

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**Université M'hamed Bougara Boumerdes**

## **Mémoire**

**En vue de l'obtention du diplôme de Master II**

Département : Génie des procédés  
Filière : Génie des Procédés  
Option : Génie Alimentaire

## **THEME**

**Essais de valorisation des déchets oléicole le grignon d'olive, issus de la production d'huile artisanale et industrielle**

Présenté par :

**GHOUMRACA Nadjat**

**ZEBALAH Sara**

Soutenu le : 07/07/2018

Devant le Jury:

**MEGDOUD Djemaa**

**M.A.A**

**Président**

**UMBB**

**ZIDANI Sofiane**

**M.C.B**

**Examineur**

**UMBB**

**BENAKMOUM Amar**

**M.C.A**

**Promoteur**

**UMBB**

**Promotion 2018**

## *Remerciements*

*Tout d'abord, on exprime nos remerciements au bon Dieu de nous avoir donné le courage et la force d'aller au bout de nos fins pour terminer mon travail et pour sa bienveillance.*

*Nos profondes gratitudes vont à notre promoteur Mr. BENAKMOUM Amar, pour ces précieux conseils, ces orientations et la confiance qu'il nous a fait.*

*Pour nous professeur, leur générosité et leur soutien*

*Il m'est agréable d'exprimer ma profonde reconnaissance à l'ensemble des personnels des laboratoires technologie alimentaire surtout M. HAMIDA, CHNAZE ET LYNEDA ce que nous remercions pour leur soutien ainsi pour l'ambiance et les bonnes conditions.*

*Ainsi que tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*« Hommage respectueux ».*

## *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire aux plus affectifs admirables  
éducateurs : mes très chers parents car ils ont consacré leur  
noble existence pou bâtir la mienne.*

*Je dédie également*

*A ma petite sœur Chahrazed*

*A ma sœur Baya et son mari Rachid*

*A mon cher grand frère M. Amine et sa femme Assia*

*A mes chères tantes Yamina, Zehor*

*A Mes princesses: Baya, Rahma, Douaa et Ibtihale*

*A tout mes oncles*

*A mes chères cousines et cousins*

*A tous mes amis chères à mon cœur et sans oublier Samah,  
Siham, Zohra, Sofiane, Bilal et amine et à tous ceux que  
j'aime et que je n'ai pas cité.*

*Enfin, à toute la promotion Génie des Procédés (2018)*

*A tous ceux qui auront le plaisir de consulter ce modeste  
travail.*

*« Nadjet »*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes très chers parents Ali et Raina qui ont sacrifié  
leur vie pour ma réussite*

*Ont éclairé mon chemin par leurs conseils judicieux,*

*Que dieu leur prête bonheur et bonne santé,*

*A mes sœurs Hafida, Assia, Amel, Siham et Amina*

*Je vous souhaite une vie pleine de joie, de bonheur et de réussite,*

*A toute ma famille,*

*A mes amies spécialement samah, nadjet, souad et soumia,*

*Sabrina ,meriem*

*A tous ceux qui m'ont encouragé dans ma vie.*

*« Sara »*

## Résumé :

Nous mettons l'accent dans cette modeste contribution, le grignon, bien qu'il présente une valeur économique réelle, la grande majorité de celui-ci est simplement jetée dans la nature. A titre indicatif, 100 kg d'olive produisent en moyenne 35 kg de grignons. Nous avons procédé à la récupération des huiles des grignons par double extraction par solvant. Ce traitement des grignons à l'hexane, jusqu'à épuisement, favorisera la récupération de 8% d'huile, ce qui est considérable.

Celle-ci, sera orientée vers la fabrication du savon. Ces éléments d'investigation font que, nous disposons d'un « déchet » de haute valeur en bioactif qui sera une valeur ajoutée indéniable si elle est correctement valorisée.

**Mots clés :** grignon d'olives - valorisation - huile résiduelle -savon -hexane - CPG

## Summary:

We focus on this modest contribution, the pomace, although it has a real economic value, the vast majority of it is simply thrown into the nature. As an indication, 100 kg of olive produce an average of 35 kg of olive cake. We proceeded to recover olive oil by double solvent extraction. This treatment of the pomace with hexane, until exhaustion, will promote the recovery of 8% oil, which is considerable.

This one will be directed towards the manufacture of the soap. These elements of investigation make that, we have a "waste" of high value in bioactive which will be an undeniable added value if it is correctly valorized.

**Key words:** olive pomace - recovery - residual oil - soap - hexane - CPG

## ملخص:

نحن نركز في هذه المساهمة المتواضعة، على الرغم من أن لها قيمة اقتصادية حقيقية، إلا أن الغالبية العظمى منها تلقى ببساطة في الطبيعة. وكما هو الحال، ينتج 100 كيلو غرام من الزيتون في المتوسط 35 كيلو غراما من كعكة الزيتون. شرعنا في استعادة زيت الزيتون عن طريق استخراج المذيبات المزدوجة. هذا العلاج من الثقل مع هكسان، سيعزز استرداد النفط 8%، وهو أمر كبير. هذا واحد، سيتم توجيهه نحو تصنيع الصابون. هذه العناصر من التحقيق تجعل، لدينا «نفائات» ذات قيمة عالية في النشاط الحيوي الذي سيكون قيمة مضافة لا يمكن إنكارها إذا تم تمييزها بشكل صحيح.

**كلمات البحث:** ثقل الزيتون - تمييز النفط - الهكسان - الصابون - CPG.

# *Sommaire*

## Sommaire

Introduction.....	1
-------------------	---

### Partie1 : Partie bibliographique

<b>Chapitre 1 : Généralités sur l'olivier.....</b>	<b>3</b>
--	----------

I L'oléiculture en Algérie.....	3
---------------------------------	---

I.1 Bilans quantitatifs des sous produits de l'industrie oléicole.....	3
--	---

I.2 Composition chimique de l'olive .....	4
---	---

I.3 Principe d'extraction d'une huilerie .....	4
--	---

I.4 Les sous-produits d'huilerie.....	5
---------------------------------------	---

I.5 Composition chimique du grignons d'olives .....	6
---	---

I.6 Conditions de conservation des grignons.....	8
--	---

I.7 Différentes filières de valorisation des grignons d'olives.....	9
---	---

I.8 Traitements des grignons .....	10
------------------------------------	----

I.9 L'extraction d'huile restante .....	11
---	----

I.10 Valorisation des sous produits de l'oléiculture.....	12
---	----

I.11 Production du furfural à partir du grignon d'olive.....	14
--	----

<b>Chapitre 2 : le Savon .....</b>	<b>15</b>
------------------------------------	-----------

II Production du savon .....	15
------------------------------	----

II.1 Définition du savon.....	16
-------------------------------	----

II.2 Les propriétés du savon .....	16
------------------------------------	----

II.3 Les propriétés physico-chimiques des savons .....	17
--	----

II.4 Tension superficielle et structure des solutions de savon .....	17
--	----

II.5 Usage des bases chimique des savons .....	18
--	----

### Partie 2: Partie pratique

III Caractéristique physico-chimique et biochimique des huiles .....	19
--	----

III.1 Caractéristique chimique des huiles .....	19
---	----

III.1.1 Dosage de l'acidité par la méthode titrimétrique.....	19
---	----

III.1.2 Détermination Indice de peroxyde des huiles .....	20
---	----

III.1.3 Détermination de l'indice d'iode des huiles.....	20
--	----

III.1.4 Détermination de l'indice de saponification des huiles .....	22
--	----

III.1.5	Détermination des extinctions spécifique des huiles .....	22
III.1.6	Détermination de la teneur en pigments des huiles.....	22
III.2	Caractéristique physique des huiles .....	23
III.2.1	Détermination de la densité.....	23
III.2.2	Détermination de l'indice de réfraction .....	24
III.2.3	Détermination l'indice de couleur .....	24
III.3	Analyses biochimiques .....	25
III.3.1	Détermination de la teneur en polyphénols.....	25
III.3.2	Mesure de l'activité Antioxydante.....	26
III.4	Détermination de la composition en AG par CPG des huiles.....	27
IV	Analyse physico-chimiques des résidus des grignons d'olives .....	29
IV.1	Mesure du pH du grignon .....	29
IV.2	Détermination de l'humidité et la teneur en matière sèche .....	29
IV.3	Détermination de la Matière minérale (cendres) des grignons.....	30
IV.4	Détermination de la matière grasse .....	31
IV.5	Détermination de la teneur en cellulose brute .....	33
V	Analyses physico-chimique sur le savon réalisé au laboratoire .....	36
V.1	Teneur en humidité et matières volatiles .....	36
V.2	La teneur en alcali libre .....	37
V.3	Détermination du pH.....	38
V.4	Le pouvoir moussant.....	39
V.5	Détermination de La dureté .....	39
V.6	Tests de conservation .....	40

### **Partie 3: Résultats et discussions**

VI	Résultats des d'analyses physico chimique et biochimique des huiles.....	41
VI.1	Valeurs de l'acidité des huiles .....	41
VI.2	Valeurs de l'indice d'iode des huiles .....	41
VI.3	Valeurs de l'indice de peroxyde des huiles .....	42
VI.4	Valeurs de l'indice de saponification des huiles :.....	43
VI.5	Valeurs des Coefficient de l'extinction K270 et K232 des huiles .....	44
VI.6	Valeurs des pigments dans les huiles .....	45

VI.7	Valeurs de la densité des huiles.....	45
VI.8	Valeurs de l'indice de réfraction des huiles .....	46
VI.9	Valeur de l'indice de couleur .....	46
VI.10	Valeur de l'Activité antioxydante des huiles.....	47
VI.10.1	Inhibition de DPPH.....	47
VI.10.2	Inhibition de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	48
VI.10.3	Teneur on polyphénoles totaux .....	48
VI.11	Composition en acide gras des huiles par CPG.....	49
VII	Résultats des analyses physico-chimiques de grignons .....	50
VII.1	Valeur du pH des grignon d'olive: .....	50
VII.2	Teneur en eau et en matière sèche des grignons.....	51
VII.3	Détermination de la Matière minérale (cendres) des grignons.....	51
VII.4	Teneur en Matières grasses des grignons.....	52
VII.5	Teneur en cellulose brute des grignons.....	53
VIII	Résultats physico-chimiques des savonnettes .....	54
VIII.1	La teneur en eau et en matière volatile .....	54
VIII.2	Teneur en alcali libre.....	55
VIII.3	Teneur de pH .....	55
VIII.4	Le pouvoir moussant .....	56
VIII.5	La Dureté .....	56
VIII.6	Résultats de test de conservation .....	57
	Conclusion.....	58

Référence Bibliographique

Annexes

*Liste des figures et  
des tableaux*

## La liste des figures

Figure 1 : Répartition géographique des principales zones oléicoles nationales .	3
Figure 2 : Composition de l'olive	4
Figure 3 : Le traitement de l'olive et les déchets produits	6
Figure 4 : Formule chimique de la cellulose.	8
Figure 5 : Différentes filières de valorisation des grignons d'olives	10
Figure 6 : Schéma globale Représentent les piste de valorisation	14
Figure 7 : Schéma proposé pour la valorisation des grignons au Maroc	15
Figure 8 : Structure et formule chimique des savons	16
Figure 9: Etapes suivies pour la détermination de la matière sèche.	30
Figure 10 : Etapes suivies pour la détermination de la matière minérale.	31
Figure 11: détermination de la matière grasse des grignons d'olive.....	32
Figure 12 : détermination de la cellulose brut des grignons d'olive.	34
Figure 13 : préparation de NaOH.....	35
Figure 14 : Etapes de préparation de savon à froid	35
Figure 15 : Moulage.....	36
Figure 16: Le Démoulage.....	36
Figure 17: la teneur en eau	37
Figure 18 : la teneur en alcali libre	38
Figure 19 : Mesure de pH	38
Figure 20 : Stabilité de la mousse	39
Figure 21 : Mesure de la dureté	40
Figure 22 : Valeurs de l'acidité des huiles.....	41
Figure 23 : valeur de l'indice d'iode.....	41
Figure 24 : Valeurs de l'indice de peroxyde des huiles.....	42
Figure 25 : valeur de l'indice de saponification	43
Figure 26 : Variation de coefficient d'extinction spécifique K232 et K270 des échantillons d'huile	44
Figure 27 : Teneurs en chlorophylle et caroténoïdes des huiles	45
Figure 28 : la densité des huiles.....	45
Figure 29 : Valeur de l'indice de réfraction des huiles.....	46
Figure 30: Inhibition de DPPH sur l'extrait	47
Figure 31 : inhibition H2O2 dans les huiles.....	48
Figure 32 : Teneurs en polyphénols totaux des huiles	48
Figure 33 : teneur des grignons d'olive en humidité et en matière sèche	51
Figure 34 : Teneur des grignons d'olives en matière minérale.	52
Figure 35 : Teneurs des grignons en matières grasses des grignons d'olives.....	52
Figure 36 : Teneurs des grignons d'olives en cellulose brute.....	53
Figure 37 : Humidité et matière volatils.....	54
Figure 38 : Teneur en alcali libre (%)	55
Figure 39 : Teneur en pH.....	55
Figure 40 : pouvoir moussant	56
Figure 41 : la dureté.....	56

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Composition chimique indicative des différents types de grignons . . . . .	7
<b>Tableau 2</b> : Caractéristiques de l'huile brute de grignon . . . . .	12
<b>Tableau 3</b> : Conditions Chromatographiques pour esters méthyliques des huiles . . . . .	28
<b>Tableau 4</b> : les résultats de l'indice de couleur . . . . .	47
<b>Tableau 5</b> : Composition en acide gras des huiles par CPG . . . . .	49
<b>Tableau 6</b> : Résultats de mesures du pH des différents échantillons des grignons d'olives . . . . .	50
<b>Tableau 7</b> : analyse physico-chimiques des savonnettes . . . . .	54

# *Liste des Abréviations*

## Liste des abréviations

**AG** : Acide Gras

**COI** : Conseil Oléicole International.

**C** : Concentration.

**C°** : Degré CELSIUS.

**DPPH** : 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl.

**ECH** : Échantillons.

**FAO** : Food Agriculture Organisation.

**IP** : Indice de Peroxyde

**IS** : Indice de Saponification

**Trad** : Traditionnel

**Ind** : Industriel

**MS** : Matière sèche.

**mEq** : Milli-Equivalent

**mg** : Milligramme.

**min** : Minute.

**ml** : Millilitre.

**N** : Normalité.

**nm** : Nanomètre

**µg** : Microgramme.

**µl** : Microlitre

*Introduction  
générale*

## **Introduction**

Avec le développement de notre société de consommation, les ressources naturelles s'amenuisent tandis que les déchets augmentent, notamment en raison des produits dérivés émanant de l'activité industrielle. Les sources d'énergie vitale se font de plus en plus rares et sont difficiles à protéger. Si cette tendance continue, cela pourrait mettre à mal la croissance et endommager l'environnement de manière irréversible.

Nous mettons l'accent dans cette modeste contribution, sur la valorisation des sous-produits oléicoles, dans le sens où ils constituent une source potentielle de revenus complémentaires susceptibles de contribuer à l'amélioration de la rentabilité des exploitations oléicoles.

Avec une population approximativement de 20 millions d'oliviers distribués à travers 200,000 ha, l'Algérie produit chaque année des quantités considérables de grignon, sous produit des huileries. Il existe en Algérie, 2100 huileries dont 75% sont des huileries traditionnelles et 25% des huileries modernes. Ce sous produit des huileries bien qu'il présente une valeur économique réelle, la grande majorité de celui-ci est simplement jetée dans la nature.

En effet, l'extraction de l'huile dans les huileries, génère d'importantes quantités de sous produits. Il s'agit essentiellement des grignons et des margines. A titre indicatif, 100 kg d'olive produisent en moyenne 35 kg de grignons et 100 L de margines. La disponibilité de ces résidus dépasse un million de tonne par année.

Malheureusement, la majorité de ces résidus sont caractérisés par une faible valeur alimentaire de part leurs composition chimique lignocellulosique et leur faible teneur en protéine.

Deux aspects de la problématique, apparaissent dans l'intérêt de la valorisation : il ya intérêt pour la protection de l'environnement, avec les rejets des effluents des industries productrices d'huile d'olive, avec un risque de pollution des eaux et des sols. Comme il existe également, un intérêt économique, dans la contribution à l'amélioration de la rentabilité du secteur et la contribution à faire face aux déficits fourragers.

Nous proposons dans cette thématique, d'opter dans un premier temps, dans la récupération des huiles des grignons par double extraction par solvant, précédée

d'un séchage, opération incontournable. Ce traitement des grignons à l'hexane, jusqu'à épuisement, cela engendrera une récupération de 8% d'huile. Cette huile résiduelle, sera destinée à la fabrication du savon, où à la consommation humaine après raffinage. Une fois caractérisée, puis orienter vers la production de savon avec une saponification à froid, ici nous profiterons pour enrichir notre savon par de la poudre de raquette du figuier de barbarie [1] pour ses vêtues d'activité antioxydante. Ainsi ce grignon cessera d'être un problème pour l'environnement.

Par la suite nous souhaitons nous engager dans production de glycérine (solution aqueuse alcaline issue de la fabrication du savon, celle-ci est neutralisée par l'acide chloridrique) et du furfural (traitement par le  $\text{CCl}_4$ ), composé hétérocyclique destiné à la fabrication des huiles lubrifiantes.

Nous donnerons plus de détails dans les différentes parties consacrées dans ce mémoire.

A savoir, une partie dédiée à la synthèse des travaux sur la valorisation des grignons d'olives, en particulier des expériences concluantes en la matière.

Dans la partie consacrée aux matériels et méthodes, nous exposerons les méthodes physicochimiques d'analyses, sur les huiles récupérées, sur les grignons d'olives et enfin sur le savon produit à l'échelle laboratoire.

Nous exposerons les résultats avec des commentaires et nous concluons sur les résultats obtenus et nous ne manquerons pas d'exposer quelques pistes de recherche à l'avenir.

*Partie*  
*Bibliographique*

## Chapitre 1 : Généralités sur l'olivier

### I L'oléiculture en Algérie

En Algérie, l'olivier compte environ 32 millions d'arbres [2] ; répartis sur une superficie d'environ 328.884 hectares [3], soit 34,09% du verger arboricole national. L'olivier, de par ses fonctions multiples de lutte contre l'érosion, de valorisation des terres agricoles et de fixation des populations dans les zones de montagne, s'étend sur tout le territoire national. Il se concentre notamment dans trois principales régions : la région du Centre (54%), la région de l'Est (29%) et la région de l'Ouest (17%). Pour la région centre, l'essentiel du verger oléicole de cette zone (95%) est occupé par les wilayas de Bejaïa, Tizi-Ouzou et Bouira et Boumerdes [4].

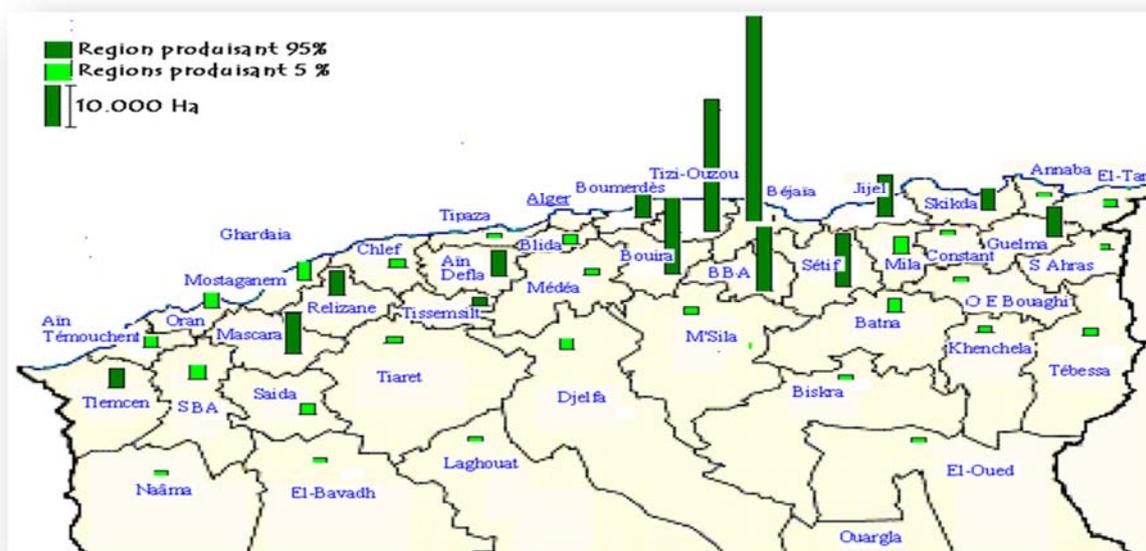


Figure 1 : Répartition géographique des principales zones oléicoles nationales [5].

#### I.1 Bilans quantitatifs des sous produits de l'industrie oléicole

L'industrie oléicole engendre, en plus de l'huile d'olive comme produit principal, trois sous produits de type solide : produits de la taille des oliviers et les grignons d'olive et de type liquide : margines d'olive [6]. Les quantités des produits de la taille ont été estimées à 25 kg de feuille et brindilles (diamètres inférieurs à 3 cm) produites par an et par arbre, selon [7]. Par ailleurs, les quantités des grignons d'olive et des margines dépendent étroitement du procédé de

trituration appliqué. Sur 45.000 tonnes d'huile d'olive produite par an, on recense 168.000 t/an des grignons et 348.000 t/an des margines [8].

Il est important de définir les différents sous-produits car il existe une certaine confusion dans les publications qui ne permet pas toujours d'identifier clairement de quel sous-produit il s'agit.

## I.2 Composition chimique de l'olive

L'olive est une drupe, sa composition dépend de sa variété, du sol et du climat. Le contenu de l'olive est composé du noyau (17,3%-23% m), d'amandon (2%-5,5% m), d'épicarpe (2% à 2,5% m) et de la pulpe (71,5%-80,5% m) (Figure 2).

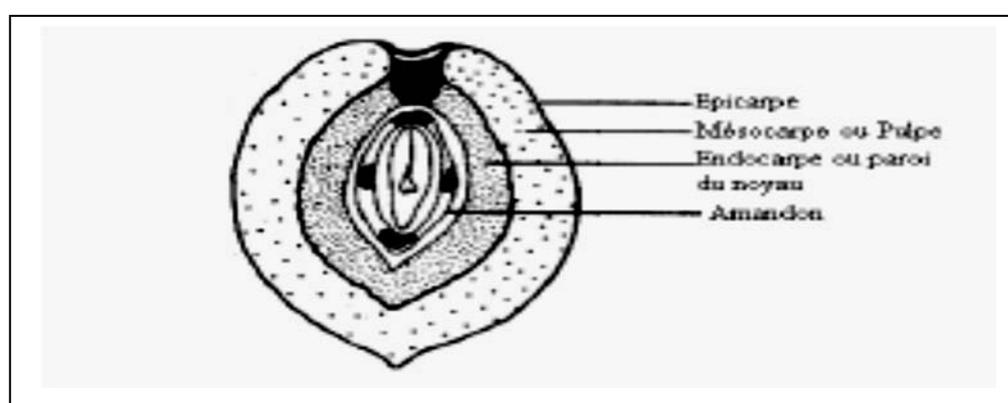


Figure 2 : Composition de l'olive [9].

## I.3 Principe d'extraction d'une huilerie

Afin de déterminer les différents déchets ou sous-produits oléicoles, on doit présenter les différents procédés d'extraction d'huile d'olives. En effet, il existe aujourd'hui, trois types de maasara ou huileries.

### ✓ Procédé classique ou traditionnel

Dans les unités d'extraction classique (traditionnel), le processus d'extraction d'huile présente étapes suivantes :

- **Broyage** : Il est réalisé par des meules en pierre de granit, qui tournent dans un bac dont le sol est également en pierre. Celui-ci est réalisé manuellement ou par l'intermédiaire d'un animal. Cette étape permet donc d'obtenir une pâte qui contient de la matière solide (débris de noyaux, d'épiderme, de parois cellulaires, etc.) et des fluides (huile et eau de végétation).

- **Séparation des phases** : La pâte produite est mise sur des scourtins (des disques en fibres végétales). Suit une extraction de l'huile par une pression. Le pressage génère un sous-produit solide appelée grignons d'olives. Ces grignons d'olives sont les résidus solides récupérés à la suite de la première pression ou centrifugation.

- **Une séparation par décantation des phases liquides** (huile et eau de végétation) est effectuée. Les margines, sont ensuite séparé de l'huile par sédimentation après le pressage ou centrifugation. Cet effluent relativement riche en matières organiques constitue un facteur de pollution pour l'environnement.

✓ **Procédé discontinu ou système à super presse**

Les olives réceptionnées dans les huileries traditionnelles passent directement par les étapes suivantes :

- **Broyage** : il est réalisé par des meules. Les meules utilisées assurent le broyage et l'écrasement des olives.

- **Malaxage** : Des raclettes ramènent la pâte sous les meules qui jouent alors le rôle de malaxeurs. Cette étape permet de libérer le maximum d'huile

- **Séparation des phases** : la pâte est alors placée en couche de 2 cm d'épaisseur environ sur des disques (les scourtins), eux-mêmes empilés les uns sur les autres. L'ensemble est placé sur un piston de presse hydraulique qui permet de faire subir à la pâte une pression de l'ordre de 100 kg.cm<sup>-2</sup>. La phase liquide s'écoule dans un bac. Les grignons restent sur les scourtins.

- **Décantation** : l'huile, ayant une densité inférieure à celle de l'eau (0,92), remonte à la surface. Il s'agit de la décantation naturelle.

#### **I.4 Les sous-produits d'huilerie**

- ✓ **le grignon brut**: c'est le résidu de la première extraction de l'huile par pression de l'olive entière, ses teneurs relativement élevées en eau (24%) et en huile (9%) favorisent son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'air libre.

- ✓ **le grignon épuisé**: c'est le résidu obtenu après déshuilage du grignon brut par un solvant, généralement l'hexane.

- ✓ **le grignon partiellement dénoyauté**: résulte de la séparation partielle du noyau de la pulpe par tamisage ou ventilation

- il est dit "gras" si son huile n'est pas extraite par solvant

- il est dit "dégraissé ou épuisé" si son huile est extraite par solvant
- ✓ **la pulpe d'olive:** c'est la pâte obtenue lorsque le noyau a été séparé de la pulpe préalablement à l'extraction de l'huile. Elle est riche en eau (60%) et de conservation très difficile.
- ✓ **les margines:** c'est le résidu liquide aqueux brun qui s'est séparé de l'huile par centrifugation ou sédimentation après le pressage[10].
- ✓ **les feuilles collectées à l'huilerie:** ce ne sont pas les résidus de la taille, mais des feuilles obtenues après le lavage et le nettoyage des olives à l'entrée de l'huilerie. Leur quantité est estimée, en Grèce, à environ 5% du poids des olives [11].

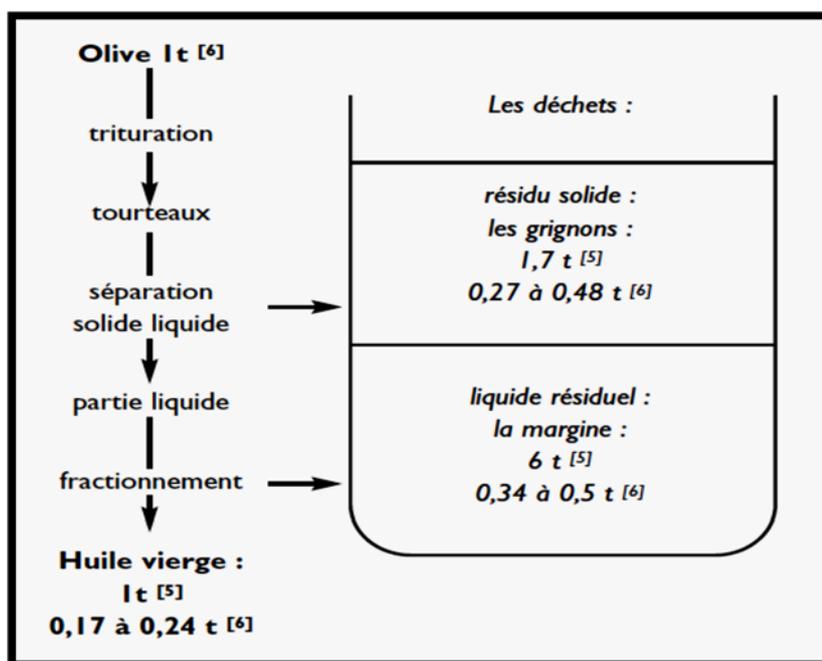


Figure 3 : Le traitement de l'olive et les déchets produits [12]

### I.5 Composition chimique du grignons d'olives

Le grignon d'olive renferme la plus grande partie de la matière sèche de l'olive (peau, pulpe, petits morceaux de noyau) et une certaine proportion d'eau de végétation qui contient à son tour les composants hydrosolubles de l'olive, Proportion qui dépend du système d'extraction utilisé. Le grignon est séché, broyé et dégraissé par solvant.

Contrairement aux autres tourteaux oléagineux, les grignons bruts sont pauvres en matières azotées et riches en cellulose brute. Ils restent relativement riches en

matières grasses. L'épuisement par les solvants diminue les teneurs en matières grasses et augmente relativement les autres teneurs. Le dénoyautage partiel par tamisage ou ventilation réduit les teneurs en cellulose brute.

Les pulpes, du fait de la séparation totale du noyau avant pression, ont la valeur la plus faible en cellulose brute[13].

**Tableau 1 :** Composition chimique indicative des différents types de grignons [14].

Type de grignon	Matière sèche (%)	Matière minérales (%)	Matière Azotées Totales(%)	Cellulose Brute (%)	Matière Grasses (%)
Grignon brut	75-80	3-5	5-10	35-50	8-15
Grignon gras	80-95	6-7	9-12	20-30	15-30
Grignon épuisé	85-90	7-10	8-10	35-40	4-6
Grignon épuisé part. dénoyauté	85-90	6-8	9-14	15-35	4-6
Pulpe grasse	35-40	5-8	9-13	16-25	26-33

Les valeurs indiquées ci-dessus sont très variables principalement pour les grignons bruts et les grignons gras partiellement dénoyautés et ne peuvent être considérées que comme indicatives. Il est à noter que ces différents grignons proviennent d'olives d'origines variées et ont subi des traitements différents.

#### ❖ La cellulose brute:

Comme mentionné ci-dessus le taux de cellulose brute est élevé pour les grignons non dénoyautés. Le dénoyautage partiel réduit considérablement cette teneur, mais même la pulpe pure contient autour de 20% de cellulose brute.

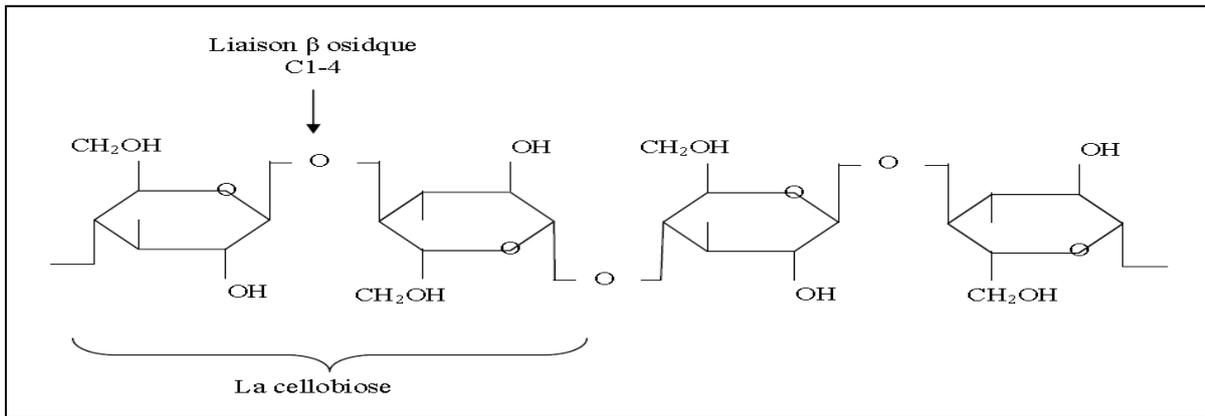


Figure 4 : Formule chimique de la cellulose[15].

❖ **Les matières azotées totales:**

Leurs teneurs varient selon le type de grignon, mais restent relativement modestes. L'azote protidique constitue plus de 95% de l'azote total. D'ailleurs une grande partie des protéines (80 à 90%) est liée à la fraction lignocellulosique [16].

❖ **Les lipides:**

La matière grasse des grignons est très riche en acides gras en C16 et C18 insaturés qui constituent 96% du total des acides gras. Les grignons sont très vulnérables à l'oxygène atmosphérique responsable en grande partie de l'altération des propriétés organoleptiques. Les matières grasses du grignon brut peuvent constituer un apport d'énergie important mais dans le cas des grignons épuisés cet apport est limité.

❖ **Matières minérales (cendres) :** Les grignons en plus des matières grasses, azotées, pariétales, comprennent aussi des matières minérales dites Cendres brutes qui sont, normalement, faibles (3 à 5 %). Les teneurs élevées qu'on peut rencontrer sont dues à l'absence de lavage et aux contaminations provenant du sol[17].

## I.6 Conditions de conservation des grignons

Le problème principal que se pose pour la conservation des grignons bruts est leur teneur relativement élevée en eau et la présence d'une quantité encore importante de matières grasses. Ces grignons abandonnés à l'air libre rancissent rapidement et deviennent vite inconsommables par les animaux. La déshydratation est actuellement un procédé coûteux compte tenu du coût élevé de l'énergie nécessaire.

## I.7 Différentes filières de valorisation des grignons d'olives

La première étape de valorisation des grignons bruts, s'orientent vers l'extraction de l'huile résiduelle par solvant. Cette technique permet la récupération d'au moins 6% d'huile alimentaire appelée souvent « huile de grignons »[18]. Les données de la littérature qui décrivent toutes les possibilités de valorisation des grignons sont nombreuses, la (figure 5) reprend toutes ces filières.

✓ **Dans le domaine agricole**, les grignons d'olives peuvent être employés comme fertilisant, après avoir subi une prédécomposition ou un compostage pour faciliter sa dégradation et éliminer ses effets phytotoxiques. Par ailleurs, l'analyse de la composition de cendres issus de la combustion des grignons d'olives permet de les utiliser comme un fertilisant[19].

✓ Ce sous-produit de l'industrie oléicole peut être utilisé en tant qu'aliment pour bétail. Les grignons épuisés tamisés (sans noyaux), sont de conservation facile et ont une meilleure valeur alimentaire. Ils constituent des réserves alimentaires disponibles pendant les périodes de disette [9].

✓ **La biosorption** des métaux lourds et de phénols par les grignons d'olives est une technologie alternative dans le traitement des eaux usées et de la margine [20]. Cette technique remplace les méthodes conventionnelles qui sont très chères et peu efficaces.

✓ **la valorisation thermique** des grignons d'olives constitue l'alternative la plus pertinente pour la réduction de ces sous-produits oléicoles. En effet, des procédés thermiques couramment développées, convertissent ces grignons en énergie utilisable sous différentes formes, à la combustion, la pyrolyse, et à la gazéification.

✓ **En Algérie**, la majeure quantité des grignons d'olives passent par un traitement au solvant afin de récupérer l'huile résiduelle. D'autres filières de valorisation des grignons d'olives sont l'alimentation de bétail et l'utilisation comme combustible dans les huileries (chauffer l'eau).

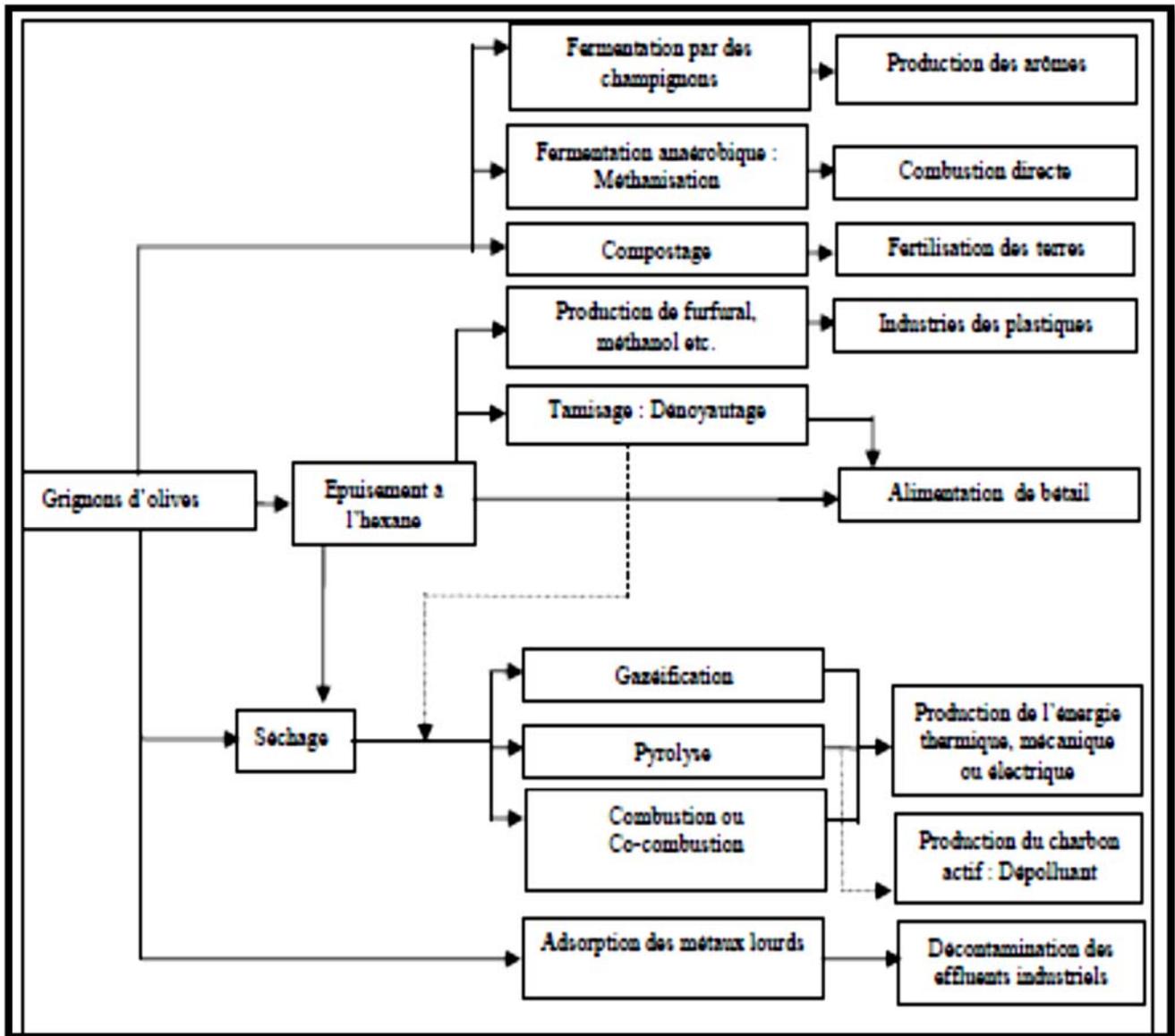


Figure 5 : Différentes filières de valorisation des grignons d'olives.

## I.8 Traitements des grignons

### ✓ Traitement à la soude:

Les faibles quantités de soude, inférieures à 4% n'ont que peu d'effets sur la digestibilité in-vitro de la matière sèche. Celle-ci augmente progressivement pour atteindre des valeurs de 50 à 70% pour des quantités de 6 à 8% de soude (Abdoui, 1979)[21]. Le lavage et la filtration du grignon pour éliminer l'excès de soude réduit la digestibilité. Le traitement de grignons gras à la soude peut entraîner la formation de savon par saponification.

✓ **Traitement mécanique:**

Le seul traitement mécanique pratique consiste en la séparation partielle de la coque du noyau par tamisage ou ventilation. Ceci a pour effet de réduire notablement le taux de cellulose brute, cela n'altère pas ou très peu le taux de lignine.

✓ **Traitements biologiques:**

Les tissus contenus dans les grignons d'olive sont résistants à la dégradation microbienne. Des cultures de champignons sur le résidu n'ont pas diminué de façon notable la teneur en fibres, même après un traitement aux alcalis. La culture de *Sporotrichum pulverulentum* sur le résidu tamisé a augmenté la teneur en matières azotées mais pas diminué significativement la teneur en cellulose brute.

✓ **Les grignons gras partiellement dénoyautés:**

**a) sur ovins :** substituant 0 à 30% d'orge par du grignon dans des rations de moutons ont obtenu des croissances sensiblement identiques mais légèrement décroissantes (274 g/j à 226 g/j) mais avec un indice de consommation supérieur.

**b) sur bovins:** Des expériences effectuées en Italie, semblent montrer un effet positif des grignons sur la teneur en matière grasse du lait de vaches, avec une production de lait (à 4% MG) sensiblement équivalente, lorsque les vaches reçoivent de 1,8 à 4 kg de grignons/jour.

## **I.9 L'extraction d'huile restante**

Les grignons sont les résidus solides obtenus après le premier pressage des olives, ils contiennent encore de l'huile appelée huile secondaire. Ils sont composés de peaux, de résidus de pulpe et de fragments des noyaux. Leurs compositions chimiques varient selon la maturité de l'olive de laquelle ils proviennent, du procédé d'extraction utilisé et du procédé d'épuisement. L'huile résiduelle est extraite des grignons à l'aide d'un solvant organique : l'hexane [22]. Cette huile, est généralement orientée vers la production du savon de « Marseille ».

De la pulpe des grignons est extraite une huile, l'huile des grignons. Cette huile ne peut pas être utilisée dans l'alimentation parce que, en plus d'une forte acidité, elle contient du benzo(a)pyrène dont la teneur dépasse parfois les 260 mg/kg[10], valeur

largement supérieure au seuil de la norme internationale pour l'huile de table qui est de 2mg/l. Le benzo(a)pyrène fait parti de la famille des hydrocarbures polycycliques aromatiques cancérigènes.

**Tableau 2** : Caractéristiques de l'huile brute de grignon

Paramètre	valeur
L'indice d'acidité	68
Indice d'iode	83
Indice de saponification	171
Indice de peroxyde	9.6
Indice de réfraction	1,4618
Benzo (a) pyrène	260µg/Kg

#### **I.10 Valorisation des sous produits de l'oléiculture**

Les sous produits de l'oléiculture, tels que les grignons d'olive, les margines et les bois de taille, sont rejetés en quantités très importantes. Ils sont généralement nuisibles à l'environnement. Des recherches ont été entreprises dans le but de les valoriser à l'échelle industrielle

**a) Produits de la taille** : En se basant sur les données tunisiennes et espagnoles [23], la production moyenne serait de 22 kg de feuilles et de rameaux dont le diamètre est inférieur à 4 cm. Toutefois, il faut distinguer le gros bois, les feuilles et rameaux. Ces derniers sont utilisables dans l'alimentation des animaux alors que les premiers ont des applications industrielles ou artisanales. Contrairement aux autres sous produits de l'olivier, les travaux de recherches relatives aux résidus de la taille sont en nombre limités. En Italie et en Espagne, les efforts sont portés principalement sur les aspects relatifs à la mécanisation et à l'utilisation de ces produits comme combustibles. En Tunisie, les premières tentatives, exclusivement en alimentation animale, ne datent que de 4 ou 5 ans. L'information dans ce domaine est donc relativement réduite [6].

**b) Margines :** Les dix dernières années ont vu se multiplier le nombre de travaux effectués sur l'utilisation des margines dans les domaines de la biotechnologie, de la chimie, de l'agriculture et même du bâtiment. Ces efforts visent principalement à débarrasser l'environnement d'un produit très polluant. Ainsi nous pouvons classer les études actuelles comme suit selon [6]:

1-Etudes de la séparation des éléments utiles des margines :

-Utilisation directe comme fertilisant : de par leurs teneurs élevées en minéraux, les margines peuvent être utilisées comme fertilisant [24].

**C) Valorisation des grignons :** l'utilisation des grignons d'olive comme combustible a représenté et représente encore dans la majorité des pays, l'application la plus courante. En réalité le grignon d'olive est un combustible de valeur calorifique moyenne (2950 kcal/kg). Ils sont également utilisés pour l'alimentation du bétail et comme fertilisant[6]. Aux USA, les grignons d'olive sont utilisés principalement pour le nettoyage de certaines surfaces métalliques par sablage[25]. La préparation des grignons d'olive en charbon actif a fait l'objet de plusieurs recherches l'utilisation de ce charbon a été étudiée pour l'adsorption du phénol , ainsi que pour l'adsorption des métaux lourds, Toute fois, leur valorisation pourrait être améliorée par de nouveaux procédés permettant une exploitation plus approfondie de l'énergie potentielle que représente cette biomasse . Sur milieu à base de grignons d'olives, les champignons filamenteux ont pu exécuter des quantités importantes d'enzymes telles que lipases ,cellulase et tannases et aussi ont pu produire une biomasse en spores très appréciable .

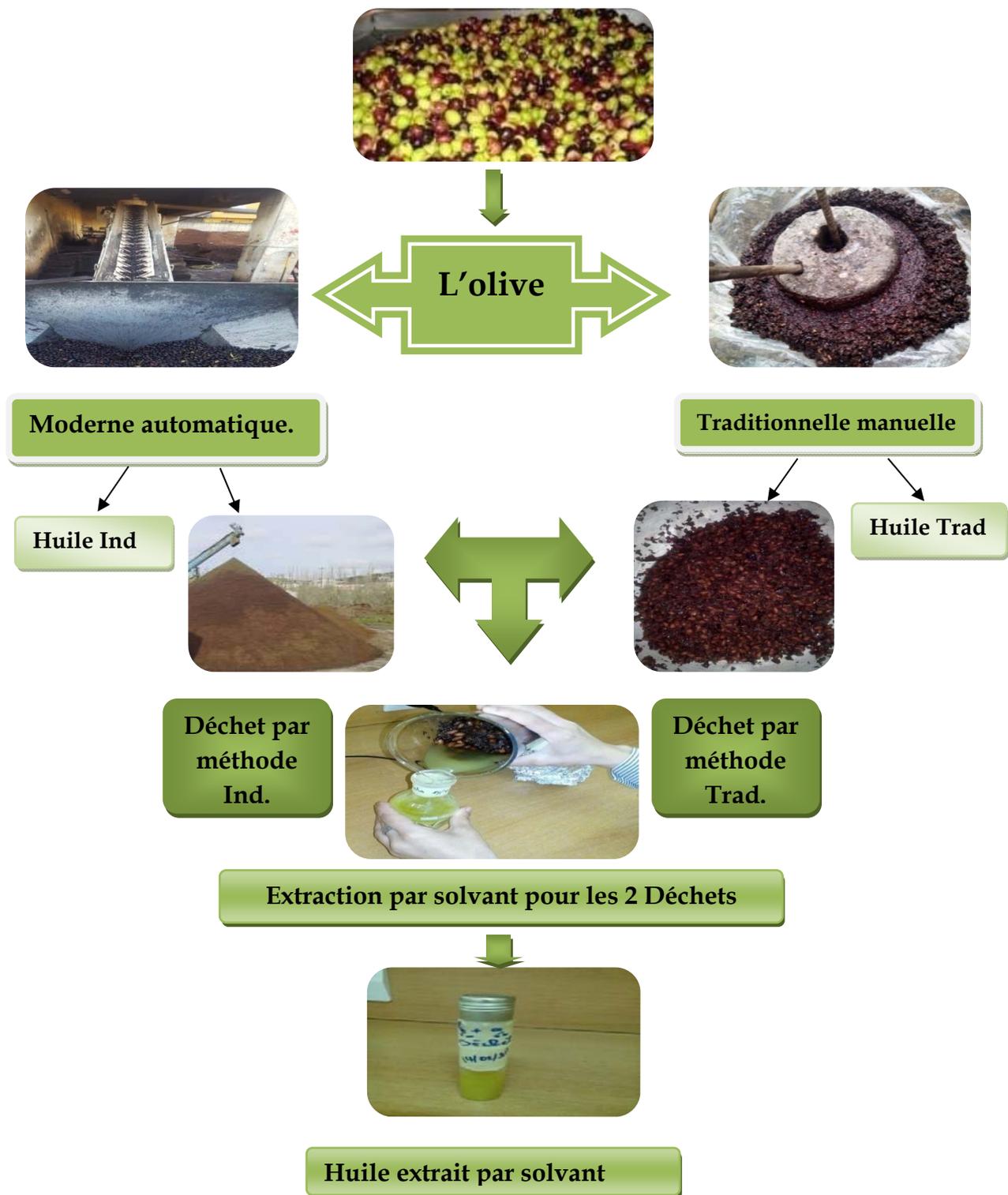


Figure 6 : Schéma globale Représentent les piste de valorisation

### I.11 Production du furfural à partir du grignon d'olive

L'huile de grignon obtenue à partir d'une extraction à l'hexane rentre dans la fabrication du savon et de la glycérine. Une deuxième extraction avec du

tétrachlorure de carbone effectué sur le résidu permet d'obtenir du furfural. C'est ce qui a orienter notre travail de recherche, mais nous avons abandonné cette piste de valorisation, par manque de moyen.

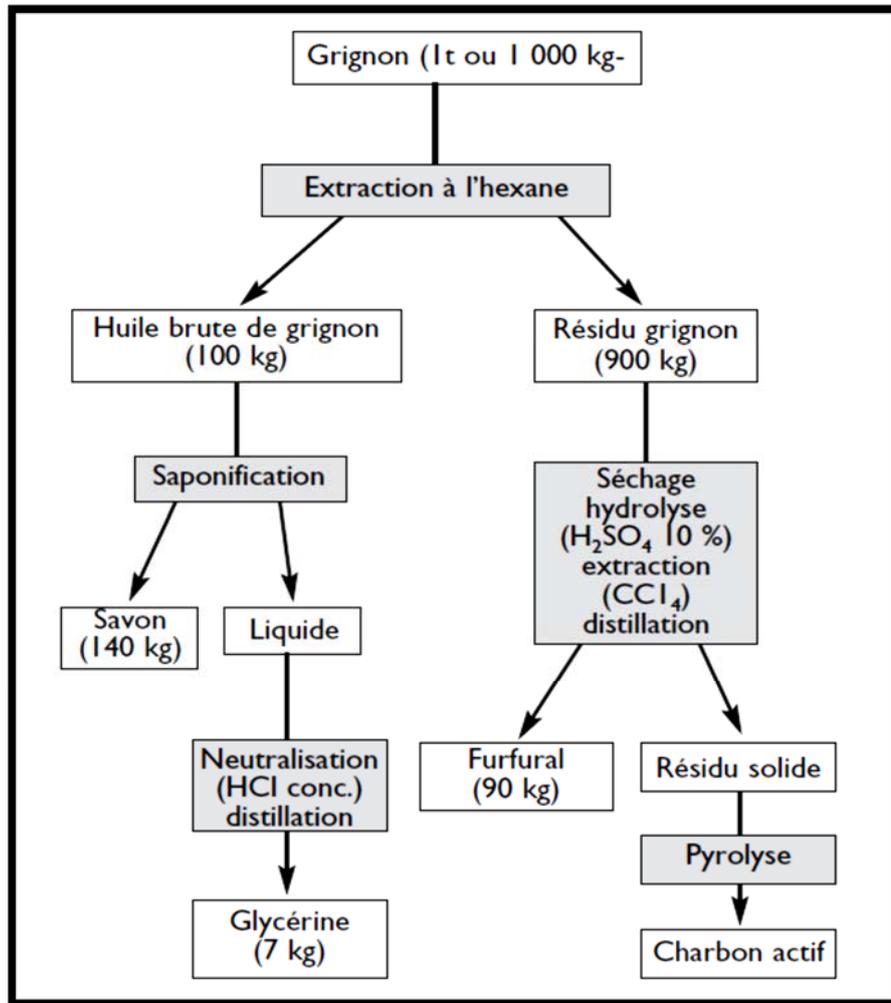


Figure 7: Schéma proposé pour la valorisation des grignons au Maroc [12]

## Chapitre 2 : le Savon

### II Production du savon

Nous nous sommes intéressés à la production du savon sachant que les huiles que nous avons extraites des déchets (grignon) artisanale et industrielle ces déchets extraite par solvant (Hexane) présentent des caractéristiques organoleptique et physicochimiques en deçà des normes [26] avec une acidité élevée. Donc moins valide à la consommation.

## II.1 Définition du savon

Le savon est un sel d'acide gras saturés ou insaturés à haut poids moléculaire, résultant de la combinaison de la soude ou de la potasse avec un acide gras à longue chaîne ou un mélange de différents acides gras, le nombre d'atomes de carbone des acides gras varie entre 8 à 20 atomes. On les obtient par neutralisation des acides gras, généralement distillé, soit par saponification directe, soit par l'action de la base sur le corps gras neutre avec mise en liberté de la glycérine et formation de sel (savon). La saponification est définie comme la réaction entre un alcalin et un corps gras. Les composés formés sont le savon et la glycérine ou le glycérol. Est une neutralisation des acides gras, elle s'effectue selon la réaction suivante :

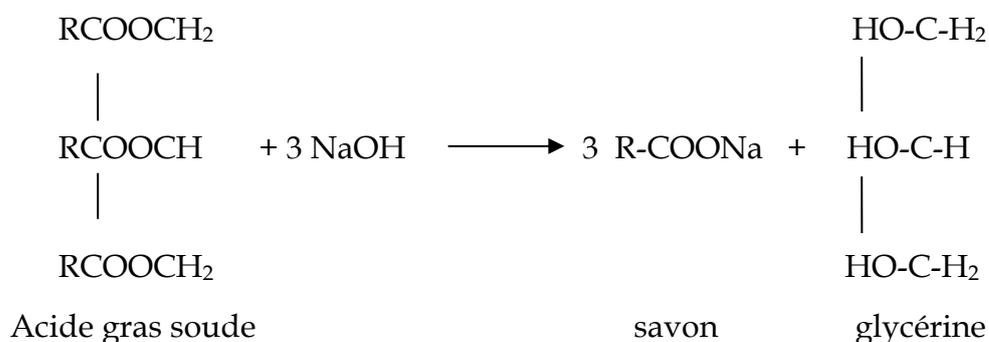


Figure 8 : Structure et formule chimique des savons

## II.2 Les propriétés du savon

- ✓ **aspect** : L'aspect d'un savon se caractérise par plusieurs critères : la forme, la texture et la brillance.
- ✓ **Odeur** : Le parfum utilisé pour les copeaux de savon doit être bien choisi de façon à être résistant à la température, aux agents chimiques.
- ✓ **Couleur** : La détermination de la couleur d'un savon, doit se référer à des étalons de références qui ne peuvent pas être conservés.[27]

### II.3 Les propriétés physico-chimiques des savons

- ✓ **Consistance du savon** : Le savon peut être solide ou mou, ceci est en fonction de la nature des **AG** et en fonction de la base utilisée (**KOH** ou **NaOH**).

Les **AG** saturés donnent un savon solide et les **AG** insaturés donnent un savon mou. Le savon de soude est plus solide que celui de potasse.

- ✓ **température de fusion** : Les savons ont des températures de fusion situées dans l'intervalle [225-270°C].
- ✓ **solubilité** : La solubilité d'un savon dans l'eau, dépend de sa composition en **AG** et de la base utilisée pour la saponification.
- ✓ **la densité** : d'un savon augmente avec l'accroissement de sa composition en électrolytes et diminue avec l'augmentation de la température.[28]

### II.4 Tension superficielle et structure des solutions de savon

Les savons ont également la propriété de réduire la tension superficielle de l'eau ce qui facilite la pénétration de l'eau et ainsi l'émulsion des particules de saleté amenant le gras à la surface de ce que l'on doit nettoyer, et ceci grâce à la structure de leurs molécules qui comportent deux extrémités. [29,30]

- ✓ **pouvoir détersif** : Le savon a des propriétés détergentes, c'est-à-dire qu'il a le pouvoir, lorsqu'il est appliqué sur une surface quelconque, de détacher les impuretés grasses adhérentes à cette surface et de les mélanger à l'eau.
- ✓ **pouvoir mouillant** : Au départ l'eau ne possède pas de pouvoir mouillant, l'énergie de surface de l'eau est relativement faible et si on verse de l'eau sur un tissu, celle-ci aura tendance à glisser. Donc si l'on veut que l'eau « mouille » il faudra s'armer d'un savon afin que celui-ci augmente le pouvoir mouillant du liquide donc obtenir un bon nettoyage.
- ✓ **pouvoir moussant** : La mousse est due à un ensemble de phénomènes physiques : La mousse, va apparaître lorsqu'on amène de l'air à l'intérieur des molécules de savon. [29.31]

## II.5 Usage des bases chimique des savons

**La soude caustique :** La soude (hydroxyde de sodium, NaOH) se présente en général sous forme de "cristaux", petits grains blancs un peu translucides. Elle est fabriquée par électrolyse de l'eau salée, processus qui produit aussi du chlore et de l'hydrogène.

C'est ce qu'on appelle une "base fort". Son PH est très élevé, par opposition aux acides, qui ont un PH très bas. Disponible dans les drogueries, elle est couramment utilisée comme décapant, ou comme déboucheur pour les canalisations. C'est d'ailleurs l'utilisation la plus connue de la soude chez les ménages.

**La potasse :** La potasse (hydroxyde de potassium, KOH) se présente habituellement sous forme de solution liquide. Autrefois on fabrication la potasse par macération de cendres végétales dans l'eau. La solution alcaline obtenue était utilisée comme lessive.

**Particularité :** à la différence de la soude qui permet d'obtenir un savon dur, les huiles végétales saponifiées par la potasse donneront un savon plutôt mou, ou même liquide.[32]

# *Partie Pratique*

## Matériels et Méthodes

### Présentation du Matériel végétal

Le travail réalisé porte sur la valorisation des déchets à partir des extractions des huiles (la caractérisation a été mentionnée dans la bibliographie). Nos échantillons ont été mis en place à partir de l'extraction artisanale (domestique) de l'huile d'olive. La récupération des déchets ainsi que l'utilisation des déchets disponibles au niveau d'une maasra A Beni Amrane (Boumerdes). Les prélèvements de l'échantillon sont effectués au hasard, sur plusieurs déchets. À noter que la variété d'olive, commune à la région de Boumerdes est la variété Achemlal. Caractéristique physico-chimique et biochimique des huiles

## III Caractéristique physico-chimique et biochimique des huiles

### III.1 Caractéristique chimique des huiles

#### III.1.1 Dosage de l'acidité par la méthode titrimétrique

**Définition :** L'acidité de l'huile végétale, notamment l'huile d'olive, est due à la présence des acides gras libres qui cède leurs protons  $H^+$  dans le milieu. L'acidité est conventionnellement exprimée en pourcentage d'acide oléique.

**Principe :** Le principe consiste à neutraliser les acides libres par une solution alcoolique d'hydroxyde de sodium titrée.

**Mode opératoire :** Dissoudre une prise de 5g d'huile d'olive dans 5 ml d'éthanol, ajouter 3 à 5 gouttes de phénolphthaléine à 2% à l'aide d'une burette, titrer les acides gras libres par une solution de KOH éthylique à 0,1 N, noter le volume V versé à l'équivalence dès l'apparition de la couleur rose.[33]

**Expression des résultats :**

$$\text{Pourcentage d'acidité } A\% = \frac{N \cdot M \cdot V}{m \cdot 1000} * 100$$

V : volume en ml de la solution titrée de KOH éthylique

N : La normalité de KOH éthylique (0,1 N)

m:masse d'huile pesée en g (5g)

M : masse molaire de l'acide oléique  $C_{17}H_{33}COOH$  (282 g /mol).

### III.1.2 Détermination Indice de peroxyde des huiles

**Principe :** Les peroxydes sont les premiers produits formés par oxydation de la matière grasse. Ils résultent de la fixation de l'oxygène de l'atmosphère sur les doubles liaisons des acides gras insaturés. Vu leur structure instable, ces peroxydes évoluent par la suite vers d'autres structures plus stables (aldéhydes, hydrocarbures ...) qui altèrent la qualité de l'huile (odeur de rance).

**Mode opératoire :** Pour ce faire, on pèse environ 2 g d'huile dans un erlenmeyer de 250ml auquel on ajoute 10ml de chloroforme et 15ml d'acide acétique et immédiatement après 1 ml d'une solution aqueuse saturée d'iodure de potassium. On agite pendant une minute et on met à l'obscurité pendant 5 min à une température comprise entre 15 et 25°C. On ajoute 75ml d'eau distillée en agitant rigoureusement et quelques gouttes d'empois d'amidon (Indicateur). Le dosage se fait alors avec une solution de Thiosulfate de sodium 0,01N.

Un essai à blanc sans le corps gras est effectué parallèlement au premier essai. La procédure Expérimentale est identique à celle pour l'échantillon d'huile. [33]

#### Expression du résultat :

Le calcul d'indice de peroxyde IP (meq O<sub>2</sub>/ kg d'huile) est donné par la formule suivante :

$$IP = \frac{V - V_b \times N \times 1000}{P}$$

Avec :

V : volume en ml de la solution de thiosulfate de sodium utilisée pour l'essai.

V<sub>b</sub> : volume en ml de la solution de thiosulfate de sodium utilisée pour l'essai à blanc.

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium utilisée.

P : masse, en g, de la prise d'essai.

### III.1.3 Détermination de l'indice d'iode des huiles

**Définition :** L'indice d'iode est le nombre de grammes d'I<sub>2</sub> fixés par 100 g de corps gras.

**Principe :** Les liaisons éthyléniques de ces acides gras fixent des halogènes d'après la réaction suivante :



Cette réaction peut être utilisée évaluer quantitativement le degré d'insaturation globale des chaînes grasses. Cette réaction est lente et incomplète, pour obtenir une addition quantitative, il est indispensable d'utiliser un excès important de réactif, pendant un temps de contact suffisamment long, ou d'opérer en présence d'un catalyseur. L'excès de réactif sera titré par un catalyseur :



L'évaluation de la température ne facilite pas la réaction, elle entraîne la dissociation du composé d'addition formé.

**La prise d'essai :**

Il présumé	0 à 30	30 à 50	50 à 100	100 à 150	150 à 200
Prise d'essai	1gr	0.6gr	0.3gr	0.2gr	0.15gr

**Mode opératoire :** Introduire la prise d'essai exactement pesée dans un flacon de 200 à 300 ml bouchant à l'émeri, préalablement lavé et séché, et la dissoudre dans 15 ml de tétrachlorure de carbone, puis ajouter 25 ml, exactement mesuré, du réactif de wijs. Boucher, agiter légèrement et placer le flacon à l'abri de la lumière, pendant une heure. Au bout de ce temps, ajouter 20 ml de la solution d'iodure de potassium à 10%, et environ 150 ml d'eau. Agiter et titrer l'iode libéré avec le thiosulfate de sodium 0.1 N en présence d'empois d'amidon comme indicateur ; à la fin du titrage, il faut agiter vivement. Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions que l'essai et sans échantillo [34]

**Expression de résultats :**

$$n = \frac{V_0 - V}{P} \times 1,269$$

Avec

$V_0$  : le volume en ml de thiosulfate à 0,1 N versés dans l'essai à blanc.

$V$  : le volume en ml de thiosulfate à 0,1 % versés dans l'essai avec l'huile.

$P$  : le poids en g de la prise d'essai.

1,269 : la masse moléculaire de l'iode correspondant à 0,1 ml e thiosulfate de sodium 0,1 N.

### III.1.4 Détermination de l'indice de saponification des huiles

C'est la masse en mg de potasse caustique (KOH) nécessaire pour saponifier 1g de corps gras, il ya, transformation des glycérides en esters éthylique, saponification des esters formés.

**Principe :** Il consiste à faire réagir les fortes sur les esters de glycérol en donnant des sels d'acides gras (savon) et du glycérol.après la réaction de saponification, l'excès de KOH est titré avec de l'acide chlorhydrique HCl [34].

**Expression résultats :**

$$IS = \frac{V1 - V2}{m} \times 28$$

**Avec :** V1 : volume en ml d'acide chlorhydrique utilisé dans l'essai avec corps gras.

V2 : volume en ml d'acide chlorhydrique utilisé dans l'essai à blanc.

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

### III.1.5 Détermination des extinctions spécifique des huiles

On dissout la matière grasse étudiée dans le solvant requis, puis on détermine l'extinction de la solution à la longueur d'onde prescrite, par rapport au solvant pur. Les extinctions spécifiques sont déterminées à partir des lectures spectrophotométriques à des longueurs d'ondes de k332 et k270.

**Mode opératoire :** On pèse environ 0.25g de l'échantillon d'huile d'olive dans une fiole de 25 ml qu'on complète avec le cyclohexane. La solution obtenue doit être parfaitement limpide. On agite la solution puis on en remplit la cuve pour mesurer l'extinction à 232nm et à 270nm.[33]

Le coefficient d'extinction K232 est calculé ainsi :  $K_{232} = A_{232}/P$ .

Avec A232 : absorbance à 232nm et P : masse de la prise d'essai.

Le coefficient d'extinction K270 est calculé ainsi :  $K_{270} = A_{270}/P$ .

Avec A270 : absorbance à 270nm et P : masse de la prise d'essai.

### III.1.6 Détermination de la teneur en pigments des huiles

#### ✓ Détermination de la teneur en chlorophylles

Les chlorophylles et les phéophytines correspondants peuvent être dosées par spectrophotométrie au domaine visible directement sur l'échantillon de l'huile.

La chlorophylle Aa un maximum d'absorbance à 664 nm, la chlorophylle B à 645.5nm, la phéophytine A à 668 nm et la phéophytine B à 656 nm.

**Mode opératoire :** On mesure l'absorbance d'huile d'olive dans une plage de longueurs d'ondes. La cuve du spectrophotomètre, est remplie directement avec l'échantillon de l'huile et l'absorbance est mesurée aux longueurs d'ondes données. La cuve témoin est remplie avec du tétrachlorure de carbone.[33] Les résultats sont exprimés en partie par million (ppm) selon les équations suivantes:

Chlorophylles A (ppm):  $0.38 * A_{645.5} - 23.76 * A_{656} + 72.5 * A_{664} - 52.34 * A_{668}$ .

Chlorophylles B (ppm):  $3475 * A_{645.5} - 28.83 * A_{656} + 18.20 * A_{664} - 9.33 * A_{668}$ .

Phéophytine A (ppm):  $3.96 * A_{645.5} - 0.12 * A_{656} - 59.46 * A_{664} + 67 * A_{668}$ .

Phéophytine B (ppm):  $-40.52 * A_{645.5} + 92.71 * A_{656} - 81.71 * A_{664} + 38.1 * A_{668}$ .

### ✓ Détermination de la teneur en $\beta$ carotène dans les huiles

Les caroténoïdes sont des pigments colorés en rouge aux fortes concentrations et en jaune en solution diluée, ils sont alors dosés par colorimétrie directe au voisinage de 450nm. Par convention, les caroténoïdes totaux sont exprimés en  $\beta$  carotène.

**Mode opératoire :** On pèse environ 1 g de l'échantillon d'huile dans une fiole de 20ml et on complète avec l'éther de pétrole, puis on mesure l'absorbance de la solution à 452 nm. [33]

$$\text{Teneur en } \beta \text{ carotènes (mg/100g)} : K \lambda_{\max} \times 10^5 / 2650$$

Maximum d'absorbance des caroténoïdes

Caroténoïdes	$\lambda_{\max}$
$\alpha$ carotène	445
$\beta$ carotène	452
$\gamma$ carotène	461
$\delta$ carotène	472

## III.2 Caractéristique physique des huiles

### III.2.1 Détermination de la densité

**Définition :** C'est le rapport de la masse d'un certain volume d'huile à 20°C, et la masse d'un volume égal d'eau distillée à la même température[35].

**Principe :** La densité est définie comme étant le quotient d'un certain volume de corps gras sur un même volume d'eau, le rapport doit se faire à température et à pression constante. Elle est déterminée à l'aide d'un pycnomètre.

**Expression de résultats :**

$$D = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

Avec : M0 : masse du pycnomètre vide en gr.

M1 : masse du pycnomètre rempli d'eau en gr.

M2 : masse de pycnomètre rempli d'huile en gr.

### III.2.2 Détermination de l'indice de réfraction

**Définition :** L'indice de réfraction est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée passant de l'air dans l'huile maintenue à température constante

**Principe :** Il est soit pour mesurer directement l'angle de réfraction, soit pour observer la limite de réflexion totale, l'huile étant maintenue dans les conditions d'iso-tropisme et de transparence.

**Mode opératoire :** On le détermine selon la méthode normalisée [36]. Il est mesuré à l'aide d'un réfractomètre, dans lequel on introduit quelques gouttes d'eau distillée considérée comme étalon sur le prisme. L'appareil est réglé à 1,333. Ces gouttes sont essuyées et remplacées par quelques gouttes d'huile, puis on effectue la lecture.

### III.2.3 Détermination l'indice de couleur

**Définition :** La couleur joue un rôle important dans l'évaluation de la qualité d'un aliment. En effet, la couleur d'un aliment est souvent liée à sa maturité, à la mise en œuvre appropriée ou défectueuse d'un traitement technologique ou de mauvaises conditions d'entreposage ou à un début de détérioration.

**Principe :** Le principe de la détermination de la couleur consiste à faire une comparaison entre la couleur de la lumière transmise à travers une couche de graisse liquide et la couleur de la lumière provenant toujours de la même source transmise à travers les lames colorées standardisées constituées de trois couleurs : jaune, rouge, bleu

### III.3 Analyses biochimiques

#### III.3.1 Détermination de la teneur en polyphénols

##### ✓ Extraction des polyphénols totaux

L'extraction des composés phénolique a été réalisée selon la méthode décrite par Olivier et al (2004), dans un tube à centrifuge, dissoudre 2 g d'huile dans 2 ml de méthanol / eau (80/20) agiter pendant 2 min au vortex, centrifugation pendant 15 min à 3800 rpm, la phase méthanolique a été récupérée et transférée dans une fiole jaugée de 50 ml avec la solution méthanol / eau (80/20)

##### ✓ Dosage des polyphénols totaux (réactif de Folin-Ciocalteu) :

Le dosage des polyphénols totaux dans l'huile d'olive des cinq échantillons a été effectué par colorimétrie en utilisant le réactif de Folin - Ciocalteu.

**Principe :** Le réactif de Folin-Ciocalteu est constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) et d'acide phosphomolybdique ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) de couleur jaune. Il est réduit, lors de l'oxydation des phénols, en un mélange d'oxyde bleu de tungstène ( $W_8O_{23}$ ) et de molybdène ( $Mo_8O_{23}$ ). La coloration produite est proportionnelle à la quantité de polyphénols présente dans l'huile d'olive [37].

##### **Mode opératoire :**

- Diluer une prise de 1g de chaque échantillon d'huile d'olive dans 5ml de méthanol.
- prendre 125 $\mu$ l de chaque dilution d'échantillon.
- ajouter 500 $\mu$ l d'eau distillée et 125 $\mu$ l du réactif de Folin-Ciocalteu 0,2 N.
- agiter et laisser reposer pendant six minutes.
- ajouter 1250 $\mu$ l de la solution de  $Na_2CO_3$  à 7% et 3ml d'eau distillée.
- incuber le mélange dans l'obscurité pendant 90 minutes.
- mesurer la densité optique de ces solutions avec un colorimètre à 760 nm contre un blanc.
- Effectuer les mêmes opérations pour réaliser une gamme d'étalonnage utilisant l'acide gallique à des concentrations de 0 à 0,1mg/ml.

**Expression des résultats :** Le taux des polyphénols totaux dans nos huiles a été calculé à partir de l'équation de régression de la courbe d'étalonnage ( $y = a \times x + b$ )

établie avec des concentrations précises d'acides gallique et exprimée en milligramme équivalent d'acide gallique par gramme d'huile d'olive (mg EAG/ g H.O.).

### III.3.2 Mesure de l'activité Antioxydante

#### Activité scavenger sur le radical DPPH

La technique au DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) est largement employée pour évaluer l'activité antioxydant. Elle est rapide et facile à mettre en œuvre comparée à d'autres méthodes, elle s'effectue à température ambiante se qui permet de préserver les molécules testées de l'éventuelle dégradation thermique. [38]

Le DPPH est un radical libre, stable et caractérisé par une couleur violette dont l'intensité est mesurée à 515 nm [39]. La substance antioxydant agit en transférant un électron ou un atome d'hydrogène ce qui conduit à la réduction du DPPH au cours de la réaction et à un changement de coloration jaune pâle. Ce passage, de la première forme à la deuxième, est accompagné d'une diminution de l'absorbance qui peut exprimer le pourcentage de réduction de DPPH.[40]

**Mode opératoire :** Un volume de 0,1 ml d'extrait est mélangé avec un volume de 2,9 ml solution méthanolique de DPPH ( $6 \times 10^{-5}$  M). La décoloration par rapport au témoin, contenant le DPPH et le solvant, est mesurée au spectrophotomètre à 515 nm après 30 min d'incubation à l'obscurité.

#### Expression des résultats :

L'activité antioxydant est exprimée en pourcentage d'inhibition du radical DPPH selon la Formule ci-après:

$$\text{(\% d'inhibition du DPPH)} = \frac{A_c - A_e}{A_c} \cdot 100$$

**Ac :** Absorbance du contrôle.

**Ae :** Absorbance de l'échantillon

### III.4 Détermination de la composition en AG par CPG des huiles

#### Méthode A : Transestérification à froid au moyen d'une solution (KOH Mét)

**Application :** Cette méthode rapide est applicable aux huiles d'olive et aux huiles de grignons d'olive ayant une teneur en acides gras libres inférieure à 3,3%. Les acides gras libres ne sont pas estérifiés par l'hydroxyde de potassium. Les esters éthyliques d'acides gras se transestérifient plus lentement que les esters glycéridiques et il est possible qu'ils ne se méthylent que partiellement.

**Principe :** Les esters méthyliques se forment par transestérification dans une solution méthanolique d'hydroxyde de potassium comme phase intermédiaire avant la saponification [41]

**Réactifs :** -Méthanol ne contenant pas plus de 0,5% (m/m) d'eau

-Heptane pour chromatographie

-Hydroxyde de potassium, solution méthanolique d'environ 2 N : dissoudre 11,2 g

-D'hydroxyde de potassium dans 100 ml de méthanol

**Matériel :** -Éprouvettes à bouchon vissant (de 5 ml de capacité) avec un bouchon muni d'un joint de PTFE.

-Pipettes graduées ou automatiques de 2 ml et 0,2 ml.

**Mode opératoire :** Dans une éprouvette à bouchon vissant de 5 ml, peser environ 0,1 g de l'échantillon d'huile. Ajouter 2 ml d'heptane ou Hexane et agiter. Ajouter 0,2 ml de la solution méthanolique 2 N d'hydroxyde de potassium, boucher à l'aide du bouchon muni d'un joint en PTFE, bien fermer et agiter énergiquement pendant 30 secondes. Laisser reposer jusqu'à ce que la partie supérieure de la solution devienne claire. Décanter la couche supérieure, qui est celle qui contient les esters méthyliques. La solution d'heptane est prête pour l'injection dans le Chromatographe. Il est conseillé de maintenir la solution au réfrigérateur jusqu'au moment de l'analyse chromatographique. Il n'est pas recommandé de stocker la solution pendant plus de 12 heures.

**Tableau 3 : Conditions Chromatographiques pour esters méthyliques des huiles**

<b>Conditions Chromatographiques pour esters méthyliques des huiles</b>	
Chromatographe	Chrompack CP 9002
Détecteur	FID ( 250C° )
Injecteur	SPLIT 1/100 ( 250C°)
Gaz vecteur	Azote
Colonne Capillaire	Cp Sil 8 CB(5%Phenyl+ 95%dimethylpolysiloxane)
Longueur	30 m
Diamètre intérieur	0,32 mm *0.25 UM
Épaisseur	0,25 µm
Injecteur	250°C
Détecteur	280°C
Four	150 C°----- 200 C° (4C°/mn)
Quantité injectée	0.8ul
Vitesse du papier	0.5 cm/ mn

## ❖ Les grignons d'olive

### Présentation des Echantillons

Etant donné les différences de qualité de l'huile selon les variétés et les procédés d'extraction, nous avons choisi d'étudier les grignons d'olives de la région de Boumerdesissus de deux procédés :

a/ Récupération des grignons obtenu des déchets d'extraction d'huile d'olive par procédé traditionnelle domestique.

b/ Récupération des grignons des déchets obtenu par procédé d'extraction d'huile d'olive dans une huilerie industrielle.

### Préparation des Echantillons

Les grignons d'olives bruts sont séchés naturellement au soleil jusqu'à une humidité inférieur ou égale à 10%. Ensuite, ces échantillons sont broyés par un broyeur à billes afin d'avoir des produits homogènes. A l'aide de tamis à différents maillages, il a été retenu une seule granulométrie: des particules ayant un diamètre entre 1 et 1,6 mm.

## IV Analyse physico-chimiques des résidus des grignons d'olives

### IV.1 Mesure du pH du grignon

**Principe :** Basé sur la détermination en unité de pH de la différence de potentiel existe entre deux électrodes en verre plongés dans une solution aqueuse de milieu [42].

**Mode opératoire :** -Prélever à l'aide d'une spatule 1g de l'échantillon et l'introduire dans un bécher propre contenant 10 ml d'eau distillée.

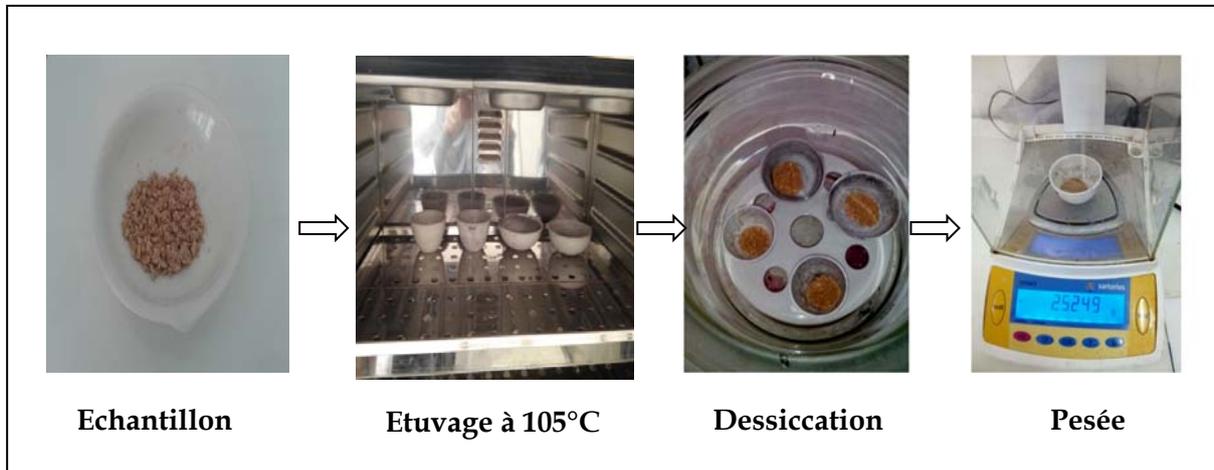
-Plonger la sonde dans le milieu à analyser.

-Remuer légèrement et avec soin, la sonde et attendre que le chiffre indiqué par le pH-mètre stabilise pour effectuer la lecture.

### IV.2 Détermination de l'humidité et la teneur en matière sèche

**Principe :** La teneur en eau est par convention la perte de masse qu'il subit en étant maintenu dans les conditions déterminées de dessiccation à  $105^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures dans une étuve à circulation d'air [42].

**Mode opératoire :** Dans une capsule en porcelaine séchée au préalable on introduit 2 à 5 g de l'échantillon à analyser .La capsule est introduite dans une étuve réglée à  $105^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures .après refroidissement au dessiccateur, la capsule est pesée (Selon la figure 9)



**Figure 9:**Étapes suivies pour la détermination de la matière sèche.

La teneur en eau de l'échantillon est donnée par la relation :

$$H\% = \frac{PF - PS}{PF} \times 100$$

PF : poids frais de l'échantillon

PS : poids sec de l'échantillon

- La matière sèche est calculée comme suite :

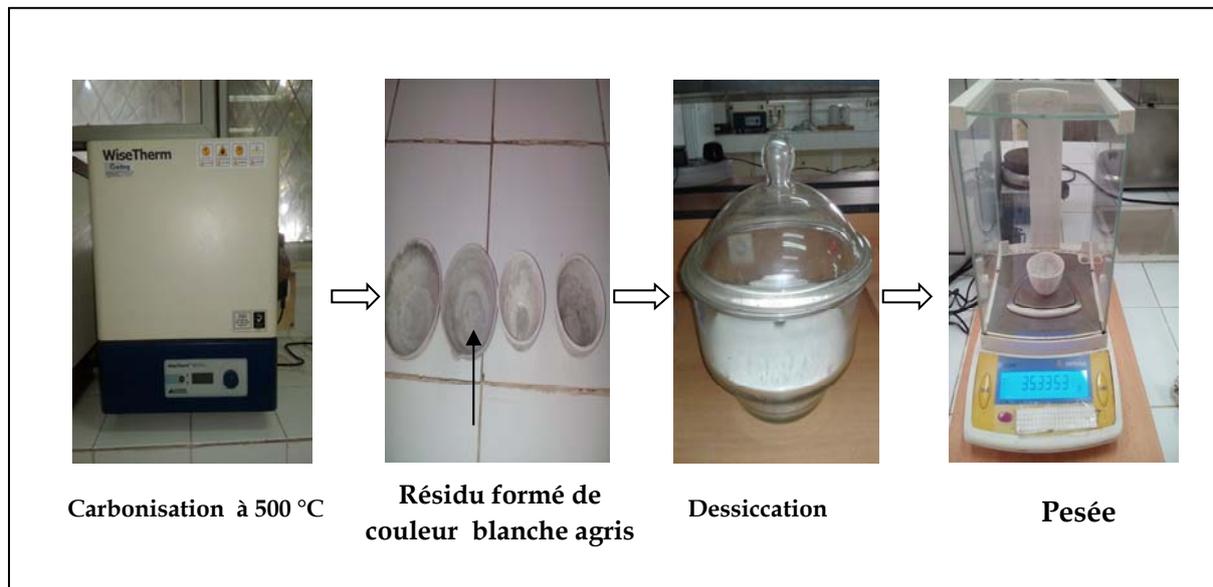
$$\text{matieresèche \%} = 100 - H$$

#### IV.3 Détermination de la Matière minérale (cendres) des grignons

**Principe :** La teneur en matières minérales ou en cendres brutes d'une substance est conventionnellement le résidu de la substance après incinération à  $500\pm 10^{\circ}\text{C}$  .Cette température permet une destruction complète de la matière organique [42].

**Mode opératoire :** On porte au four à moufle la capsule contenant le résidu qui a servi à la détermination de la matière sèche par dessiccation à l'étuve et ceci pour chacun des différents substrats expérimentés. Le four à moufle est chauffé progressivement afin d'obtenir une carbonisation sans inflammation de la masse :

d'abord l'incinération est faite pendant 1 heure et demi à 200°C, puis à 500°C pendant 3 heures. La combustion complète du charbon est dite complète lorsque le résidu formé est de couleur blanche ou gris clair. Les capsules contenant les résidus sont refroidies au dessiccateur puis pesées (**Figure 10**).



**Figure10** : Etapes suivies pour la détermination de la matière minérale.

La teneur en matière minérale est obtenue par la relation :

$$Mn\% = \frac{A \times 100}{B \times MS}$$

A : poids des cendres

B : poids initial de l'échantillon

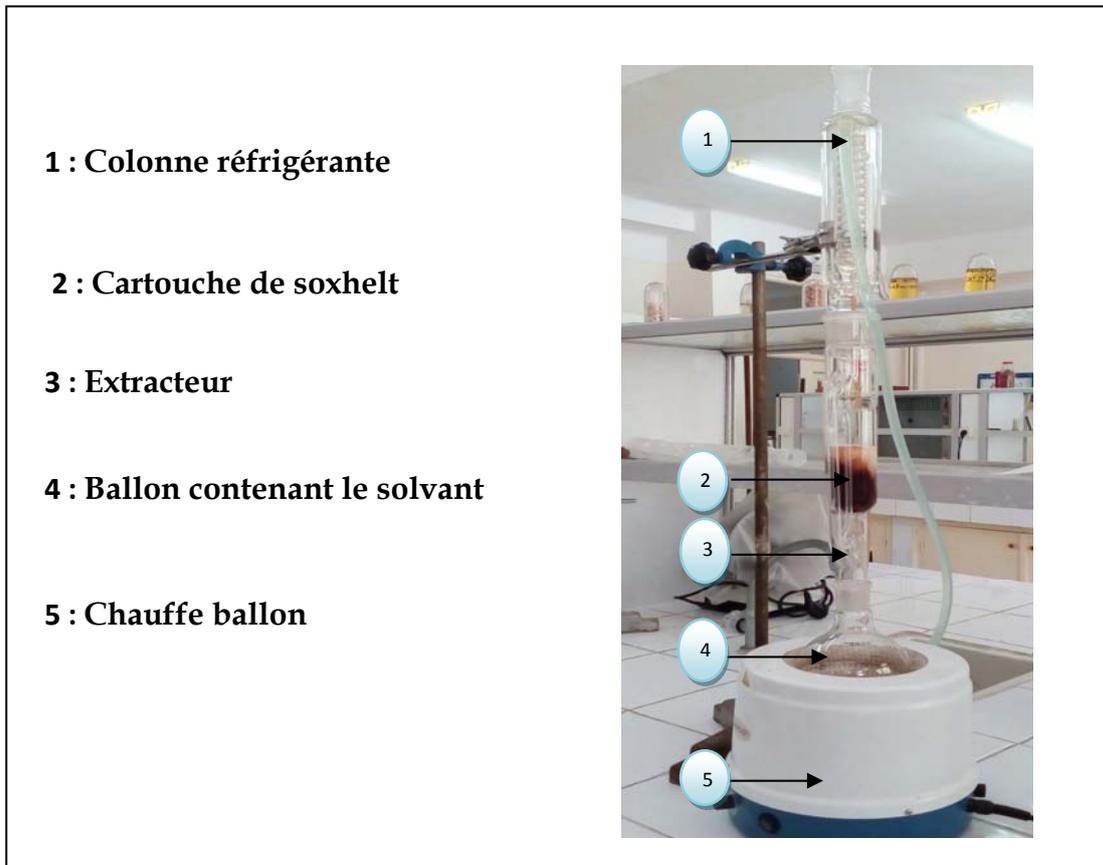
MS : teneur en matière sèche de l'échantillon (en%)

#### IV.4 Détermination de la matière grasse

**Principe** : Les matières grasses brutes correspondent aux substances extraites sous reflux par un solvant [42].

**Mode opératoire** : L'opération consiste à placer 5 grammes de l'échantillon dans la cartouche du Soxhelt. Cette dernière est placée dans l'extracteur Soxhelt, lui-même monté par une colonne réfrigérante (**Figure 11**). Le ballon du Soxhelt servant la récupération des matières grasses extraites et pesées d'abord à l'état sec puis placé au-dessous de l'extracteur. La circulation du solvant (Ether de pétrole) versé dans

l'extracteur permet une meilleure extraction, celle-ci se fait pendant 8 ou 6 heures.



**Figure 11:**détermination de la matière grasse des grignons d'olive.

A la fin de l'extraction, le solvant est récupéré à l'aide d'un rota vapeur et la matière grasse est évaluée par la différence du poids ballon et le ballon vide. La teneur en matière grasse est obtenue par la formule :

$$MG\% = \frac{A - B}{C \times MS} \times 100$$

A : poids de ballon +résidus après étuvage (2h)

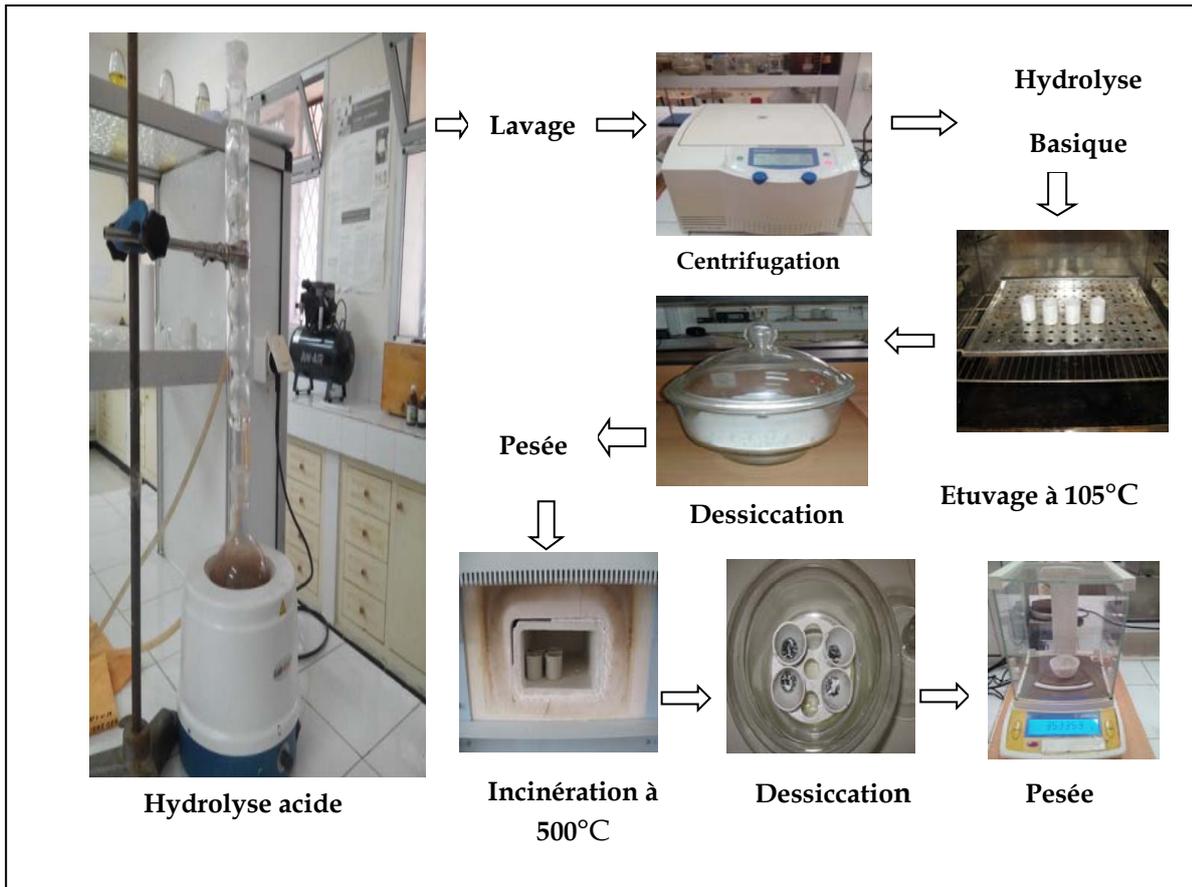
B : poids de ballon vide

C : poids de la prise d'essai.

#### IV.5 Détermination de la teneur en cellulose brute

**Principe :** La teneur en cellulose brute est déterminée par la méthode conventionnelle de Weende [42]. Les matières cellulosiques sont le résidu organique obtenu après 2 hydrolyses successives, l'une en milieu acide et l'autre en milieu alcalin. Ces deux hydrolyses dissolvent la cellulose vraie, les hémicellulose et une partie de la lignine.

**Mode opératoire :** On introduit 1g de l'échantillon dans un ballon de 500 ml muni d'un réfrigérant, on ajoute 100 ml d'une solution bouillante d'acide sulfurique 0,26N, on chauffe pour l'obtention d'une ébullition rapide, celle-ci est maintenue pendant 30 mn exactement. Le ballon est agité régulièrement pendant l'hydrolyse. Après 30mn d'ébullition est séparé de réfrigérant, on traverse dans un ou plusieurs tubes de la centrifugeuse en conservant la plus grande quantité possible de produit dans le ballon. On centrifugeuse à 3000 tours/mn pendant 15 mn. On sépare le liquide du résidu, ce dernier est lavé à l'eau bouillante dans un ballon et dans les tubes en centrifugeant à chaque fois jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient pas acide. On introduit le résidu dans le même ballon en détachant du tube à centrifuger avec 100 ml de solution bouillante de soude 0,23N. On fait bouillir durant 30 mn exactement comme dans la première partie de l'opération. Par la suite on filtre sur creuset de porosité 1 ou 2. Les creusets contenant les résidus sont placés d'abords dans un étuve réglée à 105°C jusqu'à l'obtention d'un poids constants. Les pesés sont effectuées après refroidissement au dessiccateur, puis on procède à une incinération dans le « four à moufle » à 500°C durant 4 heures et demi, on refroidie au dessiccateur et on pèse à nouveau.



**Figure 12** : Etapes suivies pour la détermination de la cellulose brute des grignons d'olives.

La différence de poids entre les deux pesées représente les matières cellulosiques.

$$CB\% \equiv \frac{A - B}{MS} \times 100$$

A : poids de creuset +résidu après dessiccation.

B : poids de creuset+résidu après incinération.

MS : pourcentage de la matière sèche

❖ Le savon

**Préambule sur la méthode de fabrication du savon**

La production de savon suit quelques tests et analyses pour assurer la qualité et répondre aux besoins des clients et du marché. Pour cela nous choisis un plan de travail qui est le suivant.

**Fabrication de savon**

✓ Préparation de la solution de la soude

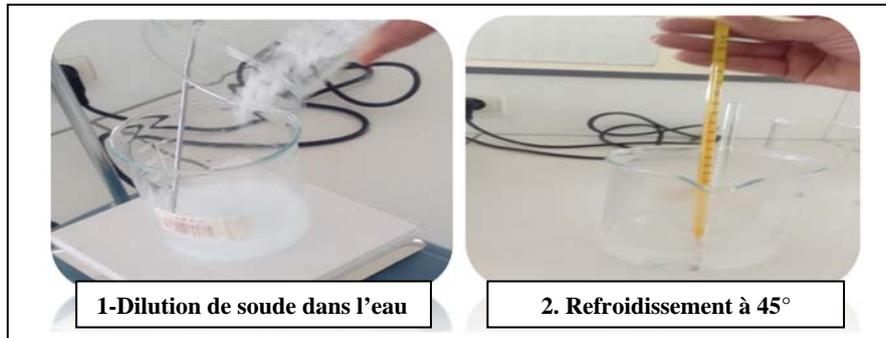


Figure 13 : préparation de NaOH

✓ Saponification

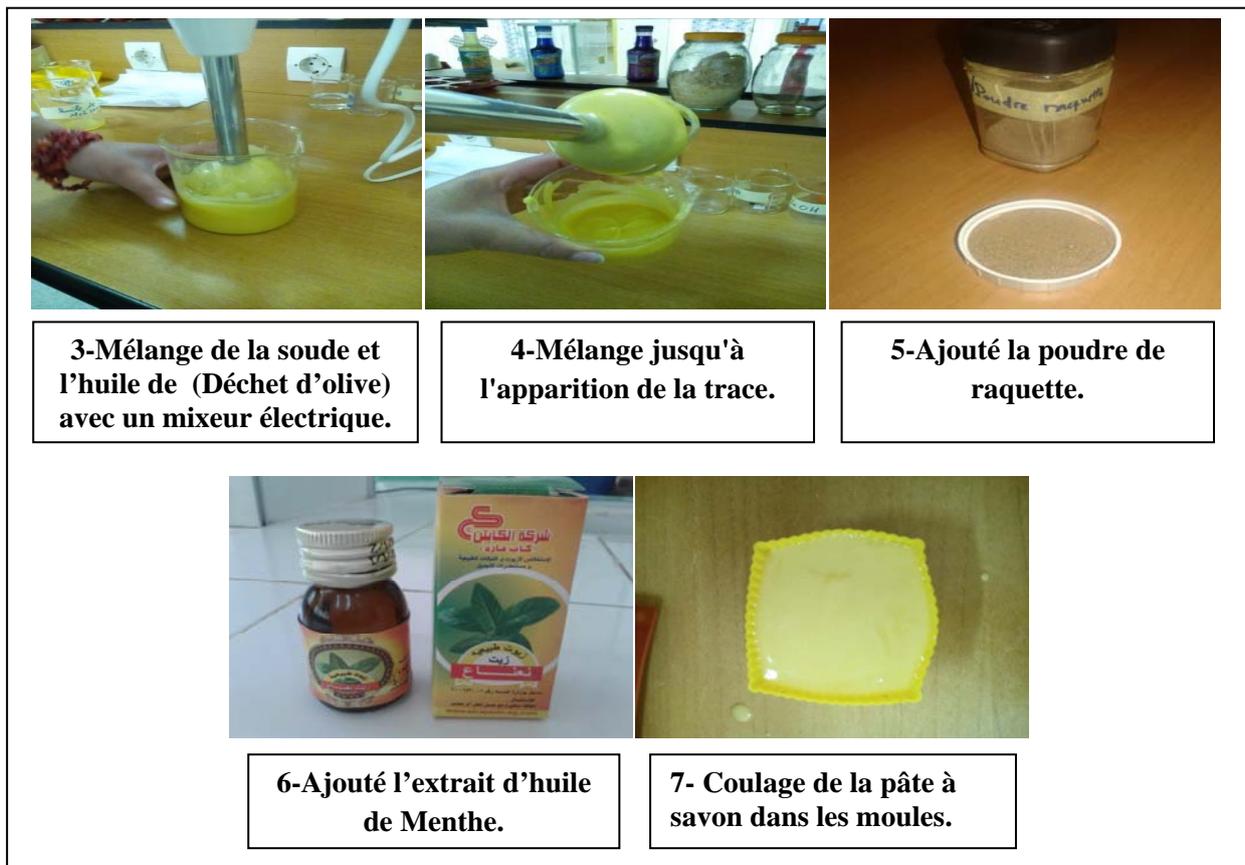


Figure 14 : Etapes de préparation de savon à froid

### ✓ Moulage

Après la trace et l'ajout des additifs, et un bon malaxage pour un résultat homogène, voici le moment de donner une forme au savon.



Figure 15 : Moulage

### ✓ Démoulage

En fin après une semaine on a démoulé le savon.

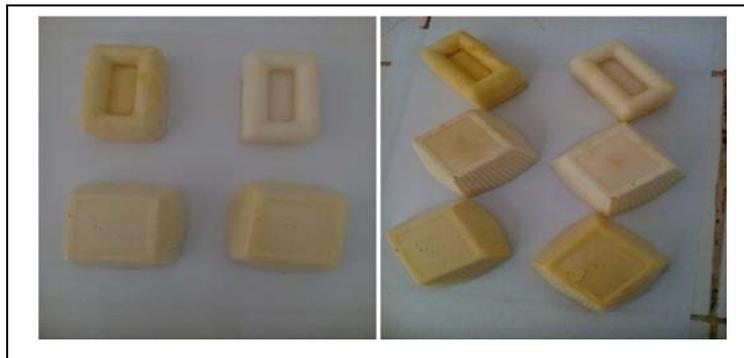


Figure 16:Le Démoulage

## V Analyses physico-chimique sur le savon réalisé au laboratoire

### V.1 Teneur en humidité et matières volatiles :

**Définition :** La teneur en eau et en matière volatils est la perte de masse que peut subir un échantillon s'il est soumis aux conditions expérimentales définies par la norme française.

**Principe de détermination :** La teneur en eau et en matière volatils du savon est obtenu par une dessiccation de l'échantillon dans une étuve isothermique jusqu'à obtenue d'une masse constante.

**Mode opératoire :** On pèse 1g de savon dans une capsule. Après en Mettre la capsule dans l'étuve 105 C° pondent 1h. On laisse refroidir dans un de dessiccateur jusqu'à température ambiante et on pèse. On répète les opérations de chauffage, refroidissement et de pesées avec des séjours successifs dans une étuve de 30 min. Jusqu'à ce que la perte de masse entre deux pesées successives. [43]



Figure 17: la teneur en eau

#### Expression de résultats :

La teneur en eau et en matière volatils exprimée en pourcentage massique est donnée par la formule suivante :

$$\frac{M1 - M2}{M1 - M0} \times 100$$

Avec :

M0 : la masse en g de la capsule

M1 : la masse de la capsule et la prise d'essai avant chauffage

M2 : la masse en gramme de la capsule et le résidu après chauffage

#### V.2 La teneur en alcali libre (NaOH).

**Définition :** C'est le nombre de gramme d'alcali libre contenu dans 100g de savon.

**Principe et détermination :** Le contrôle de la quantité de soude restante après saponification. Elle doit être inférieure à 0,05%.

#### Mode opératoire :

-Peser 5g savon finement râpé dans une fiole. Ajouter 75ml d'alcool éthylique neutralisé.

-chauffer jusqu'à dissolution complète du savon .ajouter quelques gouttes de phénolphthaléine (apparition de coloration rose)

-titrer avec une solution d'acide sulfurique à 0.1 N jusqu'au virage de la couleur.

-Notre le volume. [43]



Figure 18 : la teneur en alcali libre

Expression des résultats :

$$\% \text{ NaOH} = 40 \cdot \frac{V \cdot N}{1000} \cdot \frac{100}{M}$$

Avec :

40 : la masse d'un équivalent gramme de NaOH.

V : le volume en ml de la solution d'acide sulfurique utilisé.

N : la normalité de la solution sulfurique.

M : masse de la prise d'essai.

### V.3 Détermination du pH.

**Principe de mesure :** Cette méthode consiste en une mesure ionique (avec le Ph mètre) du produit à analyser, le ph est déterminé en immergeant l'électrode dans la solution analysée. La valeur de ph est affichée sur l'écran de l'appareil

**Mode opératoire :** Peser 1g savon finement râpé dans une bécher. En ajoute 20 ml de l'eau distillée et On agite énergiquement jusqu'à dissolution complet. Ensuite, utiliser le pH mètre pour lire les valeurs de cette solution. [43]



Figure 19 : Mesure de pH

#### V.4 Le pouvoir moussant

**Définition :** Le pouvoir moussant est le degré d'aptitude à former de la mousse. C'est une méthode très simple et précise qui peut être utilisée pour tous les types de détergents. La mousse est parmi les critères d'un savon de bonne qualité la quantité de celle-ci et sa stabilité permettent de différencier un savon d'un autre.

**Principe de la méthode :** Il consiste à mesurer le volume de mousse obtenue après le mouvement circulaire et on mesure la décroissance de la hauteur de la mousse en fonction de temps.

**Le Mode opératoire :** On dissout 1g de savon râpé dans un éprouvette de 600 ml dans laquelle on a ajouté 300 ml d'eau. On laisse sous agitation pendant 10 min ou plus (jusqu'à dissolution complète). On arrête l'agitation, on mesure la hauteur de la mousse formée en fonction du temps. [44]



Figure 20 : Stabilité de la mousse

#### V.5 Détermination de La dureté

**Mode opératoire :** Nous choisissons les morceaux de savon, puis nous prenons la dureté mètre et nous le posons sur chaque pièce, puis nous montrons le résultat automatiquement dans l'appareille.



**Figure 21:** Mesure de la dureté

**V.6 Tests de conservation :**

Il consiste en :

- Exposition de chaque échantillon (savon) à la lumière pendant 10 jours.
- Teste à l'étuve réglée à 45 C° pendant 10 jours.
- conservation des savonnettes à l'abri de la lumière pendant 10 jours.

**Le contrôle se porte sur :**

- L'évaluation de la couleur
- Apparition de rancissement.
- Disparition du parfum.

# *Résultats et discussion*

## Résultats et discussions

### VI Résultats des d'analyses physico chimique et biochimique des huiles

#### VI.1 Valeurs de l'acidité des huiles

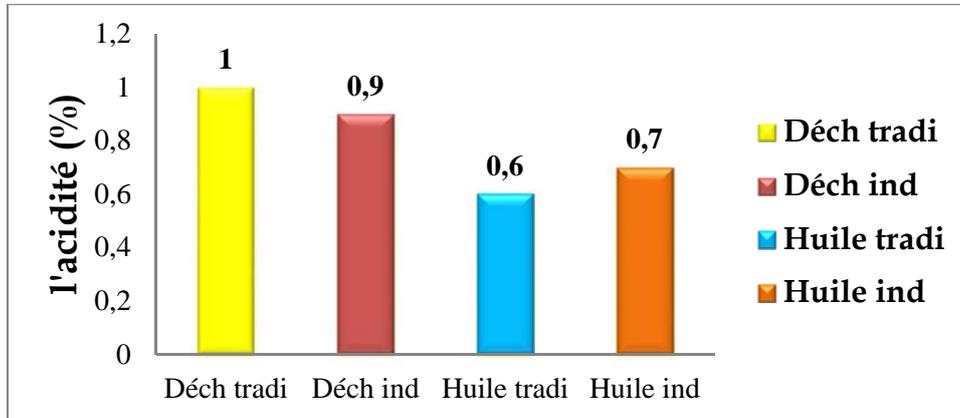


Figure 22 : Valeurs de l'acidité des huiles

L'analyse de l'acidité libre des échantillons étudiés a donné les résultats suivants. Ils sont exprimés en pourcentage d'acide oléique. Nous constatons que l'acidité des huiles extraites par solvant des déchets industriel est inférieure à celle de déchet traditionnel soit respectivement 0,9 et 1. En ce qui concerne l'acidité des huiles extraites par la méthode Trad celle-ci est de 0,6 est inférieure à celle obtenue industriellement soit, 0,7. Ces résultats sont évidents sachant que les huiles des déchets présentent une valeur d'acidité supérieure à celle des huiles obtenues industriellement car exposées aux conditions défavorables (air, lumière, humidité).

#### VI.2 Valeurs de l'indice d'iode des huiles

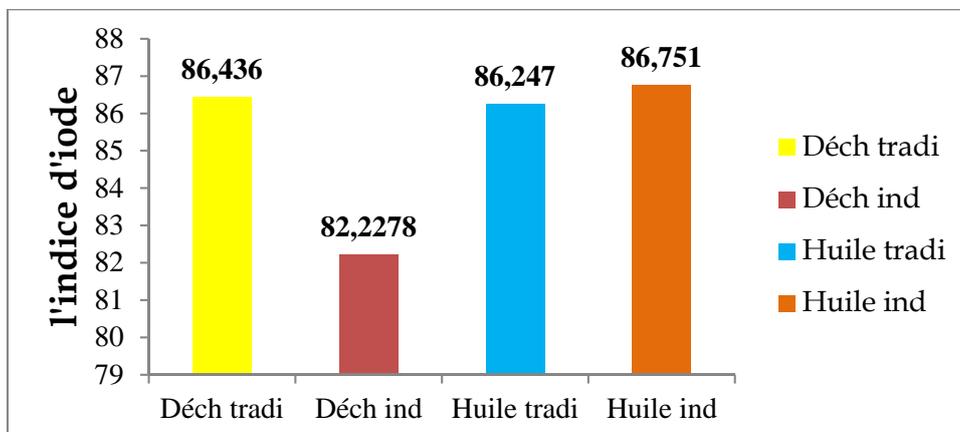


Figure 23 : valeur de l'indice d'iode

L'indice d'iode est un critère de pureté qui informe sur la présence des liaisons éthyléniques ou acétyléniques des acides gras, ce qui permet de mesurer l'insaturation des corps gras. Les valeurs de l'indice d'iode montrent que tous les deux types huiles analysées sont conforme aux normes fixées par CODEX alimentaire.

En plus Les différences entre les résultats peuvent être expliquées par la diversité de l'origine géographique des prototypes des huiles et du processus d'extraction

### VI.3 Valeurs de l'indice de peroxyde des huiles

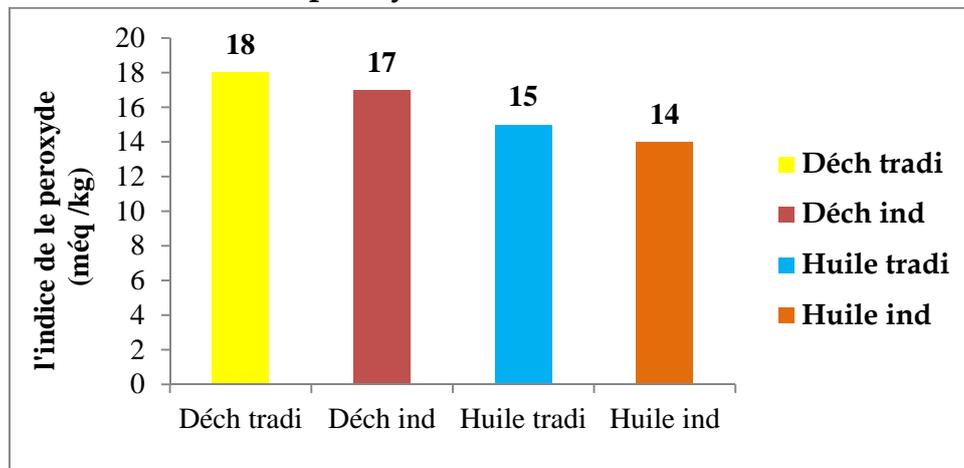


Figure 24 : Valeurs de l'IP des huiles

Les résultats sont exprimés en milliéquivalent d'oxygène actif par kilogramme d'huile (még O<sub>2</sub> actif / kg d'huile olitriev). On remarque que l'indice de peroxyde (IP) dans les huiles des déchets extraites par solvant varie de 17 pour l'échantillon industriel, à 18 pour l'échantillon artisanal .En ce que Les valeurs obtenues à partir de celles des huiles d'olive extraites de manière artisanale et celle de l'industrie les valeurs sont respectivement de 15 et14. mqe / kg d'huile.

L'indice de peroxyde (IP) Il estime l'état d'autoxydation de l'huile, ou rancissement aldéhydique conduit dans un premier temps à la formation de peroxydes (ou hydroperoxydes) qui se décomposent ultérieurement en dérivés carbonylés aldéhydes et hydrocétone (responsables de l'odeur de rance) . Nos résultats demeurent donc, dans la norme fixées par le [26] pour l'huile d'olive de la catégorie vierge extra (IP ≤ 20 meq O<sub>2</sub>/kg). Ces basses valeurs de l'IP montent que l'huile a été

extraite rapidement après la récolte des olives et qu'elle a été stockée dans de bonnes conditions.

#### VI.4 Valeurs de l'indice de saponification des huiles :

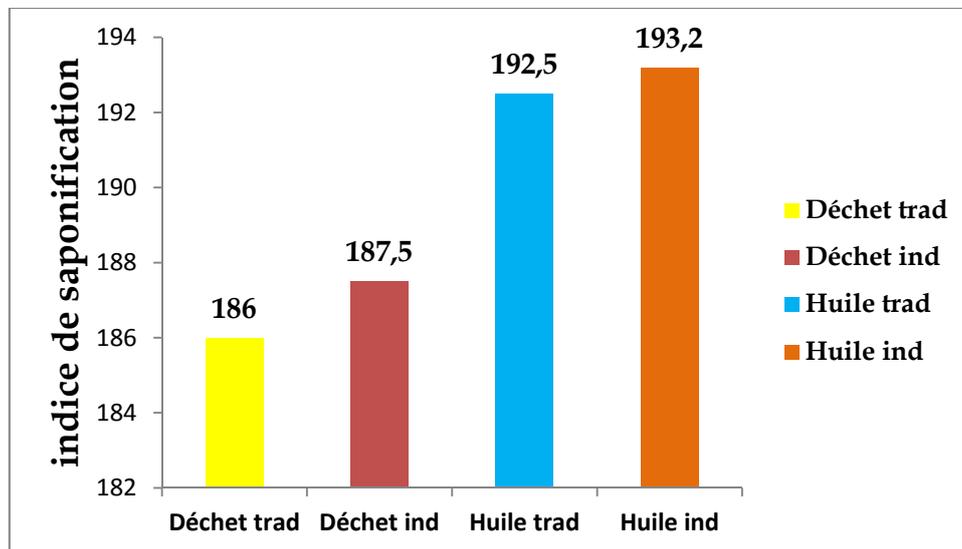
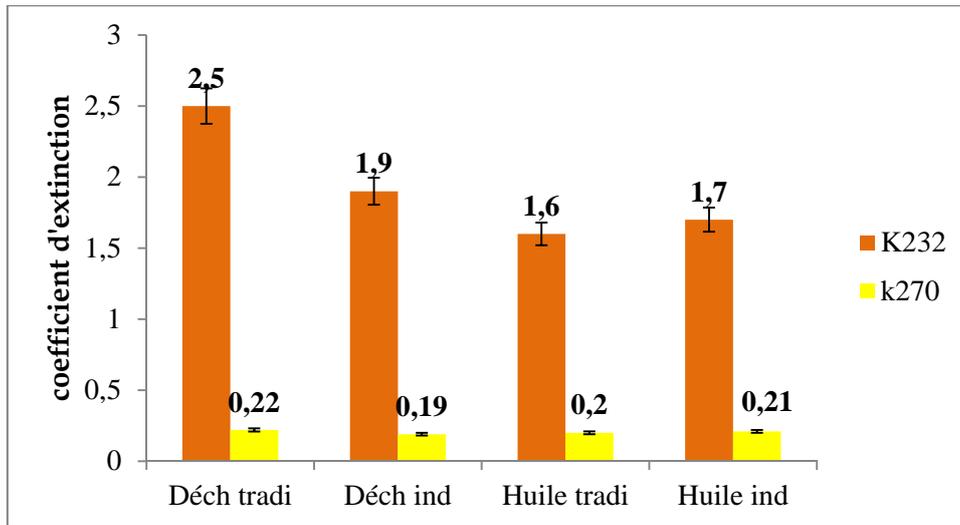


Figure 25 : valeur de l'indice de saponification

L'indice de saponification (IS) renseigne sur la longueur des chaînes d'acides gras, il décroît avec l'augmentation de la longueur de ces chaînes. C'est un indice qui est très utile dans l'industrie des savons. Une huile qui se caractérise par un indice de saponification important. Les valeurs obtenues de cet indice sont situées dans l'intervalle de la norme de codex alimentaire. Les huiles provenant de traditionnel et industriel avaient un IS légèrement important 193,2 à 192,5. En ce que l'huile de Déchet variait entre 186 à 187,4. Comme les autres critères, l'IS d'une huile semble varier en fonction de son origine géographique (région de provenance) [45], mais aussi selon le procédé utilisé lors de son extraction. D'après le classement des huiles nos huiles peuvent être rangées dans la catégorie des huiles de type acide oléique et linoléique.

VI.5 Valeurs des Coefficient de l'extinction K270 et K232 des huiles



**Figure 26 :** Variation de coefficient d'extinction spécifique K232 et K270 des échantillons d'huile

L'extinction spécifique à 232 nm et à 270 nm d'une huile reflète son état d'oxydation. Plus son extinction à 232 nm est forte, plus elle est peroxydée. De même, plus l'extinction à 270 nm est forte, plus l'huile est riche en produits d'oxydation secondaires et traduit sa faible aptitude à la conservation [34].

Les valeurs des extinctions spécifiques obtenues, pour les échantillons étudiés en spectrophotométrie UV à 232 nm et à 270 nm sont présentées sur le Figure N° 6

Les valeurs déterminées pour nos échantillons, indiquent qu'elles n'excèdent pas les limites fixées par le Conseil Oléicole International pour les huiles d'olives vierges [26]. Elles sont respectivement inférieures ou égales à 2,60 et 0,25.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces résultats, Il s'agit entre autre de la période de récolte des olives, l'exposition de l'huile extraite à l'oxygène de l'air et à la lumière. Plus son extinction à 232 nm est forte, plus elle est peroxydée.

## VI.6 Valeurs des pigments dans les huiles

### a) Teneur en chlorophylle

### b) Teneurs en caroténoïdes

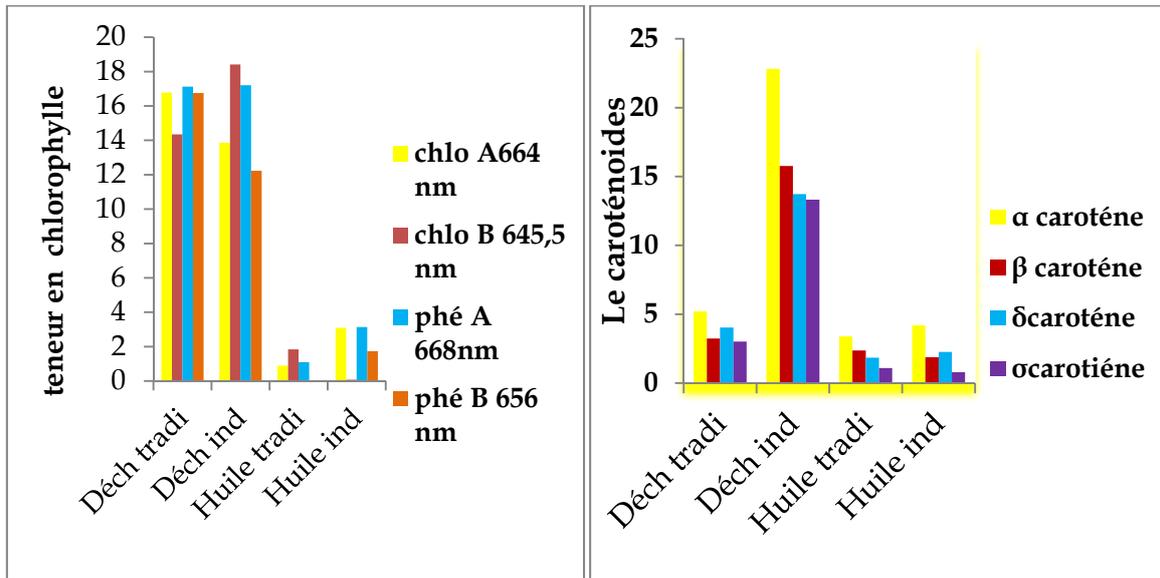


Figure 27 : Teneurs en chlorophylle et caroténoïdes des huiles

Nous notons que la chlorophylle dans les déchets il y a une grande variation dans le résultat qui trouve également que le taux est élevé par rapport les huiles extrait Trad et industriel.

Les teneurs en caroténoïdes enregistrées, montrent que l’huile de déchet industriel présente une concentration plus importante caroténoïde par rapport aux autres huiles.

## VI.7 Valeurs de la densité des huiles

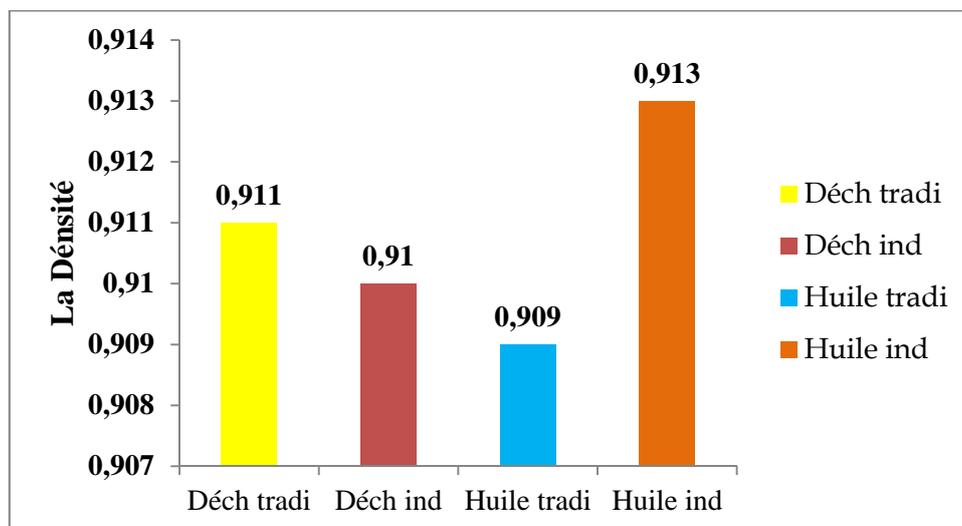


Figure 28 : la densité des huiles

La densité nous renseigne sur l'état de pureté des produits. Elle dépend de l'état de maturité des fruits, de la région de provenance, des conditions de récolte et de traitement. Les valeurs de la densité sont conformes à la norme pour une huile d'olive vierge. La densité évolue en fonction du nombre d'insaturation et de l'acidité libre plus l'huile est fortement acide, moins elle est dense. (Manuel des corps gras).

Les valeurs obtenues montrent que les 4 échantillons sont inférieurs aux normes établies par le [26] qui nous permet de dire que ces huiles sont totalement pures ce paramètre est un critère de pureté.

### VI.8 Valeurs de l'indice de réfraction des huiles

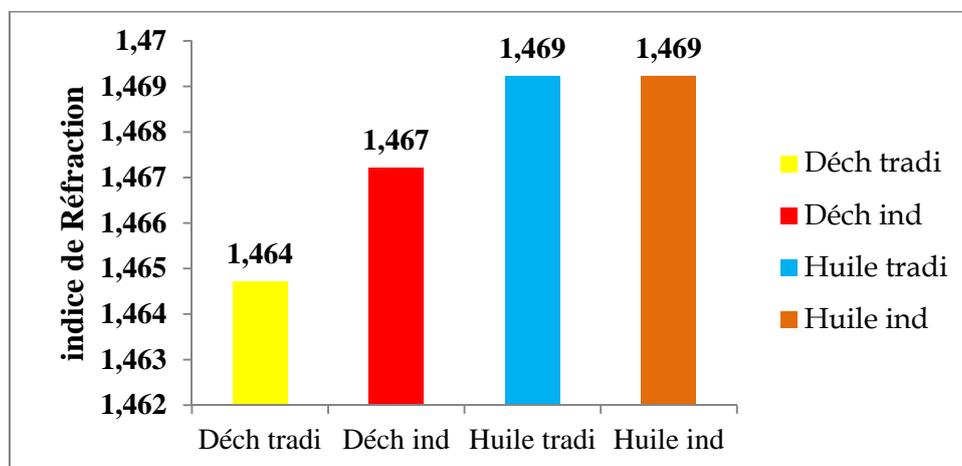


Figure 29 : Valeur de l'indice de réfraction des huiles

Les valeurs de l'indice de réfraction des huiles d'olives et des huiles des déchets conformes à la norme. D'après les résultats obtenus, nos huiles sont classées dans la catégorie des huiles non siccatives à partir du tableau suivant :

$1,480 < IR < 1,523$	Huile est siccative.
$1,470 < IR < 1,476$	L'huile est demi-siccative.
$1,468 < IR < 1,470$	L'huile est non siccative.

### VI.9 Valeur de l'indice de couleur

La couleur de l'huile d'olive peut subir une altération quand elle est exposée à la lumière, les pigments naturels de l'huile, essentiellement la chlorophylle se dégradent en présence de la lumière pour produire la phéophytines et la phéoforbide.

Tableau 4 : les résultats de l'indice de couleur

	A	B	C	L	H
Déchet Trad	-1.85	11.99	12.13	36.54	90,10
Déchet Ind	-0.02	9.54	9,54	29,79	94,97
Huile Trad	-1.03	5.22	5.32	36.15	110,11
Huile Ind	-0.81	8.36	9.39	36,22	98,76

L : la clarté ; A : le rouge ; B : le jaune ; C : la chroma ; H : le hue

Quand le (L) est positif on peut dire que le produit est blanc, si il est négative vers le noir le rouge est positive rougeâtre quand il est négative veut dire que il est verdâtre, quand le B positifs jaunâtre quand il est négative bleuté.

## VI.10 Valeur de l'Activité antioxydante des huiles

### VI.10.1 Inhibition de DPPH

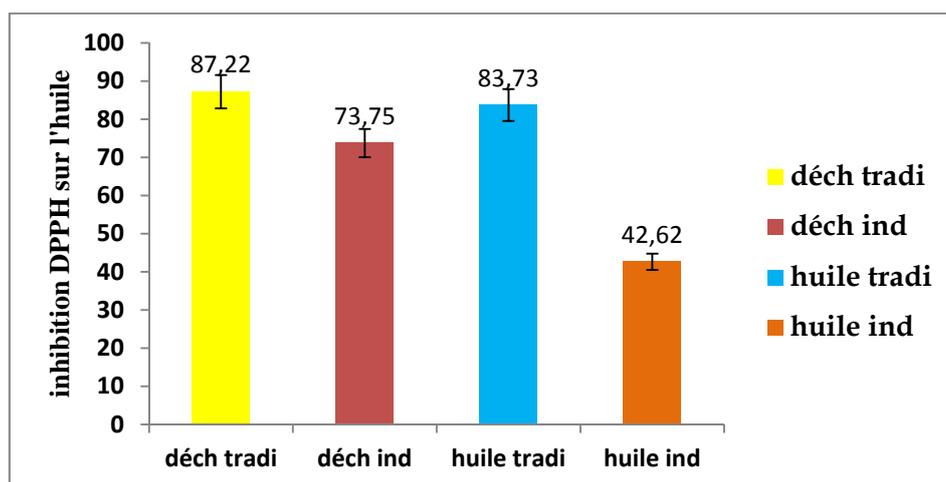


Figure 30 : Inhibition de DPPH sur l'huile

A travers les résultats l'extrait phénoliques de déchet trad exerce le meilleure pourcentage d'inhibition de radicale DPPH (87,22 %) elle est augment par rapport ou déchet industriel d'une valeur de 73,75 %, Donc il' ya présents des antioxydants. En ce que l'huile tradiest inhibé 83,73 % de radicale DPPH elle est supérieur que l'huile industriel (42,62)%.

VI.10.2 Inhibition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :

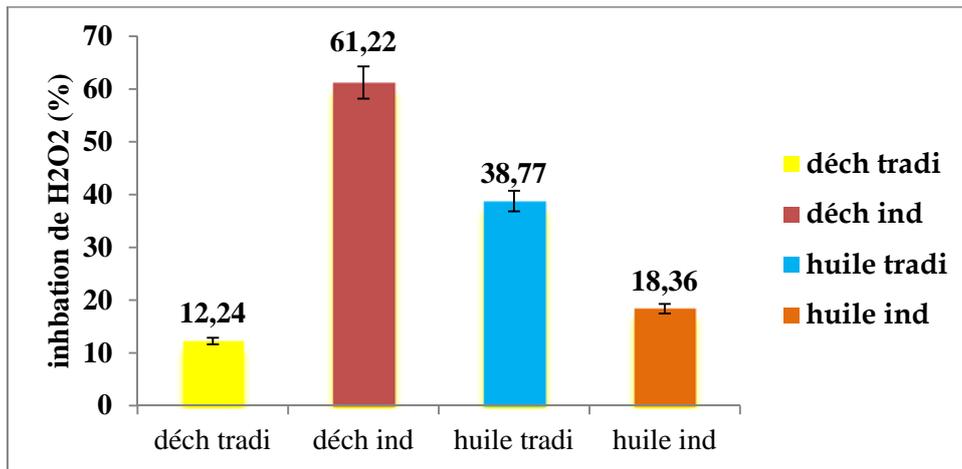


Figure 31 : inhibition H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans les huiles

La figure montre les taux d’inhibition du peroxyde d’hydrogène des différents extraits méthanoliques d’huiles d’olive. D’après ces résultats, le taux d’inhibition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varie de 61,22% et 12,24. pour le Déchet Ind le pourcentage d’inhibition est de 61,22 elle est supérieure au huile ind qui est d’une valeur de 18,36le déchets tradi (12,24) est inférieure a celle, de huile tradi.

VI.10.3 Teneur on polyphénols totaux

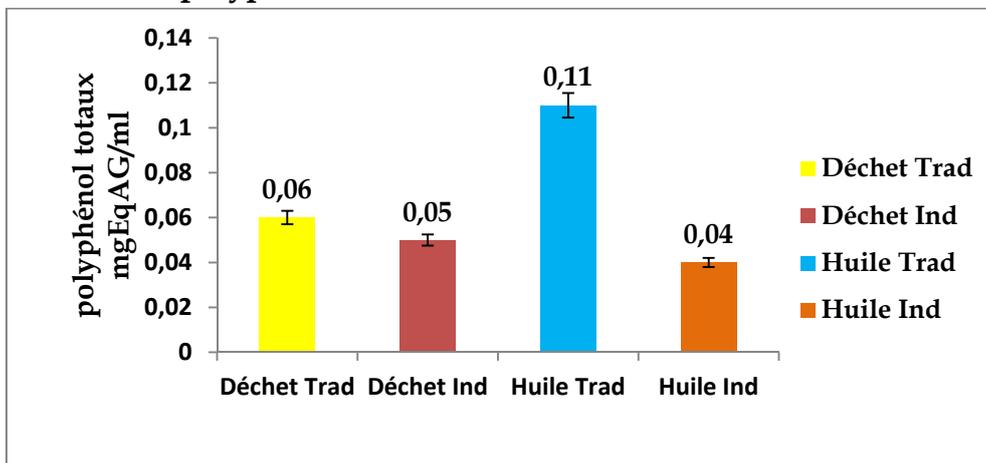


Figure 32 : Teneurs en polyphénols totaux des huiles

Les composés phénoliques jouent un rôle très important dans la caractérisation et la valeur nutritionnelle des huiles. Et Pour les échantillons étudiés no constatons que la teneur en polyphénlos totaux de huile trad (0,11 mg EqAG/ml d’huile) est supérieure a celle déchets trad (0,06).

La teneur de polyphénols totaux de huile ind (0,04 mg EqAG/ml d'huile) est inférieure au déchets ind (0,05 mg EqAG/ ml d'huile ).En effet, plusieurs facteurs peuvent influencer la teneur en composés phénoliques dans l'huile d'olive tels que la maturation d'olive, la variation saisonnière, le facteur environnemental, la diversité intra variétale de l'olivier et la méthode d'extraction.

### VI.11 Composition en acide gras des huiles par CPG

Les compositions en acide gras d'huile d'olive et huile de déchet et données dans le tableau suivante :

Tableau 5 : Composition en acide gras des huiles par CPG

Composition en acides gras de L'huile d'olive (%)						
Acide gras	Dénomination	Ech N1 : Huile de Déchet Trad	Ech N2 : Huile de Déchet Ind	Ech N3 : Huile Ind	Ech N4 : Huile Trad	Echant. Norme codex alimentaire
<b>C16:0</b>	<b>Acide palmitique</b>	<b>17.97 %</b>	<b>15.90 %</b>	<b>17.28 %</b>	<b>18.00 %</b>	7.5-15 %
C16:1 $\omega$ 7	Acide palmitoléique	2.82%	1.94 %	2.55%	2.92 %	0.3-1.9%
C17 :0	Acide Margarique	0.09 %	0.08 %	0.09 %	0.14 %	Trace
C18:0	Acide stéarique	2.21 %	2.52 %	2.28 %	2.25 %	1.4-3.4 %
<b>C18:1<math>\omega</math>9</b>	<b>Acide oléique</b>	<b>61.85 %</b>	<b>63.82 %</b>	<b>62.65 %</b>	<b>60.76 %</b>	<b>60-82 %</b>
<b>C18:2<math>\omega</math>6</b>	<b>Acide linoléique</b>	<b>13.41 %</b>	<b>13.94 %</b>	<b>13.63 %</b>	<b>14.33 %</b>	<b>4.5-16 %</b>
C18:3 $\omega$ 3	Acide linoléique	0.65 %	0.68 %	0.68 %	0.66 %	10.4-1.2 %
C20:0	Acide arachidique	0.44 %	0.41 %	0.41 %	0.44 %	0.3-0.5%
C20:1 $\omega$ 9	Acide gondoïque	0.35 %	0.30 %	0.30 %	0.33 %	0.2-0.7 %
C22 :0	Acide Béhenique	0.16 %	0.12 %	0.12 %	0.13 %	<0.2 %
Acide gras saturés <sup>5</sup>		20,87	19,22	20,96	64	-
Acides gras monoinsaturés <sup>5</sup>		65,02	66,17	65,56	64	-
acide gras polyinsaturés <sup>5</sup>		14,06	14,56	14,31	14,99	-

Les résultats des teneurs en acides gras, obtenus par chromatographie en phase gazeuse sont présentés dans le tableau N°2 : Les résultats obtenus pour les 4 échantillons étudiés montrent que la composition en acides gras diversifie que est due a l'hétérogénéité des variétés d'olive.

En effet, les pourcentages de l'acide oléique (C18:1) pour les huiles des déchets extrait par solvant varient entre 61,85 % et 63,82 % et pour les huiles extrait par manière ind et trad 62,65% et 60,76.

Les pourcentage de l'acide linoléique de déchets trad et 13,41 % ,et le déchet ind de valeur de 13,94 % ces huile sont extrait par solvant .

Le huile ind et de 13,63 %, et de 14,33 % de huile Trad.

le taux de l'acide oléique et linoléique augment légèrement de 61,85% (déchet trad) et ce lui des déchet Ind (63,82%), en effet le aux d'acide oléique de huile ind de valeur (62,65%) et diminue para rapport de huile trad (60,76%) par cntre l'acide linoléique de huile ind à huile Trad.

## VII Résultats des analyses physico-chimiques de grignons :

### VII.1 Valeur du pH des grignons d'olive:

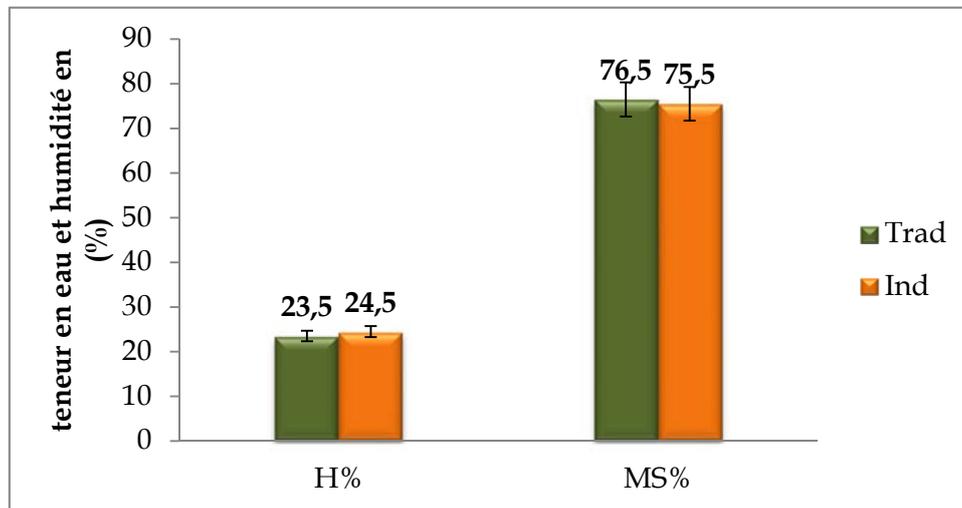
Tableau 6 : Résultats de mesures du pH des différents échantillons des grignons d'olives.

Echantillon	pH
Trad	5,40 ± 0.02
Ind	5,98 ± 0,01

Les grignons d'olives sont donc des effluents acides, en raison de la présence des acides organiques (acides phénoliques, acides gras...). La mesure du pH effectuée en plusieurs manipulations donne des valeurs compris dans la fourchette 5,40 à 5,98. La valeur enregistrée dans notre étude se trouve dans la limite inférieure de la fourchette citée dans la littérature (4,5 à 6) .par aideur l'acidité des grignons augmente avec la durée de leur stockage. Ceci peut être expliqué par des réactions d'auto-oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acides phénoliques.

## VII.2 Teneur en eau et en matière sèche des grignons

Le graphique représente les teneurs en eau et la matière sèche des deux substrats des grignons d'olives issues de différentes régions.



**Figure 33 :** teneur des grignons d'olive en humidité et en matière sèche

Les grignons d'olives sont essentiellement d'origine végétale. Ces derniers se composent d'eau et de matière sèche, celle-ci comprend la matière minérale et la matière organique qui est constituée de trois principales substances : les glucides, les lipides et les protéines. Le graphe fait apparaître des taux élevés de matières sèches pour les échantillons variant entre 76,50 % pour Trad et 75,50 % pour Ind.

Ces valeurs se rapprochent de celle citées par le rapport de [14]

## VII.3 Détermination de la Matière minérale (cendres) des grignons

La destruction complète de la matière organique des 2 substrats nous a permis de d'obtenir des taux de matière minérale qui sont exprimés en % de matière sèche consignés dans la figure ci-dessous.

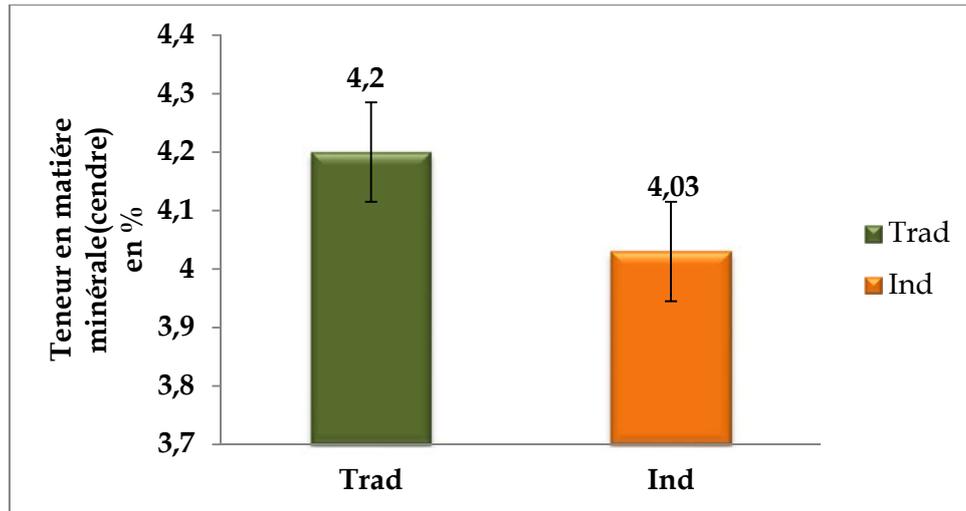


Figure 34 : Teneur des grignons d’olives en matière minérale.

Les résultats affichés sur le graphique ci-dessus révèlent que les teneurs en cendres sur proches et sont de 4,2% pour les grignons trad et de 4,03% pour Ind .Ces résultats se rapprochent d’avantage par ceux cités par [17], dont le taux des cendres sont comparés entre 3 à 5 %. Cette richesse en cendres induite un taux de minéraux élevé.

#### VII.4 Teneur en Matières grasses des grignons

Les teneurs en matières grasses obtenus après extraction sont mentionnées sur le graphique ci-dessous, elles sont exprimées en % de matière sèche.

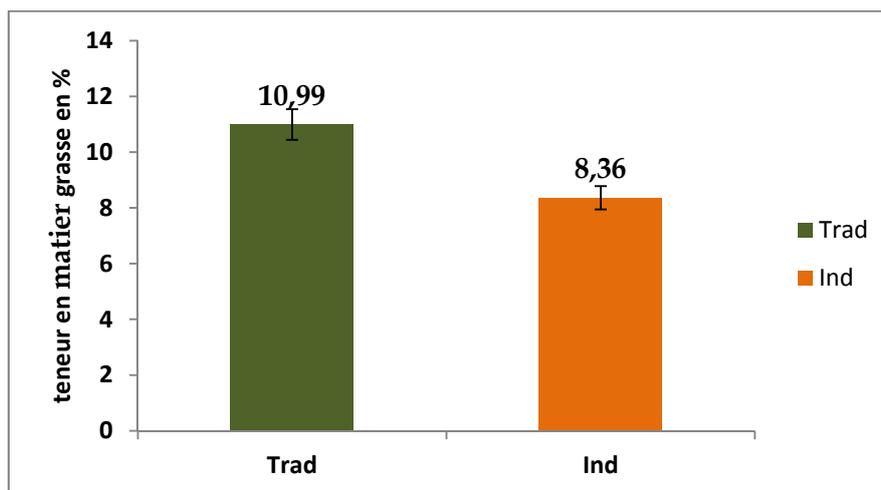


Figure 35 : Teneurs des grignons en matières grasses des grignons d’olives

A les résultats reportés dans le graphique nous remarquons que l'échantillon Ind ont de teneur en matière grasse le plus élevés de 10,99%, tandis que le autre échantillon Trad ont de valeur quasi proche de 8,366 %.

Ces taux se rapprochent fortement avec ceux cités par [17] ou les valeurs sont comprises entre 8 à 15 %.

### VII.5 Teneur en cellulose brute des grignons

Le graphe ci-dessous illustre les taux de matières cellulosiques obtenus pour chacun des 2 substrats des grignons analysés.

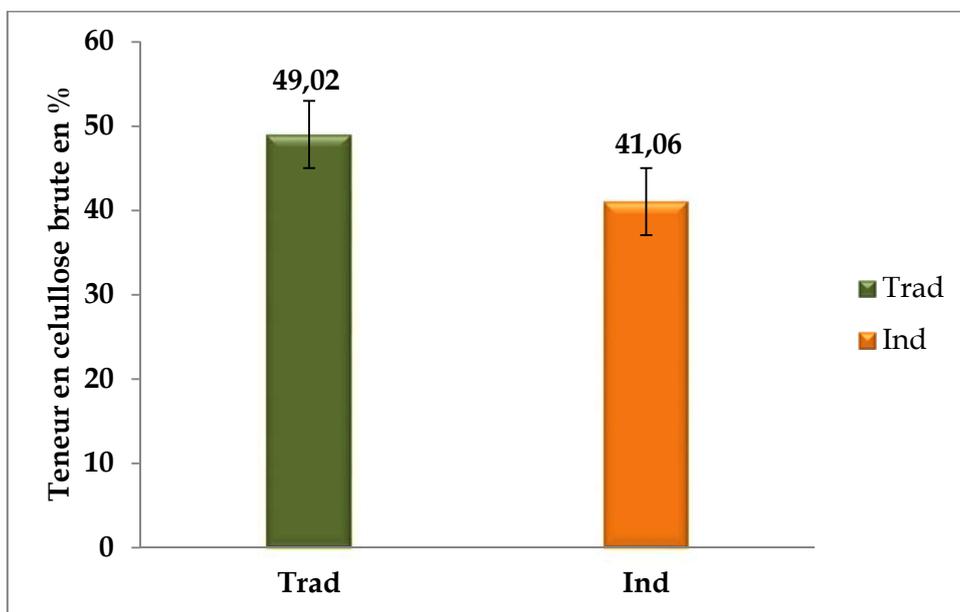


Figure 36 : Teneurs des grignons d'olives en cellulose brute

D'après le graphe Les pourcentage de cellulose brute des différents substrats analysés varient de 49,01 % pour Trad. 41,06% pour Ind. ces teneurs sont en conformité avec les valeurs indiqués par FAO [14].

### VIII Résultats physico-chimiques des savonnettes

Les résultats obtenus sont données dans le tableau suivant

**Tableau 7 :** analyse physico-chimiques des savonnettes.

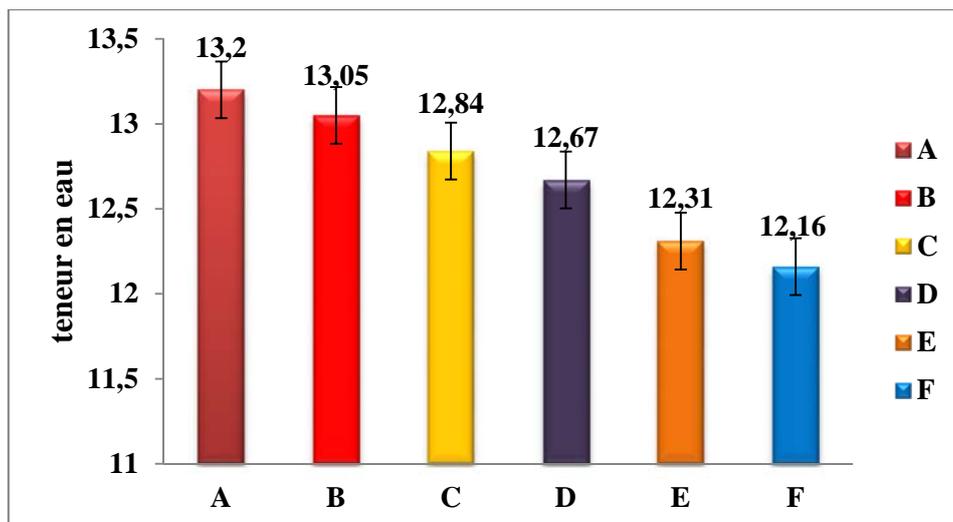
Echantillon Paramètre	A	B	C	D	E	F	Les normes
L'humidité	13,2	13,05	12,84	12,67	12,31	12,16	13 (%) Max
Alcali libre(%)	0,016	0,024	0,024	0,024	0,04	0,032	0,1 (%) Max
Le PH	7,58	7	8	8,13	8,1	8,23	6-8
Pouvoir moussante	15	15,5	14,5	14,5	13	13	14-46
La dureté	20,48	19,6	17,25	17,2	0,3	0,3	-

A: Savon témoin trad ; B: savon témoin ind

C: Savon trad avec poudre de raquette ; D: Savon ind avec poudre de raquette

E : Savon trad avec extrait de menthe ; F : Savon ind avec extrait de menthe

#### VIII.1 La teneur en eau et en matière volatil



**Figure 37 :** Humidité et matière volatils

La teneur en eau trouvée pour ces savonnets est proche à la norme pour la majorité. Nous avons un bon taux d'humidité.

### VIII.2 Teneur en alcali libre

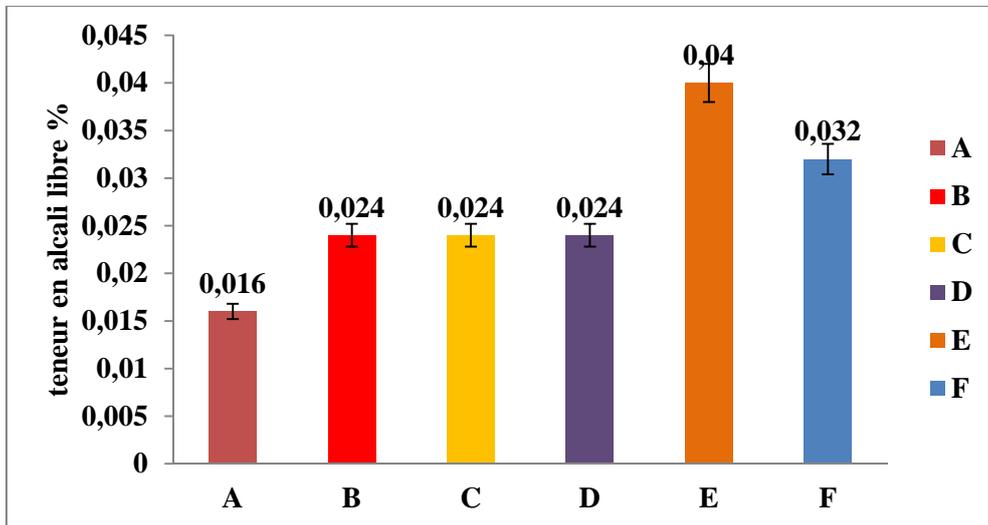


Figure 38 : Teneur en alcali libre

Les teneurs trouvées sont conformes aux normes, D'une part la teneur en alcali peut avoir un effet avantageux. Celui de tuer les micro-organismes qui peuvent être dans le savon. D'autre part elle peut avoir un effet néfaste qui est l'irritation de la peau et provoque sa déshydratation, d'où sa concentration dans le savon est limitée à une teneur maximale de 0.05%.

### VIII.3 Teneur de pH

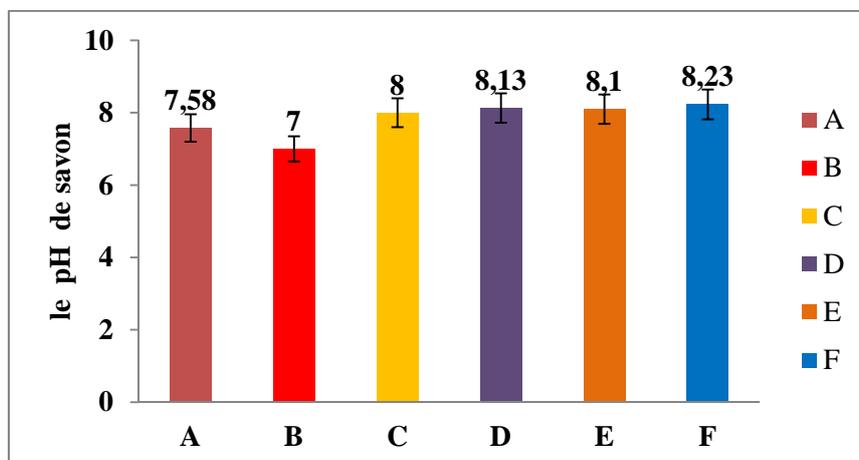


Figure 39 : détermination le pH

Le pH moyen des savons est de 6 à 7. De cela, nous trouvons que le pH est convergé dans le savon sans additif et avec additif, alors le savon est bon par rapport aux normes approuvées.

#### VIII.4 Le pouvoir moussant

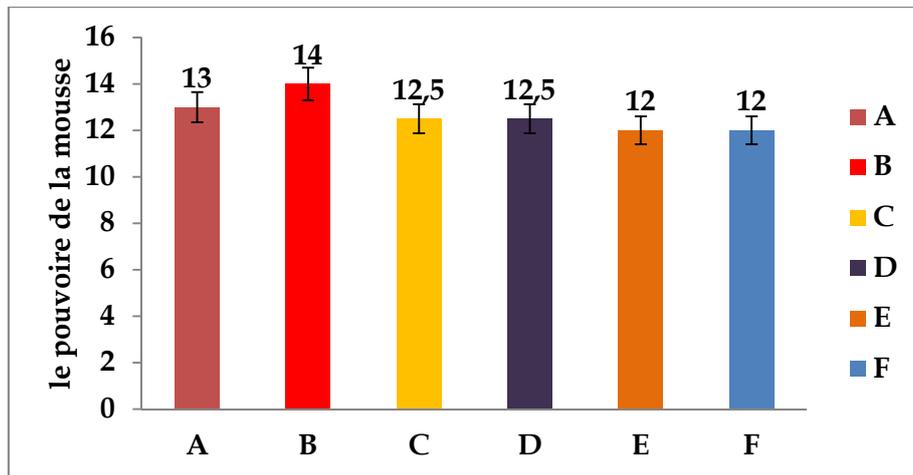


Figure 40 : pouvoir moussant

Les résultats obtenus sur la mousse, montre que les savonnettes obtenues ont un bon critère et présentent un bon pouvoir moussant, et ces propriétés sont dues à la nature des acides gras existants dans l'huile d'olive, qui confèrent un savon un bon pouvoir moussant.

#### VIII.5 La Dureté

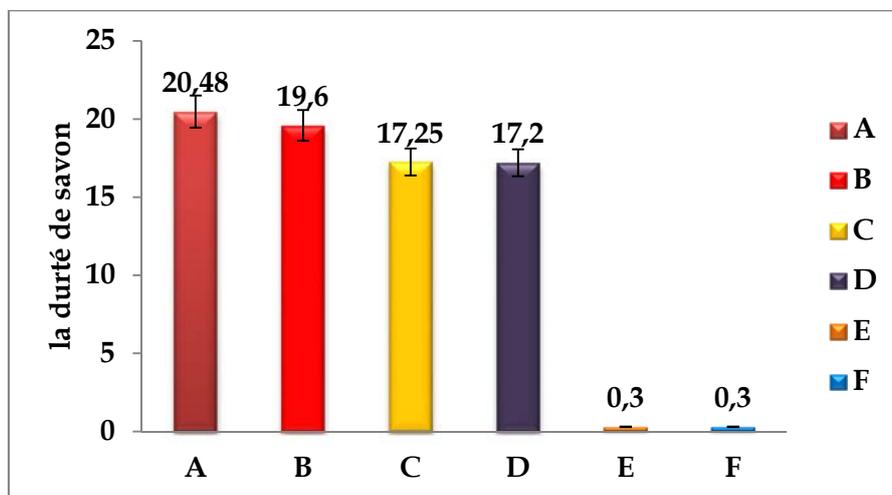


Figure 41 : la dureté

Le savon sans additifs est plus dure que le savon avec des additifs. Surtout ceux auxquels nous avons ajouté l'huile essentielle de la menthe, qui se caractérise par une très faible dureté.

### VIII.6 Résultats de test de conservation

	A l'abri de la lumière		Exposition a la lumière pendant 10 jours		Etuvage à 45C° pendante 10 jours	
	odeur	couleur	odeur	couleur	odeur	couleur
<b>A</b>	Intacte	Intacte	Très faible	Légère coloration	Très faible	Légère coloration
<b>B</b>	Intacte	Intacte	Très faible	Légère coloration	Très faible	Légère coloration
<b>C</b>	Intacte	Intacte	atténuée	Intacte	Très faible	Légère coloration
<b>D</b>	Intacte	Intacte	atténuée	Intacte	Très faible	Légère coloration
<b>E</b>	Intacte	Intacte	atténuée	Intacte	faible	Sombre couleur
<b>F</b>	Intacte	Intacte	atténuée	Intacte	faible	Sombre couleur

Toutes les savonnettes soumises aux tests de conservation présentent une bonne résistance aux conditions du test (température, humidité, lumière), cela se traduit par la conservation de couleur et d'odeur, sauf qu'on a constaté une légère diminution du parfum des savonnettes étuvé, ce qui s'explique par l'effet de température.

La couleur des savonnettes exposées à la lumière subit un changement remarquable, ce qui est du à la déshydratation des savonnettes sous l'effet de la lumière, et la température. En particulier dans la couleur du savon avec l'huile essentielle de menthe que nous mettons à l'étuve.

L'odeur des savonnettes étuvées a aussi un changement, car elle est aussi influencée par le phénomène de déshydratation qui augmente la sensation de l'odeur d'huile d'olive, mais cette odeur n'a pas changé dans les savonnettes testées à l'abri et à l'exposition de la lumière.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Au terme de ce travail d'investigation sur la valorisation des déchets solides issues de la trituration des olive par la méthode artisanale (domestique) et celle issue de l'industrie, il s'agit du grignon d'olive qui malgré sa disponibilité et des dangers potentiels qu'il peut causer à la nature par sa présence il devient urgent de réfléchir sur les moyens de son utilisation qui engendrerait des répercussions positives pour les agriculteurs et pour leur environnement.

Les pistes de recherches sur l'utilisation éventuelles des grignons d'olives ne sont pas exploitées que dans une infime proportion. Cela révèle, le manque d'intérêt aux ressources renouvelables dans notre pays, qui se contente, encore et toujours, du pétrole jusqu'à quand ?

Les résultats des analyses montrent effectivement que les grignons d'olives sont exploitables dans plusieurs pistes des ressources énergétiques.

En ce qui concerne les résultats d'analyses des huiles extraites des déchets de grignons récupérer de la trituration artisanale et celle de l'industrie, celles-ci après traitement par l'hexane (épuisement) a donner un rendement appréciable avec respectivement de 5,8% et 6,4%. Les indices physico chimiques déterminés sont également conforme aux normes, s'agissant de l'acidité celle-ci est de (0,6 à 1) comparée à celles de l'huile de trituration artisanale et industrielle. L'indice de peroxyde également présent des valeurs de (14 à 18). Les valeurs obtenues pour l'indice de saponification est de 186 et 187,5 respectivement (192,2 et 193,2). En ce qui concerne les indices d'iodes, ceux-ci présentent les valeurs de 86,43 et 82,22 (86,24 et 86,75). Les coefficients d'extinction trouvés sont respectivement de 2,5-0,22 et 1,9-0,19 (1,6- 0,2 et 1,7 - 0,21). La densité des différents échantillons sont de 0,911 et 0,91 (0,909 et 0,913).

La composition en différents acides gras réalisée par CPG, donne les teneurs en acide oléique de 61,85 % et 63,82 % respectivement (62,65% et 60,76), alors que celle de l'acide linoléique, celui-ci varie de 13,63% à 14,33%, ce qui n'est pas négligeable.

En ce qui concerne les résultats d'analyse du grignon d'olive, celles-ci font apparaître un pH de 5,40 et 5,98. Une teneur en eau de 20,83% et 18,88%, alors que les teneurs

en matière sèche sont de 76,5% et 75,5%. La teneur en minéraux présente les valeurs suivantes 4,2% et 4,03%.

Les teneurs en matières grasses retrouvés sur les grignons avant extraction des huiles résiduelles sont respectivement appréciables soit 10,99% et 8,36%. Ces éléments d'investigation font que, nous disposons d'un « déchet » de haute valeur en bioactif qui sera une valeur ajoutée indéniable si elle est correctement valorisée.

Nous aurions souhaité, réaliser le traitement des grignons afin de produire du glycérol et du furfural, mais cela n'a pas été possible, au vue des moyens disponibles. Comme il demeure intéressant, dans un premier temps de se focaliser sur la récupération des huiles résiduelles des grignons et d'en tirer le maximum ; cet huile qui n'est pas toujours destinée à la consommation humaine eu égard aux à l'utilisation de solvant, pourrait être exploité dans la production du savon, seule piste qui pourrait intéresser les agriculteurs.

*Référence*  
*Bibliographie*

## Références bibliographique

- [1] **Cactus opuntia L., 1753** : Aublet (1775) [Statut pour la Guyane française] Aublet, J. B. C. Fusée 1775. Pierre-François Didot jeune, Londres, Paris. 4 volumes.
- [2] **Bensemmane A., 2009** . «Développons le secteur de l’Huile d’Olive en Algérie », Filaha Innove, N. 4. 7 pages.
- Mendil M., 2009**. «L’oléiculture: Expériences algériennes»,Filaha Innove, N. 4. p. 6
- [3] **(FAOSTAT, 2013)**., Food and Agriculture Organization of the United Nations
- [4] **Belkacem K., 2012**, SF2A-2012: Proceedings of the Annual meeting of the French Society of Astronomy and Astrophysics. Eds.: S. Boissier, P. de Laverny, N. Nardetto, R. Samadi, D. Valls-Gabaud and H. Wozniak,pp.173-188
- [5]. **Moussouni A., 2009**. «L’oléiculture: Technologie et développement», Filaha Innove, N. 4. pp. 8-9.
- [6] **Nefzaoui A., 1991**. " contribution à la rentabilité de l’oléiculture par une valorisation optimale des sous produits" option méditerranéennes série séminaire N° 16, pp.101-108,Ecole Supérieure d’horticulture Sousse, Tunisie.
- [7] **Nefzaoui A., 1995**. Feeding value of Mediterranean ruminant feed resources. Advanced course. Syria .pp :12-23
- [8] **Khodja Isma .,2011**. Industrie oléicole Valorisation des sous produits de l'activité oléicole . Bulletin d'information Edité par le Centre National des Technologies de Production plus Propre N°08 , Alger ,pp 6-7.
- [9] **(Nefzaoui,1984)**. Ensiling olive pulp with ammonia. Effects on voluntary intake and digestibility measured amongsheep. 34<sup>th</sup> Annual Meeting of the EAAP Study Commision. Madrid, October 1983: 18.
- [10] **Fedeli, E. et Camurati, F., (1981)**. In : Séminaire International sur la Valorisation des Sous Produits de l'olivier. PNUDFAO. Monastir, Tunisie, Décembre 1981, 111-113.
- [11] **Zoïopoulos, P.E. 1983b** The composition of certain unconventional nutrient sources produced in Greece and their practical utilisation in animal's nutrition. Paper no. 2. 21, 34th Annual Meeting, EAAP, Madrid.
- [12] **DECHETS - REVUE FRANCOPHONE D’ÉCOLOGIE INDUSTRIELLE - N° 34- 2e trimestre 2004 - REPRODUCTION INTERDITE 41**

- [13] **Loussert R et Brousse G ., 1978.**L'olivier .Ed.Moissonneuve et la rose Paris.
- [14] **FAO ., 2006.**Utilisation des sous-produits dans l'olivier en alimentation animale dans le bassin méditerranéen.
- [15] **Karlson P., 1971.** Biochimie .2<sup>ème</sup> Edition.
- [16] **Nefzaoui, A. 1983** Etude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie.Division de la Production et de la Santé Animales, FAO, Rome, 1983
- [17] **Nefzaoui A., 1996.** Valorisation des grignons d'olives en alimentation animale . Laboratoire Nutrition Animale (INRA), Tunisie.
- [18] **Yacoub, Y., (1997).** Valorisation des sous produits. L'investisseur agricole 19, 17-18
- [19] **Topal H., Atimtay A.T., Durmaz A. (2003)** Olive cake in a circulating fluidized bed. Fuel 82, 1049-1056
- [20] **Martínez-Carrera D., Guzmán G. et Soto C., 1985.** The effect of fermentation of coffee pulp in the cultivation of *Pleurotus ostreatus* in Mexico. Mushroom Newsletter for the Tropics. 6: 21-28
- [21] **Abdouli, H. 1979** Essai d'amélioration de la valeur nutritive de la pulpe d'olive par la soude.Mémoire de 3<sup>ème</sup> cycle - INAT - 1979
- [22] **Kmiecziak S., Meziane S., Kadi H. et Moussaoui R. 1991.** Oil extraction from olive foot cake with acidic hexane. Grasas y Aceites, Vol. 42. 46-50.
- [23] **Alibes, X. et Berge, Ph. 1983** Valorización de los subproductos del olivar como alimentos para los rumiantes en España.Division de la Production Animale. FAO, Rome, 1983
- [24] **El Hassani F. Z , Mdaghri Alaoui S , Arrachidi F , Aissam H , Merzonki M , Benlemlih M ., 2005.** Effet de l'épandage des margines sur le rendement d'une culture de maïs et sur les abondances de certains groupes microbiens du sol, 3<sup>ème</sup> journées internationale des Géosciences de l'environnement, El Jadida, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès, Maroc.
- [25] **Bensadallah L ., 2005** .Effet du champ électrique sur l'hydrolyse enzymatique des grignons d'olive", Mémoire de Magister, ENP.
- [26] **COI (Conseil Oléicole International), 2005.** Amélioration de la qualité de l'huile

- [27] **BENOUNICHE.N,et al.** « Elément de cosmétologie ».collections de cours de pharmacie,OPU 1989
- [28] **ROLVALT.P.Et MAGGAILLAN.D (1934)** : matière grasse et industrie dérivées
- [29] **CHATERINE PROST - SQUARCIONI. CHRISTELLE le roux-Villat (2008)** Laboratoire d'histologie.
- [30] [www.savon.fr](http://www.savon.fr)
- [31] **Lisette Caubergs.** LA FABRICATION DU SAVON Aspects techniques, économiques et sociaux. ATOL Leuven Belgique. Page 7,11.
- [32] **DURANTS (1985) « ansi oxygène pour savon » institut des corps gras,paris/revuedes corps gras.**
- [33] **García, J.M., Gutierrez, F., Castellano, J.M., Perdiguero, S., Albi, M.A., (1996a).** Influence of storage temperature on fruit ripening and olive oil quality. J. Agric. Food Chem.44, 264-267.
- [34] **Wolff, J.P. In :** Manuel d'analyse des corps gras, Azoulay éditeur, Paris 1968
- [35] **Lion P.H ., (1955).** Travaux pratique de chimie organique, Ed. Dunod. Paris.
- [36] **NF 60- 212 . Recueil de normes françaises AFNOR, 5ème édition, Paris, 1993 :** Corps gras, graines oléagineuses, produits dérivés
- [37] **Li Y, et al. (2007)** An enzyme-coupled assay for amidotransferase activity of glucosamine-6-phosphate synthase. *Anal Biochem* 370(2):142-6
- [38] **Keceli T. and Gordon M.H. (2001).** The antioxidant activity and stability of the phenolicfraction of green olives and extra virgin olive oil. Journal of Science and Food Agriculture, 81: 1391-1396.
- [39] **(Brand-Williams et al., 1995).** Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. Lebensmittel-Wissenschaft Technologie, 28: 25-30.
- [40] **Molyneux P. (2004).** The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) forestimating antioxidant activity. Songklanakarin Journal of Science Technology, 26 (2):211- 219.
- [41] **(point 5 de la méthode ISO 5509:2000, point 5 de la méthode IUPAC 2.301).**
- [42] **Jarrige R .,1989.**Alimentationdes bovins ,ovins et caprin .INRA,Paris ,471 p.
- [43] **NF T 60-201. Recueil de normes françaises AFNOR, 5ème édition, Paris, 1993 :** Corps gras, graines oléagineuses, produits dérivés.

**[44] (Journal of applied biosciences 83:7493-7498 ISSN 1997-5902)**

**[45] HILALI M.,** 2005. Influence of origin and extraction method on argan oil physico-chemical characteristics and composition. J. Agric. Food Chem, N° 53, 2081-2087

**[45]** d'olives.Madrid-Espagne, 10 pages.

# *Annexes*

**Figure 1 : Résultats de mesures du pH des différents échantillons des grignons d'olives.**

Échantillon	pH
Trad	5,40 ±
Ind	5,98 ±

**Tableau 1 : Taux de l'humidité et la matière sèche des différents échantillons des grignons d'olives.**

Échantillon	H%	MS%
Trad	23,50±0,25	76,50±0,25
Ind	24,50±0,25	75,50±0,25

**Tableau 2 : Taux des cendres des différents échantillons des grignons d'olives**

Échantillon	Poids des cendres (g)	Cendre%
Tradit	0,03	4,2
indust	0,04	4,03

**Tableau 3 : Taux de la matière grasse des différents échantillons des grignons d'olives**

Échantillon	Poids de la matière grasse(g)	MG%
Trad	0,33	8,36
Ind	0,42	10,99

**Tableau 4 : Taux de la cellulose brute des différents échantillons des grignons d'olives.**

Échantillon	Poids de la cellulose	Cellulose en (%)
Trad	0,039	49,02
Ind	0,004	41,06

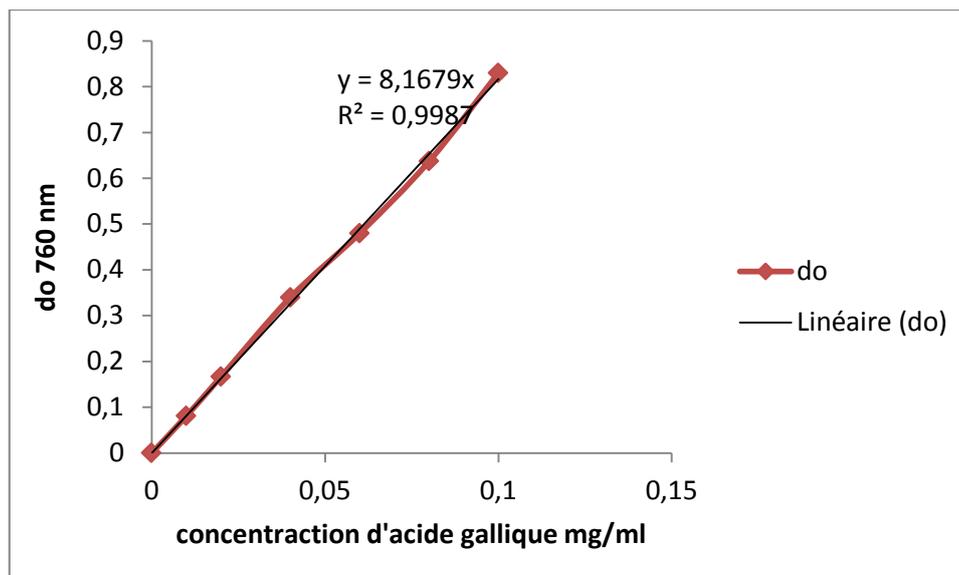


Figure : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique on mg/ml

## Granulation de poudre de raquette

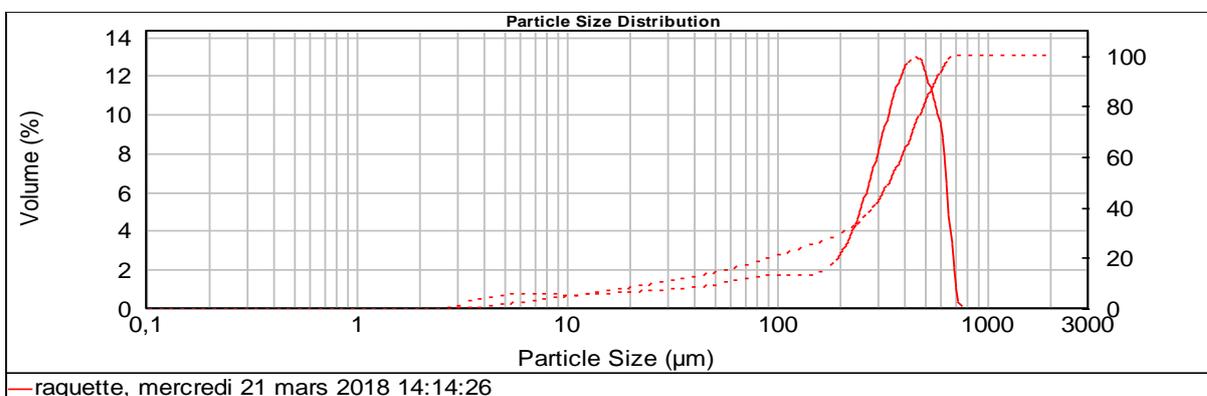


# MASTERSIZER

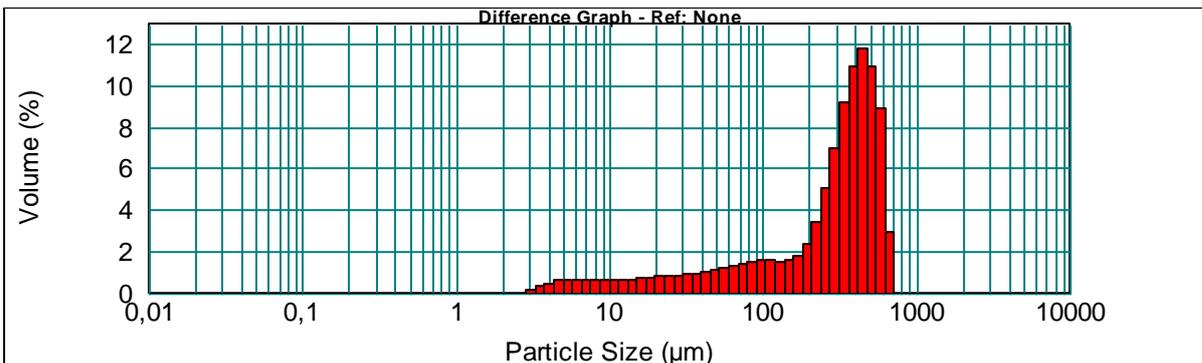


### Result Analysis Report

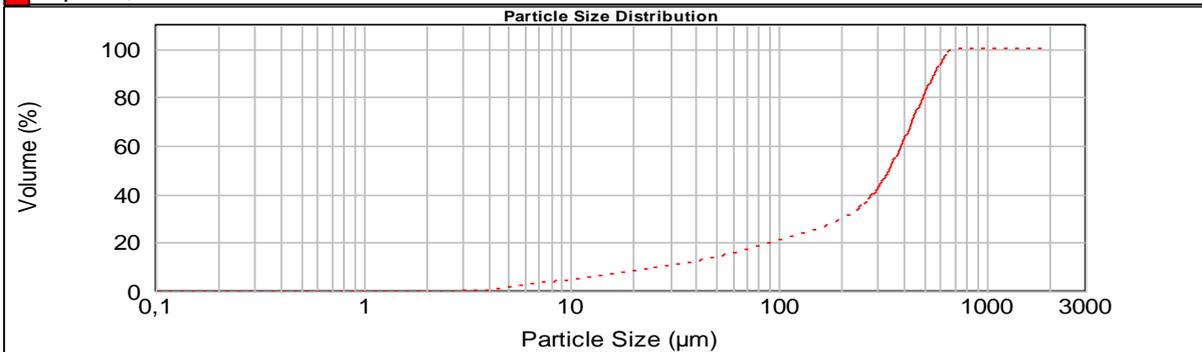
<b>Sample Name:</b> raquette	<b>SOP Name:</b>	<b>Measured:</b> mercredi 21 mars 2018 14:14:26	
<b>Sample Source &amp; type:</b>	<b>Measured by:</b> Immo	<b>Analysed:</b> mercredi 21 mars 2018 14:14:28	
<b>Sample bulk lot ref:</b> 21/03/2018	<b>Result Source:</b> Measurement		
<b>Particle Name:</b> DEFAULT	<b>Accessory Name:</b> Scirocco 2000 (A)	<b>Analysis model:</b> General purpose	<b>Sensitivity:</b> Normal
<b>Particle RI:</b> 1,520	<b>Absorption:</b> 1	<b>Size range:</b> 0,020 to 2000,000 um	<b>Obscuration:</b> 3,03 %
<b>Dispersant Name:</b> Dry dispersion	<b>Dispersant RI:</b> 1,000	<b>Weighted Residual:</b> 7,819 %	<b>Result Emulation:</b> Off
<b>Concentration:</b> 0,0059 %Vol	<b>Span :</b> 1,580	<b>Uniformity:</b> 0,475	<b>Result units:</b> Volume
<b>Specific Surface Area:</b> 0,0971 m²/g	<b>Surface Weighted Mean D[3,2]:</b> 61,800 um	<b>Vol. Weighted Mean D[4,3]:</b> 316,299 um	



— raquette, mercredi 21 mars 2018 14:14:26



raquette, mercredi 21 mars 2018 14:14:26



raquette, mercredi 21 mars 2018 14:14:26