

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

DEPARTEMENT DE CHIMIE

FACULTE DES SCIENCES

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie de l'environnement

Présenté par :

Mr FATTO JEAN PHILIPPE DESIRE



Sujet

***ETUDE THEORIQUE DU TRAITEMENT
ET VALORISATION DES SOUS-
PRODUITS DE L'HUILERIE D'OLIVE***

Devant le jury composé de :

M. ELIAS Abdelhamid	Professeur à l'UMMTO	Président
M. MOUSSAOUI Ramdane	Professeur à l'UMMTO	Rapporteur
Mme YAHIAOUI Nouara	Maitre assistante à l'UMMTO	Co-rapporteur
M. KADOUCHE Slimane	Maitre de conférences/A	Examineur

Soutenu le : 13/10/2020

Année universitaire : 2019-2020

Remerciements

Je tiens à remercier Jésus-Christ le tout puissant et miséricordieux, qui m'as donné la force durant tout mon parcours Universitaire en Algérie et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Je tiens également à remercier mon encadreur: Mr Moussaoui Ramdane Professeur à l'UMMTO, ainsi que ma Co-encadreur Mme Yahiaoui Nouara maître assistante a l'UMMTO pour leur implication dans ma recherche, ainsi que leur aide lors de l'élaboration de ma problématique et leur suivi durant la finalisation de ce projet. Leur soutien, leur grande disponibilité, le temps qu'ils m'ont consacré et compétences dans ce domaine m'a permis de mener à bien ce travail.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont acceptés d'examiner mon travail et de l'enrichir par leurs propositions.

- M. ELIAS Abdelhamid professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour l'honneur qu'il ma fait de présidé le jury.
- M. KADOUCHE Slimane maître de conférences/A à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je voudrais remercier aussi toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce mémoire.

Merci



DEDICACE

Je dédie ce modeste travail réalisé grâce à l'aide Jésus-Christ le tout puissant.

A mes très chers parents, qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui et qui ont contribué à mon épanouissement et pour mon bien être durant tout le long de mon parcours Universitaire malgré la distance : Mme Yao Akoua Thérèse et Mr Fatto Fatto Jérémie.

A mes frères : Mr Kouadio Aboué Jean-yves, Mr Kouame Richard, Mr Kouakou Kouadio Roméo qui ont été toujours à mes cotés de près ou de loin et qui m'ont aidé avec leurs conseils motivants.

A mes sœurs: Mme Kouadio épouse Lath Stéphanie Nina, Mme Kouadio Affoua Marie-France, Mme Kouadio Ama victoire.

A mon beau frère: Mr Lath Agnero Patrice et a son ami Mr Etien Christian pour leurs soutiens.

A la mémoire de ma très chère cousine Manman qui nous a quitté deux mois avant mon arrivé pour la première fois en Algérie en octobre 2015.

A toutes mes cousines : Florence Dago, Mariam.

A tout mes cousins : Yao Kra aubin, Bouanzi Gérard, Fiacre, Arnaud, Nicodème.

A ma très chère deuxième maman : Maman Gnadou Michelle

A tout mes ami(e)s en Algerie et de partout qui m'ont soutenu : Sossie Emmanuel, Djebe Corinne Lucette, Koffi Abossa jennifer, Aka boni christelle, Bissiri Jean-Christophe, Eliam François Xavier Eloi, Ahui Daniel Manassé, Fadika Abdoul Karim Christian, Traore Nankoun Sarah, Issa Adinani, Ekoya Siba Roxanne Audrey, Djaou Juba, Algane Siham, Kpenou Didier, Bongo Koffi apia, Tricko Monsoh.

A mes neveux et nièces : Ago Alex, Ago Romaric, Seu tia mary Ashley, Lath Elora, Lath Samuel, Lath Melvin, Lath David, Lath Hermess, Zita et Thibaut

A mes ami(e)s de la promotion 2019/2020 de Chimie Environnement a l'UMMTO.

Ainsi qu'a tous ceux qui ont contribué de près ou de loin.

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Chapitre I. Situation oléicole dans le monde et en Algérie	
I.1. Situation oléicole dans le monde	2
I.2. Situation oléicole en Algérie.....	2
Chapitre II. Système d'extraction de l'huile d'olive	
II.1. Systèmes discontinus ou à pression	4
II.2. Systèmes continus ou à centrifugation	6
II.2.1. Système d'extraction continu ou à avec centrifugation à deux phases	6
II.2.2. Système d'extraction continu ou à avec centrifugation a trois phases	7
Chapitre III. Sous produits de l'industrie oléicole	
III.1. Grignons d'olive	8
III.1.1. Différents types de grignon	8
III.1.1.1. Grignon brut	8
III.1.1.2. Grignon épuisé	9
III.1.1.3. Grignon partiellement dénoyauté	9
III.1.2. Composition physique	9
III.1.3. Composition chimique	10
III.2. Margines d'olive	11
III.2.1. Caractéristiques physico-chimiques	12
III.2.2. Composition chimique des margines	12
III.2.3. Composés phénoliques des margines	14
III. 2.4. Caractéristiques microbiologiques	15
Chapitre IV. Impacts des sous-produits de l'huilerie d'olive sur l'environnement	
IV.1. Impact des grignons d'olive	16
IV.2. Impact des margines d'olive	16
IV.2.1. Pollution de l'air	16
IV.2.2. Pollution du sol	17
IV.2.3. Pollution des eaux	17
Chapitre V. Méthodes de traitement des margines d'olive	
V.1. Procédé de coagulation-floculation	18

V.1.1. Coagulation	18
V.1.2. Flocculation	19
V.1.3. Jar test	19
V.1.4. Paramètres influençant la coagulation flocculation	20
V.2. Adsorption	20
V.2.1. Types d'adsorption	21
V.2.2. Mécanisme d'adsorption	22
V.2.3. Isothermes d'adsorption	22
V.2.4. Modélisation des isothermes	24
V.2.5. Facteurs influençant sur l'adsorption	25
V.3. Encapsulation	25
V.3.1. Définition de l'encapsulation	25
V.3.2. Matériaux de l'encapsulation	25
V.3.3. Procédés de l'encapsulation	26
V.3.4. Application : Encapsulation des composés phénoliques	27
Chapitre VI. Valorisation des sous-produits de l'huilerie d'olive	
VI.1. Valorisation des grignons d'olive	28
VI.1.1. Extraction de l'huile résiduelle	29
VI.1.2. Utilisation dans l'alimentation animale	34
VI.1.3. Production de composte	35
VI.2. Valorisation des margines d'olive	36
VI.2.1. Utilisation des composés phénoliques des margines	37
VI.2.2. Production d'antioxydants	38
VI.2.3. Production de biogaz	38
VI.2.4. Epannage	39
CONCLUSION	40
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

Liste des figures

Liste des figures	Page
<u>Figure 1</u> : Répartition de la superficie oléicole mondiale	2
<u>Figure 2</u> : Répartition des zones géographiques oléicoles algériennes	3
<u>Figure 3</u> : Procédé discontinu ou traditionnel	4
<u>Figure 4</u> : Schéma du scourtins	4
<u>Figure 5</u> : Presse hydraulique	5
<u>Figure 6</u> : Diagramme de mise en œuvre des olives par le système de la pression	5
<u>Figure 7</u> : Séparateur centrifuge	7
<u>Figure 8</u> : Diagramme de mise en œuvre des olives par le système de la centrifugation	7
<u>Figure 9</u> : Schéma du grignon	8
<u>Figure 10</u> : Schéma du grignon brut	8
<u>Figure 11</u> : Schéma du grignon épuisé	9
<u>Figure 12</u> : Schéma du grignon dénoyauté	9
<u>Figure 13</u> : Schéma de la margine	11
<u>Figure 14</u> : Sol pollué	17

<u>Figure 15</u> : Rivière polluée par la margine d'olive	17
<u>Figure 16</u> : Processus de la coagulation floculation	18
<u>Figure 17</u> : schéma du Jar-test	20
<u>Figure 18</u> : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption Sur un matériau microporeux	22
<u>Figure 19</u> : Classification des isothermes	23
<u>Figure 20</u> : Processus d'extraction de l'huile de grignon	29
<u>Figure 21</u> : Processus d'extraction de l'huile de grignon par un extracteur discontinu	31
<u>Figure 22</u> : Processus d'extraction de l'huile de grignon par un extracteur continu	31
<u>Figure 23</u> : Les différentes filières de valorisation des grignons d'olives	33
<u>Figure 24</u> : La Paille	35
<u>Figure 25</u> : Schéma du copeau de bois	36
<u>Figure 26</u> : Mélange des grignons avec le matériau structural à l'aide d'un engin	36
<u>Figure 27</u> : Schéma du compost	36
<u>Figure 28</u> : Production du biogaz	38
<u>Figure 29</u> : Epanchage des margines	39

Liste des tableaux

Liste des tableaux	Page
Tableau 1 : La composition physique des différents types de grignon	10
Tableau 2 : Composition chimique de différents types de grignons (en % par rapport à la matière sèche)	10
Tableau 3 : Composition chimique des grignons bruts par rapport au MS %	11
Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques des margines	12
Tableau 5 : Composition chimique générale des margines	13
Tableau 6 : Classes principales des composés phénoliques	15

Liste des abréviations

DBO₅ : Demande Biologique en Oxygène.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

MS : Matière sèche

SIAM : Salon international de l'agriculture au Maroc

CAR/PP: Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre

MADR : Ministère de l'Agriculture, du Développement Rural

MADRPM : Ministère de l'Agriculture, du Développement Rural et des Pêches Maritimes

MG% : Matière grasse

mg/g : Milligramme par gramme

m³/an : Mètre cube par année

mg/L : Milligramme par litre

µs/cm : Microseconde par centimètre

pH : potentiel d'hydrogène

CPG/SM : chromatographie en phase gazeuse par spectroscopie de masse

T : température.

g/L : Gramme par Litre

Al³⁺ : ion aluminium

Fe³⁺ : ion ferreux

ΔH : Variation d'enthalpie

KJ / mol : Kilojoule par mole

mm : Millimètre

tr/mn : Tour par minute

°C : Degrés Celsius

m : Mètre

g/j : Gramme par jour

g/kg : Gramme par kilogramme

Introduction

INTRODUCTION

La superficie mondiale dédiée à la culture de l'olivier se localise principalement dans le bassin méditerranéen. C'est dans cette région que se concentre 95 % de la production mondiale et 85% de la consommation mondiale [8].

Selon le ministère de l'industrie et des mines Algérien, la production d'huile d'olive en Algérie est estimée à 120.000 tonnes pour la saison 2019/2020. L'Algérie dispose de plus de 1600 huileries, dont près de 800 sont industrielles modernes [10].

En plus de sa production principale qui est l'huile, l'industrie oléicole produit deux résidus dont l'un liquide, appelé margine et l'autre solide, appelé grignon. Les huileries dotées d'équipements relativement modernes ont des productions de margines pouvant atteindre 150 kg/100 kg d'olives dont près de la quantité est constituée d'eau ajoutée (110 kg), tandis qu'avec des dispositifs d'extraction traditionnels la quantité des margines produites est de 40 kg/100 kg d'olives [2].

Ces eaux de végétation, appelées aussi effluent sont rejetées directement dans la nature sans aucun traitement préalable, causant ainsi d'énormes dégâts à l'environnement. Elles sont déversées, soit dans les cours d'eau ou épandues sur le sol. Elles sont fortement chargées en matières organiques qui affectent la qualité des eaux dans lesquelles elles sont déversées. En plus de la couleur (rouge brun), leur forte charge organique exige une forte consommation d'oxygène. Épandues sur les sols, les margines dégradent la qualité de ces derniers car elles contiennent des substances toxiques [2].

Cependant, plusieurs procédés de traitement ont été proposés dont le but est de réduire le contenu des margines en matières organiques et en composés phénoliques afin que ces eaux traitées soit ensuite réutilisées [53].

Cette étude bibliographique porte essentiellement sur le traitement et la valorisation des sous-produits de l'huilerie d'olive.

Les chapitres traités sont : Situation oléicole dans le monde et en Algérie, Système d'extraction de l'huile d'olive, sous-produits de l'industrie oléicole, Méthodes de traitement des margines d'olive et valorisation des sous-produits de l'huilerie d'olive.

Etude bibliographique

Chapitre 1

Situation oléicole dans le monde et en Algérie

Chapitre I. Situation oléicole dans le monde et en Algérie

L'oléiculture est la culture et l'exploitation des oliviers afin de produire des olives de table ou de l'huile d'olive. Elle est présente dans les régions méditerranéennes et celles qui bénéficient d'un climat similaire [7], telle que l'Algérie. La figure 1 montre la répartition de la superficie oléicole mondiale.

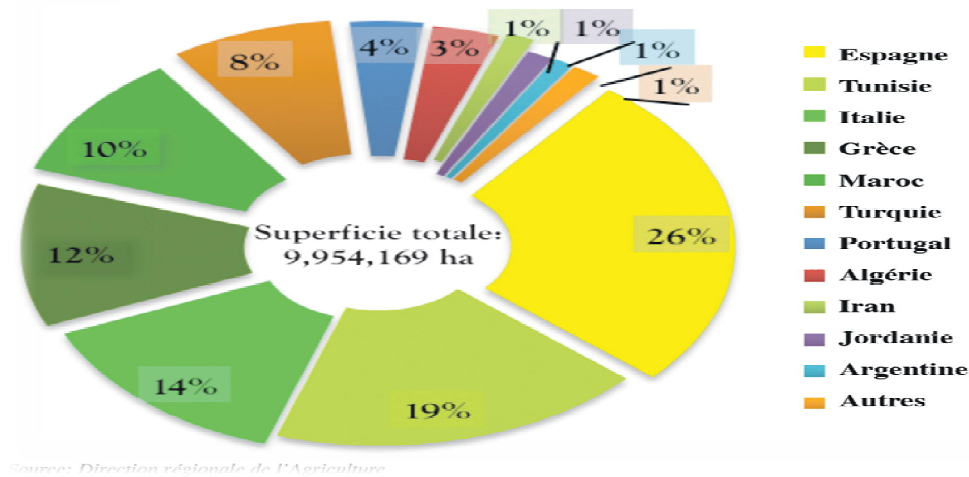


Fig. 1 Répartition de la superficie oléicole mondiale selon SIAM en 2018

1.1. Situation oléicole dans le monde

Les productions mondiales d'huile d'olive et d'olives de table, cultivées sur une surface d'environ 10.127.101 millions d'hectares d'oliviers, atteignent 2.820.000 t et 1.832.500 t, respectivement pour la campagne 2006/07. En effet, plus de 98% de cette production se trouve localisée dans le Bassin Méditerranéen, où s'est développé depuis les millénaires ce système agricole qui se caractérise par son adaptation au milieu [28].

Cependant, l'huile d'olive provenant de ces oliviers est très connue non pas seulement pour son goût, mais autant pour ses nombreuses vertus. La production d'olive destinée à l'obtention de l'huile d'olive est fortement concentrée dans les pays du pourtour de la méditerranée tel que (Espagne, Italie, Grèce, Tunisie, Syrie, Turquie, Maroc, Algérie, Portugal) [15].

1.2. Situation oléicole en Algérie

L'Algérie de par sa position géographique fait partie des principaux pays méditerranéens dont le climat est propice à la culture de l'olivier. Dans ce pays, l'olivier occupe la première place avant le figuier, le dattier et les agrumes, avec une superficie de 383 443 ha, soit 44%

Chapitre I. Situation oléicole dans le monde et en Algérie

de la superficie arboricole totale [7]. Cette surface est répartie notamment sur trois zones oléicoles: Centre, Est et Ouest du pays.

- Région Centre : 90% du verger est détenu par les wilayas de Bejaia, Tizi-Ouzou et Bouira
- Région Est : 40% par Guelma, Jijel et Skikda
- Région Ouest : 89% par Mascara, Sidi Bel Abbés, Relizane et Tlemcen
- Régions sahariennes telles que Biskra, Laghouat

La production d'huile d'olive en Algérie est estimée à 120.000 tonnes pour la saison 2019/2020 avec plus de 1600 huileries, dont près de 800 sont industrielles modernes selon le ministère de l'industrie et des mines Algérien [10].

Cependant, cette production se concentre, la plupart du temps dans quelques wilayas comme Bejaïa, Tizi-Ouzou et Bouira [37]. Dans la figure 2, est représentée la répartition des zones géographiques de l'oléiculture algérienne.

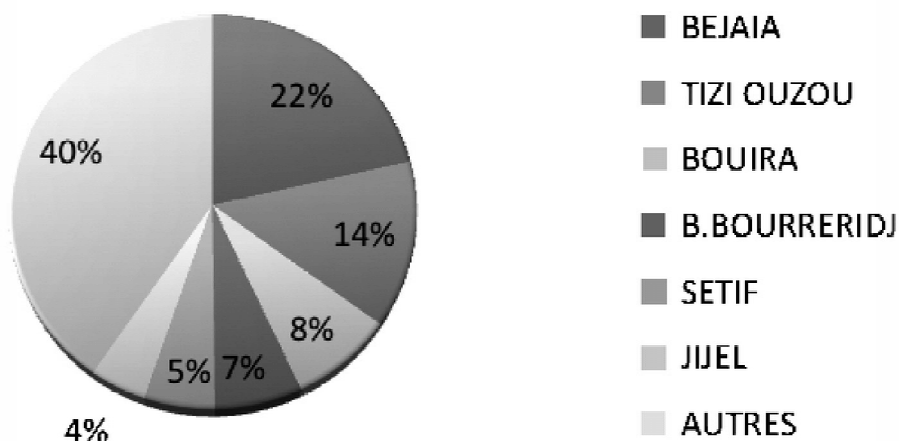


Fig. 2 Répartition des zones géographiques oléicoles algériennes

Chapitre II

Systeme d'extraction de l'huile d'olive

Chapitre II. Système d'extraction de l'huile d'olive

Il y'a deux types de systèmes d'extraction industriels utilisés pour obtenir de l'huile d'olive : procédé discontinu, appelé aussi système à pression et celui continu utilisant la centrifugation [42].

II.1. Systèmes discontinus ou à pression

C'est l'un des procédés d'extraction de l'huile d'olive le plus ancien. Après avoir procédé au lavage et à l'effeuillage des olives, celles - ci subissent un broyage à l'aide d'un broyeur en granit (figure 3), réduites sous forme de pâte et ensuite introduites dans des scourtins en fibres naturelles ou synthétiques qui assurent le drainage de l'huile (figure 4), lesquels ont une forme de disque. Une pression est exercée à l'aide d'une presse hydraulique (figure 5) sur ces scourtins contenant la pâte d'olive et qui sont empilés sur un cylindre en acier plein pour libérer le moût huileux [7]. Une fois cette opération réalisée, le grignon d'olive est mis de côté et le mélange huile margine est déversé dans un bac de décantation. L'huile est séparé de la margine par différence de densité.



Fig. 3 Procédé discontinu ou traditionnel



Fig. 4 Schéma du scourtin

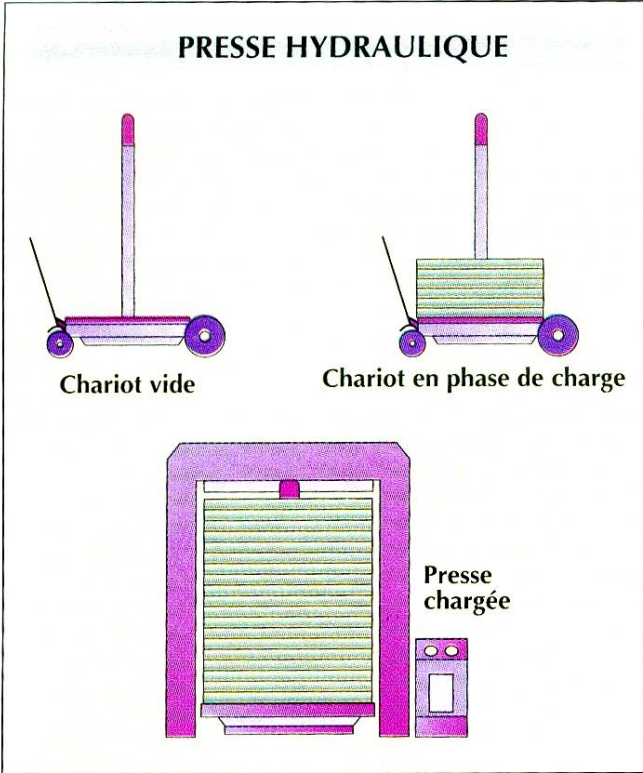


Fig. 5 Presse hydraulique

Le diagramme de la mise en œuvre des olives par le système de la pression est donné par la figure 6 [20].

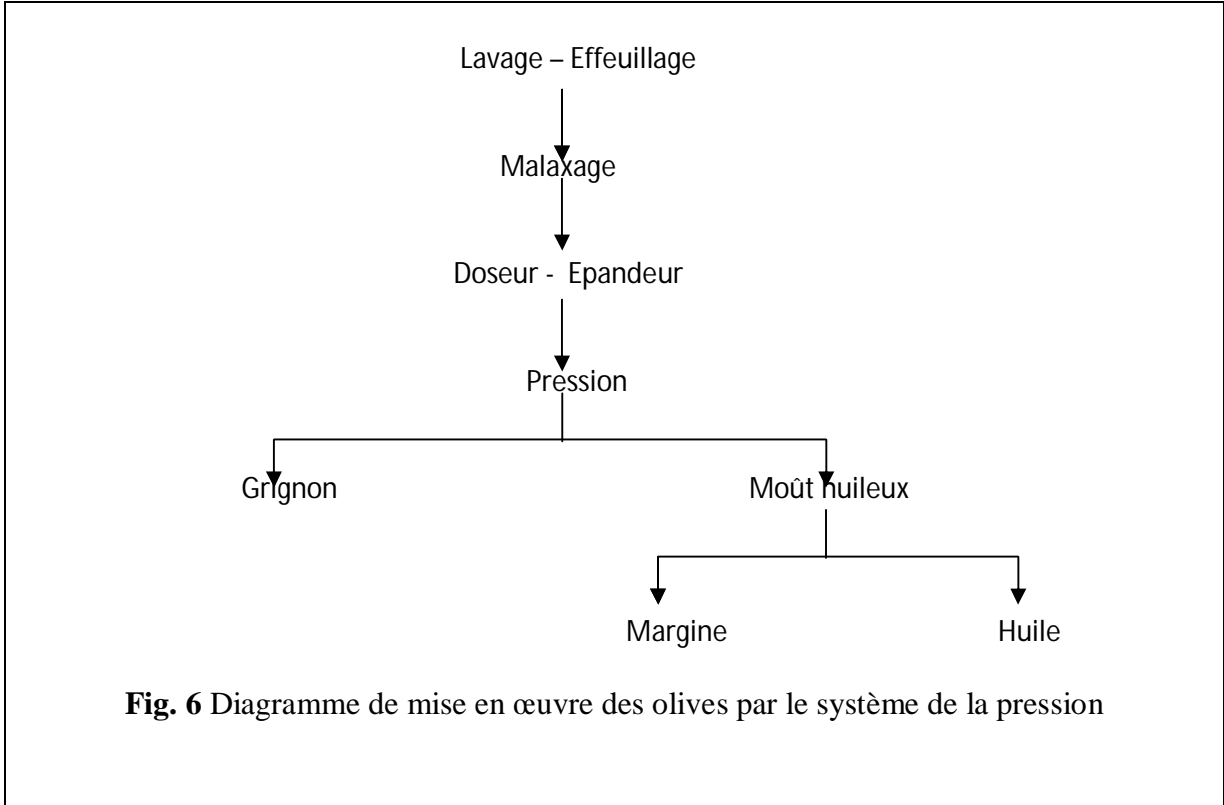


Fig. 6 Diagramme de mise en œuvre des olives par le système de la pression

II.2. Systèmes continus ou à centrifugation

C'est le procédé le mieux développé afin d'améliorer les rendements en huile et la productivité oléicoles. Le processus est le suivant :

- Effeuilage et lavage : Ces opérations sont effectuées dans l'ordre, par des tapis transporteurs et une laveuse munie d'un dessaleur. Le but est de débarrasser les olives de toutes les impuretés qu'elles soient d'origine végétale (feuilles, brindilles) ou minérale (poussière, terre, pierres) [42].

- Broyage : La libération de l'huile des tissus végétaux commence par le broyage des olives. Cette opération a pour but de dilacérer les cellules de la pulpe et de faire sortir les gouttelettes d'huile des vacuoles. Les broyeurs métalliques sont constitués essentiellement par un organe en acier inoxydable, de forme variable, qui tourne à grande vitesse en écrasant les olives contre la surface métallique fixe, pourvues d'orifices appropriés, afin de les réduire en pâte finement broyée [23].

- Malaxage : Cette opération consiste en un brassage continu et lent de la pâte d'olives. Elle a pour but d'augmenter le pourcentage d'huile "libre" tout en favorisant, d'une part, la réunion des gouttelettes d'huile en gouttes plus grosses telles à former une phase continue et, d'autre part, la rupture de l'émulsion huile/eau. Les malaxeurs ont une paroi interne en acier inoxydable, de forme semi-cylindrique, à axe de rotation vertical ou horizontal, pourvus d'un système de chauffage par résistances électriques ou grâce à la circulation d'eau tiède, dont la température ne doit pas dépasser 27°C, dans une chemise extérieure. Sur l'axe de rotation, sont fixées des bandes hélicoïdales ou des palettes de différentes formes et dimensions, qui tournent lentement pour permettre le brassage approprié de la pâte [30].

- Centrifugation : C'est une méthode de grande diffusion parce qu'elle permet de surmonter les multiples inconvénients associés à l'extraction par pression. La pâte d'huile est soumise à une centrifugation dans un tambour conique tournant sur un axe horizontal (décanteur). La centrifugation se fait à une vitesse de rotation d'environ 3400 tours par minute. Sous l'effet des différences de poids spécifique, la centrifugation sépare deux ou trois phases (huile et grignon ; huiles, margines et grignon) [30].

Selon les spécifications techniques, on distingue deux types fondamentaux de décanteurs :

II.2.1. Système d'extraction continu ou à ~~avec~~ centrifugation à deux phases

- Le décanteur à deux phases : Entrée : Pâte d'olive / Sortie : Huile + Grignon humide à 70%.

Chapitre II. Système d'extraction de l'huile d'olive

II.2.2. Système d'extraction continu ou à ~~avec~~ centrifugation a trois phases

- Le décanteur à trois phases : Entrée : Pâte d'olive + eau / Sortie : Huile + eaux de végétation + grignon à 50 % d'humidité.

Le schéma d'un séparateur centrifuge est donné par la figure 7.

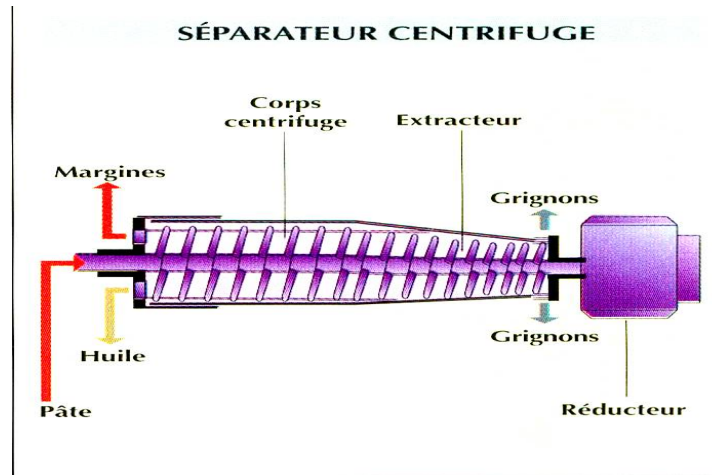


Fig. 7 Séparateur centrifuge

Ce procédé nécessite une grande quantité d'eau et produit une quantité importante de margines. On aura donc du grignon pas très humide. La figure 8 nous montre le système continu ou a centrifugation. Le diagramme de mise en œuvre des olives est donné par la figure 8 [20].

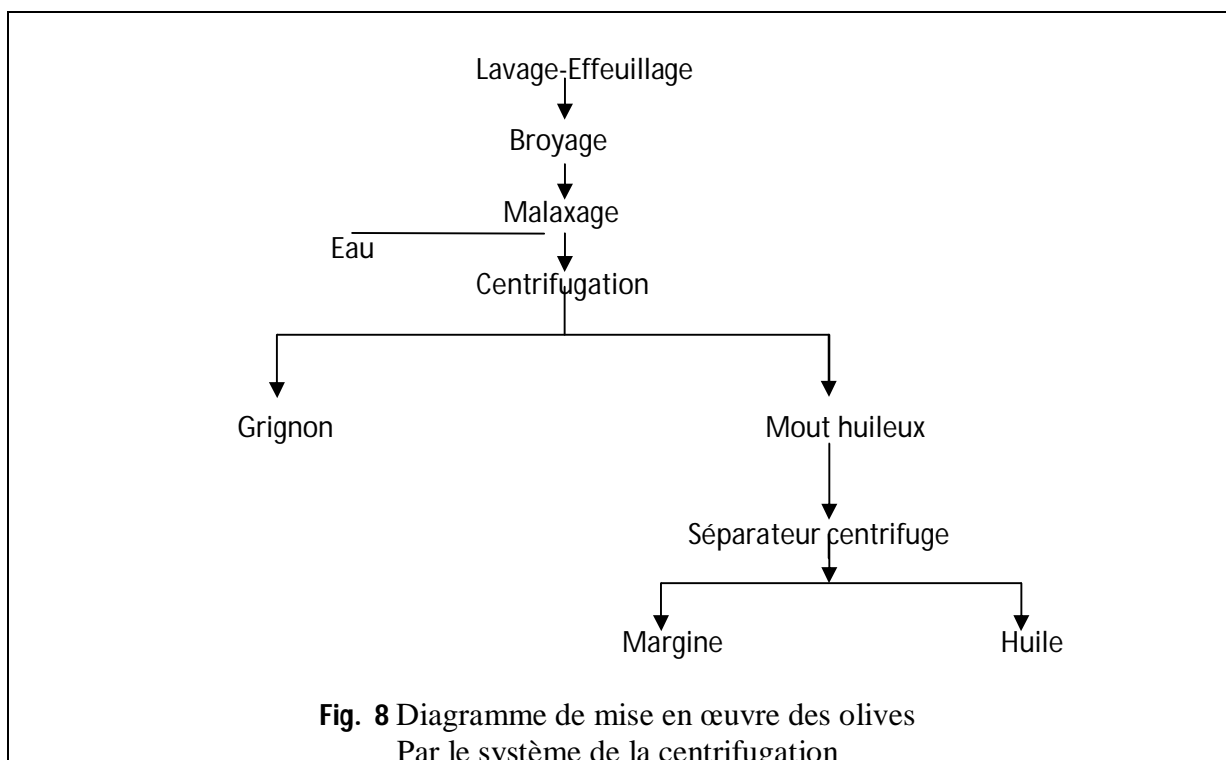


Fig. 8 Diagramme de mise en œuvre des olives
Par le système de la centrifugation

Chapitre III
Sous Produits De
L'industrie
Oléicole

Chapitre III. Sous produits de l'industrie oléicole

L'extraction de l'huile d'olive se réalise par des procédés traditionnels ou modernes précédemment évoqués. Cependant, les huileries ne produisent pas seulement que de l'huile, mais aussi, génèrent deux sous-produits: les déchets solides (grignons) et liquides (margines) [22].

III.1. Grignons d'olive

Les tourteaux, plus communément appelés grignons, sont les résidus solides récupérés à la suite de la première ou la deuxième pression ou centrifugation, ils sont constitués de la peau des noyaux et des noyaux des olives. Les grignons d'olive peuvent être transformés en un produit destiné à l'alimentation animale, engrais et la fabrication de savon, ou subir une extraction chimique (extraction par solvant) afin de produire de l'huile de grignons d'olive [39]. La figure 9 illustre le grignon d'olive.



Fig. 9 Schéma du grignon

III.1.1. Les différents types de grignon

Trois types de grignons peuvent se présenter tel que :

III.1.1.1. Grignon brut

Le grignon brut est constitué de la pulpe pressée et des noyaux, sa teneur en eau est de l'ordre de 24 % et celle en huile peut aller jusqu'à 9 % relativement. Ces facteurs favorisent l'altération de ce déchet, une fois soumis à l'air libre [23]. La figure10 montre le grignon brut.



Fig. 10 Schéma du grignon brut

III.1.1.2. Grignon épuisé

Le grignon épuisé est obtenu après déshuilage du grignon brut par un solvant, qui généralement est constitué de l'hexane. Ce type de grignon est caractérisé par une faible teneur en matière grasse et en eau [22]. Le grignon épuisé est représenté par la figure 11.



Fig. 11 Schéma du grignon épuisé

III.1.1.3. Grignon partiellement dénoyauté

Ce type de grignon résulte de la séparation partielle du noyau de la pulpe par tamisage ou ventilation, il est dit gras si son huile n'est pas extraite par solvant, par contre, il est dit dégraissé ou épuisé si son huile est extraite par un solvant (figure 12) [23].



Fig. 12 Schéma du grignon dénoyauté

III.1.2. Composition physique

Les grignons bruts sont constitués de la coque du noyau qui est réduite en morceaux, de la peau, de la pulpe, de l'eau (environ 25%) et d'une certaine quantité d'huile. Par contre, les grignons épuisés diffèrent des grignons bruts, ils présentent une plus faible teneur en huile et en eau, du fait qu'ils ont été déshydratés au cours du processus de l'extraction. Les grignons épuisés et ceux partiellement dénoyautés sont constitués essentiellement par la pulpe

Chapitre III. Sous produits de l'industrie oléicole

(mésocarpe) et contiennent encore une petite proportion de coques qui ne peut être séparée complètement par les procédés de tamisage ou de ventilation [23].

La composition physique est résumée dans le tableau 1.

Tableau 1. La composition physique des différents types de grignon
(Procédé de FERRETI) [23].

Composition Produit	MS %	Pourcentage (%) en M.S			
		MG%	Noyau sec%	Amandon sec%	Mesocarpe + épicarpe%
Olive	51.4	27	14.1	1.3	9
Grignon brute	75.9	9.1	42.1	3	21.2
Grignon épuisé	72.3	4.2	-	5.6	39.3
Grignon tamisé	95.5	18.6	-	11.1	80.2

III.1.3. Composition chimique

La composition chimique du grignon d'olive varie dans de très larges limites. Elle dépend des facteurs intrinsèques du fruit (variété, stade de maturité), du procédé d'extraction de l'huile et aussi de l'épuisement par solvant [23].

Les grignons d'olives sont assez riches en eau, en cellulose, en cendre, en matière azotée totale, en matière grasse et matière sèche. Ils sont caractérisés par de faibles teneurs en protéines, minéraux et les carbohydrates solubles. Les tableaux 2 et 3 résument la composition chimique des grignons.

Tableau 2. Composition chimique de différents types de grignons (en % par rapport à la matière sèche) [23].

Type de grignon	Brut	Epuisé non tamisé	Tamisé gras	Epuisé tamisé
Matière sèche	69,8 – 95,0	86,0 – 95,0	89,0 – 94,0	88,2 – 90,5
Cendres Total	3,4 – 14,7	5,8 – 9,3	10,3 – 25,3	11,0 – 22,3
Matière Azotée totale	5,0 – 10,3	12,4 – 16,2	6,8 – 9,0	2,0 – 6,5
Matière grasse (MG)	3 – 12,6	1,1 – 7,4	6,9 – 15,0	2,0-6,5
Cellulose Brute	32,0 – 47,5	32,6-53,3	12,0 – 33,5	14,5 – 23,3

Tableau 3. Composition chimique des grignons bruts par rapport au MS % [23].

Composants	Matière sèche (MS) en %
Matière sèche	60-76
Matière grasse	18-24
Cellulose	55
Protéines	4-6
Carbohydrates	8-12
Cendres	4-6

III.2. Margines d'olive

Le procédé d'extraction de l'huile d'olive engendre la production d'effluents liquides, nommés margines [9].

Les margines sont des effluents qui proviennent du processus d'extraction de l'huile d'olive. Elles ont un aspect trouble et une couleur brune-rougeâtre à noire, leur odeur ressemble à celle de l'huile d'olive, par contre elle peut devenir désagréable au moment de la fermentation ou du rancissement [33].

Des quantités variables de margines sont obtenues à la suite de l'extraction de l'huile d'olive, celles-ci peuvent aller de 400 à 500 litres par tonne d'olives pour les unités traditionnelles et une tonne de margines par tonne d'olives pour les unités modernes [1]. La figure 13 illustre la margine issue de l'huilerie.



Fig. 13 Schéma de la margine

Chapitre III. Sous produits de l'industrie oléicole

III.2.1. Caractéristiques physico-chimiques

Les margines d'olives ont une forte charge saline. Elles sont acides, riches en matières organiques et en polyphénols peu biodégradables. Leur conductivité est de l'ordre de 10000 $\mu\text{s}/\text{cm}$, due surtout aux ions potassium, chlorure, calcium et magnésium [53].

Leur DCO (demande chimique en oxygène) peut varier de 60000 à 180000 mg/L. Dans le tableau 4, sont représentées les caractéristiques physico-chimiques des margines d'olive.

Tableau 4.Caractéristiques physico-chimiques des margines
[22].

Paramètres	Valeur
DCO (mg/L)	60000 – 180000
DBO ₅ (mg/L)	20000 – 55000
pH	5 – 5.5
Chlorures (mg/L)	5 – 6
Phosphore (mg/L)	50 – 70
Phosphate (mg/L)	170 – 190
Azote ammoniac (mg/L)	100 – 150
Azote nitrique (mg/L)	3 – 4
Azote nitreux (mg/L)	5.5 – 6
Composés phénoliques (mg/L)	4 – 5
Potassium (mg/L)	4000 – 6000
Sodium (mg/L)	15 – 25
Résidu sec (mg/L)	30 – 120
Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	10000

III.2.2. Composition chimiques des margines

En général, les margines présentent une composition chimique très complexe et hétérogène. Elles contiennent une variété de composés organiques et minéraux, de natures et de concentrations très différentes [53].

Cette variation est due essentiellement aux facteurs suivants:

- Stade de maturation des olives,
- Conditions climatiques,
- Variété des oliviers,
- Système de culture,

Chapitre III. Sous produits de l'industrie oléicole

- Situation géographique,
- Temps de stockage des olives avant la trituration,
- Techniques et lieu de stockage,
- Nature de conservation des olives,
- Procédé d'extraction d'huile d'olive qui représente l'élément le plus important.

Les analyses menées sur les margines peuvent nous renseigner sur les intervalles de variation de leurs différents composants chimiques (Tableau 5).

Tableau 5. Composition chimique générale des margines [53].

Composant	Teneurs en %
Eau	83 - 88
Matières organiques	10.5 - 15
Matières minérales	1.5 - 2
Matières azotées totale	1.25 - 2.4
Matières grasses	0.03 - 1
Composés phénoliques	1 - 1,5

✓ La fraction minérale

Les margines contiennent des quantités significatives de sels minéraux, dont 80% sont solubles dans l'eau (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%) [53].

✓ La fraction organique

- La composition organique des margines est très complexe et variable, principalement constituée de sucres, de lipides, de polyphénols, de polyalcools, de protéines et d'acides organiques [14].

- La fraction organique contient 2 à 15% de composés phénoliques qui correspondent à une concentration de 3 à 10 g/L [11].

-Les glucides quant à eux sont représentés principalement par la pectine et la cellulose [32]. Cependant, beaucoup d'autres sucres sont aussi présents tel que : le mannose, raffinose, glucose, saccharose, xylose et arabinose [32].

- La portion azotée est essentiellement présentée par les protéines. En effet, les acides aminés ont tous été identifiés, les acides les plus abondants sont : les acides glutamiques et aspartiques, la glycine et la proline [32].

- Les acides organiques principaux qui sont présents dans les margines sont les acides lactiques, fumariques, glycériques, maloniques et maliques [32].

Selon la méthode d'extraction utilisée, les margines ont des teneurs en huile résiduaire variables, et parmi les acides gras présents, l'acide oléique est le plus abondant (65%) [32].

III.2.3. Les composés phénoliques des margines

Les composés phénoliques sont des substances naturelles caractéristiques du métabolisme secondaire, ils correspondent à une large série de structures chimiques qui ont tous en commun la présence d'un ou plusieurs cycles benzéniques portant une ou plusieurs fonctions hydroxyles [40].

D'après Hamdi et al.,[22] la richesse des margines en composés phénoliques, de nature humique est plus grande que celle de la phase huileuse, ceci est attribué à des propriétés amphiphiles, mais essentiellement hydrophiles de ces composés [22].

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse associée à la spectroscopie de masse (CPG/SM) des extraits de différents échantillons de margine à permis d'identifier une grande variété de composés phénoliques dont plusieurs ont été identifiés pour la première fois [14].

La composition phénolique des margines étudiée dans différent travaux [22] a montré que la composition phénolique est très différente de celle du fruit d'olive.

D'autres chercheurs, tels que Lasage et al.,[22] et Sayadi et al.[22] ont identifié plusieurs composés phénoliques des margines, en incluant les dérivés suivants : Dérivés d'acide cinnamique : acide caféique, acide coumarique, et acide ferrulique. Dérivés d'acide benzoïque : acide protocatechique, p-hydroxybenzoïque, acide gallique et acide vanillique. Dérivés B-3-4dihydroxyphényl éthanol : p-tyrosol et hydroxytyrosol.

Parmi les composés phénoliques existant dans les margines, sont cités aussi : acide syringique, vanillin [22], acide phénylacétique et catechique [22].

Le tableau 6 montre les classes principales des composés phénoliques [40].

Tableau 6. Classes principales des composés phénoliques

Squelette carboné	Classe	exemples	Origine (exemple)
C ₆	Phénols simples	Catéchol	
C ₆ – C ₁	Acides hydroxybenzoïques	<i>p</i> -Hydroxybenzoïque	Epices, fraise
C ₆ – C ₃	Acides hydroxycinnamiques	Acides caféique, férulique	Pomme de terre, pomme
	Coumarines	Scopolétine, esculétine	Citrus
C ₆ – C ₄	Naphtoquinones	Juglone	Noix
C ₆ – C ₂ – C ₆	Stilbènes	Trans-Resvératrol	vigne
C ₆ – C ₃ – C ₆	Flavonoïdes <ul style="list-style-type: none"> • Flavonols • Anthocyanes • Flavanols • Flavanones 	Kaempférol, quercétine Cyanidine, pélargonidine Catéchine, épicatechine Naringénine	Fruits, légumes, fleurs Fleurs, fruits rouges Pomme, raisin Citrus
	Isoflavonoïdes	Daidzéine	Soja, Pois
(C ₆ -C ₃) ₂	Lignanes	Entérodiol	Pin
(C ₆ -C ₃) _n	Lignines		Bois, noyau des fruits
(C ₁₅) _n	Tannins	Procyanidol	Raisin rouge, kaki

III.2.4. Caractéristiques microbiologiques

Les études microbiologiques effectuées sur plusieurs échantillons de margines ont confirmé l'absence totale de micro-organismes pathogènes. Ainsi, ces effluents ne posent aucun problème hygiénico-sanitaire [38].

Toutefois plusieurs microorganismes arrivent à se développer, ce sont essentiellement des levures et des moisissures [38].

Ces microorganismes supportent la salinité élevée et le pH acide caractéristiques de ces effluents, et résistent plus que les bactéries aux substances phénoliques. Le pouvoir antimicrobien des margines est lié essentiellement à l'action exercée par les phénols monomériques et les pigments bruns catéchol-mélaninique [38].

Ces effluents agissent sur les bactéries en dénaturant les protéines cellulaires et en altérant les membranes [38].

Cent trente (130) espèces de microorganismes lipolytiques (56 champignons, 22 levures et 52 bactéries) ont été rapportées dans les margines.

Chapitre IV
Impacts Des Sous
Produits Sur
L'environnement

Chapitre IV. Impacts des sous produits sur l'environnement

Les margines et les grignons sont des sous-produits de la trituration des olives. Ils sont supposés sans risque, du fait qu'ils sont biodégradables. Cependant, les composés phénoliques et les lipides se décomposent à des vitesses beaucoup plus lentes que d'autres constituants, tels que les sucres ou les acides volatils à chaîne courte [54].

Cette résistance à la biodégradation, avec un taux de matière organique élevé, un pH acide et une demande chimique (DCO) et biologique (DBO₅) en oxygène relativement importante (respectivement, 110 g/L et 170 g/L) [4] sont à l'origine de l'effet néfaste de ces sous produits sur l'environnement. 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 [4].

IV.1. Impact des grignons d'olive

Les grignons d'olive sont considérés comme des produits de récupération. Ils avaient peu de valeur économique [22].

En effet, Les rejets annuels de déchets solides (grignons d'olive) provenant des huileries sont une source de pollution considérable pour l'environnement et peuvent avoir des impacts négatifs sur la santé humaine et des animaux. Rejetés sans aucun traitement dans la nature, ils provoquent un effet néfaste sur les sols, les nappes phréatiques qu'ils contaminent par infiltration de leurs composés polluants. Etant pauvres en protéines, les grignons ou tourteaux d'olives seuls ne sont pas recommandés dans l'alimentation animale. Additionnés à de la mélasse (8-10%), leur pouvoir d'ingestion devient élevé et ils engendrent des pertes de poids chez l'animal et sont peu digérés [25].

IV.2. Impact des margines d'olive

Le rejet des margines des industries productrices d'huile d'olive est un problème majeur du fait qu'elles renferment une fraction organique importante [54].

L'absence des méthodes de traitement adaptée poussent les huileries et les moulins à rejeter leur margines dans la nature sans aucun contrôle, ce qui peut notamment causer :

IV.2.1. Pollution de l'air

Quand les margines sont déversées sur les terres ou dans les eaux naturelles, elles provoquent des phénomènes de fermentation et l'émission de plusieurs gaz, particulièrement le dioxyde de carbone, le méthane et le sulfure d'hydrogène [4].

Chapitre IV. Impacts des sous produits sur l'environnement

IV.2.2. Pollution du sol

Les margines non traitées rejetées dans la nature engendrent le colmatage des sols [4] ainsi que leur dégradation [2].

Elles provoquent aussi la contamination de la nappe phréatique [1]. La figure 14 illustre un sol pollué.



Fig. 14 Sol pollué

IV.2.3. Pollution des eaux

La concentration des margines en charge organique est très élevée, leur déversement dans les eaux douces provoque la réduction de la disponibilité de l'oxygène engendrant un déséquilibre de l'ensemble de l'écosystème. De plus, la concentration élevée en nutriments de ces eaux de végétation favorise le développement des algues et le phénomène d'eutrophisation [34]. La figure 15 montre l'eau polluée d'une rivière.



Fig. 15 Rivière polluée par la margine d'olive

Chapitre V
Méthodes de
traitement des
margines d'olive

Au vu des caractéristiques des margines, leur pouvoir polluant et les problèmes découlant de leur déversement dans la nature sans aucun traitement préalable, des recherches ont été réalisées dans le but de remédier à la pollution causée par ces eaux de végétation.

En effet, différentes méthodes de traitement ont été proposées. Généralement ces traitements peuvent être subdivisés en trois groupes qui peuvent être utilisés séparément ou combinés tel que : procédés thermiques, procédés biologiques, procédés physico-chimiques [2].

Bien qu'il existe divers procédés de traitement des margines, ce travail bibliographique, portera essentiellement sur les techniques de traitement, telles que : la coagulation floculation, l'adsorption et l'encapsulation des composés phénoliques.

V.1. Procédé de coagulation-floculation

V.1.1. Principe de la coagulation floculation

Le principe du procédé de la coagulation floculation est basé sur la déstabilisation des particules en suspension par l'introduction et la dispersion rapide de produits chimiques dans le but de favoriser leur agglomération et de permettre leur décantation. Les particules en suspension les plus difficiles à éliminer sont celles qui possèdent une petite dimension (colloïdes qui causent la turbidité) et celles qui sont dissoutes (matières organiques qui causent la coloration). Ces particules colloïdales portent généralement une charge électrique négative empêchant les particules de s'agglomérer les unes aux autres pour former des particules plus volumineuses (flocs) et faciliter leur élimination par sédimentation et filtration [2]. Le procédé de coagulation floculation est représenté par la figure 16

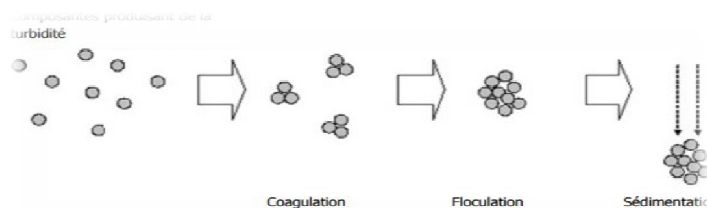


Fig. 16 Processus de la coagulation floculation [49].

V.1.2. Coagulation

Dans un premier temps, la coagulation, par un ajout de sels métalliques (généralement le fer ou l'aluminium), permet de supprimer les répulsions intercolloïdales, les cations

métalliques (Al^{3+} et Fe^{3+}) se lient aux colloïdes et les neutralisent. Les particules colloïdales peuvent désormais se rencontrer.

Le but de la coagulation est de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire, faciliter leur agglomération. Pratiquement, ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques [19].

V.1.3. Flocculation

Son objectif est de favoriser, à l'aide d'une agitation lente, les contacts entre les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un floc qu'on peut facilement éliminer par les procédés de décantation et de filtration [19].

V.1.4. Jar-test

Il consiste en une rangée de béchers alignés sous un appareillage permettant de tous les agiter à la même vitesse. Les essais de la coagulation-flocculation sont réalisés selon le protocole qui consiste en une rangée de béchers alignés sous un flocculateur jar-test qui permet d'agiter ces derniers à la même vitesse. Chacun des 4 béchers contient un volume de 1 litre d'eau distillée dopée en composés organiques. L'agitation en question est menée de manière rigoureusement identique pendant la même durée pour toutes les 4 solutions [3].

Les résultats sont appréciés visuellement à l'aide des mesures de turbidité, d'absorbance et de volume des boues. Ce processus comprend trois phases :

- Agitation rapide : le coagulant est introduit dans l'échantillon répandu rapidement et Uniformément.
- Coagulation : l'ajout de coagulant à une dispersion colloïdale provoque une Déstabilisation des particules par une diminution des forces qui tendent à séparer les particules. Le coagulant réagit avec les colloïdes à travers un ensemble de réactions chimiques et physico-chimique, qui conduisent à la diminution des forces répulsives.
- Flocculation : correspond par définition à la formation des flocs qui sont des agrégats Particulaires. C'est la deuxième étape de la formation des particules décantables à partir des colloïdes déstabilisées. Ceci est dû à une agitation lente, qui transforme les particules en flocons de plus grande taille pour permettre la séparation par décantation [53].



Fig. 17 schéma du Jar-test utilisé dans un laboratoire

V.1.5. Paramètres influençant la coagulation-floculation

Les paramètres qui peuvent influencer la coagulation-floculation sont : pH, température (t), taille des particules, concentration du coagulant et vitesse d'agitation.

- Le pH est le facteur le plus important à prendre en considération lors de la coagulation. Pour chaque type de solution, il existe un domaine de pH pour lequel la coagulation a lieu rapidement, cette plage est fonction du coagulant utilisé, de sa concentration et de la composition de l'eau à traiter [19].
- Les expériences qui ont été faites sur la coagulation floculation montrent que la diminution de la température de la solution à traiter entraîne une augmentation de sa viscosité, ceci rend la décantation des flocs difficile [19].
- Quant aux particules colloïdales dont les tailles sont inférieures au micron, les forces de surface deviennent prépondérantes en comparaison aux forces de masse. On constate, dans ces conditions, un état de dispersion stable dû aux effets conjugués du mouvement brownien [36].
- La concentration du coagulant est un paramètre important pour la déstabilisation des colloïdes. Une dose excessive de coagulant produit inévitablement une restabilisation des particules colloïdales [36].
- L'agitation rapide permet la dispersion et l'homogénéisation de la solution au moment de l'ajout du coagulant dans l'eau, cependant une agitation accélérée empêche l'agrégation des particules, alors qu'une agitation lente permet l'effraction des liaisons entre coagulant et la surface des particules [36].

V.2. Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules, appelés adsorbats se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide. Lorsqu'une surface solide est mise en contact avec un liquide ou un gaz, il y a une interaction entre les champs de forces de la surface et

ceux du liquide ou du gaz. La surface solide a tendance à satisfaire ces forces résiduelles en attirant et en retenant sur sa surface les molécules, atomes ou ions du gaz ou du liquide, ce processus est appelé adsorption. L'adsorption implique deux types de forces: les forces physiques qui dépendent du moment dipolaire, les forces de polarisation, les forces de dispersion ou les interactions répulsives à courte portée et les forces chimiques qui sont des forces de valence résultant de la redistribution des électrons entre la surface solide et les atomes adsorbés [13].

V.2.1. Types d'adsorption

Selon la nature des forces impliquées, deux types d'adsorption peuvent se manifester : adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique, appelée chimie-sorption. [13].

- Adsorption physique

La physisorption est un type d'adsorption par lequel l'adsorbat est fixé à la surface de l'adsorbant uniquement par des forces attractives de Van der Waals (forces intermoléculaires faibles). L'adsorption physique se fait à basse température et la quantité d'énergie ΔH varie de 10 à 20 kJ / mol [51].

- Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes, de type liaisons covalentes, ioniques ou métalliques entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. L'adsorption chimique est un processus où la molécule d'adsorbat est fixée à la surface de l'adsorbant par des liaisons de nature covalente ou ioniques. L'énergie d'activation de ce type d'adsorption est importante. Ce type d'adsorption se réalise à haute température [51].

Entre les deux types d'adsorption, existe des différences importantes. Dans le cas de l'adsorption physique, l'enthalpie de réaction ne dépasse généralement pas 10 à 20 KJ/mol, alors qu'en chimisorption, celle-ci est généralement de l'ordre de 40 à 400 KJ/mol. L'adsorption physique n'est pas spécifique et se produit entre tout système adsorbat-adsorbant, alors que la chimisorption est spécifique. Un autre point de différence important entre la physisorption et la chimisorption est l'épaisseur de la phase adsorbée, bien que celle-ci soit multimoléculaire en physisorption, elle est unimoléculaire en chimisorption [13].

Le type d'adsorption qui a lieu dans un système adsorbat-adsorbant donné dépend de la nature de l'adsorbat, de la nature de l'adsorbant, de la réactivité de la surface, de la superficie de l'adsorbat, ainsi que de la température et de la pression d'adsorption [13].

V.2.2. Mécanisme d'adsorption

Le processus de l'adsorption se produit en quatre étapes :

- 1 - Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- 2 - Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- 3 - Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- 4 - Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, la molécule est considérée immobile lorsqu'elle est adsorbée

Cette figure 18 représente un matériau adsorbant avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules (organiques ou inorganiques) qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide [45].

La figure 18 montre les domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

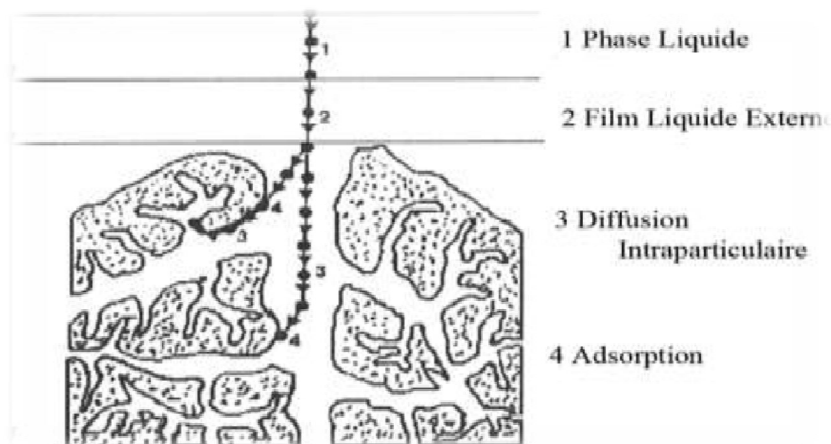


Fig. 18 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption
Sur un matériau microporeux [45].

V.2.3. Isothermes d'adsorption

On distingue quatre classes principales d'isothermes d'adsorption : S, L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure 19 représente la classification des isothermes [45].

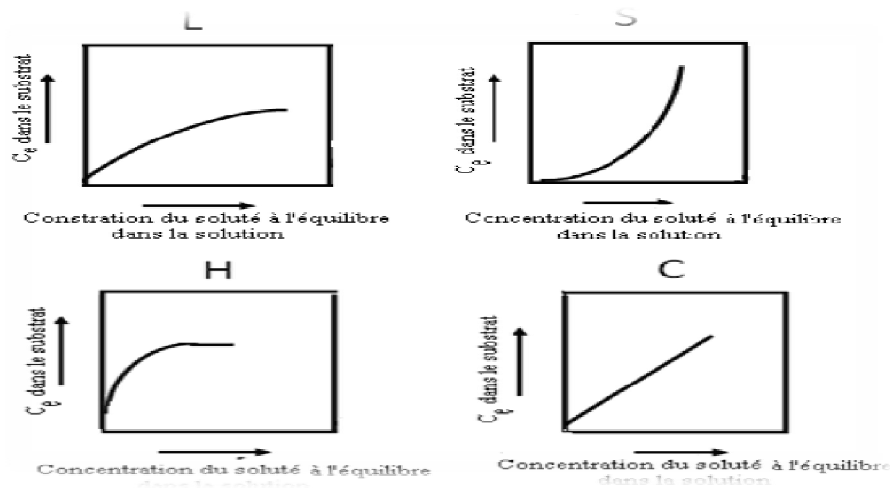


Fig. 19 Classification des isothermes [45].

- **Classe L**

Les isothermes de cette classe présentent, quand la concentration de l'adsorbat est faible, une concavité tournée vers le bas (dirigée vers l'axe des abscisses) qui exprime une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées d'une manière horizontale, ce qui minimise leur attraction latérale. Comme elle peut aussi apparaître quand les molécules sont adsorbées d'une manière verticale et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [45].

- **Classe S**

Les isothermes de la classe S présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut (dirigée vers l'axe des ordonnées). Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de van der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [45].

- **Classe H**

Initialement, l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à une concentration presque nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit quand les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. Cette

isotherme est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [45].

- **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant pendant l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés durant l'adsorption et que les molécules du soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [45].

V.2.4. Modélisation des isothermes de l'adsorption

- ✓ **Modèle de Langmuir**

Ce modèle est défini par une capacité maximale d'adsorption liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Peu de systèmes qui sont décrits par l'isotherme de Langmuir dans la pratique, du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées. L'équation de l'isotherme de Langmuir est [12].

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_{max} : capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L) ;

b : constante d'équilibre (L/mg).

- ✓ **Modèle de Freundlich**

Ce modèle est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. En général, l'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante [12] :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L) ;

K_f : capacité d'adsorption (L/g) ;

n : intensité d'adsorption.

V.2.5. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

- Température : l'adsorption physique est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température [26].
- Concentration : l'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel, car il se produit lentement.
- Porosité: il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore de l'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.
- L'adsorption est influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués [26].
- pH : Le pH est un facteur important dans l'étude du phénomène d'adsorption du fait qu'il peut influencer sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Il est donc judicieux de connaître la capacité d'adsorption à différents pH [31].

V.3. Encapsulation

V.3.1. Définition de l'encapsulation

L'encapsulation est une technique qui consiste à piéger des matériaux solides, liquides ou gazeux dans des capsules de petites dimensions, de taille nano, micro ou millimétriques, qui peuvent libérer leur contenu à des vitesses contrôlées dans des conditions spécifiques [44].

Les substances à piéger sont souvent des principes actifs sensibles ou instables à certains facteurs environnementaux ayant une action ciblée (vectorisation), ou bien des substances dont on souhaite modifier l'état (transformation d'un liquide en solide par exemple) [35].

V.3.2. Matériaux utilisés dans l'encapsulation

Les matériaux utilisés pour l'encapsulation sont essentiellement des polymères d'origine naturelle ou synthétique, ou des lipides, mais parfois également d'autres molécules [35]. Ces matériaux sont composés de :

- Polymères d'origine naturelle (gélatine, chitosane, alginate de sodium, agarose, pectine...), hémisynthétiques (dérivés de la cellulose...) et synthétiques (copolymères des acides lactique et glycolique);
- Lipides et cires minérales : corps gras solides, glycérides, cires (d'abeille, de Carnauba...);
- Particules solides, colloïdales ou non-colloïdales également bien connues pour S'adsorber à l'interface entre deux liquides immiscibles ;
- Molécules tensioactives candidates naturelles à l'encapsulation des substances Hydrophobes.

Le choix des matériaux utilisés dans l'encapsulation est lié aux conditions d'utilisation du produit à encapsuler, à la nature du polymère (agent encapsulant), au procédé d'encapsulation et au coût d'utilisation du procédé [50].

V.3.3. Procédés de l'encapsulation

Plusieurs techniques d'encapsulation sont décrites dans la littérature. Chaque méthode répond à des critères bien définis. Ainsi le choix d'une technique dépendra de la nature du principe actif à encapsuler, de la taille de ses particule souhaitées, de l'application envisagée (cosmétique, pharmaceutique, agroalimentaire, peinture...), de la vitesse et des conditions de libération prévues, des rendements d'encapsulation nécessaires, mais également des contraintes de fabrication et de coût [35].

Dans ce qui va suivre, nous allons voir quelques techniques d'encapsulation qui ont été décrites dans la littérature.

➤ Procédés chimiques

- Polymérisation interfaciale

Deux monomères réactifs sont dissous dans des solvants non miscibles et mélangés pour former une émulsion h/e (huile/eau). Les monomères diffusent à l'interface h/e où ils réagissent pour former une membrane polymérique [52].

➤ Procédés mécaniques

- Séchage par atomisation

À des fins d'encapsulation, l'amidon modifié, la maltodextrine, la gomme ou d'autres substances sont hydratés pour être utilisés comme matériaux de mur. Le matériau du noyau pour l'encapsulation est homogénéisé avec les matériaux du mur. Le mélange est ensuite

introduit dans un sécheur par atomisation et atomisé avec une buse ou un rouet. L'eau est évaporée par l'air chaud en contact avec le matériau atomisé. Les capsules sont ensuite collectées après leur chute au fond du séchoir [24].

- Extrusion

C'est une méthode classique qui consiste à mélanger la matière active avec des poudres de polymère thermoplastique. L'ensemble est fondu et extrudé afin de former des tubes filamenteux qui sont refroidis et découpés en cylindres de petite taille (0,5-1,5 mm) puis érodés de manière mécanique afin d'obtenir des objets de formes sphériques [35].

➤ Procédés physico-chimiques

- coacervation

Cette technique est basée sur la séparation de phase d'un ou de plusieurs hydrocolloïdes d'une solution initiale, et du dépôt ultérieur des coacervats nouvellement formés autour de la substance active en suspension ou émulsionnée dans le même milieu réactionnel [24].

- Gélification ionotrope

Plusieurs polymères chargés à partir de gels lorsqu'ils sont introduits goutte à goutte dans une solution de contre-ion multivalent de charge opposée. Le succès de la gélification ionotrope est principalement dû aux conditions de formulation douces, n'impliquant aucun changement de pH ou de température, toxicité des réactifs ou résidus. C'est une technique simple, rapide et peu coûteuse [21].

- Évaporation / extraction de solvants

Ces méthodes ont été largement utilisées pour préparer des microsphères chargées de divers médicaments, en particulier ceux hydrophobes. Pour l'encapsulation de médicaments peptidiques et protéiques, huile/eau (h/e), huile/huile (h/h) et eau/huile/eau (e/h/e), des méthodes d'émulsification ont été utilisées. Selon le nombre d'émulsions produites lors de la préparation de microsphères, l'évaporation/extraction du solvant peut être divisé en deux méthodes, émulsion simple et double émulsion [52].

V.3.4. Encapsulation des composés phénoliques

L'utilisation de composés phénoliques encapsulés au lieu de composés libres peuvent pallier les inconvénients de leur instabilité, atténuer les goûts ou les saveurs désagréables, ainsi qu'améliorer la biodisponibilité et la demi-vie du composé *in vivo* et *in vitro* [24].

Chapitre V. Méthodes de traitement des margines d'olive

Le polymère utilisé lors de l'encapsulation des composés phénoliques doit satisfaire certaines exigences, comme :

- La non réactivité avec le principe actif ;
- Présenter une forme facile à manipuler ;
- Avoir une faible viscosité ;
- Apporter à l'ingrédient actif une protection maximale contre les facteurs externes indésirables.
- Assurer de bonnes propriétés d'émulsification.
- Avoir un comportement efficace de redispersion, afin d'assurer une libération contrôlée des composés phénoliques [50].

Chapitre VI
Valorisation Des
Sous Produits De
L'huilerie
D'olive

VI.1. Valorisation du grignon d'olive

Le grignon d'olive peut trouver différentes valorisations. Cependant, la protection de l'environnement, la maîtrise de l'énergie et la valorisation des sous produits des industries tel que l'industrie oléicole par exemple sont l'un des piliers du développement durable, qui constitue un enjeu majeur pour l'avenir de l'homme et de la planète [16].

En effet, l'extraction de l'huile d'olive dans les huileries Algérienne génère d'importantes quantités de sous-produits essentiellement des margines (liquides) et des grignons (pâteux) qui cependant peuvent être valorisés après l'extraction de l'huile d'olive afin de réduire leurs l'impact sur l'environnement [47].

VI.1.1. Extraction de l'huile résiduelle

L'industrie oléicole algérienne rejette annuellement de grandes quantités de grignons dans la nature [27].

Ces grignons ou tourteaux sont les résidus solides récupérés à la suite de la première pression ou centrifugation (peau de l'olive, morceau de noyaux, etc.) [27], ils contiennent de 8-15% d'huile [27].

Le grignon d'olive, de par sa disponibilité en grande quantité et sa teneur en huile qui peut dans certains cas dépasser 8 % [41] présente un intérêt économique certain. Sa valorisation passe évidemment par la récupération de son huile résiduelle au moyen d'une extraction par solvant ou a froid ou également avec d'autres procédés physiques. Cette « huile de grignon d'olive brute » doit être ensuite raffinée pour l'obtention de « olive Pomace oil » ou huile de grignons raffinée [17].

Le procédé d'extraction est composé de 4 étapes détaillées comme suit :

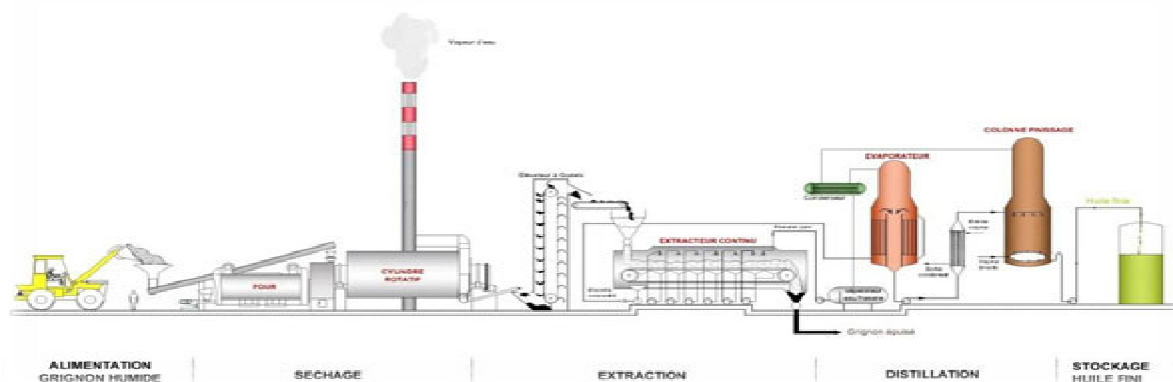


Fig. 20 Processus d'extraction de l'huile de grignon [30].

➤ Préparation du grignon d'olive

• Stockage matière première

Les grignons d'olive humides sont réceptionnés des différentes huileries et sont stockés à l'air libre sur des surfaces aménagés pour éviter toute pollution de l'environnement par filtration ainsi que la contamination des grignons [17].

• Séchage

Le séchage a pour objectif de permettre l'opération d'extraction et d'interrompre la fermentation des grignons pour obtenir un produit de qualité.

Le séchoir est constitué d'un générateur d'air chaud, d'une chambre intermédiaire et d'un cylindre rotatif qui tourne à une vitesse très lente (3 à 5 tr/min). Les grignons humides passent à l'intérieur du cylindre rotatif moyennant une bande transporteuse. Lors de son passage, un courant d'air chaud fourni par le générateur traverse le long du cylindre pour baisser le taux d'humidité de 50% à 8% [17].

Pour avoir une valeur constante de l'humidité à la sortie du séchoir, trois paramètres doivent être respectés [30] :

- Température de fumée : Fixé expérimentalement (de 80 à 90°C).
- Température d'air chaud : Entre 700 et 800°C.
- Débit de la matière première : Stable en cours de séchage.

• *Extraction de l'huile par solvant*

L'extraction par solvant des huiles des grignons est essentiellement réalisée industriellement en mettant en contact les grignons séchés avec le solvant. On obtient ainsi une solution d'huile et d'hexane appelée « miscella » dont la concentration varie suivant la richesse en huile de l'oléagineux traités [18].

Le processus d'extraction peut se faire par deux types d'extracteurs, à savoir :

❖ *Extracteur discontinu*

C'est une cuve cylindrique verticale étanche comportant un plancher filtrant à la partie inférieure, un orifice de chargement à la partie supérieure et un tampon de décharge situé latéralement juste au niveau du plancher filtrant. Le type d'extracteur utilisé dans ce cas est donné par la figure 21.

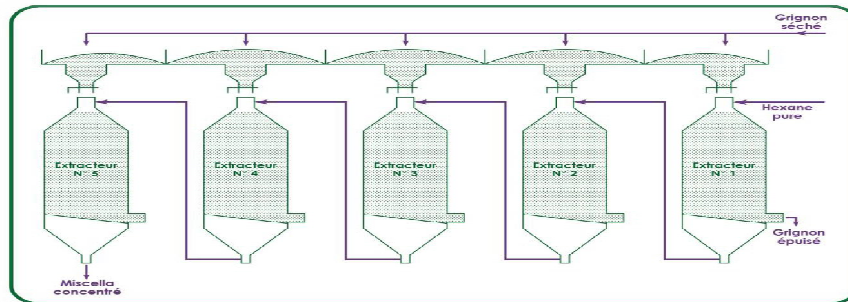


Fig. 21 Processus d'extraction de l'huile de grignon
Par un extracteur discontinu [30].

❖ **Extracteur continu**

Le principe de l'extraction continue consiste à assurer un déplacement continu des grignons séchés et celui de l'hexane, de telle sorte que ces grignons s'appauvrissent régulièrement en huile, tandis que l'hexane se transforme en miscella de plus en plus concentré.

Cet extracteur est construit d'une enveloppe métallique de 15m de longueur, 2,5m de largeur et de 4m de hauteur à l'intérieur auquel se déplace lentement une bande perforées.

Les grignons sont distribués en continue sur cette bande transporteuse. L'hexane percole à travers le lit moyennant un distributeur à rampe d'arrosage pour couvrir la totalité de la section à parcourir. Les miscellas de concentrations sont recueillis au fond de l'extracteur. Leur circulation s'effectue à l'aide des pompes et des rampes d'arrosage, de façon que le miscella d'un compartiment quelconque soit amené à la rampe d'arrosage située au-dessus du compartiment voisin dans le sens opposé à celui du déplacement de la bande. On réalise ainsi une circulation à contre-courant. La figure 22 illustre un extracteur continu.

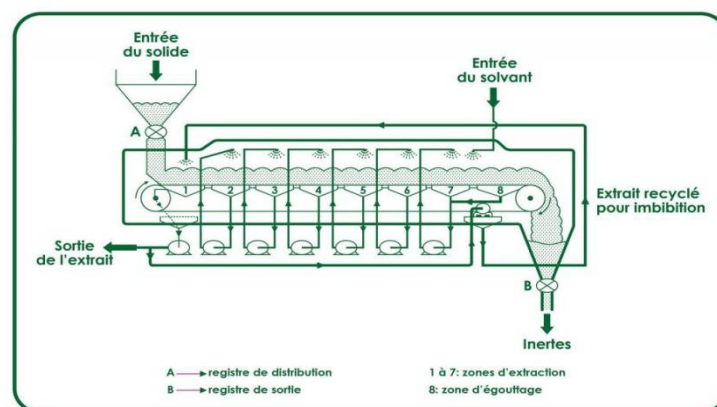


Fig. 22 Processus d'extraction de l'huile de grignon
Par un extracteur continu [30].

➤ Distillation

Sachant que l'hexane s'évapore à partir de 70°C, le miscella, après filtration et concentration, est soumis à l'action de la chaleur dans un évaporateur sous vide à une température de 90 à 100°C. Il passe ensuite dans une colonne finisseuse aussi sous vide à une température de 110 à 120°C comportant une injection de vapeur pour éliminer les dernières traces d'hexane. Les vapeurs ainsi produites sont condensées dans des échangeurs tubulaires classiques et l'huile obtenue est refroidie puis stockée. L'hexane condensé est recueilli dans un séparateur où il est débarrassé de l'eau provenant de la vapeur injectée et de l'humidité des grignons séchés [30].

L'utilisation des grignons d'olive, dans la nutrition animale est très limitée du fait de leur faible valeur nutritive. Cependant, la valorisation de ce sous-produit prend une importance pratique particulière, étant donné que les grignons d'olive sont produits dans les régions où les fourrages sont limités [5].

La première étape de valorisation des grignons bruts, quand ils ne sont pas destinés à la fermentation, est l'extraction de l'huile résiduelle par solvant. Cette technique permet la récupération d'au moins 6% d'huile alimentaire appelée souvent « huile de grignons » [16].

Les grignons épuisés constituent, entre autre une matière première pour la production du furfural. En effet, les débris de coques sont assez riches en pentosanes (hydrates de carbone complexes) qui, par hydrolyse, engendrent des pentoses et ceci, après dessiccation du furfural [43]. La même réaction produit du méthanol et de l'acide acétique [16].

Dans le domaine agricole, les grignons d'olives peuvent être employés comme fertilisant, après avoir subi une pré-décomposition ou un compostage pour faciliter leur dégradation et éliminer leurs effets phytotoxiques [16]. Par ailleurs, l'analyse de la composition des cendres issus de la combustion des grignons d'olives permet leur utilisation comme un fertilisant [16].

Mieux encore, ce sous-produit de l'industrie oléicole peut être utilisé en tant qu'aliment pour bétail, une fois enrichi en protéine. Les grignons épuisés tamisés (sans noyaux) peuvent être conservés facilement et ont une meilleure valeur alimentaire. Ils constituent des réserves alimentaires disponibles pendant les périodes de disette [16].

La fermentation des grignons d'olives en milieu solide par des champignons thermophiles et filamenteux produit une panoplie de composés d'arômes d'intérêt qui peuvent être employés dans les domaines agroalimentaire, cosmétique et même pharmaceutique [16]. Aussi, la fermentation anaérobie des lisiers de vaches avec des grignons d'olives produit du méthane à 57 - 65% du biogaz produit. Ce méthane est utilisé comme une source d'énergie pour le chauffage de l'eau (direct) et en production de l'électricité à usage domestique (indirect) [16].

La figure 23 suivante nous montre les différentes filières de valorisation des grignons d'olive.

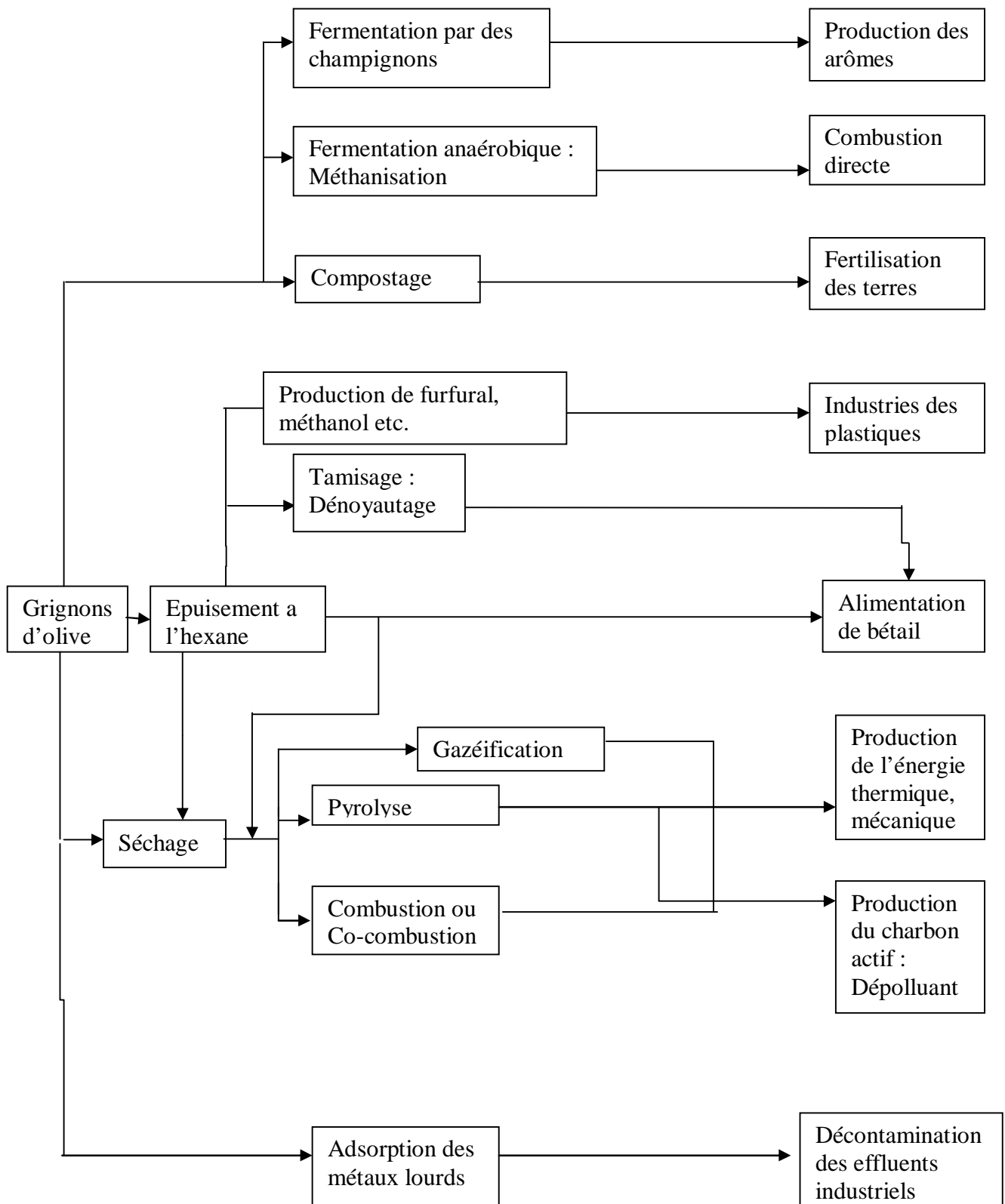


Fig. 23 Les différentes filières de valorisation des grignons d'olives [16].

VI.1.2. Utilisation dans l'alimentation animale

Les grignons d'olive sont des aliments grossiers ligno-cellulosiques, ne contiennent pas de substances toxiques ou inhibitrices. Leur mauvaise utilisation digestive est principalement due à leur degré de lignification et au processus technologique d'extraction de l'huile [23].

Cependant, leurs différentes formes sont utilisées traditionnellement dans la plupart des pays producteurs. Curieusement, peu d'études approfondies ont été effectuées pour apprécier l'effet de leur incorporation à divers degrés dans des rations des animaux [23].

- Les grignons Brut

Ils sont utilisés en Tunisie en mélange à du son ou même du cactus pour alimenter les dromadaires ou les ovins pendant les périodes difficiles. Mais, très peu d'essais ont été effectués avec ce type de grignon [25].

- Les grignons gras partiellement dénoyautés

- Essai sur les ovins :

[25] distribuant un concentré contenant de 0 à 40% de grignon avec mélasse-urée a obtenu des gains de poids de 125 à 101 g/j avec des moutons au pâturage recevant 500 g de foin et le concentré en fonction du poids vif (20 à 30g/kg. poids vif).

[25] remplace 30% de foin de Sulla par 30% de grignon dans une ration pour agneaux comprenant 38% de maïs et 30% de tourteau de soja, il obtient une croissance légèrement plus faible (191 g/j à 209 g/j) et un indice de consommation supérieur (4,24 à 4,91).

- Essai sur les bovins :

Des expériences effectuées en Italie [25] semblent montrer un effet positif des grignons sur la teneur en matière grasse du lait de vaches, avec une production de lait (à 4% MG) sensiblement équivalente, lorsque les vaches reçoivent de 1,8 à 4 kg de grignons/jour et en utilisant des génisses de 295 kg nourries pendant 60j avec du foin et de l'ensilage de luzerne plus de la farine de maïs ou des grignons (à 8% de MG) ont obtenu des gains de poids respectif de 630 g/j (avec 922 g/ j de maïs consommé) et 370 g/j (avec 775 g/j de grignons consommés).

- Les grignons partiellement dénoyauté épuisés

- Essais sur les ovins :

Ces grignons ont été utilisés dans des périodes de « disette » par [25].en Tunisie, qui ont incorporé 35% ou 70% du grignon dans une ration distribuée à des brebis gestantes d'abord, puis allaitantes sur une période de 17 semaines. Les brebis recevant 35% de grignon ont eu des performances comparables aux témoins. Celles en recevant 70% ont perdu 20% de leur poids. Le poids des agneaux à la naissance a été plus faible, mais il est important de constater

que cette ration a permis non seulement la survie des mères mais aussi de récupérer un nombre non négligeable d'agneaux sur une période de plus de 4 mois.

VI.1.3. Production de composte

Les grignons issus de l'extraction de l'huile d'olive sont riches en matière organique et constituent un aliment de choix pour la croissance de microorganismes [48].

Le principal objectif du compostage est celui de réduire la masse, d'éliminer les odeurs et d'assainir le déchet le plus possible afin de produire un compost organique de grande qualité et de faible pouvoir polluant. Le compostage de déchets de margines (sèches) et de grignons est bien défini et développé. Les grignons humides d'olives frais ont une grande quantité d'eau qui empêcherait la diffusion d'oxygène les premiers jours de compostage ; c'est pourquoi le compostage des grignons humides d'olives exige l'addition d'un matériau structural tel que copeaux de bois, feuilles, pailles, voire du compost sec. Quand il est nécessaire de traiter une grande quantité de grignons humides d'olives, il faut ajouter une grande quantité de matériau structural. La quantité d'espace requis dans ce but augmente considérablement. Le compost généré est utilisable en agriculture (notamment si c'est un compost de haute qualité et conçu " sur mesure " pour des cultures de haute valeur ajoutée, telles que fleurs, horticulture sous serre chauffée,...). Lorsque l'installation de compostage marche bien, il n'y a pas de production de déchets liquides. Les recherches effectuées par le Professeur Balis (Université de Harokopio Grèce) révèlent que le coût du compostage peut être considérablement réduit si l'addition de matière structurale se fait seulement au début du processus et si l'on emploie, ultérieurement, des grignons humides d'olives déjà compostés comme matériau structural. En appliquant ce procédé, le processus peut être économiquement rentable [15].

Les figures 24, 25, 26 suivantes montre les matériaux utilisés pour l'élaboration du compost. La figure 27 illustre le compost obtenu.



Fig. 24 La Paille



Fig. 25 Copeau de bois



Fig. 26 Mélange des grignons avec le matériau structural à l'aide d'un engin



Fig. 27 Le compost

VI.2. Valorisation des margines d'olive

L'abondance d'éléments nutritifs minéraux et organiques présents dans les eaux de végétation issues des moulins à huile a mené les chercheurs à développer plusieurs procédés de valorisation de ce déchet, soit à l'échelle de laboratoire ou bien à l'échelle pilote [6].

Enrichies ou mélangées à d'autres résidus agricoles, concentrées, séchées et/ou purifiées, les margines peuvent être valorisées et employées pour la production de certains composants de valeur ajoutée. Au cours des dernières décennies, des études de plus en plus nombreuses ont été conduites par plusieurs chercheurs en vue de développer différentes applications de valorisation des margines par l'extraction de ces composés phénoliques qui pourront être utilisés comme antioxydants de nombreux domaines (agro-alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, et autres). Ce type de valorisation limitera leur impact nocif sur l'environnement [8].

Les margines ou eau de végétation constituent jusqu'à présent un problème environnemental majeur pour les pays producteurs d'huile d'olive. La plupart des processus de traitement biologique, physico-chimique ou de valorisation de margine ont montré leur limite à cause de la complexité de cet effluent très chargé en matière organique, minérale et particulièrement en composés phénoliques. Ces derniers sont toxiques pour la faune et la flore, difficilement biodégradable et inhibitrice de l'activité biologique [14].

VI.2.1. Utilisation des composés phénoliques

Les composés phénoliques des végétaux ont attiré l'attention des chercheurs pour leurs diverses propriétés. Leurs recherches ont été faites, d'abord de manière empirique, ensuite selon une démarche plus raisonnée qui a bénéficié et bénéficie toujours des progrès de la science, notamment dans les domaines analytiques et biotechnologiques [40].

Les composés phénoliques d'origine végétale sont exploités par l'homme dans les industries agroalimentaires en les utilisant comme additifs naturels, essentiellement les colorants et les antioxydants phénoliques qui remplacent de plus en plus les additifs chimiques de synthèse [40].

Les composés phénoliques ont plus d'importance dans le domaine de la santé humaine. En effet, divers parmi ceux-ci sont les composés phénoliques extraits de manière industrielle à partir des plantes pour être utilisés comme compléments alimentaires ou pour être intégrés dans des formulations cosmétiques et pharmaceutiques. L'action pharmacologique des composés phénoliques est associée à deux propriétés : d'une part, leur aptitude à se lier aux protéines (propriété spécifiquement marquée pour la classe des tannins), ce qui peut aboutir à l'inhibition d'activités enzymatiques (lipoxygénase, peroxydases, glucosidases, xanthine oxydase, galactosidases...) et d'autre part, leur caractère antioxydant qui permet de neutraliser les formes activés de l'oxygène ou les radicaux libres à caractère toxique issus de la peroxydation lipidique [40].

L'intérêt cosmétique des polyphénols est varié et est directement lié aux propriétés antioxydantes, à la capacité à chélater les métaux, au pouvoir anti-inflammatoire, à l'effet antimicrobien et à l'intervention sur l'activité de nombreuses enzymes. Ils participent à la lutte contre le vieillissement relatif à la peau en tant que molécules anti-radicalaires ou en tant que protecteurs de la dégradation des protéines de structure de la peau comme l'élastine et le collagène. Cependant les composés phénoliques ont une forte réactivité à l'oxydation et sont instables dans les formulations cosmétiques, ceci conduit au changement possible de la

couleur et de l'odeur du produit. De ce fait, des moyens sont développés pour restreindre cette instabilité (encapsulation, modifications chimiques des molécules phénoliques natives) [40].

VI.2.2. Production d'antioxydants

Parmi les composés phénoliques, on distingue l'acide caféique, le tyrosol et l'acide 4-hydroxy-benzoïque. Tous ces composés sont caractérisés par une forte activité antioxydante et sont, par conséquent, d'un grand intérêt dans les domaines : cosmétique, pharmaceutique et agro-alimentaire. Après filtration pour éliminer les solides en suspension, tous les composés d'un intérêt potentiel peuvent être récupérés par des procédés physico-chimiques tels qu'ultrafiltration, nanofiltration et l'osmose inverse [8].

VI.2.3. Production de biogaz

Le processus de la digestion anaérobie, appliqué aux margines permet de transformer environ 80% des substances organiques en biogaz dont la teneur en méthane est de l'ordre de 65 à 70%. La biométhanisation permet alors de dépolluer les eaux de végétation ainsi que de produire de l'énergie [6].

Le processus de méthanisation est le suivant :

- Dégradation des molécules organiques complexes (Glucide, lipide, protide) en molécule simple (sucres, alcools, acides gras, acides aminés).
- Transformation de ces molécules simples en acides organiques.
- Formation de méthane et de gaz carbonique

La figure suivante 28 illustre le phénomène anaérobie de formation du biogaz [46].

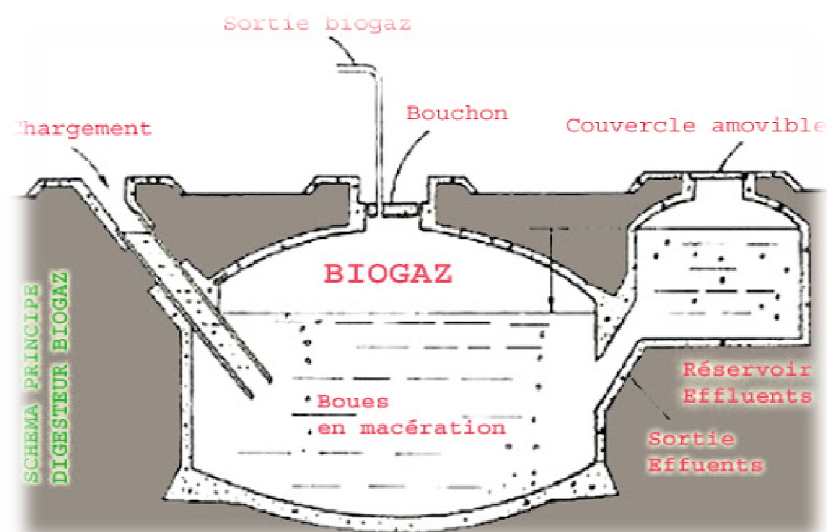


Fig. 28 Production du biogaz [46].

VI.2.4. Epannage

La valorisation agricole des margines par épannage est une pratique ancienne, notamment dans les pays producteurs de l'huile d'olive qui se situent dans les régions arides et semi arides [4].

La richesse en matière organique et en nutriments fait des margines un biofertilisant à bas coût et une source d'eau d'irrigation dans les pays Méditerranéens où les précipitations sont de plus en plus rares [43].

Cependant, la pratique incontrôlée à long terme de ces techniques altère l'équilibre nutritionnel [4] et microbiologique des sols [4] et multiplie les risques de contamination des nappes phréatiques par lessivage [4]. La figure 29 montre l'épannage des margines sur le sol.



Fig. 29 Epannage des margines

Conclusion

CONCLUSION

L'étude de ce travail théorique portant sur le traitement et la valorisation des sous-produits de l'huilerie d'olive nous a permis de recueillir une documentation intéressante relative à ce sujet.

Les processus de l'extraction de l'huile à l'aide des méthodes traditionnelle et moderne ont été décrits. Les quantités de grignons et de margines générées dans les deux cas sont importantes, signalons toutefois, que les volumes de margines produits dans le cas de l'huilerie moderne sont plus importants. Notre étude a montré qu'en Algérie, ces deux sous-produits ne connaissent jusqu'à présent aucune valorisation. Ils sont rejetés directement dans la nature sans aucun traitement préalable. Leurs effets nocifs sur la faune et la flore ont été mis en relief. De ce fait, leur traitement et valorisation s'avère indispensable. Plusieurs méthodes de traitement et valorisation de ces deux déchets ont été passés en revue. Parmi les méthodes de traitement énumérées, nous avons : l'adsorption, la coagulation-floculation, ... La valorisation de ces sous-produits peut apporter une valeur ajoutée à la production de l'huile d'olive. Ils renferment des quantités appréciables de composés phénoliques qui sont des antioxydants, lesquels pourront être utilisés dans diverses industries: cosmétique, agroalimentaire, pharmaceutique. D'autres types de valorisations ont été mentionnées (fertilisants, alimentation de bétail, ...).

***Références
bibliographiques***

Références bibliographiques

A:

1. Achak, M., Ouazzani, N., & Mandi, L. (2009). Traitement des margines d'une huilerie moderne par infiltration-percolation sur un filtre à sable. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 22(3), 421-433. <https://doi.org/10.7202/037780ar>
2. Achak, M., Ouazzani, N., Yaacoubi, A., & Mandi, L. (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. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 21(1), 53-67. <https://doi.org/10.7202/017930ar>
3. Achour, S., & Guesbaya, N. (2005). Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques. *LARHYSS Journal*, (4), 153-168. <http://lab.univ-biskra.dz/Larhyss/images/pdf/Journal04/13.s.achour.pdf>
4. Aggoun-Arhab, M. (2016). *Caractérisation de la composition en microconstituants des margines issues de la production oléicole et utilisabilité comme complément dans la ration chez la vache laitière* [Thèse de doctorat, Institut National de l'Alimentation et des Technologies Agroalimentaire]. <https://bu.umc.edu.dz/theses/agronomie/AGG6913.pdf>
5. Aguilera, J. F., Molina, E., Colmenero, E., Gil, F., & Rodriguez, D. (1986). Valorisation nutritive d'un grignon d'olive traité à la soude. *Annales de zootechnie, INRA/EDP Sciences*, 1986, 35 (3), pp.205-218. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00888464> <https://hal-00888464/document>
6. Aissam, H. (2003). *Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase* [Thèse de doctorat, Université Sidi Mohamed ben Abdellah]. <http://thesesenafrique.imist.ma/handle/123456789/111>
7. Ait Fodil, S., & Ourahmoun, R. (2016). *Caractérisations physico-chimique de l'huile d'olive issue de deux systèmes d'extraction* (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri). <file:///C:/Users/HP/AppData/Local/Temp/Ait%20Fodil%20Sabrina%20%20Ourahmoun%20Razika.pdf>

8. Amiar, F., Zouaoui, N. (2016). Physicochemical characteristics of vegetable waters from two extraction systems. [Caractéristiques physico-chimiques des margines issues de deux systèmes d'extraction]. (Doctoral dissertation Université A.MIRA-Bejaia). <file:///C:/Users/HP/Downloads/Caract%C3%A9ristiques%20physicochimiques%20des%20margines%20issues%20de%20deux%20syst%C3%A8mes%20d%E2%80%99extraction.pdf>

9. Amic, A., & Dalmaso, C. (2012). Unité de valorisation complète de déchets oléicoles par lombricompostage: Production de produits à haute valeur ajoutée: lombricompost, savon, collagène et lombrics. Responsables du projet: Perraud, I. file:///C:/Users/HP/AppData/Local/Temp/re-40_amic-dalmaso.pdf

10. Algérie-éco, (2020). Huile d'olive : Ferhat Ait Ali plaide pour la création d'un consortium d'exportation. Par Rédaction AE - 02 mars <https://www.algerie-eco.com/2020/03/02/huile-olive-ferhat-ait-ali-creation-consortium-exportation/>

11. Azbar, N., Keskin, T., & Catalkaya, E. C. (2008). Improvement in anaerobic degradation of olive mill effluent (OME) by chemical pretreatment using batch systems. [Amélioration de la dégradation anaérobie des effluents des moulins à huile (OME) par prétraitement chimique à l'aide de systèmes discontinus]. *Biochemical Engineering Journal*, 38(3), 379-383. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.08.005>

12. Aziri, S. (2012). *Etude de l'adsorption du Nickel par des biosorbents* [Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri]. <https://dl.ummtto.dz/handle/ummtto/1401>

B :

13. Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption* [Adsorption sur charbon actif]. CRC press. [https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=VUluBwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Bansal,+R.+C.,+%26+Goyal,+M.+\(2005\).+Activated+carbon+adsorption+CRC+press.&ots=gsQ9p5qWdw&sig=30todCEOFJe-q2lzb1-tblNeNnc](https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=VUluBwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Bansal,+R.+C.,+%26+Goyal,+M.+(2005).+Activated+carbon+adsorption+CRC+press.&ots=gsQ9p5qWdw&sig=30todCEOFJe-q2lzb1-tblNeNnc)

14. Belaid, C., Kallel, M., & Elleuch, B. (2002). Identification de nouveaux composés phénoliques présents dans les rejets liquides d'huileries d'olive (margines). *Déchets sciences et techniques*, 27, 30-34. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.2389>

C :

15. Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP) (2000). C/ Paris, 184 – 3^a planta 08036 Barcelona (Espagne)

<file:///C:/Users/HP/Downloads/Production20dC2B4huile20dC2B4olive.pdf>

16. Chouchene, A. (2010). *Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique* (Doctoral dissertation).

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00703759/document>

17. Conseil Oléicole International (COI) (2006). GUIDE DE GESTION DE LA QUALITÉ DE L'INDUSTRIE D'EXTRACTION DE L'HUILE DE GRIGNONS D'OLIVE. Príncipe de Vergara, 154 – 28002 Madrid – España.

<https://www.internationaloliveoil.org/wp-content/uploads/2019/11/T33-1-Doc.4-2006-Fr.pdf>

D :

18. Daniel, W. (2010). Huile de grignons d'olive: pas ce que vous pourriez penser. Olive Oil Times.

<https://www.oliveoiltimes.com/fr/grades/olive-pomace-oil/6210>

19. Desjardins, R. (1997). *Le traitement des eaux*. Presses inter Polytechnique.

<https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=i3Jnfi13pQwC&oi=fnd&pg=PA1&dq=le+traitement+des+eaux&ots=D0N1yNjEBu&sig=pnrVJQO66bPtxmOBs1kka7W9v34>

20. Di Giovacchino, L. (1989). Olive processing systems. *Separation of the oil from the must*. *Olive*, 26, 21-29

21. Dulieu, C., Poncelet, D., & Neufeld, R. J. (1999). Encapsulation and immobilization techniques [Techniques d'encapsulation et d'immobilisation]. In *Cell encapsulation technology and therapeutics* (pp. 3-17). Birkhäuser, Boston, MA.

https://doi.org/10.1007/978-1-4612-1586-8_1

E :

22. EBAHI, I., & KHELOUFI, F. (2014). Recyclage et traitement des rejets d'huilerie. <http://193.194.80.37:8080/jspui/bitstream/123456789/3533/1/Recyclage%20et%20traitement%20des%20rejets%20d%E2%80%99huilerie-%20EBAHI%20IMANE-KHELOUFI%20FATIHA.pdf>

23. EL HACHEMI, C. (2010). *Effet de différents modes de séchage sur la stabilité des qualités nutritionnelles et microbiologiques du grignon d'olive durant 3 mois de stockage* (Doctoral dissertation, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella). <https://theses.univ-oran1.dz/document/TH3254.pdf>

F :

24. Fang, Z., & Bhandari, B. (2010). Encapsulation of polyphenols—a review [Encapsulation des polyphénols - un examen]. *Trends in Food Science & Technology*, 21(10), 510-523. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2010.08.003>

25. FAO, 1984. Chapitre II : Les grignons d'olive <http://www.fao.org/3/X6545F/X6545F06.htm>

26. Fares, H. E., & Hafsi, S. (2013). Study of the adsorption of an amine on calcium carbonate. [Etude de l'adsorption d'une amine sur le carbonate de calcium]. (Mémoire de fin d'étude Master, UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI (OUM EL BOUAGHI). <http://bib.univ-oeb.dz:8080/jspui/handle/123456789/6447>

27. Ferhat, R. *Extraction, Caractérisation Physico-Chimique et Application Alimentaire de l'huile de grignons d'olives* (Doctoral dissertation, Université de Batna 1-Hadj Lakhder). <https://www.pnst.cerist.dz/detail.php?id=41238/>

28. FILAHA INNOVE. 2009. Le trait d'union des opérateurs économiques pour le Renouveau du Monde Agricole et Rural. [file:///C:/Users/HP/Downloads/FILAHA%20Innove%20Revue%204\(1\).pdf](file:///C:/Users/HP/Downloads/FILAHA%20Innove%20Revue%204(1).pdf)

G:

29. Gruppo pieralisi Innovateurs par passion. Via Don Battistoni, 1 - 60035 JESI (AN) – Italia.

info@pieralisi.comhttp://www.pieralisi.com/media/files/143_121_1_olivier_dans_le_coeur.pdf

30. GROUPE CHO leader Tunisien en production et exportation d'huile d'olives.

<https://group-cho.com/nos-metiers/valorisation-des-sous-produits/extraction-des-huiles-de-grignons-dolives/>

H:

31. Hamaz, K., & Hammache, N. (2016). *Traitement d'une margine par adsorption sur la cellulose et les nanoparticules d'oxyde de fer* (Doctoral dissertation, UMMTO).

32. 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].

<https://www.econologie.com/fichiers/partager3/1381355838I2De5A.pdf>

I:

33. Iboukhoulef, H. (2014). *Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basé sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu)* [Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri]. <https://dl.ummtto.dz/handle/ummtto/1428>

K:

34. Kapellakis, I. E., Tsagarakis, K. P., & Crowther, J. C. (2008). Olive oil history, production and by-product management [Histoire, production et gestion des sous-produits de l'huile d'olive]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(1), 1-26.

<https://doi.org/10.1007/s11157-007-9120-9>

35. Kerdudo, A. (2014). *Optimisation de la conservation des cosmétiques: impact de la formulation, recherche de nouveaux conservateurs naturels, encapsulation* [Thèse de doctorat, Université Nice Sophia Antipolis]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01126964>

L :

36. Lakhdari, B. (2011). *Effet de la coagulation-floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz* [Mémoire de magister, Université Abou BekrBelkaid].

<http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/132>

37. Lamani, O., & Ilbert, H. (2016). Spécificités de l'oléiculture en montagne (région kabyle en Algérie): pratiques culturelles et enjeux de la politique oléicole publique. *L'oléiculture au Maroc de la préhistoire à nos jours: pratiques, diversité, adaptation, usages, commerce et politiques*. Montpellier: CIHEAM, 149-159.

<http://om.ciheam.org/om/pdf/a118/00007174.pdf>

38. Lamraoui, I., Kadour, I., & Arhab, R. (2018). Caractérisation microbiologique et biochimique d'une eau de végétation (margine). (Mémoire de Magister, Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi)

http://bib.univ-oeb.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/5533/1/Download%20File_3.pdf

M :

39. M. LABDAOUI Djamel (2017). Impact socio-économique et environnemental du modèle d'extraction des huiles d'olives à deux phases et possibilités de sa diffusion dans la région de Bouira (Algérie). (Doctoral dissertation, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem)

<http://e-biblio.univ-mosta.dz/bitstream/handle/123456789/451/1%29%20Th%C3%A8se%20Doctorat%20LABDAOUI%20Djamel.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

40. Macheix, J. J., Fleuriet, A., & Jay-Allemand, C. (2005). *Les composés phénoliques des végétaux: un exemple de métabolites secondaires d'importance économique*. Lausanne : PPUR presses polytechniques.

<https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=i9vvtEn8EcUC&oi=fnd&pg=PR7&dq=Macheix+et+al&ots=47pky-nNhg&sig=xRtALV-e697FiWUYzxx6d5aDD6Y>

41. Meziane, S., Kadi, H., & Fellag, H. (2008). Etude statistique de l'extraction de l'huile de grignon d'olive par l'alcool éthylique. *Déchets, Sciences et Techniques*, 51, 27-31.

http://odel.irevues.inist.fr/dechets-sciences-technique/docannexe/file/1491/5_meziane.pdf

42. Ministère de l'Agriculture, du Développement Rural et des Pêches Maritimes (MADRPM). (Juin 2006). Technologies d'extraction de l'huile d'olive et gestion de sa qualité.

https://www.agrimaroc.net/bulletins/btta_141.pdf

N:

43. Nefzaoui A. (1988). Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous-produits. In Allaya M. (ed.). L'économie de l'olivier Paris : CIHEAM Options Méditerranéennes : Série Etudes; n. 1988-V1988 pages 153-173 <https://om.ciheam.org/om/pdf/s18/CI010905.pdf>

44. Nguyen, T. T. (2018). *Éco-extraction et encapsulation de pigments caroténoïdes et anthocyanes à partir de plantes tropicales* [Thèse de doctorat, Université Bourgogne Franche-Comté].

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02079428>

O:

45. Oubagha, N. (2011). *Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique* [Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri]. <https://www.pnst.cerist.dz/detail.php?id=50829>

P:

46. Paul de haut. (2006). Comment produire un biogaz domestique ?

<http://seme.cer.free.fr/index?cat=fabrication-biogaz-domestique>

47. Pr Noureddine OUAZZANI. Valorisation des Sous Produits de l'Olivier pour une Oléiculture Durable Respectueuse de l'environnement. Agro-pôle Olivier ENA DE MEKNES. https://www.agrimaroc.net/wp-content/uploads/2018/06/valorisation_sous_produit_olivier.pdf

R:

48. Roussas, S., Perraud-Gaime, I., Lakhtar, H., Aouidi, F., Labrousse, Y., Belkacem, N., ... & Artaud, J. (2009). Valorisation biotechnologique des sous produits de l'olivier par fermentation en milieu solide. *Olivebioteq*, 26, 52-59. file:///C:/Users/HP/AppData/Local/Temp/co-28_roussos_et_al_2011_fdi010055416_bt8025.pdf

S:

49. Safe Drinking Water Foundation.(s. d.).*Traitement des eaux conventionnel : coagulation et filtration.* Consulté le **1 août 2020**, à l'adresse <https://www.safewater.org/french-fact-sheets/2017/2/8/traitement-eaux-conventionnel>

50. Sebaoui, O. (2018). *Modélisation et optimisation de l'extraction de la pectine à partir du zeste de citron et de son utilisation dans l'encapsulation des composés phénoliques des margines de l'industrie oléicole* [Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri]. <https://dl.ummo.dz/handle/ummo/1949>

51. Shubham, K., &Srivastav, S. (2016). Theory and basic concepts of adsorption [Théorie et concepts de base de l'adsorption]. *International Journal of Medicinal Chemistry & Analysis*, 6(1), 27-31. [http://www.ijmca.com/File_Folder/27-31\(ijmca\).pdf](http://www.ijmca.com/File_Folder/27-31(ijmca).pdf)

Y:

52. Yeo, Y., Baek, N., & Park, K. (2001).Micro encapsulation methods for delivery of protein drugs [Méthodes de microencapsulation pour l'administration de médicaments protéiques]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 6(4), 213-230. <https://doi.org/10.1007/BF02931982>

Z:

53. Zahra, E. C. F. (2015). Treatment of vegetable water from the city of Fez. [Traitement des margines de la ville de Fès]. (Mémoire de magister, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah). file:///C:/Users/HP/Downloads/Traitement%20des%20margines%20de%20la%20-%20EL-CHOKRAFI%20Fatima%20Zahra_2662.pdf

54. Zghari, B., Benyoucef, F., & Boukir, A. (2018).Impact environnemental des margines sur les eaux d'oued oussefrou: caracterisation physico-chimique et evaluation par chromatographie gazeuse couplée a la spectrometrie de masse (CPG-SM) the environmental impact of olive mill wastewater in oussefrou. *American Journal of Innovative Research and Applied Sciences*, 2429, 5396 https://www.researchgate.net/profile/Badreddine_Zghari/publication/329125515_IMPACT_ENVIRONNEMENTAL_DES_MARGINES_SUR_LES_EAUX_D'OUED_OUSSEFROU_CHARACTERISATION_PHYSICO-