

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ M'HAMED BOUGARA BOUMERDES
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
Département génie des procédés industriels



**Mémoire de fin d'Études en vue de l'Obtention
du Diplôme de Master**

Spécialité : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème :

**Characterisation et valorisation des sous-produits
oléicoles**

**Travail élaboré par :
BOUCETTA NAWEL**

**Encadré par :
BOUGHERARA Saliha**

Année universitaire : 2017/2018

Dédicace

CE MODESTE TRAVAIL EST DEDIE :

*A la lumière de mes yeux, l'ombre de mes pas et le bonheur de ma vie ma **Mère** qui m'a apporté son appui durant toutes mes années d'études, pour son Sacrifice et soutien qui m'ont donné confiance, courage et sécurité.*

*A mon cher **Père** qui m'a appris le sens de la persévérance tout au long de mes études, pour son sacrifice, ses conseils et ses encouragements.*

Que « Allah » vous gardes et protèges in cha Allah.

*A mes très chères sœurs : **SABRINA, DJAHIDA, ZAHRA, SAIDA, KARIMA**, et leur époux, et enfants.*

*A mes chers frères : **SAID, SAMIR, MOUHAMED, HAMZA**, et leurs épouses, et enfants.*

A Mes oncles et tantes

A Mes cousins et cousines

A toutes ma belle et grande famille, proche ou éloignée.

A toutes mes Amies.

*Spécialement mes belles **SABRINA ET ASSMA***

*Tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.
Sans oublier mes braves amies de la promotion master 2
Génie Chimique.*

Remerciements

Avant tout, je remercie «Allah» le Tout Puissant de m'avoir ouvert les portes du savoir et que m'avoir donné la volonté, la persistance et la force, la santé et le courage, et m'a permis d'exploiter les moyens disponibles à fin d'accomplir ce modeste travail.

Merci de ma avoir éclairé le chemin de la réussite.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mme BOUGHERRA SALIHA, je la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant ma préparation de ce mémoire.

Ma profonde gratitude à M^{me} la présidente de ce jury et ces Membres.

Au enseignants (es) de la faculté des sciences de l'ingénieur M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, et le département de génie des procédés à qui nous leur devons un profond respect pour le savoir qu'ils nous ont transmis tout au long de leur carrière.

Mes remerciements à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire en particulier : les laborantins et laborantines du département de génie des procédés industriels et les chimistes de l'entreprise Univers Détergent (FATMA ZAHRA ET HOUDA).

Enfin, je remercie, tous les amis et les collègues, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de mon travail.

BOUCETTA NAWEL

De la promotion Master MGCH₁₆ 2017/2018

Résumé

En Algérie, l'extraction d'huile d'olives génère d'énormes quantités de sous-produits oléicoles : les grignons d'olives et les margines. De ce fait, la caractérisation et la valorisation de ces sous-produits semble d'une grande importance. Le premier volet consiste à caractériser l'ensemble de fractions issues de la centrifugation des margines (rejet liquide) à savoir la phase liquide, la phase huileuse et la phase solide ainsi que les grignons d'olive, avec différentes techniques d'analyse physico-chimiques disponibles à l'échelle laboratoire.

La fraction liquide qui a été caractérisée montre une très forte concentration en matières organiques et minérales pouvant être utilisée en irrigation soit directement, soit diluée avec de l'eau ou après avoir subi des traitements physico-chimiques et biologiques. Enrichissant la composition et la texture des terres agricoles (apport fertilisant).

Quant à la fraction huileuse les résultats montrent une très bonne qualité nutritionnelle du point de vue analyse physico chimique, dédiée à être utilisée comme huile de table ou bien dans notre travail, elle a été utilisée pour l'obtention de deux types de savons (dur pour linge et liquide pour main).

La sciure et les grignons d'olives (GO) quant à eux ont été caractérisés et analysés après avoir été séchés et broyés en très fines particules allant de 63 μ m à 500 μ m, afin d'être valorisés ultérieurement, soit comme matrice d'absorption à moindre coût (adsorbant), source d'énergie (combustion) ou encore utilisée dans les formulations alimentaires.

Mots clés : Sous-produits oléicoles, margine, grignons d'olive, savon, huile, valorisation, caractérisation....

Abstract

In Algeria, olive oil extraction generates huge quantities of olive oil byproducts: olive cake and vegetable water. As a result, the characterization and valuation of these by-products seems of great importance. The first part consists in characterizing the set of fractions resulting from the centrifugation of the vegetable waters (liquid discharge) namely the liquid phase, the oily phase and the solid phase as well as the olive pumice, with different physical analysis techniques. available at the laboratory scale.

The liquid fraction that has been characterized shows a very high concentration of organic and mineral matter that can be used in irrigation either directly, or diluted with water or after undergoing physicochemical and biological treatments. Enriching the composition and texture of farmland (fertilizer supply).

As for the oily fraction, the results show a very good nutritional quality from the point of view physic-chemical analysis, dedicated to be used as table oil or in our work, it was used to obtain two types of soaps (hard for laundry and hand liquid).

Sawdust and olive pumice (GO) were characterized and analyzed after being dried and milled in very fine particles ranging from 63 μ m to 500 μ m, in order to be recovered later, either as absorption matrix at lower cost (adsorbent), energy source (combustion) or used in food formulations.

Key words: Olive oil by-products, vegetable water, olive cake, soap, oil, recovery, characterization....

ملخص:

في الجزائر يستخرج زيت الزيتون كميات هائلة من منتجات زيت الزيتون أثنائية كعكة الزيتون والماء النباتي. نتيجة لذلك فإن توصيف هذه المنتجات الفرعية وتقييمها يكتسب أهمية كبيرة. يتمثل الجزء الأول في وصف مجموعة الأجزاء الناتجة عن الطرد المركزي لمياه الخضروات (التفريغ السائل) وهي الطور السائل ، المرحلة الزيتية والطور الصلب وكذلك ثقل الزيتون ، مع تقنيات التحليل الفيزيائي المختلفة. متاحة على نطاق المختبر يوضح الجزء السائل الذي تم توصيفه تركيزاً عالٍ للغاية من المواد العضوية والمعدنية التي يمكن استخدامها في الري إما مباشرة أو مخففة بالماء أو بعد خضوعها للعلاجات الفيزيائية والكيميائية. إثراء تركيبية وملمس الأراضي (الزراعية) (توريد الأسمدة

أما بالنسبة للكسر الدهني ، فإن النتائج تظهر جودة غذائية جيدة جدا من التحليل الفيزيائي الكيميائي ، المكرس لاستخدامه كزيت طاولة أو في عملنا ، وقد تم استخدامه للحصول على نوعين من الصابون (صعب) لغسيل (الملابس وسوائل اليد

وتحليلها بعد تجفيفها وطحنها في جزيئات دقيقة تتراوح بين 63 م إلى (GO) تم توصيف و تحليل ثقل الزيتون 500 م ، ليتم استعادتها في وقت لاحق ، إما كمصفوفة امتصاص في أقل التكلفة (المتزة) ، مصدر الطاقة (الاحتراق) أو المستخدمة في تركيبات الطعام

الكلمات المفتاحية: مشتقات زيت الزيتون ، المياه النباتية ، كعكة الزيتون ، الصابون ، الزيت ، الانتعاش ، التوصيف.....

Abréviations

(µg EAG/l) : Micro-gramme Equivalent acide Gallique/litre

°C : Degré Celsius

µm : Micro-mètre

A : Absorbance

A : acidité (%).

A% : Acidité libre

AG : Acide Gras

C.A : Codex Alimentarius

C.O.I : Conseil Oléicole International

CG : Corps Gras

cm : Centimètre

DBO₅: Demande biochimique en oxygène.

DCO: Demande Chimique en Oxygène.

EDTA : éthylène diamine tetra-acétate

Eq: Equivalent gramme

F.A.O: Food and Agriculture Organization

H% : Humidité

H₂O :L'eau

H₃O⁺ : Ion d'hydronium

HCL : Acide chlorhydrique

I : Indice

I₂ : Iode

IA: Indice d'acide

IP : indice de peroxyde (meq/kg).

Is : Indice de saponification

Kg : Kilogramme

KOH : Hydroxyde de potassium

KI :L'iodure de potassium

L : Litre

M :Mètre

Max :Maximum

meq : Milliéquivalent

MES : Matières en suspension.

mg : Milligramme

Min : Minute

ml : Millilitre

MM : matières minérales.

mol : Mole

MV: matières volatiles.

N : Normalité

Na₂S₂O₃ : Thiosulfate de sodium

NaOH : L'hydroxyde de sodium

O : Acide oléique

pH : Potentiel d'Hydrogène

T° : Température

Liste des figures

N° de la Figure	Titre	Page
Figure N°1 :	Répartition de la production de l'huile d'olive dans le monde (Géographie, l'olivier)	3
Figure N°2:	Processus d'extraction de l'huile d'olive (Morillo et al. 2009)	8
Figure N°3 :	Composition de l'olive (Nefzaoui ;1984)	10
Figure N°4 :	Conséquences environnementales des rejets de margines dans le milieu naturel (Projet SMAP III –Tunisie. 2006-2008).	19
Figure N°5:	Les principaux composés phénoliques des végétaux (Ribereau-Gayon P ; 1968).	21
Figure N°6	Un DCO-mètre	26
Figure N°7:	Un DBO ₅ -mètre	27
Figure N°8 :	Méthode d'extraction des poly-phénols des margines.	30
Figure N°9	Chauffage à reflux pour la détermination de l'indice saponification.	33
Figure N°10 :	le procédé de saponification	38
Figure N°11	les étapes de préparation du savon dur d'huile d'olive	40
Figure N°12	le savon liquide d'huile d'olive	41
Figure N°13:	les différentes fractions de la margine	46
FigureN°14:	la répartition graphique des phases d'huilerie moderne BENI AMRANE.	47
Figure N°15 :	la réparation graphique des phases d'huilerie traditionnelle BEJAIA.	47
Figure N°16 :	la répartition graphique des phases d'huilerie moderne CHLEF.	48
Figure N°17 :	la répartition graphique des phases d'huilerie traditionnelle KEDDARA.	48
FigureN°18:	Représentation graphique des résultats d'indice de saponification.	55
Figure N°19 :	Représentation graphique d'indice d'acide.	56
Figure N°20:	Représentation graphique des résultats d'indice d'ester	57
Figure N°21:	Représentation graphique des résultats d'acidité.	58
Figure N°22:	Représentation graphique des résultats d'indice de peroxyde.	59

Liste des tableaux

N° de Tableau	Titre	Page
Tableau N°1	Classification botanique de l'olivier (GUIGNARD, 2004).	5
Tableau N°2	Composition physico-chimique du grignon d'olive (valeur en poids sec) (Cucci et al, 2008).	13
Tableau N°3	Les substances organiques des margines (Fiestas et Borja, 1992)	15
Tableau N°4	Composition physico-chimique indicative des margines (Mekki et al, 2008)	16
Tableau N°5	Caractéristiques biologique des margines (Amirantes.et al, 1999)	16
Tableau N°6	Comparaison du système traditionnel et le système continu	17
Tableau N°7	(Prévention de la pollution dans la Production d'huile d'olive)prise d'essai de la DBO ₅ en fonction de la valeur de la DCO	27
Tableau N°8	La dilution de l'acide gallique	29
Tableau N°9	Matériels et réactifs relatifs à l'indice de saponification.	33
Tableau N°10	Matériels et réactifs relatifs à l'indice d'acide.	35
Tableau N°11	Matériels et réactifs relatifs à l'indice de peroxyde.	37
Tableau N°12	La recette du savon préparé	39
Tableau N°13	Le taux de différentes fractions de la margine de diverses huileries	47
Tableau N°14	Composition organique de certaines margines utilisées	49
Tableau N°15	Composition minérale des margines étudiées.	52
Tableau N°16	Composition métallique des margines collectées	54
Tableau N°17	Résultats de saponification des huiles analysées.	55
Tableau N°18	Résultats de l'indice d'acide des huiles analysées.	56
Tableau N°19	Résultats d'indice d'ester des huiles analysées.	57
Tableau N°20	Résultats de l'acidité des huiles analysées.	58
Tableau N°21	Résultats de l'indice de peroxyde des huiles analysées.	59
Tableau N°22	Récapitulatifs des analyses effectuées sur le savon	60
Tableau N°23	Les paramètres analysés pour la poudre de grignon d'olive	61

Sommaire

Sommaire

Dédicace

Remercîment

Abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introductiongénéral.....	1
<i>Chapitre I : Secteur oléicole</i>	
I.1. La production d'olivier dans le monde	3
I.2. La Production dans l'Algérie	4
I.3. classification botanique de l'Olivier	4
I.4. Technologie de fabrication de l'huile d'olive	5
I.4.1. Opérations préliminaires	5
I.4.2. Séparation des phases.....	6
I.4.2.1 Séparation des phases liquides-solides.....	6
I.4.2.2. Séparation des phases liquides-liquidesl'huile d'olive.....	6
I.5. Systèmes d'extraction de l'huile d'olive	6
I.5.1. Système discontinu de presse (ou classique)l'huile est séparée des margines par décantation naturelle.	6
I.5.2.Procédé continu à trois phases.....	7
I.5.3 Comparaison des systèmes a deux et trois phases.....	8
I.5.4. Comparaison entre les procédés discontinus et continus	9
Chapitre II : les déchets solides (grignons d'olives)	
II.1.Introduction.....	10
II.2.Composition de l'olive.....	10
II.2.1. la pulpe d'olive:	11
II.2.2. Feuille collectées et brindilles.....	11
II.3. L'origine des grignons d'olive.....	11
II.3.1.Composition physico-chimique du grignon d'olive	11
II.3.2. Pollution du grignon d'olive	12
II.3.3. Valorisation du grignon d'olive	12

Chapitre III : Les déchets liquides (margines)

III.1.Introduction	14
III.2. L'origine des margines	14
III.3.La composition des margines	14
III.3.3. Caractérisation des margines	15
III.3.3.1. Caractéristiques physico-chimiques	15
III.3.3.2 Caractéristiques biologiques (chimiques).....	16
III.3.3.3.Caractéristiques microbiologiques	16
III.4.Impacts environnementaux des margines	17
III.4.1. Pollution de l'eau	18
III.4.2. Pollution de l'air.....	18
III.4.3. Pollution des sols	19
III.5. Valorisation des margines	20
III.6. Les composés phénoliques	20
III.6.1. Importance des composés phénoliques.....	21

Chapitre IV Matériels et méthodes

IV.1. Introduction	24
IV.2. Échantillonnage	24
IV.3. Caractérisations	24
IV.3.1. Séparation des différentes phases de la margine (prétraitement).....	24
IV.4. Analyse physico-chimique des margines	24
IV.4.1. Détermination des paramètres organiques	25
IV.4.1.1 Détermination de pH (norme NFT 90017) (Rejesek., 2003)	25
IV.4.1.2. Détermination des matières Sèche en suspension MSES (norme NFT9-105-2) (Rejesek., 2003).....	25
IV.4.1.3. Détermination de la matière minérale et matière volatile (Rodier., 2009) (Rejesek., 2003).....	25
IV.4.1.4 Détermination de la Demande Chimique en Oxygène DCO (norme NFT 90-101) (Rejesek., 2003).....	26
IV.4.1.5. Détermination de la Demande biochimique en oxygène DBO5 (Rodier., 2009).....	27
IV.4.1.6. La teneur en poly-phénols	28
IV.4.1.6.1. Extraction des poly-phénols totaux	28
IV.4.1.6.2. Dosage des poly-phénols totaux.....	29
IV.4.1.6.3. Préparation de la courbe d'étalonnage de l'acide gallique.....	29

I.V.4.2. Détermination des parametre minéraux.....	30
IV.4.2.1. La conductivité (norme NFT 90-111)	30
IV.4.2.2. Calcium et magnésium (Rodier., 2009).....	31
IV.4.2. 3. Chlorures (Rodier., 2009) (AFNOR T90-014).....	31
IV.4.3. Détermination des paramètres métalliques.....	31
IV.4.3.1. Détermination des métaux lourds pas spectrométrie par touche à plasma.....	31
IV.5. Caractérisation des huiles	32
IV.5.1. Introduction	32
IV.5.2. L'analyse physico-chimique.....	33
IV.5.2.1. Indice de saponification.....	33
IV.5.2.2. L'indice d'acide (IA) (conformément à la norme NF T60-204)	34
IV.5.2.3. L'indice d'ester.....	36
IV.5.2.4. Indice de peroxyde	36
IV.5.3. Préparation des savons (dur et liquide) à base d'huiles d'olive	38
IV.5.3.1. Principe de fabrication des savons (du et liquide) par le procédé à froid.....	38
IV.5.3.2. Étapes de préparation du savon	39
IV.5.3.2.1. Préparation de la solution de potasse	39
IV.5.3.2.2. Préparation du mélange d'huile.....	40
IV.5.3.2.3. Mélanger à l'aide d'un mixeur	40
IV.5.3.2.4. Moulage :.....	40
IV.5.3.2.5. Démoulage :	40
IV.5.3.2.6. Séchage :.....	40
IV.5.3.3. Préparation du savon liquide	40
IV.5.4. Analyse physico-chimique effectués sur le produit fini (savon dur et liquide).....	40
IV.5.4.1. Le pH du savon.....	40
IV.5.4.2. La teneur en alcali libre (NaOH ET KOH) (NF T60-308).....	41
IV.5.4.3. Teneur en humidité.....	41
IV.5.4.4. Détermination de pouvoir moussant.....	42
IV.5.4.5. Détermination de la matière active.....	42
IV.5.4.6. Teste de lavage	43
II.6. Caractérisation de la poudre des grignons	43
IV.6.1. Traitement physico–chimique des grignons d'olive	43
IV.6.1.1. Détermination de la teneur en eau (Audigie et al.1980).....	43

II.6.1.2. Déterminer la teneur en cendre (NFV05-113 ,1972)	44
IV.6.1.3. Détermination pH	45
II.6.1.4. Dosage de fibres totales (De Pádua, 2004).	45
Chapitre V : Résultats et Discussion	
V.1. Introduction.....	46
V.2. La séparation des différentes phases :Marge brute = 52,775 g	46
V.3 .Analyse physico-chimique.....	49
V.3.1.Détermination des paramètres organiques.....	49
V.3.1.1. Acidité (pH)	49
V.3.1.2. Matières Sèche en Suspensions (MSS).....	50
V.3.1.3. Matière Minérale sèche (MMS) et matière volatile (MV).....	50
V.3.1.4.Demande chimique en oxygène (DCO).....	50
V.3.1.5. Demande chimique en oxygène (DBO ₅)	50
V.3.1.6. Composés phénoliques	51
V.4. Détermination des paramètres minéraux	52
V.4.1. La Conductivité	52
V.4.2. Calcium, magnésium	52
V.4.3. Chlorures.....	53
V.5. Détermination des paramètres métalliques	53
V.6. Résultats des analyses effectuées sur les huiles.....	55
V.6.1. Caractérisation physico-chimique des huiles.....	55
V.6.1.1. Indice de saponification	55
V.6.1.2.Indice d'acide.....	56
V.6.1.3. Indice d'ester	57
V.6.1.4. L'acidité.....	58
V.6.1.5. Indice de peroxyde.....	59
V.7. Résultats des analyses effectuées sur les savons	60
V.7.1. Humidité	61
V.7.2. Teneur en alcalis libres	61
V.7.3. Le pH du savon	61
V.7.4. La teneur en matière active.....	61
V.7.5. Pouvoir mousson	61
V.7.6. Teste de lavage	62

Sommaire

V.8. Caractérisation de poudre des grignons	62
V.8.1.Résultats de caractérisation préliminaire de grignons d'olive en poudre (farine)	62
Conclusion générale	64
Recommandation.....	66

Références bibliographiques.

Annexe.

Introduction générale

Introduction générale

L'industrie oléicole engendre, en plus de l'huile comme produit principal, de grandes quantités de sous-produits ; liquides appelées les eaux de végétation ou les margines ; et solides appelées les grignons. Ainsi, 100 kg d'olives produisent en moyenne 35 kg de grignons et 100 litres de margines. De plus, la taille de l'olivier laisse en moyenne 25 kg de feuilles et brindilles annuellement (**Nefzaoui, 1988**).

Les rejets liquides (les margines), posent de sérieux problèmes environnementaux. Ils sont trop chargés en matières organiques, minérales et en polyphénols. Ils sont souvent déversés dans les égouts d'assainissement, stockés dans des bassins d'évaporation ou épandus directement sur le sol sans aucun traitement préalable. Il en résulte un impact négatif sur l'environnement qui se traduit par le colmatage des sols, la pollution des eaux superficielles et souterraines par infiltration et le dégagement d'odeurs nauséabondes. En plus, la présence des polyphénols, responsables d'effets phytotoxiques et antimicrobiens, rend le traitement biologique inefficace.

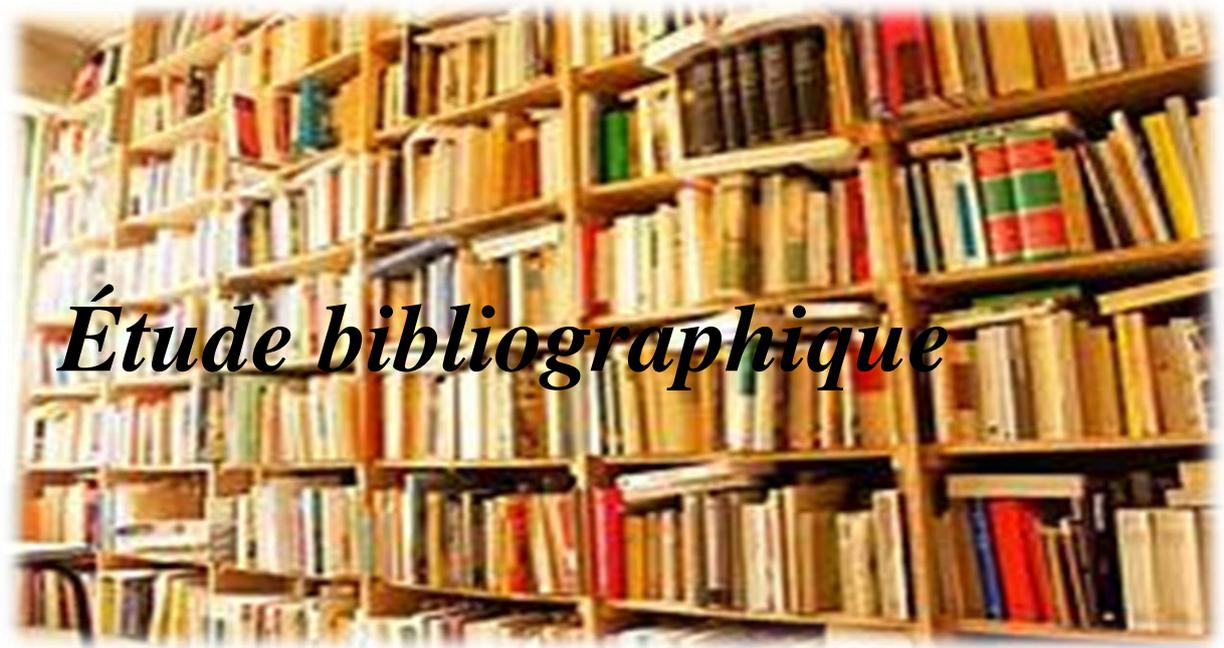
Les rejets solides (grignon) présentent cependant moins de danger que les margines. Ils contiennent encore un certain pourcentage en matières grasses variable selon la variété des olives et les conditions d'extraction de l'huile. L'extraction des huiles de grignon permet de donner une certaine valeur ajoutée à la production d'huile d'olive.

Pour éliminer ou réduire la pollution causée par les margines, plusieurs techniques physiques, physico-chimiques, d'oxydation avancée, traitement biologique, traitement valorisant..., ont été développées et utilisées. Certaines de ces techniques ne permettent pas d'éliminer la totalité de la pollution, d'autres sont souvent coûteuses ou génèrent une pollution secondaire qui nécessite un autre traitement postérieur.

La valorisation de ces résidus est devenue une double nécessité ; écologique et économique. En effet, elle permettrait de réduire une pollution de plus en plus conséquente, et de contribuer à l'amélioration de la rentabilité du secteur, surtout des pays du sud de la Méditerranée, à l'instance effluents présent peu de valeur économique en Algérie.

Dans ce contexte, le présent travail a pour but de caractériser et valoriser des sous-produits oléicoles qui sont structuré en trois parties :

- La première, est consacrée à une synthèse bibliographique sur la description de secteur oléicole au niveau mondial et particulièrement en Algérie et de la technologie de la fabrication d'huile d'olive et leur opération et extraction, et la description aussi des sous-produits oléicoles (grignon, margine) et leurs caractérisation, pollution et valorisations.
- La seconde, porte sur le méthodologique suivi, elle est subdivisée en trois volets :
 - ❖ La première traite :
 - Caractérisation physico-chimique des margines
 - ❖ Le deuxième volet élucide :
 - Extraction des huiles issues de ces margines pour une éventuelle valorisation en savonnerie (savon dur et savon liquide)
 - ❖ La troisième est sur :
 - Caractérisation et valorisation des grignons d'olive et de la pulpe pour une utilisation ultérieure dans la panification et biscuiterie.
- En fin la dernière partie, regroupe l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussion suivi d'une conclusion générale et perspectives.



Chapitre I
Secteur oléicole

Chapitre I : Secteur oléicole

I.1. La production d'olivier dans le monde

La production et la consommation oléicole dans le monde en 50 ans ont triplé, passant de 1 à 3 millions de tonnes. L'Europe est un acteur important de ce marché avec l'Espagne, premier producteur mondial, et la Grèce, premier pays consommateur. Face à la baisse de la production européenne, due aux mauvaises conditions climatiques (sécheresse de l'été et douceur de l'hiver), la Tunisie est devenue le premier exportateur mondial en 2015 (COI, 2016).

Les données relatives à la production mondiale d'huile d'olive (**Figure N°1**) font état d'une quantité de 2,4 millions de tonnes au cours de la campagne 2014/2015 (CIO, 2016). On estime que 10 à 30 millions de m³ de margines sont générés chaque année à partir de la production d'huile d'olive (Niaounakis, 2006). En adoptant la moyenne de 35% pour le pourcentage de grignons bruts par rapport aux olives traitées, la production mondiale de grignons bruts est estimée à environ 2,9 millions de tonnes. Sachant qu'en moyenne 100 kg d'olives traitées engendrent 100 litres de margines, la production mondiale de margine serait de 8,4 millions de mètres cubes (Boucherba, 2014).

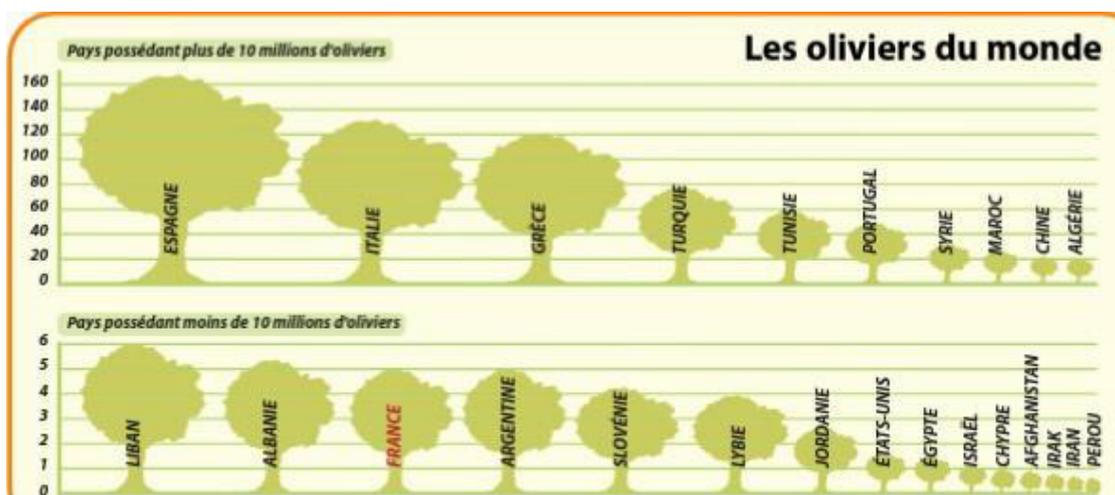


Figure N°1 : Répartition de la production de l'huile d'olive dans le monde (Géographie, l'olivier)

I.2. La Production dans l'Algérie

L'oléiculture à base de l'olivier (*Olea europea* L.) est une des cultures caractéristiques du Bassin méditerranéen. En effet, l'olivier occupe à l'échelle nationale environ 45 % de la surface arboricole avec plus de 245.500 ha répartis sur tout le territoire national en particulier au Nord de l'Algérie. L'olivier occupe une place de choix dans le processus de relance économique de notre pays. L'olivier, de par ses fonctions multiples de lutte contre l'érosion, de valorisation des terrains agricoles et de fixation des populations dans les zones de montagne, constitue une des principales espèces fruitières cultivées en Algérie (**sekour, 2012**)

L'oléiculture en Algérie a enregistré, entre 1999 et 2014, une croissance de 130% en termes de superficie passant de 165.000 hectares à 380.000 ha. L'entrée en production des nouvelles plantations (215.000 ha) devrait hisser la production à 120.000 tonnes d'huile à l'horizon 2020 (**ONFAA, 2016**). La production d'huile d'olives est une activité traditionnelle en Algérie. L'activité compte près de 1650 huileries, dont seulement 165 huileries modernes (**Vossen, 2013**). L'Algérie vise à moderniser le secteur de l'huile d'olive afin d'améliorer la qualité et la quantité du produit, on compte actuellement 16 millions d'arbres répartis sur les quatre coins du pays sur une surface 67000 ha. L'Algérie s'occupe la dixième place parmi les producteurs mondiaux (**Boussenadji, 2005**).

L'oléiculture algérienne se répartit sur les trois zones oléicoles importantes :

- La zone de la région Ouest répartis entre 5 wilayas : TLEMCEN, AIN T'EMOUCHENT, SIDI BEL ABBES, MASCARA ET RELIZAN. REPRÉSENTE 16,40 DU VERGER OLÉICOLE NATIONAL.
- La zone de la région centrale : représente 57,5 du verger oléicole national. Répartis entre les wilayas : AIN DEFLA, BOUMERDES, TIZIOUZOU, BOUIRA ET BEJAIA.
- La zone de la région de l'est représente 26,1 du patrimoine national et répartis entre les wilayas de JIJEL, SKIKDA, MILA ET GUELMA.

I.3. classification botanique de l'Olivier

En botanique, il existe plusieurs classifications. la plus utilisée est la classification des Angiospemes de Cronquist (1981), basée sur des critères anatomiques, morphologiques et chimique. La plus récente des classifications est la

classification phylogénétique des Angiospermes : **APn G. (Angiosperms Phylogeny Group 2° Edition, 2003).**

Tableau N°1 : Classification botanique de l'olivier (**GUIGNARD, 2004**).

Embranchement	Spermaphytes
Sous-embranchement	Angiospermes
Classe	Eudicotyledones
Classe	Astéridées
Ordres	Lamials
Ordres	Oléacées
Genre	Oléa
Espèce	Oléa européa

I.4. Technologie de fabrication de l'huile d'olive

L'huile d'olive est une huile obtenue à partir du fruit de l'olivier, à l'exclusion des huiles obtenues par extraction avec des solvants, par des procédures de ré-estérification, ou par n'importe quel mélange avec d'autres types d'huiles (**Veillet, 2010**). A la différence des autres huiles végétales, l'huile d'olive ne requiert aucune étape de raffinage ni aucune transformation chimique. Grâce à cette simplicité procédurale, l'huile d'olive a pu être fabriquée depuis l'antiquité. La technique a subi de nombreuses évolutions au cours du temps qui peuvent être regroupées en deux grandes catégories : les évolutions relatives au broyage des olives et les évolutions relatives à la séparation des différentes phases. Entre ces deux grandes étapes, la pâte d'olive est malaxée afin d'être homogénéisée et de permettre la coalescence des gouttelettes d'huile.

I.4.1. Opérations préliminaires

Lors de leur arrivée chez un moulinier, les olives sont pesées puis passent généralement dans un système de laveuse-effeuilleuse qui va les nettoyer et permettre d'en retirer les impuretés (terre, cailloux, feuilles...). Celles-ci peuvent d'une part, altérer les propriétés organoleptiques de l'huile (couleur, odeur, goût) et d'autre part, user les broyeurs métalliques.

❖ Le broyage

Le broyage (ou trituration) des olives a pour but de détruire les cellules des olives afin que celles-ci puissent ensuite libérer leur contenu. A ce stade du procédé, les olives sont réduites en une pâte plus ou moins homogène qui devra être malaxée.

❖ Le malaxage

Outre le rôle d'homogénéisation de la pâte, le malaxage permet la coalescence des gouttes d'huile : les microgouttelettes d'huile qui viennent d'être libérées de leurs lipovacuoles cellulaires vont se regrouper afin de former des gouttes de plus grande taille qui seront plus faciles à extraire de la pâte.

I.4.2. Séparation des phases**I.4.2.1 Séparation des phases liquides-solides**

La pâte malaxée va ensuite être pressée ou centrifugée horizontalement afin de séparer les phases solides et liquides. La phase solide contient les restes des noyaux ainsi que la peau et la pulpe des olives dépourvue de son huile. Cette phase solide s'appelle "grignons" et constitue l'un des deux principaux coproduits de la fabrication de l'huile d'olive.

I.4.2.2. Séparation des phases liquides-liquides

La phase liquide est un mélange d'eau et d'huile qu'il faut séparer. Cela se fait soit par simple décantation gravitationnelle, soit par centrifugation. Dans les deux cas la phase aqueuse appelée "margines" est séparée de l'huile et constitue le second coproduit de la fabrication de l'huile d'olive.

I.5. Systèmes d'extraction de l'huile d'olive**I.5.1. Système discontinu de presse (ou classique)**

C'est l'unique procédé traditionnel d'obtention d'huile d'olive, utilisé depuis 20 à 30 ans. Ce sont les systèmes classiques par pression avec broyeurs. Le broyage des olives suivi du malaxage se font sous des moules. Une pâte est obtenue au bout d'une demi-heure environ. Elle est composée de grignon et un mout contenant l'huile et les margines. La séparation des deux phases solide-liquide se fait par simple pression, alors que l'huile est séparée des margines par décantation naturelle.

I.5.2. Procédé continu à trois phases

Les systèmes continus 2 et 3 phases sont les plus récents, ils utilisent des centrifugeuses pour la séparation de la pâte.

Dans le système à 3 phases, la quantité d'eau ajoutée dans le malaxeur est supérieure à celle du système traditionnel (entre 80-100/100kg d'olive), et la production des margines est très importante (**Martinez-Garcia et al, 2006**). Pour le système écologique à 2 phases, il ne nécessite pas d'ajout d'eau pour le processus d'extraction mais il y a génération de grignon humide (**Centre d'Activités Régionales pour la production propre, 2000**). Dans les deux cas, le grignon contient des polyphénols (**Martinez-Garcia et al, 2006**).

Les solides sortant à part et évacués alors que les huileux sont repris par une centrifugeuse verticale qui sépare les liquides: liquide/ huile claire est séparée des eaux de végétation (Margine).

Ce procédé est aussi appelé « procédé continue ». La plus part des équipements peuvent fonctionner en deux ou trois phases mais en Algérie seule l'extraction en trois phases est utilisée pour des raisons subjectifs et manque de vulgarisation.

Quel que soit le système d'extraction, les résidus générés évacués dans la nature sans aucune valorisation (eau de végétation et du grignon). (**Ghezlaoui, 2011**)

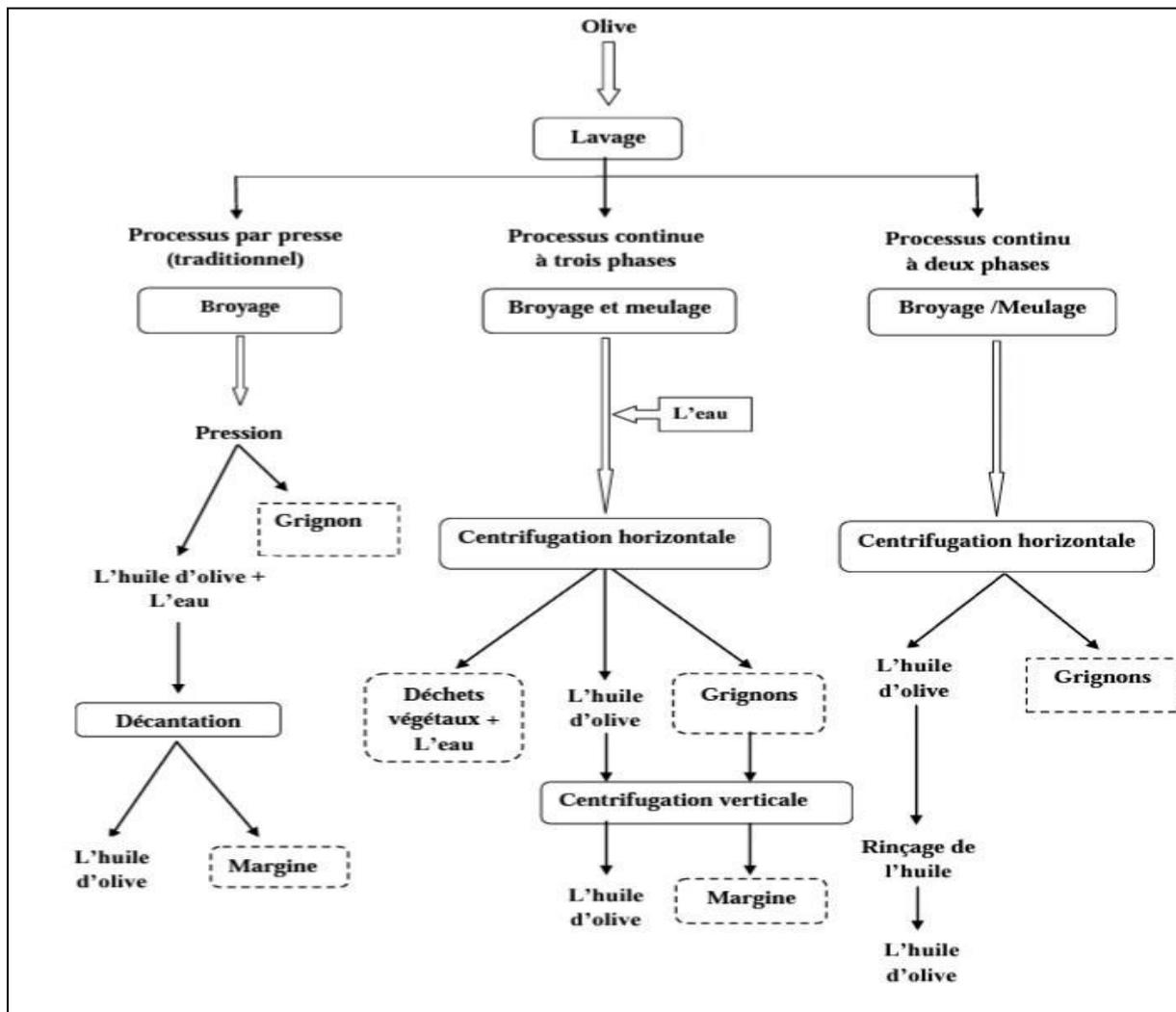


Figure N°2: Processus d'extraction de l'huile d'olive (Morillo et al., 2009)

I.5.3 Comparaison des systèmes a deux et trois phases

La forte implantation du système a deux phases n'est pas seulement due à des économies d'eau et à l'élimination des margines mais d'autres facteurs ont joué un rôle.

Voici les principaux facteurs de cette implantation :

- les huiles extraites par centrifugation à deux phases sont plus riches en antioxydants et présentent donc une plus grande stabilité à l'oxydation que les huiles extraites par le système à trois phases.
- le rendement d'huile du système à deux phases est légèrement meilleur que celui du système à trois phases ou une plus grande quantité d'huile est retenue dans le solide.
- La capacité de traitement des centrifugeuses à deux phases est supérieure à celle de trois phases car il est inutile d'ajouter de l'eau lors de l'extraction.

- il est plus simple de construire un décanteur à deux phases qu'un décanteur à trois phases, ce qui baisse considérablement le prix d'acquisition.
- l'inconvénient de ce système réside dans la production de grignons humides. En effet, les grignons résultants de ce procédé contiennent 8 à 10% plus d'eau que ceux du procédé à trois phases **(A l'olivier on ligne)**.

I.5.4. Comparaison entre les procédés discontinus et continus

- ✓ Les centrifugeuses horizontales travaillent plus rapidement que la presse, prennent moins de place et surtout sont beaucoup plus faciles à intégrer dans un moulin en continu.
- ✓ Les couts de main-d'œuvre sont plus élevés avec le système de presse.
- ✓ La qualité de l'huile (sa stabilité est légèrement supérieure avec le système de presse.
- ✓ La qualité de l'huile (sa stabilité) est légèrement supérieur avec le système continu (à deux phases) car le temps de contact entre la pâte d'olive et l'air ambiant est court, ce qui limite les phénomènes d'oxydation de la pâte et donc de l'huile et la qualité de cette dernière sera supérieur.
- ✓ Dans les systèmes discontinues, l'extraction se fait sans addition significative d'eau, ce qui se répercute sur la charge des margines en matières organique et en suspension.
- ✓ En effet, les margines des unités traditionnelles sont plus chargées et plus concentrées que celles des unités modernes. Certains auteurs rapportent que la DCO des margines provenant d'un procédé d'extraction par centrifugation varie entre 20 et 200 g d'O₂.l⁻¹ de margine **(Di-Giovinchino et al ; 1996)**. Alors que celle des margines produites par les systèmes d'extraction par pression varie entre 100 et 390 g d'O₂.l⁻¹ de margines.

Chapitre II
Les déchets solides
(Grignons d'olives)

Chapitre II : les déchets solides (grignons d'olives)

II.1.Introduction

Les grignons et les margines constituent les principaux sous-produits des huileries d'olive. Chaque année, les pays oléicoles enregistrent des volumes importants de ces deux sous-produits. En moyenne, le traitement de 100 kg d'olives produit environ 20 kg d'huile selon les cas, et en fonction des systèmes d'extraction. Il produit également les quantités suivantes :

- 40 kg de grignon (taux d'humidité environ 50%) et plus de 40 kg d'eaux de végétation si l'on utilise le système traditionnel (**Tamburino V et al ; 1999**).
- 55 kg de grignon (taux d'humidité environ 50%) et plus de 100 kg d'eaux de végétation si l'on utilise le système continu à trois phases (**Amirante P et al ; 1993**).
- 70 kg de grignons (avec une teneur en humidité de l'ordre de 60%) et jusqu'à 3,5 kg de margines, si l'extraction est effectuée par les systèmes en continu à deux phases (**Di-Giovacchino L ; 1996**).

II.2.Composition 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%-2,5%*m*) et de la pulpe (71,5%-80,5%*m*)(**Nefzaoui, 1984**) (**Figure N°3**).

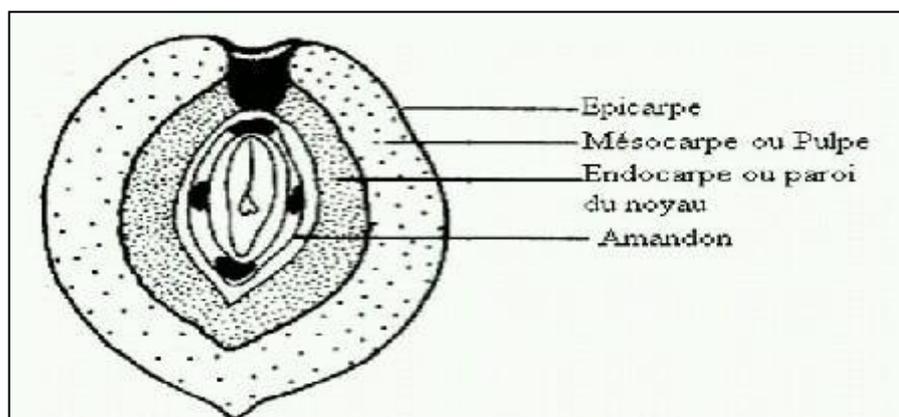


Figure N°3 : Composition de l'olive (Nefzaoui ;1984)

II.2.1. 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.

II.2.2. Feuille collectées et brindilles

Ce sont les feuilles recueillies après le lavage et le nettoyage des olives à l'entrée de l'huilerie. Leur quantité est estimée à environ 5 à 6 kg de matière sèche par arbre (A.Nefzaoui., 1987).

II.3. L'origine des grignons d'olive

Les grignons sont les résidus solides issus de la première pression. Ils sont formés de la pulpe et noyaux d'olives.

Le poids des grignons représente environ un tiers du poids des olives fraîches triturées. Ces déchets contiennent en moyenne 28,5% d'eau, 41,5% de coque, 21,5% de pulpe et 8,5% d'huile. De par ce pourcentage non négligeable en huile, le grignon est souvent valorisé par la production d'huile secondaire (Benyahia et al. 2003).

On distingue quatre types de grignons :

- a) **grignon brut** : c'est le résidu de la première extraction de l'huile d'olive.
- b) **Grignon épuisé** : produit après une seconde extraction avec un solvant chimique tel que l'hexane. Il est caractérisé par une faible teneur en huile et une teneur en eau réduite du fait qu'il a été déshydraté pour permettre le processus de l'extraction.
- c) **Grignon partiellement dénoyauté** : produit après dénoyautage du grignon brut.
- d) **Grignon épuisé et partiellement dénoyauté** : les grignon épuisés partiellement dénoyautés sont constitués essentiellement par la pulpe (mésocarpe) et contiennent encore une petite proportion de coques qui ne peuvent pas être séparés complètement par les procédés de tamisage ou de ventilation utilisés.

II.3.1. Composition physico-chimique du grignon d'olive

La composition chimique des grignons d'olive varie dans de très larges limites selon le stade de maturité des olives, le procédé d'extraction de l'huile, l'épuisement par les solvants (Nefzaoui A. 1991). Cette composition peut se résumer comme suit :

- ❖ La teneur en cendres est normalement faible (3à5%).les teneurs élevées rencontrées sont dues à l'absence de lavage et à la présence des olives ramassées à même le sol (**Nefzaoui A. 1991**).
- ❖ Les teneurs en matières azotées varient moins fortement et sont en moyenne de l'ordre de 10% (**Nefzaoui A. (1991)**).
- ❖ La teneur en matières grasses est relativement élevée et varie principalement selon le procédé technologique employé. L'épuisement de grignon permet d'avoir un produit dont la teneur oscille entre 3 et 4 % de la matière sèche. Ces matières grasses sont composées principalement d'acide oléique (84%), stéarique, palmitique, myristique et linoléique (**Nefzaoui A. (1991)**).
- ❖ La teneur en cellulose brute est élevée (32 à 47 %) (**Nefzaoui A. (1991)**).
- ❖ Les grignons contiennent peu de produits de nature phénolique. Les polyphénols de l'olive sont en majorité éliminés dans les margines et l'huile durant la trituration.

II.3.2. Pollution du grignon d'olive

La majorité des grignons sont rejetés dans la nature et sont source de pollution soit parce qu'ils sont contaminés par des champignons, soit parce qu'ils rejettent des substances toxiques dans l'environnement. Les toxines fongiques ou polyphénoliques qui résistent à la dégradation bactérienne peuvent alors se lixivier, menaçant ainsi la santé humaine et l'environnement. Certaines sources d'eau ont été polluées.

II.3.3. Valorisation du grignon d'olive

Les champs d'application des grignons sont nombreux et variés. On peut citer :

a) Extraction de l'huile de grignon

L'huile récupérée par solvant à partir du grignon est appelée huile de grignon d'olive.Elle est utilisée pour la consommation humaine après le raffinage. L'huile de grignon d'olive a d'autres usages en industrie notamment pour la fabrication du savon. (**Kadi H et al. (2001)**. ; **Meziane S, et al. 2008**).

b) Utilisation comme combustible

Elle 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). Cette quantité de chaleur est apportée principalement par la coque qui représente 60% du total et qui a un pouvoir calorifique relativement élevé (400kcal/kg). La pulpe n'apporte que peu de calories (1400 kcal/kg).

c) Autre utilisation possible de la coque

Après séparation, la coque peut être utilisée comme combustible ou comme matière première pour la fabrication du furfural. Elle peut aussi être utilisée dans l'industrie du bois (fabrication de panneaux de particules). Aux USA, la coque est utilisée pour les nettoyages de certaines surfaces métalliques.

d) Utilisation de grignon comme engrais

Les cendres peuvent être utilisées comme engrais en raison de leurs teneurs élevées en oxyde de potassium et en phosphore.

e) Milieu de culture pour les levures

Différents levures ont été cultivées sur un milieu à base de grignons d'olive enrichis en éléments minéraux et notamment en sulfate d'ammonium et en oligo-éléments.

f) Alimentation du bétail

Le grignon ne contenant pas de substances toxiques ou inhibitrices peut servir à l'alimentation des animaux. Cet effluent semi-solide a une teneur en eau d'environ 65%, un pH légèrement acide, une teneur très élevée en matière organique et une proportion considérable de graisses (**tableau 2**) (**cucci et al, 2008**)

Tableau N°2: Composition physico-chimique du grignon d'olive (valeur en poids sec) (**Cucci et al, 2008**).

Paramètres	Valeurs
pH	5 .15
Humidité (g.100g⁻¹)	55 .80
Carbone organique (g.100g⁻¹)	51 .77
Phénol (mg.g⁻¹)	12.37
Graisses (g.100g⁻¹)	10.93
N Total (mg.g⁻¹)	1.18
P Total (mg.g⁻¹)	0.15
K Total (mg.g⁻¹)	1.03
Zn (mg.g⁻¹)	20.00
Mn (mg.g⁻¹)	10.00

Chapitre III
Les déchets liquides
(Margines)

Chapitre III : Les déchets liquides (margines)

III.1. Introduction

Les margines sont considérées parmi les effluents les plus polluants des industries agro-alimentaires, et lorsqu'elles sont déchargées dans la nature sans aucun traitement, elles causent de sérieux dégâts environnementaux. Leur pouvoir polluant est dû principalement à des causes diverses.

III.2. L'origine des margines

Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux, de couleur brune rougeâtre, qui se transforme en margine de couleur noir, nauséabond, d'aspect trouble et une odeur spécifique d'huile d'olive. (Yalcuk A., Hachicha R., Yaakoubi A ; 2009). La caractérisation physico-chimique des margines est généralement tributaire des techniques et des systèmes d'extraction de l'huile d'olives, elle diffère d'un pays à un autre (Blika p.s. et al. 2009). En général, les margines contiennent une variété de composés organiques et minéraux, de nature et de concentration très différentes.

III.3. La composition des margines

a) L'eau

Les margines sont composées de 40 à 50% de l'eau végétale qui provient du fruit (olive) et le reste de l'eau de fabrication ajoutée lors du processus de trituration (A.Nefzaoui., 1987).

b) Composition minérale

Les margines contiennent des quantités significatives de sels minéraux (Ranalli A. 1991), dont 80% sont solubles (phosphates, sulfates et chlorures) et 20% insolubles (carbonates et silicates). Les éléments les plus représentatifs sont le potassium (47%), les carbonates (21%), les phosphates (14%) et le sodium (7%) (Tsagariki E. et al 2007 Fiestas Ros de Ursinos et al. 1992)

c) Composition organique

Les margines comportent deux fractions organiques : une fraction insoluble constituée essentiellement de pulpes d'olives qui représente la matière en suspension et colloïdale (Hamdi M. 1991) et une fraction soluble dans la phase aqueuse qui contient les sucres, les lipides, les composés azotés, les vitamines, les acides organiques et les composés phénoliques (Hamdi M. 1991. Obied H., et al 2005.) La fraction organique des margines présente une composition complexe constituée

Chapitre III Les déchets liquides (margines)

essentiellement des : lipides, tanins, sucres, polyphénols et autres, donnée dans le tableau N°3.

Tableau N°3: Les substances organiques des margines (**Fiestas et Borja, 1992**)

Substances organiques	Valeurs
Lipides	1 à 14 %
Tannins	8 à 16 kg/m ³
Polyphénols	2 à 15 %
Polyalcools	3 à 10 %
Protéines	8 à 16 %
Acides organiques	3 à 10 %

III.3.3. Caractérisation des margines

III.3.3.1. Caractéristiques physico-chimiques

Les effluents des systèmes d'extraction d'olives présente un pH acide, une toxicité saline considérable reflétée par des valeurs élevées de conductivité électrique et une charge importante de polluants organiques (**Ochando et al, 2016**). Elles se caractérisent par leur pouvoir antimicrobien (**Esmail et al., 2015**).

Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux, de couleur brune rougeâtre à noire avec une forte odeur d'olive et un aspect trouble (Ranalli et al, 1991). Sa couleur noire résulte de la présence de polyphénols (**Blika p.s, et al. 2006 ; Khoufi S, et al, 2007**) ; ces effluents sont généralement constitués de : 83.2% d'eau, 15% de substances organiques et 1.8% de substances minérales (**Fiestas et Borja, 1992**). Les margines sont des eaux de végétation qui sont générées lors de l'extraction de l'huile d'olive vierge, ses valeurs de pH comprises entre 4,2 et 5,9 (**Eroglu et al, 2008**). Ce sont des effluents riches en matière organique (composés phénoliques,

Chapitre III Les déchets liquides (margines)

lipides, sucres, protéines, ...) et en sels minéraux (potassium, sodium, magnésium, ...) (Yaakoubi et al, 2009).

Tableau N°4: Composition physico-chimique indicative des margines (Mekki et al, 2008)

Parametres	Margine
pH	5.0
Densité	1.04
Conductivité électrique (mS .cm⁻¹)	10.50
Humidité (%)	94.00
DCO(g.L⁻¹)	120.00
Matière Organique (%)	92.42
Carbone Organique Total (g.L⁻¹)	36.60
Phénol (g.L⁻¹)	3.07
Matière Minérale (g.L⁻¹)	15.80

III.3.3.2 Caractéristiques biologiques (chimiques)

Pour caractériser les margines biologiquement, des paramètres tels que la demande chimique en oxygène et la demande biologique en oxygène doivent être déterminés. Le **tableau N°4** présente la caractérisation biologique des margines

Tableau N°5 : Caractéristiques biologique des margines (Amirantes.et al, 1999)

Paramètre	Valeurs
DCO	100 à 220 kg/m ³
DBO₅	100 kg/m ³
Polyphénols	1,2 g/l

III.3.3.3. Caractéristiques microbiologiques

Les études microbiologiques effectuées sur plusieurs échantillons de margines ont confirmé l'absence totale de micro-organismes pathogènes. Des analyses microbiologiques ont montré que les levures et les champignons sont capables de se développer mieux que les bactéries. Ces micro-organismes supportent la salinité

Chapitre III Les déchets liquides (margines)

élevée et le pH acide caractéristique de ces effluents et résistent plus que les bactéries aux substances phénoliques (H.Aissam., 2001).

Comparaison de déférente caractéristique entre le système continue et discontinue

Tableau N°6 : Comparaison du système traditionnel et le système continu (Prévention de la pollution dans la Production d'huile d'olive)

Paramètre	Systèmes traditionnel	Systèmes en continu
Ph	4.5-5	4.7-5.2
DBO	120-130	45-60
DCO	90-100	35-41
Solides en suspension	1	9
Solides totaux	120	60
Solides minéraux	15	5
Substances volatiles	105	55
Matière grasse	0.5-1	3-10

III.4.Impacts environnementaux des margines

Comme les margines sont un sous-produit de la trituration des olives, on peut supposer sans risque qu'elles sont entièrement biodégradables. Cependant, les phénols et les lipides se décomposent à des vitesses de réactions beaucoup plus lentes que d'autres constituants, tels que les sucres ou les acides volatils à chaîne courte (Kapellakis et al, 2008). Cette résistance à la biodégradation, avec un taux de matière organique élevé, un pH acide et une demande chimique (DCO) et biologique (DBO) en oxygène (respectivement, 110 g/l et 170 g/l) (Ouzounidou et al, 2010) sont à l'origine de plusieurs impacts environnementaux. Cette situation est aggravée par le caractère saisonnier de la production de l'huile d'olive et les volumes importants de margines générées approchant les 30 millions de m³/an, dont 98% sont concentrés dans les pays du pourtour méditerranéen (Koutrotsios et Zervakis, 2014).

Le pouvoir polluant des margines est du des causes diverses parmi lesquelles nous pouvons citer :

III.4.1. Pollution de l'eau

- Le pH qui est la première cause directe de la mort des poissons lorsque la margine est déversée dans le lit des fleuves.
- La teneur en matière grasse qui provoque la formation d'une couche à la surface de l'eau empêchant sa correcte oxygénation et le passage de la lumière solaire et faisant obstacle au développement normal de la faune et la flore au sein des fleuves.
- Les substances phénoliques contenues dans les margines sont potentiellement toxiques et inhibent le développement des micro-organismes (**Francesco GL. (1993)**). D'une part, ces composés sont difficilement biodégradables.

Souvent rejetés dans des récepteurs naturels sans aucun traitement préalable, les margines nuisent fortement à la qualité des eaux de surfaces. La coloration des eaux naturelles due aux tannins est l'un des effets les plus visibles de la pollution (**Kapellakis et al., 2008**). Les margines déversées dans l'eau réduisent sa disponibilité en oxygène. Ce phénomène est accentué par la forte concentration des sucres réducteurs, qui peuvent stimuler la respiration microbienne, ce qui induit un déséquilibre de la totalité de l'écosystème (**Kapellakis et al., 2008**). A forte teneur en phosphore, les margines peuvent mener à l'eutrophisation (**McNamara et al., 2008**).

Les lipides forment un film sur la surface des eaux, ce qui empêche la pénétration de la lumière du soleil et l'oxygène, inhibant ainsi la croissance des plantes (**Kapellakis et al, 2008**). Les effets environnementaux négatifs comprennent aussi la décomposition et, par conséquent, l'hypoxie, qui induisent des réductions dans d'autres populations animales (poissons).

L'épandage des effluents d'huileries d'olive, très riches en éléments azotés, sur les sols peut également poser des problèmes environnementaux. En effet, les nitrates peuvent polluer les nappes situées dans ou à proximité de la zone d'épandage et souiller la qualité de l'eau potable (**Benyahia et Zein, 2003 ; Fki et al, 2005**).

III.4.2. Pollution de l'air

La décharge des margines dans les bassins d'évaporation à ciel ouvert, sur les terres ou dans les eaux naturelles génère des processus de fermentation et l'émission de plusieurs gaz, notamment le méthane, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène (**Niaounakis et Halvadakis, 2004**). Ce dernier conduit une pollution considérable par les odeurs même à grandes distances, en particulier au cours de la

Chapitre III Les déchets liquides (margines)

période de trituration des olives (Niaounakis et Halvadakis, 2004). La pollution de l'air a un impact négatif sur les activités économiques en zones touristiques et archéologiques.

III.4.3. Pollution des sols

L'épandage direct des margines sur les sols provoque un colmatage des sols et une diminution de leur qualité. Ces déchets sont à l'origine de l'augmentation de la salinité des sols (Fiestas et Borja, 1992) et de la diminution du pH, qui pourrait être à l'origine du changement de leurs caractéristiques physico-chimiques. De même, les substances toxiques contenues dans ces effluents se fixent dans les sols. Certaines de ces substances telles que les phénols peuvent inhiber l'activité microbienne et détruire la microflore du sol (Marisot et Tournier, 1986).

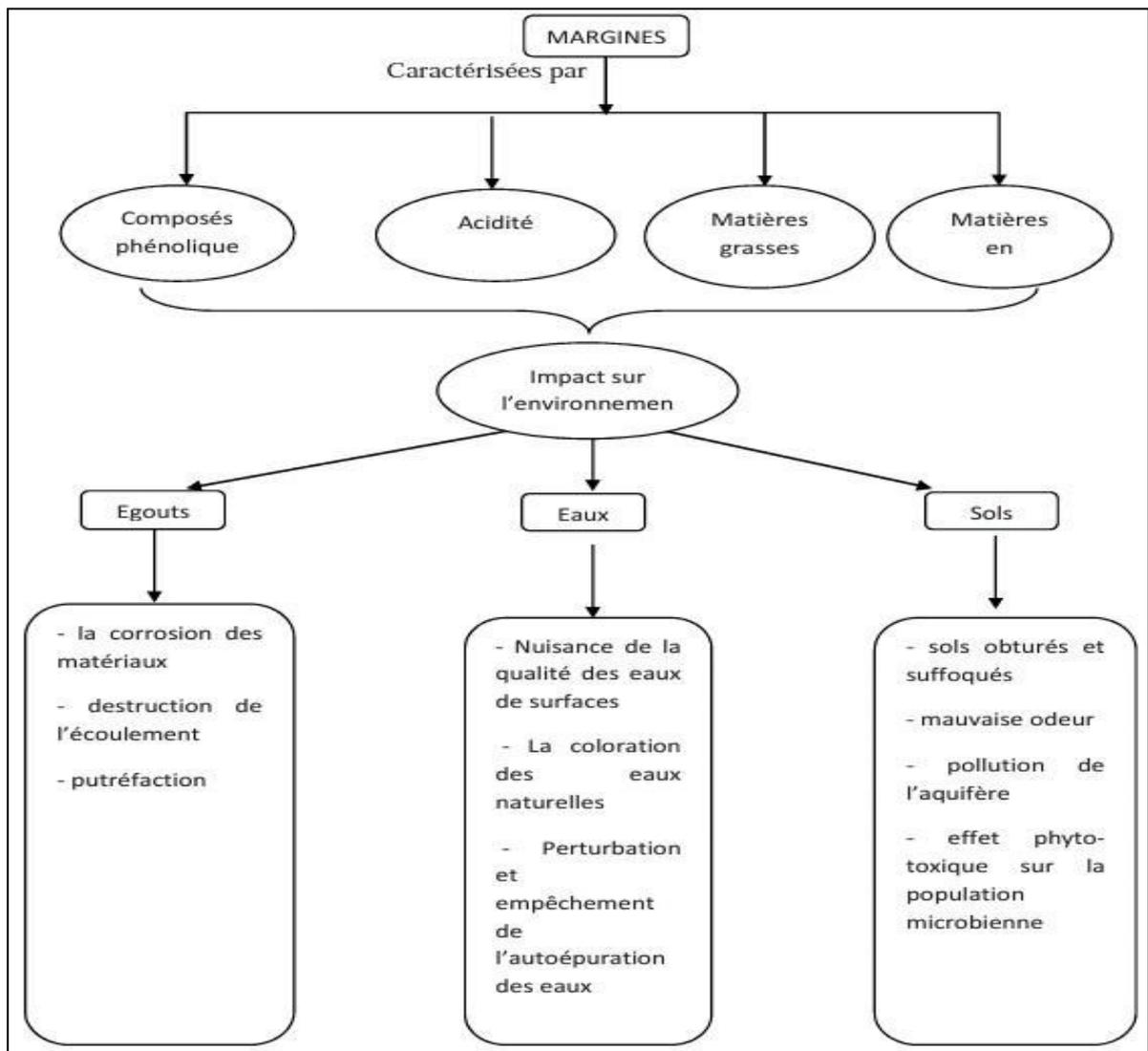


Figure N°4 : Conséquences environnementales des rejets de margines dans le milieu naturel (Projet SMAP III –Tunisie. 2006-2008).

III.5. Valorisation des margines

Les margines peuvent faire l'objet de plusieurs types de valorisation. On peut citer :

- Transformation des substances organiques des margines en biogaz (80% des substances organiques se transforment en biogaz pour donner 65-70 % de mélange) par une série de réactions biochimiques effectuées par deux types de bactéries acidogènes et méthanogènes (**Loulan PY, et al.1987**)
- Récupération des composés phénoliques qui peuvent être utilisés en industries pharmaceutique et cosmétique (**Knupp G, et al. 1996**).
- Production de protéines unicellulaires : ce procédé ne manque pas d'intérêt car il se traduit par une diminution de la DBO (60 % à 70 %) et l'obtention de 13 kg de levure par mètre cube de margines. En plus, les cellules de levure absorbent le colorant brun des margines qui empêche l'épuration parfaite des eaux polluées.
- Utilisation des margines comme substrat pour la culture de levures de types *candida sp* (**El Alami B. 2000**).
- Les margines peuvent être utilisées pour obtenir un compost fertilisant pour les sols (**Tomati U, et al. 1992**). L'avantage du compost formé à partir des margines en l'absence des micro-organismes pathogènes avec des concentrations élevées en phosphore et en potassium (**Galli E, Pasetti L. et al. 199**).

III.6. Les composés phénoliques

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires des végétaux. Ils correspondent à une large série de structures chimiques, leur élément structural de base est un noyau benzénique auquel sont directement liés un ou plusieurs groupes hydroxyles libres ou engagés dans une autre fonction chimique.

Ces composés proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive. Leur solubilisation dans l'huile est cependant inférieure à celle qui se produit dans les margines selon **Ranalli**. Les polyphénols sont dix fois plus abondants dans les margines que dans l'huile.

La teneur en polyphénols des margines dépend essentiellement de la variété et du degré de maturité de l'olive, des conditions climatiques et les techniques

Chapitre III Les déchets liquides (margines)

d'extraction utilisées (Khoufi S, et al 2006). Elle dépend aussi du temps de conservation (durée de stockage avant l'extraction) (Khoufi S, et al 2006).

Les composés phénoliques des margines sont très divers et leur structure est très variable. Plusieurs monomères ont été identifiés dans les margines. Ils sont représentés essentiellement par des acides et des alcools phénoliques. Les polyphénols identifiés dans les margines sont essentiellement les anthocyanes, la lignine et les tanins. Leur structure est très complexe et leur concentration peut atteindre 12 g.l⁻¹ (Belaid C, et al ; 2002).

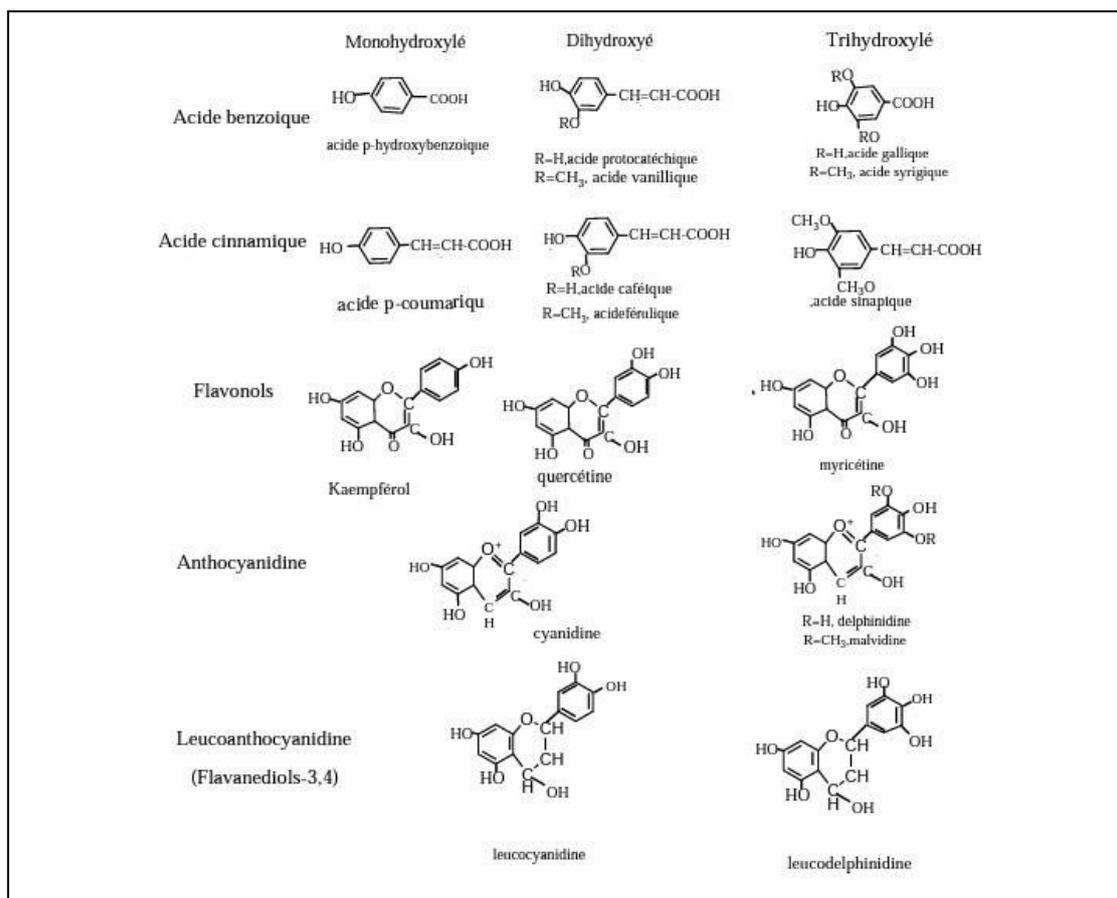


Figure N°5: Les principaux composés phénoliques des végétaux (Ribereau- Gayon P ; 1968).

III.6.1. Importance des composés phénoliques

a) Sur la santé humaine

Les antioxydants jouent un rôle important dans le métabolisme humain. Les réactions biochimiques qui ont lieu dans notre organisme produisent des radicaux libres qui initient des réactions d'oxydation en chaîne destructrices. Les antioxydants peuvent neutraliser ces radicaux libres et empêcher les réactions en chaîne initialisées par ces derniers. Les polyphénols préviennent le développement des maladies

Chapitre III Les déchets liquides (margines)

cancérogènes dans l'organisme en inhibant les réactions oxydatives et empêchant la formation d'ADN anormal (Ross R ; 1999). Une étude sur le cancer du côlon a également montré que des extraits phénoliques d'huile d'olive semblaient réduire la capacité d'adhésion des cellules cancéreuses, ce qui ralentirait la prolifération du cancer du côlon (Nkondjock A, et al ; 2003). L'hydroxytyrosol réduit le dépôt des LDL (Low Density Lipoprotein, ou mauvais cholestérol) dans les parois artérielles (Nkondjock A, et al ; (2003). Kratz M, Cullen P, et al ; 2002).

La présence de l'hydroxytyrosol et de quelques polyphénols est corrélée à une réduction de la formation des molécules pro-inflammatoires (Rotondo S et De Gaetano G. 2000). Les polyphénols améliorent le tonus veineux et les drainages lymphatiques, favorisent la circulation capillaire en diminuant le processus inflammatoire et accélèrent la cicatrisation des ulcères veineux. Des médicaments à base des biflavonoides comme l'héspéridine sont utilisés dans le traitement des insuffisances veineuses chroniques et la prévention des thromboses post opératoire.

L'acide caféique, l'acide férulique ainsi que l'hydroxytyrosol sont impliqués dans la protection contre les maladies cardiovasculaires. Ils ont un effet cytoprotecteur sur les cellules endothéliales en bloquant l'augmentation de la concentration de Ca^{+2} en réponse à l'oxydation des LDL (Viera O, et al ; 1998).

b) En cosmétologie

L'intérêt des composés phénoliques en cosmétologie est lié aux propriétés suivantes : propriété antioxydant, capacité de chélate les métaux, pouvoir anti-inflammatoire, effet antimicrobien et l'intervention sur l'activité de nombreuses enzymes. Ils permettent de lutter contre le vieillissement cutané en tant que molécule anti-radicalaire et en tant que protecteur des protéines de la peau comme l'élastine et le collagène. Le seul frein de l'utilisation des polyphénols en cosmétologie est leur forte réactivité à l'oxydation et leurs instabilités dans les formulations cosmétiques conduisant ainsi à la variation possible de l'odeur et de la couleur (Macheix JJ, et al ; 2005).

c) Rôles des polyphénols dans les aliments et les végétaux

Les polyphénols ont la capacité d'influencer l'aspect des aliments et notamment leurs couleurs. Ils peuvent provoquer leur brunissement car leur auto-oxydation conduit à une coloration. Ils améliorent le goût et la conservation des

Chapitre III Les déchets liquides (margines)

produits grâce à leurs propriétés anti-oxydantes. Dans les végétaux, ils jouent un rôle dans la coloration des fleurs et des fruits qu'ils rendent attractifs à l'insecte qui assure la fécondation et dans la protection des végétaux contre le stress environnemental tout en luttant contre les micro-organismes, les bactéries et les champignons.



Étude expérimentale

Chapitre IV

Matériels et Méthodes

Chapitre IV Matériels et méthodes

IV.1. Introduction

Vue l'importance des sous- produits oléicoles et ses diverses applications, nous nous sommes intéressés à la fois à leur caractérisation et valorisation. Pour cela et dans ce contexte, nous avons choisie deux types de procédés d'extraction des huiles d'olive l'une et moderne et l'autre traditionnelle, pour lesquels nous avons essayé à travers ce modeste travail réalisée au sein des laboratoires de la faculté des sciences de l'ingénieur de l'université de BOUMERDES de :

- ❖ Caractérisation des margines
- ❖ Extraction des huiles issues de ces margines pour une éventuelle valorisation en savonnerie (savon dur et savon liquide)
- ❖ Caractérisation et valorisation des grignons d'olive et de la pulpe (pour une utilisation ultérieure dans la panification et biscuiterie.)

IV.2. Échantillonnage

Les prélèvements d'échantillons de margines ayant fait l'objet de cette étude provient de la trituration des olives de variété CHEMLAL (centre Algérien) de deux unités modernes situées à : de BENI AMRANE et CHLEF ; et deux autres traditionnelles situées à KEDDARA et BEJAÏA, récoltés au cours de la saison oléicole 2017-2018

La margine ayant fait l'objet de cette étude provient de la trituration des récoltée au cours de la saison oléicole 2017-2018

IV.3. Caractérisations

IV.3.1. Séparation des différentes phases de la margine (prétraitement)

Avant de procéder au dosage des différents paramètres physico-chimiques, les échantillons de margines sont centrifugés (4500trs/min pendant 20min) dans une centrifugeuse Sigma 2-16 PK.

IV.4. Analyse physico-chimique des margines

La caractérisation physico-chimique et minéralogique a été basée sur l'étude des paramètres suivants : Acidité (pH), matières en suspension (MES), matière minérale (MMS), matière volatile (MV), demande chimique en oxygène (DCO), demande biochimique en oxygène (DBO₅), composés phénoliques, conductivité, chlorures, calcium, magnésium.

IV.4.1. Détermination des paramètres organiques

IV.4.1.1 Détermination de pH (norme NFT 90-017) (Rejeseck., 2003)

La mesure de pH est faite pour trois échantillons de margine non diluée : brute, Après l'étalonnage du pH-mètre (HANNA PH 210). On plonge l'électrode de mesure dans un bécher contenant un volume de 20 à 30 ml de margine et on note le pH.

IV.4.1.2. Détermination des matières Sèche en suspension MSES (norme NFT9-105-2) (Rejeseck., 2003)

La séparation de MSES se fait par centrifugation. La margine décantée est centrifugé à grand vitesse (4500trs/mn) pendant 20mn.

Un volume de 221,1ml de margine est centrifugés. Les culots déposés au fond du pot de la centrifugeuse sont transvasés dans des capsules en porcelaine probablement séchée à 105°C et pesée (M1). On rince les pots de centrifugation avec l'eau distillée et on recueille les eaux d'entraînement dans les capsules, ensuite on les sèche à une température de 105°C ± 2°C, après élimination totale de l'eau on laisse les capsule se refroidies dans un dessiccateur et on pèse de nouveau, on recollée les opérations de séchage, de refroidissement de pesée jusqu'à ce que la différence entre deux pesées successives ne dépasse pas 0,5 mg(M2).

La teneur en MSES est calculée à partir de la formule suivante :

$$[\text{MSES}](\text{mg/l}) = \frac{M_2 - M_1}{V_e} \times 1000$$

IV.4.1.3. Détermination de la matière minérale et matière volatile (Rodier., 2009) (Rejeseck., 2003)

Pour la détermination des matières minérales et volatiles, la margine est centrifugée à grande vitesse comme pour le cas de MSES. Après récupération du culot est le séchage à 105°C, le culot est calciné à 525°C pendant 2h. Après refroidissement dans un dessiccateur, on pèse les capsules jusqu'à une masse constante(M3) (M1 c'est la masse de capsule vide). La teneur en matières minérales en suspension est sous la forme suivante :

$$[\text{MMS}](\text{mg/l}) = \frac{M_3 - M_1}{V_e} \times 1000$$

La différence entre les concentrations de MSES et MMS est considérée comme matières volatiles en suspension MVS :

$$[MVS](mg/l) = [MESS] - [MMS]$$

IV.4.1.4 Détermination de la Demande Chimique en Oxygène DCO (norme NFT 90-101)(Rejesek., 2003)

Appareillage et Réactifs

- Tubes DCO LCK514 HACH.
- Spectrophotomètre de type DR1900.
- Réacteur à 150°C.
- Micropipette de 1 ml.



Figure N°6: Un DCO-mètre

Mode opératoire

- Homogénéiser l'échantillon à analyser en agitant pendant 2 minutes.
- Allumer le thermo réacteur et préchauffer à 150°C.
- Agiter le tube LCK514 bien. Ouvrir et tube avec 0.5 ml d'échantillon à analyser.
- Fermer hermétiquement le bouchon du tube. Mélanger le contenu en tenant le tube par le bouchon. Placer le réacteur et laisser le pendantes 15 minutes
- Mettre en marche le DR1900 en appuyant sur la touche POWER.
- Choisir le programme 'DCO 514'. Presser : SELECTION , l'affichage indique : mg/l de DCO.

- Placer le tube dans **DR1900**. Presser **MESURE** : l'affichage indique le résultat en mg/l de DCO.

IV.4.1.5. Détermination de la Demande biochimique en oxygène DBO_5 (Rodier., 2009)

Appareillage et Réactifs

- Pastilles de soude caustique.
- Flacons d'échantillon bruns en verre de 500 ml de capacité.
- Barreau magnétique d'agitation.
- Armoire thermo statée à 20 °C.
- Flacon avec pastilles de soude.
- Dispositif d'agitation.



Figure N°7: Un DBO_5 -mètre

Mode opératoire

La valeur de la prise d'essai est déterminée en fonction de la valeur de la DCO comme le montre le tableau ci –dessous :

Tableau N°7: prise d'essai de la DBO_5 en fonction de la valeur de la DCO

Marge de DCO	Volume d'eau en ml
0-40	432
0-80	365
0-200	250
0-400	164
0-800	95
0-2000	43.5
0-4000	22.7

- Mesurer la prise d'essai et l'introduire dans le flacon brun.
- Introduire un barreau magnétique dans le flacon.
- Placer dans le col de la bouteille le support en caoutchouc qui contiendra une à deux pastilles de NaOH .
- Mettre le bouchon , sans le serrer , Enclencher l'agitation et laisser pendant une demi-heure dans le brut de saturer la bouteille en oxygène.
- Serrer le bouchon bien et noter la date de la mise en marche.
- Lire quotidiennement les valeurs de la DBO₅.
- Après le cinquième jour, lire le résultat final correspondant à la consommation d'oxygène en mg/l.

IV.4.1.6. La teneur en polyphénols

IV.4.1.6.1. Extraction des polyphénols totaux

Les composés phénoliques contenus dans les margines sont déterminés en utilisant de l'acétate d'éthyle (**Visioli F et al, 1999 ; De Marco E et al**). Les margines doivent, au préalable, subir un prétraitement par l'hexane pour éliminer les lipides.

- Dilapidation des margines 20 ml de margines sont centrifugées pendant 10 min à 3200 g. Deux phases sont obtenues : une phase aqueuse et un culot précipité. 10 ml de la partie aqueuse sont ajoutées à 20 ml d'hexane. La solution est mélangée à l'aide d'un mixer électrique (Ultra-Turax), pendant 3 min à une vitesse de 13.500 tr/min. Après 15 min, les margines sont recueillies après séparation complète en deux phases : l'hexane (surnageant) et les margines délipidées (culot) prêtes à une extraction liquide-liquide.
- Extraction à l'acétate d'éthyle 1,5ml d'acétate d'éthyle sont additionnés à 2ml de margines délipidées, l'ensemble est homogénéisé à l'aide d'un mixer électrique (Ultra-Turax) pendant 3 min à une vitesse de 13.500 tr/min. Après 15 min, le mélange est complètement séparé en deux phases : l'acétate d'éthyle riche en poly-phénols (surnageant) et les margines (culot) (**Figure N°8**).

Les composés phénoliques contenus dans le foin de vesce-avoine sont extraits par une solution aqueuse d'acétone (70%). Il s'agit d'une double extraction dans laquelle 0,2g de l'échantillon sont dilués dans 10 ml d'acétone (70%) puis centrifugés à 3000 g pendant 10 min, à 4°C. Le surnageant (S1), qui en résulte, est recueilli et

conservé dans la glace à 4°C. Le culot est remis en suspension dans 10 ml d'acétone (70%) et il est, à nouveau, centrifugé comme précédemment. Le culot est alors éliminé, l'extrait final est obtenu en mélangeant les surnageant (S1) et (S2) (FAO/IAEA. 2000).

IV.4.1.6.2. Dosage des poly-phénols totaux

Les poly-phénols sont dosés par la technique colorimétrique de Folin-Ciocalteu's (Makkar H.P.S . et al 1993). Un aliquote de 50 µl de l'extrait phénolique est mélangé à : 950 µl d'eau distillée, 500 µl de solution de Folin-Ciocalteu's (1N) et 2,5 ml de carbonate de sodium (Na₂CO₃ 20%). Le développement d'une couleur bleue est obtenu après incubation à l'obscurité et à température ambiante pendant 40 min. L'absorbance est mesurée par spectrophotométrie à une longueur d'onde de à 725 nm. Les résultats sont rapportés à une courbe étalon standard, ils sont exprimés en milligrammes équivalents d'acide gallique par litre d'extrait (µg EAG/l).

Le taux de poly-phénol totaux dans nos extraits, a été calculé à partir d'une courbe d'étalonnage linéaire (voir l'Annexe I), établie avec des concentrations précises d'acide gallique (200 mg/l), comme standard de référence, dans les mêmes conditions que l'échantillon.

IV.4.1.6.3. Préparation de la courbe d'étalonnage de l'acide gallique

On prépare une solution de 200 mg/l d'acide gallique. On fait des dilutions de cette solution, avec des facteurs de : S/S, S/2, S/4, S/6, S/8 et S/10 pour avoir différentes concentrations (tableau).

Tableau N°8: la dilution de l'acide gallique

Dilutions	S	S/2	S/4	S/6	S/8	S/10
Concentration (mg d'acide gallique/l)	200	100	50	33.33	25	20

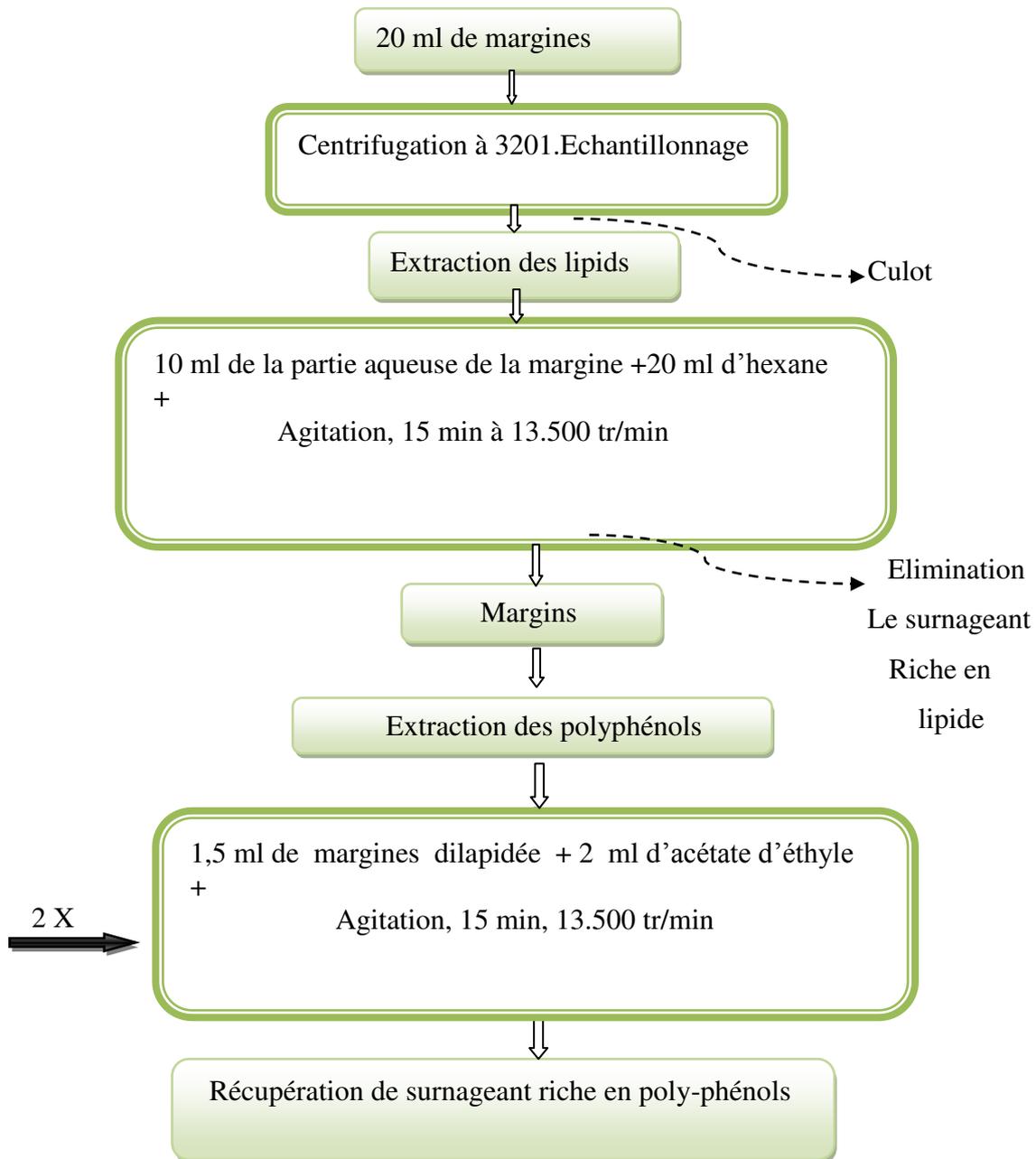


Figure N°8 : Méthode d'extraction des poly-phénols des margines.

IV.4.2. Détermination des paramètres minéraux

IV.4.2.1. La conductivité (norme NFT 90-111)

La conductivité électrique est mesurée pour deux échantillons de margine : filtrée (sans dilution), Après le rinçage de la sonde du conductimètre (Consort C533), on le plonge dans un bécher contenant 20 à 30 ml de margine à analyser, en prenant soin à ce que les électrodes soient complètement immergées. On agite la margine afin

que la concentration ionique entre les électrodes soit identique à celle du liquide ambiant et aussi pour éliminer les bulles d'air des électrodes, on lit la valeur de conductivité en prenant compte de la température de mesure.

La salinité (S) déduite à partir de l'expression suivante :

$$S = 0,7 \times CE \text{ (ms/cm)}$$

IV.4.2.2. Calcium et magnésium (Rodier., 2009)

Le calcium et le magnésium présents dans les margines sont complexés par l'éthylène diamine tétra-acétate disodique (EDTA) en milieu tamponné. Le noir erichrome T (NET), qui donne une couleur rouge foncée ou violette en présence des ions Mg^{+2} et Ca^{+2} est utilisé comme indicateur coloré pour la détermination de la dureté totale. Les ions Ca^{+2} sont dosés par l'EDTA en milieu alcalin (pH 12) et en présence d'indicateur coloré. Les ions Mg^{+2} sont précipités puis déterminés par différence entre la dureté totale et le calcium. Les deux sont exprimés en $g.l^{-1}$ (voir l'Annexe II).

IV.4.2. 3. Chlorures (Rodier., 2009) (AFNOR T90-014)

Les chlorures sont dosés par la méthode de Mohr, en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent et en présence du chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent.

IV.4.3. Détermination des paramètres métalliques

IV.4.3.1. Détermination des métaux lourds pas spectrométrie par touche à plasma.

La spectrométrie par touche à plasma est une méthode physique d'analyse chimique permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément.

Mode opératoire

- Lance la configuration de l'équipement en fonction des éléments à analyser.
- Faites passer les standards (sont deux solution diluées de l'acide nitrique à différents facteurs de dilution) de plus petit au plus grands et le blanc étalon (c'est la solution à 0.5% de HNO_3).
- Deux solutions étalons se révèlent suffisantes pour vérifier la courbe d'étalonnage (la valeur supérieure et la valeur inférieure).

- Commence l'analyser de solution d'étalonnage de vérification et la solution du blanc de la gamme d'étalonnage tous les dix (10) échantillons.

IV.5. Caractérisation des huiles

IV.5.1. Introduction

Cette partie a été dédiée à l'étude des quatre échantillons de l'huile d'olive extraites à partir des margines citées précédemment (l'huile d'olive de BENI AMRANE (moderne), KEDDARA (traditionnelle) et de CHLEF (moderne) ; et BEJAIA (traditionnelle) de variété CHEMLAL centre Algérien. Ces échantillons subissent une panoplie d'analyse, à savoir :

- indices d'acide,
- de saponification,
- indice d'ester,
- indice de peroxyde

Pour une éventuelle valorisation, nous avons essayé de préparer deux types de savons à partir des huiles issues des margines de la région de BENI AMRANE, dont l'un est dur et l'autre sous forme liquide. Ces deux savons vont subir une succession d'analyse tel que :

- pH
- Teneur en alcalin
- Pouvoir moussant
- La teneur en matière actif
- La teneur en humidité
- Teste de lavage

IV.5.2. L'analyse physico-chimique

IV.5.2.1. Indice de saponification

C'est le nombre de milligrammes de potasse (d'hydroxyde de potassium KOH) nécessaire pour saponifier 1 g de corps gras (acides gras libres et liés) dans les conditions spécifiées dans la présente méthode.

Principe

Le principe consiste à l'ébullition à reflux d'échantillon contenant l'huile avec une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium pendant une heure, puis titrage de l'excès d'hydroxyde de potassium, par une solution titrée d'acide chlorhydrique. Un essai à blanc (sans matière grasse) est réalisé dans les mêmes conditions. (J.O.R.A.D.P, 2011. N°68-P26)



Figure N°9: Chauffage à reflux pour la détermination de l'indice de saponification.

Matériels et réactifs

Le tableau suivant présente les matériels et les réactifs relatifs à l'indice de saponification :

Tableau N°9 : Matériels et réactifs relatifs à l'indice de saponification.

Matériels	Réactifs
<ul style="list-style-type: none"> • Balance analytique • Fiole de bouchons • Burette • Pipette jaugée 	<ul style="list-style-type: none"> • Potasse alcoolique de concentration KOH 0,5 mol/l • Acide chlorhydrique HCL de concentration 0,5 mol/l • Phénolphtaléine à 1%

Mode opératoire

- Préparation de la solution de potasse alcoolique à 0,5 mol/l :
40g de KOH \longrightarrow 1000 ml (1N)
14,257g KOH \longrightarrow 500 ml (0,5N)
- Peser 2g d'huile, ajouter 25ml de KOH alcoolique de 0,5N ;
- Chauffer le mélange pendant 1 heure ;
- Ajouter quelque goutte de phénolphaléine et titrer avec HCl (0,5N)
- Préparer le blanc dans les mêmes conditions que l'essai et sans échantillon.

➤ Expression des résultats

$$I.S = \frac{(V_0 - V_1)}{PE} \times N_{HCl} \times Eq$$

V₀: Volume de HCl en ml utilisé pour l'essai à blanc

V₁: Volume de HCl pour l'échantillon

PE: Prise d'essai

N_{HCl}: Normalité d'HCl (0,5N)

Eq: Equivalent gramme de KOH = 56,1g.

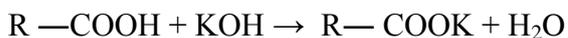
IV.5.2.2. L'indice d'acide (IA) (conformément à la norme NF T60-204)

Est le nombre de milligrammes de potasse (KOH) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans un gramme (1g) de corps gras.

Acidité : Expression conventionnelle du pourcentage d'acides gras libres

Principe

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



AGL **Potasse** **Savon** **Eau**

➤ Matériels et réactifs utilisés

Le tableau suivant présente les matériels et les réactifs relatifs à l'indice d'acide :

Tableau N°10 : Matériels et réactifs relatifs à l'indice d'acide.

Les réactifs	Les matériels
l'alcool éthylique à 96°, l'éther diéthylique, la soude ou potasse aqueuse 0,1N phénolphtaléine à 1% dans l'alcool éthylique.	des fioles coniques de 100 à 150 ml, une burette de 25ml, des pipettes, et une éprouvette graduée de 250ml.

Mode opératoire

- Peser 3à 5g de matière grasse, ajouter 50 ml d'alcool d'alcool éthylique-éther diéthylique proportion 1/2,
- on dissout l'échantillon en chauffant et en agitant énergétiquement.
- on ajoute 1 à 2 gouttes de phénolphtaléine

Titrer par la solution de la solution de soude décimale avec agitation jusqu'à l'obtention d'une couleur rose persistante quelques secondes. soit V le volume en ml de soude employé.

➤ Expression des résultats

L'indice d'acide en mg est calculé selon la formule suivante :

$$I.A = \frac{V \times 5,61}{P}$$

V : volume de soude employé.

p : poids de la prise d'essai.

5,61 : nombre de mg de potasse équivalent à 1ml de soude à 0,1N.

L'acidité en (%) pour toutes les autres huiles est calculée par :

$$A\% = \frac{282}{56,1 \times 1000} \times I.A = 0,5 \times I.A$$

282 : poids moléculaire respectif d'acide oléique.

IV.5.2.3. L'indice d'ester

Est le nombre de milligrammes de KOH nécessaire pour saponifier les acides gras liés contenus dans un gramme de corps gras.

Ce paramètre est donné par différence entre l'indice de saponification et l'indice d'acide :

$$I.E = I.S - I.A$$

IV.5.2.4. Indice de peroxyde

C'est la quantité de substances de l'échantillon, exprimée en termes d'oxygène actif, qui oxydent l'iodure de potassium dans les conditions spécifiées dans la présente méthode. (**Journal officiel Algérien; 2011. N°64.P26-28**).

L'indice de peroxyde est une mesure permettant d'estimer la quantité de peroxyde présent dans une matière grasse. Les peroxydes constituants caractéristiques de l'oxydation des acides gras insaturés sont déterminés en se basant sur leur propriété de libérer l'iode de l'iodure de potassium dans les milieux acides. L'iode libéré est mesuré par la réaction avec le thiosulfate, sachant que 1ml de thiosulfate 0.01N correspond à une quantité de 80mg d'oxygène fixé sur les acides gras (**LION, 1955**).

Note : L'indice de peroxyde est généralement exprimé en milliéquivalents (méq) d'oxygène actif par kilogramme d'huile, mais il peut également être exprimé (en unités SI) en milli moles (mmol) d'oxygène actif par kilogramme d'huile. La valeur en mmol d'oxygène actif par kg représente la moitié de la valeur exprimée en méq d'oxygène actif par kilogramme. L'indice de peroxyde (méq d'oxygène actif par kilogramme) multiplié par la masse équivalente d'oxygène actif (égale à 8) est égal à la quantité d'oxygène en milligrammes par kilogramme d'huile.

Principe

Une prise d'essai est mise en solution dans un mélange d'acide acétique et de chloroforme qui sera traitée par la suite par une solution d'iodure de potassium. On titre l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon (indicateur coloré). Ce paramètre nous renseigne sur le degré d'oxydation des huiles

Matériels et réactifs**Tableau N°11:** matériels et réactifs relatifs à l'indice de peroxyde.

Matériels	Réactifs
Balance analytique	Eau distillée
Burette	Chloroforme
Erlenmeyer de 250ml	Acide acétique glacial
Pipette	Empois d'amidon à 1%
	Solution aqueuse saturée d'iodure de potassium (KI) à 144g dans 100ml d'eau.
	Solution aqueuse de thiosulfate de sodium (Na ₂ S ₂ O ₃) 0.01N

Préparation des solutions

- Empois d'amidon : On pèse environ 1g d'amidon et on le dissout dans 100ml d'eau distillée.
- Solution de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃) à 0.01N : Dissoudre 2.48g de Na₂S₂O₃ (H₂O) dans un litre d'eau distillée.

Mode opératoire

Peser 2g d'huile, ajouter 10ml de chloroforme, 15ml d'acide acétique glacial et 1ml d'une solution saturée d'iodure de potassium, agité pendant 1min. Après 15min d'incubation à l'obscurité, 75ml d'eau distillée sont ajoutés et l'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃) à 0,01N en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré, jusqu'à la disparition de la couleur violette.

Un témoin (**sans matière grasse**) est réalisé dans les mêmes conditions.

L'indice de peroxyde (**IP**) est déterminé selon la formule suivante :

$$I.P = \frac{N(V_0 - V)}{m} \times 1000$$

N : Normalité de Na₂S₂O₃ (0,01 N) ;

V : Volume en ml de Na₂S₂O₃ nécessaire pour le titrage de l'essai à blanc;

V_0 : Volume en ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nécessaire pour le titrage de l'échantillon ;

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

IV.5.3. Préparation des savons (dur et liquide) à base d'huiles d'olive issue sur la margine de BENI AMRANE

IV.5.3.1. Principe de fabrication des savons (dur et liquide) par le procédé à froid

La saponification à froid est un procédé simple qui demande peu de temps et d'énergie. En outre le savon produit contient de la glycérine. Celui-ci a un effet bénéfique sur la peau et peut contribuer à une bonne conservation de tels savons pendant le stockage (prévention de la déshydratation). Les savons produits à froid sont bien solubles et, selon la nature du corps gras de départ, moussent abondamment (KONE, 2000).

La saponification est définie comme la réaction entre un alcali (la lessive) et un corps gras (**huile ou graisse**). Les composés formés sont le savon et la glycérine. Ces deux composants peuvent être séparés mais dans la savonnerie artisanale en général, on ne procède pas à cette étape étant donné que la glycérine ne gêne pas, au contraire, elle donne une valeur ajoutée au produit fini.

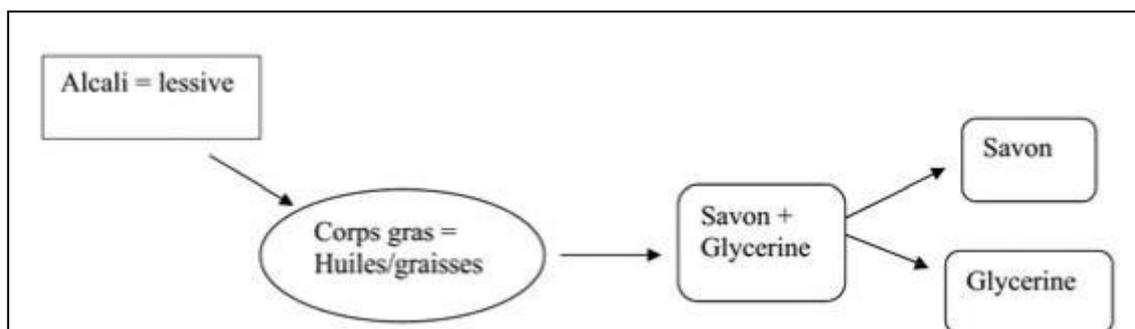


Figure N°10 : le procédé de saponification

➤ La lessive de potasse

L'hydroxyde de potassium (KOH) ou la potasse caustique est un alcali qui, en réaction avec des corps gras, donne du savon mou. Cette lessive est surtout utilisée dans la fabrication des savons liquides et des shampoings. Son pH est basique (en solution). La solution aqueuse de potasse est préparée par la dissolution de KOH dans l'eau distillée.

Mode Opératoire

➤ La saponification à froid

Le procédé à froid n'utilise pas de source de chaleur, mais plutôt un système permettant de maintenir la température en milieu froid. Ce procédé consiste à ajouter

graduellement une solution de soude sur un corps gras en agitant constamment et jusqu'à épuisement complet de la solution, permettant de maintenir la température $e \leq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**Lisette Caubergs**).

➤ **La réaction de saponification est :**

- Corps Gras + NaOH (ou KOH) \rightarrow glycérine+ savon
- La soude caustique (NaOH) produit un savon dur.
- La potasse caustique (KOH) produit un savon mou.

Pour réaliser les calculs théoriques de notre soude pure, nous devons se basé sur l'indice de saponification.

Cet indice de saponification permet de connaître la quantité de la soude nécessaire pour saponifier l'huile (corps gras).

Lors de la réaction entre l'alcali et l'eau il se dégage beaucoup de chaleur. L'eau qui se mélange avec l'hydroxyde de soude va chauffer, d'où la nécessité de verser la soude dans l'eau et pas le contraire !

Tableau N°12 : Larecette du savon préparé voir (AnnexeIX)

SAVON DUR	SAVON LIQUIDE (MOU)
500g d'huile d'olive.	600g d'huile d'olive.
62,244g de soude caustique (NaOH).	109,692g de potasse caustique.
283,556g de l'eau distillée.	367,229g de l'eau distillée.

IV.5.3.2. Étapes de préparation du savon

IV.5.3.2.1. Préparation de la solution de potasse

Peser séparément l'eau puis la potasse et verser la potasse dans l'eau (pas l'inverse). La température de la solution augmente, agiter doucement jusqu'à ce que toute la potasse soit dissoute. Laisser la température redescende entre 40°C et 45°C .

IV.5.3.2.2. Préparation du mélange d'huile

Dans une casserole en inox ou un récipient en verre, peser le mélange d'huiles et chauffer délicatement à feu doux jusqu'à température entre 40°C et 45°C .

IV.5.3.2.3. Mélanger à l'aide d'un mixeur

Mélanger à l'aide d'un mixeur pendant 05 à 10 min jusqu'à l'obtention de « la trace »

IV.5.3.2.4. Moulage :

Couler la pâte dans des moules en plastique, recouvert de papier ayant les formes voulues.

Les moules doivent être recouverts d'un film plastique afin d'éviter la fuite du parfum et permettre la finalisation de la réaction de saponification durant les trois jours de moulage précédant le séchage à l'air libre. Les savonnières, les bouteilles en plastique peuvent être utilisés comme moules.

IV.5.3.2.5. Démoulage :

En fin après deux semaines on a démoulé le savon.

IV.5.3.2.6. Séchage :

Sécher à l'air libre et à l'ombre pendant trois à quatre semaines, selon le type de savon.



Figures N°11 : les étapes de préparation du savon dur d'huile d'olive

IV.5.3.3. Préparation du savon liquide

Le savon liquide est préparé par dilution du savon pâteux.

Mode opératoire

Prendre une quantité déterminée du savon pâteux, ajouter une quantité déterminée d'eau distillée, et délicatement pour ne pas former de mousse. Laisser reposer et mélanger délicatement chaque jours jusqu'à dissolution complète de la pâte à savon, pendant environ une semaine.

IV.5.4. Analyse physico-chimique effectués sur le produit fini (savon dur et liquide)

IV.5.4.1. Le pH du savon

On dissout 0,5g de savon râpé dans un bécher à 100ml d'eau, on laisse sous agitation pendant 10 min ou plus (jusqu'à dissolution complète). On arrête l'agitation, on plonge l'électrode de mesure (électrode de verre) dans la solution à analyser. On a fait la lecture après la stabilité des chiffres. Le pH a été mesuré par un pH mètre Hanna instruments.



Figure N°12: le savon liquide d'huile d'olive.

IV.5.4.2. La teneur en alcali libre (NaOH ET KOH) (NF T60-308)

C'est le nombre de gramme d'alcali libre contenu dans 100g de savon, exprimé en pourcentage.

Principe

La teneur en alcali libre des savons est déterminée suivant la norme NF T60-308. Elle se fait par la dissolution du savon dans une solution éthanoïque et

neutralisation de l'alcali libre par une solution d'acide sulfurique dont l'excès connu est titré en retour par une solution éthanoïque d'hydroxyde de potassium.

Mode opératoire

- Peser 5g du savon conditionné dans un bécher, ajouter 75ml l'éthanol neutralisé.
- Chauffer pour dissoudre le savon.
- Ajouter quelque goutte de phénylnphtaleïne (apparition d'une coloration rose).
- Titrer le mélange avec l'acide sulfurique (0,1N) jusqu'à la disparition de la couleur rose.

➤ **Expression des résultats**

$$\text{Teneur en alcali (\%)} = [V (\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot N (\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \text{Eq}_{\text{NaOH}} / 10 \cdot \text{PE}]$$

V : Volume de H_2SO_4 .

N : Normalité de H_2SO_4 .

Eq: Equivalent grammes $\text{NaOH} = 40\text{g}$.

PE: Prise d'essai = 5g.

IV.5.4.3. Teneur en humidité

❖ **Définition**

C'est la perte en masse subite par l'échantillon après chauffage. Elle est exprimée en pourcentage de masse.

Principe

Il consiste à provoquer le départ d'eau par chauffage d'une quantité connue du savon jusqu'à élimination complète de l'eau. (Benosman et Mamchaoui, 2005).

Matériels

- Balance analytique.
- Dessiccateur.
- Étuve.
- Capsule de porcelaine

Mode opératoire

Chauffer une prise d'essai environ 1,346 g à l'étuve à 105°C pendant quatre heures (jusqu'à élimination complète de l'eau) puis déterminer la perte en masse.

❖ **Expression des résultats**

$$H (\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_1 - M_0} \times 100$$

M_0 : Masse de la Capsule de porcelaine vide.

M_1 : Masse de la prise d'essai avant le séchage contenant la prise d'essai.

M_2 : Masse de la prise d'essai après le séchage.

IV.5.4.4. Détermination de pouvoir moussant

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

Il consiste à mesurer le volume de mousse obtenue après le mouvement circulaire et on mesure la décroissance de la hauteur de la mousse.

Détermination

On dissout 1g de savon râpé dans un bécher de 100ml 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.

IV.5.4.5. Détermination de la matière active

On dissout 1g de savon râpé dans un bécher de 100ml d'eau, on laisse sous agitation pendant 10 min ou plus (jusqu'à dissolution complète) (solution de 1% du savon).

Mode opératoire

- 10 ml de l'Ethanol.
- 10 ml d'eau distillé.
- 15ml de chloroforme.
- 10 ml de solution mère (Solution de 1% du savon).
- 1 ml de solution de NaOH de (1N).
- Quelques goutte d'indicateur flurorexant.

Et on titre avec une solution de Hyamine (est une tension active cationique) jusqu'à l'apparition de la truble.

IV.5.4.6. Teste de lavage

On dissout 1g de savon râpé dans un bécher de 100ml d'eau, on laisse sous agitation pendant 10 min ou plus (jusqu'à dissolution complète) (solution de 1% du savon).

Et on met dans une bouteille, on ajoute un morceau d'un tissu (tissu des taches), on laisse sous agitation pendant 10 min après on arrête l'agitation et on le laisse pendant 20min on lave les taches analysés et on observe la diminution des taches.

II.6. Caractérisation de la poudre des grignons

La poudre utilisée est séché naturellement à l'air libre (séchage solaire) à des températures variant de 20 à 25°C (ambiante), pendant une semaine. C'est un mode de séchage traditionnel appliqué localement.

Pour pouvoir effectuer des analyses physico- chimiques sur les poudres le mélange grignons et sciure d'olive, les échantillons ont été séché dans une étuve ventilée à une température de 103°C pendant 24h (jusqu'à la stabilisation du poids).

Le broyage : Le broyage est une opération qui consiste à diminuer la taille des particules. Il est réalisé à l'aide d'un broyeur modèle « LAW », à une vitesse de 3000 tr/mn

Le tamisage: Le tamisage est une opération qui consiste à éliminer le maximum de débris de noyaux. Le type de séparateur devrait être capable avant, d'éliminer le maximum de fragments de noyaux. Après broyage les produit est tamisé à l'aide d'un tamis de 125 et à 63 µm diamètre.

IV.6.1. Traitement physico-chimique des grignons d'olive

IV.6.1.1. Détermination de la teneur en eau (Audigie et al.1980)

La teneur en eau est déterminée par la méthode de Audigie **et al.1980**. Pour cela 10 g (P) de chaque régions sont pesés dans des creusets (P1). Ensuite ils sont placés dans une étuve réglée à 105 °C pendant trois heures. Le poids (P2) est déterminé par une balance.

La teneur en eau (%) du matériel végétal est donnée par la formule suivante :

$$\text{Teneur en eau (\%)} = ((P1-P2)/ P) \times 100$$

Soit P : masse en g de la prise d'essai, P1 : masse en g de la prise d'essai avant séchage, P2: masse en g de la prise d'essai après séchage

A partir de la teneur en eau, on détermine le taux de matière sèche qui est donné par la formule suivante :

$$\text{Taux de matière sèche (\%)} = 100 - \text{teneur en eau (\%)}$$

IV.6.1.2. Déterminer la teneur en cendre (NFV05-113 ,1972)

La teneur en cendre est déterminée par incinération de la matière sèche du produit dans un four à moufle à une température de 550C° jusqu'à combustion complète de la matière organique (AFNOR, 1976). Pour cela, dans une capsule préalablement tarée on pèse 2g (P) de la poudre et les capsules (M1) sont placées dans un four à moufle réglée à 550+15C° pendant 5 heures jusqu'à l'obtention d'une couleur grise claire au blanchâtre. Les capsules sont pesées à nouveau après refroidissement (M2).

Le pourcentage de la matière organique MO est donné par la formule suivante :

$$\text{MO (\%)} = (M1 - M2 / P) \times 100$$

Soit MO : la teneur de matière organique, M1 :le poids de la capsule vide+ l'échantillon avant séchage, M2 :le poids de la capsule vide + l'échantillon après séchage et P : prise d'essai.

La teneur en cendre CD (%) est calculée comme suit :

$$\text{CD (\%)} = 100 - \text{MO}$$

IV.6.1.3. Détermination pH

Le pH est déterminé sur un extrait aqueux (20 % : m/v) des différentes échenillons. La valeur du pH est mentionnée directement sur le pH-mètre.

II.6.1.4. Dosage de fibres totales (De Pádua, 2004).

Il consiste à traiter l'échantillon à analyser successivement avec de l'acide HCL et de Hydroxyde sodium NaOH. L'hydrolyse acide/ basique (à chaud) permet de solubiliser la quasi-totalité du contenu cellulaire à l'exception des fibres alimentaires et des sels minéraux.

La teneur en fibres des différentes échantillons est déterminée selon le protocole décrit par de **De Pádua (2004)** avec quelques modifications.

On pèse 4g (M_1) de chaque échenillons, ensuite on réalise une digestion avec 200 ml de HCl à 5% pendant 30 minutes. Le mélange est filtré et lavé à l'eau chaude. Une deuxième digestion sur le résidu obtenu est réalisée par l'ajout de 200 ml de NaOH à 5% sous reflux pendant 30 min. Le mélange est filtré et lavé à l'eau jusqu'à neutralité du pH. Le filtrat est lavé avec 20 ml d'alcool éthylique et 20 ml d'étheréthylique. Le résidu est séché à 100 °C pendant deux heures, ensuite pesé (M_2). Le poids obtenu est la masse des fibres totales (**De Pádua, 2004**).

Expression des résultats :

$$F\% = (M1 - M2) \times 100$$

Chapitre V

Résultats et discussions

Chapitre V: Résultats et Discussion**V.1. Introduction**

Les margines présentent un rejet fortement pollué sous forme de liquide résiduel dont la composition est variable. Cette variabilité dépend du type d'olives, du degré de leur maturation, des systèmes de culture, de la pratique de salage pour la conservation des olives, des conditions climatiques et du procédé utilisé pour l'extraction d'huile d'olive (De Felice et al, 1997). Les margines se caractérisent aussi par une odeur nauséabonde qui s'accroît au fur et à mesure de leur stockage.

V.2. La séparation des différentes phases : Margine brute = 52,775 g

Afin d'obtenir les différentes fractions de la margine des rejets issus de diverses huilerie (BENI AMRANE , BEJAI, CHLEF et KEDDARA), nous avons procédé à une centrifugation pendant 20 mn à une vitesse de 4500 tr /mn et qui a permis l'obtention des résultats illustrés dans les tableaux et les figures ci-dessous :

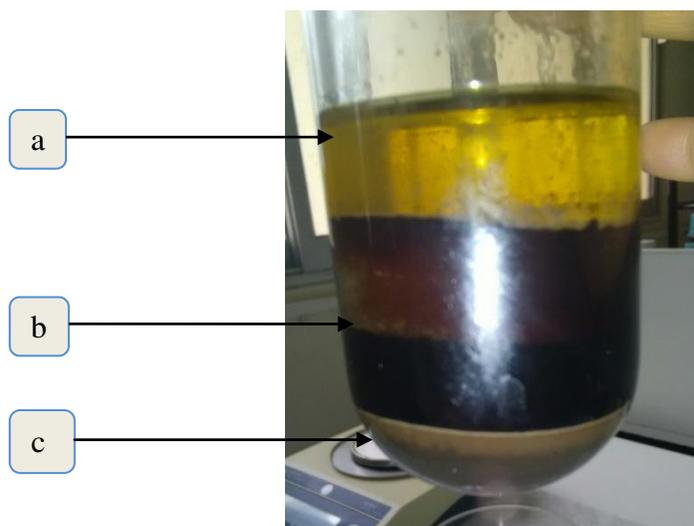


Figure N°13:les différentes fractions de la margine
a-la partie huileuse ; b -la partie liquide ; c-la matière culot

Tableau N°13 : Le taux de différentes fractions de la margine de diverses huileries

Région	BENI AMRANE		BEJAIA		CHLEF		KEDDARA	
	Masse	%	Masse	%	Masse	%	Masse	%
Fraction								
Huile	9,972	18,90	10,46	19,82	14,169	26,85	14,889	28,21
Liquide	31,233	59,18	17,084	32,37	26,418	50,06	22,401	42,45
Matière culot	10,994	20,83	25,668	47,61	9,339	17,70	13,703	26,96
Somme	52,199	98,83	52,668	99,80	49,926	49,60	50,993	96,62
Pertes	0,576	1,09	0,107	0,20	2,849	5,40	1,782	3,38

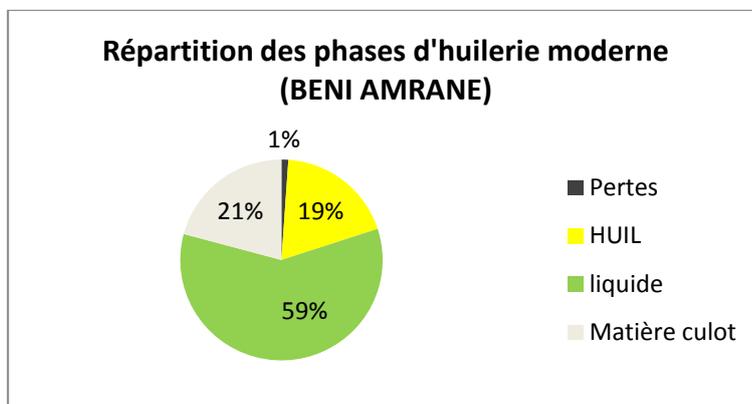


Figure N°14 : la répartition graphique des phases d’huilerie moderne BENI AMRANE.

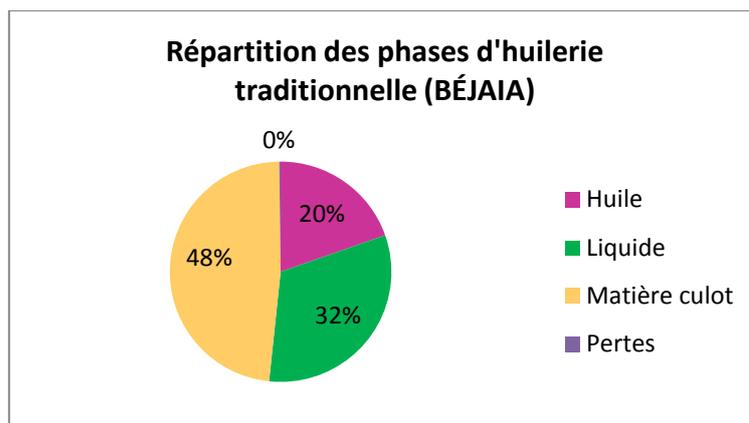


Figure N°15 : la réparation graphique des phases d’huilerie traditionnelle BEJAIA.

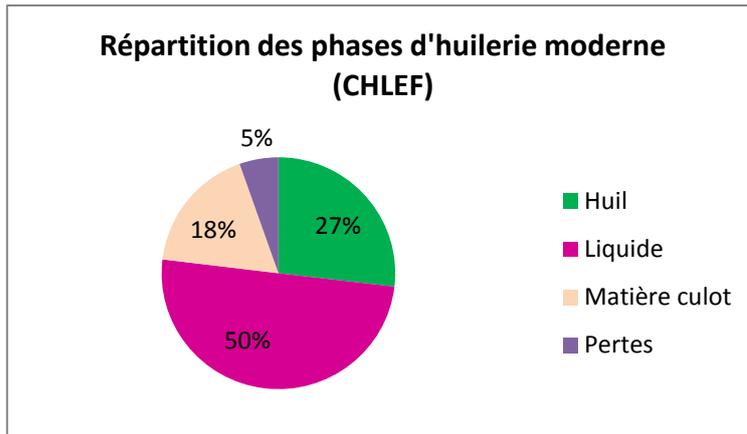


Figure N°16 : la répartition graphique des phases d'huilerie moderne CHLEF.

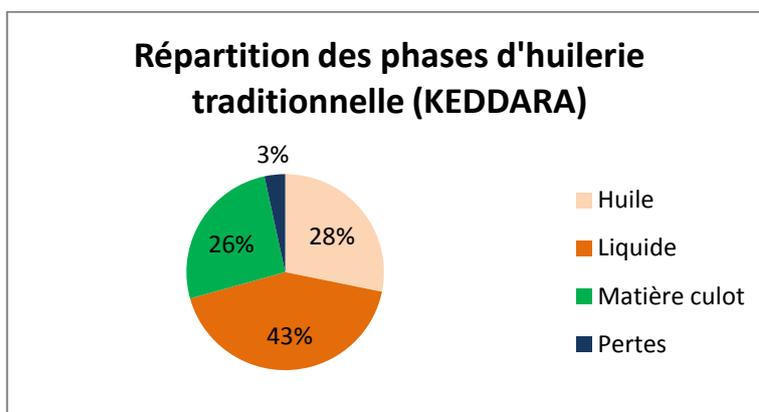


Figure N°17 : la répartition graphique des phases d'huilerie traditionnelle KEDDARA.

Selon les résultats d'extraction des différentes phases constituant la marge, issus de différentes régions et sans dilution, nous constatons que :

- la marge de KEDDARA est riche en huile avec un taux de 28% et 26% du culot comportant de la matière organique et minérale composé principalement par la sciure et le noyau moulu de l'olive,
- une teneur en huile de 20% avec une fraction du culot de 48%, sont enregistrées pour la marge issue de BEJAIA qui est hautement riche en matière organique et minérale

Ces variations et notamment la teneur du culot et en huile, qui sont en relation étroite avec le mode de trituration, qui est dans notre cas traditionnel, avec des taux d'extraction trop faible par rapport au mode moderne.

- Contrairement au mode traditionnel, la trituration moderne permet d'avoir des taux d'extraction très importants notamment en huile et de grande quantité en rejets liquides dépourvus en matières grasses et organiques, ce qui d'accorde

avec les faible taux d'huile (de 19 et 27%) et de culot (de 18 et 21) et des forte quantités en fraction liquide supérieur à 50% obtenus pour le mode moderne des huileries de BENI AMRANE et CHLEF .

V.3 .Analyse physico-chimique

Vue le manque des moyens d'analyse, nous avons effectué que les analyses qui nous ont été possibles pour quelques échantillon sans d'autres.

La quantité des margines qu'on à étudier est 221,1ml

V.3.1.Détermination des paramètres organiques

Tableau N°14 : Composition organique de certaines margines utilisées

Caractéristiques	BENI AMRANE (moderne)	KEDDARA (traditionnelle)	CHLEF (moderne)	BEJAÏA (traditionnelle)	Normes
Ph	5,10	4,87	5,15	4,79	4,2-240 (Eroglu et al. 2008)
MES (g.l ⁻¹)	138,096	Non effectué	Non effectué	85,434	(138-240)g/l (Ouabou et al.J. 2002)
MMS (g.l ⁻¹)	14,152	Non effectué	Non effectué	9,11	24g/l (Ouabou et al.2003)
MVS (g.l ⁻¹)	123,944	Non effectué	Non effectué	76,324	114g/l (Ouabou et al.2003)
DCO (mg d'O ₂ .l ⁻¹)	Non effectué	Non effectué	Non effectué	9099	4,01 d'O ₂ /l (Aissam et al., 2001)
DBO ₅ (mg.l ⁻¹)	Non effectué	Non effectué	Non effectué	67,2	(110-170)g/l (Ouzounidou et al, 2010)
Composés phénoliques (µg EAG/l)	18,55	62,2	18,41	36,45	9,7g/l (Ranalli,et al. 1991)

V.3.1.1. Acidité (pH)

L'analyse comparative des caractéristiques physico-chimique des margines dans les différentes régions étudiées a montré que dans la plupart du temps, les margines sont caractérisées par un pH acide (entre 4,7 et 5,15), en raison de la présence des acides organiques (acides phénoliques, acides gras, ...) (**Tableau N°13**).

Ainsi les valeurs enregistrées dans notre étude se trouvent dans l'intervalle citée dans la littérature (4,2 à 5,9) (**Eroglu et al. 2008**). Cependant l'acidité des

margines est liée à la durée de leur stockage. Ceci peut être expliqué aussi par des réactions d'auto-oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acides phénoliques (Hamdi 1991). Ces réactions se manifestent par un changement de la coloration initiale des margines vers une couleur noire très sombre (Assas et al. 2002), et qui peut être due au mode de traitement de l'olive (moderne ou traditionnelle) ou encore la période de prélèvement, par rapport à ça nous avons constaté un pH trop acide pour le cas d'une huilerie traditionnelle (Keddara et Béjaia) pH (4,87 ; 4,79) par rapport aux huileries moderne (Beni Amrane et Chlef) pH (5,10 ; 5,15). En effet, nos échantillons de margines sont caractérisés par une coloration noire très foncée. Ce qui indique que l'acidité des margines est une caractéristique commune de cet effluent liquide (Achak et al., 2009 ; Blika et al., 2009 ; Martinez-Garcia et al., 2009 ; Garcia Castello et al., 2010 ; Gonçalves et al., 2010 ; Lakhtar et al., 2010 ; Mechri et al., 2011 ; Di Bene et al., 2013 ; Mahmoud et al., 2012 ; Lykas et al., 2014).

V.3.1.2. Matières Sèche en Suspensions (MSS)

Les margines sont très riches en matières en suspension leur teneur est de l'ordre de $138,096 \text{ g.l}^{-1}$ pour la margine de Beni Amrane et de $85,434 \text{ g.l}^{-1}$ pour Bejaïa. Ces valeurs est similaire à celles rapportées par d'autres auteurs dans les margines industrielles ($138 \pm 2 \text{ (g/l)}$, $240 \pm 1,6 \text{ (g/l)}$), (Ouabou et al. *J. Appl. Biosci*, 2014; Assas et al., 2002). Bien que dans les bassins de stockage, les MES des margines baissent sous l'effet de la décantation et le temps de repos, les valeurs enregistrée au cours de notre étude est élevée par rapport au résultat de (Mounia Achak, Naaila Ouazzani, Abdelghani Yaacoubi and Laila Mandi ;2008), valeur de $56,75 \pm 2,51 \text{ g/L}$. Ceci est probablement dû à l'effet de l'agitation provoquée au moment du déchargement des margines, à la durée de décantation ou de rétention dans le bassin.

V.3.1.3. Matière Minérale sèche (MMS) et matière volatile (MV)

La teneur des margines en matière minérale sèche est de l'ordre de ($14,152 \text{ g.l}^{-1}$; et de $9,11 \text{ g.l}^{-1}$) pour Beni Amrane , Bejaïa respectivement.

La MV représente 90% de la MS ($123,944 \text{ g.l}^{-1}$) cas de beni amrane ;et de $76,324 \text{ g.l}^{-1}$ cas de bejaïa), ce qui montre la présence de certains composés organiques volatils dans les margines. Ce pourcentage est proche de celui observé par plusieurs auteurs (24 ± 2 ; pour MMS et 114 ± 2 pour MVS) (Ouabou et al. *J. Appl. Biosci*.

2014. Hamdi, 1991a ; Assas et al., 2002 ; Fountoulakis et al., 2002 ; Fadil et al., 2003).

V.3.1.4. Demande chimique en oxygène (DCO)

La teneur moyenne en matières organiques exprimée en DCO est de l'ordre de 9,099 g d'O₂.l⁻¹ pour Béjaia (margine diluée). Ceci montre la forte demande en oxygène pour l'oxydation complète de la matière organique contenue dans cet effluent et la présence des composés organiques difficilement biodégradables. Cette teneur en DCO est très élevée par rapport à celle enregistrée dans d'autres types de rejets qui ne dépasse pas 4,02 g d'O₂.l⁻¹ dans les effluents d'abattoir qui sont considérés comme les principaux rejets à caractère organique dominant (Aissam et al., 2001). Toutefois, notre valeur reste comparable à celles obtenues par plusieurs auteurs dans des margines issues du système de centrifugation (Martinez et al., 1992 ; Annaki et al., 1999a ; Ergüder et al., 2000 ; Tsioulpas et al., 2002).

V.3.1.5. Demande chimique en oxygène (DBO₅)

Une charge importante de matières organiques comme tous les rejets liquides issus des activités agro-alimentaire. Cette charge est donnée par une DBO₅ de 67,2 mg d'O₂ /L pour Béjaia (huilerie traditionnelle) après filtration, qui caractérisé la pollution oxydable totale.

La DBO₅ en oxygène est de valeur (110 g/l et 170 g/l) respectivement selon (Ouzounidou et al, 2010).

V.3.1.6. Composés phénoliques

Ces rejets sont aussi caractérisés par la prédominance de substances toxiques notamment les composés phénoliques qu'on à trouver dans notre expérience sont de valeurs (62,2 et 36,45) µg EAG/l dans les huileries traditionnelle (Keddara et Béjaia) respectivement qui sont élevés par rapport aux huileries modernes de valeurs (18,55 et 18,41) µg EAG/l pour Beni Amrane et Chlef respectivement.

Leur confèrent un pouvoir anti-microbien de valeur (9.7 g.l-1) selon (Ranalli,1991a, Capasso et al., 1995 ; Capasso, 1997). Cette concentration élevée pourrait limiter toute biodégradation naturelle, et par conséquent pourrait entraîner une perturbation plus ou moins profonde de tout l'écosystème. Néanmoins, elle est proche de celle citée dans la bibliographie (Borja et al., 1992 ; Kissi et al., 2001 ; Fountoulakis et al., 2002). Sont responsables de la couleur noire, et qui ont un effet antibactérien inhibiteur lors du traitement biologique.

V.4. Détermination des paramètres minéraux

Tableau N°15: Composition minérale des margines étudiées.

Paramètre	BENI AMRANE (moderne)	KEDDARA (traditionnelle)	CHLEF (moderne)	BEJAIA (traditionnelle)	Normes
Conductivité (mS.cm ⁻¹)	12,56	13,92	11,37	13,73	(11-14) ms/cm (Levi-Minzi et al. 1992)
Salinité (S) (g/l)	8,792	9,744	7,959	9,611	
Calcium (g.l ⁻¹)	2,25	1,5	2	1,75	2 g.l ⁻¹ (Arienzo et Capasso, 2000 ; Capasso et al, 2002, 2002)
Magnésium (g.l ⁻¹)	1,7	1,2	1,5	0,95	1,3 g.l ⁻¹ (Arienzo et Capasso, 2000 ; Capasso et al, 2002, 2002)
Chlorures (g.l ⁻¹)	21,3	27,69	17,75	24,85	24,27 ± 0,5 (Ouabou et al.2014)

V.4.1. La Conductivité

La composition minérale des margines des différentes régions étudiées a montré que ces eaux résiduaires présentent une forte charge en ions, due particulièrement à la présence des cations et des anions telle que chlorures de sodium, liée probablement au salage pratiqué dans certains ou encore due à la richesse naturelle des olives en sels minéraux (**Levi-Minzi et al. 1992**). Ceci pourra s'expliquer par les valeurs élevées de la conductivité électrique trouvées dans les différentes huileries étudiées (entre 11 et 14 ms/cm) et le taux de quelques minéraux qu'on a pu déterminer.

Ces résultats trop élevée, dépassant de loin la limite admissible de rejet (7,00 ms/cm), mais, convenable par rapport à la fourchette rapportée par **Ben Rouina et al. (2014)**. Une telle valeur reflète la teneur élevée en sels présents dans ces effluents liquides.

V.4.2. Calcium, magnésium

Les margines sont riches en Ca^{+2} , Mg^{+2} , qui sont de l'ordre (2,25 g.l⁻¹ ; 1,5g.l⁻¹ ; 2 g.l⁻¹ et de 1,75 g.l⁻¹) pour le Ca^{+2} respectivement à Beni

Amrane ;Keddara ; Chlef ; Béjaia et de ($1,7\text{g/l}^{-1}$; $1,2\text{g/l}^{-1}$; $1,5\text{g/l}^{-1}$; $0,95\text{g/l}^{-1}$) pour le Mg^{+2} .

Ces résultat sont similaire à ceux cités dans la littérature (**Arienzo et Capasso, 2000 ; Capasso et al., 2002a, 2002b**). La teneur en Ca^{+2} est proche de celle trouvée par **Aissam H (2003)** qui est de l'ordre de 2g.l^{-1} pour le Ca^{+2} et de $1,3\text{g.l}^{-1}$ pour le Mg^{+2} ; et qui sont plus élevée que celles enregistrées dans la littérature de (**0,6 g/L**) (**Mounia Achak, Naaila Ouazzani, Abdelghani Yaacoubi and LailaMandi, 2008**). Toutefois, la concentration obtenue dans notre étude reste inférieure à celle observée dans les margines de petites huileries où la conservation des olives dans le sel s'impose par défaut de capacité des usines.

Cette richesse en éléments minéraux qui a poussé beaucoup de chercheurs d'orienter le traitement des margines vers leur valorisation en composte ou en fertilisant des terres agricoles (**Tomati et Galli, 1992 ; Galli et al, 1994 ; Papadimitriou et al, 1997 ; Piperidou et al, 2000 ; Capasso et al, 2002b**).

V.4.3. Chlorures

D'après les résultats obtenus, on remarque que les quatre margines sont très riches en chlorure leurs concentration dans les margines est élevée ($21,3\text{g.l}^{-1}$; $27,69\text{g.l}^{-1}$; $17,75\text{g.l}^{-1}$; $24,85\text{g.l}^{-1}$) respectivement pour BENI AMRANE ; KEDDARA ; CHLEFF ; BEJAIA.

Les résultats obtenus sont proche de ceux trouvés par (**Ouabou et al. J. Appl. Biosci. 2014**) de valeur de ($11,16 \pm 0,5$; $24,27 \pm 0,5$; $25,48 \pm 0,06$)g/l. Cette forte concentration est due à l'ajout du sel en quantité importante pour la conservation des olives ou encore la richesse de l'eau utilisée lors de la trituration en cet élément (eau javellisée). Cet élément a un effet néfaste sur les cultures. En effet, il a un pouvoir bio-oxydant sur la plupart des micro-organismes.

V.5. Détermination des paramètres métalliques

Tableau N°16: Composition métallique des margines collectées

Composition métallique	BEJAIA (traditionnelle)	BENI AMRANE (moderne)	Valeurs limites (mg/l)
Cd 222.2	<1µg/l	<1µg/l	<0,005- 0,01 (Belaid C et al,2006. Bodini S.F,et al ;2011. Moraetis D.,et al,2011)
Cr 267.716	211.6µg/l	375.6µg/l	2,5 (max) (Danellakis D.,et al ;2011)
Cu 327.393	746.5µg/l	840.0µg/l	2,96 (max) (Faraloni C.,et al ;2011 Eroglu E.,et al ;2009)
Fe 238.204	11960µg/l	99350µg/l	9,8 -70 (Belaid C et al,2006. Bodini S.F,et al ;2011. 155. Eroglu E ;et al ;2006)
Mn 257.610	2828µg/l	4953µg/l	0,9 -900 (Eroglu E,et al ;2004. Moraetis D.,et al ;2011)
Ni 231.604	<1µg/l	82.79µg/l	0,1- 184 (Faraloni C.,et al,2011. Erguder T.H ;et al ;2000)
Pb 220.353	72.89µg/l	1033µg/l	0- 7,8 (Faraloni C.,et al ;2011. Danellakis D.,et al ;2011)
Zn 206.200	5361µg/l	9755µg/l	24- 2,01 (Bodini S.F.,et al 2011. Lykas C.,et al ;2014)

Les résultats du dosage des métaux lourds dans les margines sont présentés dans le tableau ci-dessous. L'analyse de ces résultats montre que les margines contiennent des teneurs non négligeables en métaux notamment en : Fe (11960 µg/l ;99350µg/l) et le Zn de (5361µg/l ; 9755µg/l) respectivement pour BEJAIA et BENI AMRANE.

Le Zn, le Cu et le Fe ayant comme origine, entre autres, le fruit lui-même. En effet, ces métaux sont des oligo-éléments essentiels qui entrent dans la constitution minéralogique des olives. Par contre, le Cr et le Cd ont une origine exogène. Ils proviennent probablement de l'eau d'irrigation, des engrais phosphatés et de certains produits phytosanitaires de traitement des olives. Donc la composition métallique des margines dépend de la qualité des olives triturées surtout pour le Zn, Cu et le Fe. Les résultats de cette caractérisation métallique sont comparables à ceux obtenus par **Zenjari (2000)**.

Les métaux lourds, tels que le cuivre (Cu), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), plomb (Pb) et le nickel (Ni) sont présents, pour la plupart à l'état de traces (**tableau N°16**).

V.6. Résultats des analyses effectuées sur les huiles

V.6.1. Caractérisation physico-chimique des huiles

V.6.1.1. Indice de saponification

Tableau N°17: Résultats de saponification des huiles analysées.

Huile	BENI AMRANE (moderne)	KEDDARA (traditionnelle)	CHLEF (moderne)	BEJAIA (traditionnelle)
I.S (mg/g)	199,18	201	198	203,361
Normes	C.A		184 – 196	
	C.O.I		184 – 196	

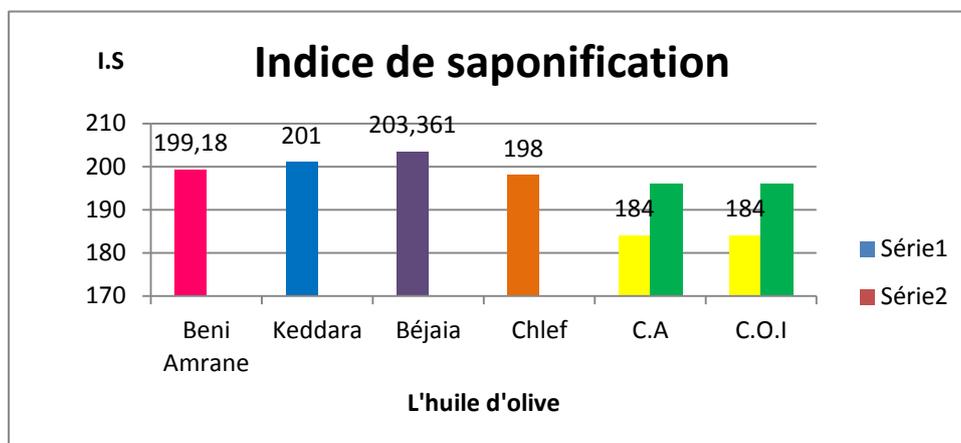


Figure N°18: Représentation graphique des résultats d'indice de saponification.

L'indice de saponification d'un corps gras est d'autant plus élevé que la chaîne carbonée des acides gras courts (Lion, 1955). Les indices de saponification sont de (199,18 ; 201 ; 198 ; et 203,361) mg de (KOH/ g d'huile) spécifiques pour chacune de l'huile de beni amrane, de l'huile keddara , de l'huile de chlef et béjaia, respectivement. Ces valeurs dépassent le seuil autorisé par les normes établies par le Conseil Oléicole International (C.O.I) et le Codex Alimentarius (C.A) ce qui explique la forte richesse de nos huiles en acide gras à courtes chaînes.

V.6.1.2. Indice d'acide

Cet indice permet d'apprécier le degré d'altération par l'hydrolyse de l'huile. Le tableau suivant résume les résultats de l'indice d'acide des huiles analysées

Tableau N°18: Résultats de l'indice d'acide des huiles analysées.

Huile		BENI AMRANE (moderne)	KEDDARA (traditionnelle)	CHLEF (traditionnelle)	BEJAYA (traditionnelle)
I.A (mg/g)		1,963	1,542	2 ,244	1 ,262
Norme	CODEX STAN 210- 1999	0,6 - 4,0 mg KOH/g			

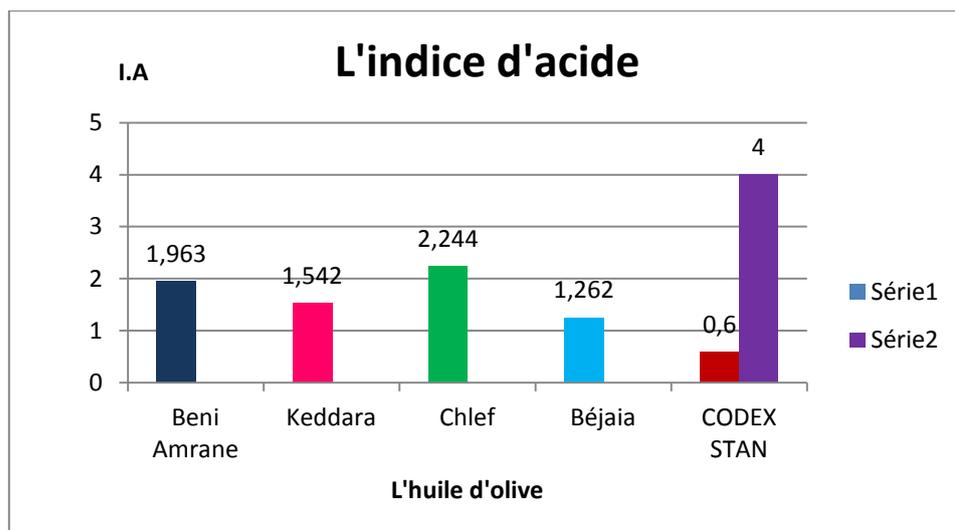


Figure N°19 : Représentation graphique d'indice d'acide.

L'analyse des résultats du tableau nous indique que l'acidité des huiles analysés sont conforme aux normes **CODEX STAN 210-1999 (0.6- 4 MG koh/G)**, donc ces huiles peuvent êtres utilisées pour la consommation, et pour la fabrication des savons.

L'indice d'acide donné par l'acidité libre permet de contrôler le niveau de dégradation hydrolytique, enzymatique ou chimique, des chaînes d'acides gras.

Cet indice est aussi lié à la qualité sanitaire des olives, à la maîtrise de procédé technologique mis en œuvre pour la conservation stockage et la transformation de la matière première ainsi qu'au degré de maturité des fruits (**Sekour, 2012**).

La variation des résultats obtenus peut être expliquée par la maturité des fruits et les origines des oliviers (Tanouti et al, 2011 ; El antari et al, 2000).

V.6.1.3. Indice d'ester

Tableau N°19: Résultats d'indice d'ester des huiles analysées.

Huile	BENI AMRANE (moderne)	KEDDARA (traditionnelle)	CHLEF (moderne)	BEJAIA (traditionnelle)
I.E (mg/g)	189,217	199,458	195,756	202,099

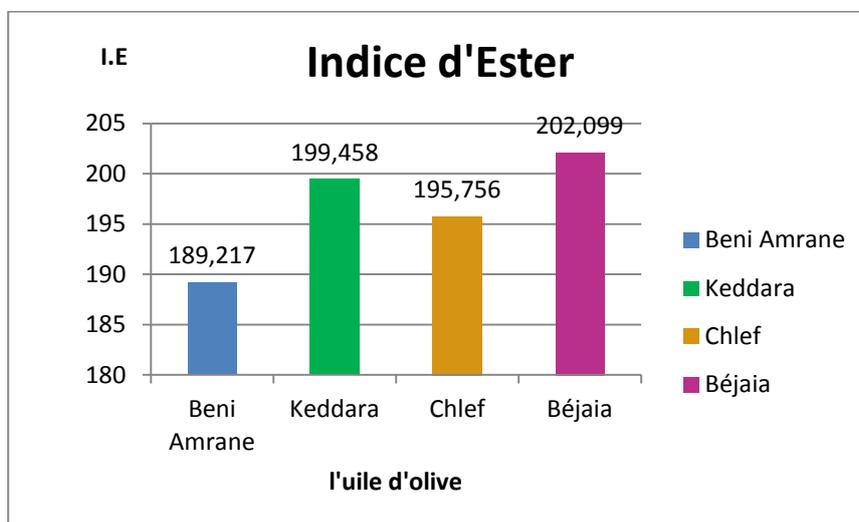


Figure N°20: Représentation graphique des résultats d'indice d'ester

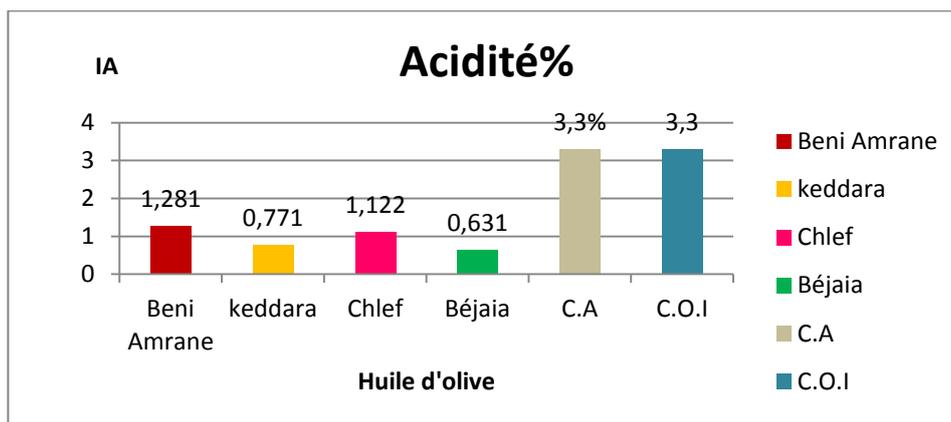
Et comme c'est l'indice d'ester la différence entre deux l'indice (saponification et l'indice d'acide) qui sont dans les normes donc les résultats de cette indice sont dans les normes aussi

V.6.1.4. L'acidité

L'acidité est un critère important d'appréciation de l'huile d'olive à la caractérisation alimentaire, elle constitue une caractéristique fondamentale de la qualité commerciale (COI, 1981). Le tableau suivant présente les résultats de l'acidité des huiles analysées :

Tableau N°20: Résultats de l'acidité des huiles analysées.

L'huile		BENI AMRANE (moderne)	KEDDARA (traditionnelle)	CHLEF (moderne)	BEJAIA (traditionnelle)
A%		1,281	0,771	1,122	0,631
Normes	C.A	3,3 %			
	C.O.I	3,3 %			

**Figure N°21:** Représentation graphique des résultats d'acidité.

D'après les normes du Conseil Oléicole International, 2015 sur l'acidité libre (Annexes). On constate que l'acidité libre des huiles de mode de traitement moderne (BENI AMRANE ET CHLEF) reste dans les limites établies par le Conseil Oléicole International entre 1 et 3,3% et permet de les classer dans la catégorie des huiles d'olive vierge.

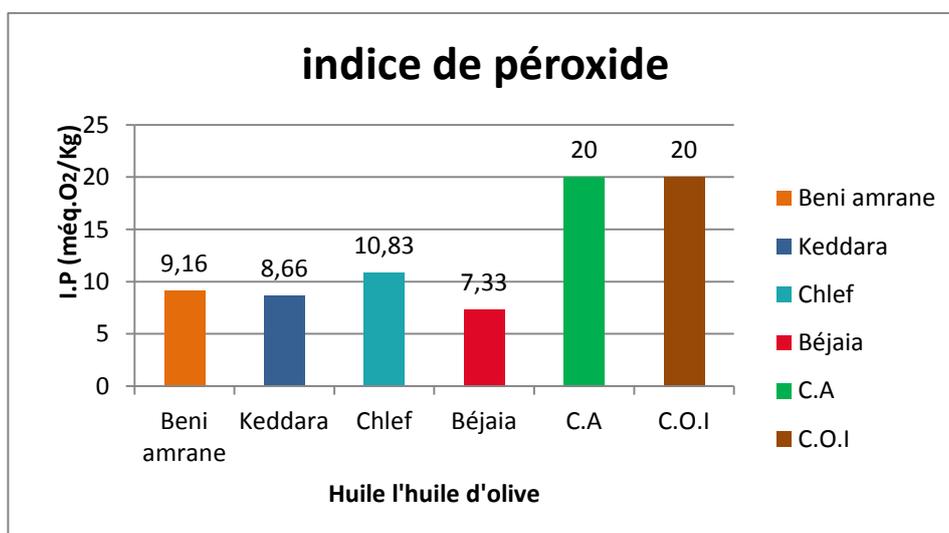
Par contre l'huile de mode de traitement traditionnel (KEDDARA ET BEJAIA) les valeurs de l'acidité sont inférieures aux limites établies par le Conseil Oléicole International (COI) ; on peut les classer dans la catégorie des huiles d'olive vierges extra.

V.6.1.5. Indice de peroxyde

Permet d'évaluer le niveau d'oxydation primaire produite au cours du stockage et/ou l'élaboration de l'huile. Le tableau ci-dessous présente les résultats de l'indice de peroxyde des huiles analysées :

Tableau N°21: Résultats de l'indice de peroxyde des huiles analysées.

L'huile d'olive		BENI AMRANE (moderne)	KEDDARA (traditionnelle)	CHLEF (moderne)	BEJAIA (traditionnelle)
I.P méq.O ₂ /Kg		9,16	8,66	10,83	7,33
Normes	C.A	20meq d'O ₂ /Kg d'huile			
	C.O.I	20meq d'O ₂ /Kg d'huile			

**Figure N°22:** Représentation graphique des résultats d'indice de peroxyde.

Les résultats consignés dans le tableau indiquent que l'indice de peroxyde (IP) dans l'huile de CHLEF estimé à 10,83 meq O₂ /kg, semble plus élevé par rapport aux autres échantillons.

Les valeurs d'IP ainsi rencontrées allant de 9,16 meq O₂/kg pour l'huile de BENI AMRANE de KEDDARA à 8,66 meq O₂/kg et pour l'huile de BEJAIA est de 7,33 meq O₂/kg. Donc ces résultats montrent que les valeurs obtenues répondent aux normes du COI (2015) recommandant un indice de peroxyde inférieur ou égale à 20 meq d'O₂/kg.

Certains processus de dégradation des lipides sont évidemment dues aux différents procédés appliqués aux olives du champ jusqu'à l'huilerie durant les étapes qui précèdent l'extraction de l'huile (cueillette, stockage des olives, extraction), ce qui pourrait être à l'origine de l'augmentation des indices d'acide et de peroxyde.

V.7. Résultats des analyses effectuées sur les savons

Tableau N°22: Récapitulatifs des analyses effectuées sur le savon

Savon	Savon dur	Savon Liquide
Taux D'Humidité (%)	18, 34	26,53
Ph	9,56	11,9
T°C	22,6	22,3
Teneur en matière actif%	62.38	Non effectué
La teneur en alcali libre (%)	20	30
Pouvoir mousson (valeur max) ml	420	310

Chaque corps gras à ses propres caractéristiques ou propriétés physiques qui sont déterminées par les poids moléculaires de leurs teneurs en acides gras. Ces caractéristiques déterminent à leur tour en grande partie, les caractéristiques du savon, notamment le pouvoir moussant, le pouvoir détergent, l'effet sur la peau, la consistance, la solubilité dans l'eau, et la teneur en eau (humidité), la teneur en matière actif, le pH.

V.7.1. Humidité

Les taux d'humidité enregistrés pour les deux types de savons : liquides et dur, s'avèrent conformes à la norme ISO 672-1978 qui fixe un seuil de tolérance entre 14 et 20% pour le savon de toilette et la pâte de savon de 55%.

V.7.2. Teneur en alcalis libres

Les teneurs en alcalis libres obtenus sont respectivement : de 20% pour le savon dur qui répond à la norme ISO 456-1973 (20%) et de 30% pour le savon liquide, qui lui est largement supérieur

V.7.3. Le pH du savon

Le pH des savons préparés varie entre 9,5 pour le savon dur et 11,9 pour le savon liquide ce qui signifie leurs caractères basiques.

La richesse de ces derniers en matière grasse avec 8% de surgras, permet d'avantage la récupération du film protecteur de la peau et sa protection contre les irritations. Selon ces résultats, nous constatons que le pH du savon dur répond aux normes des lessives liquides et détergentes poudre selon les normes ISO 8212-1986 de valeur pH (7-11), tandis que le savon liquide est légèrement supérieur à cette norme.

V.7.4. La teneur en matière active

La teneur en matière active du savon dur est de 62.38%, ce qui signifie la richesse de ce dernier en acides gras à pouvoir détersif de grande importance, notamment sur la salissure et l'effet protecteur de la peau de l'utilisateur.

V.7.5. Pouvoir mousson

Les résultats obtenus sur la mousse montre que les savons obtenues ont un bon pouvoir mousson, due principalement à la nature des acides gras existants dans l'huile d'olive qui confère au savon un bon pouvoir mousson à froid et en absence d'additifs tels que : l'EDTA qui rend le savon commercial mou.

V.7.6. Teste de lavage

Ce teste montre que notre savon dur lave bien les taches (standards : le sang, le café, la tomate et le mélange...), qui est donne pratiquement des résultats similaires à ceux obtenus par le savon Marseille produit par l'univers détergent (Aigle).

V.8. Caractérisation de poudre des grignons

V.8.1. Résultats de caractérisation préliminaire de grignons d'olive en poudre (farine)

Tableau N°23: Les paramètres analysés pour la poudre de grignon d'olive

régions	BENI AMRANE (moderne)	BEJIA (traditionnelle)	Norme
pH (moy)	5,61	4,74	5,15 (Cucci et al, 2008)
T.H % (moy)	20,88	6,99	/
M.S % (moy)	79,12	93,01	60-76 (Nefzaoui, 1985)
M.O % (moy)	94,27	95,41	/
T.C % (moy)	5,73	4,59	4-6 (Nefzaoui, 1985)
T.F % (moy)	9,9	9,5	/

moy : moyenne, T.H : teneur en humidité ; M.S : matière sèche ; M.O : matière organique ; T.C : teneur en cendres ; T.F : teneur en fibre.

- ✓ Nous avons observé que la variation du pH des grignons séchés et broyés d'huilerie traditionnelle BEJAIA est nettement plus acide par rapport au pH des grignons séchés d'huilerie moderne de BENI AMRANE, ce qui explique la richesse de ces derniers en acides gras.
- ✓ La teneur en matière sèche est élevée dans les grignons d'olives de BEJAIA par rapport à ceux de BENI AMRANE qui sont respectivement de l'ordre de

93,01% et de 79,12%. Cette teneur augmente progressivement durant la période de stockage. Elle peut être justifiée d'une part par la production des protéines et d'autre part par la multiplication des levures et moisissures (**Boudalia, 1997 ; Douis, 1997**) et l'évaporation d'une quantité considérable de l'eau (humidité) selon les conditions de stockage (la température, l'humidité du milieu, quantité d'oxygène...).

- ✓ Les grignons d'olive composés principalement de la peau, de noyaux et la coque, sont à la fois riche en matière organique, matière minérale à différentes proportions , qui selon nos résultats peut être justifié par des teneurs importantes en matières organique dépassant 90%, des teneurs en cendres dépassant les 4% avec des teneurs moyenne en fibre de 9 à10% dans ces différentes fractions (Nefzaoui, 1985).

Conclusion générale

Conclusion générale

La protection de l'environnement et la maîtrise de l'énergie sont l'un des piliers du développement durable, qui constitue un enjeu majeur pour l'avenir de l'homme et de la planète. Face à cela, la dégradation de l'environnement et les changements climatiques affecteront l'humanité.

La volonté Algérienne de s'engager en faveur de l'énergie renouvelable paraît donc clairement envisagée, notamment par les travaux de recherche entamés dernièrement par nos chercheurs dans le domaine de valorisation des sous- produits.

Les principales formes d'énergie renouvelables sont l'énergie solaire, l'énergie éolienne et l'énergie issue de la biomasse. Parmi les opportunités actuelles de substitution les plus pertinentes en Algérie la biomasse générée annuellement par l'oliveraie Algérienne est citée comme une source énergétique renouvelable disponible pour la production éventuelle d'énergie thermique, électrique et de biogaz suite à une fermentation anaérobique de ses déchets, pouvant représenter ainsi des avantages aussi bien environnementaux qu'économiques.

C'est dans ce cadre que ce travail a met l'accent sur la valorisation des sous-produits de l'industrie oléicole, en particulier.

Bien que les utilisations des grignons d'olives bruts soient multiples, étant donnée leur composition chimique encore riche en huile alimentaire, en cellulose et en matières azotées, ces déchets posent encore de sérieux problèmes pour l'environnement. Leurs effets nocifs dérivent en grande partie de leur contenu en polyphénols difficilement biodégradables.

A part les grignons d'olives (partie solide), les margines, rejets liquides issus de la production d'huile d'olive, sont rejetés dans les rivières ou les égouts. En conséquence, ces effluents posent de sérieux problèmes pour l'écosystème aquatique à cause de leur contenu en composés phénoliques solubles dans sa phase aqueuse. Ces composés aromatiques colmatent le sol, asphyxient et inhibent la croissance des organismes vivants.

Certains auteurs ont confirmé que les margines peuvent être utilisées comme un boncombustible. Également, les grignons d'olives sont considérés comme une ressource d'énergie renouvelable et aussi un bon adsorbant des métaux grâce sa composition lignocellulosique.

Conclusion générale

Une nouvelle alternative, consiste à utiliser ces margines en mélange avec une matrice solide pour constituer un combustible de biomasse. Des mélanges des grignons d'olives/margines et de sciure/margines ont été préparés. L'utilisation de ces mélanges en tant que combustible, qu'un amendement organique et en savonnerie peuvent présenter une alternative de valorisation de ce type de rejet et ce par rapport à nos résultats de caractérisation et de valorisation.

Recommandations

Recommandations

Dans le cadre de ce travail, l'accent est mis 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.

Pour la vitalité future de la filière huile d'olive, il est essentiel de revigorer ce maillon. Les recommandations suivantes sont proposées à cet effet :

- Lancer une campagne dédiée à l'augmentation de la productivité (**en termes de rendements**) par l'amélioration des pratiques agricoles, y compris l'utilisation des eaux usées (issues des margines).
- Anticiper la récolte des olives de façon à réduire la prolifération des insectes et améliorer la qualité de l'huile et augmenter le taux d'extraction.
- Promouvoir le rajeunissement des oliveraies et favoriser le développement des pépinières.
- L'utilisation des grignons d'olives comme biosorbant à faible coût serait intéressante pour les stations d'épuration de l'industrie productrice des métaux
- Les grignons d'olives ont une capacité acceptable à dépolluer des effluents industriels riches en métaux lourds en comparaison avec d'autres biomasses. Pour améliorer les performances de bio sorption des grignons d'olives, des prétraitements chimiques ou thermiques ou un broyage supplémentaire de la matrice solide peuvent être envisagés. Nous suggérons, également, l'utilisation de plusieurs lits des grignons d'olives afin d'augmenter le pourcentage d'adsorption de ces métaux.
- Utiliser les marges pour irrigation en agriculture
- Procéder au compostage des grignons d'olive et sciure pour obtention d'un amendement organique riche en matières organiques, minérales et composés azotés (biofertilisant).
- Utiliser les grignons d'olive comme source d'énergie pouvant être utilisée pour les chaudières, les boulangeries... (combustible).
- Extraction des huiles de grignons d'olive qui représente une valeur nutritionnelle importante.
- La poudre de mélange de grignons d'olive et sciure peut être utilisée en panification traditionnelle
- Préconiser des analyses complémentaires à ces produits notamment pour la fraction huileuse : - Indice de peroxyde, Extinction spécifique (**spectrophotomètre**), Les

Recommandations

acides gras (**GC/MS**), Groupement fon (**par FTIR**), Composés phénoliques (**HPLC**), Dosage de chlorophylle (**spectrophotomètre**), Triglycéride (**GC/MS**)

Références bibliographiques

A

- A l'olivier online.htm
- Achak M., Hafidi A., Ouazzani N., Sayadi S., Mandi L. (2009a). Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 117–125
- AFNOR (1983). Recueil de normes françaises : eau, méthodes d'essai, 2e Édition, Paris, France, 621 p.
- AFNOR T90-014 Essais des eaux – Dosage des ions chlorures par la méthode de Mohr (1952) – 2 pages
- AFNOR T90-103; Essais des eaux Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO)
- Aissam H., Sendide K., Benlemlih M. (2001) Etude et traitement biologique préliminaire de la pollution azotée et phosphorée contenue dans les effluents d'industries agro-alimentaires. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 26, 391-396.
- Aissam H (2003) Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase. Thèse de doctorat, Faculté des sciences, Dhar El Mehraz, Fes, pp. 69-70.
- Annaki A., Chaouch M., Rafiq M. (1999) Elimination des margines par évaporation naturelle. *L'eau, L'industrie, Les nuisances*, 1, 99-107.
- Assas N, Ayed L, Marouani L, Hamdi M (2002) Decolorization of fresh and stored and stored-black olive mill wastewaters by *Geotrichum candidum*. *Process Biochemistry* 38:361–365.
- Atanassovaa D., Kefalasa P., Psillakisb E., 2005. Measuring the antioxidant activity of olive oil mill wastewater using chemiluminescence. *Environment International* 31, 275– 280.

B

- Bazoti F.N Blika p.s., Gikas E., Skaltsounis A.L., Tsaibopoulos A. 2006. Development of a liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry (LC–ESI MS/MS) method for the quantification of bioactive substances present in olive oil mill wastewaters. *Analytica Chimica Acta*, 573–574, 258–266.
- Belaid C, Kallel M, et Elleuch B. (2002). Identification de nouveaux composés
- Belaid C., Kallel M., Khadhraou M., Lalleve G., Elleuch B. & Fauvarque J-F. (2006). Electrochemical treatment of olive mill wastewaters: Removal of phenolic compounds and decolourization. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36, 1175–1182
- Benosman et Mamchaoui, 2005. Contribution au contrôle de qualité physicochimique d'échantillons d'huiles d'olives. *Mém. Ing. Bio. Université de Tlemcen*, p103.
- Benyahia N. & Zein K. (2003). Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. Contribution spéciale de Sustainable Business Associates (Suisse) à SESEC II, pp 2-7.

Références bibliographiques

- Blika P.S., Stamatelatou K., Kornaros M., Lyberatos G. (2009). Anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Global NEST J*, 11(3), 364–72.
- Bodini S.F., Cicalini A.R. & Santori F. (2011). Rhizosphere dynamics during phytoremediation of olive mill wastewater. *Bioresource Technology*, 102, 4383–4389.
- BOUCHERBA N. (2014). Valorisation des résidus agro-industriels. Polycopie de cours Université Abderrahmane Mira de Bejaia, Bejaia, p73
- Boussenadji, 2005. L'huile d'olive et la santé. *Santé plus* n° 39-40 , Janvier-février 2005.

C

- C.O.I, 2003. L'olivier –l'huile -l'olive. Edition et diffusion dépôt légal : M.
- C.O.I, 2006. Guide gestion de la qualité de l'industrie d'extraction de l'huile de grignons d'olive, 2006 ; T.33-1 /Doc. n°4.
- C.O.I, 2007. Analyse sensorielle de l'huile d'olive : méthode d'évaluation organoleptique de l'huile d'olive vierge. COI/T/ 20/Doc. n° 15/Rev.2.septembre ;2007.
- Centre d'Activités Régionales pour la production Propre (CAP/PP), 2000. Prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive. Ministère de l'environnement, Espagne.
- Codex Alimentarius, 1989. Norme codex pour les huiles d'olive vierges et raffinées et pour l'huile de grignons d'olive raffinée. Codex STAN 33-1981 (Rév. 1-1989).
- COI « CONSEIL OLEICOLE INTERNATIONAL ». (2014). Caractérisation des feuilles d'olivier, composition chimique d'huiles d'olive de différentes origines et traçabilité de l'huile d'olive. OLIVÆ N° 119, p49.
- CUCCI G., LACOLLAG., CARANFA L. (2008). Improvement of soil properties by application of olive oil waste. *Agronomy for Sustainable Development*.28, 521–526.

D

- Danellakis D., Ntaikou I., Kornaros M. & Dailianis S. (2011). Olive oil mill wastewater toxicity in the marine environment: Alterations of stress indices in tissues of mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Aquat Toxicol.*, 101, 358–66.
- De Felice B., Pontecorvo G., Carfagna M. (1997) degradation of waste waters from olive oil mills by *Yarrowia lipolytica* ATCC 20 255 and *pseudomonas pitida*. *Acta Biotechnol.*, 17, 231-239.
- De Marco E., Savarese M., Paduano A., Sacchi R. 2007. Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil. *Food chemistry*, 104 : 858-867.
- De Provence. Marseille, France. 166 p.
- Di Bene C., Pellegrino E., Debolini M., Silvestri N. & Bonari E. (2013). Short- and Long- Term Effects of Olive Mill Wastewater Land Spreading on Soil Chemical and Biological Properties. *Soil Biology and Biochemistry*, 56, 21-33.

Références bibliographiques

- Di-Ggiovacchino L. (1996). L'influence des systèmes d'extraction, sur la qualité de l'huile d'olive, *Olivea*, 63, 52-63.
- Djouab A, 2007. Contribution à l'identification des constituants mineurs de la datte Mech-Degla « Essai de valorisation par incorporation dans une recette de margarine allégée ». Mémoire de magister en technologie alimentaire. Université de Boumerdes, Algérie.

E

- El Alami B. (2000). Contribution à l'étude de l'activité anti-oxydante de la fraction phénolique des margines. Mémoire de 3eme cycle, institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Rabat, Maroc.p93.
- Erguder T.H., Guven E. & Demirer G.N. (2000). Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors. *Process. Biochem.*, 36, 243-248.
- Eroglu E, Eroglu I, Gündüz U, Yücel M (2008) Effect of clay pretreatment on photofermentative hydrogen production from olive mill wastewater, *Bioresour. Technol.*, 99: 6799-6808Marseille, pp. 75.
- Eroglu E, Gunduz U, Yucel M, Turker L & Eroglu I. (2004). Photobiological hydrogen production by using olive mill wastewater as a sole substrate source. *Int J Hydrogen Energy*, 29(2), 163–71.
- Eroglu E., Eroglu I., Gunduz U. & Yucel M. (2009). Treatment of olive mill wastewater by different physicochemical methods and the utilization of their liquid effluents for biological hydrogen production. *Biomass Bioenerg*, 334, 701–5.
- Eroglu E., Gunduz U., Yucel M., Turker L. & Eroglu I. (2006). Biological hydrogen production from olive mill wastewater with two stage processes. *Int J Hydrogen Energy*, 31(11), 1527–35.
- ESMAIL A., CHAHBOUN.N., MENNANE .Z., AMIYARE R., ABED H., BARRAHI M., QEBIBO A., OUHSSINE M., BERNY E.H. (2015). Étude de l'activité antimicrobienne des margines issues de Fès Boulman vis-à-vis de souches pathogènes [Study of antimicrobial activity of olive mill wastewater (OMWW) from Fez Boulman against some pathogenic strains]. *J.Mater. Environ. Sci.* 6 (3) 869-876.

F

- FAO (2013). Impact environnemental et valeurs limites spécifiques de rejets des huileries HTE N° 157-158 SEP/DEC, p 55-65
- FAO/IAEA . 2000. Quantification of tannins in tree foliage. A Laboratory Manual. Site web: <http://www.iaea.org/programmes/nafa/d3/index.html>.
- Faraloni C., Ena A., Pintucci C. & Torzillo G. (2011). *Chlamydomonas reinhardtii* cultures grown in pretreated olive mill wastewater. *Int J Hydrogen Energy*, 36, 5920–31.
- Fiestas J.A. & Borja R. (1992). Use and treatment of olive mill waste-water: current situation and prospects in Spain. *Grasas Aceites* 43, 101–106
- Fiestas Ros de Ursinos J.A., Borja R. 1992. Use and treatment of olive mill wastewater : Current situation and prospects in Spain. *Grasas y Aceites*, 2 : 101-106.

Références bibliographiques

- Fiestas Ros de Ursinos J.A., Borja R. 1992. Use and treatment of olive mill wastewater : Current situation and prospects in Spain. *Grasas y Aceites*, 2 : 101-106.
- Fki I., Allouche N. & Sayadi S. (2005). The use of polyphenolic extract, purified hydroxytyrosol and 3,4-dihydroxyphenol acetic acid from olive mill wastewater for the stabilization of refined oils: a potential alternative to synthetic antioxidants. *Food Chemistry*. 93, 197-204.
- Francesco GL. (1993). Evaluations économiques sur l'innovation technologique. Les problèmes de l'environnement dans le secteur oléicole en Italie. *Olivae*.74, 15-20

G

- Galli E, Pasetti L, Volterra E, Tomati U. (1994). Compost from olive processing industry waste waters. *Congresso Internazionale, L'apporoccio Integrato della Moderna Biologia : Uomo, Territorio, Ambiente*, 1, 22-25. Vieste (FG). 22-25 Settembre Italia.
- Garcia-Castello E., Cassano A., Criscuoli A., Conidi C. & Drioli E. (2010). Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system. *Water Res.*, 44, 3883–92.
- Gonçalves C., Pereira C & Belo I. (2010). Comparison of batch and fed-batch lipase production from olivemill wastewater by *Yarrowia lipolytica* and *Candida cylindracea*. *J Biotechnol.*, 150S:S1–576. In Special Abstracts.
- Gotsi M., Kalogerakisa N., Psillakisa E., Samarasb P., Mantzavinosa D., 2005. Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewater. *Water Research* 39, 4177–4187.
- GUIGNARD J., DUPONT F. (2004). *Systematique moleculaire. Botanique : la famille des plantes*. Editions Masson, Paris, France. pp 336.

H

- H.Aissam, K.Szndide, M.Benlemlih ; Etude et traitement biologique préliminaire de la pollution azotée et phosphorée contenue dans les effluents d'industries agro-alimentaires. *Ann. Chim. Sci. Mat* : 26, (2001), 391-396.
- Hachicha R., Hachicha S., Trabelsi I., Steve Woodward B., Mechichi T. 2009. Evolution of the fatty fraction during co-composting of olive oil industry wastes with animal manure:
- Hafidia M Khoufi S., Amira S., Revel J.C. 2005. Structural characterization of olive mill waster- water after aerobic digestion using elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR. *Process Biochemistry*, 40 : 2615–2622.
- Hamdi M. 1991. Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive. Thèse de l'université
- Hamdi M (1991) Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive. Thèse de doctorat Université de Provence,Aix Marseille, pp. 75.

Références bibliographiques

J

- Journal Officiel République Algérien. (16/12/2012). N°68.P26.
- Journal Officiel République Algérien. (27/11/2011). N°64. P 26-28.

K

- Kadi H, Fellag H. (2001). Modelling of extraction from olive foot cake using hexane, *Grasas y Acetces*. VOL 52, N°6.
- Kapellakis I.E., Tsagarakis K.P. & Crowther J.C. (2008). Olive oil history, production and by-product management. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 7, 1-26.
- Khoufi S, Aloui F, Sayadi S. (2006). Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. *Water Research* 40, 2007-2016
- Khoufi S., Feki F., Sayadi S. 2007. Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 142 : 58- 67.
- Khoufi S., Feki F., Sayadi S., 2007. Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials* 142, 58-67.
- Knupp G, Rucker G, Ramos-cormenzana A, Garrido Hoyos S, Neugebauer M, OssenkopT. (1996). Problems of identifying phenolic compounds during the microbial degradation of olive mill waste water. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 38, 277-282 ;
- Kone S. (2000). Fabrication de savons améliorés GATE Technical Information Ff.
- Koutrotsios G. & Zervakis G.I. (2014). Comparative examination of the olive mill wastewater biodegradation process by various wood-rot macrofungi. *Bio Med Research International*, Article ID 482937, 14 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/482937>
- Kratz M, Cullen P, Kannenberg F, Kassner A, Fobker M, Abuja PM, Assmann G et Wahrburg U. (2002). Effect of dietary fatty acids on the composition and oxidizability of low density lipoprotein. *European Journal of Clinical Nutrition*. 56 (1) pp 72-81

L

- Lakhtar H., Ismaili-Alaoui M.A., Perraud-Gaime I., Philippoussis A. & Roussos S. (2010). Screening of strains of *Lentinula edodes* grown on model olive mill wastewater in solid and liquid state culture for polyphenol biodegradation. *Int Biodeterior Biodegrad*, 64, 167–72.
- Lasage-Meesen L., D.Navarro, S.Maunier, J-C.Sigoillot, J.Lorquin, Delattre, M.Delattre; Simple phenolic content in olive oil residues as function systems ,*Food Chem* 75 (2001), 501-7.
- Levi-Minzi R, Saviozzi R, Riffaldi AR, Falzo L (1992) L'épandage au champ des margines : effets sur les propriétés du sol. *Olivae* 40: 20-25.

Références bibliographiques

- Lion, 1995. Travaux pratiques de chimie organique. Ed. Dunod, Paris.
- Lisette Caubergs ;LA FABRICATION DU SAVON Aspects techniques, économiques et sociaux Ceci est le Résumé Explicatif du Code Juridique (la version intégrale du contrat) : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.5/legalcode>
- Loulan PY, Thelie Y. (1987). Procédé et dispositif de traitement par fermentation méthanique des eaux résiduaires lipidiques , Brevet français, 2620439 ;
- Lykas C., Vagelas I. & Gougoulis N. (2014). Effect of olive mill wastewater on growth and bulb production of tulip plants infected by bulb diseases. Spanish Journal of Agricultural Research, 12(1), 233-243.

M

- Macheix JJ, Fleuriet A, Jay-Allemand C. (2005). Les composés phénoliques des végétaux (Un exemple de métabolites secondaires d'importance économique). Edition technique et documentation, Lavoisier.
- Mahmoud M., Janssen M., Peth S., Horn R. & Lennartz B. (2012). Long-Term Impact of Irrigation with Olive Mill Wastewater on Aggregate Properties in the Top Soil. Soil and Tillage Research, 124, 24-31.
- Makkar H.P.S., Blümmel M., Borowy N.K. and Becker K. 1993. Gravimetric determination of tannins and their correlations with chemical and protein precipitation methods. Journal Science Food Agricultur, 61 : 161–165.
- Marisot A., Tournier J.P. (1986). Répercussions agronomique de l'épandage d'effluents et déchets de moulins à huile d'olive. Agronomie. 6, 235-241.
- Martinez N.L., Ramos-Cormenzana A., Garcia Pareja M.P., Garrido Hoyos S.E. (1992) Biodegradacion de compuestos fenolic del alpechin con Aspergillus terrus, Grasas y Aceites, 43 (2), 75-81.
- Martinez-Garcia G., Johnsona A.C., Bachmanna R.T., Williams C.J., Burgoynea A. & Edyveana G.J. R. (2009). Anaerobic treatment of olive mill wastewater and piggery effluents fermented with Candida tropicalis. Journal of Hazardous Materials, 164, 1398-1405
- Martinez-Garcia, G., Bachmann, Williams, C.J., Burgoyene, A., Edyvean, R.G.J., 2006.
- Maturity assessment of the end product. Chemosphere, 75 : 1382–1386.
- McNamara C.J., Anastasiou C.C., O'Flaherty V. & Mitchell R. (2008). Bioremediation of olive mill wastewater. International Biodeterioration and Biodegradation, 61, 127-134.
- Mechri B., Chehab H., Attia F., Mariem F. B., Brahamb M. & Hammamia M. (2010). Olive mill wastewater effects on the microbial communities as studied in the field of olive trees by analysis of fatty acid signatures. European Journal of Soil Biology; 46, 312-318.
- Mekki H., Anderson M., Ben Zina M., Ammar E., (2008). Valorization of olive mill wastewater by its incorporation in building bricks. Journal of Hazardous Materials 158, 308–315

Références bibliographiques

- Meziane S, Kadi H. (2008). Kinetics and thermodynamics of oil extraction from olive cake. *Journal of the American oil chemist's society*. NOL 85, N°4 2008, 391-396.
- Moraetis D., Stamati F.E., Nikolaidis N.P. & Kalogerakis N. (2011). Olive mill wastewater irrigation of maize: Impacts on soil and groundwater. *Agricultural Water Management*, 98, 1125-1132
- MORILLO JA ,ANTIZAR-LADISLAO B., MONTEOLIVA-SANCHEZ M., RAMOS- CORMENZANA A., RUSSELL NJ. (2009). Bioremediation and biovalorisation of olive- mill wastes. *Appl Microbiol Biotechnol*, 82:25–39
- Mounia Achak, Naaila Ouazzani, Abdelghani Yaacoubi and Laila Mandi ; 2008 . Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation- floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium.

N

- Nefzaoui A. (1984) Importance de la production oléicole et des sous-produits de l'olivier.
- Nefzaoui A. (1987) Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits. Séminaire sur l'économie de l'olivier. Tunis, 20-22 janvier.
- Nefzaoui A. (1991) « contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous produits » option méditerranéennes série séminaire N°16, pp101-108, Ecole supérieure d'horticulture Sousse, Tunisie.
- Niaounakis M, Halvadakis CP (2004) Olive mill waste management. Literature Review and Patent Survey. Typothito-George Dardanos. Athens, Greece, pp xiv, 430
- Niaounakis. M., Halvadakis. C.P., (2006). Olive processing waste management: Literature review and patent survey, 2nded. Elsevier, Amsterdam
- Nkondjock A, Shatenstein B, Maisonneuve P. & Ghadirian P. (2003). Assessment of risk associated with specific fatty acids and colorectal cancer among French-Canadians in Montreal: a case-control study. *International Journal of Epidemiology*. 32 (2) pp 200-209.

O

- Obied H., Allen M., Bedgood D., Prenzler P., Robards K., Stockmann R. 2005. Bioactivity and analysis of biophenols recovered from olive mill waste. *Journal of agricultural Food Chemistry*, 53 : 823-837
- Ochando-Pulido., Javier miguel., Fragoso., Rita., Macedo., Antónia, et al. (2016). A Brief Review on Recent Processes for the Treatment of Olive Mill Effluents. In : *Products from Olive Tree*. University of Granada. Spain, 284-300.
- Olive oil waste as a biosorbent for heavy metals. *International Biodeterioration & biodegradation* 58, 231-238.
- ONFA « OBSERVATOIRE NATIONAL DES FILIERES AGRICOLES ET AGROALIMENTAIRES » (2016). Bilan de la campagne oléicole 2015/2016 « Segment huile d'olive », p 1-13.

Références bibliographiques

- Ouzounidou G., Zervakis G.I. & Gaitis F. (2010). Raw and microbiologically detoxified olive mill waste and their impact on plant growth. *Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology*, 4, 21-38

P

- Phénoliques présents dans les rejets liquides d'huileries d'olive (margines). Déchets
- Projet SMAP III –Tunisie. 2006-2008. Stratégie de gestion intégrée de la zone côtière Sud du Grand Sfax. Aménagement paysager des bassins de margine
- R
- Ranalli A. (1991) The effluent from olive mills : Proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation. *Olivae*, 37, 30-39.
- Reaven P, Witztum J L. (1996). Oxidized low density lipoproteins in atherogenesis: role of dietary modification. *Annual Review of Nutrition*. 16 pp 51-71.
- Rejeseck F ; Analyse des eaux : aspects réglementations et technique. Sciences et technique de l'environnement. Bordeaux : CRDP D'aquitaine. (2003).
- Ribereau- Gayon P. (1968). Les composés phénoliques des végétaux. Edition Dumond, Paris.
- Rodier ; Analyses de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de la mer 9e éditions, Dunod, France. (2009).
- Ross R. (1999). Atherosclerosis, an inflammatory disease. *New England Journal of Medicine*. 340 (2) pp 115-126.
- Rotondo S et De Gaetano G. (2000). Protection from cardiovascular disease by wine and its derived products. *Epidemiological evidence and biological mechanisms*. *World Review of Nutrition and Dietetics*. 87 pp 90-113. *Sciences & technique*, 27, pp. 30-34.

S

- SEKOUR B., (2012). Phytoprotection de l'huile d'olive vierge par ajout des plantes végétales Université MHAMED BOUGARA BOUMERDES.

T

- Tanouti K., Serghini Caid H., Abid M., Mihamou A., Khiar M., Hachem M., Bahetta Y., Elamrani A. (2011). *Les Technologies De Laboratoire*. 6 (23) : PP 58.
- Tomati U, Galli E. (1992). In *Humus, its structure and role in agriculture and environment*, Kubat J. Ed. elsevier, London. 117-126.
- Tsagariki E., Harris N., Lazarides., Konstantinos B. P. 2007. Olive mill waste water treatment. *Springerlink*, 133-157
- Tsioulpas A., Dimou D., Iconomou D., Aggelis G.(2002) Phenolic removal in olive mill wastewater by strains of *Pleurotus* spp. In respect to their phenol Oxidase (laccase) activity. *Bioresource Technology*, 84, 251-257

Références bibliographiques

V

- Viera O, Laranjinha J, Madeira V et Almeida L. (1998). Cholesteryl ester hydroperoxyde formation in myoglobin-catalysed low density lipoprotein oxidation: concerted antioxidant activity of caffeic and p-coumaric acids with ascorbate. *Biochemical Pharmacology*. 55 (3) pp 333-340
- Visioli F., Romani A., Mulinacci N., Zarini S., Conte D., Vincieri F. et al. 1999. Antioxidants and other biological activities of olive mill waste waters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47 : 3397-3401.
- VOSSEN, P., (2013). Growing olives for oil. R. AparicioAparicio and J. Harwood (eds.). *Handbook of olive oil: Analysis and Properties* pp.19-56

Y

- Yaakoubi A., Chahlaoui A., Rahmani M., Elyachioui M., Oulhote Y. 2009. Effet de l'épandage des margines sur la microflore du sol. *Agrosolutions*, 20 :1.
- Yalcuk A., Baldan Pakdil N., Yaprak Turan S. 2010. Performance evaluation on the treatment of olive mill waste water in vertical subsurface flow constructed wetlands . *Desalination*, 262 : 209–214.

Annexes

Annexe I

Préparation de la courbe d'étalonnage de l'acide gallique :

- Peser 20mg d'acide gallique.
- Les dissoudre dans 100ml d'éthanol, soit une solution(S₁) avec une concentration de 0,2mg /ml
- Diluer la solution mère comme suit :
- prélever 5ml de la solution mère puis ajouter 2ml d'eau distillée et l'en obtient la dilution (S/2).
- prélever 5ml de la solution S/2 puis ajouter 5ml d'eau distillée et l'en obtient la dilution (S/4).

Refaire la même procédure pour les autres dilutions

Dosage d'acide gallique :

- prélever 50 µl de chaque dilution d'échantillon dans des tubes à essais.
- ajouter 950 µl d'eau distillé dans chaque tube.
- ajouter 500 µl de réactifs de folin-Ciocalteu (1N).
- après 3 min, ajouter 2,5ml de carbonate de sodium à 20%.
- laisser incuber pendant une 45 min à température ambiante et à l'abri de la lumière.

L'absorbance est mesurée par spectrophotométrie à une longueur d'onde de à 725 nm.

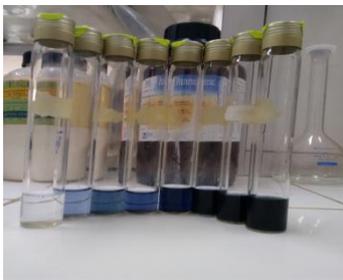
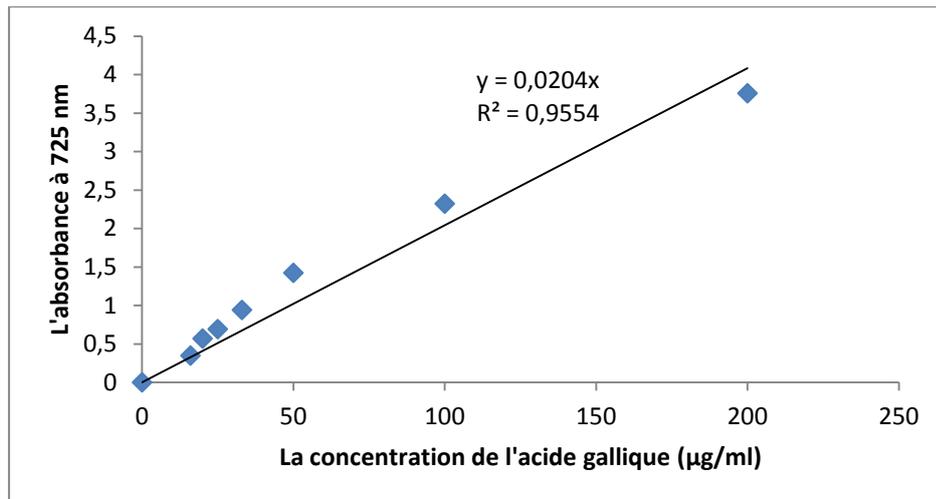


Figure I.1 : Dosage d'acide gallique



Figure I.2 : Spectrophotométrie UV

Annexe I : La courbe d'étalonnage des polyphénols totaux

On remarque que le coefficient de régression de la courbe d'étalonnage est proche de 1

($R = 0,955$) ; Cette courbe peut être donc utilisée pour déterminer la teneur en polyphénols des échantillons.

D'après cette courbe nous avons : $DO(725\text{ nm}) = 0,020 * \text{teneur en polyphénols } (\mu\text{g/ml})$.

D'où: $\text{Teneur en polyphénols } (\mu\text{g/ml}) = DO(725\text{nm}) / 0,020$

Annexe II**Détermination de la dureté totale, de la dureté calcique, et du Magnésium : (Rodier ;2009)**

On emploie en général la méthode par complexométrie:

Les réactifs:**a- pour le dosage des ions de calcium et de magnésium**

Prise d'essai (PE)

1ml de chlorure d'hydroxylamine $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{Cl}$

3à4gouttes de KCN (Cyanure de Potassium)

2ml de solution tampon pH 10 Indicateur (Noir d'ériochrome)

Une solution d' EDTA (N/50) (solution de sel di sodiques d'acide éthylène diamine tétra acétique) de concentration déterminée, qu'on dose par une solution standard de carbonate de Calcium CaCO_3 0,01molaire.

Détermination de la dureté calcique:

Prise d'essai PE

4ml de NaOH (Solution de Soude à 20%)

Quelques gouttes d'indicateur de murexide

Mode opératoire

a- après avoir étalonné la solution d'EDTA par la solution de CaCO_3 .

Prendre un volume 100 ml de l'échantillon dans un erlenmeyer, ajouter 1ml de Chlorure d'hydroxylamine, plus quelques gouttes de KCN à 10% et 2ml de p 10, bien agiter, puis ajouter quelques gouttes d'indicateur NET, la solution prend une coloration rouge vineux. Remplir la burette par la solution d'EDTA(N/50) étalonnée et titrer jusqu'au virage au bleu intense; soit V1 le volume utilisé.

b-pour la détermination des ions Ca^{2+}

Procéder de la même manière, en remplaçant le PH 10 par la solution NaOH et l'indicateur par le murexide : soit V2 le volume utilisé.

Pour le calcul de la concentration du Calcium:

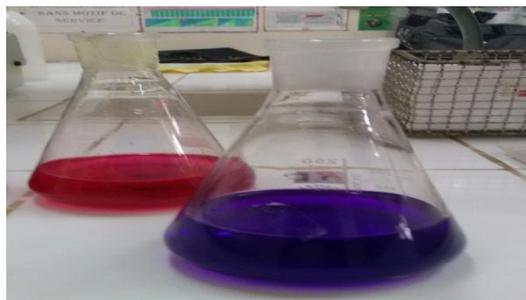
$$\text{Ca}^{2+} \text{g/l} = N \cdot V_2 \text{ "EDTA"} / V \cdot 40$$

Pour le calcul de la concentration en Magnésium:

$$\text{Mg}^{2+} \text{g/l} = (V_1 - V_2) \cdot N \text{ "EDTA"} / V \cdot 24,3$$

V volume de la prise d'essai

N normalité de l'EDTA (solution d'éthylène diamine tétra acétiques).



Annexe III

La méthode de mhor (Rodier ; 2009)

Principe

Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent.

Réactif

- ✓ Acide nitrique pur.
- ✓ Carbonate de calcium pur
- ✓ Solution de chromate de potassium à 10 %
- ✓ Solution de nitrate d'argent 0,1N.

Mode opératoire

Introduire 100 ml d'eau à analyser (préalablement filtrée si nécessaire). Ajouter 2 à 3 gouttes d'acide nitrique pur puis une pincée de carbonate de chaux et 3 gouttes de solution de chromate de potassium à 10 %. Verser alors au moyen d'une burette la solution de nitrate d'argent jusqu'à apparition d'une teinte rougeâtre, qui doit persister 1 à 3 minutes. Soit V le nombre de millilitres de nitrate d'argent 0,1 utilisés.

➤ **Expression du résultat**

Pour une prise d'essai de 100 ml :

$V \times 10 \times 3,55$ donne la teneur en chlorures, exprimée en milligrammes de Cl^- par litre d'eau.

$V \times 10 \times 5,85$ donne la teneur en chlorures exprimée en milligrammes de NaCl par litre d'eau.



Annexe IV

Tableau 1 : Orientations variétales de l'olivier en Algérie (Loussert et Brousse 1978 ; COI, 2000 In Benrachou (2013) ; Mendil et Sebai, 2006).

Variétés	Aire de culture et importance	Destination	Rendement en huile (l/100kg d'olives)	Caractéristiques
<i>Limli</i>	Originnaire de Sidi-Aïch, Dejaïa, localisée sur les versants montagneux de la basse vallée de la Soummam jusqu'au littoral.	Huile	20-24	Conseillée dans la région de Jijel à Sidi-Aïch. Précoce, peu tolérante au froid, résistante à la sécheresse ; petit fruit (2g) de forme ovoïde.
<i>Longue de Miliana</i>	Originnaire de Miliana (Centre), localisée dans El Khemis, Cherchel et le littoral de Tnès(Ouest)	Table +Huile	16-20	Précoce, sensible au froid et à la sécheresse, fruit moyen de forme ronde.
<i>Neb Djmel</i>	Sud Est Algérien	Table + Huile	-	Variété des régions présaharienne
<i>Picholine Marocaine</i>	Ouest du pays	Huile	-	Très commune avec la <i>Sigoise</i> (même caractère)
<i>Ronde de Miliana</i>	Centre et Ouest	Table +Huile	-	Très localisée dans la région de Miliana
<i>Rougette ou Roussette, syn. Hamra</i>	Originnaire de Jijel (Est) diffusé au nord Constantinois.	Huile	18-22	Précoce, résistante au froid et à la sécheresse, fruit ovoïde de faible poids, taux d'enracinement très faible. Coexiste en mélange avec <i>Blanquette</i> .
<i>Rougette de Mitidja</i>	Plaine de Mitidja	Huile	18-20	Rustique, fruit moyen de forme allongée, taux d'enracinement des boutures herbacées de 48.30%,
<i>Sevillane ou Gordale</i>	Ouest (Plaine d'Oran)	Table	-	Importée d'Espagne. Très intéressante par le gros calibre des fruits
<i>Sigoise, olive de Tell ou picholine Marocaine.</i>	Ouest Algérien (Oranie, Tlemcen).	Table + Huile	18-22	Très estimée pour la conservation et l'huilerie, rustique, peu résistante au froid, rendement élevé en huile, variété auto-fertile. Fruit assez gros (3-3.5g), ovoïde
<i>Souidi</i>	Valée d'Oued Arab, Chachar, Khenchla	-	16-20	Variété tardive, résistante au froid et à la sécheresse, fruit moyen de forme allongée, taux d'enracinement très faible.

Variétés	Aire de culture	Destination	Rendement en huile (L/100kg d'olives)	Caractéristiques
<i>Aberkane</i>	Kabylie	Table + Huile	-	-
<i>Ascolana</i>	Ouest	Table	-	Fertilité excellente et régulière. Bonne rusticité de l'arbre. Résiste au froid.
<i>Azerraj</i>	Petite Kabylie	Table + Huile	24-28	Très bon pollinisateur de <i>Chemlal</i> . Arbre rustique, résistant à la sécheresse, gros fruit (5g), de forme allongée.
<i>Blanquette</i>	Originnaire de Guelma, assez répandue dans le Nord-est (Constantine, Skikda, Guelma)	Table + Huile	18-22	Tardive, vigueur moyenne, résistante au froid et moyennement à la sécheresse, fruit moyen de forme ovoïde, multiplication par bouturage herbacé de 43.3%.
<i>Bouchouk la Fayette</i>	Intéressante pour la région de Bougaâ	Table + Huile	-	Intéressante pour la région de Bougaâ.
<i>Boukhenfas</i>	Centre-nord	Huile	-	-
<i>Bouricha, Olive d'El Harrouche</i>	Collo-Oued El Kebir, d'El Harrouche, Skikda.	Huile	18-22	Cultivée dans les régions à forte pluviométrie. Rustique, résistante au froid et à la sécheresse, fruit de faible poids, de forme allongée.
<i>Chemlal Syn. Achemlal</i>	Kabylie, s'étend du Mont-Zekkar à l'ouest aux Bibans à l'est	Huile	18-22	Huile très appréciée, résiste en culture sèche. Inconvénients: autostérile, floraison tardive. Fruit de poids faible (2g et ½) de forme allongée.
<i>Coratina</i>	Centre et Est	Huile	-	Variété italienne très rigoureuse et très productive.
<i>Cornicabra</i>	Ouest Algérien (Oranie, Tlemcen)	Table + Huile	-	Très bon pollinisateur de <i>Sigoise</i> , originaire d'Espagne.
<i>Dabbia ou Dabbia</i>		Huile	-	Bonne résistance au froid.
<i>Ferkani, Ferkane</i>	Ferfane (Tébessa), diffusée dans la région des Aurès	Huile	28-32	Vigueur moyenne, résistante au froid et à la sécheresse, fruit moyen de forme allongée, taux d'enracinement de boutures herbacées de 52.30%, variété en extension en régions steppiques et présaharienne.
<i>Frontoio, Frantoiano, correglio, Razzo</i>	Centre et Est	Huile	-	Variété italienne, bon pollinisateur de <i>Chemlal</i> . Facilité d'adaptation, excellente résistance au froid. Olive de taille moyenne, allongée. Huile de grande qualité.
<i>Hamma de Constantine, Grosse de Hamma, syn. Quelb Ethour</i>	Hamma, Constantine	Table + huile	16-20	Meilleur variété de la région constantinoise pour la conservation, nécessite des irrigations. Précoce, rustique, résistante à la sécheresse, très gros fruit de forme allongée.

NB : On représente dans ce tableau, seulement les variétés les plus importantes. Il existe plusieurs variétés. Cependant, une même variété peut avoir différentes dénominations suivant les régions (Loussert et Brousse 1998, In Benrachou, 2013).

Annexe v

Tableau 2: Composition chimique des margines : valeurs moyennes, maximales et minimales selon les données de la littérature

Paramètres /Unités	Valeurs		
	Moyennes \pm écarts types	minimales	maximales
pH	4,94 \pm 0,43	3,6	5,08
Humidité (%)	88,74 \pm 2,84	84,83	94,83
MO (g/l)	60,50 \pm 43,22	20	129,93
MM (g/l)	16,42 \pm 14,01	0,61	39
As (mg/l)	< 0,016	-	-
B (mg/l)	4,18 \pm 1,29	2,49	4,93
Br (mg/l)	18,42	-	-
Ca (mg/l)	621,94 \pm 449,94	60	1570
Cd ((mg/l)	-	< 0,005	0,01
Cl (mg/l)	916,93 \pm 566,3	489	1990
Co (mg/l)	0,06 \pm 0,06	0	0,04
Cr (mg/l)	0,71 \pm 0,86	0	2,5
Cu (mg/l)	0,76 \pm 1,10	0	2,96
Fe (mg/l)	38,99 \pm 26,92	9,8	70
HCO ₃ (mg/l)	5200	-	-
Hg (mg/l)	-	< 0,0005	< 0,51
K ((mg/l)	6272,43 \pm 6697,34	34700	1050,9
Mg (mg/l)	328,2 \pm 186,50	104	680
Mn (mg/l)	151,52 \pm 396,09	0,9	900
Mo (mg/l)	1,59 \pm 0,74	0,34	1,88
Na (mg/l)	1048,62 \pm 1146,91	70	4430

Paramètres/ Unités	Valeurs		
	Moyennes ± écarts types	Minimales	Maximales
Ni (mg/l)	21,05 ± 74,83	0,1	184
P (mg/l)	253,13 ± 301,59	30	940
Pb (mg/l)	2,01 ± 3,65	0	7,8
Se (µg/l)	< 0,16	-	-
Phosphates (mg/l)	664 ± 455,12	320	1330
Sulphates (mg/l)	877,24 ± 937,28	174,48	1500
Sulfures (mg/l)	Absent	-	-
Zn (mg/l)	6,76 ± 7,58	24	2,01
Phénols totaux (mg/l)	5528,17 ± 2334,24	6650	215
Flavonoïdes (mg/l), dont	6670	-	-
Flavonols (mg/l)	70	-	-
<i>o</i> -diphénols (mg/l)	5070 ± 3442,83	1200	9200
Sucres totaux (mg/l)	12714 ± 11824	370	41650
Sucres réducteurs (mg/l)	22400 ± 11798	120	36300
Arabinose (mg/l)	62,5 ± 63,64	30	130
Glucose (mg/l)	2880 ± 5210	765	12000
Mannitol (mg/l)	40 ± 28,28	30	70
Xylose (mg/l)	550 ± 113	510	670
Protéines totales (g/l)	1,62 ± 0,52	0,99	2,6
MG (g/l)	6,02 ± 5,73	0,0015	21
Azote totale (mg/l)	1018 ± 620	25,4	2900
Ammoniaque (mg/l)	2356 ± 3740	170	7950
Nitrates (mg/l)	96 ± 145	0,4	332,47
Nitrites (mg/l)	5457 ± 9434	4	16350

Annexe VI

Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

N°	PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCES AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
1	Température	°C	30	30
2	PH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
3	MES	mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl	"	30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO ₅	"	35	40
8	Aluminium	"	3	5
9	Substances toxiques bioaccumulables	"	0,005	0,01
10	Cyanures	"	0,1	0,15
11	Fluor et composés	"	15	20
12	Indice de phénols	"	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	"	10	15
14	Huiles et graisses	"	20	30
15	Cadmium	"	0,2	0,25
16	Cuivre total	"	0,5	1
17	Mercuré total	"	0,01	0,05
18	Plomb total	"	0,5	0,75
19	Chrome Total	"	0,5	0,75
20	Etain total	"	2	2,5
21	Manganèse	"	1	1,5
22	Nickel total	"	0,5	0,75
23	Zinc total	"	3	5
24	Fer	"	3	5
25	Composés organiques chlorés	"	5	7

PH : Potentiel d'hydrogène
 DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
 DCO : Demande chimique en oxygène
 MES : Matière en suspension

Annexes VII

NORMES DU CONCEIL OLEICOL INTERNATIONAL

Normes (C.O.I, 2015) acidité libre

- Huile d'olive vierge extra : $\leq 0,8\%$
- Huile d'olive vierge : $\leq 2,0\%$
- Huile d'olive vierge courante : $\leq 3,3\%$
- Huile d'olive vierge lampante : $\geq 3,3\%$

Normes (C.O.I, 2015) indice de peroxyde

- Huile d'olive vierge extra : ≤ 20 meq O₂/kg
- Huile d'olive vierge : ≤ 20 meq O₂/kg
- Huile d'olive vierge courante : ≤ 20 meq O₂/kg
- Huile d'olive vierge lampante : non limitée

Normes C.O.I, 2015 sur le coefficient d'extinction spécifique K232 et K270

Normes (C.O.I, 2015)	Ex. 232 nm	Ex. 270 nm	ΔK
Huile d'olive vierge extra	$\leq 2,5$	$\leq 0,22$	$\leq 0,01$
Huile d'olive vierge	$\leq 2,6$	$\leq 0,25$	$\leq 0,01$
Huile d'olive vierge courante	-	$\leq 0,3$	-
Huile d'olive vierge lampante (-) non limité	-	-	-



Résulta de l'indice de peroxyde

Annexe VIII

Tableau : Quantités de KOH et de NaOH nécessaires pour transformer un kg d'un corps gras (Lisette Caubergs ;LA FABRICATION DU SAVON Aspects techniques, économiques et sociaux)

Corps gras	Indice de saponification	g KOH nécessaire pour transformer 1kg de corps gras	g NaOH nécessaire pour transformer 1kg de corps gras	% NaOH (pour transformer 100 g)
huile de coco	256	256	183	18,3
huile palmiste	248	248	179	17,9
huile de palme	200	200	143	14,3
Suif (de bœuf)	197	197	141	14,1
Huile de nim/neem	196	196	140	14
Saindoux (porc)	195	195	139	13,9
Suif (de mouton)	195	195	139	13,9
Huile de coton	194	194	138	13,8
Huile de soja	192	192	137	13,7
Huile d'olive	192	192	137	13,7
Huile d'arachide	190	190	135	13,5
Huile de sésame	190	190	135	13,5
Huile de tournesol	190	190	135	13,5
Huile de maïs	190	190	135	13,5
Huile de lin	190	190	135	13,5
Huile de poisson	188	188	134	13,4
Beurre de karité	187	187	133	13,3
Huile de ricin	182	182	130	13
Résine	181	181	129	12,9

Annexe IX

LA FABRICATION DU SAVON Aspects techniques, économiques et sociaux.

Étude réalisée avec l'appui de la DGCI et de la Fondation Gillès ; ATOL

Leuvensestraat 5/1 3010 Leuven Belgique).

Savon dur

La réaction de saponification est :

Gras+NaOH (ou KOH) → glycérine+ savon

- La soude caustique (NaOH) produit un savon dur.
- La potasse caustique (KOH) produit un savon mou.

Dans nos calculs nous basons sur les savons solides et donc sur la soude.

Pour réaliser les calculs théoriques de notre soude pure, nous devons nous baser sur l'indice de saponification.

Cet indice de saponification permet de connaître la quantité de la soude nécessaire pour saponifier l'huile (corps gras) .

Dans la recette que nous utilisons :

- Huile d'olive :50 g → indice de saponification : 0.137

Quantité de soude pour un savon saponifié à 100% : $50 \times 0.137 = 6.85\text{g}$

- Huile d'olive :500 g → indice de saponification : 0.137
- $500 \times 0.137 = 68.5\text{g}$ pour saponifier mélange d'huile donc 68.5g de NaOH

Pour un savon surgraissé à 8%, soit un savon saponifié à 92% : $6.85 \times 0.92 = 6.256\text{g}$ de soude pure

- $68.5 - 6.256 = 62.244\text{g}$ de NaOH

Calcul de la quantité d'eau nécessaire

- pour la soude caustique : 180 g de soude caustique (NaOH) + 820 g d'eau

Donc pour 62.244g de NaOH on a : $180\text{g NaOH} \longrightarrow 820\text{g d'eau}$

$62,244\text{g NaOH} \quad X \longrightarrow$

$X = 283,556\text{g d'eau distillée.}$

Lors de la réaction entre l'alcali et l'eau il se dégage beaucoup de chaleur. L'eau qui se mélange avec l'hydroxyde de soude va chauffer, d'où la nécessité de verser la soude dans l'eau et pas le contraire !

Savon liquide

Calcul de la quantité de KOH nécessaire pour saponifier 600g d'huile

Pour préparer le savon d'huile d'olive

Dans la recette que nous utilisons :

- Huile d'olive :50 g → indice de saponification : 0.198

Quantité de soude pour un savon saponifié à 100% : $50 \times 0.198 = 9.9\text{g}$

- Huile d'olive :600 g → indice de saponification : 0.198
- $600 \times 0.198 = 118.8\text{g}$ pour saponifier mélange d'huile donc 118.8g de KOH

Pour un savon surgraissé à 8%, soit un savon saponifié à 92% : $9.9 \times 0.92 = 9.108\text{g}$
de potasse pure

- $118.8 - 9.108 = 109.692\text{g}$ de KOH

Calcul de la quantité d'eau nécessaire

Pour la potasse caustique : 230 g de potasse caustique (KOH) + 770 g d'eau

Donc pour 109.692g de KOH on a : 230g KOH → 770g d'eau

$$109.692\text{g KOH} \longrightarrow X$$

$$X = 367.229\text{g d'eau distillé}$$



Figure : Pouvoir mousson

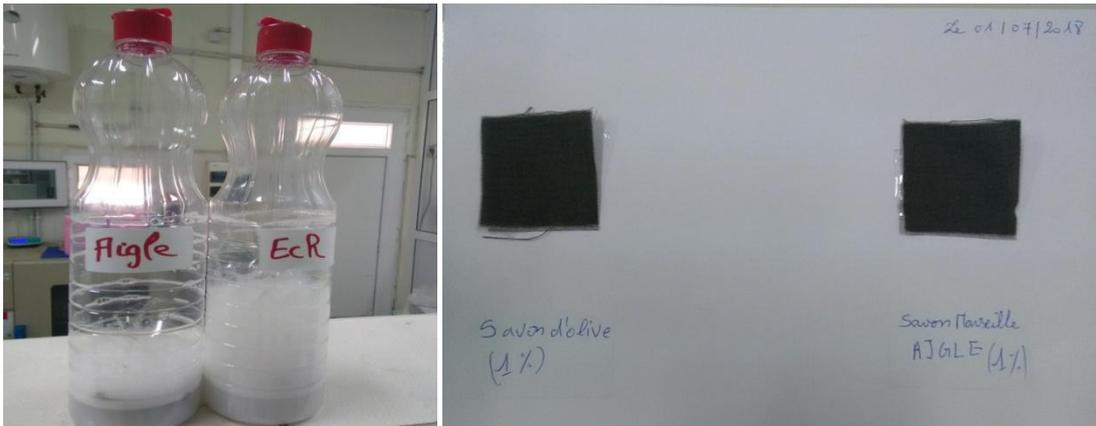


Figure : Teste de lavage