54
III.2.10. Analyse des résidus	54
III.2.11. Etude des effets d'interaction des facteurs	57
III.2.12.Optimisation des paramètres influant sur le taux de décoloration de l'huile	
Tournesol	59
Conclusion	61
Références bibliographique	
Annexes	

Liste des abréviations

ADF : Fraction soluble dans un détergent Acide.

ADL : Fraction soluble dans un détergent de lignine.

AIPEA : Le comité international de classification et de nomenclature des minéraux argileux.

CEC : Capacité d'échange cationique.

D : Distance basale.

DTD : Dosage de la terre décolorante.

NDF : Fraction soluble dans un détergent neutre.

O : Couche octaédrique.

T : Couche tétraédrique.

T : Température.

t : Temps de contact.

TD : Taux de décoloration.

TDU : Terre décoloration usée.

Å : Angstrom.

°C : Degrés Celsius.

nm : Nanomètre.

% : Pourcentage.

λ : La longueur d'onde.

.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O.....	21
Tableau II.1 : Composition des acides gras de l'huile de tournesol	33
Tableau II.2 : La composition de l'insaponifiable de l'huile de tournesol	34
Tableau II.3 : Principales constantes physico-chimique de l'huile de tournesol	34
Tableau II.4 : La composition chimique de SEPIGEL (source COGB-Labelle)	35
Tableau III.1 : Matrice des essais de plan 2^3 et résultats obtenus	46
Tableau III.2 : Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y_1	47
Tableau III.3 : les valeurs des réponses prédites	47
Tableau III.4 : Résultats d'analyse des variances pour Y_1	48
Tableau III.5 : Matrice des essais de plan 2^3 et résultats obtenus	49
Tableau III.6 : Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y_2	49
Tableau III.7 : Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y_2	50
Tableau III.8 : les valeurs des réponses prédites	50
Tableau III.9 : Résultats d'analyse des variances pour Y_1	51
Tableau III.10 : Matrice des essais de plan 2^3 et résultats obtenus	52
Tableau III.11 : Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y_3	52
Tableau III.12 : Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y_3	53
Tableau III.13 : les valeurs des réponses prédites	53
Tableau III.14 : Résultats d'analyse des variances pour Y_1	54
Tableau III.15 : Les valeurs des résidus pour $\lambda= 426$ nm	55
Tableau III.16 : Les valeurs des résidus pour $\lambda=455$ nm.....	55
Tableau III.17 : Les valeurs des résidus pour $\lambda=482$ nm.....	56

Liste des figures

Figure I.1 : Les triglycérides d'acide gras.....	4
Figure I.2 : Structure des acides gras.....	4
Figure I.3 : Structure de tocophérol	5
Figure I.4: Structure de tocotriénol	5
Figure I.5 : Structure de la β - carotène.....	6
Figure I.6: La structure de la chlorophylle a et b	7
Figure I.7: Réaction d'hydrogénation catalytique d'un triglycéride.....	8
Figure I.8: La réaction de saponification	9
Figure I.9: Étapes du raffinage chimique des huiles végétales	10
Figure I.10: Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de Magnésium ainsi que leur agencement en couches.....	15
Figure I.11: Représentation schématique d'une unité structurale d'un minéral argileux (a) sanscations interfoliaires, (b) avec cations interfoliaires	16
Figure I.12: Principe de la diffraction des rayons X et illustration de la loi de Bragg	17
Figure I.13: Illustration de l'empilement des feuillets, montrant les surfaces internes et externes des minéraux argileux	17
Figure I.14: Structure de la couche octaédrique : (a) couche trioctaédrique ; (b) couche Dioctaédrique	19
Figure I.15: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO	22
Figure I.16: Représentation schématique des empilements de tétraèdres Siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT	23

Figure I.17: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type TOTO	24
Figure I.18: Modification organophile des minéraux argileux par échange cationique	26
Figure I.19: Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace interfoliaire	26
Figure II.1 : La plante de tournesol	30
Figure II.2 : La graine de tournesol	31
Figure II.3 : Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible....	36
Figure II.4 : Dispositif de la décoloration.....	37
Figure III.1 : Spectre d'absorption de l'huile de tournesol non décolorée.....	44
Figure III.2 : Spectre exprimant l'évolution des absorbances en fonction des longueurs d'ondes	45
Figure III.3 : Diagramme des résidus pour $\lambda=426$ nm	55
Figure III.4 : Diagramme des résidus pour $\lambda=455$ nm.....	56
Figure III.5 : Diagramme des résidus pour $\lambda=482$ nm	57
Figure III.6 : Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de tournesol, en fonction de dosage de la terre décolorante et la température ($\lambda=426$ nm)	57
Figure III.7 : Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de tournesol, en fonction de temps de contact et la température ($\lambda=426$ nm)	58
Figure III.8 : Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de tournesol, en fonction de dosage de la terre décolorante et la température ($\lambda=455$ nm)	58
Figure III.9 : Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de tournesol, en fonction de dosage de la terre décolorante et la température ($\lambda=482$ nm)	59
Figure III.10 : Diagramme d'optimisation	60

Introduction

Introduction générale

Les huiles se dégradent sous l'effet d'un certain nombre de composés indésirables qu'il faut éliminer tels que : les phospholipides, les acides gras libres, les pigments colorés, les produits secondaires d'oxydation et les traces des métaux.... afin de fournir aux consommateurs des huiles comestibles et résistantes à l'oxydation, une technologie est mise en œuvre appelée « raffinage » [1].

Le raffinage des huiles est un procédé d'amélioration des caractéristiques d'une huile qui comprend une série de traitement: dégommeage, neutralisation, lavage, séchage, décoloration et désodorisation. Il a pour but d'obtenir un produit qui répond aux normes imposées (une saveur douce, un goût discret, et une couleur appréciable) par les organismes responsables de la salubrité des aliments en éliminant toutes traces des impuretés présentes dans l'huile [2], [3], [4].

Dans ce mémoire nous sommes intéressés à l'étude de la décoloration qui est une étape très importante du raffinage. Elle sert à éliminer les pigments colorés (chlorophylle a et β carotène) existants dans l'huile par l'adsorption [5].

Ce phénomène se réalise en ajoutant à l'huile une terre décolorante qui est une argile activée par un acide fort qui a une grande capacité d'adsorption.

L'objectif de ce travail est d'élaborer des modèles mathématiques régissant la décoloration de l'huile de tournesol en fonction des principaux paramètres l'influant à savoir : la température de la décoloration, le dosage de la terre décolorante et le temps de contact terre/huile ce qui va permettre, d'une part, d'optimiser ces paramètres et d'autre part, de prévoir les taux de décoloration de l'huile de tournesol qui traduisent l'élimination des pigments colorés de chlorophylle a et de β carotène. Par conséquent, les quantités de déchets de terres décolorantes usées peuvent être réduites afin de minimiser leur impact néfaste sur l'environnement.

L'approche statistique utilisée pour modéliser des phénomènes physicochimiques est le modèle linéaire qui est sous la forme suivante [6]:

$$Y = f(x) = a_0 + a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij \dots z} x_i x_j \dots x_z$$

Y : Taux de décoloration

x_i, x_j, x_z : Variables

a₀, a_i, a_{ij} : Coefficient de modèle

La modélisation est réalisée à l'aide de logiciel Minitab17 en utilisant un plan factoriel complet 2^3 qui a été élaboré et en procédant à son exécution après avoir mis les données expérimentales sous forme matricielle.

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres:

Dans le chapitre I, on y trouve une étude bibliographique organisée sur deux points : les corps gras et les argiles.

Dans le chapitre II, on a présenté le matériel et les méthodes utilisés dans cette étude.

Le chapitre III est consacré aux résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

On termine cette étude par une conclusion générale.

Synthèse bibliographique

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les corps gras

I.1.1. Définition

Les corps gras sont des composés organiques constitués essentiellement de lipides (triglycérides, esters, acides gras et glycérols) , ils se trouvent à une température ambiante (15°C) sous forme d'huile (état liquide) et de graisse (état solide) [7],[8] ,[9] ,[10], ils sont insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques tel que l'éther et le benzène , leur densité est faible par rapport à celle de l'eau [10].

I.1.2. Origine

Les corps gras sont d'origine animale ou végétale.

➤ Animale

Ils sont des matières grasses isolées du tissu adipeux, des graisses sous cutanée ou d'organe, tel que : les beurres, la crème, les saindoux, les suifs, la graisse d'oie, de canard, shortening, et graisses de bœufs...etc. la composition en acide gras varie selon les animaux (mammifères ou poissons ...) et selon les modes de vie (domestique ou sauvage).

➤ Végétale

On distingue les huiles fluides et concrètes qui sont issues de pulpes de fruit ou des graines d'oléagineux tel que :

Les huiles fluides : elles sont liquides à température de 15°C (arachide, tournesol, colza, soja, maïs, noix, olives, amandes.....)

Les huiles concrètes : elles sont solide à température de 15°C (palme, coprah...) [11].

I.1.3. Composition d'un corps gras

Les corps gras sont composés d'une grande variété de constituants, et ils sont classés selon deux fractions, la fraction saponifiable représente 98 à 99% et insaponifiable de 1 à 2%.

Les huiles végétales sont essentiellement constituées de triglycérides. D'autre composées existent naturellement en plus faible quantités, sont appelés constituants mineurs, comme les phospholipides, les stérols, les tocophérols (Vitamine E), et quelques substances anti-nutritives [12].

I.1.3.1. Constituants majeurs

I.1.3.1.1. Triglycérides

Ils sont des triesters formés par une combinaison entre le glycérol et l'acide gras [13].

Il existe deux types de triglycérides : les triglycérides homogènes formés lorsqu'une molécule de glycérol est liée à trois molécules d'un même acide gras, par contre les triglycérides mixtes sont composés d'au moins de deux acides gras différents [14].

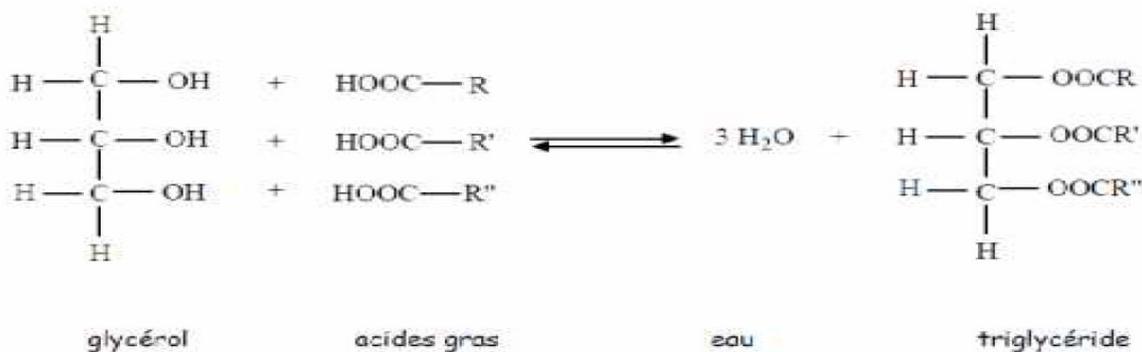


Fig. I.1. : Les triglycérides d'acide gras [15].

I.1.3.1.2. Les acides gras

Les acides gras sont des composés organiques de structure générale RCOOH, formés d'une chaîne de carbone liée à des hydrogènes et des oxygènes [14].

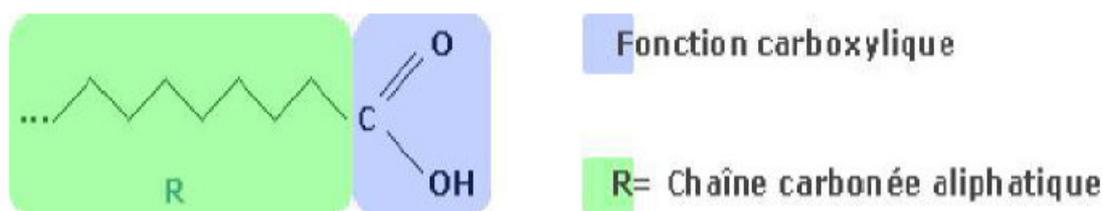


Fig. I.2. : Structure des acides gras

Il existe trois groupes d'acides gras différents :

-Les acides gras saturés de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ sont composés d'une chaîne hydrocarbonée liée uniquement par des liaisons simples [16].

-Les acides gras mono insaturés de formule $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{HC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOH}$, ils possèdent une seule double liaison.

-les acides gras polyinsaturés, ils possèdent plusieurs doubles liaisons. Il existe deux familles d'acides gras polyinsaturés appelés : famille des $\omega 3$ et famille des $\omega 6$ [17].

I.1.3.2. Constituants mineurs

I.1.3.2.1. Phospholipides (composés phosphorés)

Les phospholipides sont des constituants naturels des huiles végétales. Ce sont des glycérols estérifiés en 1 et 2 par des acides gras et en 3 par un phosphate. Ils sont des lipides amphiphiles, constitués d'une partie hydrophobe et une partie hydrophile, cette dernière facilite leur élimination par hydratation.

I.1.3.2.2. Constituants insaponifiables

Appelé constituants non glycérides, ils ne participent pas à la réaction de saponification, parmi ces insaponifiables on cite :

➤ Les stérols

Un stérol est un composé organique constitué de plusieurs cycles liés et d'un groupe d'hydroxyle. Le minimum d'atomes de carbone qu'il peut contenir est 27. Le plus connu des stérols est le cholestérol [18].

➤ Les cires

Ce sont des esters d'acide gras et d'alcool monohydrique (alcool gras principalement et parfois alcool α méthylique)

➤ Les vitamines

Les huiles végétales sont riches en vitamines liposolubles comme la vitamine E. La vitamine E de fonction anti-oxydante se trouve en petites quantités dans les huiles végétales, elle est constituée d'un noyau 6-OH chromane et d'une chaîne carbonée latérale à 16 atomes de structure isoprénique, On distingue deux familles :

-Tocophérol où la chaîne carbonée est totalement saturée.

-Tocotriénol dont la chaîne carbonée latérale possède trois insaturations [19], [20].

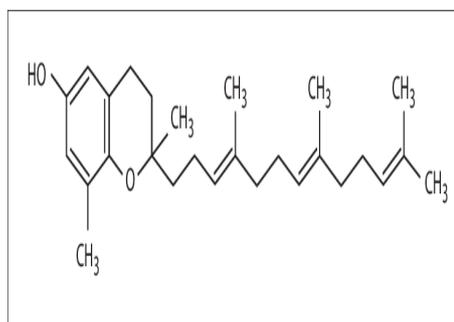
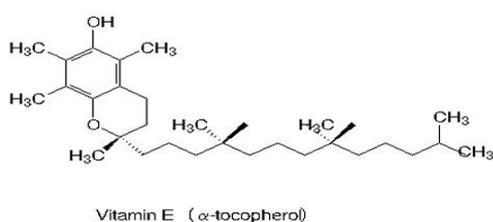


Fig. I. 3. : Structure de tocophérol

Fig. I.4. : Structure de tocotriénol

➤ **Les pigments**

Les principaux pigments colorés présents dans l'huile végétale sont :

- Les caroténoïdes
- Les chlorophylles

A. Les caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des pigments liposolubles largement ré pondus dans la nature, environ six cents caroténoïdes naturels actuellement distingués [21].

Parmi les caroténoïdes, on distingue le carotène qui est un terpène, de couleur orange, ce pigment est nécessaire pour la photosynthèse. Généralement, il se trouve sous forme α et β carotène, tel que ce dernier est le plus ré pondu, sa structure présente deux cycles terminaux liés par une chaîne carbonée, illustré dans la figure suivante :

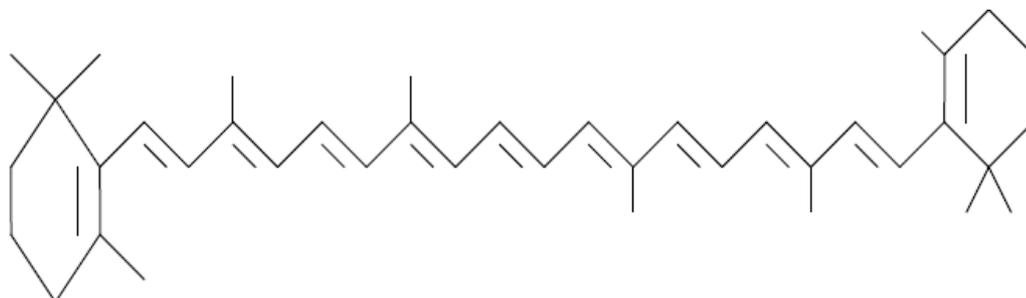


Fig. I.5. : Structure de la β - carotène.

B. chlorophylles

Les chlorophylles les plus ré pondus sont sous forme a_8 et b_9 . Elles forment un système cyclique plan chélatant, et caractérisées par un atome de Magnésium complexé au centre, responsable de la couleur verte des composés qui le constituent [22]. Ces pigments ont un effet négatif sur les huiles végétales, pour cela il faut les éliminer [23].

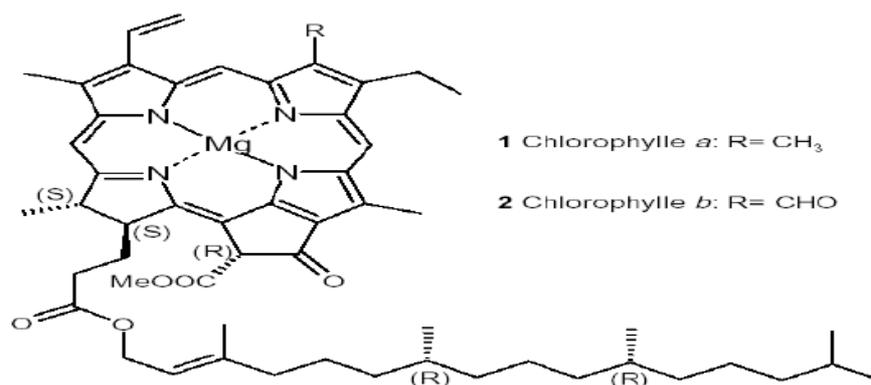


Fig. I.6. : La structure de la chlorophylle a et b

I.1.4. Propriétés des corps gras

Les corps gras possèdent certaines propriétés physico-chimiques qui influent sur les caractéristiques des aliments.

I.1.4.1. Propriétés physiques

I.1.4.1.1. Etat naturel et l'aspect

A la température ambiante (15°C), les corps gras sont solides ou liquides suivant leur composition chimique [18].

I.1.4.1.2. La densité

Selon Formo.M.W 1979, la densité est définie comme étant le rapport de la masse volumique de l'huile par la masse volumique d'eau distillée (on prend le même volume d'huile et d'eau distillée). Elle est toujours inférieure à 1 tel que : la densité des huiles végétales varie de 0,915 à 0,964 et la densité des corps gras animaux varie entre 0,866 et 0,933.

I.1.4.1.3. La solubilité des lipides

La solubilité des huiles végétales et des graisses varie avec le nombre d'atome de carbone et le nombre de double liaison pour les glycérides. Elle décroît avec l'augmentation de nombre de carbone supérieur à 8 (insoluble dans l'eau) et augmente avec le nombre d'insaturation pour les glycérides insaturés.

Généralement, elles sont solubles dans les solvants organiques, par exemple : l'éther, le chloroforme et le benzène [18].

I.1.4.1.4. La viscosité

La viscosité des corps gras dépend de leur structure chimique (longueur de la chaîne carbonée et leur saturation) et de la température. L'élévation du poids moléculaire entraîne

une augmentation de la viscosité, et l'augmentation de l'insaturation entraîne une diminution de cette dernière.

I.1.4.2. Propriétés chimiques

I.1.4.2.1. L'hydrogénation

L'hydrogénation dite catalytique, transforme les huiles insaturées en graisses. L'hydrogène s'additionne aux doubles liaisons des acides gras en présence de catalyseur, suivant la réaction ci-dessous :

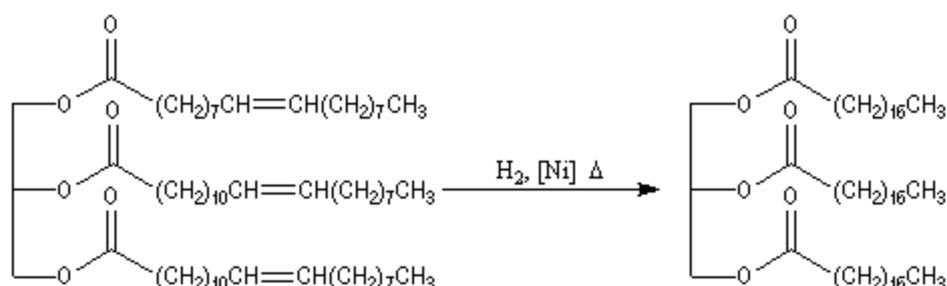
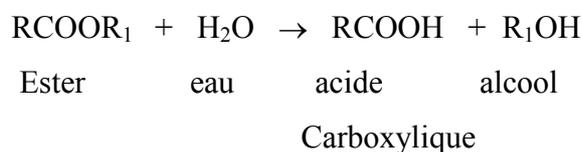


Fig. I.7. : Réaction d'hydrogénation catalytique d'un triglycéride

Industriellement, elle est utilisée pour obtenir des margarines à partir de certaines huiles consommables [18].

I.1.4.2.2. L'hydrolyse

L'hydrolyse conduit à libérer un ou plusieurs alcools et acides carboxyliques constitutifs d'un corps gras, la réaction se fait comme suit [18] :



I.1.4.2.3. La saponification

La saponification se fait par l'action d'ion hydroxyde OH^- sur un ester.

Dans le cas de triglycéride, elle transforme en ion savon soluble (sel de Sodium ou sel de Potassium) la totalité d'acide gras (ion carboxylate issu de l'acide carboxylique constitutif de l'ester) selon la réaction ci-dessous [18] :



Fig. I.8. : La réaction de saponification

I.1.5. Raffinage des huiles

Le raffinage constitue une étape essentielle dans la production des huiles végétales, en effet, il permet d'améliorer les caractères organoleptiques, comme le goût, la limpidité, et la couleur, aussi il élimine les composés indésirables tels que les gommes, les cires, les acides, les pigments, les traces métalliques et les composés odorants volatils [24].

I.1.5.1. Etapes de raffinage

Les huiles peuvent avoir une destination alimentaire qui doivent être traitées, afin d'obtenir une huile de bonne qualité et facile à la conservation.

Parmi les traitements que l'huile alimentaire subit, le raffinage chimique qui passe par différentes étapes [2], [3], [4] :

- La déémucilagination.
- La neutralisation.
- La décoloration.
- La désodorisation.

Le schéma illustré sur la figure suivante montre les différentes étapes du raffinage des huiles alimentaires.

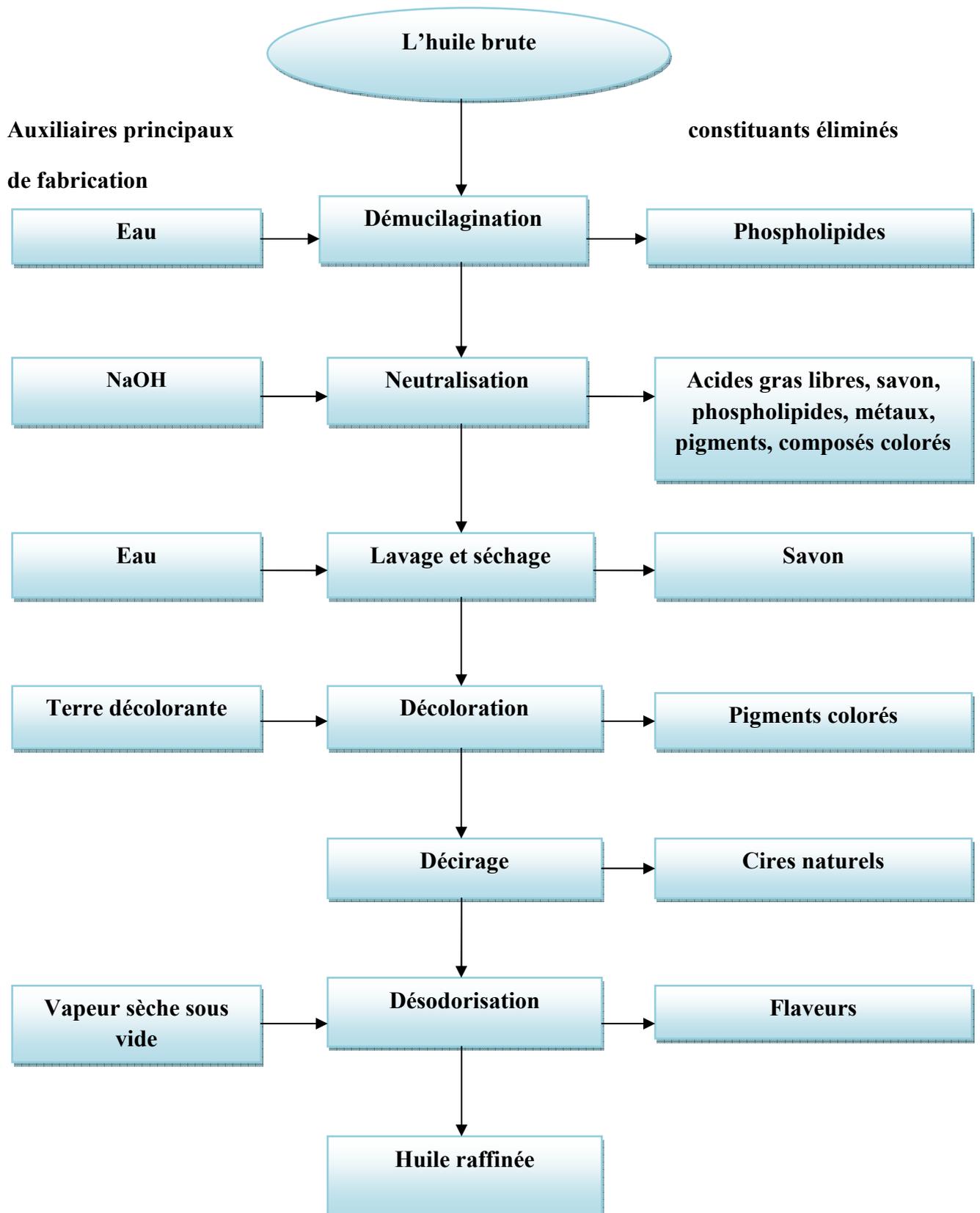


Fig. I.9. : Étapes du raffinage chimique des huiles végétales

I.1.5.1.1. La démulcination

Elle consiste à l'élimination des phospholipides, cette première étape est nécessaire afin d'éviter l'émulsion causée par le mélange de l'eau avec ces phospholipides lors de la neutralisation qui provoque un colmatage au niveau des filtres des installations industrielles, aussi ces impuretés empêchent la désodorisation ultérieure de l'huile neutralisée [25].

I.1.5.1.2. La neutralisation

La neutralisation consiste à l'élimination des acides gras libres de l'huile démulcinée par les deux méthodes suivantes :

- La neutralisation chimique ou alcaline (saponification par la soude ou par la chaux).
- La neutralisation physique (par distillation).

En plus de l'élimination des acides gras libres, la neutralisation permet d'épurer l'huile des phospholipides, des traces des métaux, et des produits dégradés par oxydation [25].

➤ **Neutralisation à la soude**

C'est un traitement de l'huile par un excès léger de la soude pour s'assurer de la transformation totale de l'acide gras libre en savon [26]. La soude doit être ajoutée par précaution afin d'éviter la saponification parasite.

➤ **Neutralisation à la chaux (carbonate de calcium)**

C'est une nouvelle technique de neutralisation qui consiste à utiliser la chaux dans un milieu liquide-solide faiblement hydraté, aussi l'huile traitée par la chaux vive présente les mêmes caractéristiques physicochimiques à celle d'une huile destinée à l'alimentation [27].

I.1.5.1.3. Lavage et séchage

Après la neutralisation, un seul lavage n'est pas suffisant pour éliminer les substances alcalines présentes dans l'huile, donc l'huile doit subir un deuxième lavage avec de l'eau chaude adoucie. Cette opération est dans le but de l'élimination de l'excès de l'humidité dans l'huile lavée. La température de séchage est de 80 -90°C [25].

I.1.5.1.4. Décoloration

Cette étape consiste à éliminer les pigments naturels comme les chlorophylles et les caroténoïdes ainsi que les traces métalliques par adsorption sur une terre décolorante pendant 20 minutes [1].

La séparation de l'huile de la terre chargée en pigments se fait par filtration [25].

I.1.5.1.5. Le décirage

Les huiles de tournesol sont les plus constituées en cires (insolubles à basse température), ces dernières doivent être éliminées par décirage pour obtenir une huile limpide et brillante, cela se fait par trois étapes :

- Refroidissement de l'huile.
- Croissance des cristaux de cires et de TAG.
- Elimination de la fraction solide par filtration [28].

I.1.5.1.6. La désodorisation

La désodorisation se fait par distillation sous vide poussé (< 5 mbar) de 185 à 265°C, avec entrainement à la vapeur. La désodorisation permet donc d'éliminer les traces des produits volatiles, certains pesticides et contaminants de l'environnement ainsi les composés odorants [28].

I.1.5.1.7. Refroidissement

A cette étape, l'huile passe par un échangeur de chaleur en ajoutant de l'acide citrique pour avoir une meilleure conservation.

Le refroidissement de l'huile se fait entre 40 et 50°C, ensuite elle est dirigée au conditionnement [29].

I.1.6. La décoloration des huiles

I.1.6.1. Définition

La décoloration appelé aussi blanchiment est un traitement réalisé sous vide ,fait appel à des réactions physiques d'adsorption en utilisant la terre décolorante ou le charbon actif à la température de 80 à 120°C pendant une durée de 20 à 40 minutes [30].

C'est l'une des étapes essentielle de raffinage des huiles végétales, elle permet d'éliminer les pigments colorants indésirables : chlorophylle et caroténoïdes ainsi les traces de savons, métaux et de phosphores dans le but d'améliorer la qualité d'huile [1].

I.1.6.2. Fonctionnement de la décoloration

La décoloration des huiles végétales est réalisée soit au mode de décoloration continue ou discontinue :

➤ La décoloration discontinue

La décoloration discontinue est effectuée dans un ou plusieurs cuves équipées de tige d'agitation en ajoutant la terre décolorante à l'huile, à une certaine température sous une agitation de la suspension à une durée de 15 à 30 minutes. Dès que la décoloration est finie, le mélange huile terre est séparé par filtration [31].

➤ La décoloration continue

Le premier procédé de la décoloration en continue a été développé par **Kin Wharton**. Ce type de décoloration se réalise grâce à une terre décolorante qui est ajoutée en continue à l'huile qui seront séparées par filtration après un certain temps [31].

I.1.7. Les facteurs influant sur la décoloration

Les facteurs qui influent sur le rendement de la décoloration sont :

I.1.7.1. Le temps de contact

L'expérience pratique et les essais en laboratoire des scientifiques ont prouvé que la durée de décoloration influe sur la décoloration des huiles et qu'elle devrait être de 20 à 30 min pour la plupart de ces dernières.

D'après Eckart et Wirzmuller, la décoloration est observée dans 10 min et après 30 min on remarque sa diminution [5].

I.1.7.2. La température

La décoloration des huiles et des graisses s'effectue à une température optimale qui dépend du type de l'huile. Elles sont traitées à une température oscillante entre 80-100°C [25].

I.1.7.3. L'agitation

L'agitation efficace est utilisée afin de favoriser le contact de milieu à décolorer avec les corps adsorbants (terre / huile), et homogénéiser la suspension formée qui provoque une limitation du temps de la réaction [32].

I.1.7.4. L'humidité

L'étape de séchage est nécessaire pour avoir une adsorption de la terre presque parfaite. L'huile non séchée favorise l'effet acide de corps adsorbant, alors que des valeurs excessives ou très faibles d'humidité présentent une diminution de la capacité d'adsorption de la terre décolorante [33], [34].

I.1.7.5. Sous vide

A une température élevée, l'excès de l'air (O₂) en contact avec l'huile favorise son oxydation [34].

La décoloration doit se réaliser sous vide léger pour éviter la réaction d'oxydation qui est favorisée par dispersion de l'huile sur les particules de la terre [35].

I.1.7.6. La surface spécifique

La surface spécifique est très importante parce qu'elle influe sur le rendement de la décoloration, étant donné que la quantité adsorbée suit une relation proportionnelle avec cette surface.

I.1.7.7. La quantité de l'adsorbant

La quantité de la terre décolorante à utiliser dépend de l'objectif employé et de la nature de l'huile à traiter.

Naturellement, plus la quantité de la terre décolorante est élevée plus les contaminants adsorbés seront éliminés (chacun des contaminants réagit ou adsorbé sur la surface de la terre décolorante avec une cinétique d'adsorption différente).

On conclut que l'obtention d'un rendement de décoloration maximale nécessite une détermination d'un rapport optimal pour chaque terre [35].

I.2. L'argile

I.2.1. Généralités

I.2.1.1. Définition

L'argile est une roche sédimentaire, constituée des particules microcristallines et des minéraux argileux. Ces derniers donnent aux argiles des propriétés de plasticité et de durcissement au séchage ou à la cuisson [36], [37].

I.2.1.2. Origine

Les argiles sont issues d'une dénudation naturelle, effectuée pendant des milliers d'années et ils sont classés en fonction des roches mères et du climat.

En climat froid : L'altération est faible, les minéraux argileux sont issue directement de la roche mère sans modification (chlorite et illite).

En climat chaud et humide : L'altération des minéraux primaires du sol s'effectue progressivement, dans ce cas des nouveaux minéraux argileux se forment (la kaolinite en milieu drainé, les smectites en milieu confiné) [38].

I.2.2. Structure microscopique des argiles

L'évaluation des applications industrielles des argiles nécessite une connaissance de la structure cristalline de celles-ci, pour cela les physiciens ont montré que les argiles sont essentiellement composées de particules microcristallines, appelées des minéraux argileux, en utilisant la diffraction par rayon X. Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (ils s'agissent généralement des silicates d'Aluminium mais parfois des Silicates de Magnésium), appartiennent à la famille des phyllosilicates, ils sont nommés aussi Silicates lamellaires ou Silicates en feuillets, dont la structure cristallographique est un empilement de deux types de couches : couche tétraédrique (T) et couche octaédrique (O) [39].

I.2.2.1. La couche tétraédrique

Chimiquement, les tétraèdres sont constitués des éléments tétraédriques, chaque élément constitué de 04 oxygènes (03 planaires et un apical) entourant un atome de Si^{4+} et Al^{3+} . Afin de former une couche tétraédrique, les tétraèdres sont liés ensemble par leur base en partageant un ion d'oxygène entre 02 tétraèdres. La formule globale de cet ensemble est $n [(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}]$.

I.2.2.2. La couche octaédrique

Les octaèdres sont constitués de 06 ions d'hydroxydes (OH^-) qui entourent l'ion central (soit un ion d'Aluminium (Al^{3+}) soit un ion de Magnésium (Mg^{3+})). Les éléments octaédriques sont liés ensemble d'une façon que chaque groupement fonctionnel (OH^-) est partagé entre 03 éléments octaédriques. la formule globale de ce groupement est $n [\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ ou $n[\text{Mg}_3(\text{OH})_6]$ [40].

La formation d'un feuillet élémentaire est obtenue par l'association de deux ou trois couches, dont la position est détaillée ci-dessous.

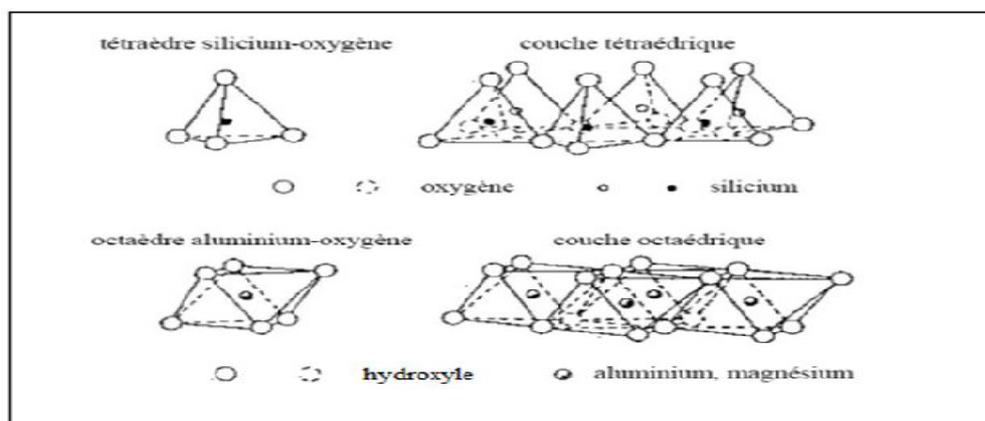


Fig. I.10. : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de Magnésium ainsi que leur agencement en couches [41].

Chaque feuillet élémentaire est séparé par un espace interfoliaire qui peut être vide ou occupé par les cations anhydres ou hydratés. L'unité structurale des minéraux argileux est constituée par une union entre feuillet élémentaire et espace interfoliaire, son épaisseur représente une caractéristique fondamentale connue sous le nom distance interfoliaire ou distance basale « d ».

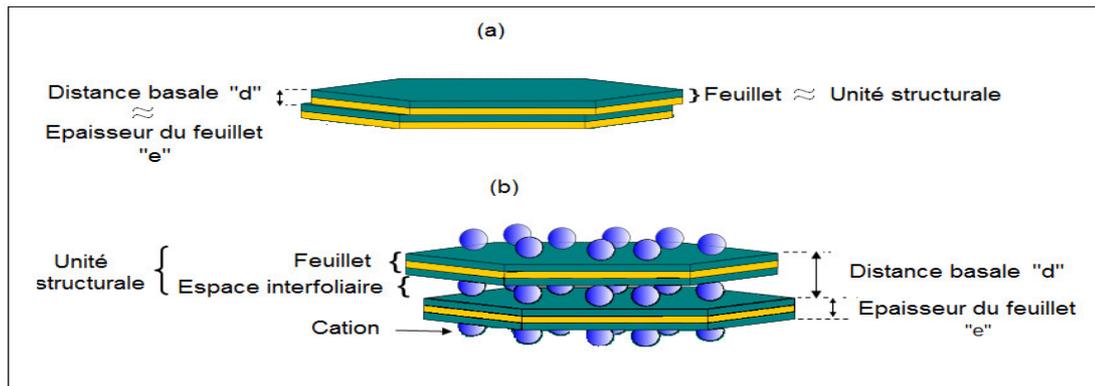


Fig. I.11. : Représentation schématique d'une unité structurale d'un minéral argileux
 (a) sans cations interfoliaires, (b) avec cations interfoliaires.

La distance basale est déterminée grâce à une technique appelée diffraction des rayons X. Elle consiste à appliquer un rayonnement d'une longueur d'onde du domaine des rayons X (entre 0,1 et 10 nm) sur un échantillon orienté ou non, qui donne un enregistrement de l'intensité des rayons diffractés en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. La périodicité de l'arrangement atomique des cristaux facilite l'analyse des phases cristallines, ces périodicités sont dues à un empilement des plans identiques, elles sont décrites par la distance réticulaire. Chaque pic formé par la diffraction est associé à un plan atomique imaginaire, désigné par les indices de Miller (h, k, l) [42].

La valeur de la distance interfoliaire peut être calculée à partir de la position angulaire de la réflexion basale, correspondant au plan atomique (h k l) selon la loi de Bragg :

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

n : l'ordre de réflexion (nombre entier) , d : distance réticulaire, λ : la longueur d'onde de faisceau des rayons X (nm), θ : l'angle de diffraction (degré)

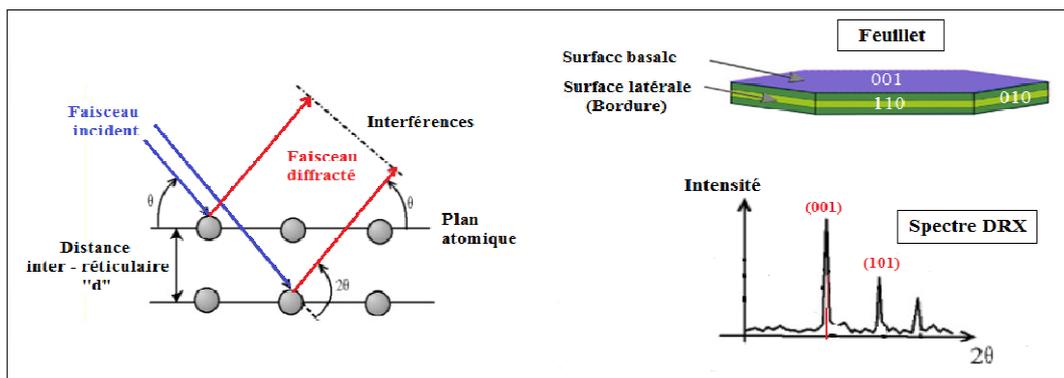


Fig. I.12. : Principe de la diffraction des rayons X et illustration de la loi de Bragg.

I.2.3. Propriétés des argiles

Les propriétés physico-chimiques principales des argiles sont : la surface spécifique et la capacité d'échange cationique(CEC).

a. Surface spécifique

La surface spécifique est une propriété physique importante caractéristique des minéraux argileux [43]. Elle signifie la surface totale par unité de masse du solide accessible aux atomes et aux molécules [44]. Elle est généralement exprimé en m^2/g . La surface totale des matériaux argileux gonflant égale à la surface externe et interne des feuillets. En absence du gonflement la surface totale égale seulement à la surface externe.

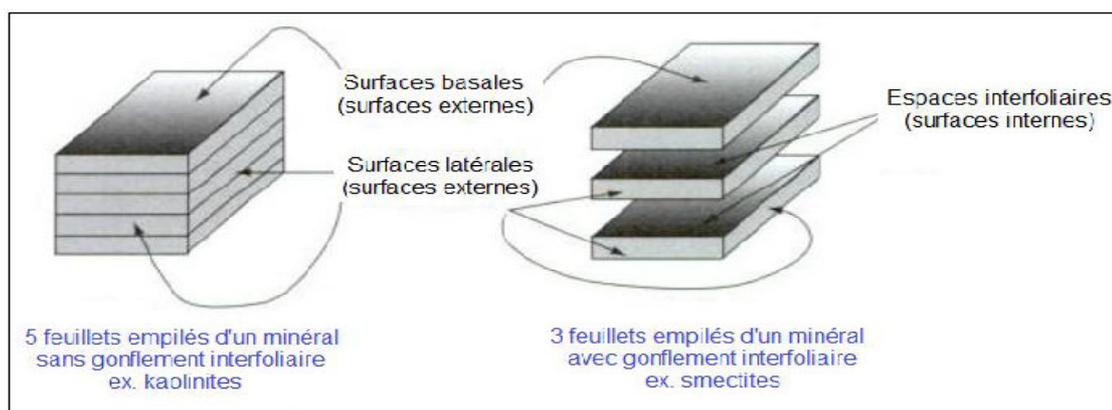


Fig. I.13. : Illustration de l'empilement des feuillets, montrant les surfaces internes et externes des minéraux argileux [45].

La détermination de la surface spécifique est basée sur l'adsorption à basse température d'une couche monomoléculaire des substances. Dans ce cas, les substances adsorbables sont

des gaz inertes, souvent de l'azote car il ne peut pas entrer dans l'espace interfoliaire des minéraux argileux expansibles comme smectite et vermiculite [43].

b. Capacité d'échange cationique

Elle représente des cations adsorbés par les matériaux argileux afin d'obtenir la neutralité électrique [46]. D'une part, l'existence de la capacité d'échange cationique est due au remplacement des atomes de valence n par des atomes de valence inférieur dans les réseaux cristallins. Les charges globales négatives résultantes attirent des cations compensateurs dans l'espace interfoliaire pour obtenir la neutralité électrique [47].

D'autre part, la variation de charges sur les bordures des feuillets provoque l'existence d'une capacité d'échange cationique. Cette variation revient aux liaisons rompues qui font trois types des sites : Si-O, Al-OH et Al-O. ces sites contiennent des hydroxydes amphotères, dépendant de pH du milieu, ils peuvent devenir positifs par adsorption d'un proton ou négatifs par dissociation. Dans ce cas, il en résulte deux formes d'échange : cationique si le matériau est chargé négativement, anionique s'il est chargé positivement.

Pour la détermination de la CEC, il existe divers techniques dont les plus utilisées : la méthode au bleu de Méthylène [48], [49], la méthode au Cobalt [50] et la méthode conductimétrique [51]. La CEC s'exprime en milliéquivalent d'argile ou en centimol de charge positive par kilogramme (cmol / kg).

I.2.4. Classification des argiles

Les minéraux argileux diffèrent les un des autres par leur composition chimique. Leur classification est adaptée par le comité de nomenclature de l'association pour l'étude des argiles (AIPEA), elle varie avec les données structurales, elle permet d'aboutir à une classification qui se repose sur l'utilisation des critères suivants : le type de feuillet (2 :1) ou (1 :1), la charge globale du feuillet, la nature des cations interfoliaires, l'épaisseur et la structure du feuillet [52],[53] ,[54],[55].

Suivant le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres on distingue 02 grandes familles de minéraux argileux :

a- Les minéraux fibreux : ils sont des espèces à pseudo feuillets (exemple : palygorskites et les sépiolites).

b- Les minéraux phylliteux à structures lamellaires : ils sont les plus étudiés, leur classification s'appuie d'une part sur le mode d'agencement des couches tétraédriques et octaédriques pour former les feuillets élémentaires (mode d'empilement), et d'autre part sur le taux d'occupation des sites (di ou tri octaédriques) [56], tel que:

I.2.4.1. La classification selon le taux d'occupation des sites octaédriques

Elle se fait selon le nombre et la nature des cations qui occupent les 03 loges octaédriques d'une demi-maille élémentaire. On distingue donc 02 types de minéraux argileux :

Les minéraux argileux dioctaédriques : ils sont dits dioctaédriques lorsque deux parmi ces trois sites octaédriques sont occupés par des ions trivalents avec le troisième site vacant.

Les minéraux argileux trioctaédriques : ils sont dit trioctaédriques car les ions métalliques divalents occupent tous les sites octaédriques [57].

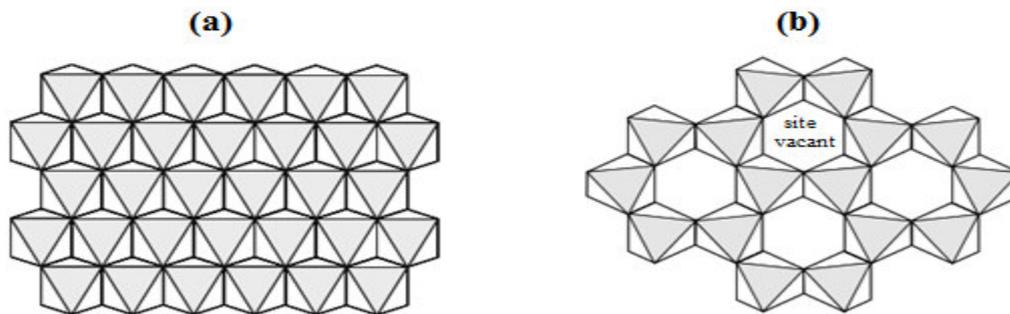


Fig. I.14. : Structure de la couche octaédrique : (a) couche trioctaédrique ; (b) couche dioctaédrique [58].

I.2.4.2. Classification selon la composition des feuillets et leur mode d'empilement

Les minéraux argileux sont différenciés par la manière dont les feuillets élémentaires s'empilent et par le nombre de couches mises en commun dans ce dernier. On distingue 02 types de minéraux : les minéraux argileux simple (concernent les feuillets identiques) et minéraux argileux interstratifiés (concernent les feuillets différents) [57].

I.2.4.2.1. Minéraux argileux interstratifiés

L'interstratification résulte de l'empilement aléatoire ou ordonné suivant l'axe c, de plusieurs espèces de minéraux argileux (deux en général). Les combinaisons possibles entre les différents minéraux sont extrêmement nombreuses, mais seulement quelques unes représentent la majorité des interstratifiés naturels. L'épaisseur du feuillet de ces minéraux est variable.

I.2.4.2.2. Minéraux argileux simples

On distingue 03 grandes familles : les minéraux argileux 1 :1 ou (TO), les minéraux 2 :1 ou (TOT) et les minéraux 2 :1 :1 ou (TOTO).

Tableau I.1 : Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O.

Type d'argile	Formule structurale	Charge à compenser	Groupe	Famille	Exemple
1 :1	$M_{2-3} Si_2O_5 (OH)_4$	0	Kaolinite	Diocatédrigue	Kaolinite
			Serpentine	trioctatédrigue	Antigone
2 :1	$M_{2-3} Si_4O_{10} (OH)_2$	0	Pyrophyllite	Diocatédrigue	Pyrophyllite
			Talc	Trioctatédrigue	Talc
		0,25-0,6	Smectite	Diocatédrigue	Montmorillonite, beidellite
				Trioctatédrigue	Saponite, hectorite
		0,6-0,9	Vermiculite	Diocatédrigue	Vermiculite
				Trioctatédrigue	
1	Mica	Diocatédrigue	Muscovite		
		Trioctatédrigue	Biotite, phlogopite		
2	Mica cassant	Diocatédrigue	Margarite		
		Trioctatédrigue	Clintonite		
2 :1 :1	$M_{2-3}Si_4O_{10} (OH)_2-M- (OH)_{2-3}$	Variable	Chlorite		

a. Groupe des minéraux de type 1 :1 (TO) ou minéraux à 7Å

Les feuillets élémentaires sont constitués d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique, avec une équidistance caractéristique d'environ 7 Å. Chaque maille élémentaire de ce groupe se compose de 04 sites tétraédriques et 06 sites octaédriques, tel que l'ensemble de charge est réparti de telle manière que le feuillet est électriquement neutre.

Les cristallites des minéraux de type TO ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements d'hydroxyles du feuillet voisin.

La cohésion des feuillets est assurée par des ponts d'hydrogènes qui s'établissent entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les oxygènes de la couche tétraédrique, ces ponts d'hydrogènes entraînent un rapprochement des feuillets adjacents qui empêche toute pénétration de molécules d'eaux, de molécules organiques ou d'ions minéraux. Parmi les minéraux argileux qui appartiennent à ce type, on a : la kaolinite (${}^{\text{IV}}(\text{Si}_2) {}^{\text{IV}}(\text{Al}_2) \text{O}_5 (\text{OH})_4$) et la serpentine (${}^{\text{IV}}(\text{Si}_2) {}^{\text{IV}}(\text{Mg}_3) \text{O}_5 (\text{OH})_4$) [57],[59],[60].

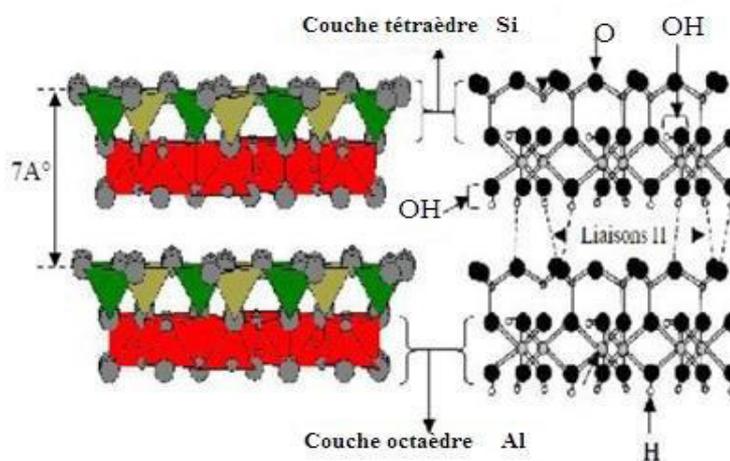


Fig. I.15. : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO [59].

b. Groupe de minéraux de type 2 :1 (TOT) ou minéraux à 10 Å

Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques. Les groupes principaux de cette famille sont le talc, les smectites, la pyrophyllite, les vermiculites, les micas et les illites, tel que les feuillets de talc (trioctaédrique) et la pyrophyllite (dioctaédrique) sont liés les uns des autres par

intermédiaire de force de Vander Waals et ils sont électriquement neutre , par contre la charge des autres minéraux de ce type est une charge négative ,à cause de substitution isomorphe dans la couche tétraédrique ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) et / ou octaédriques ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$) [61].

La maille élémentaire de cette catégorie de minéraux est plane orthogonale et centrée, elle se compose de 06 sites octaédriques et 08 sites tétraédriques dont les paramètres de maille a et b sont dans le rapport : $b = a\sqrt{3}$ [62].

Dés que la totalité des tétraèdres sont occupés par Si^{4+} , le feuillet devient neutre électriquement selon de façon :

- La première : soient les cations bivalents (phyllosilicates trioctaédriques) occupent la totalité des cavités octaédriques.
- La deuxième : soient les cations trivalents (phyllosilicates dioctaédriques) occupent deux tiers des cavités octaédriques [62].

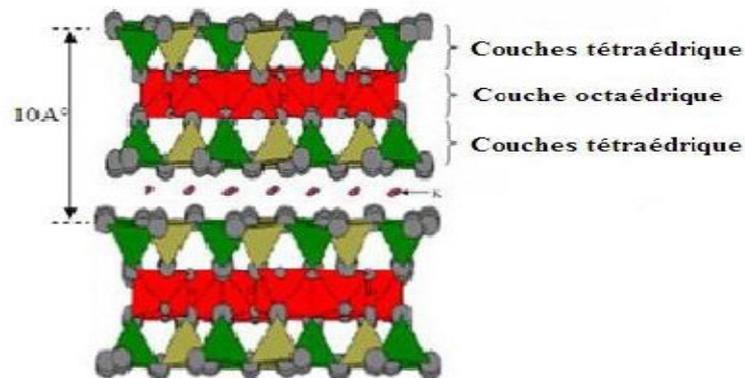


Fig.I.16. : Représentation schématique des empilements de tétraèdres Siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT [59].

c. Groupe de minéraux de type 2 :1 :1 (TOTO) ou minéraux à 14 Å

Les minéraux argileux de ce groupe sont caractérisés par un feuillet constitué en plus des 03 couches de la série 2 :1 par une couche quatrième couche octaédrique qui s'insère dans l'espace interfoliaire. Cette couche octaédrique fait compenser la charge de feuillet en contenant des atomes d'Aluminium et ou de Magnésium. L'équidistance exhibée par les minéraux argileux TOTO est d'environ 14Å, et le minéral argileux cristallisant dans cette structure correspond à la famille des chlorites [59], [60].

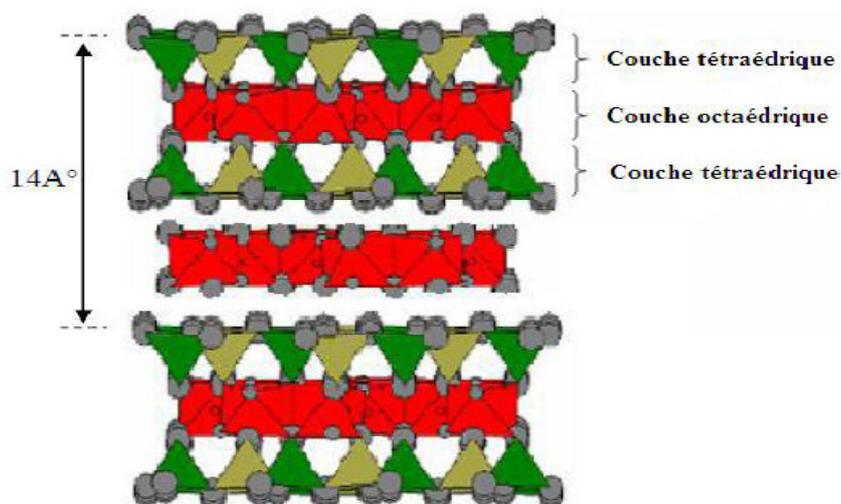


Fig. I.17. : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type TOTO [59].

I.2.5. Activation des argiles

I.2.5.1. Activation acide

L'activation acide (chimique) repose sur le contact des minéraux argileux avec des acides forts, comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, dans le but de la dissolution partielle de matériau et d'améliorer la surface spécifique, la porosité et la surface acide [63]. Pendant le traitement acide des argiles les protons de l'acide diffusent dans les couches des matériaux et attaquent les groupements structuraux OH. L'attaque acide suivie par la destruction des couches tétraédrique provoque la déshydroxylation de l'argile [63].

Généralement les argiles activées par attaque acide sont considérées comme catalyseur acide [64] ou bien employées pour la préparation des terres décolorantes [65].

I.2.5.2. Activation thermique

Le traitement thermique (physique) est un processus dans lequel le matériau est soumis à une élévation de température (chauffage) ou au refroidissement afin d'obtenir des changements des propriétés des matériaux qui sont utilisés à des fins pratiques. Le chauffage modifie la structure cristalline et/ou la composition chimique des argiles, à cause de l'élimination de la matière organique existante dans le matériau, et la production des trois phénomènes suivantes : la déshydratation, la déshydroxylation et la recristallisation.

Chaque phénomène se caractérise par sa température de modification selon les groupes de minéraux argileux [66]. L'estimation de la variation de la température se fait par la

méthode d'analyse thermogravimétrique qui consiste à mesurer la masse de l'argile en fonction de la température.

(i) Déshydratation : est définie par la perte d'une molécule d'eau libre en dessous de 100 °C, et d'eau lié entre 100 et 350°C.

Les minéraux argileux gonflants comme la smectite et la vermiculite perdent leurs molécules d'eau interfoliaire à $T < 100^\circ\text{C}$ dans le cas de remplissage, et à $100^\circ\text{C} < T < 450^\circ\text{C}$ s'il s'agit de l'eau liée aux cations échangeables [67].

(ii) Déshydroxylation : est définie par la perte de l'eau structurale à $350^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$ suite à une élimination des hydroxyles structuraux suivant la réaction : $2 \text{OH} \rightarrow \text{O}_r + \text{H}_2\text{O}$, O_r symbolise l'oxygène résiduel restant dans la structure [68].

La réhydroxylation partielle peut se produire aux minéraux déshydroxylés par immersion dans l'eau ou grâce à l'humidité ambiante [67].



(iii) Recristallisation : est définie par la réorganisation de la phase déshydroxylée du réseau cristallin. La recristallisation se produit à des différentes valeurs de températures selon les espèces qui apparaissent et leur transformation.

La température de transformation varie entre 600°C et 1300°C, suivant le minéral argileux d'après Brindly et Lemaitre [69], afin d'améliorer la capacité de matériau traité [70].

I.2.5.3. Organophilisation

L'organophilisation est un traitement chimique d'un composé hydrophile comme les minéraux argileux qui peuvent être rendus organophile. Elle consiste à remplacer les cations compensateurs des minéraux argileux par des cations porteurs des chaînes alkyles, ce dernier peut être des ions d'alkyle ammonium.

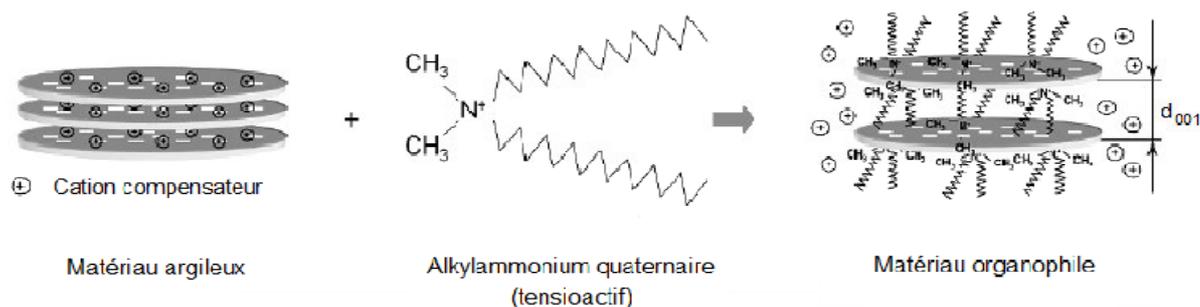


Fig. I.18. : Modification organophile des minéraux argileux par échange cationique [71].

Les chaînes hydrocarbonées peuvent prendre plusieurs structures dans la galerie interfoliaire (monocouche, bicouche, pseudo-tricouche, et paraffinique).

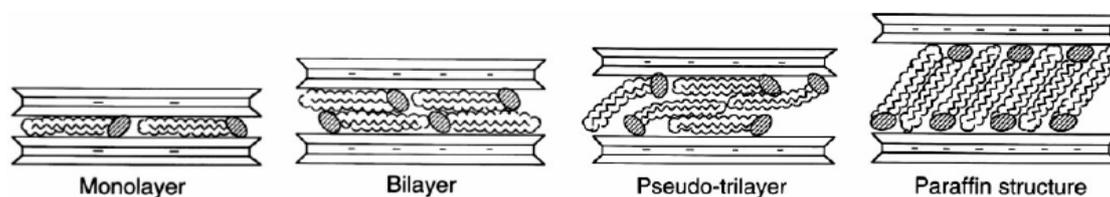


Fig. I.19. : Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace interfoliaire.

I.2.6. Utilisation de l'argile activée

Les argiles ont été connues et utilisées par l'humain depuis l'antiquité. Au départ, elles étaient utilisées dans la fabrication de céramique, mais aujourd'hui elles jouent un rôle important dans certains domaines d'activité grâce à leurs propriétés chimiques et physiques tels, l'extraction et traitement des pétroles bruts et dérivés (dans le domaine de forage des boues, la décoloration des huiles végétales et minérale, le traitement catalytique d'essence, l'élimination des carburants, la désulfuration, cracking catalytique et les graisses lubrifiantes...) [72], la fabrication des produits pharmaceutiques et le traitement des eaux polluées par exemple dans l'adsorption des composés organiques toxiques, et dans l'industrie du papier et textile [73], elles sont utilisées sous forme d'argile pontée avec la formation des matrices inorgano-organique argileux par procédé d'intercalation des différentes substances organiques parmi eux le monomère d'acide acrylique [74], la production des matériaux à grande valeur comme les nanocomposites et les cosmétiques [75], et dans la rétention des éléments radioactifs (capacité à adsorber les radionucléides) [76].

I.2.7. Utilisation des argiles dans le procédé du raffinage des huiles

Les huiles alimentaires d'origine végétale extraites soit des graines (de tournesol, de soja, de colza...), soit des fruits (les olives,...) doivent être de bonne qualité.

Les huiles brutes provenant des graines, contenant essentiellement de triglycérides, possèdent aussi d'autres substances, certaines d'entre elles sont nutritives (vitamines, stérols) et d'autres sont indésirables pour leurs effets négatifs sur la qualité et la conservation des huiles, car elles leur donnent de mauvais goût, couleur indésirable, mauvaise odeur, et perturbent les propriétés fonctionnelles des huiles, afin d'améliorer ces dernières le raffinage des huiles brutes est nécessaire.

Le procédé de raffinage des huiles est de type physico-chimique. Il passe par quatre étapes : la démulcination, la neutralisation, la décoloration et la désodorisation. Après avoir subi les deux opérations de démulcination et de la neutralisation les phospholipides et les acides sont éliminés. Par contre d'autres substances non glycérides existent encore dans l'huile alimentaire [4], parmi ces dernières des chlorophylles, de β - carotène et leurs dérivés, ce qui fait la couleur mal appréciée par le consommateur [77], [78], [79]. Pour éliminer les impuretés qui empêchent la brillance et la limpidité des huiles alimentaires, les raffineries exploitent la grande capacité d'adsorption du charbon et des terres décolorantes, durant l'étape de décoloration. En général, elles utilisent des terres décolorantes (bentonite activées à chaud à l'aide d'un acide sulfurique) [80], [81], [78].

I.2.8. Effet de rejet de la terre décolorante usée sur l'environnement

Les déchets obtenus de la production de l'huile sont : les TDU, les gâteaux de filtration et les goudrons acides...

La terre décolorante usée (TDU) est le principal déchet solide issu à la fin de l'opération de la décoloration, et représente de 0,5 à 2 % en poids des huiles et graisses traitées. Ce déchet contient des impuretés telles que : les pigments, les matières mucilagineuses, les fibres, les produits de dégradation des protéines, des cendres et des savons, et contient aussi une quantité très importante qui arrive jusqu'à 40% de matière grasse qui a été entraînée dans différentes étapes [82].

La mise en décharge de tels déchets est interdite par les autorités pour des raisons écologiques et environnementales, car les TDU rejetées en fin de raffinage de l'huile brute sont caractérisées non seulement de phénomène d'auto-inflammation qui peuvent causer des

explosions et des incendies sur leur lieu de stockage ou en décharge mais aussi présentent également une source potentielle de contamination des eaux et sont des générateurs de mauvaises odeurs [57].

Vu ces différents problèmes environnementaux causés par le rejet des terres décolorantes usées, la recherche des solutions est nécessaire. Parmi les mesures recommandées pour gérer les déchets, on cite :

- l'utilisation d'une technologie de filtration efficace pour réduire la quantité de matière grasse restante dans les panneaux de filtration usés et cela fait réduire les déchets solides et les pertes de matière grasse.
- Le recyclage de la terre décolorante usée (riche en matière grasse) et mettre en place un système de récupération d'énergie par combustion.
- L'élimination par digestion anaérobie puis l'utilisation par épandage.
- L'utilisation de TDU comme engrais, si elles ne sont pas contaminées par des métaux lourds comme le nickel, des résidus de pesticide et d'autres contaminants [82].
- La réutilisation de ce déchet comme produit d'alimentation des briqueteries, cimenteries et autres unités de fabrication de matériaux de construction , et dans des installations de traitement des eaux (la TDU doit être traité avant la réutilisation).
- L'extraction des huiles résiduelles retenues par TDU et/ou régénération des matériaux argileux à sa capacité d'adsorption [57].

Matériels & Méthodes

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1. Huile de tournesol

II.1.1. Définition

L'huile de tournesol est une huile végétale extraite par pression de ses graines [83].

Cette plante oléagineuse annuelle appelée scientifiquement « *Hélianthus Annus Linnaeus* », appartient à la famille des composées des Astéracées. Cette appellation se réfère à la forme caractéristique de son inflorescence (capitule) [84] et d'autre part le mot tournesol provient de sa capacité de tourner sur sa tige pour suivre la progression du soleil d'est en ouest tout au long de la journée.

Le mot « *Hélianthus Annus Linnaeus* » provient des mots grecs : *hélios* signifie soleil et *anthos* signifie fleur, en quelque sorte le tournesol est « la fleur de soleil ». (En anglais dite « sunflower » [84].

Généralement l'huile de tournesol est utilisée dans l'alimentation humaine et dans l'industrie [83].

La graine de tournesol a contenu une faible teneur en huile (30 à 35%) mais après avoir subit une amélioration sa teneur est devenu élevée (40 à 45%) [83].

L'huile de tournesol est de couleur jaune pâle, sans goût, sa teneur en acide gras insaturé est élevée sauf pour quelques-uns comme : l'acide linoléique (C18 :2) qui est produit sous un climat tempéré, sa teneur varie entre 60 et 70% [85], [86]; l'acide oliéque (C18 :1) sa teneur environ 20% et l'acide linoléique (C18 :3) de teneur inférieur à 1% [86].

Le tournesol est une plante appréciée grâce à ses propriétés anti-oxydantes [87].

II.1.2. Les caractéristiques de la plante de tournesol

Le tournesol est une plante résistante de forte taille, et facile à cultiver. Il se produit par pollinisation, il nécessite une longue saison pour atteindre la maturité (son cycle commence en avril ou mai jusqu'au septembre ou octobre), et il s'adapte à différents types de sols qu'ils soient sablonneux ou argileux, cependant il ne supporte pas le sel.

Cette plante est tolérante à la sécheresse, l'humidité et le gel, se développe à partir d'une graine pour devenir une plante dépasse les 2 mètres en haut.

Le tournesol se compose de 03 parties essentielles :

II.1.2.1. Le capitule

C'est le système reproducteur de la plante, son diamètre varie de 15 à 30 cm pleine floraison, il réunit les fleurs de tournesol ligulés ou tubulées [84].

II.1.2.2. L'appareil végétatif

Il se compose d'une tige droite et rigide de 2 à 7 cm, et des feuilles qui jouent un rôle important dans la production des réserves lipidiques de la graine [84].

II.1.2.3. Le système racinaire

Le pivot (racine principale) peut se pénétrer dans la terre jusqu'au 2 mètres de profondeur [84].



Fig. II.1. : La plante de tournesol

II.1.3. Les caractéristiques de la graine

La graine de tournesol est en réalité un akène, fruit sec indéhiscent situé dans l'inflorescence. Elle est constituée d'un embryon recouvert d'un tégument séminale constituant l'amande et d'un péricarpe non soudé (coque) [88].

La dimension de l'akène varie comme suit : de 7 à 25 mm de longueur et de 4 à 13 mm de largeur. Leur poids est compris entre 30 à 80 g pour 1000 graines.



Fig. II.2. : La graine de tournesol

II.1.4. Composition de la graine

La graine est constituée de la coque contenant à l'intérieur de l'amande séparée par un fin tégument blanchâtre localisé entre la coque et l'amande [89], [90].

II.1.4.1. Constituants de la coque

La coque représente 18 à 35% du poids total de la graine [88], elle est constituée essentiellement de la matière sèche MS de 50 à 73% (les fibres, la cellulose et la lignine) et de 20 d'hémicellulose [91].

Les protéines et les huiles de la coque représentent une faible variété dont leur valeurs sont respectivement 10% et de 2 à 3%, en revanche, elle est très riche en constituants pariétaux peu digestibles, elle contient 85% de la fraction NDF, 90% de la fraction ADF et de 95% de la fraction ADL (lignine) [92].

II.1.4.2. Constituants de l'amande

L'amande est généralement composée d'une membrane diaphane, un endosperme et un embryon contenant deux cotylédons, où ses cellules sont comblées des globules d'huile et des corpuscules protéiques, elle est considérée l'un des réservoirs les plus importants pour les stocks nécessaire au développement de l'embryon [93], [94].

L'amande contient environ 98% de la totalité de l'huile qui est moins sensible à la dégradation par oxydation par rapport à une huile qui a une teneur élevée en acide linoléique polyinsaturé [95].

Les lipides et les protéines sont essentiellement les deux types de substances de réserves dans la graine de tournesol dont les lipides représentent environ 50% de la matière sèche et les protéines 20%, la variété restante revient aux carbohydrates et minéraux avec 14%, à la cellulose 15% et l'eau 9%. Ces valeurs varient selon le génotype et les conditions de cultures [94].

a- Réserve protéique

Les protéines stockées représentent une source importante d'azote, d'acide aminé et d'énergie pour la germination du futur embryon, elles se constituent de plusieurs peptides (oligomère) ayant des propriétés de solubilités différentes [96].

Chez le tournesol existe 4 groupes de protéines, qui sont :

- Les albumines représentent 17 à 23% dans la graine de mature de tournesol (solubles dans l'eau et les tampons dilués à pH neutre).

- Les globulines constituent 55 à 60% (solubles dans des tampons à fort pouvoir ionisant).

- Les prolamines sont de faible quantité de 1 à 4% (solubles dans les solutions alcooliques).

- Les glutélines représentent 11 à 17% (solubles dans les milieux acides et basiques) [97], [98].

Les graines de tournesol ne contiennent pas uniquement des protéines de réserves mais aussi contiennent d'autres protéines dont leur rôle est lié au mécanisme de défense [99].

b- Réserve lipidique

Les lipides de réserve constituent une réserve d'énergie et ils sont riches de carbone nécessaire au développement de l'embryon. Ces lipides sont obtenus à partir de saccharose qui provient du transfert d'assimilats des feuilles vers la graine.

En présence des enzymes de la voie de pentose phosphates, de glycolyse et les biosynthèses des triglycérides, le saccharose se transformera en 03 acides gras précurseurs : l'acide palmitique (C16 :0), l'acide stéarique (C18 :0) [94].

II.1.5. Composition de l'huile de tournesol

II.1.5.1. Composition chimique en corps gras

a- Constituants majeurs

Comme toutes les huiles végétales, l'huile de tournesol est constituée majoritairement de triglycérides (97 à 98%), et elle est classée parmi les huiles hautement polyinsaturées grâce à sa richesse en acide linoléique C18 :2 (62 -70%) et en acide oléique C18 :1 (15 – 25%) [85], cette composition particulière possède l'avantage de donner à l'huile une excellente résistance aux températures élevées comme en cas de friture par exemple.

La composition en acide gras est donnée dans le tableau ci-dessous :

Tableau. II.1. : Composition des acides gras de l'huile de tournesol [85].

Acide gras	Nature	Acides gras totaux (%)
Acide palmitique	C16 :0	5-7
Acide palmitoléique	C16 :1	≤ 0,4
Acide stéarique	C18 :0	4-6
Acide oléique	C18 :1	15-25
Acide linoléique	C18 :2	62-70
Acide linoléinique	C18 :3	≤ 0,2
Acide arachidique	C20 :0	< 1
Acide gadoléique	C20 :1	< 0,5
Acide béhénique	C22 :0	0

b- Constituants mineurs

La variété restante de la composition de l'huile de tournesol est représentée par les tocophérols (vitamine E) qui ont des propriétés anti oxydantes, les phytostérols et qui ont des propriétés hypocholestérolémiantes et les hydrocarbures (squalane).

L'huile de tournesol contient des teneurs élevées en tocophérols (l' α -tocophérol représente 80% de tocophérol de l'huile) et en phytostérols qui est représenté par β sitostérol avec 60%, comme elle contient aussi des hydrocarbures à faible quantité [100].

Tableau II.2. : La composition de l'insaponifiable de l'huile de tournesol [100].

Constituants mineurs mg/100g	Leur variété dans le tournesol
Squalène	15- 20
Phytostérols	325-515
Béta-sitostérol	250
Campésterol	31
Stigmastérol	30
Tocophérols	80-120
Alfa tocophérol	91-97
Béta tocophérol	3 -6
Gama tocophérol	< 2

II.1.6. Propriétés physico-chimique du tournesol

Les propriétés physico- chimiques caractéristiques de l'huile de tournesol sont données dans le tableau suivant :

Tableau II. 3 : Principales constantes physico-chimique de l'huile de tournesol [85].

Propriété	Caractéristique	
Propriétés physiques	Densité à 20°C	0,920-0,925
	Indice de réfraction à 20°C	1,474-1,476
	Viscosité à 20°C	51-57
Propriétés chimiques	Indice d'iode (g d'iode /100g de corps gras)	120-134
	Indice de saponification	188-193

II.1.7. Description de la terre décolorante (SEPIGEL)

La terre décolorante utilisée commercialisée sous le nom de SEPIGEL utilisée dans cette étude a été fournie par l'unité de raffinage des huiles alimentaires de COGB-Labelle.

Elle est produite et commercialisée par le groupe SEPIOLSA (Guadalajara, Espagne). C'est une terre active ayant un pouvoir décolorant important sur les huiles végétales et minérales brutes, utilisée pour l'élimination des pigments colorés comme la chlorophylle et les caroténoïdes. Elle est classée parmi les terres interstratifiées de type kérolite-stévensite, et sa surface spécifique $S_{\text{BET}^{\text{eq}}}$ est de 250,08 (m^2/g) [57].

II.1.7.1. Composition chimique de la terre décolorante SEPIGEL

Les composants chimiques majeurs de la terre décolorante SEPIGEL tels qu'ils sont mentionnés sur la fiche technique fournie par l'entreprise COGB-Labelle sont présentés dans les Tableaux II.4.

Tableau II.4. : La composition chimique de SEPIGEL (source COGB-Labelle)

Elément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	PAF (1000°C)
Quantité(%)	58,8	5,0	1,6	0,7	25,0	0,8	0,2	7,8

D'après cette composition chimique, il s'avère que la terre décolorante SEPIGEL se compose essentiellement du dioxyde de silicium (SiO₂) et de l'oxyde de magnésium (MgO) correspondant aux terres interstratifiées de type kérolite-stévensite [57].

II.2. Méthodes expérimentales

II.2.1. Spectrophotométrie UV visible

II.2.1.1. Définition

La spectrophotométrie UV visible est une étude quantitative analytique des interactions entre la lumière et la matière, qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée [101].

Le domaine UV visible s'étend de 10 à 800 nm :

- Visible : 400 nm-800 nm.
- Proche UV : 200nm-400nm.
- UV lointain : 10nm-200nm.

II.2.1.2. Principe de fonctionnement

L'analyse spectroscopique se fait à l'aide d'un spectrophotomètre. Lorsque la cuve contenant l'échantillon à analyser est placée dans un spectroscope, des rayonnements d'intensité I_0 sont envoyés vers l'échantillon.

Les photons issus du rayonnement absorbé par les composés à analyser vont permettre de faire passer un é d'une liaison chimique d'un niveau à un autre niveau électronique supérieur. Une partie de rayonnement incident est absorbé par le milieu, noté I_0 , et le reste est transmis noté I . Donc l'intensité (I) du rayonnement sortant est inférieure à l'intensité du rayonnement initiale (I_0), cette comparaison permet de calculer l'absorbance de l'échantillon à une longueur d'onde λ .

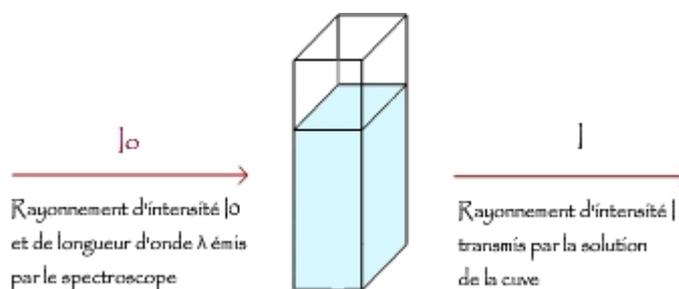


Fig. II.3.: Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible

L'étude de l'intensité du rayonnement absorbée en fonction de la longueur d'onde λ permet de déterminer la nature de l'espèce présente dans les composés à analyser.

II.2.1.3. Expression des résultats

L'absorbance est donnée par :

$$A = \varepsilon l c \quad \dots\dots\dots \text{II.1.}$$

A : Absorbance

C : Concentration de la solution (mg/l)

l : Longueur de la cuve (1cm)

ε : Coefficient d'atténuation molaire

II.2.2. Le mode opératoire de la décoloration

L'huile de tournesol utilisée dans les tests de décoloration est préalablement dégommée et neutralisée au niveau de la raffinerie de COGB-Labelle. Afin de mettre en œuvre le processus de décoloration au niveau de laboratoire de génie des procédés- Université A.MIRA Bejaia, on a réalisé le montage schématisé sur la figure suivante :

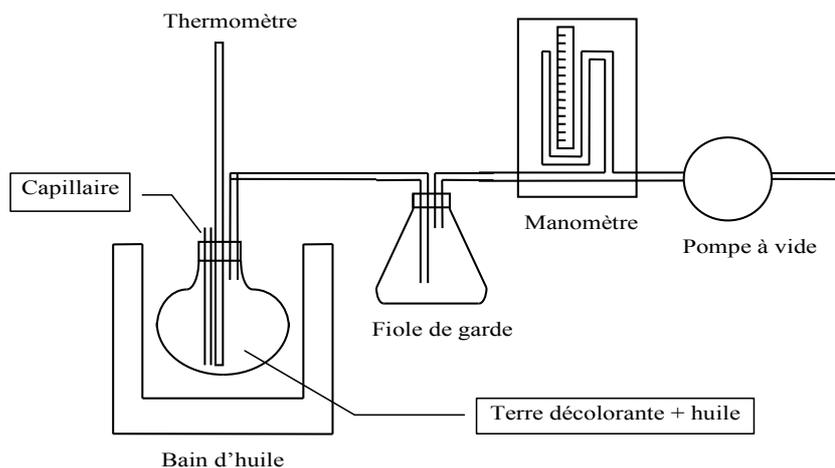


Fig. II.4. : Dispositif de la décoloration [102].

On a réalisé 11 essais sur ce montage, les 08 premiers essais sont obtenus en fixant un paramètre et en variant les deux autres entre 2 niveaux correspondants au plan factoriel à construire (niveau bas et niveau haut), et les 03 autres essais ont été effectués en fixant les trois paramètres au centre de domaine (voir le paragraphe II.2.3).

Ce montage a été conçu de telle manière à effectuer un seul essai de décoloration en fixant l'agitation à 300 tr/min et le vide à 60 mbar.

Les paramètres (facteurs) influant la décoloration ont été fixés comme suit :

- La température : 80°C (niveau bas) -120°C (niveau haut)
- Le dosage de la terre : 0.25% (niveau bas)- 1.25% (niveau haut)
- Le temps de contact : 10 minutes (niveau bas)- 30 minutes (niveau haut)

Les échantillons d'huiles décolorées à différentes températures, à différents dosages en terre et à différents temps de contact ont été filtrés à travers un papier filtre whatman N°5, ces échantillons ont été par la suite analysés par spectrophotométrie visible en réalisant un balayage des longueurs d'ondes (λ) comprises entre 400 et 600 nm et en mesurant pour chaque λ l'absorbance.

Finalement, on trace les spectres représentant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, l'appareil utilisé est de marque UV-1800 SHIMADZU UV.SPECTROPHOTOMETER.

Les taux de décoloration de l'huile décolorée sont calculés par une relation qui est en fonction des absorbance des huiles avant et après traitement.

Par exemple : à $\lambda = x$ nm on aura un taux de décoloration (%) par rapport à l'huile de référence (l'huile avant la décoloration) qui dégommée et neutralisée, donné par la relation suivante :

$$TD(\%) = \frac{A_x^0 - A_x^1}{A_x^0} \times 100 \quad \dots\dots\dots II.2.$$

Avec :

A_x^0 : Absorbance correspondante à $\lambda = x$ nm de l'huile non décolorée (Huile démuliginée et neutralisée).

A_x^1 : Absorbance correspondant à $\lambda = x$ de l'huile traitée (décolorée).

II.2.3. Généralités sur la méthode des plans d'expériences

II.2.3.1. Introduction

Un plan d'expérience est une approche statistique qui fait appel à des notions mathématiques simples permettant de maîtriser un ou plusieurs problèmes à effectuer [103], il se repose sur la fonction suivante :

$$y = f(x_i) \dots\dots\dots II.3.$$

La réponse y : grandeur physique étudiée

Les facteurs x_i : grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur, ils influent sur la variation de la réponse [6].

Cette technique consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs (qui sont des variables discrètes ou continues) à chaque essai et à déterminer la relation existante entre les deux types de variables.

Il existe différents plans d'expériences chacun par ces propriétés, permettent de résoudre certains problèmes particuliers comme :

- le plan factoriel complet
- le plan factoriel fractionnaire

-le plan factoriel composite centré [6].

Les plans factoriels complets à deux niveaux notés 2^K , 2 étant le nombre de niveaux : le niveau haut (+1) et le niveau bas (-1) et K le nombre de facteurs [6], ils sont utilisés pour l'étude de nombreux phénomènes, par exemple pour connaître le rendement de blé d'une terre et le prix d'un produit chimique...etc. Dans notre cas, pour évaluer le rendement de décoloration d'une huile alimentaire par une terre décolorante.

Le point délicat dans l'utilisation de ces plans est d'obtenir le maximum de renseignement avec le minimum d'expériences (minimiser le plus possible le nombre d'essais pour avoir des résultats fiables qui reflètent la variation réelle), pour cela il est nécessaire de suivre les règles mathématiques et adapter une démarche rigoureuse [104].

II.2.3.2. Plans factoriels complets à deux niveaux 2^K

Le plan factoriel à deux niveaux représente l'ensemble de toutes les combinaisons de variables (facteurs) de niveau limité à deux (± 1). Généralement, il se base sur un modèle mathématique linéaire de premier degré par rapport à chaque variable. Il permet d'étudier la réaction d'un système en fonction des facteurs susceptible et le modifié.

Le nombre de combinaison possible à deux niveaux est : $N=2^K$ [6].

II.2.3.3. Modélisation mathématique

La modélisation mathématique consiste à trouver une fonction f qui relie la réponse aux facteurs, elle est sous forme d'un polynôme de degré plus au moins élevée avec des dérivés constantes, qui était donné par un développement limite de la série de Taylor Mac Laurin, tel que :

$$y = a_0 + a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij \dots z} x_i x_j \dots x_z \quad \dots \text{II.4.}$$

y : la réponse (elle est mesurable)

x_i : le niveau attribué au facteur i (parfaitement connu) on suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de régression).

a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} : coefficients de modèle

Le but de cette modélisation est de pouvoir calculer ensuite toute les réponse de domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences [6] .

Ce modèle est appelé modèle postulé, il est déterministe (la réponse dépend seulement des facteurs sans aucune incertitude, ce qui ignore les bruits comme les erreurs de mesure) [105].

II.2.3.3.1. Calcul du coefficient

Les coefficients sont calculés par la formule suivante :

$$a_i = (x^t x)^{-1} x^t y \quad \dots \text{II.5.}$$

Cette relation est valable pour tous les modèles polynomiaux quelque soit leur degré et leur nombre de coefficient [106].

II.2.3.3.2. Formule de codage

La relation qui relie les éléments codés et les valeurs réelle est décrite par [107] :

$$V_i = (X_i - X_0) / \Delta X \quad \text{ou} \quad X_i = V_i * \Delta X + X_0 \quad \dots \text{II.6.}$$

Où :

V_i : élément codée de la variable indépendante

X_i : valeur réelle de la variable

X_0 : valeur réelle au point centrale

Δx : le changement d'étape de la variable

II.2.3.4. Analyse statistique des résultats

Le test statistique repose sur la comparaison de deux hypothèses : la première est l'hypothèse nulle (supposition qui n'y a pas d'effet de traitement), et la deuxième est l'hypothèse alternative (les données observées influencent sur les réponses) [108].

Le rejet ou l'acceptation de l'hypothèse H_0 repose sur les données observées et leur comptabilité ou non par rapport à l'hypothèse nulle [109].

On appelle seuil de test (α) risque d'erreur de première espèce, il correspond à la probabilité de rejeter H_0 à tort [108].

II.2.3.5. Test de student - t

La signification des coefficients est déterminée par le test de student [110], il existe des coefficients non significatifs qui seront éliminés dans l'équation de régression.

$$H_0 : a_i = 0$$

$$H_i : a_i \neq 0$$

II.2.3.5.1. Dans le cas ou chaque essai est répété m fois

La moyenne des résultats est déterminée par :

$$\bar{Y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m Y_{iu}}{m} \quad i = 1, \dots, N \quad \dots \text{II.7.}$$

Puis la variance de sondage :

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (Y_{iu} - \bar{Y}_i)^2}{m-1} \quad i = 1, \dots, N \quad \dots \text{II.8.}$$

Avec :

m : le nombre de répétition pour chaque essai

N : le nombre d'expérience

On calcule la variance de reproductibilité si les variances de sondage sont homogènes.

$$S_{\text{repr}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad \dots \text{II.9.}$$

Pour $f = N(m-1)$ degré de liberté.

II.2.3.5.2. Dans le cas où l'essai au centre est répété n_0 fois

Dans ce cas, l'estimation de la variance des mesures (ou reproductibilité) est faite par celle calculée au centre du domaine expérimentale [111].

$$S_{\text{repr}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (Y_i - \bar{Y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad \dots \text{II.10.}$$

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

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} Y_{i0}}{n_0} \quad \dots \text{II.11.}$$

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

$$t_j = \frac{|a_j|}{s_{bj}} \quad \dots \text{II.12.}$$

t_j : suit une loi normale

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

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

$$s_{bj} = \frac{S_{\text{repr}}}{\sqrt{N}} \quad \dots \text{II.13.}$$

Afin de réaliser ce test au seuil α on compare la valeur de t de student calculé avec la valeur critique d'un student à un degré de liberté de ν . Pour cela on utilise une table de student à ν degré de liberté, α étant choisis, on lit donc dans cette table la valeur t critique (α, ν) telle que :

Si $t_{\text{obs}} > t_{\text{crit}} \Rightarrow$ on rejette H_0

Si $t_{\text{obs}} < t_{\text{crit}} \Rightarrow$ on accepte

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que le coefficient a_j n'est pas différent de zéro en risque α et donc la variable qui lui associé n'a pas d'influence sur la réponse.

II.2.3.6. Test de Fisher

II.2.3.6.1. Recherche du biais

On estime la variance résiduelle par :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-1} \quad \dots\dots \text{II.14.}$$

Avec :

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

y_i : résultats expérimentaux

Si $F = S_{rés}^2 / S_{repr}^2 < F(0,05, N - 1, m - 1)$ le modèle est dit sans biais

II.2.3.6.2. Validation de l'équation de régression

Le test de signification de la régression compare entre la variation de la réponse y expliquée par la régression significativement et la part due à la variation aléatoire par cette loi :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / l - 1}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - 1} \quad \dots\dots \text{II.15.}$$

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

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad \dots\dots \text{II.16.}$$

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

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

La somme des carrés des écarts totaux est donnée par l'équation suivante :

$$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad \dots\dots \text{II.17.}$$

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

On note $F_\alpha (f_1, f_2)$ la valeur critique au seuil α , si le rapport (I) est supérieur à F_α l'équation est adéquate. [111]

II.2.3.7. Coefficient de détermination R^2

Le coefficient de corrélation R^2 ou le coefficient de détermination est déterminé par la relation suivante [111].

$$R^2 = \frac{\text{variation due à la régression}}{\text{variation totale}} \dots\dots \text{II.18.}$$

Ou :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \dots \text{II.19.}$$

On parle sur un ajustement parfait lorsque $R^2=1$ par contre lorsque R^2 vaut zéro signifie l'absence de relation entre la variable dépendante et explicative.

Il est nécessaire d'adapter une correction pour l'erreur systématique lorsque non seulement l'échantillon est d'étendue assez faible mais aussi lorsque la régression est multiple (problème de paramétrisation, plus l'on ajoute de variable explicative plus R^2 augmente).

La formule de correction [112] :

$$\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{N-1}{N-L} \dots\dots \text{II.20.}$$

\bar{R}^2 : Valeur corrigé de coefficient de régression multiple

II.2.3.8. Optimisation

L'optimisation d'un processus quelconque consiste à trouver les meilleures conditions expérimentale (optimales) .Pour estimer l'optimum, il faut avant toute chose choisir le critère d'optimisation [110].

Résultats & Discussions

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'étude effectuée suit les taux de décoloration de l'huile de tournesol en fonction de : la température T , le dosage de la terre décolorante DTD, et le temps de contact t en utilisant les spectres UV Visible des absorbances en fonction des longueurs d'onde. On présentera dans ce qui suit le spectre de disparition des pics d'adsorption des chlorophylle-a et de β carotène.

III.1.1. Spectre d'absorption UV-visible de l'huile de tournesol non décolorée en fonction de la longueur d'onde

La figure suivante représente le spectre d'absorption de l'huile de tournesol non décolorée en fonction de la longueur d'onde.

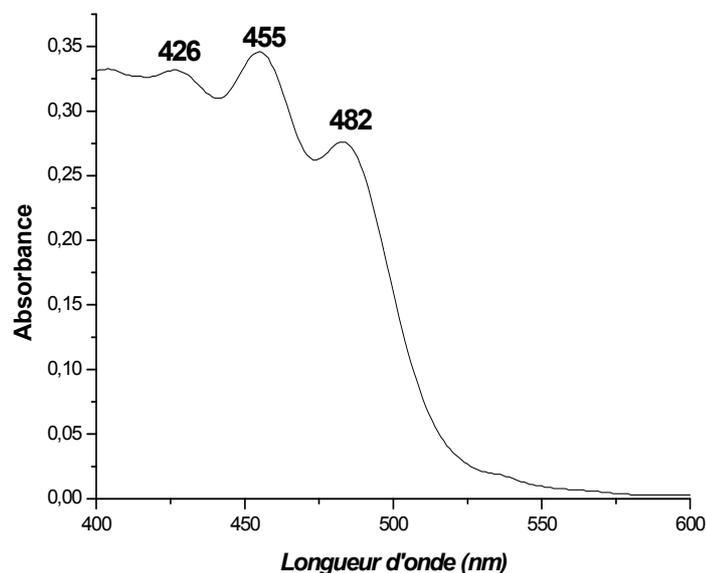


Fig.III.1. : Spectre d'absorption de l'huile de tournesol non décolorée

Le spectre UV-visible d'absorption de l'huile de tournesol non décolorée qui est tracé en fonction de la longueur d'onde entre 400 et 600nm (Fig.III.1) montre 03 pics d'absorptions : le 1^{er} pic à $\lambda=426$ nm, le 2^{ème} pic à $\lambda= 455$ nm et le 3^{ème} pic à $\lambda= 482$ nm.

Le pic d'absorption à $\lambda=426$ nm est attribué à la chlorophylle-a tandis que les deux autres pics qui sont observés à $\lambda=455$ nm et $\lambda=482$ nm correspondent aux isomères de β carotène [113], [114]. D'après ce spectre on peut conclure que le pigment coloré de β -carotène est le plus prédominant dans l'huile.

III.1.2. Spectre d'absorption des échantillons décolorés de l'huile de tournesol

Le spectre d'absorption des échantillons de l'huile de tournesol tracé en fonction des différents paramètres (la température, le dosage de la terre décolorante et le temps de contact) et comparé à celui de l'échantillon de l'huile non décolorée est représenté ci-dessous. Le meilleur spectre est présenté de point de vue de l'absence des pics, ça veut dire les pics d'absorption des pigments colorés (la chlorophylle-a et le β carotène) diminuent puis disparaissent qui implique la diminution de la teneur de ces composés ou bien leurs élimination dans l'huile.

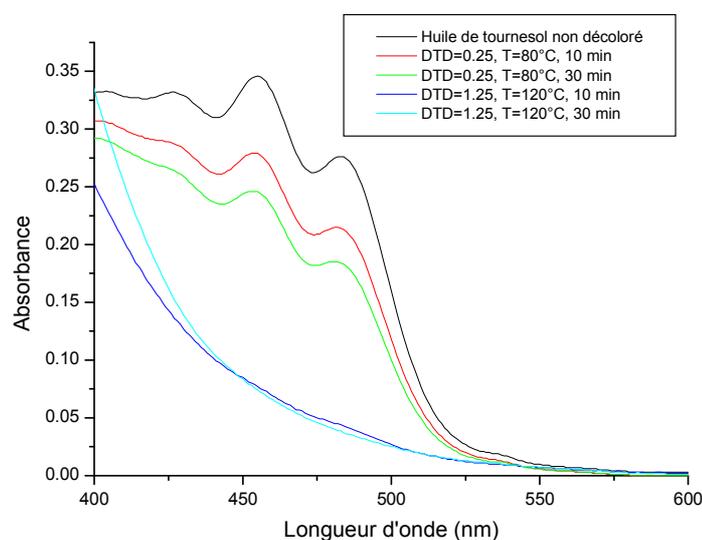


Fig.III.2. : Spectre exprimant l'évolution des absorbances en fonction des longueurs d'ondes

D'après le spectre, on constate une diminution de l'absorbance des échantillons décolorés de l'huile de tournesol (atténuation puis disparition) par rapport à l'échantillon non décoloré. Cette diminution de l'intensité des pics observés dû à l'augmentation des 03 paramètres : la température, le dosage de la terre décolorante et le temps de contact. Cette disparition des pics peut être expliquée par l'élimination de la chlorophylle -a et de β -carotène par le phénomène d'adsorption et cela dû aux bonnes propriétés absorbantes et au fort pouvoir décolorant de la terre décolorante utilisée dans cette étude.

III.2. Modélisation de la décoloration de l'huile de tournesol et optimisation des paramètres influant

Dans cette étude, nous allons modéliser un procédé d'adsorption de la chlorophylle a et le β -carotène par une argile. Cette modélisation est réalisée par les plans d'expériences en utilisant le logiciel Minitab17. Ces modèles étudiés décrivent le phénomène d'adsorption et permettent de prévoir les taux de décoloration (TD %) en fonction de la température T (80 – 120°C), le dosage de la terre décolorante DTD (0,25 – 1,25%) et le temps de contact t (10 – 30min).

Le plan factoriel complet 2^3 est choisi comme plan d'expérience. Les résultats obtenus sont mis sous forme matricielle puis des calculs statistiques ainsi que leurs interprétations sont présentées dans les sections suivantes.

L'ensemble des résultats du plan d'expériences est donné dans les tableaux suivants.

III.2.1. Matrice d'expérience pour les taux de l'élimination de la chlorophylle a

Le tableau suivant représente les résultats des taux de décoloration de l'huile de tournesol en fonction des différents paramètres à $\lambda=426$ nm.

Tableau III.1. : Matrice des essais de plan 2^3 et résultats obtenus.

Nombre d'essai	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁ %
1	-1	-1	-1	13,25
2	1	-1	-1	22,28
3	-1	1	-1	57,22
4	1	1	-1	57,83
5	-1	-1	1	20,98
6	1	-1	1	21,50
7	-1	1	1	64,45
8	1	1	1	52,71
9	0	0	0	50,30
10	0	0	0	49,61
11	0	0	0	51,08

X₁ : La température.

X₂ : Le dosage de la terre décolorante.

X₃ : Le temps de contact.

Y_1 : Les taux de décoloration de la chlorophylle a.

III.2.2. Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y_1

Tableau.III.2. : Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y_1 .

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	38,778		0,260	149,13	0,000	
T	-0,395	-0,197	0,260	-0,76	0,527	1,00
DTD	38,550	19,275	0,260	74,13	0,000	1,00
TC	2,265	1,133	0,260	4,36	0,049	1,00
T*DTD	-5,170	-2,585	0,260	-9,94	0,010	1,00
T*TC	-5,215	-2,608	0,260	-10,03	0,010	1,00
DTD*TC	-1,210	-0,605	0,260	-2,33	0,145	1,00
T*DTD*TC	-0,960	-0,480	0,260	-1,85	0,206	1,00
Ct Pt		11,552	0,498	23,20	0,002	1,00

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

$$Y_1 = 38,778 - 0,197X_1 + 19,275X_2 + 1,133X_3 - 2,585X_1 * X_2 - 2,608X_1 * X_3 - 0,605X_2 * X_3 - 0,480X_1 * X_2 * X_3 + 11,552 \text{ Ct Pt.}$$

Les valeurs de P-value des coefficients : X_1 , $X_2 * X_3$ et $X_1 * X_2 * X_3$ sont supérieures à 0,05, ce qui implique qu'ils sont non significatifs, donc ils seront éliminés de l'équation de régression, et on garde le reste des valeurs.

L'équation corrigée :

$$\hat{y}_1 = 38,778 + 19,275 X_2 + 1,133 X_3 - 2,585 X_1 * X_2 - 2,608 X_1 * X_3 + 11,553 \text{ Ct Pt.}$$

Les réponses prédites sont calculées à partir de cette équation sans prendre en compte les points aux centres (Ct Pt).

Tableau.III.3. : Les valeurs des réponses prédites

N°d'essai	1	2	3	4	5	6	7	8
\hat{y}_1 (%)	13,375	23,365	57,095	56,745	20,855	20,415	64,575	53,795

III.2.3. Analyse des variances pour Y_1

Tableau.III.4. : Résultats d'analyse des variances pour Y_1

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	6	3381,81	563,64	385,18	0,000
Linear	3	2982,78	994,26	679,46	0,000
T	1	0,31	0,31	0,21	0,668
DTD	1	2972,21	2972,21	2031,17	0,000
TC	1	10,26	10,26	7,01	0,057
2-Way Interactions	2	107,85	53,93	36,85	0,003
T*DTD	1	53,46	53,46	36,53	0,004
T*TC	1	54,39	54,39	37,17	0,004
Curvature	1	291,19	291,19	198,99	0,000
Error	4	5,85	1,46		
Lack-of-Fit	2	4,77	2,39	4,41	0,185
Pure Error	2	1,08	0,54		
Total	10	3387,67			

S	R-sq	R-sq (adj)
1,20967	99,83%	97,57%

La valeur de P- value du manque d'ajustement est supérieure à 0,05, donc le manque d'ajustement est non significatif.

La valeur de coefficient de corrélation est élevé (proche de l'unité), donc les différences entre les valeurs observées et les valeurs prédites sont faibles cela implique que notre modèle explique presque toute la variabilité des données autour de la moyenne.

La valeur de l'écart type de ce modèle est basse (1,20967) indique une faible dispersion des données par rapport à la moyenne, et la valeur du test de Fisher (F-value) est élevée, ce qui nous valide le modèle en entier.

La valeur de P-value de la courbure est significative donc le modèle n'est pas parfaitement linéaire.

III.2.4. Matrice d'expérience pour les taux de l'élimination de β -carotène (isomère 1)

Le tableau suivant représente les résultats des taux de décoloration de l'huile de tournesol en fonction des différents paramètres à $\lambda=455$ nm.

Tableau.III.5. : Matrice des essais de plan 2^3 et résultats obtenus.

Nombre d'essai	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₂ %
1	-1	-1	-1	19,36
2	1	-1	-1	39,59
3	-1	1	-1	71,67
4	1	1	-1	77,74
5	-1	-1	1	28,90
6	1	-1	1	47,68
7	-1	1	1	81,50
8	1	1	1	78,61
9	0	0	0	70,52
10	0	0	0	69,10
11	0	0	0	70,36

X₁ : La température.

X₂ : Le dosage de la terre décolorante.

X₃ : Le temps de contact.

Y₂ : Les taux de décoloration à $\lambda = 455\text{nm}$.

III.2.5. Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y₂

Tableau.III.6. : Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y₂

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	55,631		0,275	202,31	0,000	
T	10,548	5,274	0,275	19,18	0,003	1,00
DTD	43,497	21,749	0,275	79,09	0,000	1,00
TC	7,083	3,541	0,275	12,88	0,006	1,00
T*DTD	-8,957	-4,479	0,275	-16,29	0,004	1,00
T*TC	-2,603	-1,301	0,275	-4,73	0,042	1,00
DTD*TC	-1,733	-0,866	0,275	-3,15	0,088	1,00
T*DTD*TC	-1,877	-0,939	0,275	-3,41	0,076	1,00
Ct Pt		14,362	0,527	27,28	0,001	1,00

L'équation de modèle s'écrit sous forme :

$$Y_2 = 55,631 + 5,274X_1 + 21,749X_2 + 3,541X_3 - 4,479X_1 * X_2 - 1,301X_1 * X_3 - 0,866X_2 * X_3 - 0,939X_1 * X_2 * X_3 + 14,362 \text{ Ct Pt.}$$

Les valeurs de P-value des coefficients : $X_2 * X_3$ et $X_1 * X_2 * X_3$ sont supérieures à 0,05, ce qui implique qu'ils sont non significatifs, donc ils seront éliminés de l'équation de régression, et on garde le reste des valeurs.

L'équation corrigée :

$$\hat{y}_2 = 55,631 + 5,274X_1 + 21,749X_2 + 3,541X_3 - 4,479X_1 * X_2 - 1,301X_1 * X_3 + 14,36 \text{ Ct Pt}$$

Tableau.III.7. : Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y_2 .

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		55,631	0,668	83,33	0,000	
T	10,548	5,274	0,668	7,90	0,001	1,00
DTD	43,497	21,749	0,668	32,58	0,000	1,00
TC	7,083	3,541	0,668	5,30	0,006	1,00
T*DTD	-8,957	-4,479	0,668	-6,71	0,003	1,00
T*TC	-2,603	-1,301	0,668	-1,95	0,123	1,00
Ct Pt		14,36	1,28	11,23	0,000	1,00

La valeur de P-value de coefficient : $X_1 * X_3$ est supérieure à 0,05, ce qui implique qu'il est non significatif, donc il sera éliminé de l'équation de régression, et on garde le reste des valeurs.

$$\hat{y}_2 = 55,631 + 5,274X_1 + 21,749X_2 + 3,541X_3 - 4,479X_1 * X_2 + 14,36 \text{ Ct Pt.}$$

Les réponses prédites sont calculées à partir de cette équation sans prendre en compte les points aux centres (Ct Pt).

Tableau.III.8. : Les valeurs des réponses prédites

N°d'essai	1	2	3	4	5	6	7	8
\hat{y}_2 (%)	19,2875	41,395	71,7425	75,935	28,9725	45,875	81,4275	80,415

III.2.6. Analyse des variances pour Y_2

Tableau.III.9. : Résultats d'analyse des variances pour Y_2 .

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	6	4730,95	788,49	221,13	0,000
Linear	3	4106,89	1368,96	383,92	0,000
T	1	222,50	222,50	62,40	0,001
DTD	1	3784,07	3784,07	1061,23	0,000
TC	1	100,32	100,32	28,14	0,006
2-Way Interactions	2	174,02	87,01	24,40	0,006
T*DTD	1	160,47	160,47	45,00	0,003
T*TC	1	13,55	13,55	3,80	0,123
Curvature	1	450,04	450,04	126,21	0,000
Error	4	14,26	3,57		
Lack-of-Fit	2	13,05	6,53	10,79	0,085
Pure Error	2	1,21	0,60		
Total	10	4745,21			

S	R-sq	R-sq (adj)
1,88832	99,70%	99,25%

La valeur de P- value du manque d'ajustement est supérieure à 0,05, donc le manque d'ajustement est non significatif.

La valeur de coefficient de corrélation est élevé (proche de l'unité), donc les différences entre les valeurs observées et les valeurs prédites sont faibles cela implique que notre modèle explique presque toute la variabilité des données autour de la moyenne.

La valeur de l'écart type de ce modèle est basse (1,88832) indique une faible dispersion des données par rapport à la moyenne, et la valeur du test de Fisher (F-value) est élevée, ce qui nous valide le modèle en entier.

La valeur de P-value de la courbure est significative donc le modèle n'est pas parfaitement linéaire.

III.2.7. Matrice d'expérience pour les taux de l'élimination de β -carotène (isomère 2)

Le tableau suivant représente les résultats des taux de décoloration de l'huile de tournesol en fonction des différents paramètres à $\lambda=482$ nm.

Tableau.III.10. : Matrice des essais de plan 2^3 et résultats obtenus.

Nombre d'essai	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₃ %
1	-1	-1	-1	22,10
2	1	-1	-1	45,28
3	-1	1	-1	77,53
4	1	1	-1	83,69
5	-1	-1	1	32,79
6	1	-1	1	54,34
7	-1	1	1	87,68
8	1	1	1	85,86
9	0	0	0	77,53
10	0	0	0	77,01
11	0	0	0	77,98

X₁ : La température.

X₂ : Le dosage de la terre décolorante.

X₃ : Le temps de contact.

Y₃ : Les taux de décoloration de $\lambda = 482$ nm.

III.2.8. Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y₃

Tableau.III.11. : Estimation des coefficients par régression pour Y₃.

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	61,159		0,172	356,36	0,000	
T	12,268	6,134	0,172	35,74	0,001	1,00
DTD	45,062	22,531	0,172	131,28	0,000	1,00
TC	8,018	4,009	0,172	23,36	0,002	1,00
T*DTD	-10,098	-5,049	0,172	-29,42	0,001	1,00
T*TC	-2,403	-1,201	0,172	-7,00	0,020	1,00
DTD*TC	-1,858	-0,929	0,172	-5,41	0,032	1,00
T*DTD*TC	-1,588	-0,794	0,172	-4,62	0,044	1,00
Ct Pt		16,348	0,329	49,75	0,000	1,00

L'équation de modèle s'écrit sous forme :

$$Y_3 = 61,159 + 6,134X_1 + 22,531X_2 + 4,009X_3 - 5,049X_1 * X_2 - 1,201X_1 * X_3 - 0,929X_2 * X_3 - 0,794X_1 * X_2 * X_3 + 16,348 \text{ Ct Pt.}$$

Toutes les coefficients sont significatifs, dans ce cas on élimine l'interaction la plus élevé $X_1 * X_2 * X_3$.

Tableau.III.12. : Estimation des coefficients par régression pour Y_3 .

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		61,159	0,479	127,62	0,000	
X1	12,268	6,134	0,479	12,80	0,001	1,00
X2	45,062	22,531	0,479	47,02	0,000	1,00
X3	8,018	4,009	0,479	8,37	0,004	1,00
X1*X2	-10,098	-5,049	0,479	-10,54	0,002	1,00
X1*X3	-2,403	-1,201	0,479	-2,51	0,087	1,00
X2*X3	-1,858	-0,929	0,479	-1,94	0,148	1,00
Ct Pt		16,348	0,918	17,82	0,000	1,00

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

$$\hat{y}_3 = 61,159 + 6,134 X_1 + 22,531 X_2 + 4,009 X_3 - 5,049 X_1 * X_2 - 1,201 X_1 * X_3 - 0,929 X_2 * X_3 + 16,348 \text{ Ct Pt.}$$

Les valeurs de P-value des coefficients : $X_1 * X_3$ et $X_2 * X_3$ sont supérieur à 0,05, ce qui implique qu'ils sont non significatif, donc ils seront éliminés de l'équation de régression, et on garde le reste des valeurs.

L'équation corrigée :

$$\hat{y}_3 = 61,159 + 6,134 X_1 + 22,531 X_2 + 4,009 X_3 - 5,049 X_1 * X_2 + 16,348 \text{ Ct Pt.}$$

Les réponses prédites sont calculées à partir de cette équation sans prendre en compte les points aux centres (Ct Pt).

Tableau.III.13. : Les valeurs des réponses prédites.

N°d'essai	1	2	3	4	5	6	7	8
$\hat{y}_3(\%)$	23,4363	45,8013	78,5962	80,7663	31,4538	53,8188	86,6138	88,7838

III.2.9. Analyse des variances pour Y_3 **Tableau.III.14.** : Résultats d'analyse des variances pour Y_3 .

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	5	5277,82	1055,56	220,31	0,000
Linear	3	4490,80	1496,93	312,43	0,000
X1	1	300,98	300,98	62,82	0,001
X2	1	4061,26	4061,26	847,64	0,000
X3	1	128,56	128,56	26,83	0,004
2-Way Interactions	1	203,92	203,92	42,56	0,001
X1*X2	1	203,92	203,92	42,56	0,001
Curvature	1	583,10	583,10	121,70	0,000
Error	5		23,96		4,79
Lack-of-Fit	3	23,48	7,83	33,22	0,029
Pure Error	2		0,47		0,24
Total	10				5301,78

S	R-sq	R-sq(adj)
2,18889	99,55%	99,10 %

Le manque d'ajustement de ce modèle est significatif.

La valeur de coefficient de corrélation est élevée (proche de l'unité), donc les différences entre les valeurs observées et les valeurs prédites sont faibles cela implique que notre modèle explique presque toute la variabilité des données autour de la moyenne.

La valeur de l'écart type de ce modèle est basse (2,18889) indique une faible dispersion des données par rapport à la moyenne, et la valeur du test de Fisher (F-value) est élevée, ce qui nous valide le modèle en entier.

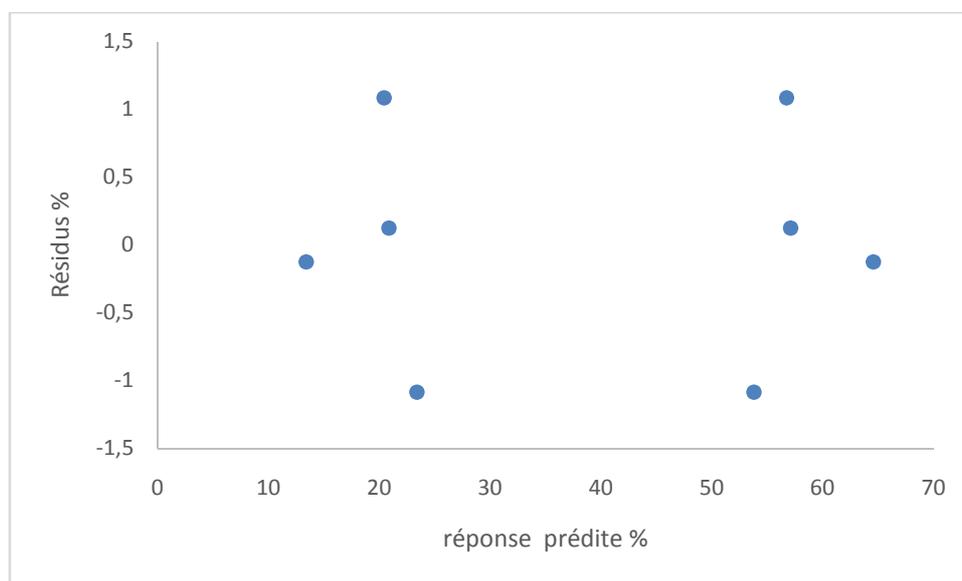
La valeur de P-value de la courbure est significative donc le modèle n'est pas parfaitement linéaire.

III.2.10. Analyse des résidus

L'évaluation de la qualité de modèle peut être faite par une analyse des résidus. Les tableaux suivants nous donnent des informations sur les résidus trouvés.

Tableau.III.15. : Les valeurs des résidus pour $\lambda=426$ nm.

Y_1 (%)	\hat{y}_1 (%)	e_i (%)
13,25	13,375	- 0,125
22,28	23,365	-1,085
57,22	57,095	0,125
57,83	56,745	1,085
20,98	20,855	0,125
21,50	20,415	1,085
64,45	64,575	-0,125
52,71	53,795	-1,085

**Fig. III.3.** : Diagramme des résidus pour $\lambda=426$ nm.**Tableau.III.16.** : Les valeurs des résidus pour $\lambda=455$ nm.

Y_2 (%)	\hat{y}_2 (%)	e_i (%)
19,36	19,2875	0,0725
39,59	41,395	-1,805
71,67	71,7425	-0,0725
77,74	75,935	1,805
28,90	28,9725	-0,0725
47,68	45,875	1,805
81,50	81,4275	0,0725
78,61	80,415	-1,805

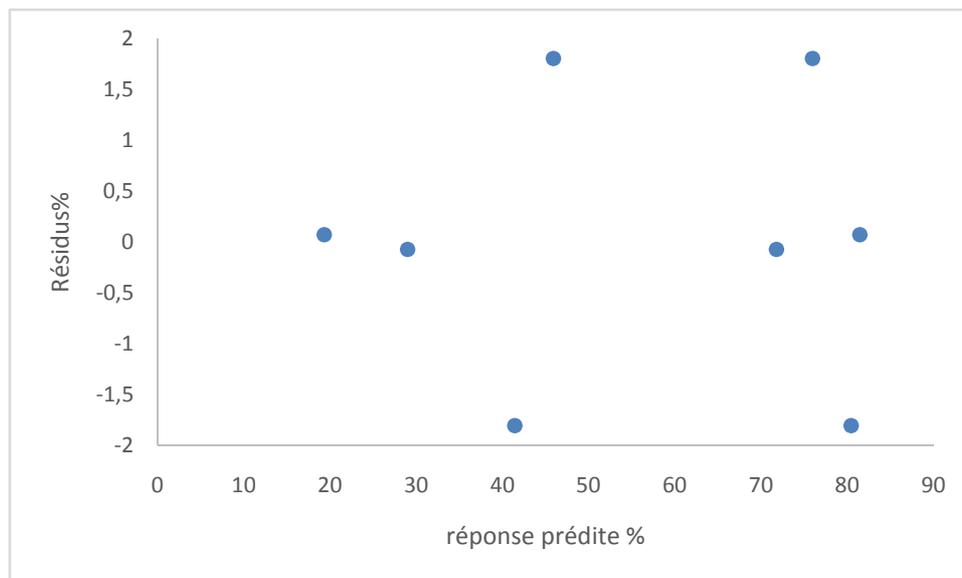


Fig. III.4. : Diagramme des résidus pour $\lambda=455$ nm.

Tableau.III.17. : Les valeurs des résidus pour $\lambda=482$ nm.

Y_3 (%)	\hat{y}_3 (%)	e_i (%)
22,10	23,4363	-1,3363
45,28	45,8013	-0,5213
77,53	78,5962	-1,0662
83,69	80,7663	2,9237
32,79	31,4538	1,3362
54,34	53,8188	0,5212
87,68	86,6138	1,0662
85,86	88,7838	-2,9238

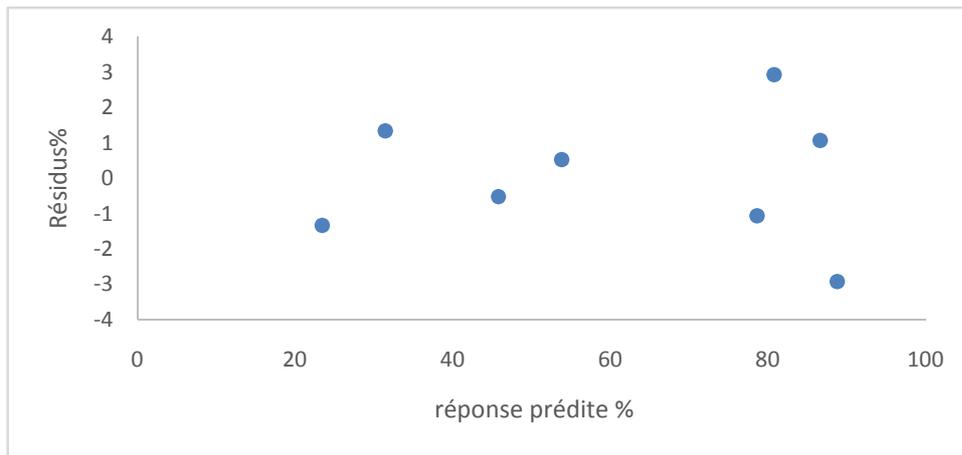


Fig. III.5. : Diagramme des résidus pour $\lambda=482$ nm.

D'après ces figures, on remarque que les résidus sont distribués aléatoirement par rapport à zéro (pas de structure de part et d'autre de zéro).

III.2.11. Etude des effets d'interaction des facteurs

les figures ci-après représentent les surfaces de réponses des taux de décoloration de l'huile de tournesol en fonction des paramètres influant aux trois longueurs d'onde d'absorption de la chlorophylle a à $\lambda=426$ nm, et des deux isomères de β -carotène à $\lambda= 455$ nm et à $\lambda=482$ nm.

Dans la **figure.III.6.** La surface de réponse est représentée en fonction de dosage de la terre décolorante X_2 et la température X_1 en fixant le temps de contact X_3 .

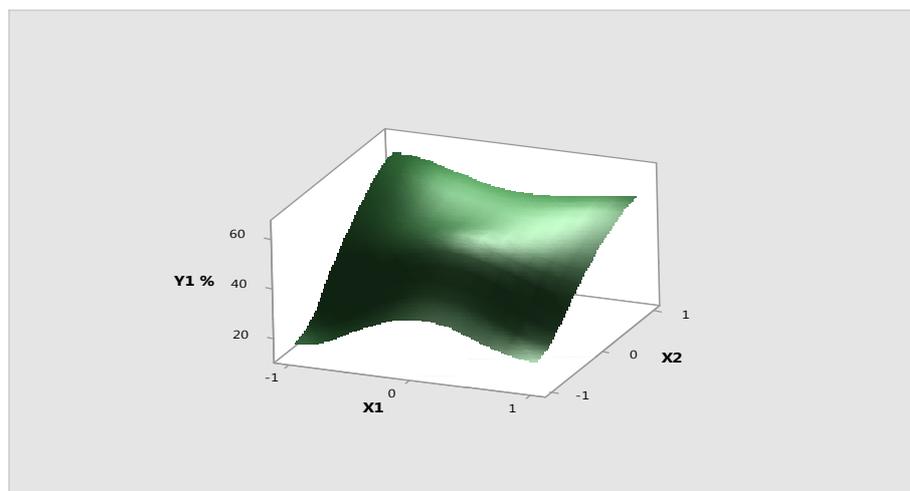


Figure.III.6. : Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de tournesol, en fonction de dosage de la terre décolorante et la température ($\lambda=426$ nm).

D'après la figure III.6, le taux de décoloration augmente avec la diminution de la température et avec l'augmentation de dosage de la terre décolorante.

Dans la **figure.III.7**. La surface de réponse est représentée en fonction de temps de contact X_3 et de la température X_1 en fixant le dosage de la terre décolorante X_2 .

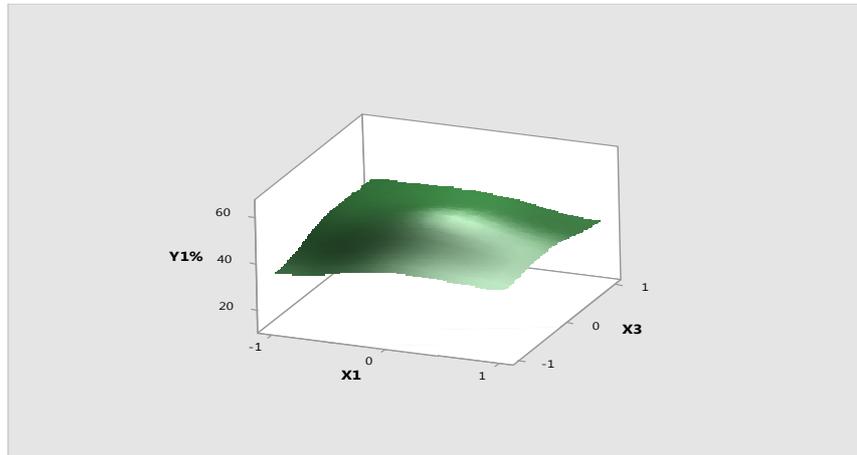


Figure.III.7. : Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de tournesol, en fonction de temps de contact et la température ($\lambda=426\text{nm}$)

On observe que le taux de décoloration augmente avec la diminution de la température et avec l'augmentation de temps de contact.

Dans la **figure III.8**. La surface de réponse est représentée en fonction de dosage de la terre décolorante X_2 et la température X_1 en fixant le temps de contact X_3 .

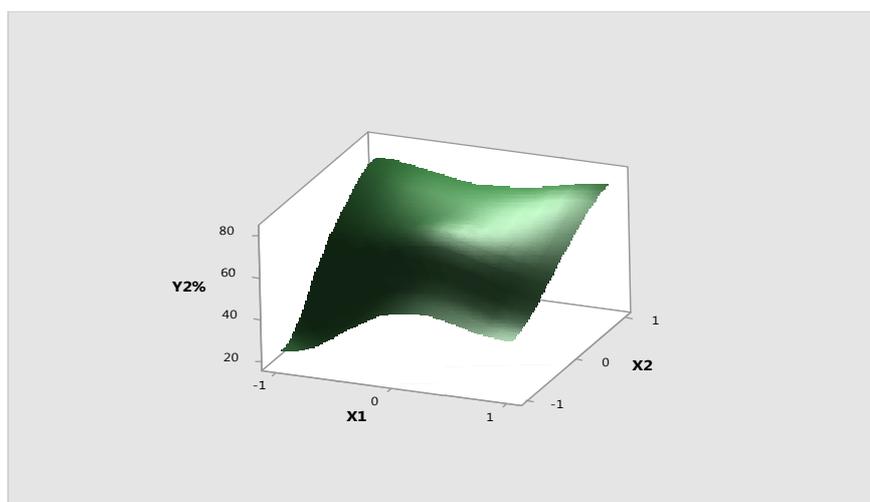


Figure.III.8. : Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de tournesol, en fonction de dosage de la terre décolorante et la température ($\lambda=455\text{nm}$).

On remarque que le taux de décoloration augmente avec l'augmentation de la température et avec l'augmentation de dosage de la terre décolorante.

Dans la **figure III.9**. La surface de réponse est représentée en fonction de dosage de la terre décolorante X_2 et la température X_1 en fixant le temps de contact X_3 .

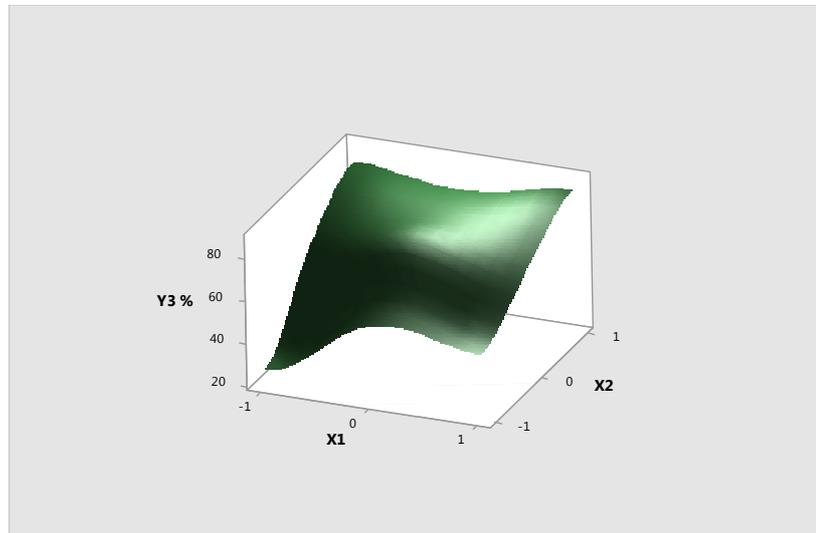


Figure.III.9. : Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de tournesol, en fonction de dosage de la terre décolorante et la température ($\lambda=482\text{nm}$).

On remarque que le taux de décoloration augmente avec l'augmentation de la température et avec l'augmentation de dosage de la terre décolorante.

III.2.12. Optimisation des paramètres influant sur le taux de décoloration de l'huile de tournesol

Après l'étape de modélisation qui a permis d'établir un modèle de premier degré traduisant d'une manière fiable l'effet de la variation des différents paramètres opératoires (température ,dosage de la terre décolorante ,temps de contact) sur le taux de décoloration de l'huile de tournesol ,on optimise ces paramètres afin de déterminer les valeurs optimales qui conduisent au meilleur rendements de décoloration de l'huile de tournesol.

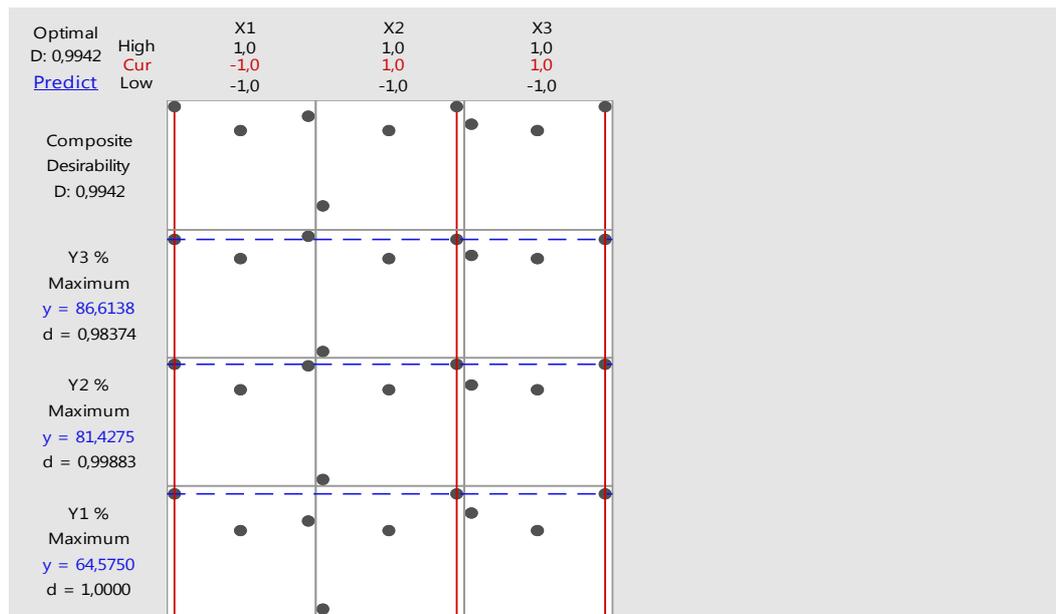


Fig. III.10. : Diagramme d'optimisation.

D'après la figure III.10 les taux de décoloration de l'huile de tournesol atteignent 64,5750 % à $\lambda = 426$ nm, 81,4275 % à $\lambda = 455$ nm, et 86,6138 % à $\lambda = 482$ nm.

Comme tous les modèles proposés nous apportent toutes les informations nécessaires sur le phénomène d'adsorption, on conclut que les valeurs optimales de la décoloration de l'huile de tournesol sont :

- la température $T = 80$ °C.
- le dosage de la terre décolorante $DTD = 1,25$ %.
- le temps de contact $t = 30$ min.

Conclusion

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié la modélisation par les plans d'expérience de la décoloration de l'huile de tournesol provenant de la raffinerie COGB LABELLE –Bejaia.

Les modèles mathématiques permettent l'optimisation des trois paramètres les plus influant sur la décoloration (la température, le dosage de la terre décolorante, et le temps de contact).

Le spectre de l'huile de tournesol préalablement neutralisée et dégommée obtenu par spectrophotométrie UV-Visible montre la présence de trois pics d'absorption maximale à 426 nm (chlorophylle-a) et à 455, 482 nm (β -carotène).

Pour mener à bien notre étude et optimiser les paramètres cités, on a appliqué un plan factoriel complet de deux niveaux.

La validation des modèles obtenus est réalisée à l'aide des analyses statistiques (test de student et test de Fisher) et à l'aide des graphes (les diagrammes des résidus), en utilisant la programmation Minitab17.

L'étude de la modélisation et l'optimisation des trois modèles nous a permis de repérer l'ensemble des facteurs ayant une influence sur la décoloration de l'huile de tournesol, à savoir le dosage de la terre décolorante, la température, et le temps de contact.

En effet d'après ces modèles, on conclut que pour avoir une décoloration dans les conditions optimales :

Le dosage de la terre décolorante doit être dans le niveau (+1), donc on doit travailler avec un dosage de la terre de 1.25 %.

Le temps de contact doit être dans le niveau (1), c'est-à-dire on doit laisser l'huile en contact avec la terre décolorante pendant 30 min.

La température doit être dans le niveau (-1), donc on doit réaliser la décoloration à la température de 80°C.

Le paramètre le plus influant est le dosage de la terre décolorante, car celle-ci augmente l'adsorption des pigments colorés en raison de sa haute surface spécifique.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : **Germain Brisson, Ph .D.** « Lipide et nutrition Humaine : analyse des données récentes sur les corps gras alimentaires »Paris, P 38-39 (1982).
- [2] : **J.P. Wolf, A. Karleskind** "Manuel chis corps gras",éd, Lavoisier Paris (1992)
- [3] : **J. Denise**, "Le raffinage des corps gras", Editions des BEFFROIS, (1983).
- [4] : **R. Francois**, Les industries des corps gras- Biochimie- ExtractionRaffinage-Nuisances-Réglementation, I.P.E., p 132, éd- Lavoisier, Paris (1974)
- [5]: **W. Zschau** Bleaching – An Optimization. AOCS Conference. New Orleans (USA) (1987)
- [6] : **Jacques Goupy**. « Les plans d’expériences »,Revue Modulad, (2006).
- [7] : **Uzzan N**,«Les corps gras »in Duppin H, CUQ J-L,Malewiak M-L,Leynaud-Rouaud C et Berthier A-M :Alimentation et nutrition humaine .Ed :ESF.Paris P A 533(1992a).
- [8] : **Uzzan N**, «Fruit oléagineux et leur huiles : olive et huile d’olive »in .KARLESKINDA : manuel des corps gras .Tome I.ED : Technique et documentation lavoisier .paris .p 787(1992b).
- [9] :**Vierling** ,Aliments et Boisson «Filière et produits».Ed :centre régional de docummentation pédagogique d’Aquitaine ,Bordeaux ,p271 (2003).
- [10] :**Frenot.M et Vierling G. E**, « Biochimie des Aliments. Diététique du sujet bien portant » Ed :Doin editeurs ,centre régional de documentation pédagogique d’aquitaine Bordeaux .p297(2001) .
- [11] :<https://lesepicuriensdemontbrison.jimdofree.com/espace-etudiants/2%C3%A8me-ann%C3%A9e-bep/les-corps-gras/>
- [12] : **Morin O ; et Pagès-Xatart-Parès**, : Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et interet nutritionnel. OCL, 19 (2): P 63-64 (2012).
- [13] : **Ringuette S.** Études des triglycérides et de leurs mélanges par calorimétrie et diffraction des rayons X. Faculté des études supérieures de l'Université Laval (1999).
- [14] : **Brisson G.J.**, : In : « Corps gras alimentaires et autres composés lipidiques : La signification des mots ». Lipides et nutrition humaine. Ed : Les presses de l’université laval. P 10-12, (1982).

Références bibliographiques

- [15]: **Adams, R.P.**; Identification of Essential oil components by chromatography/Quadrupole Mass spectrometry. Allured publishing corps. Carol stream (III, USA) (2001).
- [16] : **Karleskind A.** : Manuel des corps gras. Edition : Lavoisier Tec et Doc, Tome 1 et 2, Paris, (1992).
- [17] : **Siret C.** : Les composants chimiques des produits alimentaires. Dans Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés. F 1010. P19 (2004).
- [18] : **Pierre Goudet et, Philippe-José Yindoula** «Matière et énergie dans les systèmes : manuel de chimie –Biochimie alimentaire »,p 103, p104 ,p105 ,p106 ,p109 (2008).
- [19] : **Leger .C.L,** La vitamine E : état actuel des connaissances, rôle dans la prévention cardio-vasculaire, biodisponibilité Oléagineux, Corps Gras, Lipides. Volume 7, Numéro 3, 258-65, Mai - Juin, Dossier : Les vitamines liposolubles (2000).
- [20] : WWW.ITERO.COM
- [21] : **Guillaume Jean, Pierre Bergot, Sadasivam Kaushik** « Nutrition et alimentation des poissons et crustacés », p 229 (1999).
- [22]: **W.I.Degreyt** , Effect of physical refining on selected minor components in vegetable oils, p 6 (1998).
- [23]: **K.S.Tanlow, C.L.Chong,J.Sci.**Food Agric.,66,479 (1994).
- [24] :<https://www.ocl-journal.org/articles/oclj/pdf/2010/02/oclj2010172p86.pdf>
- [25]: **Tahraoui Sarah** «décoloration d'une huile végétale (huile de lin) par différentes bentonites actives (2014).
- [26] : **Makhoukhi B.**, thèse de doctorat, Modification de la bentonite par divers sels organiques –Applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles, Université de Tlemcen, Octobre (2008)
- [27]:**K. Essid, F. Ladhar, M.H. Frikha, J. Soc . Chim. De Tunisie,** 9, 1., 1015 (2001).
- [28] : **Werner J.Bauer, Raphaël Badoud,Jürg Löliger,Alain Etournaud** « science et technologie des aliments : principe de chimie des constituants et de technologie des procédés» p 178 p179 (2010).
- [29] : **Seladji W.**, Mémoire d'ingénieur, décoloration d'une huile végétale de colza par différentes terres activées, Université de Tlemcen, Octobre (2004).

- [30]: **Francisco R, Valenzuela D, Persio S.**, «Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays», In: *Quimica Nova*, Vol.24, n° 3, p.345-353 (2001).
- [31]: **W. Zschau**: Was ist Bleicherde? *Fette Seifen Anstrichmittel* 87 506-508(1985).
- [32] : **Bensalem Nabil et Talbi Aissam** « L'influence de l'humidité de la terre, décolorante sur l'élimination des phospholipides» (2017).
- [33] : **Erickson.D.R et Widermann, L.H.** Huile de Soja, Méthode de traitement et utilisation Actuelle .ASA.(1989).
- [34] : **Rodriguez Garrido,J.R.**Décoloration ,institute grasas y aceites Seville (1999).
- [35] : **Denise,J** «Raffinage des corps gras in :manuel des corps gras .Tomes 2.Ed .Tec.Doc.Paris :Lavoisier ,ISBN:2-85206.6629.pp787-1580, (1992).
- [36]: **Hussin F., Aroua M. K., Daud W. M. A. W.**, « Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review», *Chemical Engineering Journal* 170 90– 106 (2011).
- [37]: **Bergaya F., Lagaly g.**, « General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science», Chapter 1 in *Handbook of Clay Science*, Ed Elsevier, volume 5A (2013).
- [38]: **Tucker, M. E.**, *Sedimentary Petrology - An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks* 3ème éditions, *Edition La Livrothèque*, Marseille, France (2001).
- [39] : **Cailleres S., Henin S., Rautureau M.**, « Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques Tome I », Edition Masson et INRA Paris (1982a).
- [40] : **M.Lakhdar.** Méthodologie d'étude et techniques d'identification des paramètres de comportement des sols fins soumis à des cycles de sécheresse prolongée (application aux argiles expansives de m'sila) .Université Mohamed Boudiaf M'SILA. P .6-7-10, (2006).
- [41] : **Viallis-Terrisse H.**, « Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles », Thèse doctorat, Université de Bourgogne (2000).
- [42] : **Paumier S.**, « Facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile – eau pour des suspensions de smectites », Thèse doctorat, Université de Poitiers (2007).
- [43]: **Michot L. J., Villieras F.**, « Surface Area and Porosity », Chapter 2.10 in *Handbook of Clay Science*, Ed Elsevier, volume 5B (2013).

- [44] : **Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., Rouquerol J.**, « Textures des matériaux pulvérulents ou poreux », Technique de l'Ingénieur P1050.
- [45] : **Calvet R.**, « Le sol : propriétés et fonctions. Tome 1: Constitution et structure, phénomènes aux interfaces », Editions France Agricole, Dunod, Paris (2003)
- [46] : **Leroy P.**, « transport ionique dans les argiles. influence de la microstructure et des effets d'interface. Application aux argilites du site de bure (Meuse/haute marne) », Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III (2005).
- [47] : **Lietard O.**, « Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques cristallographiques et morphologiques des kaolins », Thèse doctorat Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (1977).
- [48]: **Hang P. T., Brindley G. W.**, « Methylene blue absorption by clay minerals, determination of surface areas and cation exchange capacities », *Clays and Clay Minerals* 18 203– 212 (1970).
- [49]: **Kahr G., Madsen F. T.**, « Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption », *Applied Clay Science* 9 327 – 336 (1995).
- [50]: **Rhodes C. N., Brown D. R.**, « Rapid determination of the cation exchange capacity of clays using Co (II) », *Clay Minerals* 29 799 – 801 (1994).
- [51]: **Chiu Y. C., Huang L. N., Vang C. M., Huang J. F.**, « Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes ». *Colloid and Surfaces* 46 327 – 337 (1990).
- [52] : **Gautier, M.** Interaction entre argile ammonie et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courts chaînes. These de doctorate, (2008).
- [53]: **Egloffstein, T.A.** Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self- healing capacity of bentonite used in GCLs. *J.Gcot.Geam* 19(7).,p,427.444 (2001).
- [54]: **Bergaya, F; Lagaly, G.** Chapter 1: General Introduction: Clays, Clay Minerals. *Hand. Clay. SCI. Ed*, p. 1-19. Elsevier (2006).
- [55] : **Caillere, S ; Henin, S ; Rautureau, M.** Minéralogie des argiles, Masson 2ème édition, (1982).

- [56] : **k.Charradi**. Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques: Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires. Université de GRENOBLE. P .5- 6, (2010)
- [57] : **Meziti Chafika**.«Mise en valeur d'un déchet provenant d'une raffinerie d'huile alimentaire» thèse de doctorat, université A.Mira de Bejaia, (2016).
- [58] : **Hubert F.**, « Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempère. implications minéralogique et pédologique », Thèse de doctorat, Université de Poitiers (2008).
- [59] : **B. Mohamed Réda**. Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite. Université ElHadjLakhder – BATNA .P .3-4-5-8-9-10-12-13-14, (2010).
- [60] : **A. Leila**. « Etude de pouvoir de sorption du cuivre II, du zinc II et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-onde ». Université de Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU .P.3-5, (2011).
- [61]: **Brigatti M.F., Galau E., Theng B.K.G.**, « Structures and mineralogy of clay minerals»,Chapter 2 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5A (2013).
- [62] : **Alain Deccareau**. «Matériaux argileux :structure,propriétés et application »Société Française de minéralogie et de cristallographie et Groupe Français des argiles,, p586 (1990).
- [63]: **Komadel P., Madejova J.**, « Acid Activation of Clay Minerals », Chapter 10.1 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5A (2013).
- [64] : **A .GannounI,A .Bellagi,M .Bagane,Ann.Chim.SCI.Mat.,24,407**, (1999) .
- [65]: **C.Breen,R .Watson,Appl .Clay Sci ,12,479** (1998).
- [66]: **Heller-Kallai L.**, « Thermally Modified Clay Minerals », Chapter 10.2 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5A (2013).
- [67] : **Villieras F.**, « Etudes des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique », Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (1993).

- [68]: **Emmerich K., Thule Madsen F., Guenter Kahr G.**, « Dehydroxylation Behavior of Heat-Treated and Steam-Treated Homoionic Cis-Vacant Montmorillonite », *Clays and Clay Minerals* 47 591 – 604 (1999).
- [69]: **Brindley G. W., Lemaitre J.**, « Thermal, oxidation and reduction reactions of clay minerals », In: Newman, A. C. D. (Ed.), *Chemistry of clays and clay minerals*, Monograph N°6. Mineralogical Society, London (1987).
- [70]: **Sarikaya y., Onal M., Baran B., Alemdaroglu T.**, « The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite », *Clays and Clay Minerals* 18 557 – 562 (2000).
- [71]: **Vaia R. A., Ishii H., Giannelis E. P.**, « Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates », *Chemistry of Materials* 5 1694 – 1696 (1993).
- [72] : **Papin.R.** L'utilisation des argiles dans l'industrie du pétrole. in : Bulletin du groupe français des argiles .Tome 7.nouvelle série n°2 pp.1-14 (1956).
- [73] : **Zohra Dali- Youcef^{a,*} ,Hassiba Bouabdasselem^a ,Nourdine Bettahar^B.** «Elimination des composés organiques par des argiles locales» (2005).
- [74] : **Bendou Samira.** « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture» (2009).
- [75]: **Eric Pirard.** «The geological setting for industrial mineral resources »chapter :9. Book (1974).
- [76]: **S. Kaufhold^{1,*} and R. Dohrmann^{1,2}** Distinguishing between more and less suitable bentonites for storage of high-level radioactive waste *Clay Minerals*, 51, 289–302 (2016).
- [77]: **T. Junmao, W. Zhansheng, S. Xifang, X. Xiaolin**, «Adsorption kinetic of β - Carotene and Chlorophyll onto Acid activated Bentonite in Model oil», *Chinese Journal of Chemical Engineering* 16 270-276 (2008).
- [78]: **M. A. Didi, B. Makhoukhi, A. Azzouz, D. Villemin**, «Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study», *Applied Clay Science* 42 336-344 (2009).

[79]: **E. Sabah, M. C. Inar, M. S. C. Elik**, « Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite », Food Chemistry 100 1661–1668 (2007).

[80]: **E. Gonzalez-PRADAS, E. Villafranca Sanchez, M. Villafranca Sanchez, F. Del Rey-Bueno, A. Valverde-Garcia, A. Garcíarodríguez**, « Evolution of surface properties in a bentonite as a function of acid and heat treatment », Journal of Chemical Technology and Biotechnology 52 211-218 (1991).

[81]: **I. Trac, P. Komadel, D. Muller**, « Acid-treated montmorillonite: a study by Si and Al MAS NMR », Clay Minerals 29 11-19 (1994).

[82]: https://www.ifc.org/wps/wcm/connect/602ec8c8-d041-4c81-92ca-a934fab918a3/025_Oleochemicals_Manufacturing.pdf?MOD=AJPERES&CVID=jqevHlo&ContentCache=NONE&CACHE=NONE .

[83] : **Claire Doré, Fabrice Varoquaux**. « Histoire et amélioration de cinquante plantes cultivées » (2020).

[84] : **M. Philippe Evon**. Nouveau procédé de bioraffinage du tournesol, plante entière par fractionnement thermo-mécano-chimique en extruder bi-vis : étude de l'extraction aqueuse des lipides et de la mise en forme du raffinat en agromatériaux par thermomoulage. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France (2008).

[85] : **Karleskind**, « principaux constituants chimiques des corps gras, propriétés chimiques des corps gras », in manuel des corps gras, Tome I, Ed. Lavoisier. 95p, 358p (1992).

[86] : **Barka Amel**. « Evaluation des indices de nature physico-chimiques de quelques huiles alimentaires de friture et impact sur la santé de consommateur » (2016).

[87]: <http://www.terresunivia.fr/cultures-utilisation/les-especes-cultivees/tournesol>

[88]: **Karleskind A.,.** Oils and fats manual Vol. 1, Ed. Lavoisier Tec. Doc, Paris (1996).

[89]: **Grompone MA**. Sunflower oil. In : Shahidi F (Ed.), Bailey's industrial Oil and Fat Products 6th ed (Volume 2 : Edible Oil and Fat Products : Edible Oils). Hoboken (USA) : John Wiley & Sons, Inc., (2005).

[90]: **Dreher ML, Roath WW, Holm ET, D'Appolonia B. Yield**, Characteristics and Composition of Oil-Type Hybrid Sunflower Seed Grown in North Dakota. J Am Oil Chem Soc; 60 :1876-7 (1983) .

- [91]: **Connor D.J. et Hall A.J.**, Sunflower physiology. *In: Sunflower Technology and Production*, Agronomy Monograph, ed.A.A.Schneiter and A.A.Seiler, American Society of Agronomy, p.113-182 (1997).
- [92] : **Corinne Peyronnet¹, Frédéric Pressenda², Alain Quinsac³, Patrick Carré⁴** Impact du décorticage du tournesol sur la valeur nutritionnelle et l'intérêt économique des tourteaux en fabrication d'aliments composés, Article disponible sur le site (2012).
- [93] : **Kartika**, Nouveau procédé de fractionnement des graines de tournesol : Expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol. Thèse de Docteur Sciences des Agroressources de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2005).
- [94] : **Jane Roche** Composition de la graine de tournesol (*Helianthus annuus* L.) sous l'effet conjugué des contraintes agri-environnementales et des potentiels variétaux (2005).
- [95] : **H.A.M. van der vossen, G.S.Mkamilo**. «Ressources végétales de l'Afrique tropicale 14 : Oléagineux » (2007).
- [96]: **Osborne T.B.**, The vegetable Proteins. 2e edn. Ed. Longmans, Green and Co, London, p.p.56-67 (1924).
- [97] : **Guégen J.**, Extraction et purification des protéines végétales. *Analysis Magazine*, 20, 35-37 (1992).
- [98] : **Bauchot A.D. et Merrien A.**, Teneur en protéines des graines de tournesol et état protéique foliaire: revue bibliographique. *Informations techniques CETIOM*, 101, 18-28, (1988)
- [99]: **Slack C.R., Bertaud W.S., Shaw B.D., Holland R., Browse J., et Wright H.**, Some studies on the composition and surface properties of the oil bodies from oil seed cotyledons. *Biochemistry Journal*, 179, 421-433 (1980).
- [100]: **Bernadette Delplanque** Intérêt nutritionnel des huiles de tournesols: Tournesol linoléique et tournesol à haute teneur en oléique Article in OCL - Oilseeds and Fats, Crops and Lipids · November (2000).
- [101] : **Gwenola Burgot. Jean-Louis Burgot**, « Méthodes instrumentales d'analyse chimique et application : méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques. » 3^{ème} édition Lavoisier, (2011).
- [102]: **Boukerroui A.**, Thèse de Doctorat Es-Science, USTO Oran. (2002).

- [103]: **Saheb Fares, Mahdjoub Oume saad** « Modélisation de conception de mélange pour évaluer l'effet de la nature de sable sur les propriétés physicochimiques d'un béton » (2017).
- [104]: **Box. George.E.P., Hunter William G., Hunter J. Stuart** « statistics for experimenters », deuxième édition. John Wiley and sons. New-York. 633 pages. (2005).
- [105] : **G.Sado, M, CH.Sado**, « plans d'expérience de l'expérience à l'assurance de qualité », Edition Afnor ; (2000).
- [106] : **Jacques Goupy** « application de surface de réponse » 2^{ème} Ed. Dunod ; USA ; pp 87130 ; (1999).
- [107]: **Dianyu Yu, Yang ma, Lianzhou Jiang, Walid El Falleh, Min Shi, Lizhi hu**, « optimization of magnetic immobilized phospholipase A₁ degumming process for Soybean oil using response surface methodology » ; Eur food Res Technol, 811-817, (2013).
- [108] : **Andrew Kramar , Simone Mathoulin-Pélissier**, « Méthodes biostatistiques appliquées à la recherche clinique en cancérologie », (2011) .
- [109] : **Yadolah Dodge** , « Statistique : dictionnaire encyclopédique », (2004).
- [110] : **H.Messaoudene, S.Terki** ; « adsorption du NET sur une argile acidifiée dans un réacteur batch : équilibres, cinétique et optimisation par les plans d'expériences » ; mémoire de master ; université A. Mira de Bejaia ; (2014).
- [111] : **Y.Bounouri** ; « contribution à l'étude de l'adsorption d'un colorant textile basique par un complexe argile-oxyde métallique, modélisation par la méthode des plans d'expériences » ; mémoire de magister ; université A. Mira de Bejaia ; (2010).
- [112] : **L.Taksrit, S.Zemouri** ; « adsorption d'un colorant textile rouge asucryl par la bentonite : modélisation par les plans d'expériences » ; mémoire de master ; université A.Mira de Bejaia ; (2013).
- [113]: **Gonzales, E, Pradas, M., Villafranca Shchez, M., Socias Viacias Viciano, A., Gallego, C.**, « adsorption of chlorophyll-a from acetone solution on natural and activated bentonite », J.Chem.Tech.Biotechnol., 61, 175-178 (1994) .
- [114]: **Sarier, N., Güller, C.**, β -carotene adsorption on acidactivated montmorillonite, J Am. Oil. Chem. SOC, 65(5). 776790 (1988).

Annexes

Annexe I

Les surfaces de réponse des effets d'interaction non significatifs des facteurs sont les suivantes :

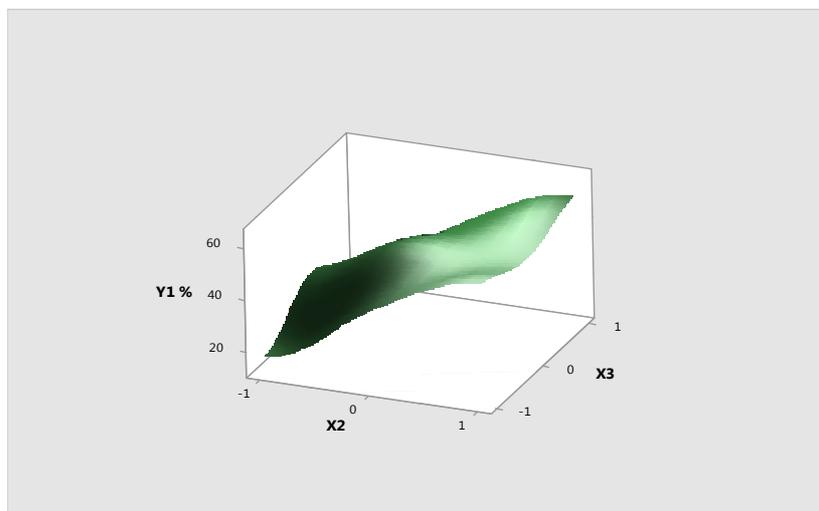


Figure. a.1: Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de tournesol, en fonction de dosage de la terre décolorante et le temps de contact ($\lambda=426\text{nm}$).

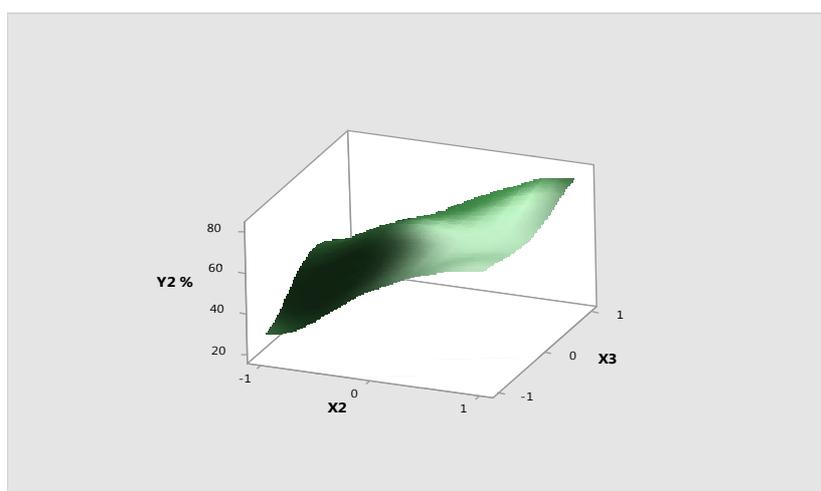


Figure. a.2: Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de tournesol, en fonction de dosage de la terre décolorante et le temps de contact ($\lambda=455\text{nm}$).

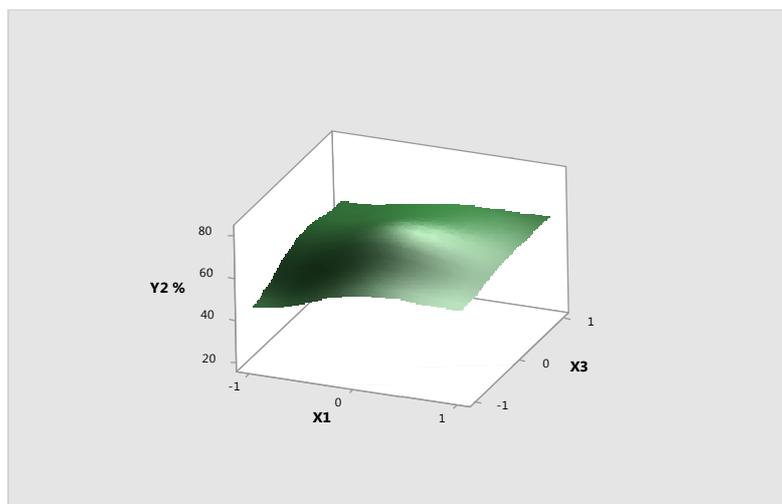


Figure. a.3 : Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de tournesol, en fonction de la température et le temps de contact ($\lambda=455$ nm).

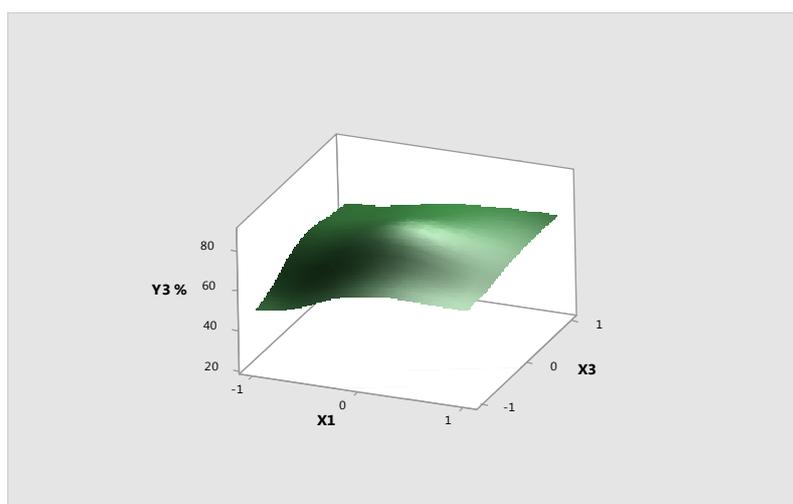


Figure. a.4 : Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de tournesol, en fonction de la température et le temps de contact ($\lambda=482$ nm).

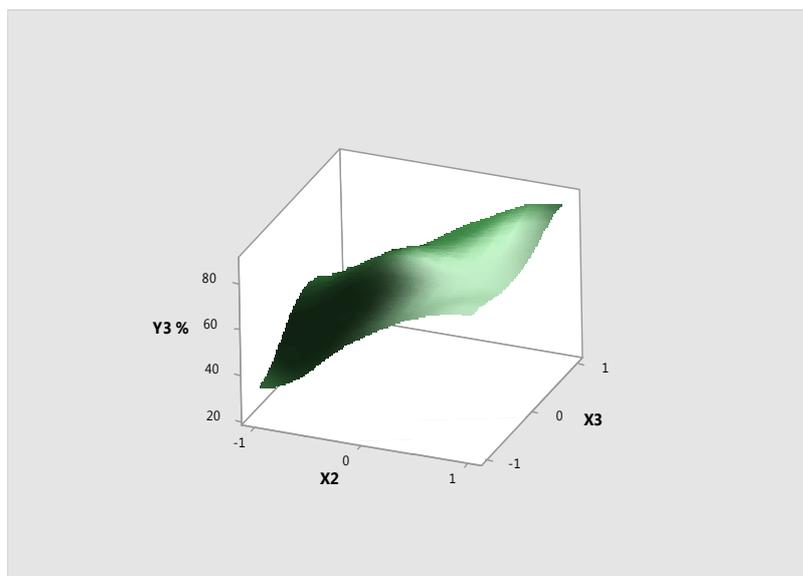


Figure. a.5 : Surface de réponse de taux de décoloration de l'huile de tournesol, en fonction de dosage de la terre décolorante et le temps de contact ($\lambda=482$ nm).

Résumé :

L'objectif de cette étude est de proposer des modèles mathématiques et d'optimiser les paramètres physicochimiques influant sur la décoloration de l'huile de tournesol à savoir : la température (80 -120 °C), le dosage de la terre décolorante (0,25 – 1,25%) et le temps de contact (10 -30 min), en utilisant un plan factoriel complet 2^3 qui traduit la décoloration de cette huile à trois longueurs d'onde ($\lambda=426$ nm , $\lambda=455$ nm et $\lambda=482$ nm) sur une terre décolorante de commerce utilisée au niveau de la raffinerie des huiles alimentaire COGB Labelle Bejaia en fonction des paramètres cités précédemment. Cette modélisation a été effectuée en utilisant le logiciel Minitab17, dont les variables d'entrées sont la température de décoloration (X_1), le dosage de la terre décolorante (X_2) et le temps de contact (X_3), et la variable de sortie est le taux de décoloration (Y). Ces modèles sont validés par une analyse de quatre critères statistiques : l'écart type, le coefficient de corrélation, le test de student et le test de Fisher. Les modèles étudiés permettent de prévoir le taux de décoloration de l'huile de tournesol traduisant l'élimination des pigments de chlorophylle a et de β -carotène en fonction de la température, du dosage de la terre et du temps de contact.

Mots clés : huile de tournesol, modélisation, décoloration, argile, chlorophylle a, β -carotène.

Abstract

The objective of this study is to propose mathematical models and to optimize the physicochemical parameters influencing the discoloration of sunflower oil, namely: the temperature (80 -120 ° C), the dosage of bleaching earth (0 , 25 - 1.25%) and the contact time (10 -30 min), using a full factorial plan 2^3 which reflects the discoloration of this oil at three wavelengths ($\lambda = 426$ nm, $\lambda = 455$ nm and $\lambda = 482$ nm) on a commercial bleaching earth used at the COGB Labelle Bejaia food oil refinery according to the parameters mentioned above. This modeling was performed using the Minitab17 software, whose input variables are the discoloration temperature (X_1), the bleaching earth dosage (X_2) and the contact time (X_3), and the output variable is the rate of discoloration (Y). These models are validated by an analysis of four statistical criteria: the standard deviation, the correlation coefficient, the student test and the Fisher test. The models studied make it possible to predict the rate of discoloration of sunflower oil reflecting the 'elimination of chlorophyll α and β -carotene pigments as a function of temperature, soil dosage and contact time.

Key words: sunflower oil, modeling, discoloration, clay, chlorophyll a, β -carotene.