



## **Les outils qualité au service de la recherche : L'optimisation du procédé de valorisation de la biomasse par les plans d'expériences** **Quality tools at the service of research: Optimization of valorizing biomass process using experimental design method**

**S. Marouane, R. Saile, M.A. Ech-Cherif El Kettani**

*Laboratoire de Biologie et Santé. Faculté des Sciences Ben M'sik, Université Hassan II de Casablanca, Avenue C<sup>dt</sup>  
Driss El Harti, BP 7955 Sidi Othman, Casablanca, Maroc*  
@ : [saadia.marouane@yahoo.fr](mailto:saadia.marouane@yahoo.fr)

### **Résumé**

L'objectif de cette étude est d'introduire un outil qualité, qui est le plan d'expériences, reconnu dans le milieu industriel, dans l'organisation et l'optimisation des essais accompagnant une recherche scientifique où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt « y » et des variables « xi ». Notre but principal est d'optimiser le procédé en question à moindre coût avec un maximum d'efficacité, ceci à travers la réalisation des essais judicieux, l'identification des facteurs influents le procédé, l'évaluation des interactions entre ces facteurs et la modélisation mathématique du résultat. Le procédé étudié est l'élaboration d'un matériau adsorbant «le charbon actif» ayant une capacité d'adsorption et un rendement massique optimaux, à partir des coquilles de l'arganier (*argania spinosa*), en adoptant un plan factoriel complet à trois facteurs et chaque facteur se caractérise par deux niveaux, soit un plan de  $2^3$  essais. Durant cette étude d'optimisation, les facteurs les plus influents sur le procédé de transformation ainsi que leur domaine expérimentaux ont été définis à l'aide d'une étude univariée. Ensuite, une approche chimiométrique incluant l'utilisation d'un plan expérimental a été appliquée. Enfin, la fonction de désirabilité a été introduite pour déterminer les conditions optimales de ce procédé.

*Mots clés* : plan d'expériences, coquilles d'arganier, charbon actif, capacité d'adsorption, rendement, optimisation.

### **Abstract**

The objective is to introduce the experimental design method, recognized by the industry, in the organization and optimization of tests accompanying scientific research where we research the link between the experimental response “y” and the variables “x”. The intention is to optimize the process in question at a lower cost with maximum efficiency, achieving this through sound testing, identification of influential factors to the process, the evaluation of interactions between these factors and modeling the mathematical result. A series of eight activated carbons were obtained by chemical activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells, which is abundant waste in Morocco. The activated carbons responses (capacity of adsorption, and yield) were analyzed as a function of the experimental parameters (temperature, time and chemical agent), using the complete factorial design of 23 experiments. Each response has been described by a second order model that was adequate to predict responses in all experimental regions. The experimental values obtained were in good agreement with the values predicted from the models, with relatively small errors between the predicted and the actual values. The optimization of activated carbon, using the function of desirability, was carried out by JMP software. The optimal activated carbon is obtained when using 60 min as activation time, 350°C as activation temperature, and  $H_3PO_4$  as chemical agent.

*Key words*: experimental design, argan seed shells, activated carbon, capacity of adsorption, yield, optimization.

## **1. Introduction**

La démarche d'Assurance Qualité fait appel à la prévention et au progrès permanent dans les domaines de l'organisation de la qualité, de l'obtention des performances du produit et de la maîtrise des processus associés aux procédés industriels. Le plan d'expériences peut aider à la conception et à l'industrialisation du produit, ainsi qu'à la résolution de problèmes complexes d'optimisation (réglages) lors de la production du produit. Il s'intègre donc parfaitement dans la démarche qualité.

L'enjeu est d'exploiter cette technique reconnue dans le milieu industriel pour l'organisation et l'optimisation des essais accompagnant une recherche scientifique où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt  $y$  et des variables  $x_i$ .

Dans le cadre de cette approche, notre étude vise à expérimenter le processus de valorisation de la biomasse provenant des coquilles du fruit de l'arganier débarrassées de leurs graines utilisées dans l'extraction de l'huile d'argan.

L'intérêt environnemental de l'étude réside dans le fait que le Maroc possède des potentialités très importantes dans le domaine des plantes aromatiques et médicinales (PAM). Actuellement, il réalise des productions importantes en matière de ces PAM et leurs dérivés, ce qui lui confère une place non négligeable sur le marché international. Parmi ces PAM on distingue l'arganier, en effet, L'arganeraie marocaine occupe environ 830.000 hectares au sud-ouest du Maroc. Dans ces zones semi-arides et arides, près de 90 % de l'économie rurale de la région d'arganier dépend du système agro-forestier de l'arganier.

Le commerce d'arganier constitue ainsi, de nos jours, un vrai paradigme économique du fait de la demande croissante par le marché extérieur, notamment par les industries cosmétiques européennes.

L'huile d'argan est certainement la production sur laquelle pourrait reposer les projets de développement socio-économique du Pays, une huile largement utilisée en industries : agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique pour ces propriétés aromatisantes, antimicrobiennes et antioxydantes [1-3].

Cependant durant le procédé d'extraction de l'huile d'argan, les résidus issus du concassage en une quantité énorme dont l'amoncellement en un lieu donné, constitue un danger pour l'environnement. Ce qui nécessite une valorisation de ces résidus en ouvrant une nouvelle voie d'exploitation de ces ressources naturelles, par la transformation des résidus de ces PAM en charbon actif et l'application de ce dernier dans le domaine de l'environnement.

La méthodologie adoptée, dès l'amont de la démarche expérimentale, s'est basée sur l'utilisation du plan d'expériences. Ce dernier nous a permis d'établir des relations de dépendance entre les facteurs influençant le processus (Température d'activation, temps d'activation et la nature de l'agent chimique) et les réponses choisies (Capacité d'adsorption et le rendement massique), de faire un criblage des facteurs ayant une influence, de modéliser le système selon un modèle mathématique et de rechercher les conditions opératoires optimales.

## **2. Matériels et méthode**

### *2.1 Procédé d'activation chimique des résidus des coquilles de l'arganier*

Le procédé d'activation chimique [4] consistait à prendre huit prises d'essai de la poudre, dont le diamètre < 0,4mm, séchée à l'étuve à 105°C, issue du broyage et tamisage des résidus des coquilles de l'arganier. Quatre échantillons sont imprégnés par la même masse d'acide phosphorique dilué à 80% dans l'eau distillée et les autres échantillons imprégnés par la même masse d'acide sulfurique concentré. Le mélange est malaxé pendant une demi-heure à la température ambiante. Puis, les pâtes obtenues sont portées à la température de 120°C pendant 24h. Ensuite, Les matériaux obtenus ont subi la réaction d'activation dans un four électrique Thermolyne à régulation automatique, muni d'un programmeur de température relié au four par un thermocouple et d'un réacteur en acier spécial. Le système a été ensuite purgé à 100 ml / min de N<sub>2</sub> pendant 15 minutes pour assurer des conditions inertes.

Le réacteur a été chauffé à une vitesse de 25 ° C / min jusqu'à ce que la température désirée est atteinte. Les domaines expérimentaux de variation de la température ainsi que le temps d'activation sont définis par une étude univariée décrite ci-dessous. Enfin, Les échantillons sont lavés à l'eau, déshydratés, broyés et tamisés entre 100µm et 400µm.

### *2.2 Détermination du domaine d'étude des facteurs influents*

Cette étape consistait à faire une étude univariée en fixant le domaine expérimental pour chaque facteur sélectionné afin d'élaborer notre matrice expérimentale. Son objectif est de tester chaque facteur à part en le

faisant varier à plusieurs niveaux. L'effet observé sur le produit fini est noté. Les autres conditions opératoires, à l'étude de chaque facteur, sont maintenues constantes.

### 2.2.1 La température d'activation

L'étude univariée de l'effet de la température a été réalisée grâce à l'Analyse thermogravimétrique (ATG), en utilisant un appareil de type Pyrolyseur Netzsch STA 409. Cette technique nous a permis de déterminer l'intervalle de la température où s'effectue la perte de masse [5].

### 2.2.2 Le temps d'activation

Le domaine d'étude du temps d'activation a été défini à l'aide du test d'adsorption du colorant organique, le bleu de méthylène, sur le charbon actif élaboré à 200°C pendant des temps d'activation de 15min, 60min, 90min, 2h, 3h et 6h.

Les courbes cinétiques donnant l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps, sont déterminées à température ambiante sur une solution de bleu de méthylène à 20 mg/2litres. Les charbons actifs de granulométrie comprise entre 400 et 100µm, sont dispersés dans 100 ml de solution à raison de 200 mg d'adsorbant par litre de solution. Les suspensions sont agitées en continu pendant toute la manipulation. La mesure de la concentration en bleu de méthylène est faite à l'aide d'un spectromètre UV- visible de type Lambda 2 Perkin Elmer, à une longueur d'onde = 654nm.

### 2.2.3 Choix de l'agent chimique d'activation

Plusieurs travaux dans la littérature [6,7] ont été basés sur la production du charbon actif par imprégnation de matériaux lignocellulosiques à l'acide phosphorique. Nous allons introduire dans cette étude un autre acide, l'acide sulfurique, comme deuxième facteur qualitatif vu son caractère moins coûteux. L'étude de l'impact de ces 2 acides dans l'activation des résidus des coquilles de l'arganier a été faite à l'aide des thermogrammes ATG.

### 2.3 Optimisation de l'élaboration du charbon actif par la technique du plan d'expériences

La démarche d'optimisation par la technique du plan d'expériences [8] suivie durant cette étude consistait à :

- préparer la matrice expérimentale selon le plan expérimental complet à trois facteurs et chaque facteur caractérisé par deux niveaux, soit un plan de  $2^3$  caractérisé par l'élaboration de 8 échantillons : CA1, CA2, CA3, CA4, CA5, CA6, CA7 et CA8.
- définir le modèle mathématique qui sera utilisé pour approcher la relation existante entre les réponses sélectionnées, à savoir la capacité d'adsorption (Y1) et le rendement massique (Y2), et les facteurs sélectionnés, à savoir la température (X1), le temps d'activation (X2) et la nature de l'acide (X3).
- valider le modèle mathématique en se basant sur les caractéristiques statistiques calculées par le logiciel **JMP** statistical discovery from SAS version **9.0.0** [9].
- rechercher les conditions opératoires optimales [10] conduisant à l'optimisation de l'élaboration de notre matériau adsorbant,  $CA_{op}$ , ayant des réponses optimales, s'est faite à l'aide du profileur de prévision dont la valeur de désirabilité [11-13], la valeur des deux facteurs quantitatifs et le choix du facteur qualitatif sont calculées par le logiciel JMP.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1 Etude univariée

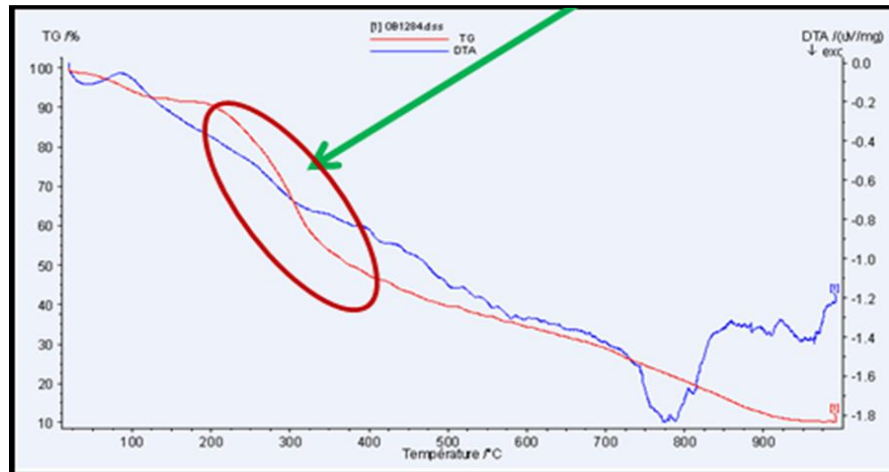
#### 3.1.1 La température

La courbe enregistrée par l'ATG représente l'évolution de la masse normalisée d'un échantillon de coquilles de l'arganier en cours de pyrolyse en fonction de la température (figure 1). La masse normalisée désigne le rapport de la masse de l'échantillon à l'instant t sur la masse avant pyrolyse.

Trois étapes peuvent être observées dans la décomposition de cette courbe :

1. Une première étape (0 à 200°C) avec une légère perte de masse qu'on peut expliquer par le séchage de l'échantillon ;

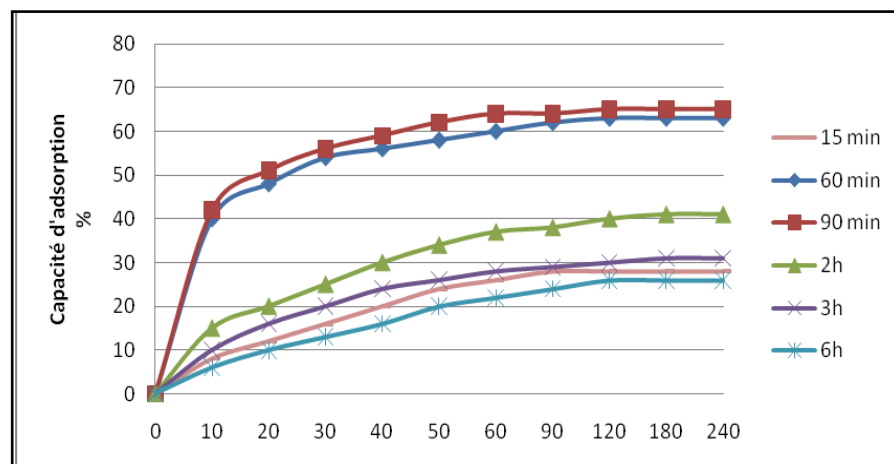
2. Par la suite le marc d'Origan perd une grande partie de sa masse, 53%, et c'est l'étape de dévolatilisation (200 à 400°C) ;
3. Une troisième étape où l'échantillon perd encore légèrement de la masse est également observée aux hautes températures (400 à 1000°C).



**Figure 1** : Thermogramme ATG de la pyrolyse d'un échantillon de coquilles de l'arganier pour une vitesse de chauffe de 10°C/min

### 3.1.2 Le temps d'activation

La figure 2 représente les courbes cinétiques donnant l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps d'activation.



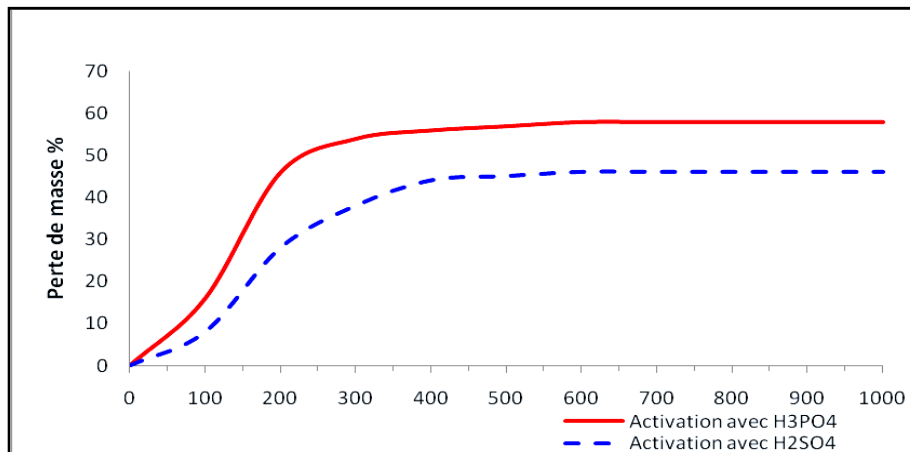
**Figure 2** : Courbes cinétiques relatives à l'absorption du bleu de méthylène sur le charbon actif élaboré à 200°C en fonction des temps d'activation

Nous constatons que le charbon actif élaboré à 200°C traité pendant 90min est celui qui donne la meilleure capacité d'adsorption par rapport aux autres échantillons dont la capacité d'adsorption décroît avec la durée de l'activation. Ceci nous a permis de définir le domaine expérimental d'étude du temps d'activation compris entre 15min et 90min.

### 3.1.3 L'agent chimique d'activation

La figure 3 représente l'étude de l'impact de l'acide sulfurique et l'acide phosphorique sur la perte de masse pendant l'activation des résidus des coquilles de l'arganier à l'aide des thermogrammes ATG.

Nous constatons que les 2 acides permettent d'avoir un rendement maximal en charbon actif entre 250°C et 400°C, avec une perte de masse d'environ 50% pour l'échantillon imprégné d'acide phosphorique et d'environ 45% pour l'échantillon imprégné d'acide sulfurique.



**Figure 3 :** Degrés de perte de masse d'un échantillon de coquilles de l'arganier imprégné par l'acide phosphorique et l'acide sulfurique

En conclusion, le tableau 1 représente les domaines expérimentaux des facteurs étudiés.

**Tableau 1 :** Domaines expérimentaux des facteurs intervenant dans l'élaboration du charbon actif

Facteurs quantitatifs		
Facteur	Niveau inférieur (-1)	Niveau supérieur (+1)
Température de traitement (X1)	200°C	400°C
Temps d'activation (X2)	15min	90min
Facteur qualitatif		
Facteur	Choix 1(L1)	Choix 2 (L2)
Nature de l'acide d'activation(X3)	Acide phosphorique	Acide sulfurique

### 3.2 L'élaboration du charbon actif optimisé par la technique du plan d'expériences

#### 3.2.1 Modélisation et plan d'expériences

Le tableau 2 représente la matrice expérimentale, selon l'ordre de YATES, en se basant sur le plan factoriel complet caractérisé par deux réponses pour chaque essai.

**Tableau 2 :** Présentation de la matrice d'expériences selon la notation de YATES

Code matériau	Essai	X1	X2	X3	Y1	Y2
CA1	1	-1	-1	L1	43	90
CA2	2	+1	-1	L1	50	70
CA3	3	-1	+1	L1	39	62
CA4	4	+1	+1	L1	55	80
CA5	5	-1	-1	L2	17	85
CA6	6	+1	-1	L2	28	55
CA7	7	-1	+1	L2	19	58
CA8	8	+1	+1	L2	37	49

Le modèle de régression multiple postulé, pour chaque réponse, est présenté par les équations suivantes :

$$Y1 = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{123}x_1x_2x_3 + \epsilon$$

$$Y2 = a'_0 + a'_1x_1 + a'_2x_2 + a'_3x_3 + a'_{12}x_1x_2 + a'_{13}x_1x_3 + a'_{23}x_2x_3 + a'_{123}x_1x_2x_3 + \epsilon'$$

Ce modèle comporte deux coefficients constants  $a_0$  et  $a'_0$ , trois coefficients  $a_i$  et trois coefficients  $a'_i$  correspondant successivement aux effets des interactions des facteurs sur la réponse Y1 et Y2, un coefficient  $a_{123}$  et  $a'_{123}$  correspondant successivement à l'effet de l'interaction des trois facteurs sur la réponse Y1 et Y2.

### 3.2.2 Validité du modèle mathématique

L'ensemble des caractéristiques essentielles d'ajustement du modèle postulé est groupé dans le tableau 3. Le résultat du coefficient de détermination  $R^2$ , qui est le rapport entre la variation due au modèle et la variation totale, montre que le modèle à un bon ajustement pour les deux réponses. Le tableau renseigne également la valeur de l'écart type résiduel, la valeur de la moyenne des réponses et le nombre des essais effectués.

**Tableau 3** : Résumé de l'ajustement du modèle mathématique postulé

<b>Capacité d'adsorption</b>			
$R^2$	Ecart type résiduel	Moyenne de la réponse	Nombre d'observations (sommées pondérées)
0,99846	0,687184	35,875	16
<b>Rendement</b>			
0,97596	2,910708	68,125	16

### 3.2.3 Analyse de la variance

Les résultats de l'analyse de la variance (Tableau 4) montre que la valeur expérimentale de Snedecor ( $F_{exp}$ ), qui est le rapport entre le carré du modèle et le carré moyen du résidu, est largement supérieur à la valeur critique [ $F_{0.001}(6) = 5,95$ ,  $F_{0.001}(9) = 4,78$ ] de la distribution F à un niveau de confiance de 99,9% à 6 et 9 degrés de liberté. Par conséquent, la régression est très significative et le modèle pour chaque réponse est jugé conforme.

**Tableau 4** : Analyse de la variance du modèle postulé

<b>Capacité d'adsorption</b>					
Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	p-value
Modèle	6	2755,50	459,250	972,5294	<0,001
Résidu	9	4,2500	0,472		
Total	15	2759,7500			
<b>Rendement</b>					
Modèle	6	3095,50	515,917	60,8951	<0,001
Résidu	9	76,2500	8,472		
Total	15	3171,7500			

### 3.2.4 Estimation des coefficients

Afin de déterminer les facteurs influents les deux réponses des modèles de régression multiple postulés ci-dessus, nous avons évalué les valeurs des coefficients, leur écart type, t-student et p-value par le biais de la méthode de screening (tableau 5). La valeur 0,05 est le seuil de vérification indiquant en probabilité que le coefficient n'est pas nul et par conséquent il est significatif.

Le calcul des coefficients des facteurs et de leur interaction ainsi que l'évaluation de leur aspect significatif nous a permis de prédire les modèles polynomiaux qui sont présentés par les équations correspondantes à la capacité d'adsorption et le rendement :

$$Y1 = 35,875 + 6,625 x_1 + 1,875 x_2 + 10,875 x_3 + 2,125 x_1x_2 - 0,875 x_1x_3 - 1,125 x_2x_3$$

$$Y2 = 68,125 - 5,125 x_1 - 6,375 x_2 + 6,875 x_3 + 7,375 x_1x_2 + 4,625 x_1x_3 + 1,875 x_2x_3$$

Nous avons constaté d'après ces modèles que :

4. Les effets de tous les facteurs ainsi que leur interaction sont significatifs pour la capacité d'adsorption et le rendement ;
5. L'effet de l'acide phosphorique, la température ainsi que l'interaction de la température et le temps d'activation sont les plus influents pour la capacité d'adsorption ;
6. L'effet de l'acide phosphorique, l'interaction de la température et le temps d'activation ainsi que l'interaction de la température et l'acide phosphorique sont les plus influents pour le rendement

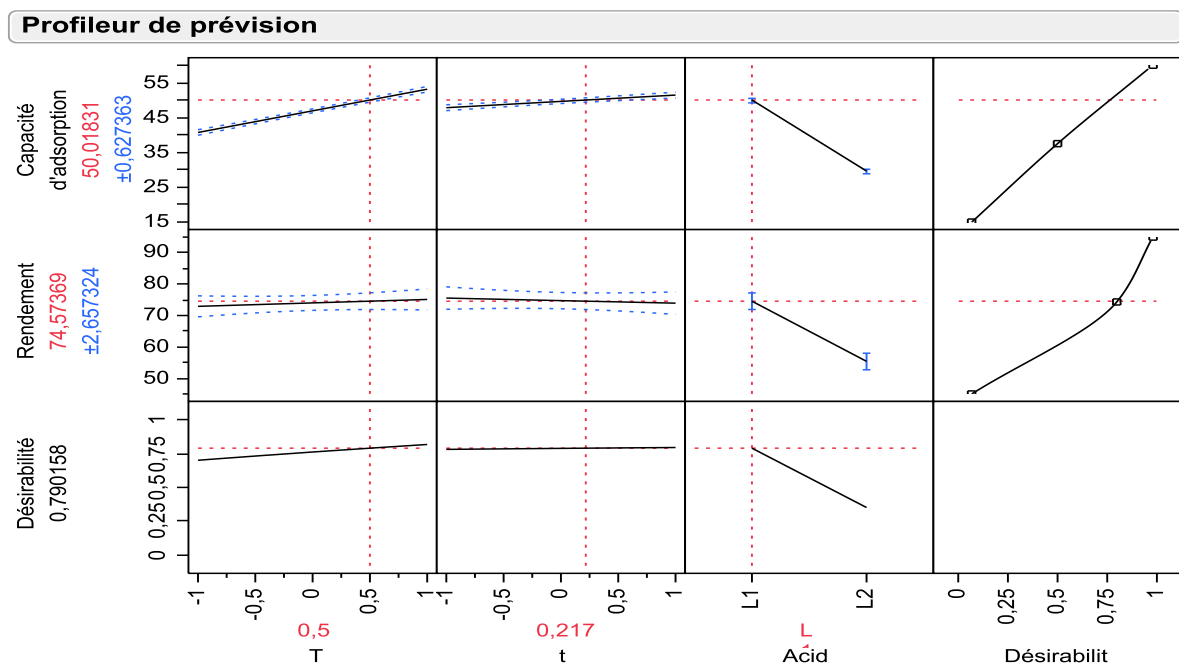
**Tableau 5** : Coefficients du modèle mathématique postulé pour la capacité d'adsorption et le rendement

Capacité d'adsorption					
Terme	Estimation	Ecart type	Rapport t	p-value	Jugement
Constante	35,87	0,17	208,82	<0,001	Significatif
Température (T)	6,62	0,17	38,56	<0,001	Significatif
Temps (t)	1,87	0,17	10,91	<0,001	Significatif
Acide [L1]	10,87	0,17	63,30	<0,001	Significatif
T*t	2,12	0,17	12,37	<0,001	Significatif
T* Acide [L1]	-0,87	0,17	-5,09	0,0007	Significatif
t* Acide [L1]	-1,12	0,17	-6,55	0,0001	Significatif

Rendement					
Terme	Estimation	Ecart type	Rapport t	p-value	Jugement
Constante	68,12	0,73	93,62	<0,001	Significatif
Température (T)	-5,12	0,73	-7,04	<0,001	Significatif
Temps (t)	-6,37	0,73	-8,76	<0,001	Significatif
Acide [L1]	6,87	0,73	9,45	<0,001	Significatif
T*t	7,37	0,73	10,13	<0,001	Significatif
T* Acide [L1]	4,62	0,73	6,36	0,0001	Significatif
t* Acide [L1]	1,87	0,73	2,58	0,0299	Significatif

### 6.1.1 Optimisation

La recherche des conditions opératoires optimales conduisant à l'optimisation de l'élaboration de notre matériau adsorbant CA<sub>op</sub> ayant des réponses optimales, à partir de modèles précédemment établis, s'est faite à l'aide du profileur de réponse (figure 4) dont la valeur de désirabilité proche de 1 correspond aux valeurs maximales de la capacité d'adsorption et du rendement.



**Figure 4** : Profil de prévision des conditions optimales d'élaboration du CA<sub>op</sub>

D'après cette étude, la désirabilité est maximale si les conditions opératoires suivantes sont réalisées :

- $T = 0,5$  en valeur codée, ce qui correspond à **350°C**
- $t = 0,217$  en valeur codée, ce qui correspond à **60min**
- L'utilisation de l'acide phosphorique comme agent chimique d'activation.

Sous l'effet de cette température et de ce temps d'activation, l'acide phosphorique intervient comme catalyseur de la déshydratation, Il peut aussi être promoteur de séparation entre la cellulose et la lignine et agent de dégradation des unités de la cellulose. Il réagit avec les fonctions hydroxyles du précurseur, en formant ainsi des groupements de surfaces qui vont inhiber efficacement l'oxydation du carbone tout en protégeant le squelette carboné.

## Conclusion

Cette technique d'optimisation par la méthode du plan d'expériences nous a permis de réduire le nombre et le coût des essais.

D'après l'étude univariée, on a pu définir trois facteurs agissant sur le processus d'élaboration de notre matériau adsorbant, La température de traitement (comprise entre 200 et 400°C), le temps d'activation (compris entre 15 et 90min) et la nature de l'agent chimique d'activation (acide phosphorique et acide sulfurique). Dans ces conditions, en prenant des pas de 50°C pour la température et de 15min pour le temps d'activation, le plan expérimental classique exhaustif sera constitué de 5x6x2, soit 60 expériences indépendantes qu'il faudra faire dans des conditions par ailleurs identiques.

## Références

1. Novak J., Christina B., Langbehn B., Pank F., Skoula M., Gotsiou Y., Franz C. M., *Biochemical Systematics and Ecology*, 28 (2000) 697–704.
2. Aligiannis N., Kalpoutzakis E., Mitaku S., Chinou I. B., *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 49 (2001) 4168– 4170.
3. Sahin F., Gulluce M., Daferera D., Sokmen A., Sokmen M., Polissiou M., Agar G., Ozer H., *Food Control* 15 (2004) 549–557.
4. Tang and Roger Bacon M.M.. *Carbon* 2 (1964) 211-20.
5. Byrne C.E., Nagle D.C., *Carbon* 35 N°2 (1997) 267-273.
6. Caturla F., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., *Carbon* 29 (1991) 999.
7. Freeman J. J., Gimblett F. G. R., Roberts R. A., Sing K. S. W., *Carbon* 26 (1988).501.
8. Goupy J., Creighton L., *Introduction aux Plans d'expériences*, ISBN : 2 10 049744 8, Dunod, Paris, France (2001).
9. Goupy J., " *Etude comparative des plans d'expériences* ", Revue de statistique appliquée, Tome 38 N°4 (1990) 5-44.
10. Derringer G. et al., *Simultaneous optimization of several response variables*, JQT, tome 12 (1980).
11. Harrington E.C., *The desirability function*, IQC 21 (1965).
12. Yadini, L. El Fakir, B. Birich, M. El Azzouzi and S. El Hajjaji, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 2073-2080
13. Jabri M., Mejdoubi E., El Gadi M., Hammouti B., *Ar. J. Chem.*, 5 (2012) 347–351

(2016) ; <http://www.jmaterenvironsci.com>