Liste des abréviations

-SIOF : société industrielle oléicole de Fès
-Ac : acidité
-AG : Acides gras
-AGL : Acides Gras Libres
-°B : degré Baumé
-E : échangeur
-S1 : huile de neutralisation
-HS : huile séché
-ED : entrée désodoriseur
-Indu : industrielle
-L : litre
-L/h : litre par heure
-mbar : millibar
-P : pompe
-Pr : pression
-SD : sortie désodoriseur
-T : température
-Vit : vitaminée
-Z : taux de savons
-%: pourcentage
-DoE: Design of Experiments

Liste des tableaux

Tableau 1 : Spécifications de l'huile neutre et l'huile lavée.....11

Tableau 2: Composition moyenne de l'huile de soja brute et celle raffinée.....12

Tableau 3 : Plan de Box- Behnken pour 3 facteurs.....21

Tableau 4 : Matériel et produits utilisés lors des manipulations.....25

Tableau 5: Domaine d'étude des facteurs de l'acidité de la pâte.....26

Tableau 6 : Réponses associées au domaine expérimental choisi.....26

Tableau 7 : La matrice d'expériences de l'acidité de la pâte.....27

Tableau 8 : Résultats de plan d'expérimentation par le plan Box-Behnken.....28

Tableau 9 : Analyse de la variance de l'acidité de la pâte 29

Tableau 10 : Matériel et produits utilisés lors des manipulations.....33

Tableau 11: Domaine d'étude des facteurs de l'acidité de l'eau acide 34

Tableau 12 : Réponses associées au domaine expérimental choisi.....34

Tableau 13: La matrice d'expériences de l'acidité de l'eau acide.....35

Tableau 14 : Résultats de plan d'expérimentation.....36

Tableau 15 : Analyse de la variance de l'acidité de l'eau acide.....37

Liste des figures

Figure 1 : L'organigramme de la SIOF.....5

Figure 2 : les huiles fabriqués par la SIOF.....6

Figure 3 : Les étapes de raffinage d'une huile alimentaire de soja dans la SIOF.....9

Figure 4 : plans d'expériences : Formulation du problème.....18

Figure 5 : Plan composite pour deux facteurs. 20

Figure 6 : Plan de Box- Behnken pour trois facteurs.....20

Figure 7 : Plan de Doehlert. 21

Figure 8 : Analyse de droite de henry.....30

Figure 9 : Variation de la réponse - teneur en acidité de la pâte dans le plan : température « X1 », NaOH « X3 », et FACTEURS FIXES : contre pression « X2 » (niveau -1, 0,1) 31

Figure 10 : analyse de droite de henry.....38

Figure 11 : Variation de la réponse - teneur en acidité de l'eau acide dans le plan : température « X1 », H_2SO_4 « X3 », et FACTEURS FIXES : L'humidité « X2 » (niveau -1, 0,1)... 39

Table des matières

Introduction générale.....2

Chapitre 1 : Présentation de la société et revue littérature.....3

I. Présentation de la société SIOF.....4
- **1. Mission.....4**
- **2. Vision.....4**
- **3. Valeurs.....4**
  - **a. Qualité.....4**
  - **b. Respect.....5**
  - **c. Éthique.....5**

II. Historique.....5
III. Organigramme.....5
IV. Huiles fabriquées par la SIOF.....6

Chapitre 2 : Processus du raffinage des huiles alimentaires.....7

I. Procédé de raffinage.....8
A. Définition et rôle du raffinage.....8
- **1. Raffinage physique.....8**
- **2. Raffinage chimique.....8**

B. Les étapes de raffinage d'une huile alimentaire de soja dans la SIOF.....9
- **1. Préparation de l'huile brute.....10**
- **2. Filtration.....10**
- **3. Dégommage ou démucilagination.....10**
- **4. Neutralisation.....11**
- **5. Décoloration.....11**
- **6. Désodorisation.....12**
- **7. Fortification.....12**

II. Comparaison entre huile brute et huile raffiné.....12
III. Les analyses effectuées au sein de laboratoire.....13
A. Analyses physico-chimiques.....13
- **1. Contrôle de l'acidité de l'huile.....13**
  - **a. Object.....13**
  - **b. Mode opératoire.....13**
  - **c. Expression des résultats.....13**
- **2. Contrôle de savon.....13**
  - **a. Object.....13**
  - **b. Mode opératoire.....14**
  - **c. Expression des résultats.....14**
- **3. L'humidité.....14**
  - **a. Object.....14**

b. Mode opératoire.....14
c. Expression de résultats.....14
4. L'impureté.....15
a. Object.....15
b. Mode opératoire.....15
c. Expression de résultats.....15

B.Analyse sensorielle.....15
1. Dégustation.....15
2. Test de friture 15

Chapitre 3 : Optimisation des pertes d'huiles au niveau de la pâte de neutralisation et la cassation de la pâte.....16

I. Introduction.....17
II. Généralités sur les plans d'expériences.....18
1. Définition.....18
a. Plan d'expériences : Formulation du problème.....18
i.Établir la liste des facteurs.....19
ii.Établir la liste des réponses.....19
iii. Les contraintes.....19
b. Les plans pour surfaces de réponses.....19
i. Plans composites centrés.....20
ii. Plans de Box Behnken.....21
iii. Plan de Doehlert.....22
2. Le plan utilisé.....23

III. Optimisation des paramètres de la pâte de neutralisation lors de raffinage de l'huile brute de soja.....24

A. Première partie : l'étude des facteurs influençant la perte de l'huile dans la pâte de neutralisation lors de raffinage de l'huile de soja.....24

I. Paramètres influençant la neutralisation.....24
1. Quantité de la soude caustique 24
2. Température.....24
3. Contre-pression.....24
II. Méthode de travail.....25
1. Matériels et produits.....25
2. Méthode de travail.....25

III. Stratégie de l'étude.....26
1. Problème.....26
2. Object.....26
3. Domaine expérimental.....26
4. Réponse expérimentale.....26

5. Le modèle mathématique postulé 26
6. La matrice d'expériences.....27
7. Résultats d'expérimentation par le plan Box-Behnken.....28
8. Résultats d'expérimentation par Nemrodw.....29
a. Construction du modèle.....29
b. Validation du métamodèle.....29
c. Analyse de la réponse Y.....30
d. Étude graphique.....32

B. Deuxième partie : l'étude des facteurs influençant l'eau acidifiée issu de la cassation de la pâte de neutralisation.....33

a. A l 'échelle laboratoire..... 33

I. Paramètres influençant l'eau acidifiée.....33
1. L'acide sulfurique à 98 %.....33
2. Température.....33
3. Dilution.....33
II. Méthode de travail.....33
1. Matériels et produits.....33
2. Méthode de travail.....34
III. Stratégie de l'étude.....34
1. Problème.....34
2. Object.....34
3. Domaine expérimental.....34
4. Réponse expérimentale.....35
5. La matrice d'expériences.....36
6. Résultats d'expérimentation par le plan Box-Behnken.....37
7. Résultats d'expérimentation par Nemrodw.....37
a. Construction du modèle.....38
b. Analyse de la réponse Y.....40
c. Étude graphique.....40

b. A l'échelle industrielle.....40

Conclusion générale.....41

Références bibliographique.....42

Introduction générale

L'impact nutritionnel des huiles et des graisses a toujours fait l'objet de beaucoup d'attention.

Les matières grasses constituent, en effet l'une des ressources énergétiques principale en alimentation humaine. A coté de l'aspect énergétique, les graisses sont aussi vecteur de vitamines liposolubles, d'acides gras essentiels et autres constituants mineurs, bénéfiques pour notre santé.

La production d'huiles végétales génère un nombre important de coproduits ayant des caractéristiques et des filières de valorisation différentes. La vente de certains coproduits génère un gain financier non négligeable, alors que la prise en charge d'autres coproduits peut entraîner des frais conséquents, par exemple huile acides provenant de la pâte de neutralisation issue de la neutralisation des huiles par la soude, qui sont utilisée pour la production des savons.

Le gisement national est difficile à évaluer, étant donné que les quantités peuvent varier en fonction de la qualité des huiles brutes. Les pâtes de neutralisation sont généralement décomposées lors d'une opération dite de « cassage des pâtes ». Il s'agit d'une réaction consommatrice d'énergie, délicate à mener, et générant des vapeurs sulfuriques. Ce traitement produit des « huiles acides », et aussi de l'eau acidifiée qui est dangereuse pour l'environnement si elle est évacuée à des concentrations élevés. Cette opération peut être réalisée en interne, directement sur le site de production d'huiles végétales ou par une entreprise extérieure. Les pâtes peuvent également être expédiées, sans traitement préalable, pour être valorisées dans des entreprises extérieures (production de savons, alimentation animale, etc.). Cependant, ce mode de valorisation reste minoritaire.

Notre travail consiste donc d'une part à optimiser certains paramètres qui influencent l'étape de neutralisation (quantité de la soude, température, contre pression) lors du raffinage de huile végétale (soja), afin de déterminer les meilleures conditions pour aboutir à une meilleure qualité de la pâte de neutralisation et avec minimum de perte de l'huile dans la pâte, d'autre part à optimiser certains paramètres qui influencent l'étape de la cassation de la pâte (acide sulfurique à 98%, température, humidité), afin de déterminer les meilleures conditions pour aboutir à une meilleure réduction de la quantité d'acide sulfurique concentré, et ainsi de diminuer la teneur en acide des eaux rejetés.

rapport-gratuit.com

Ce rapport est scindé en trois chapitres :

-Le premier est une présentation de la société.

-Le deuxième est consacré au processus du raffinage chimique des huiles alimentaire ainsi que les méthodes d'analyses effectuées au laboratoire.

-Le troisième chapitre rassemble l'étude faite sur les facteurs influençant la perte de l'huile dans la pâte de neutralisation lors du raffinage de l'huile de soja, et l'étude réalisée sur les facteurs influençant l'eau acidifiée issu de la cassation de la pâte de neutralisation.

Chapitre 1 :

Présentation de la société

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

I. Présentation de la société SIOF :

- La Société Industrielle Oléicole de Fès (SIOF) est une entreprise innovante dans le secteur agroalimentaire marocain **[1]**, plus précisément dans le domaine de l'extraction, raffinage, et le conditionnement des huiles alimentaires et conserve des olives.
- Le département de SIOF est doté d'un complexe agroalimentaire moderne qui comprend :
  - ✓ La trituration des olives ;
  - ✓ l'extraction d'huile de grignon ;
  - ✓ le raffinage des huiles alimentaires ;
  - ✓ le conditionnement d'huile de table, d'huile d'olive et d'huile de tournesol et la conserve des olives ;
  - ✓ des câpres représentent le cœur d'activité de l'entreprise.

- La **SIOF** dispose de trois sites industriels :

  - ✓ Le 1èr est situé à la zone industrielle **Sidi Brahim**, assurant la trituration des olives, la production des conserves d'olives et l'extraction d'huile de grignons.

  - ✓ Le 2ème est situé à la zone industrielle **DOKKARAT,** assurant le raffinage et le conditionnement des huiles alimentaires.

  - ✓ Le 3ème site est localisée dans les régions **d'Ain Taoujtate** assurant l'extraction de l'huile de grignon.

1. mission :

La SIOF s'engage à fournir à ses clients nationaux et internationaux des produits de qualités tout en respectant la qualité du service. A la recherche continue d'opportunités dans le secteur oléagineux, la SIOF place l'innovation et le développement au cœur de son activité **[2]**.

2. Vision :

La SIOF est déterminée à être la référence dans le secteur des huiles et des olives au Maroc et à l'étranger. Pour cela la SIOF a établi une stratégie qui se décline en quatre points :

- ➢ Assurer un service de qualité à l'ensemble de ses clients
- ➢ Offrir un milieu de travail sain, équitable et épanouissant à tous ses employés
- ➢ Respecter les normes de production internationales
- ➢ Accroître sa présence à l'international en étant présent dans les différents salons et en développant une gamme adaptée **[2].**

3. Valeurs :

a. Qualité :

La qualité est au cœur de la stratégie du groupe. La SIOF met un point d'honneur à ce qu'on retrouve à tous les maillons de chaîne cet aspect fondamental à la satisfaction des consommateurs **[2]**.

b. Respect :

La SIOF a été fondée sur des valeurs de tradition familiale. Le respect fait partie intégrante de l'ADN du groupe. Grâce à une politique basée sur l'écoute et la tolérance, la SIOF a su instaurer un climat de confiance où la liberté d'expression est légion **[2]**.

c. Éthique :

Chaque décision, action et intervention est empreinte de professionnalisme et d'honnêteté. La SIOF encourage un comportement responsable pour chaque collaborateur. L'éthique dépasse le seul facteur humain, la SIOF l'applique aussi sur le plan financier, juridique, social et environnemental **[2]**.

II. Historique :

Crée en 1961 sous forme d'une société à Responsabilités Limitée (S.A.R.L), la SIOF est une réalisation familiale qui n'a pas cessé de développer ses moyens, de diversifier et d'améliorer la qualité de ses produits et voici les dates clés **[3]** :

- 1966 : l'installation d'une raffinerie d'huile alimentaire ;
- 1972 : la fabrication d'emballages en plastique et le conditionnement des produits ;
- 1978 : la distribution du produit SIOF s'étend sur tout le royaume du Maroc ;
- 1980 et 1984 : la modernisation de l'outil de production ;
- 1985 : la société se transforme en S.A avec un capital de 30 millions de Dirhams ;
- 2003-2004 : la société installe deux machines de soufflage pour la fabrication des bouteilles en PET.

III. Organigramme [4]:

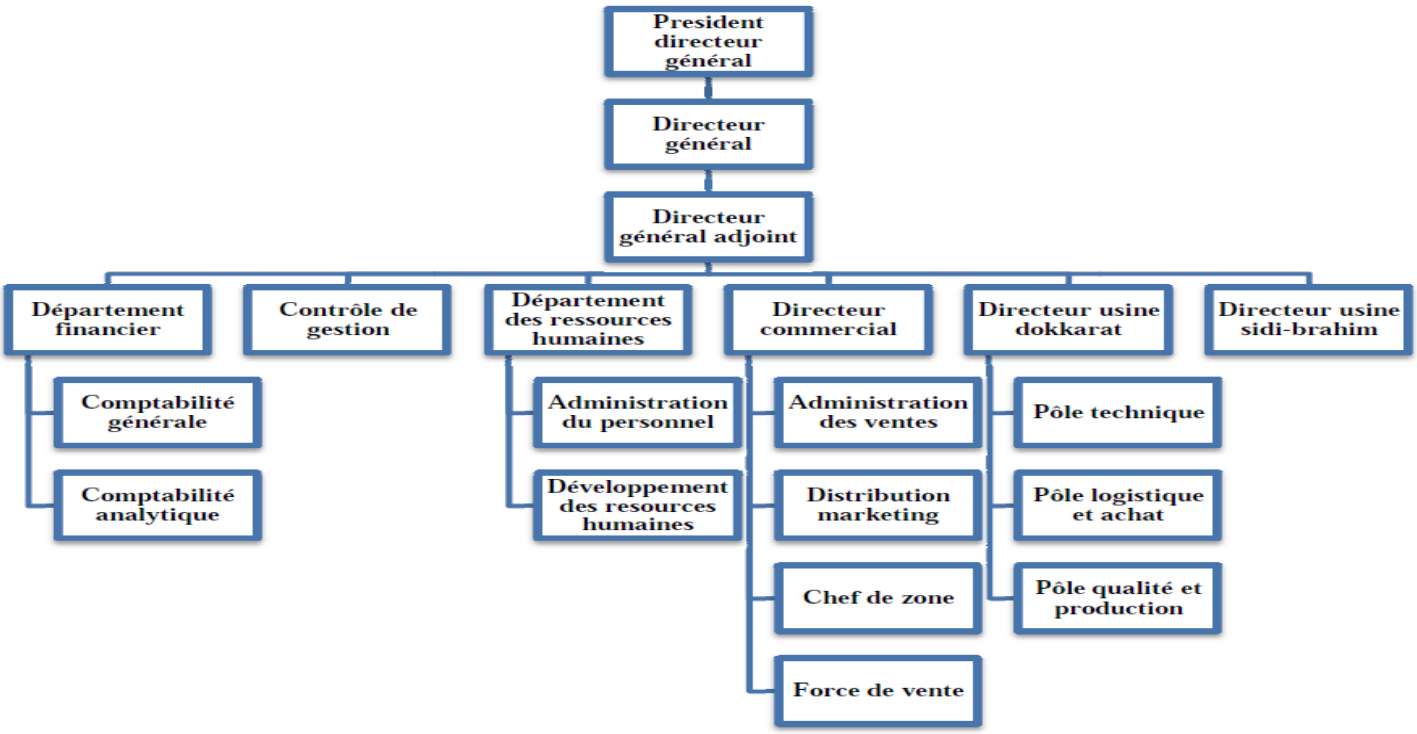


Figure 1 : L'organigramme de la SIOF

IV. Huiles fabriquées par la SIOF :

La **SIOF** produit une large gamme de produits qui lui permet de toucher une large partie de consommateurs sur le marché **[5]**.

- **Moulay Idriss** : **l'huile** d'**olive** vierge courante.
- **SIOF** : l'huile de table raffinée à base de **soja**.
- **Andaloussia** : huile de **grignons** raffinés.
- **Frior** : huile de friture, 100% **tournesol**.

Tandis que l'usine de SIDI BRAHIM assure la trituration des olives, la production des conserves d'olives et l'extraction d'huile de grignon.

Figure 2 : les huiles fabriqués par la SIOF

Chapitre 2 :

Processus du raffinage des huiles alimentaires

I. Procédé de raffinage :

A. Définition et rôle du raffinage :

Les huiles brutes obtenues renferment un certains nombre d'impuretés indésirables, responsables du goût et de l'odeur désagréables et de leur mauvaise conservation **[6]**.

Le raffinage a pour but, d'éliminer les acides gras libres, les produits d'oxydation, les arômes désagréables, les colorants, les produits toxiques (tels que pesticides) mais également les phospholipides ainsi que les métaux (tels que fer et cuivre) présents à l'état de traces et généralement liés à des composés organiques **[6].** Afin d'obtenir une huile de la qualité requise pour un bon usage et une bonne conservation et permettre sa transformation ultérieure éventuelle dans l'industrie agroalimentaire.

Il s'agit de fournir, d'une part au consommateur une huile raffinée répondant à ses attentes (huile limpide, peu colorée, plate de goût et stable) et d'autre part, de garantir à l'industriel utilisateur une huile dont les spécifications sont conformes à un cahier des charges précis et complet.

- Le raffinage se compose classiquement de deux étapes :

1. Raffinage physique :

Raffinage physique signifie d'enlever les impuretés dans l'huile durant le processus de Désodorisation : Élimination des produits odorants et volatils par injection de vapeur d'eau dans l'huile chauffée à basse pression **[7].**

- **Caractéristiques du raffinage physique :**

• Moins de perte d'huile et plus de comestibles / ratio de raffinage d'huile végétale.

• Pas d'eaux usées dans le processus de raffinage d'huile comestible de la production.

• Plus adapté à l'huile avec une valeur élevée d'acide et taux d'impureté faible.

2. Raffinage chimique :

Le raffinage alcalin classique comprend généralement les étapes suivantes **[7]**:

→Démucilagination ou dégommage: Élimination des mucilages à l'eau ou par des solutions acides (acide phosphorique).

→Neutralisation: Neutralisation des acides gras libre par une solution d'hydroxyde de sodium.

→Lavage : Pour le lavage il est plus efficace de l'effectuer en deux stades pour éliminer les savons et les phospholipides hydratés.

→Décoloration: Élimination des pigments et des colorants par des terres ou charbons actif.

- **Caractéristiques du raffinage chimique :**

• L'huile finie est cohérente et stable.

• Récupération de l'huile acide à partir du distillat.
• Produit d'importants volumes de pâtes de neutralisation.
• Excellente adaptabilité et moins exigence de qualité de l'huile.

B. Les étapes de raffinage d'une huile alimentaire de soja dans la SIOF [8] :

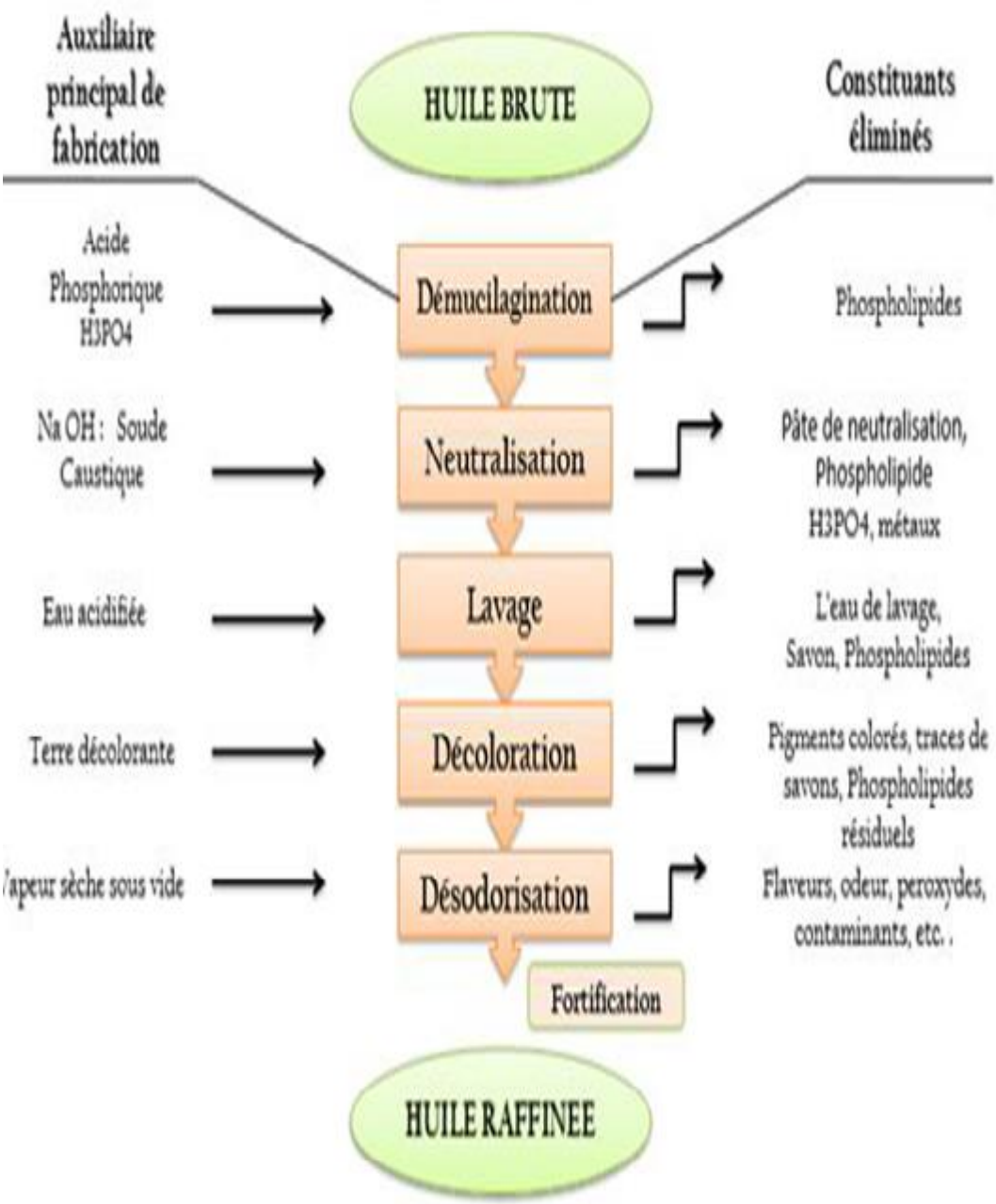


Figure 3 : Les étapes de raffinage d'une huile alimentaire de soja dans la SIOF

1. Préparation de l'huile brute :

L'huile brute venant du bac de stockage passe par un échangeur à plaques à contre courant, elle est préchauffée à 70 °C avec l'huile désodorisée (chaude), avant de la refouler à la cuve de lancement.

2. Filtration :

L'huile est ensuite filtrée dans un filtre à double corps contenant chacun d'eux un tamis pour éliminer les grosses substances, puis chauffée à 80-100 °C dans un échangeur à spiral avec de la vapeur des eaux adoucies venant de la chaudière, cette opération a pour but de diminuer la viscosité de l'huile qui va être pompé vers le bac de contact.

3. Dégommage ou démucilagination :

Parmi les impuretés des huiles brutes se trouvent les mucilages, lesquelles substances se partagent entre l'eau et l'huile. Chimiquement, les mucilages sont des phospholipides, glycérides liés à l'acide phosphorique et à une base azotée **[9]**.
Ces mucilages sont floculés par addition d'eau chaude acidulée par l'acide phosphorique (H_3PO_4). Il suffit de centrifuger pour éliminer les produits d'hydratation des phospholipides.

- **Injection de l'acide** : il s'agit de l'acide phosphorique, à 30 degré Baumé, qu'on ajoute après dilution à des quantités estimées par le conducteur. Le mélange sera homogénéisé dans un premier mélangeur avant d'entrer dans une première cuve puis dans une deuxième cuve tournant à une vitesse angulaire de 100 tours/min. Ces cuves dites de contact sont prévues pour augmenter le temps de contact et parfaire ainsi l'opération de la démucilagination.

4. Neutralisation :

La neutralisation est justifiée par le fait que l'acidité organique de l'huile augmente son instabilité. Il convient donc de procéder à une neutralisation par de la soude aqueuse à chaud, et on sépare les savons par centrifugation.

Pour finir, on lave l'huile à l'eau, et on la sèche sous vide ; les produits éliminés ou pâtes de neutralisation, renferment les savons de sodium et de l'huile entraînée **[9]**.

Cette étape permet essentiellement d'éliminer les acides gras libres par transformation en savons et séparation, ainsi que divers composés résiduels (phospholipides, diverse impureté). Le procédé traditionnel comprend les phases suivantes : addition d'une solution de soude, mélange, séparation par centrifugation, lavages à l'eau, séparation puis séchage sous vide. Le procédé génère des pâtes de neutralisation qui peuvent être valorisées en savonnerie, lipochimie, et des eaux de lavage qu'il faut prétraiter avant rejet.

- **Injection de la soude** : Elle se fait grâce à une pompe doseuse, la soude est à 16 degrés Baumé avec différents débit.

- **Séparation** : Elle à lieu dans une centrifugeuse, le but de cette séparation est de donner une huile à 1200 ppm de savons.
- **Lavage** : il se fait sur deux étapes :
  -Le premier lavage se fait dans un séparateur et donne une huile lavée à une teneur de 300 ppm de savons.

  -Le deuxième lavage a lieu dans un autre séparateur donnant une huile à teneur de 60 ppm de savons.
- **Séchage**: Un séchoir mis sous vide est prévu pour éliminer le reste d'eau après les deux lavages.

A la fin de la neutralisation, l'huile est envoyée vers un bac où va commencer la décoloration.

Tableau 1: Spécifications de l'huile neutre et l'huile lavée

	Acidité (en%)	Savons (en ppm)
Huile neutre (S1)	0.02-0.06	800-1400
Huile séchée (HS)	0.02-0.06	Inférieur à 60

5. Décoloration :

Le but principal de cette opération est d'éliminer les pigments colorés (les chlorophylles et les carotènes) contenus dans l'huile. La décoloration fait intervenir un agent d'adsorption (terres décolorantes, avec ou sans charbon actif), mettant en jeu des phénomènes de nature physique, même si certaines modifications chimiques peuvent y être associées. Cet agent ne joue pas uniquement un rôle décolorant par fixation des pigments colorés mais présente également un effet « nettoyant » par adsorption de divers composés indésirables présents dans l'huile **[9]**.

L'huile à la sortie de sécheur séparé en deux :

- 90% d'huile directement vers un échangeur thermique à spiral puis vers le décolorateur.

- 10% d'huile vers un mélangeur (une petite cuve munie d'un agitateur) où elle sera mélangée avec de la terre décolorante. Ce mélange rejoint ensuite les 90 % d'huile dans le décolorateur.

Ce décolorateur est constitué de 2 compartiments, menu chacun d'eux d'un agitateur et un serpentin où circule de la vapeur afin que l'huile garde une T ° de 110 °C, l'agitation se maintient pendant 20 min ce qui favorise le contact, un Temps de contact suffisant pour que l'huile cède ses pigments, l'huile est toujours traitée sous vide, de façon à empêcher l'oxydation favorisé par l'air.

6. Désodorisation :

La désodorisation, comme son nom l'indique, a pour but d'éliminer les substances volatiles comme les aldéhydes et les cétones, qui donnent une odeur et une saveur désagréables à

Rapport-Gratuit.com

l'huile, ainsi que les acides gras libres encore présents dont certains sont très sensibles à l'oxydation, La désodorisation réduit de manière importante les stérols et les Tocophérols.

Cette opération consiste à injecter de la vapeur sèche dans l'huile maintenue sous vide (3 - 5 mmHg) à haute température (~ 220°C). Un chauffage prolongé à température élevée doit être évité, car il risque de provoquer une polymérisation **[9]**.

Pour réaliser une bonne désodorisation, i1 faut:

- Avoir une huile décolorée ne contenant plus de traces de savon et de terres de blanchiment, de l'ordre de 3 ppm de phosphore, de l'ordre de 0,02 ppm de chlorophylle et pratiquement plus de traces métalliques.
- Utiliser des températures de l'ordre de 220- 240°C, dans un désodoriseur en acier inox.
- Une quantité de vapeur de l'ordre de 2000 m^3/m^3 d'huile par heure à 230°C.
- Refroidir l'huile après désodorisation à l'abri complet de l'air. Il est recommandé lors de la sortie de l'huile de saturer l'huile avec de l'azote.

.

7. Fortification :

La fortification des aliments est définie comme tout traitement ayant pour but essentiel d'élever la teneur en principe nutritif de ces aliments au dessus de la valeur considérée.
La fortification des aliments avec des vitamines **A** et **D3**, est une stratégie très efficace pour lutter contre les troubles dus aux carences en ces deux vitamines **[14]**.
Après la désodorisation, et à l'aide d'une pompe doseuse on injecte à l'huile de la vitamine **A** et **D3**. Ces vitamines ajoutées d'une quantité bien définie par la réglementation, sont d'abord mélangées dans des petits bacs avec de l'huile désodorisée avant d'être injectées. Après, l'huile raffinée est pesé puis stockée dans des citernes sous une atmosphère azotée pour éviter l'oxydation.

II. Comparaison entre huile brute et huile raffinée :

La composition de l'huile de soja brute et raffinée n'est pas la même, le tableau suivant le confirme **[6]**.

Tableau 2 : Composition moyenne de l'huile de soja brute et celle raffinée

Composés	Huile brute	Huile raffinée
Triglycérides (%)	95 - 97	99
Phosphatides (%)	1,5 - 2.5	0,003 - 0,045
Substances insaponifiables (%)	2	0,6-0.7
Stérols(%)	0,33	0,13
Tocophérols (%)	0,15-0,21	0,11 -0,18
Acides gras (%)	0,3 - 0,7	<0,05

Métaux	traces	traces
Fer (ppm)	1-3	0.1-0,3
Cuivre (ppm)	0,03 - 0,05	0,02 - 0,06

III. Les analyses effectuées au sein de laboratoire [15] :

A. Analyses physico-chimiques :

1. Contrôle de l'acidité de l'huile:

a. Object :

L'acidité peut être définit comme étant le pourcentage d'acide gras exprimé conventionnellement en acide oléique présent dans 100g de matière grasse.
Le contrôle se fait par une réaction acido-basique avec un titrage par KOH en présence de phénolphtaléine.

b. Mode opératoire :

- On met 100 ml d'alcool distillé dans une fiole de 250 ml comme solvant.
- On ajoute 2à 3 gouttes de la phénophtaléine comme indicateur spécifique.
- On neutralise l'alcool qui a un caractère acide par KOH de 0,1 N (coloration rose).
- On pèse la quantité d'huile nécessaire au dosage :
  - 5g pour l'huile brute.
  - Plus que 10 g pour l'huile neutralisée, séchée, décolorée, filtrée, et désodorisée.
- On titre par KOH 0,1 N le mélange d'huile et l'alcool neutralisé jusqu'à la zone de virage ce qui signifie que tous les acides gras (acide oléique) est neutralisé.

c. Expression des résultats :

L'acidité est calculée par :

$$\%AC=V*282/PE$$

- **282 :** Masse molaire d'acide oléique. (g·mol−1)
- **V :** Volume de KOH versé (ml).
- **PE :** Prise d'Essai (g).

2. Contrôle de savon :

a. Object :

C'est la détermination de la quantité de savon contenue dans les huiles raffinées, pour savoir si on a une perte d'huile ou non. Il est effectué sur l'huile neutralisée, séchée et désodorisée.
Le contrôle se fait par addition d'acétone et d'un indicateur coloré puis titrage avec l'acide chlorhydrique.

b. Mode opératoire :

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Dans un bécher de 1000 ml on prépare une solution acétonique :
-On met 970 ml d'acétone ;
-20 ml de l'eau distillée ;
-10ml de bleu de bromophénol.
On met 40 ml de la solution acétonique dans un ballon ;

- On pèse la quantité d'huile nécessaire au dosage :
  - 5g pour l'huile neutralisée.
  - Plus que 15 g pour l'huile séchée, désodorisée.
- On titre par HCl (0,01 N).

Lorsqu'on ajoute l'huile :

- Si l'huile ne contient pas de savon la coloration reste jaune et on ne titre pas.
- Si l'huile contient du savon on a un changement de couleur de jaune en vert foncé et dans ce cas on titre avec HCl (0,01 N) jusqu'à obtention d'une coloration jaune.

c. Expression des résultats :

Taux da savon = (V * 3040) / PE

- **V :** Volume de HCl versé (ml**).**
- **PE :** Prise d'Essai (g).

3. L'humidité :

a. Object :

L'humidité est déterminée par la perte en poids pour un échantillon ayant séjourné un temps suffisant et à une température suffisante pour éliminer l'eau et les matières volatiles par vaporisation.

b. Mode opératoire :

- On tare un petit cristallisoir M puis on pèse m=10g d'échantillon et on le met dans l'étuve pendant 1h puis on le met dans le dessiccateur pendant 5 min qui va conserver l'humidité d'huile et on le pèse, soit M' la masse après l'opération de chauffage et de refroidissement.
- On répète l'opération de chauffage et de refroidissement dans le dessiccateur et de pesée jusqu'à ce que la différence entre deux pesées successives n'excède pas 0,002g jusqu'à M' reste constante.

c. Expression de résultats :

Le pourcentage d'humidité du corps gras est donné par la formule :

% humidité = (PE - (M'-M)/ PE) * 100

- **PE:** Prise d'Essai (g).

- **M' :** Masse de cristallisoir + échantillon à analyser après étuvage (g).
- **M :** Cristallisoir vide (g).

4. L'impureté :

a. Object :

La teneur en matière insoluble : poussière et autres matières étrangères non solubles dans l'hexane dans des conditions spécifiées, est exprimée en pourcentage massique.

Ces impuretés comprennent les matières minérales, les hydrates de carbone, les matières azotées, diverses résines, les savons de calcium, les acides gras oxydés, les lactones d'acides gras.

b. Mode opératoire :

- On rince le papier-filtre avec l'hexane puis on le sèche dans l'étuve et on le laisse refroidir dans le dessiccateur qui va le conserver contre l'humidité avant de le tarer dans un cristallisoir.
- 20 g de l'échantillon sont placés dans un erlenmeyers, auquel on ajoute 150 ml d'hexane. Le tout est agité pendant quelques minutes. Ensuite, le mélange est laissé au repos à une température avoisinant 20°C durant 30 minutes.
- Ensuite le mélange est filtré sur papier filtre préalablement taré, et lavé avec l' hexane afin d'éliminer la totalité de la matière grasse.
- Après filtration, le papier-filtre est séché à l'air libre, puis à l'étuve pour le débarrasser de la totalité du solvant.
- On le laisse refroidir dans le dessiccateur puis on le pèse.

c. Expression de résultats :

La teneur en impuretés insolubles est exprimée en pourcentage massique par la relation suivante :

$$\% \text{ d'impureté} = (M - T) / PE * 100$$

- **PE** : Prise d'Essai (g).
- **M :** Masse du papier filtre contenant les impuretés (g).
- **T :** Masse du papier filtre (g).

B. Analyse sensorielle :

Des échantillons ont été prélevés dans des bouteilles de **1L** pour les contrôler au laboratoire.

1. Dégustation :

On commence par observer l'aspect, couleur et homogénéité de l'huile.
Ensuite, on continue par la sentir, pour percevoir l'odeur. Puis enfin vient le moment de la goûter, pour connaître la saveur. L'absence d'un goût et d'une odeur indésirable confirme une bonne désodorisation de l'huile et on note dans le cahier d'analyse « **ok** » ce qui signifie que

le test est positif. On détermine la coloration exacte de l'huile qui peut varier de jaune peu foncée, foncée au très foncée.

2. Test de friture :

On verse la bouteille de l'huile (**1L**) dans la friteuse à la température de **180°C**, et on laisse chauffer. Après un temps de 5 min on observe s'il y'a de fumée, de mousse ou bien d'odeur indésirable. L'absence de ces troubles sert à confirmer que le test est positif.

Chapitre 3 :

Optimisatio des paramétres de la pâte de neutralisation lors du raffinage de l'huile brute de soja

I. Introduction :

Au cours de ce projet de fin d'études, nous avons été amenés à améliorer le procédé de la pâte de neutralisation d'une part et d'autre part la cassation de la pâte :

La première partie de mon travail porte sur la neutralisation qui est une étape importante dans le processus car celle-ci élimine les acides gras libres, les matières colorées et les phospholipides ainsi que les métaux (tels que fer et cuivre) présents à l'état de traces car ce sont des catalyseurs d'oxydation qui peuvent accompagnés l'huile lors du stockage. La neutralisation se fait par injection de la soude par une pompe. Le mélange d'huile et de soude à certain température passe dans un mélangeur à grande vitesse pour éliminer tout risque de saponification parasite avant d'être envoyé vers le séparateur à bol auto-débourbeur destinée à séparer les pâtes de neutralisation.
Pour trouver les conditions optimums pour une bonne formulation de la pâte de neutralisation avec le minimum de perte d'huile au niveau de la pâte qui sort de séparateur, nous avons effectué plusieurs expériences en se basant sur les 3 paramètres qui influencent l'étape de neutralisation :

- Débit de la **soude caustique** sur l'huile de soja.
- La température de l'huile.
- La contre-pression de séparateur.

La deuxième partie de ce travail concerne le traitement de la pâte de neutralisation (la cassation de la pâte), c'est un produit secondaire qui peut être facilement converti en produits plus intéressants par addition d'acides minéraux forts dans un processus connus sous le nom de « la cassation de la pâte ».
L'attaque de la pâte, à chaud avec une agitation continue par l'acide sulfurique aboutit à la formation de 2 phases :

- L'huile acide : C'est une huile noire issue du traitement de la pâte par l'acide sulfurique à 98%, la dénomination de cette huile vient du fait qu'elle contient un grand pourcentage d'acide gras libres, cette huile est utilisée dans la fabrication de savons et aussi dans la synthèse du biodiesel.
- L'eau acidifiée qui est rejetée dans l'environnement.

Ce procédé présente plusieurs problèmes pour la société SIOF à savoir la consommation excessive de l'acide sulfurique, la corrosion du matériel lors du contact avec les eaux acidifiées en plus des risques des rejets acides dans l'environnement.
Pour trouver les conditions optimums pour une bonne cassation de la pâte de neutralisation avec des concentrations minimum de l'eau acidifiée et minimum consommation d'acide sulfurique, nous avons effectué plusieurs expériences en se basant sur les 3 paramètres qui influencent la cassation :

- L'acide sulfurique à 98 %.
- L'humidité.
- La température de l'huile.

Pour mener bien cette étude nous avons utilisé les plans d'expériences.

II. Généralités sur les plans d'expériences :

Pour optimiser une démarche expérimentale, il est recommandé, quand cela est possible, de faire appel à un ensemble d'expériences planifiées qui compte tenu des différentes contraintes opératoires, ..., nous apportera, une fois réalisé, des informations de qualité suffisante pour que nous puissions prendre des décisions avec un risque minimum acceptable. Généralement, nous désignons la stratégie expérimentale optimale sous le nom de plan d'expériences (DoE, Design of Experiments) dans le domaine des sciences expérimentales. Mais pour mettre en place une stratégie expérimentale adaptée, il est indispensable de déterminer clairement les informations que nous voulons acquérir (objectif de l'étude) mais aussi la qualité de ces informations (au sens de la précision) pour que nous puissions prendre une décision avec un risque raisonnable **[11]**.

1. Définition :

- La méthodologie des plans d'expériences correspond à une série d'essais définis à partir d'une stratégie optimale permettant la prédiction d'une réponse avec le minimum d'erreurs et un minimum d'essais sur la base d'un modèle postulé **[12]**.

- Selon la [Norme ISO 3534-3] : Les plans d'expériences constituent essentiellement une planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique **[12]**.

- La répartition des essais n'est pas une sélection au hasard ou à l'intuition ; elle respecte des critères statistiques **[12]**.

a. Plan d'expériences : Formulation du problème [12] :

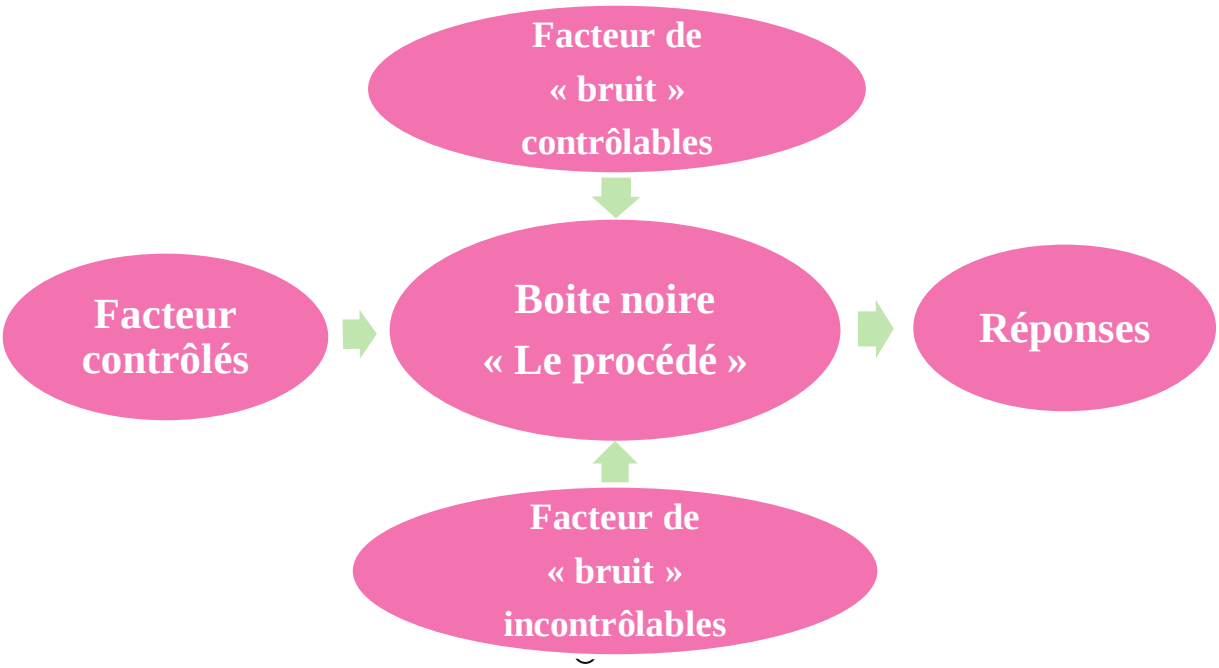


Figure 4 : Plans d'expériences : Formulation du problème

i. Établir la liste des facteurs :

➢ **Facteurs contrôlés :**

-Binaire : présent ou absent (catalyseur, additif …)
-Discret non ordonné : méthode A et méthode B
-Discret ordonné : une application, deux, trois…
-Continu : niveaux différents dans [a, b]

➢ **Facteur incontrôlés (bruit) :**

-Météo
-Défaut de manip : contamination des essais, dérive…

ii. Établir la liste des réponses :

➢ Étudiés
➢ Non étudiés

iii. Les contraintes :

➢ sur les facteurs
➢ sur les réponses
➢ générales : coût, temps,….

b. Les plans pour surfaces de réponses :

Les plans du second degré ou plans pour surfaces de réponse permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré **[18]**. Ils sont utilisés pour les variables continues. Pour deux facteurs, on a

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2$$

Ces plans sont utiles à chaque fois que l'on se trouve près d'un maximum ou d'un minimum.

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

i. Plans composites centrés :

Un plan composite est constitué de trois parties **[13]** :
1. Un plan factoriel dont les facteurs prennent deux niveaux.
2. Au moins un point expérimental situé au centre du domaine d'étude.
3. Des points axiaux. Ces points expérimentaux sont situés sur les axes de chacun des facteurs.

La Figure 5 représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux. Le point E est le point central. Ce point peut avoir été répliqué une ou plusieurs fois. Les points F, G, H et I sont les points axiaux (±α). Ces quatre derniers points forment ce que l'on appelle le plan en étoile. On réalise 9 essais et 6 coefficients doivent être déterminés. Il faut donc résoudre un système à 6 inconnus.

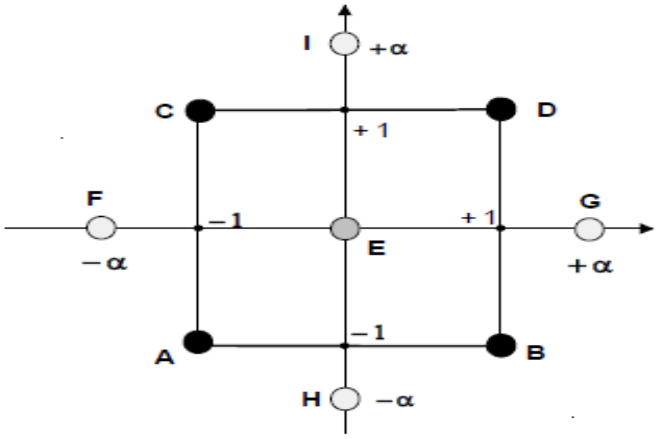


Figure 5 : Plan composite pour deux facteurs.

Les coordonnées des points en étoile dépendent du critère d'optimalité choisi.
En général, on retient le critère de presque orthogonalité ou le critère d'isovariance par rotation.
Les plans composites prennent facilement la suite d'un premier plan factoriel dont les résultats sont insuffisamment expliqués par un modèle du premier degré. Il suffit d'effectuer les expériences correspondant aux points en étoile et de faire les calculs sur l'ensemble de toutes les expériences. Les plans composites sont parfaitement adaptés à une acquisition progressive des résultats.

ii. Plans de Box-Behnken :

Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube (Figure 6).
Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central. La matrice du Tableau 3 indique ces douze essais accompagnés d'un seul point central.
Les plans de Box-Behnken **[13]** répondent à un critère d'optimisation particulier : l'erreur de prévision des réponses est la même pour tous les points d'une sphère (ou une hyper sphère) centrée à l'origine du domaine expérimental. C'est le critère d'isovariance par rotation. Le plus connu des plans de Box-Behnken est celui qui permet d'étudier trois facteurs.

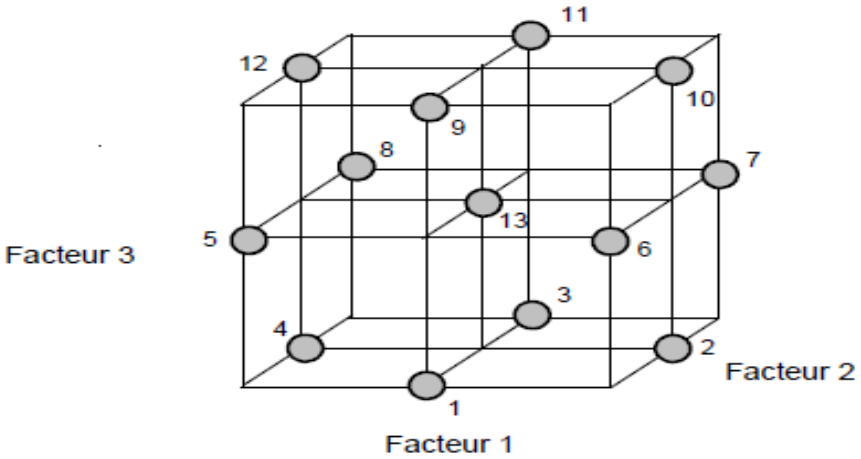


Figure 6 : Plan de Box- Behnken pour trois facteurs

Tableau 3 : Plan de Box- Behnken pour 3 facteurs

N°essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0

iii. Plan de Doehlert :

La caractéristique principale des plans de Doehlert **[13]** est d'avoir une répartition uniforme des points expérimentaux dans l'espace expérimental. La Figure 7 donne la disposition de ces points pour un plan à deux facteurs (essais 1 à 7). Tous les points sont à la même distance du centre du domaine d'étude et sont situés sur le cercle trigonométrique. Ils forment un hexagone régulier.

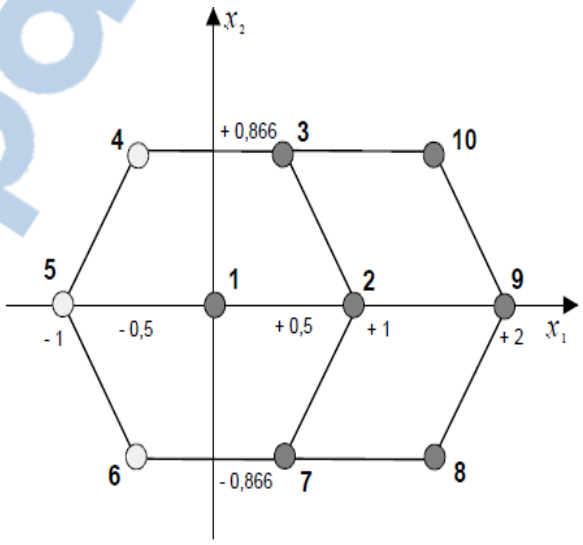


Figure 7 : Plan de Doehlert.

Rapport-Gratuit.com

Les points 1 à 7 illustrent un premier plan de Doehlert. Les trois points 8, 9 et 10 illustrent les expériences supplémentaires. Les points 2, 7, 8, 9, 10, 3 et 1 illustrent un deuxième plan de Doehlert **[13]**.
Si l'expérimentateur désire explorer le domaine expérimental, il peut facilement ajouter des points d'expériences supplémentaires et retrouver une disposition identique à celle de départ. La Figure 7 montre qu'avec trois points d'expériences supplémentaires (essais 8, 9 et 10), on peut obtenir un nouveau plan de Doehlert (essais 2, 7, 8, 9, 10, 3 et 1).
Ce type de plans existe pour un nombre quelconque de facteurs :
Pour le premier facteur on a : 5 niveaux (0,-0.5,- 1,0.5, 1).
Pour le deuxième facteur on a : 7 niveaux (0,-0.5,-0.866,-1, 0.5, 0.866,1).
Pour le dernier facteur on a : 3 niveaux (0,-0.866,0.866).

2. Le plan utilisé :

Le choix d'un plan d'expériences dépend des objectifs et des qualités souhaitées. Certaines de ces qualités peuvent parfois être elles-mêmes liées au métamodèle **[14]**. Généralement, nous ne faisons pas d'hypothèse sur celui-ci, et le plan doit alors être satisfaisant pour toutes les classes de métamodèle. Ainsi, cette étape consiste à choisir un plan initial X avec un nombre approprié d'expériences et de niveaux pour chaque variable afin d'assurer en particulier le recouvrement de l'espace. Nous avons choisi le plan d'expérience de Box-Behnken.

Un plan de Box-Behnken est un type de plan de surface de réponse qui ne contient pas un plan factoriel fractionnaire ou un plan factoriel imbriqué. Par exemple, vous souhaitez déterminer les meilleures conditions pour le moulage de pièces de plastique par injection. Les facteurs que vous pouvez définir sont les suivants :

- Température : 190° et 210° ;
- Pression : 50 MPa et 100 MPa ;
- Vitesse d'injection : 10 mm/s et 50 mm/s.

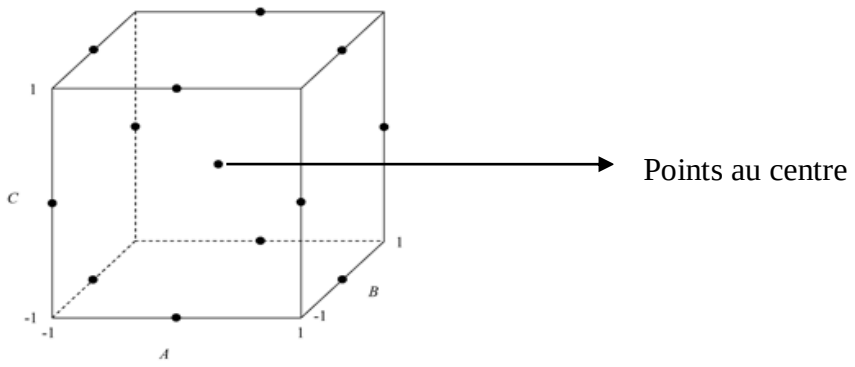
Dans le cas d'un plan de Box-Behnken (-1, 0, +1), les points du plan se situent à des combinaisons des niveaux de facteurs supérieur (+1) et inférieur (-1) et de leurs points centraux(0) :

- Température : 190°, 200° et 210° ;
- Pression : 50 MPa, 75 MPa et 100 MPa ;
- Vitesse d'injection : 10 mm/s, 30 mm/s et 50 mm/s.

Les plans de Box-Behnken possèdent des combinaisons de traitement qui sont situées aux points centraux des bords de l'espace expérimental et qui requièrent au moins trois facteurs continus.
En effet, ces plans permettent une estimation efficace des coefficients de premier et de second ordre. Comme les plans de Box-Behnken comportent souvent moins de points, leur coût peut être moins élevé que celui des plans composites centrés pour le même nombre de facteurs. Toutefois, l'absence de plan factoriel imbriqué les rend inappropriés pour les expériences séquentielles.

Les plans de Box-Behnken peuvent également s'avérer utiles si vous connaissez la zone d'exploitation sécurisée de votre procédé. Les plans composites centrés possèdent généralement des points axiaux à l'extérieur du "cube." Ces points peuvent ne pas se situer dans la région à tester ou peuvent être impossibles à réaliser, car ils se situent au-delà des limites de sécurité. Les plans de Box-Behnken, en revanche, n'ont pas de points axiaux et vous pouvez donc être sûr que tous leurs points se situent dans la zone d'exploitation de sécurité. Ils garantissent également que tous les facteurs ne sont jamais simultanément à leur niveau maximum.

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est illustré par la figure. Le cube possède 12 arêtes. On a l'habitude d'ajouter des points d'expériences au centre du domaine d'étude, en générale trois. Le plan de box-Behnken pour 3 facteurs possèdent donc (12 + 3) essais, soit 15 essais.



Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

III. Optimisation des paramètres de la pâte de neutralisation lors du raffinage de l'huile brute de soja :

A. Première partie : l'étude des facteurs influençant la perte de l'huile dans la pâte de neutralisation lors du raffinage de l'huile de soja :

I. Paramètres influençant la neutralisation :

1. Quantité de la soude caustique :

- ✓ L'hydroxyde de sodium (NaOH), également appelé soude caustique, est une base forte qui se présente, à température ambiante, sous forme solide. Il est constitué de cations sodium (Na^+) et d'anions hydroxyde (OH^-). Il est très soluble dans l'eau.

- ✓ La quantité de la soude caustique utilisée joue souvent un rôle très important dans l'étape de neutralisation pour fabriquer une bonne formulation de la pâte.

- ✓ Les conditions de concentration et de quantité de soude sont très importantes car une fausse quantité de soude peut entraîner des conséquences néfastes:
  - ➢ Une faible quantité de soude ajoutée permet la présence des acides gras libres dans l'huile de neutralisation ce qui augmente l'acidité d'huile et aussi permet d'entrainer une quantité d'huile dans la pâte.
  - ➢ Un excès de soude peut non seulement neutraliser les acides gras libres, mais aussi attaquer l'huile neutre par une « saponification parasite ».

- ✓ A l'aide d'une pompe doseuse, la soude est injectée dans l'huile provenant du bac de contact par une concentration de 16°Be pour l'huile de soja avec différentes quantités.

2. Température :

- ✓ La température est une grandeur physique mesurée à l'aide d'un thermomètre et étudiée en thermométrie. Dans la vie courante, elle est reliée aux sensations de froid et de chaud.

- ✓ Au récipient, l'huile brute est portée à une température ambiante ensuite chauffé à différente température pour catalyser la réaction de saponification lors de l'étape de neutralisation.

3. Contre-pression :

- ✓ Pression contraire à une autre pression.

- ✓ La contre pression est un paramètre de la machine qui joue un rôle important et qu'il faut contrôler tout au long de notre opération, l'intervalle de variation de pression est limité entre 1.5 bar à 2.5 bar. Car si on dépasse cette limite de 2.5 bar on risque le passage d'huile dans la pâte de neutralisation; et si on a atteint pas 1.5 bar on risque le passage d'une grande quantité des savons dans l'huile neutralisée.

II. Méthode de travail :

1. Matériels et produits :

Tableau 4 : Matériel et produits utilisés lors des manipulations

Matériels	Produits
Balance	Pâte de neutralisation qui vient directement de l'unité du raffinage
Chauffe ballon	Eau distillée
Burettes	Acide sulfurique 98%
Béchers	Hydroxyde de potassium 1N
Ampoule à décanter	Alcool
Ballons	Phénolphtaléine
Pipettes	Dioxane
Système distillation sous vide	Orange de méthyle
	Hexane
	Sulfate de sodium

2. Méthode de travail :

- Peser environ une prise 20g de la pâte dans un bécher on ajoute 40 ml de dioxane ; 7 ml d'H_2SO_4 et 7 ml d'eau distillée afin de la décomposer en présence de quelques gouttes d'orange de méthyle comme indicateur coloré.
- Le mélange préparé est chauffé jusqu'à la dissociation de la pâte détectée par virage de l'indicateur d'orange vers le rouge.
- Après on transfère le mélange dans une ampoule à décante pour la séparation de deux phases ; on extrait 3 fois la phase aqueuse par 20 ml de l'hexane, les phases organiques sont rassemblées dans une ampoule et sont lavée 2 fois avec deux proportions de 25 ml de l'eau chaude. Puis filtrée sur un papier filtre contenant le sulfate de sodium pour éliminer les traces d'eau existence.
- Le mélange hexane-matière grasse et mis dans une chauffe ballon pour éliminer l'hexane par une distillation sous vide.
- L'huile obtenue est mise dans l'étuve à 103 °C pendant 5 min.
- On pèse la quantité de la matière grasse, on ajoute 100 ml d'alcool neutralisé en présence de phénolphtaléine puis on titre avec KOH (1N) jusqu'à virage au rose pâle afin de déterminer l'acidité de l'huile qui est donnée par la formule :

$$\% \text{ acidité} = (V*28,2) / PE$$

V : Volume de la solution de KOH versé en (ml) ;
PE : Prise d'essai en (g) ;
28,2 : Masse molaire de l'acide oléique (($C_{18}H_{34}O_2$ = (282 g /mol)) * La normalité de KOH (0.1N))/ La normalité de KOH (1N) versé.

III. Stratégie de l'étude :

1. Problème :

Procédé de traitement de la pâte de neutralisation lors du raffinage de l'huile de soja est instable.

2. Object :

Détermination l'effet de trois paramètres et leur interaction sur la réponse **Y**: l'acidité de la pâte de neutralisation lors du raffinage de l'huile de soja.
Le but est d'avoir une acidité supérieure à 60%.

3. Domaine expérimentale :

Le tableau suivant représente les trois facteurs sur la réponse Y avec leur intervalle de variation.

Tableau 5: Domaine d'étude des facteurs

	facteur	unité	Niveaux bas (-1)	centre	Niveaux haut (+1)
X1	Température	°C	80	90	100
X2	Contre pression	bar	1.5	2	2.5
X3	NaOH	L/h	40	60	80

4. Réponse expérimental :

La réponse de nos essais seront la teneur en acidité de la pâte : Y, comme le montre le tableau suivant :

Tableau 6 : Réponses associées au domaine expérimental choisi

	Réponse	Unité	Méthode de travail
Y	Acidité de la pâte	%	Dosage acido-basique par KOH (1N)

5. Le modèle mathématique postulé :

Pour trois composants, le modèle postulé est un modèle de second degré :

$$Y=a_0+\sum aiXi+\sum aijXiXj+\sum aiiXi^2$$

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2$$

Avec:

Y : c'est la réponse ou grandeur d'intérêt ;
Xi : représente un niveau du facteur i ;
Xj : représente un niveau de facteur j ;
a_0 aj, aij, aii : sont les coefficients du polynôme.

6. La matrice d'expériences :

Le tableau ci-dessous, présente la matrice d'expériences à réaliser selon les recommandations du logiciel NEMRODW.

Tableau 7 : la matrice d'expérience de la première partie d'étude

N° d'expérience	température	Contre pression	Quantité de NaOH
1	80	1.5	60
2	100	1.5	60
3	80	2.5	60
4	100	2.5	60
5	80	2	40
6	100	2	40
7	80	2	80
8	100	2	80
9	90	1.5	40
10	90	2.5	40
11	90	1.5	80
12	90	2.5	80
13	90	2	60
14	90	2	60
15	90	2	60

7. Résultats d'expérimentation par le plan Box-Behnken :

Tableau 8 : Résultats de plan d'expérimentation par le plan Box-Behnken

N° d'expérience	Température	Contre pression	NaOH	Acidité de la pâte
1	80	1.5	60	63
2	100	1.5	60	60
3	80	2.5	60	54
4	100	2.5	60	66
5	80	2	40	58
6	100	2	40	61.68
7	80	2	80	54
8	100	2	80	57.84
9	90	1.5	40	66
10	90	2.5	40	56.4
11	90	1.5	80	53
12	90	2.5	80	58
13	90	2	60	65
14	90	2	60	66
15	90	2	60	65

8. Résultats d'expérimentation par Nemrodw :

a. Construction du modèle :

A partir des valeurs du plan d'expériences **X** et de la réponse **Y** du système, on ajuste un modèle (ou métamodèle) que l'on souhaite prédictif. Ce modèle doit être rapide à ajuster, notamment en grande dimension, et facile à interpréter.

$$\mathbf{Y=65.33+2.065X_1-0,950X_2-2.405X_3+3.750X_1X_2+0.040X_1X_3+3.650X_2X_3-2.527X_1^2-2.057X_2^2-4.927X_3^2}$$

b. Validation du métamodèle :

Un premier diagnostic **[14]** consiste à étudier les valeurs du modèle aux points du plan d'expériences : nous parlerons dans ce cas d'ajustement. Pour ce faire, il existe des critères permettant de tester la bonne adéquation entre les observations et les prévisions sur les données utilisées lors de la construction du modèle. C'est par exemple :

- L'analyse de la variance (ANOVA : Analysis Of Variance) permet de savoir si le modèle est globalement explicatif sur l'ensemble du domaine d'étude. Il existe deux types d'ANOVA :
ANOVA1 : analyse de la variance 1 : est effectuée pour tester l'effet des résidus.
ANOVA2 : analyse de la variance 2 : est réalisée pour tester la validité du modèle.

- Le coefficient de détermination R^2 et R^2_{ajust} permet de mesurer la qualité de la prédiction d'une régression linéaire.

-Droite de Henry pour savoir si les données suivent une loi normale.

c. Analyse de la réponse Y :

- **L'analyse de la variance :**

Tableau 9 : Analyse de la variance de l'acidité de la pâte

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	312.5789	9	34.7310	61.0458	0.0141 ***
Résidus	2.8447	5	0.5689		
Validité	2.1780	3	0.7260	2.1780	33.0
Erreur	0.6667	2	0.3333		
Total	315.4236	14			

D'après le tableau de l'analyse de la variance :

- ✓ Le test de l'ANOVA 1 montre que la régression explique bien le phénomène étudié puisque le taux du risque est inférieur à 5%, donc le modèle choisi est explicatif.

P=0.0141% < 5%(*les pentes sont significatives.)*

- ✓ Le test de l'ANOVA 2 sur le défaut d'ajustement montre que le modèle pourrait être utilisé comme modèle prédictif puisque le test de signification est supérieur à 5%.

P=33% > 5%(*il n'y a pas manque d'ajustement.)*

➢ L'analyse de coefficient de détermination R^2 et R^2_{ajust} :

- ✓ Le test de coefficient de détermination R^2 montre que la régression explique bien le phénomène étudié puisque le taux du risque est supérieure à 0.8%, donc le modèle choisi est explicatif.

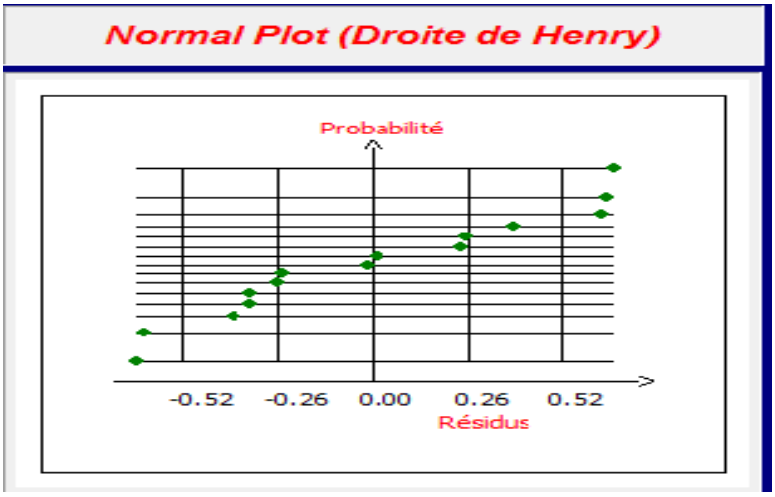
$$R^2=0.991>0.8$$

- ✓ Le test de coefficient de détermination R^2_{ajust} montre que la régression explique bien le phénomène étudié puisque le taux du risque est supérieure à 0.7%, donc le modèle choisi est explicatif.

$$R^2_{ajust}=0.975>0.7$$

➢ L'analyse de la Normalité des résidus :

Figure 8 : analyse de droite de henry



La distribution des résidus suit bien une loi normale, donc

Le modèle est validé

- Les résultats de l'analyse de la variance et du coefficient de détermination, et droite de henry, montrent clairement que le modèle est globalement explicatif et ne présente pas

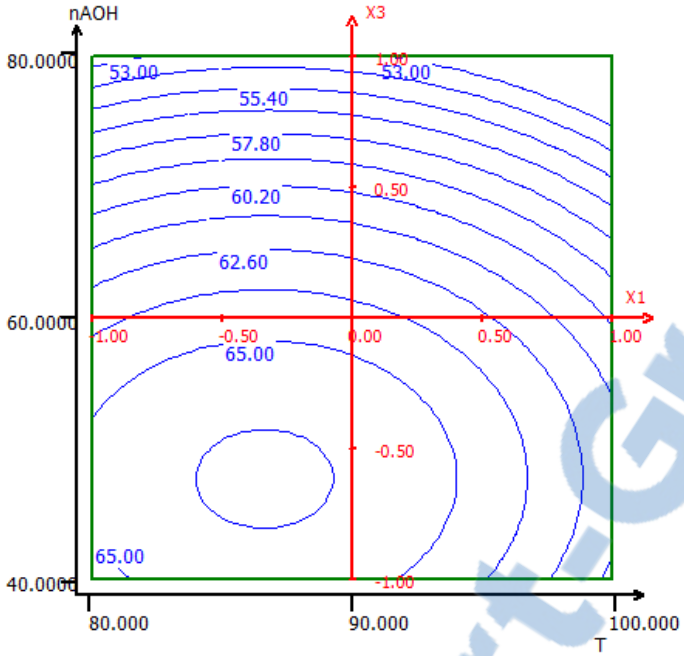
de défaut d'ajustement. En conséquence, le modèle peut être utilisé pour prédire la réponse dans n'importe quel point du domaine expérimental.

d. Étude graphique :

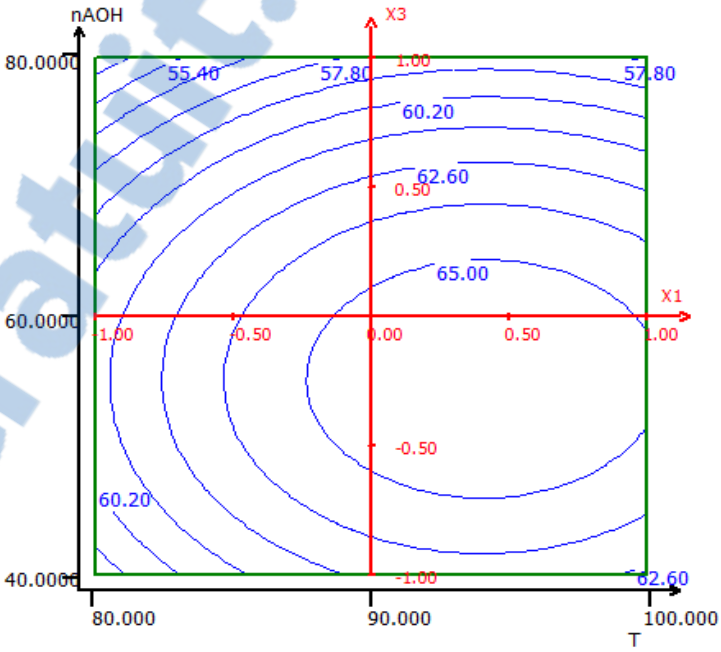
Le but de cette étude est d'avoir une acidité supérieure à 60%, les surfaces de réponse nous donne une infinité de possibilités.

Pour faire d'une pierre deux coups, c'est-à-dire : optimiser la réponse et minimiser le prix de revient, c'est préférable de travailler au niveau -1, 0,+1 du facteur X_2 (contre pression) .

Surface de Réponse (X_2 fixé au niveau -1)



Surface de Réponse (X_2 fixé au niveau 0)



Surface de Réponse (X_2 fixé au niveau 1)

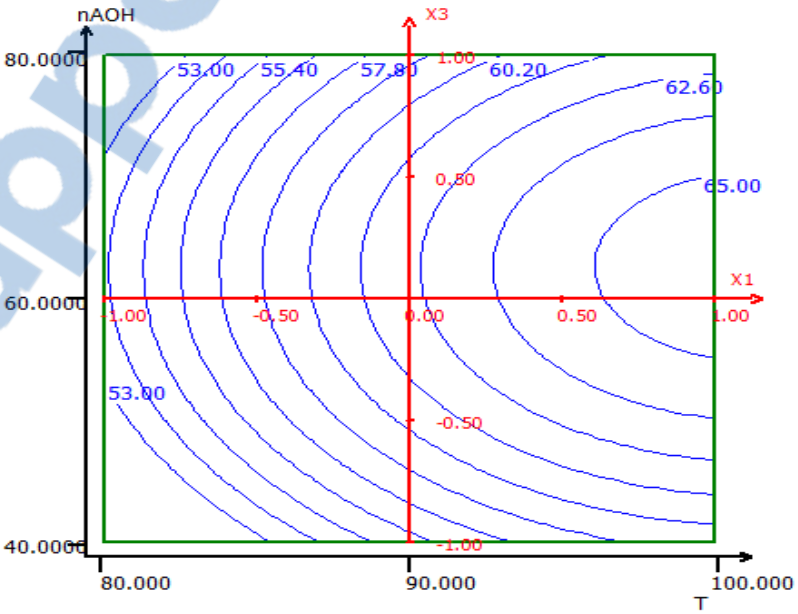


Figure 9 : Variation de la réponse - teneur en acidité de la pâte

RapportGratuit.com

dans le plan : température « X1 », NaOH « X3 », et FACTEURS FIXES : contre pression « X2 » (niveau -1, 0,1)

Conclusion :

Pour cela, si on travail à n'import quel niveau du facteur X2 c'est à dire la contre pression, on obtient les mêmes résultats.
Donc, on choisi de travailler avec le niveau +1 de la contre pression (2.5 bar) puis on fait varier les deux autres facteurs : température et débit de la soude :

D'après l'étude que nous avons réalisé, nous avons réussi à minimiser les pertes d'huile de soja, lors de l'étape de neutralisation de procédé du raffinage, en variant les paramètres les plus influents.
En jouant avec le curseur, les meilleurs résultats obtenus sont :

-T=90°C ;
-Contre-pression=2,5bar ;
-Débit de la soude=60 L/h ;

- Une acidité égale à 62.40±1.22

Remarque :

C'est ces paramètres qu'on va adopter pour l'analyse de la deuxième partie.

B. Deuxième partie : l'étude des facteurs influençant sur l'eau acidifiée issu de la cassation de la pâte de neutralisation :

a. A l'échelle laboratoire :

I. Paramètres influençant l'eau acidifiée :

1. L'acide sulfurique à 98 % :

- ✓ L'acide sulfurique anhydre, pur à 98%, le reste étant de l'eau. L'acide sulfurique est un des acides les plus corrosifs qui soit. L'acide sulfurique ou Sulfate d'Hydrogène (anciennement appelé huile de vitriol) est un acide minéral fort miscible à l'eau en toutes proportions. Il se présente sous la forme d'un liquide visqueux, incolore et inodore.

- ✓ Toujours verser l'acide dans l'eau et non l'inverse.

- ✓ Consommation d'une quantité d'acide importante, peut entrainer une concentration élever de l'eau acidifiées, ce qui cause une corrosion du matériel ainsi constituant un véritable danger pour l'environnement après jette dans les égouts.

2. Température :

La température de la réaction est utilisée pour accélérer la réaction et aussi rendre la pâte plus souple.

3. Dilution :

La dilution de la pâte de neutralisation issu lors du raffinage de l'huile brute de soja est nécessaire pour pouvoir la pomper du raffinage jusqu'à le procédé de traitement de la pâte.

II. Méthode de travail :

1. Matériels et produits :

Tableau 10 : Matériel et produits utilisés lors des manipulations

Matériels	Produits
Balance	Pâte de neutralisation qui vient directement de l'unité du raffinage
Chauffe ballon avec l'agitation	Eau
Burettes	Acide sulfurique 98%
Béchers	Hydroxyde de potassium 1N
Ampoule à décanter	Alcool
Pipettes	Phénolphtaléine
Ballons	

2. Méthode de travail :

- ➢ Dans un bécher de 250mL, on introduit 50g de la pâte
- ➢ Dilué par l'eau entre 30ml et 60ml,

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

- Après la pâte est chauffée à une température entre 80 et 100°C
- Avec une agitation continue (vitesse 4 avant l'ajoute de l'acide et vitesse 5 après l'ajoute de l'acide.)
- L'acide sulfurique 98%, est ajouté ensuite progressivement à l'aide d'une burette,
- Le mélange obtenu est transporté dans une ampoule à décanter afin de séparer les deux phases formées (phase1 : huile acide, phase2 : eaux acidifiées)
- Préparer une nouvelle quantité de 50g de la pâte avec les mêmes dilution et la chauffer avec les mêmes températures tout en agitant,
- Ajouter toute la quantité d'eau acide (réutilisation) puis laisser le mélange décanter.
- En fin la même opération du dosage de % acidité sauf en change la normalité de KOH 0.1 par 1N. pour savoir le pourcentage d'acidité de l'eau acidifié.

III. Stratégie de l'étude :

1. Problème :

Procédé de la cassation de la pâte de neutralisation issu du raffinage de l'huile de soja est instable.

2. Object :

Détermination l'effet de trois paramètres et leur interaction sur la réponse **Y**: l'acidité de l'eau acidifiée lors de la cassation de la pâte de neutralisation.
Le but est d'avoir une acidité inférieure à 2%.

3. Domaine expérimental :

Le tableau suivant représente les trois facteurs sur la réponse Y avec leur intervalle de variation.

Tableau 11: Domaine d'étude des facteurs

	facteur	unité	Niveaux bas (-1)	centre	Niveaux haut (+1)
X1	Température	°C	80	90	100
X2	Dilution	ml	30	45	60
X3	Acide sulfurique	ml	10	15	20

4. Réponse expérimentale :

La réponse à nos essais est exprimé par la teneur de l'eau acide: Y, comme le montre le tableau suivant :

Tableau 12 : Réponses associées au domaine expérimental choisi

	Réponse	Unité	Méthode de travail
Y	Acidité de l'eau acide	%	Dosage acido-basique par KOH (1N)

5. La matrice d'expériences :

Le tableau ci-dessous, présente la matrice d'expérience à réaliser selon les recommandations du logiciel NEMRODW.

Tableau 13: la matrice d'expérience de l'acidité de l'eau acide

N° d'expérience	température	Dilution	Acide sulfurique
1	80	30	15
2	100	30	15
3	80	60	15
4	100	60	15
5	80	45	10
6	100	45	10
7	80	45	20
8	100	45	20
9	90	30	10
10	90	60	10
11	90	30	20
12	90	60	20
13	90	45	15
14	90	45	15
15	90	45	15

6. Résultats d'expérimentation par le plan Box-Behnken :

Tableau 14 : Résultats de plan d'expérimentation par le plan Box-Behnken

N° d'expérience	Température	Dilution	Acide sulfurique	Acidité de l'eau acidifiée
1	80	30	15	5.65
2	100	30	15	1.85
3	80	60	15	2.82
4	100	60	15	4.77
5	80	45	10	6.13
6	100	45	10	2.18
7	80	45	20	24.67
8	100	45	20	11.38
9	90	30	10	4.48
10	90	60	10	3.18
11	90	30	20	13.27
12	90	60	20	19.31
13	90	45	15	4.14
14	90	45	15	5.95
15	90	45	15	7.15

7. Résultats d'expérimentation par Nemrodw :

a. Construction du modèle :

A partir des valeurs du plan d'expériences **X** et de la réponse **Y** du système, on ajuste un modèle (ou métamodèle) que l'on souhaite prédictif. Ce modèle doit être rapide à ajuster, notamment en grande dimension, et facile à interpréter.

$$Y=5.474-2.386X_1+0,604X_2+6.582X_3+1.438X_1X_2-2.335X_1X_3+1.835X_2X_3-0.472X_1^2-1.502X_2^2+5.815X_3^2$$

b. Analyse de la réponse Y :

➢ **L'analyse de la variance :**

Tableau 15 : analyse de la variance de l'acidité de l'eau acide

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	579.9055	9	64.4339	8.5015	1.48 *
Résidus	37.8954	5	7.5791		
Validité	33.3034	3	11.1011	4.8349	17.6
Erreur	4.5921	2	2.2960		
Total	617.8010	14			

D'après le tableau de l'analyse de la variance :

- ✓ Le test de l'ANOVA 1 montre que la régression explique bien le phénomène étudié puisque le taux du risque est inférieur à 5%, donc le modèle choisi est explicatif.

P=1.48% < 5% (*les pentes sont significatives.*)

- ✓ Le test de l'ANOVA 2 sur le défaut d'ajustement montre que le modèle pourrait être utilisé comme modèle prédictif puisque le test de signification est supérieur à 5%.

P=17.6% > 5% (*il n'y a pas manque d'ajustement.*)

➢ **L'analyse de coefficient de détermination R^2 et R^2_{ajust} :**

- ✓ Le test de coefficient de détermination R^2 montre que la régression explique bien le phénomène étudié puisque le taux du risque est supérieure à 0.8%, donc le modèle choisi est explicatif.

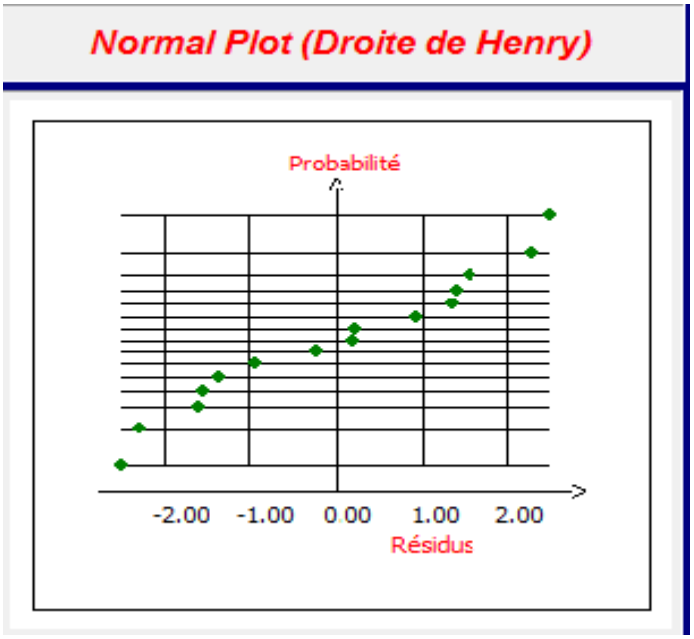
$$R^2=0.939>0.8\%$$

- ✓ Le test de coefficient de détermination R^2_{ajust} montre que la régression explique bien le phénomène étudié puisque le taux du risque est supérieure à 0.7%, donc le modèle choisi est explicatif.

$$R^2_{ajust}=0.828>0.7\%$$

➢ L'analyse de la normalité des résidus :

Figure 10 : Analyse de droite de henry



La distribution des résidus suit bien une loi normale, donc

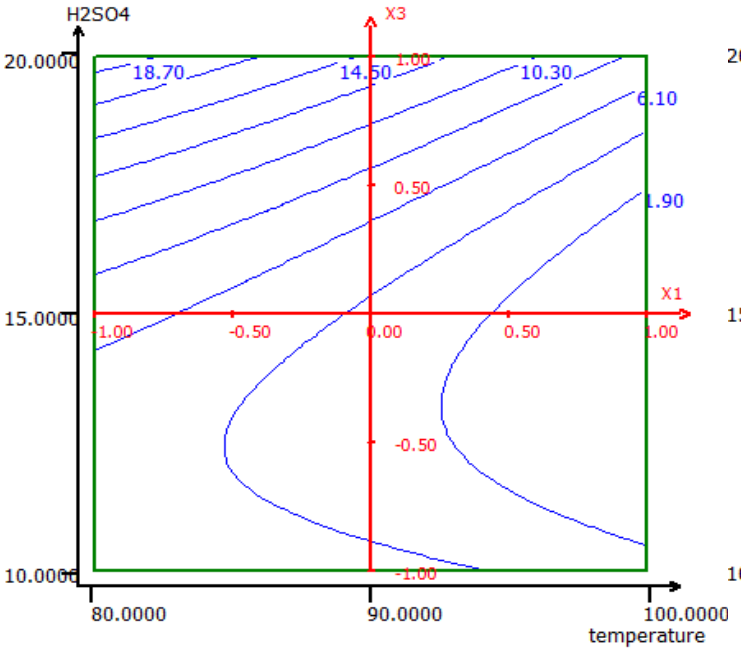
Le modèle est validé

- Les résultats de l'analyse de la variance et du coefficient de détermination, et droite de henry, montrent clairement que le modèle est globalement explicatif et ne présente pas de défaut d'ajustement. En conséquence, le modèle peut être utilisé pour prédire la réponse dans n'importe quel point du domaine expérimental.

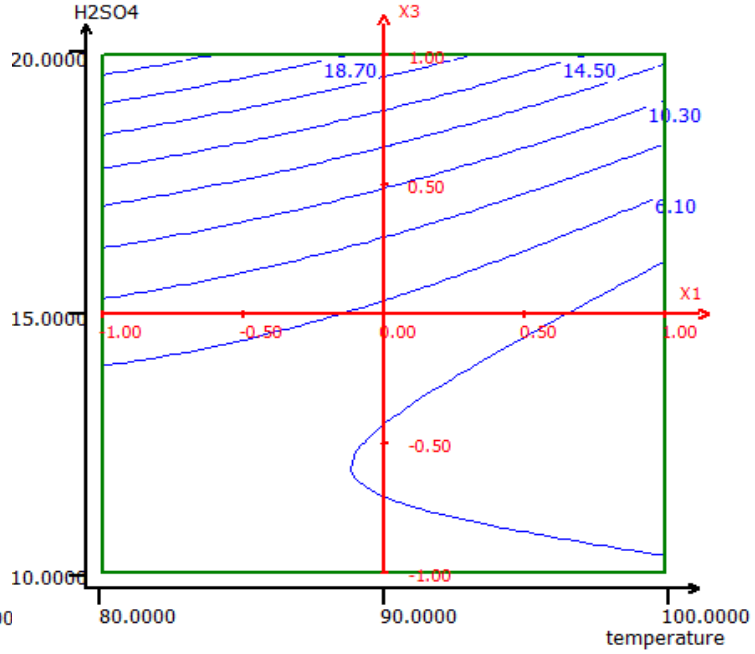
c. Étude graphique :

Le but de cette étude est d'avoir une acidité de l'eau acide inférieure à 2%, les surfaces de réponse nous donne une infinité de possibilités.
Pour faire d'une pierre deux coups, c'est-à-dire : Optimiser la réponse et minimiser le prix de revient, c'est préférable de travailler au niveau -1, 0,+1 du facteur X_2 (dilution).

Surface de Réponse (X2 fixé au niveau -1)



Surface de Réponse (X2 fixé au niveau 0)



Surface de Réponse (X2 fixé au niveau +1)

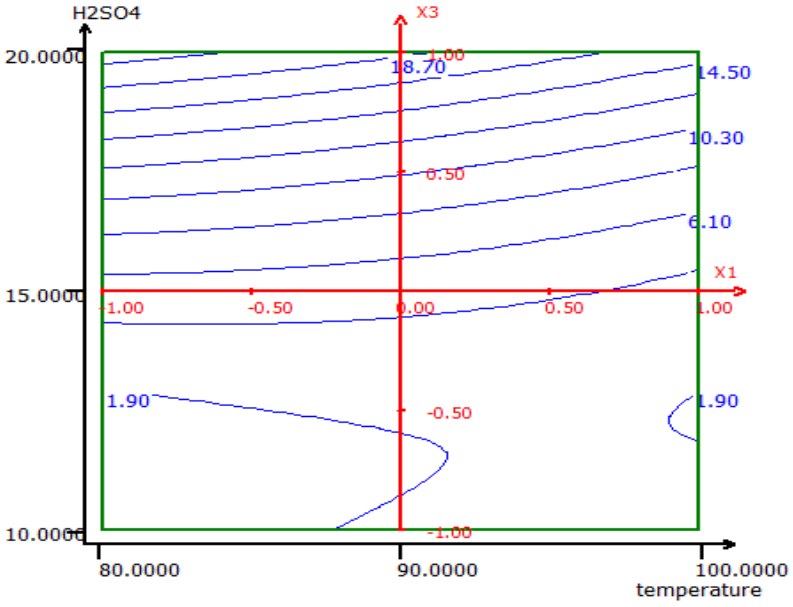


Figure 11 : Variation de la réponse - teneur en acidité de l'eau acide dans le plan : température « X1 », H_2SO_4 « X3 », et FACTEURS FIXES : Dilution « X2 » (niveau -1, 0,1)

Conclusion :

Pour cela, si on travail à n'importe quel niveau du facteur X2 c'est à dire dilution, on obtient les mêmes résultats.
Donc, on choisi de travailler avec le niveau -1 de la dilution (30 ml) puis on fait varier les deux autres facteurs : température et débit de l'acide sulfurique :
D'après l'étude que nous avons réalisé, nous avons réussi à diminuer l'acidité de l'eau acide, lors de la cassation de la pâte, en variant les paramètres les plus influents.
En jouant avec le curseur, les meilleurs résultats obtenus sont :

-T=100°C ;
-l'humidité=30 ml ;
-Débit de H_2SO_4=10 ml ;

- une acidité égale à 0.4±1.35

Remarque :
C'est ces paramètres qu'on va adopter à l'échelle industrielle.

b. A l'échelle industrielle :

Pour passer de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle on va calculer le pourcentage de la dilution ainsi le pourcentage de l'acide sulfurique utilisé :

- **Pourcentage de l'acide sulfurique :**

50 g → 10 ml
0.05 Kg → 10 ml
1000 kg → ?

X= (1000*10)/0.05
X= 200000 ml
X= 200 l

Donc, on utilisé 200 l de l'acide sulfurique pour 1 tonne de la pâte.
1000 kg → 200 l
100 kg → ?

X= (100*200)/1000
X= 20 % de l'acide sulfurique

- **Pourcentage de la dilution :**

50 g → 30 ml
0.05 Kg → 30 ml
1000 kg → ?

X= (1000*40)/0.05
X= 600000 ml
X= 600 l

Donc, on utilisé 600 l de la dilution pour 1 tonne de la pâte.
1000 kg → 600 l

100 kg ⟶ ?

X= (100*600)/1000
X= 60 % de la dilution

Conclusion générale

Le processus qualité adopté par SIOF lui permet de produire une huile de qualité répondant aux exigences de sa clientèle, ce qui lui attribue une bonne place sur le marché national.

La société bénéficie aussi des sous produits issus du raffinage qui génère un gain financier non négligeable, comme les sous produits de la pâte provenant de l'étape de neutralisation de raffinage des huiles alimentaires, et qui sont traités pour l'obtention de l'huile acide utilisé dans la fabrication des savons, mais ce procédé génère certains problèmes pour la société :
-Dans l'étape de neutralisation : La quantité de la soude ajoutée pour avoir une bonne formulation de la pâte.
-Dans la cassation de la pâte : La quantité de l'acide sulfurique ajouté pour avoir une acidité de l'huile acide supérieure à 60 %, et pour la teneur de l'eau acide inférieure à 2 %.

Dans cette étude, nous avons travaillé sur l'optimisation des paramètres influant l'étape de neutralisation par la soude, donc nous avons travaillé avec une quantité de soude égale 60 L/h car :

- ✓ une faible quantité de la soude ajoutée permet la présence des AGL dans l'huile de neutralisation, et aussi permet d'entrainer une quantité d'huile dans la pâte.
- ✓ un excès de soude peut non seulement neutraliser les AGL, mais aussi attaquer l'huile neutre par une « saponification parasite ».

Dans une deuxième partie, nous avons travaillé sur l'optimisation des paramètres influant la cassation de la pâte par l'acide sulfurique.
La réalisation des essais au laboratoire, par la méthode de plan d'expériences nous a été très utile afin de déterminer la stœchiométrie de la réaction de la pâte avec l'acide sulfurique, tout en jouant sur sa teneur en eau, ainsi que sur la température de réaction.
Suite à cela, les essais concernant l'amélioration de ce procédé par la réutilisation des eaux acidifiées, nous ont permis d'économiser la moitié du volume d'acide sulfurique ajouté pour l'obtention d'huile acide, et de diminuer la teneur des eaux acidifiées en acide sulfurique.

Les résultats du laboratoire ont été très satisfaisants, ce qui nous a poussés à les extrapoler à l'échelle pilote dans l'unité de production afin de vérifier les résultats obtenus au laboratoire.

Après ces essais pilotes, on a constaté que les améliorations du procédé de traitement de la pâte de neutralisation, nous à économiser la moitié de la quantité d'acide sulfurique et nous a permis d'avoir des eaux de purge avec une teneur de 2% d'acide sulfurique dans l'eau.

Rapport-Gratuit.com

Références

[1] http://www.siofgroup.com/ar/presentation.php

[2] http://www.siofgroup.com/ar/mission-vision-valeurs.php

[3] http://www.siofgroup.com/ar/historique.php

[4] https://www.google.com/search?q=organigramme+de+siof&tbm=isch&tbs=rimg

[5] http://www.siofgroup.com/fr/huiles.html

[6] Nihad Nia, Suivi et comparaison des paramètres physico-chimiques de l'huile de soja raffinée chimiquement et enzymatiquement, produites par Cévital Université Abderrahmane Mira de Bejaïa-ingénieur d'état 2008

[7] http://www.agroindustriel.com/unite-de-huile-et-huilerie/unite-de-raffinage-de-h/

[8] Xavier PAGES, Odile MORIN, Céline BIROT, Marie GAUD, Stéphane FAZEUILH, Morgan GOUBAND, Raffinage des huiles et des corps gras et élimination des contaminants, qualité-sécurité-sanitaire, ITERG, institut des corps gras, 11, rue Gaspard-Monge, 33600 Pessac, France (www.iterg.com) <x.pages@iterg.com> o.morin@iterg.com, OCL VOL. 17 N° 2 MARS-AVRIL 2010

[9] https://www.facebook.com/notes/industries-agro-alimentaires/raffinage-de-huile-brute/246810198779796/

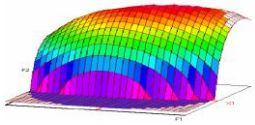
[10] Cahier de charge de la SIOF

[11] http://www.nemrodw.com/mre.php

[12] Cours : plan d'expériences, Pr. ELASRI Mohammed, année universitaire : 2017-2018

[13] Jacques GOUPY, Tutoriel LES PLANS D'EXPERIENCES, © Revue MODULAD, 2006

[14] Jessica Franco. Planification d'expériences numériques en phase exploratoire pour la simulation des phénomènes complexes. Analyse fonctionnelle [math.FA]. École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2008. Français. <NNT : 2008EMSE0024>. <tel-00803107>



Master ST CAC Ageq

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Nom et prénom: **Nawal KERZAZ**

Année Universitaire : **2017/2018**

Titre: **Optimisation des paramètres de la pâte de neutralisation lors du raffinage de l'huile brute de soja.**

Résumé

Sous-produit du raffinage alcalin, après acidification, ce produit donne une fraction renfermant des acides gras libres appelé "huile acide" : c'est la pâte de neutralisation qui consiste en un mélange de savon, de soude caustique, d'eau, de phospholipides et d'autres impuretés. Les pâtes sont plus ou moins solides, en fonction de la quantité de soude ajoutée.

Les objectifs de mon projet au sein de la société SIOF étaient d'optimiser les paramètres de l'étape de neutralisation d'une part, et d'autre part les paramètres de la cassation de la pâte par l'acide sulfurique à 98% qui entraine la formation d'huile acide et aussi des eaux acidifiées.

Le premier objectif, est d'optimiser les pertes d'huile au niveau de la pâte de neutralisation. Les résultats ont montré que pour atteindre un bon rendement d'huile, on doit contrôler trois points essentiels, une température d'huile à 90°C, une contre-pression de 2.5 bar et un débit de la soude de 60 L/h.

Le deuxième objectif, est d'optimiser le traitement de la pâte de neutralisation, cette amélioration introduite à ce procédé consiste à économiser la consommation d'acide sulfurique d'une part, et d'autre part de diminuer la teneur en acide des eaux, et la protection du matériel contre la corrosion.
Les résultats ont montré que pour atteindre un bon rendement d'huile, on doit contrôler trois points essentiels, une température de la pâte à 100°C, une dilution de 30 ml et un débit de l'acide sulfurique de 10 ml.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Mots clés: la pâte de neutralisation, raffinage, huile brute, cassation de la pâte, huile acide, eaux acidifiées, plans d'expériences.