

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université 08 mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de l'Ingénieur
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

=====

***Récupération de l'huile de grignon d'olive :
extraction solide-liquide***

=====

Génie des procédés
Génie chimique
Option : thermo-fluide
Année 2008

Par

Mr. Azeddine KHERIBECHE

Directeur de mémoire :

Pr. Rabah OUMEDDOUR

Devant le jury :

M.A. AFFOUNE	Professeur univ. 08 Mai 1945 Guelma	Président
R. OUMEDDOUR	Professeur univ. 08 Mai 1945 Guelma	Rapporteur
M. KADRI	Professeur univ. 08 Mai 1945 Guelma	Examineur
M.H. BENHAMZA	M.C univ. 08 Mai 1945 Guelma	Examineur
S. NIGRI	Dr univ. 08 Mai 1945 Guelma	Invitée

REMERCIEMENTS

Je remercie (DIEU), le tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté et la force d'achever ce modeste travail.

Je remercie mon encadreur le Pr. RABAH. OUMEDDOUR, pour avoir accepté de me diriger patiemment, je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordé. Je le remercie pour sa disponibilité, sa patience, notamment lors de la rédaction du mémoire. Sa gentillesse et pour tout ce qu'il m'a apporté durant ces années.

Mes plus vifs remerciements vont aux membres du jury qui ont accepté de lire et juger mon travail à la lumière de leur compétence notable dans ce domaine.

Un grand merci chaleureux à toute ma famille qui m'a conseillée et encouragée tout au long de la période réalisé cette mémoire.

Finalement, je remercie tous ceux ou celles qui ont agi dans l'ombre et participé discrètement à l'accomplissement de cette mémoire.

Nous n'oublions pas de remercier les ensembles du personnel de laboratoire d'analyse industrielle et génie des matériaux.

A vous tous, un grand merci.

ملخص

لقد أثبتت الدراسات الحديثة أن زيت الزيتون يمتلك خصائص علاجية و غذائية فهو يستهلك بدون معالجة كيميائية.

إن نوعية زيت الزيتون تتأثر بعدة عوامل منها عمر ونوع الشجرة و العوامل الطبيعية والجغرافية و حتي نعرف الخصائص الفزيوكيميائية لزيت الزيتون أخذنا عينات من منطقتين مختلفتين من الشرق الجزائري القل (سكيكدة) و بوعاتي محمود(قالمة)

حيث قمنا بمتابعة محتوى هذه الزيوت من حيث الحمض و الأستر باستعمال المعايرة و أطياف ما تحت الحمراء.

وكذلك قمنا في هذا البحث بمعالجة بقايا الزيتون لان هذه البقايا تعتبر مصدر التلوث في بلادنا حيث أنها تحتوي على كمية معتبرة من الزيت تقدر بحوالي 4 الى 10 بالمائة.

زيت الزيتون - علامة الحمض- علامة الأستر- بقايا الزيتون. كلمات مفتاحيه.

Résumé :

L'huile d'olive possède des qualités thérapeutiques et nutritionnelles avérées. Elle se consomme, en l'état, sans subir aucun traitement chimique. Sa composition, dépend non seulement de la variété et l'âge de l'olivier, mais aussi des conditions climatologique et géographique.

Afin de mieux connaître les caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive produite à l'est algérien particulièrement dans l'axe Collo –Bouati Mahmoud dans les wilayas de Skikda et Guelma, nous avons suivi les teneurs d'acide et d'esters gras en évaluant les indices d'acides et les indices de saponification d'une dizaine d'échantillons. Aussi, la spectroscopie I.R T.F a été d'un grand apport pour la caractérisation de ces huiles.

L'huile de grignon représente une perte en rendement de la production de l'huile d'olive algérienne. Elle constitue une source de pollution des fleuves jouxtant les huileries. Il est donc nécessaire de trouver une méthode efficace de récupération de quantités importantes d'huile d'olive. Le procédé d'extraction solide –liquide permet de récupérer des quantités appréciables de cette denrée rare et coûteuse. Les teneurs en huile d'olive montrent que 4 à 10 % d'huiles sont perdues annuellement dans la nature, ce qui constitue aussi un problème majeur pour l'environnement du essentiellement à la dégradation chimique et biologique de ce produit.

La valorisation du produit, pour un usage industriel, doit constituer un facteur de stimulation en vue de l'accroissement des rendements.

Mots clés : huile d'olive vierge, indice de saponification, indice d'acide, infrarouge. Grignon d'olive.

Abstract

Olive oil possesses established therapeutic and nutritional qualities. It consumes itself, in the state, without any chemical treatment. Its composition, not only depends on the variety and the age of the olive tree, but also on the conditions of the weather and geographical.

In order to know the physico-chemical features of olive oil especially produced to the Algerian East in the axis Collo .Bouati Mahmoud in the town of Skikda and Guelma better, we followed the contents of acids and esters by valuing the acids indications of and the saponification indication of ten samples. Also, the I.R T.F spectroscopy was of a great contribution for the characterization of these oils.

The oil of cake represents a loss in output of the production of the Algerian olive oil. It constitutes a source of pollution of the rivers situated near the huileries. It is therefore necessary to find an efficient method of recuperation of important quantities of olive oil. The process of extraction solid-liquid permits to recover substantial quantities of this rare and expensive. The contents in olive oil show that 4 to 10% of oils are lost annually in the nature, what also constitutes essentially a major problem for the environment of the to chemical and biologic deterioration of this product.

The valorization of the product, for an industrial use, must constitute a factor of stimulation in view of the growth of the outputs.

Key words: virgin olive oil, indic of saponification, indic of acid, infrared, cake of olive

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale 1

Chapitre I : Caractérisation physico-chimique des huiles d'olive

I /Généralités sur l'huile d'olive.....	3
I.1/Production de l'huile d'olive.....	3
I.2/Composition des olives mures.....	4
I.3/Facteurs influant sur la qualité de l'huile d'olive	5
I.4/Les différents types d'huiles d'olives.....	6
I.5/ Caractéristiques des huiles d'olive.....	7
I.6/ Huile d'olive et prévention.....	8
I.7/Composition de l'huile d'olive.....	10
I.7.1/ Substances saponifiables	10
I.7.2/ Substances insaponifiables.....	12
I.8/ L'indice d'acide.....	14
I.9/Indice de saponification.....	16

Chapitre II : Méthode des caractérisations

II.1/Origine des spectres de vibration.....	19
II.2/Principe.....	20
II.3/Les modes de vibrations dans une molécule.....	22
II.4/Aspect expérimental.....	23
II.5/Fonctionnement d'un Spectrum One FT-IR.....	23
II.6/Caractérisation des produits par spectroscopie IR.....	25

Chapitre III : Extraction de l'huile de grignon

III.1/Principe général de l'extraction solide liquide	27
III.2/Aspects théoriques du processus de transfert de matière.....	28
III.3/Méthode d'extraction	30

III.3.1/Méthodes classiques.....	30
III.3.2/Extraction au fluide supercritique (SFE).....	32
III.3.3/ Micro-ondes et extraction.....	34
III.3.4/ Ultrason et extraction	38
III.4/Sous-produits de la production.....	41
III.4.1/Margines ou eaux de végétation	41
III.4.2/Déchets solides	42
III.5/optimisation du processus de récupération et rendements.....	51
Conclusion générale.....	53

Bibliographie

Annexes

Liste des tableaux	page
Tableau 1 : Composition des olives: statistiques sur les valeurs moyennes de 60 variétés françaises.....	4
Tableau 2 : Composition en acides gras des huiles d'olive (%).....	11
Tableau 3 : indice d'acide des huiles d'olive	16
Tableau 4 : indice de saponification des huiles d'olive.....	18
Tableau 5 : Composition et caractéristiques des grignons selon le système de provenance.....	43
Tableau 6 : Pouvoir calorifique du grignon et ses dérivés.....	44
Tableau 7 : Composition en %de matière sèche.....	45
Tableau 8 : Coefficients de digestibilité (%).....	46
Tableau 9 : Composition typique du grignon humide.....	49
Tableau 10 : Extraction de l'huile de grignon.....	52

Liste des figures

Figure 1 : Modèle simple d'une molécule diatomique..21

Figure 2 : schématisation des vibrations par un ressort qui obéit de Hooke.....21

Figure 3: Mode vibrationnels.....23

Figure 4 : Spectres FT.IR de l'huile de Bouati Mahmoud des compagnes
2005, 2006 et 2007.....25

Figure 5 : Spectre FT.IR de l'huile de Collo des compagnes
2005, 2006et 2007.....25

Figure 6 : Définition du fluide supercritique pour un composé pur32

Introduction générale

Introduction

L'huile d'olive fait partie des aliments essentiels de l'art culinaire Méditerranéenne. Hautement appréciée pour sa saveur et ses arômes, sa consommation est en perpétuelle expansion.

Elle est obtenue à partir des fruits de l'olive.

La consommation mondiale atteint 2.665.500 tonnes entre les années 2005 et 2006 [1]. Elle est de plus en plus utilisée dans la préparation des plats cuisinés.

Sa popularité est telle que les industries de l'agroalimentaire s'intéressent de plus en plus à cette huile végétale.

L'huile d'olive est caractérisée d'une part par sa composition en acide gras, d'autre part par sa richesse en composants mineurs, notamment les antioxydants. Les principaux constituants lipidiques de l'huile d'olive sont l'acide gras mono- insaturé, l'acide oléique [2]. Celui-ci représente 64 à 83% des acides gras d'huile d'olive [3]. Ceci est la conséquence de son mode d'obtention. L'huile d'olive est obtenue par pression (huile vierge), sans qu'interviennent les étapes chimiques de raffinage. Cette méthode d'extraction permet de conserver dans l'huile de nombreux composants présents dans le fruit. Cependant, bien qu'elles soient présentes en très petites quantités, ces substances mineures sont suffisantes pour conférer à l'huile d'olive des propriétés importantes dans son utilisation thérapeutique [2].

La culture de ces derniers est très ancienne puisqu'elle est apparue il y a 6000 ans en Syrie et en Palestine. L'olive fait partie de famille *Olea europaea* qui compte environ trente espèces. Cependant, seuls les fruits de l'espèce *Olea europaea* sont comestibles, cette espèce est caractérisée par un grand nombre de fruits charnus. Les principaux producteurs et consommateurs d'huile d'olive se trouvent essentiellement dans le bassin Méditerranéen.

L'olive est le fruit de l'olivier, arbre fruitier caractéristique des régions Méditerranéennes. Au plan botanique, c'est une drupe, à peau lisse, à enveloppe charnue riche en matière grasse, renfermant un noyau très dur, osseux, qui contient une graine, rarement deux. Sa forme ovoïde est typique. Sa couleur, d'abord verte, vire au noir à maturité complète, vers octobre- novembre dans l'hémisphère nord.

La récolte se suite entre novembre et février, pour les olives dont on veut extraire l'huile. Le pressage et l'extraction ont lieu de préférence le jour de la cueillette, afin d'éviter la fermentation. L'huile est stockée généralement dans cuves en acier inoxydable, afin d'éviter son oxydation.

Ce travail est divisé en trois (3) chapitres, comportant chacun une partie théorique et une partie expérimentale. Dans le premier et le deuxième chapitre , nous nous sommes intéressés à connaître les caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive produite à l'est algérien particulièrement dans l'axe Collo –Bouati Mahmoud dans les wilayas de Skikda et Guelma, nous avons suivi les teneurs d'acide et d'esters en évaluant, les indices d'acides et les indices de saponification d'une dizaine d'échantillons. Et dans le troisième chapitre on a déterminé la quantité d'huile perdue a partir de grignon d'olive, pour ce faire on a cherché à déterminer l'influence de la concentration d'éthanol dans l'hexane sur le rendement d'extraction de l'huile de grignon d'olive.

Ce mémoire est structuré comme suite :

- Introduction générale
- Caractérisation physico-chimique des huiles d'olive
- Méthodes des caractérisations
- Extraction de l'huile de grignon
- Conclusion générale.

Chapitre I

Caractérisations physico-chimique des huiles d'olive

I / Généralités sur l'huile d'olive

I.1/fabrication de l'huile d'olive

L'huile d'olive est un produit naturel parce que sa préparation est d'une simplicité exemplaire : lavage, broyage, pressurage, décantation, stockage. Autrement dit, on prend l'olive, on la presse et on en recueille le jus. L'olive doit être pressée de préférence le jour de la cueillette pour éviter toute fermentation.

L'élaboration peut commencer par :

- **Lavage**

Triées préalablement pour éliminer les brindilles et les feuilles, les olives sont lavées à l'eau froide.

- **Broyage et malaxage**

La fabrication d'huile consiste tout d'abord à broyer les olives. Cette étape est très importante car la qualité de l'huile en dépend. En effet, si le procédé n'est pas réalisé dans de bonnes conditions, il risque d'y avoir une détérioration de l'huile et une perte de certains composés [1], car le noyau de l'olive contient un antioxydant, véritable conservateur naturel. La pâte onctueuse qui est obtenue est malaxée et devient très homogène.

- **Pressurage**

Le système d'extraction le plus répandu reste la pression hydraulique à froid. La pâte est répartie en quantités de 2 à 5 kilos sur des plateaux ronds, les filtres, qui doivent être à la fois très résistants et laisser passer le liquide. Les filtres recouverts d'une couche de pâte sont empilés par vingt-cinq ou trente pour être pressés. Ils retiennent la partie solide de la pâte et laissent s'écouler l'élément liquide composé d'un mélange d'huile et d'eaux nommées *marginine*.

- **Décantation ou centrifugation**

Par décantation naturelle, l'huile est recueillie à la surface des margines ; bien menée, la centrifugation est une méthode plus rapide et plus efficace.

L'huile obtenue est l'huile d'olive vierge.

- **Stockage**

L'huile d'olive est immédiatement stockée dans des cuves en inox afin d'éviter l'oxydation. Une fois embouteillée, l'huile d'olive doit être conservée à l'abri de la chaleur et de la lumière et consommée de préférence dans les deux ans.

I.2/Composition des olives mures

Tableau 1 : Composition des olives: statistiques sur les valeurs moyennes de 60 variétés françaises [1]

Pulpe et noyau	Moyenne centrée	Minimum	Maximum
Poids moyen des fruits	2.54 g	1.11 g	5.50 g
Teneur en huile	18.5%	12.4%	27.5%
Teneur en eau	55.2%	39.0%	67.2%
Teneur en matière sèche non grasse	26.3%	18.1%	38.4%
Rendement biologique (1)	0.72	0.43	1.05
Rendement moulin calculé (2)	17.1%	10.8%	27.0%
Poids moyen de matière sèche par fruit	1.14 g	0.56 g	2.11 g

Notes

1. rapport de la teneur en huile sur la teneur en matière sèche non grasse, ou aptitude des fruits à constituer un bon support pour la production de matière grasse.
2. le rendement est un terme utilisé en permanence dans les moulins à huile, pour définir la quantité d'huile produite à partir d'un poids donné d'olives. Il est exprimé en litres pour 100 kg d'olive, contrairement à la teneur en huile, qui est exprimée en kilogrammes d'huile pour 100 kg d'olive il est toujours inférieur à la teneur en huile, car il est impossible, avec des moyens mécaniques, d'extraire toute l'huile présente dans les olives.

I.3/Facteurs influant sur la qualité de l'huile d'olive

La qualité de l'huile d'olive est influencée par plusieurs facteurs climatiques, géographiques, pédologiques et génétiques ; ainsi que par le mode d'extraction, les pratiques culturales et les conditions de stockage.

Cette qualité dépend en premier lieu des olives dont elle provient et par la suite des différentes étapes qui s'étendent de la production à la cueillette des olives et de la fabrication et la conservation de l'huile.

I.3.1/ Facteurs climatiques

Le climat a une influence importante sur la maturité, donc sur la composition chimique de l'huile d'olive. Des travaux de recherche réalisés par Aparicio ont prouvé que les structures cycliques de l'huile d'olive sont affectées par le climat.

La lumière et la température affectent la concentration en acide gras de l'huile d'olive. La composition en acides gras insaturés et principalement en acide linoléique augmente avec la diminution de la température [4].

I.3.2/ Facteurs géographiques

Les olives cultivées dans différentes zones géographiques présentent des caractéristiques différentes.

La qualité de l'huile d'olive est affectée par l'altitude. Cette dernière affecte la composition de l'huile d'olive en acides gras, principalement l'acide oléique. Les olives cultivées à haute altitude donnent des huiles riches en acide gras mono-insaturés, bien que les olives cultivées à faible altitude donnent des huiles riches en acides gras saturés donc plus stable [6].

I.3.3/ Facteurs pédologiques

L'influence du sol sur la qualité de l'huile d'olive est un phénomène assez complexe. Plusieurs facteurs tels que la nature du sol, le pH et la composition chimique se mettent en jeu et peuvent influencer la qualité d'une huile [4].

En général, les terres grasses produisent comparativement des huiles moins aromatiques que les terres maigres avec des arbres moins productifs. De plus, les huiles provenant des sols calcaires ont une acidité plus basse que celles des sols argileux [4].

I.4/ Les différents types d'huile d'olive

I.4.1/ Huile d'olive vierge apte à la consommation ou «naturelle»

Définie comme le produit obtenu de l'olive par des moyens physiques et dans des conditions thermiques n'entraînant pas d'altérations, sans autre traitement que le lavage, la décantation, la centrifugation et la filtration. Voici les différents types d'huile existant :

- **Huile d'olive extra vierge** : son acidité libre exprimée dans l'acide oléique ne doit pas dépasser 1% en poids et ses caractéristiques organoleptiques doivent être conformes à la norme [5].
- **Huile d'olive vierge ou «fine»** : acidité inférieure à 2% et caractéristiques organoleptiques conformes à la norme [5].
- **Huile d'olive vierge courante** : acidité de 3,3% maximum, avec limitations organoleptiques conformes à la norme [6].

I.4.2/ Huile d'olive vierge inapte à la consommation sous sa forme d'origine, également appelée **«lampante»** : acidité supérieure à 3,3% et limitations organoleptiques conformes à la norme. Destinée au raffinage ou à une utilisation non alimentaire [6].

I.4.3/ Huile d'olive raffinée : provient du raffinage de l'huile d'olive vierge "lampante", via des techniques de raffinage n'entraînant pas de modifications de la structure glycérique d'origine.

I.4.4/ Huile d'olive, constituée d'un mélange d'huile d'olive raffinée et d'huile d'olive vierge apte à la consommation [5].

I.4.5/ Huile de grignon d'olives, obtenue par extraction avec solvants à partir des grignons d'huileries. Huile commercialisée selon la typologie suivante:

- **Huile de grignon d'olives crue :** Destinée au raffinage ou à une utilisation non alimentaire [6].
- **Huile de grignon d'olives raffinée :** Obtenue par raffinage de l'huile de grignon d'olives crue.

I.5/ Caractéristiques des huiles d'olive

Les caractéristiques de l'huile d'olive sont les suivantes :

- ✓ point d'ébullition : 300°C
- ✓ point d'éclair : 225°C
- ✓ point de fumée : 210° contre 180°c pour la température normale de friture.
- ✓ point de trouble : entre 5 et 10° C.
- ✓ point de fusion : -6 °C.
- ✓ densité : 0,91 (1 litre d'huile d'olive pèse env. 920 grammes).
- ✓ viscosité (à 20 °C) : 84 cP (centipoise).
- ✓ indice de réfraction : 1,4677-1,4705.
- ✓ indice de saponification : 184–196.
- ✓ apport calorifique : 9 calories par gramme
- ✓ Conservation : l'huile d'olive rancit moins vite grâce à son indice d'iode peu élevé : 78/88 contre 83/98 pour l'huile d'arachide et 120/132 pour l'huile de tournesol. Elle se conserve mieux, si elle est stockée au frais et protégée de la lumière. Il est préférable de la consommer dans les deux années suivant sa fabrication.

I.6. huile d'olive et prévention

I.6.1/ Effet sur l'oxydation des lipoprotéines

Les propriétés antioxydantes de l'huile d'olive paraissent jouer un grand rôle dans la prévention des maladies cardiovasculaires. Les modifications oxydatives des LDL, liées à l'oxydation des acides gras poly-insaturés constituent une étape-clé de la pathogénie de l'athérosclérose. Plusieurs études ont comparé les effets de régimes riches en mono-insaturés avec de régimes riches en poly-insaturés sur la capacité des LDL à développer des modifications oxydatives. Il a été démontré que les LDL d'individus consommant des graisses mono-insaturées sont moins sensibles aux modifications oxydative que les LDL des individus recevant des régimes poly-insaturé [2].

I.6.2/ huile d'olive et pression artérielle

Un certain nombre d'études ont montré que l'huile d'olive était favorable pour réguler la pression artérielle. Les pays qui consomment des quantités élevées de graisses monoinsaturées ont des niveaux moyens de pression systolique et diastolique plus bas que les régions consommatrices de graisses saturées. Dans une étude multicentrique conduite dans huile villes d'Italie, ont été étudiée les relations entre consommation d'huile d'olive et tension artérielle sur plus de 4000 hommes et femmes âgés de 20 à 59 ans. Cette étude a montré que les gros consommateurs d'huile d'olive avaient une tension artérielle et un cholestérol sanguin plus que les faibles consommateurs.

Cette constatation épidémiologique a d'ailleurs été confirmée par des études expérimentales chez l'animal et même dans des études cliniques humaines. Il a été suggéré qu'un pourcentage accru d'acide oléique membranaire pouvait influencer favorablement sur les transports ioniques au niveau des cellules des endothéliums vasculaires.

I.6.3/ huile d'olive et équilibre glycémique

La plupart des recommandations diététiques pour les patients ayant un diabète non insulino-dépendant incluent un apport accru d'hydrates de carbone complexes, une augmentation de fibres et une diminution des graisses, en particulier des acides gras saturés. Un régime de restriction en graisse est souvent nécessaire puisque l'obésité est un problème rencontré chez la plupart des sujets atteints d'un diabète non insulino-dépendant. Toutefois, des données provenant d'études récentes ont démontré qu'un régime à prédominance d'acides gras monoinsaturés et relativement riche en graisses (40% de l'apport calorique total), peut être efficace et plus facile à accepter qu'un régime riche en hydrates de carbone et pauvre en graisses. De plus, il y a un certain nombre de preuves faisant apparaître une amélioration de l'équilibre glycémique évalué par la glycémie, la glycosurie et l'hémoglobine glyquée, avec une diminution des besoins en insuline chez les patients consommant un régime à prédominance d'acides gras monoinsaturés.

I.6.4/ Huile d'olive et fonctions digestives

Connues depuis l'Antiquité, les propriétés digestives de l'huile d'olive ont conduit à des utilisations nombreuses, notamment dans le traitement des troubles gastriques et biliaires, et de la constipation. La motricité gastrique est stimulée par les acides gras monoinsaturés, et le temps de vidange gastrique est réduit, comparativement aux graisses saturées.

En fait, les principaux effets digestifs de l'huile d'olive portent sur le fonctionnement biliaire. Elle est en effet à la fois cholérétique (stimule la sécrétion hépatique de la bile), et cholécystocinétique (favorise l'évacuation du contenu de la vésicule biliaire)

I.6.5/ huile d'olive, croissance et minéralisation osseuse

Des travaux expérimentaux, chez le rat, ont montré qu'un régime riche en acide oléique permettait une meilleure croissance osseuse que des régimes riches en

saturés et même en polyinsaturés. D'autre part, dans une étude épidémiologique transversale évaluant la densité osseuse de femme adultes vivant dans le midi de la France, il a été montré que seulement deux paramètres étaient associés à une bonne minéralisation osseuse: l'activité physique et la consommation régulière d'huile d'olive.

I.7/Composition de l'huile d'olive

On peut classer les compositions des huiles d'olives en deux groupes [7] :

- Les substances saponifiables qui représentent environ 98% de la composition chimique telles que des triglycérides des glycérides, des esters d'acides gras ou des acides gras.
- Les substances insaponifiables avec différentes familles de composés qui représentent seulement 2% de la composition. On peut citer par exemple : des stérols, des hydrocarbures, des pigments, des phénols, des flavonoïdes ou des composés volatils.

I.7.1/ Substances saponifiables

I.7.1.1/ Acides gras

Concernant les substances saponifiables, les acides gras libres jouent un rôle important. Parmi ceux-ci, on compte environ 14% d'acides gras saturés, 72% de mono-insaturés et 14% de poly-insaturés. Parmi les importants, nous trouvons : l'acide oléique, l'acide linoléique ou encore l'acide linoléique.

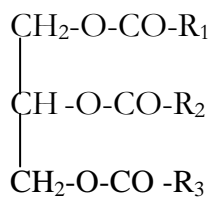
Le tableau 3 résumé la composition de l'huile d'olive en acide gras.

Tableau 2 : Composition en acides gras des huiles d'olive (g .kg⁻¹) [8]

Acide gras	Dénomination	g .kg ⁻¹
C17	Acide palmitique	102.2
C18 :0	Acide stéarique	35
C18 :1	Acide oléique	727.7
C18 :2	Acide linoléique	65
C18 :3	Acide linoléique	-

I.7.1.2/ Triglycérides

Un autre composé saponifiable sont les triglycérides. Ce sont des esters dérivés du glycérol. Cet alcool possède 3 fonctions hydroxyles.



Où :

R₁, R₂ et R₃ sont des acides gras. Les trois acides gras ne sont pas nécessairement les mêmes.

Le triglycéride a aussi été établi comme une mesure de la qualité et pureté des huiles végétales. À cause de la spécificité de la composition dans genres différents de graisses et huiles, il est utilisé de plus en plus dans l'industrie de la nourriture pour confirmer l'authenticité en dépit de ce type d'analyse qui est assez laborieuse [7].

I.7.1.3/ Cires

La teneur en cires varie d'une huile à une autre. Le profil des ces esters des acides gras et des alcools gras constitue un indicateur intéressant pour la qualité et la pureté des huiles d'olives vierges. Les cires peuvent distinguer entre les huiles d'olive raffinées et les huiles d'olive pulpes. La première catégorie contient un pourcentage élevé de C36 et C38 par rapport à la teneur en C42, C44 et C46 inversement à la deuxième catégorie. La teneur des cires pour l'huile extra vierge et vierge et ordinaire est inférieure à 250 ppm et inférieure à 350 ppm pour les autres huiles [1].

I.7.2/ Substances insaponifiables

Dans ce deuxième groupe, on retrouve différents types de composés à savoir les stérols, les hydrocarbures, les alcools, les tocophérols et enfin les composés volatils.

I.7.2.1/ stérols

Les stérols sont les composés prépondérants parmi les substances insaponifiables. Ils sont présentés dans la plupart des matières grasses et des huiles végétales. Ils sont également caractéristiques de l'authenticité des huiles végétales. L'huile d'olive contient de grandes quantités de β -sitostérol (683-2610 mg/kg) et Δ -avanastérol (34-266mg/kg), le Δ -rtigmastérol qui est présente en grand quantité dans les huiles de carthame (300-550mg/kg) et les huiles de tournesol (150-500mg/kg), et l'huile de colza contient une quantité importante de brassicastérol (100-1100mg/kg). Ces différences apparentes peuvent être utilisées pour déterminer l'origine botanique et, par conséquent, à détecter l'adultération ou la contamination parmi les huiles végétales [7].

I.7.2.2/ hydrocarbures

Une deuxième classe de composés insaponifiables est les hydrocarbures. Parmi ceux-ci, on compte des hydrocarbures saturés, des composés aromatiques. Cependant, il est possible de retrouver aussi des hydrocarbures insaturés car lors de l'étape de raffinage

(décoloration...), les stérols subissent une réaction de déshydratation pouvant conduire à la formation d'hydrocarbures insaturés.

I.7.2.3/ Alcools

Il existe différentes classes d'alcools : des alcools aliphatiques, des triterpéniques, des diols triterpiniques. La teneur des dialcools de triterpène en huile d'olive vierge supplémentaire ne doit pas dépasser 4.5% de stérol totaux, car les valeurs élevées indiquent la présence d'un mélange de l'huile d'olive pulpe.

I.7.2.4/ Tocophérols

Les tocophérols (vitamine E) constituent une classe très importante de composés insaponifiables. En effet, ces composés sont des antioxydants naturels et leur présence confère une certaine stabilité à l'huile d'olive. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer comme exemple l' α -tocophérol, β -tocophérol, et le δ -tocophérol et le γ -tocophérol. La teneur en tocophérol dans l'huile d'olive varie entre 50 et 150 mg/kg.

I.7.2.5/ Composés phénoliques

Parmi les composés phénoliques, on trouve les acides tels que l'acide *p*-coumarine, l'acide caféique, l'acide vanilique, l'acide gallique et des alcools tels que le tyrosol, hydroxytyrosol. Il semble que ces composés aient un rôle très important dans la stabilité de l'huile d'olive.

I.7.2.6/ Composés volatils

Les principaux composés volatils caractéristiques d'une huile d'olive sont : des aldéhydes, des alcools, des esters des cétones et des hydrocarbures.

Une fois la fabrication terminée, cette huile possède des caractéristiques qui accroissent l'intérêt des consommateurs. Durant ces dernières années, sa consommation et sa popularité ont fortement augmenté notamment grâce à la publicité faite sur le régime crétois.

I.8/L'indice d'acide

L'indice d'acide est défini comme étant la masse d'hydroxyde de potassium ou potasse (KOH), exprimée en milligrammes, nécessaire au dosage de l'acide « libre » contenu dans un gramme d'huile. La teneur en acides libres des corps gras augmente avec le temps : l'indice d'acide permet donc de juger de l'état de détérioration et de transformation au cours du temps de l'huile.

Principe

Pour déterminer l'indice d'acide libre, on prépare tout d'abord une solution alcoolique de potasse de concentration connue.

L'indice d'acide est déterminé par un dosage en retour. Le corps gras réagit avec un excès connu de potasse alcoolique. L'excès de potasse est alors dosé par une solution d'acide chlorhydrique. Le corps gras est mis en solution par un solvant organique neutre.

Matériel

- bêcher
- burette
- pipette jaugée de 10 ml

Solutions

- potasse alcoolique (KOH, OH) de concentration 0,05 mol/l
- acide chlorhydrique de concentration 0,05 mol/l exactement connue
- phénophtaléine
- cyclohexane

Etapes

Préparation de la solution de corps gras

Les corps gras étant insolubles dans l'eau, il faut les dissoudre dans un solvant. Pour ce la il faut préparer le solvant suivant :

Dans un bêcher, peser une masse connue et voisine de 5 g d'huile d'olive et ajouter 50 ml de solvant, avec une agitation du mélange pour dissoudre le corps gras. Sous agitation, ajouter 10 ml de potasse alcoolique de concentration 0,05 mol/l avec 2 à 4 gouttes de phénophtaléine, la solution devient rose. Doser l'excès de potasse par l'acide chlorhydrique de concentration 0,05 mol/l. Agiter constamment jusqu'à l'indicateur décoloration de la solution .Pour chaque analyse on refait les essais trois (3) fois.

Calculs Indice d'acide

$$IA = \frac{(VT - VE) \times C_{KOH} \times M_{KOH}}{m}$$

- IA : indice d'acide
- VT : volume de solution d'acide chlorhydrique utilisé en ml
- VE : volume de solution d'acide chlorhydrique utilisé la solution d'échantillon.
- C_{KOH} : concentration de la potasse en mol/l
- M_{KOH} : masse molaire du KOH en g/mol
- m : masse d'huile exactement pesée en g

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 3 : indice d'acide des huiles d'olive

	2005	2006	2007
Indice d'acide de HB	1.89	1.51	1.58
Indice d'acide de HC	2.18	0.84	1.45

HBo : huile d'olive de Bouati Mahmoud (Guelma)

HCo : huile d'olive de Collo (Skikda)

I.9/Indice de saponification

L'indice de saponification correspond à la masse de KOH en mg nécessaire pour neutraliser les acides gras libres et pour saponifier les acides gras combinés dans un gramme de corps gras.

La quantité de KOH varie avec la masse molaire des acides gras. Plus la masse molaire est élevée, plus l'indice de saponification est faible : l'indice de saponification est donc une mesure indirecte de la masse molaire des acides gras.

Principe

Il s'agit d'un dosage en retour. On fait réagir à chaud une solution d'acide gras avec un excès de KOH. Cet excès est ensuite dosé par une solution d'acide chlorhydrique.

Si l'on porte à ébullition un corps gras en présence de KOH, les acides gras se saponifient ; c'est une réaction totale lente à température ambiante mais qui prend entre 40 à 60 minutes par chauffage à ébullition douce. La potasse réagit avec les acides gras libérés pour former du savon.

Matériel

- béchers équipés de bouchons
- burette

- pipette jaugée de 10 ml
- pipette jaugée de 25 ml
- bain marie

Solutions

- Potasse alcoolique de concentration 0,05 mol/l
- Acide chlorhydrique de concentration 0,05 mol/l exactement connue
- phénophtaléine
- cyclohexane

Étapes

Préparation de la solution de corps gras

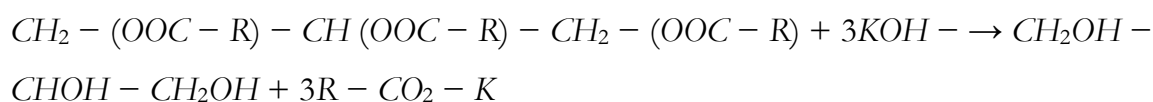
Les corps gras étant insolubles dans l'eau, il faut les dissoudre dans un solvant organique.

On Commence par peser une masse connue et voisine de 5g dans un bêcher, ajouter 50 ml de cyclohexane, avec une agitation pour dissoudre le corps gras.

Dosage de l'indice de saponification

Pour déterminer l'indice de saponification on prend l'huile d'olive dans le cyclohexane, dans un ballon de 200 ml, on ajoute 10 ml de potasse alcoolique de concentration 0,05 mol/l et 2 à 4 gouttes de phénophtaléine, dans un bain marie bouillant pendant 45 à 60 minutes. Après refroidissement, on dose l'excès de potasse par l'acide chlorhydrique de concentration 0,05 mol/l en agitant constamment jusqu'au virage à l'incolore de la phénophtaléine. Pour chaque analyse on refait les essais trois (3) fois.

Équation de la réaction



Calcul de l'indice de saponification

$$IS = \frac{(VT - VE) \times C_{KOH} \times M_{KOH}}{m}$$

- IS : Indice de saponification
- VT : Volume versé au témoin en ml
- VE : Volume de l'essai en ml
- C_{KOH} : concentration de la potasse déterminée par le témoin en mol/l
- M_{KOH} : masse molaire du KOH en g/mol
- m : masse d'huile exactement pesée en g

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant

Tableau 4: indice de saponification des huiles d'olive

	2005	2006	2007
Indice de saponification de HBo	1.84	1.88	1.84
Indice de saponification de HCo	1.88	1.90	1.98

HBo : huile d'olive de Bouati Mahmoud (Guelma)

HCo : huile d'olive de Collo (Skikda)

A partir de la comparaison de ces résultats avec la norme on peut classer ces types des huiles comme suit :

L'huile d'olive de Collo pour l'année 2006 est une huile extra vierge parce que son acidité est inférieure à 1 alors que le reste des autres huiles, elles peuvent être considérées comme étant des huiles vierges car leurs acidités sont comprises entre 1 et 2. Concernant l'indice de saponification, la norme exige une valeur comprise entre 1.84 et 1.96 et de ce point de vue toutes les huiles de la région Est d'Algérie sont considérées de bonnes qualités.

Chapitre II

Méthodes et caractérisations

La spectroscopie peut être définie comme l'étude de l'interaction de la lumière avec la matière.

Elle est idéale pour confirmer la présence de groupements fonctionnels. La spectroscopie infrarouge est la plus rapide et la plus simple des techniques spectroscopiques utilisées par les chimistes organiciens. Elle mesure simplement l'absorption I.R par des composés organiques [9]. Elle permet d'effectuer des études qualitatives (nature des molécules) et quantitatives (concentration)

II.1/Origine des spectres de vibration

Les molécules sont faites d'atomes associés les uns aux autres par des forces de valence. Ces atomes vibrent sous l'effet de l'énergie thermique. Chaque molécule donne ainsi une série de vibrations de résonance comparables aux modes de résonance des structures mécaniques. Ainsi lorsqu'un rayonnement électromagnétique traverse un matériau, seules les fréquences correspondant aux modes de vibration moléculaire absorbent ce rayonnement et un graphique traçant l'intensité de rayonnement transmis en fonction de la fréquence montre des bandes d'absorption.

Comme outil d'élucidation de la structure des molécules, la spectroscopie infrarouge mérite qu'on comprenne les bases molécules qui la sous-tendent. Comme on ne peut pas observer directement les vibrations moléculaires, on a besoin d'un modèle pour les décrire. On considère les noyaux des atomes comme étant des points masse et les forces qui les relient comme des ressorts qui obéissent à la loi de Hooke.

Le mouvement de chaque atome est supposé être un simple harmonique. Malgré ces simplifications, un système à N atomes est capable d'avoir un très grand nombre de vibrations complexes.

Dans l'approximation harmonique, on devrait pouvoir résoudre les mouvements du système par le nombre de fréquences fondamentales de vibration ou modes normaux de vibration, c'est-à-dire, le nombre de degrés de liberté de vibration.

Pour une molécule non linéaire six des degrés de liberté correspondent aux rotations de la molécule dans son ensemble. Il reste $(3N-6)$ vibrations et pour une molécule linéaire (2 degrés de liberté de rotation) il reste $(3N-5)$ vibration [9].

II.2/Principe

Pour illustrer le principe de fonctionnement, considérons deux masses m_1 et m_2 reliées par un ressort dont la constante de force est égale à k (figure 1). Nous supposons de plus que la liaison suit la loi de Hooke, donnée par :

$$F = -k (r - r_{eq}) \dots\dots\dots 1$$

avec

- F : la force qui s'exerce sur la particule,
- r : sa position,
- r_{eq} : la position d'équilibre.

Dans ces conditions, la courbe de l'énergie est parabolique et symétrique autour de la position d'équilibre r_{eq} (figure 2).

L'énergie est donnée par :

$$E = k (r - r_{eq})^2 / 2 \dots\dots\dots 2$$

La fréquence propre de la vibration de la liaison est donnée par l'équation

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \dots\dots\dots 3$$

avec μ la masse réduite,

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \dots\dots\dots 4$$

Cette équation très simple peut être employée pour calculer la position approximative d'une bande fondamentale (dans la région de l'infrarouge moyen) lorsqu'on connaît la constante de force k et les masses des deux atomes. L'accord

entre la position calculée et celle qui est observée expérimentalement n'est pas très satisfaisant.

En réalité, les liaisons inter atomiques ont plusieurs fréquences de vibration (fondamentales, harmoniques et bandes de combinaison). On peut tenir compte de cette constatation grâce au modèle anharmonique.

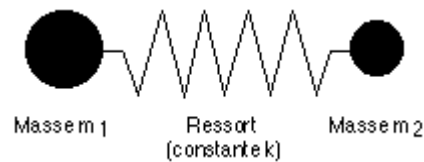


Figure 1 : Modèle simple d'une molécule diatomique

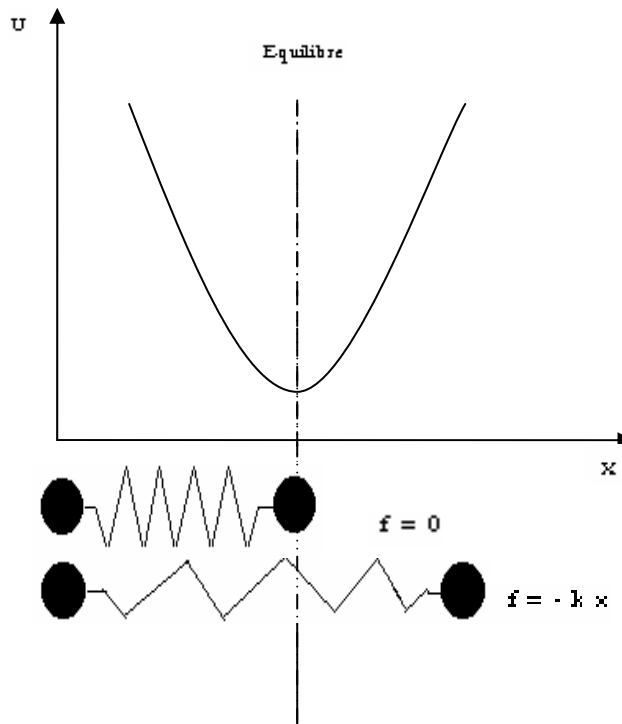


Figure 2 : schématisation des vibrations par un ressort qui obéit de Hooke

Les deux masses m_1 et m_2 sont liées par un ressort caractérisé par la constante de force k .

II.3/Les modes de vibrations dans une molécule:

- **Elongations**

Appelé aussi vibration de valence ou "stretching", ce mode concerne la vibration de la molécule le long des liaisons. La fréquence de l'onde électromagnétique qui induit la vibration d'élongation est donnée par l'équation (3)

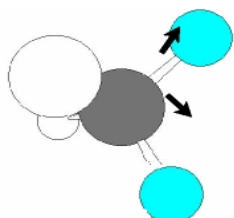
- **vibration de déformation**

Lorsque les angles, entre les liaisons, sont modifiés. Il y a flexion ou déformation. Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées ou hors du plan. Il y a aussi possibilité de déformations symétriques et asymétriques.

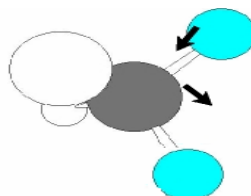
Voici quelques exemples :

Exemple: modes vibrationnels du groupement méthylène (-CH₂)

Elongations

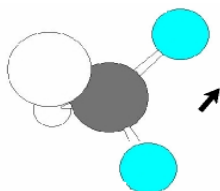


Elongation symétrique
~2853 cm⁻¹

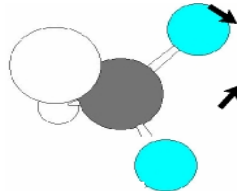


Elongation asymétrique
~2926 cm⁻¹

Déformation angulaire dans le plan

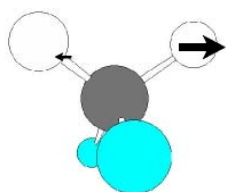


Cisaillement (symétrique)
~1465 cm⁻¹

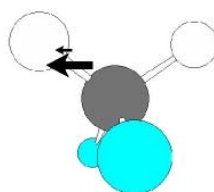


Balancement (asymétrique)
~720 cm⁻¹

Déformations angulaires hors du plan



Torsion (symétrique)

~1150-1350 cm^{-1} 

Hochement (asymétrique)

~1150-1350 cm^{-1}

Figure 3 : Modes vibrationnels

II.4/Aspect expérimental

Le spectromètre spectrum one FT-IR de PerkinElmer est un instrument autonome à poser sur la surface de travail qui offre les caractéristiques suivantes:

- un large compartiment à échantillons que l'on peut purger. Le spectrum One peut fonctionner en mode rapport, faisceau simple ou interférogramme.
- un système optique qui nous permet de recueillir les données sur un éventail total de 7800 à 370 cm^{-1} (220 cm^{-1} avec le fractionneur de faisceau CsI) avec une résolution idéale de 0.5 cm^{-1}
- un détecteur à infrarouge central
- un système électronique basé sur le processeur à signaux numériques.

II.5/Fonctionnement d'un Spectrum One FT-IR

La plupart des spectromètres infrarouges de laboratoire sont des spectromètres à Transformée de Fourier (ou FTIR). Dans ce paragraphe. Nous allons voir le principe de fonctionnement des ces appareils.

- ❖ Le spectrum One est connecté à un PC qui utilise le logiciel Spectrum, que se soit directement ou à travers un réseau. Le logiciel Spectrum vous permet de contrôler le spectrum One et de manipuler les spectres obtenus.

- ❖ Le faisceau infrarouge pénètre dans le compartiment par une ouverture située sur la gauche. Après avoir traversé l'échantillon, il entre dans la zone du détecteur par une ouverture sur la droite du compartiment.
- ❖ les accessoires standards ont montés sur une plaque d'assise qui s'enclenche dans le connecteur situé sur la paroi arrière du compartiment. D'autres accessoires viennent se fixer à la glissière à échantillons ou sur la navette à échantillons.
- ❖ La plaque d'assise standard est dotée d'un porte-échantillons fixé par une vis moletée.

II.5.1/Appareillage

Les éléments principaux d'un spectromètre FT-IR sont une source de rayonnement infrarouge, un système interférométrique, l'échantillon et un détecteur.

II.5.2/La source

Le choix de la source dépend de la région infrarouge où l'on veut travailler. Cependant, dans la plupart de cas on travaille dans la région appelée infrarouge moyen c'est-à-dire entre 4000 et 400 cm^{-1} . On utilise alors une source Globar à base de carbure de silicium.

II.5.3/Préparation de l'essai

- Avant tout essai, il faut étalonner l'appareil à l'aide d'une pastille de NaCl.
- Le spectre est représenté sur un graphe qui reporte la transmission ou l'absorption en fonction du nombre d'onde.
- Les liaisons présentes dans l'échantillon sont celles qui ont absorbées le rayon. Elles sont reconnaissables à l'aide d'un tableau représentant les types de liaisons avec leur nombre d'onde.

II.6/Caractérisation des produits par spectroscopie IR

La caractérisation des produits a été effectuée sur un Spectromètre FT-IR. La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} , l'acquisition se fait sur 10 scans. Les données ont été traitées avec le logiciel Perkin Elmer.

Les figures 3 et 4 montrent les spectres d'absorptions Infra Rouge des huiles d'olives des régions de Bouati Mahmoud et Collo durant les 3 dernières années de récoltes ; à savoir 2005, 2006 et 2007.

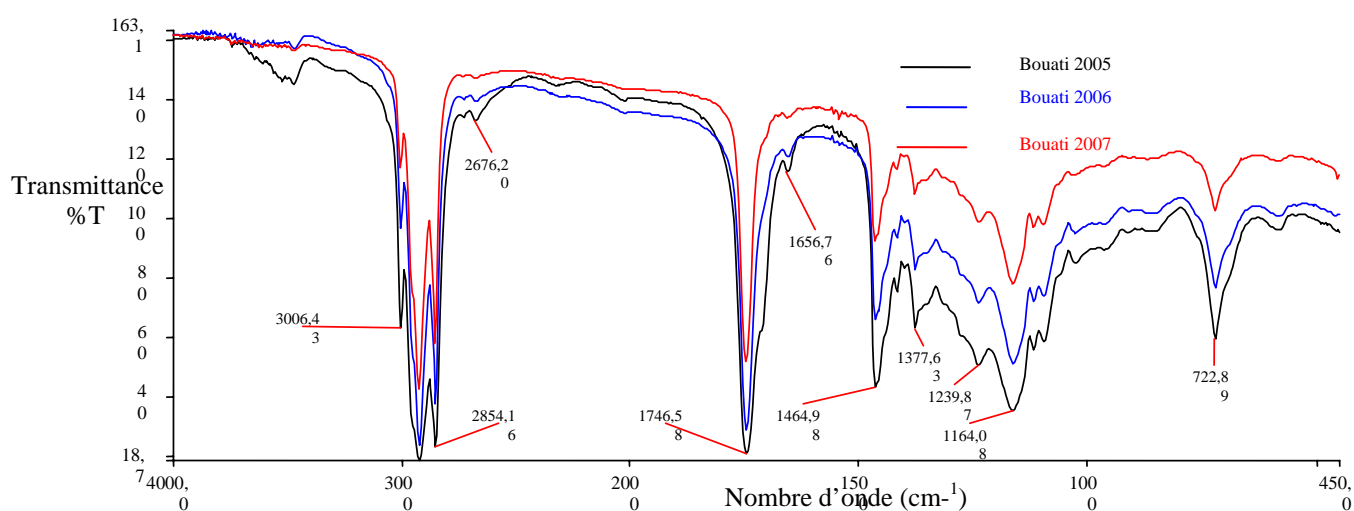


Figure 4 : spectres FT.IR de l'huile de Bouati Mahmoud des campagnes 2005, 2006 et 2007

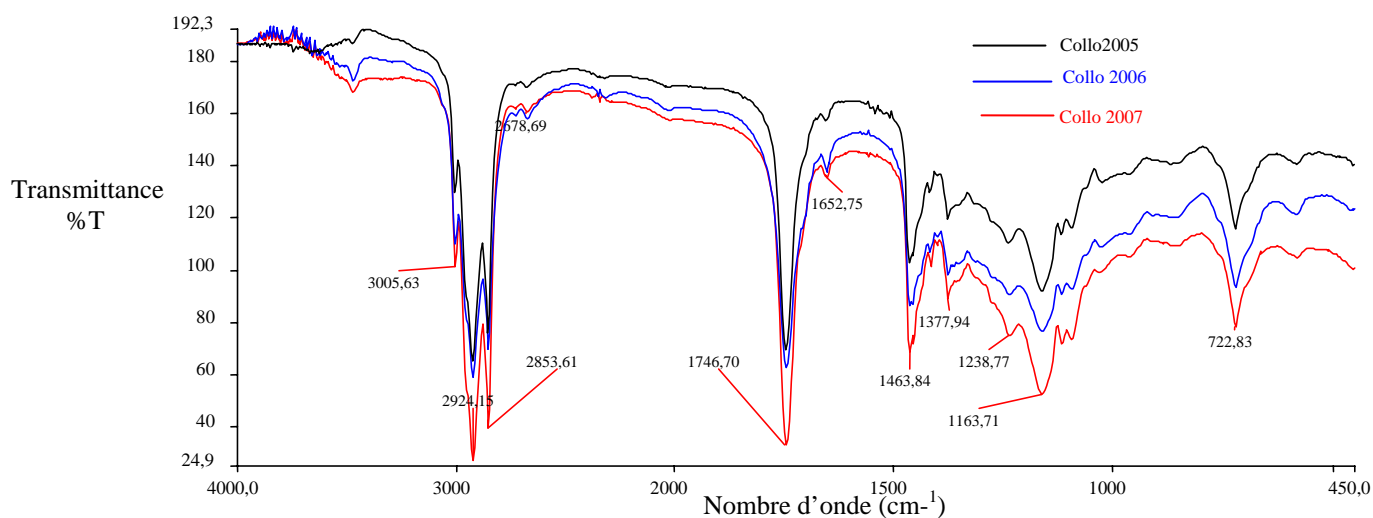


Figure 5: spectre FT.IR de l'huile de Collo des campagnes 2005, 2006 et 2007

- A 3006 on trouve C-H vibration d'élongation de cis- doubles bandes (=CH) [3]
- On trouve dans la zone 2962 cm^{-1} à 2853 cm^{-1} des bandes d'absorption forte, correspondent aux modes d'élongation du lien -C - H, cela confirme l'existence de -CH₂, (à 2962 élongation asymétrique et à 2854 cm^{-1} élongation symétrique) [10].
- A 1746 cm^{-1} bande intense (forte absorption) correspondant au mode d'élongation de vibration de -C=O (carbonyle (ester))[11].
- A 1656 cm^{-1} vibration d'élongation des liens -C=C- [3].
- A 1464 et 1377 cm^{-1} bandes de cisaillement de -CH₂ et -CH₃
- A 1163 cm^{-1} des bandes de l'élongation de -C-O[11]
- Et aussi on trouve à 722 cm^{-1} une autre bande de -C - H de groupe méthylène (bande de balance hors du plan) [10].

Chapitre III

Extraction de l'huile de grignon d'olive

III.1/Principe général de l'extraction solide liquide

L'extraction solide liquide est une opération de séparation qui consiste à extraire un composant d'une phase solide en comportant plusieurs, en le transférant sélectivement vers une phase liquide, soit par simple dissolution, soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique. Le liquide d'extraction, appelé solvant, dissout un (ou plusieurs) composant cristallisé ou liquide, dénommé soluté, pour donner une solution ou extrait (solvant + soluté) et laisse un solide épuisé, appelé résidu, inerte ou insoluble, contenant très peu ou pas de soluté.

L'extraction solide- liquide est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, la matière à extraire, et une phase liquide, le solvant d'extraction, les constituants recherchés pouvant être soit le soluté ,soit le résidu[12]. On peut donc considérer que l'opération a pour but d'enlever par dissolution un corps utile d'un solide sans valeur ou d'éliminer un produit indésirable, soluble, qui souille un solide intéressant. Elle permet de séparer des liquides (ou des solides) d'avec un solide lorsque cette séparation est peu commode ou incomplète par les opérations mécaniques ou thermiques. Le colza, par exemple est traité par pressage de la graine préparée. Le tourteau appauvri subit une extraction à l'hexane.

Les opérations mécaniques ne sont en effet utilisables que pour les corps solide ayant des différences très marquées de propriétés gravimétriques, électrique ou magnétique, tandis que les opérations thermiques telles que le séchage et l'entraînement à la vapeur ne sont praticable que lorsque le composant retenu par le substrat et assez volatil et résiste à l'action prolongée de la chaleur. Elle fait partie, avec l'extraction liquide -liquide et l'absorption, des opérations d'extraction par les liquides, c'est -à- dire de celles pour lesquelles un produit, dans un solide,un liquide ou un gaz, passe à l'état dissous dans un liquide. L'extraction solide -liquide est régie des phénomènes très complexes.

III.2/Aspects théoriques du processus de transfert de matière

L'extraction solide- liquide est réalisée, en principe, par contact intime du solide avec le solvant et séparation mécanique de la solution d'avec le solide. Toutefois une certaine quantité de solution est retenu à la surface du solide, ce qui oblige parfois à procéder à un lavage par élution ou à l'opération nommée désolvantisation qui consiste à chasser, par évaporation, le solvant imbibé dans le résidu (séchage).

La totalité de l'opération se déroule en trois étapes théoriques

- ❖ le passage du soluté dans le solvant (ou dissolution)
- ❖ le lavage du solide par du solvant frais ou pauvre en soluté
- ❖ la séparation mécanique du solide.

Ces trois processus sont réalisés soit dans les appareils distincts, soit dans un appareil unique ; l'ensemble constitue l'étage unitaire de l'extraction solide –liquide.

Le transfert de soluté dans le liquide est l'extraction solide –liquide proprement dite. Ce transfert exige un certain temps pour être complet et il est essentiel de déterminer la vitesse globale du phénomène, c'est –à –dire la vitesse de transfert ou vitesse d'extraction, pour définir un appareil d'extraction. Cette vitesse résultante est régie par trois processus élémentaire de l'échange de matière : la dissolution de soluté au sein des particules par le solvant, la diffusion du soluté vers l'extérieure de la particule et la diffusion du soluté contenu dans la solution au contact du solide vers la masse restante du solvant.

Le passage du soluté de la solution au contact du solide vers la masse de solvant peut être considéré comme une simple opération de mélange dont la vitesse est telle que son influence sur la vitesse globale est très limitée. Une bonne agitation favorise l'homogénéisation du mélange solvant- soluté, mais n'accélère pas nécessairement l'opération globale.

La diffusion du liquide vers la surface extérieure du solide joue un rôle important dans la cinétique de transfert de matière. Ce phénomène est souvent décrit à travers la théorie des films c'est la résistance opposée par le film mince entourant la particule qui détermine la vitesse de diffusion, généralement lente.

Par le mouvement des particules, on peut réduire l'épaisseur de la couche liquide autour du solide (couche limite) ; l'agitation du milieu peut permettre d'augmenter la vitesse de diffusion à travers le film liquide [12].

En ce qui concerne la dissolution du soluté, une distinction doit être faite suivant que le soluté est cristallisé (attaque d'un minéral) ou liquide (extraction d'huile d'une graine oléagineuse).

Dans le premier cas, la dissolution ne peut être totale que si le solvant n'est pas saturé (une quantité minimale de solvant est nécessaire à la dissolution de tout le soluté). La dissolution complète de soluté exige généralement un temps beaucoup trop lent et l'opération est arrêtée lorsqu'une concentration déterminée est atteinte. Lorsque la vitesse de dissolution des cristaux est faible, comparée à la vitesse de diffusion (cas générale), la vitesse globale d'extraction est assimilable à la vitesse de dissolution. L'agitation des particules solides pour accélérer le processus n'a pratiquement aucun effet et son rôle est limité au maintien d'une suspension homogène. On peut agir, en revanche, sur la fragmentation du solide : plus celui-ci sera fin, plus grande sera la vitesse d'extraction. Dans le second cas, si le soluté est localisé en surface du solide, généralement poreux, sa mise en solution est rapide et la vitesse de transfert est très dépendante de la vitesse de diffusion (diffusion par capillarité ou diffusion surfacique) et peut être accrue par l'agitation du milieu (effet de film).

Récemment, de nouvelles techniques d'extraction non conventionnelles des différents métabolites secondaires ont été développées [12], et ceci pour réduire le volume du solvant nécessaire à l'extraction (ou éliminer son utilisation entièrement),

réduire le temps d'extraction et d'améliorer la reproductibilité du recouvrement, parmi ces techniques on cite :

- Extraction au fluide supercritique (SFE)
- Extraction au fluide pressurisé (PFE)
- Extraction accélérée au solvant (ASE)
- Micro extraction en phase solide (SPME)
- Extraction assistée par micro-onde (MAE)
- Extraction par les ultrasons (US)

Dans ce qui suit on va exposer les différentes techniques les plus utilisées pour l'extraction des métabolites secondaires.

III.3/Méthode d'extraction :

III.3.1/Méthodes classique :

Les méthodes d'extraction classique des métabolites secondaires reposent sur la capacité des solvants organiques à les dissoudre, la suite de l'extraction dépend des propriétés physico-chimiques des différentes classes de composés. L'extraction au SOXHLET et la macération sont les méthodes classiques les plus utilisées.

- Extraction au SOXHLET :

La plante est une substance très complexe à cause de sa structure et le nombre de variété des composants allant des macromolécules presque insolubles (lignine, cellulose) aux molécules à faibles poids moléculaires (sucres, alcools) l'extraction au SOXHLET a été la méthode traditionnelle la plus utilisée pour l'extraction des principes actifs à partir des plantes. En utilisant différent solvant polaire et non polaire, il est possible de réaliser une extraction exhaustive avec cette technique.

L'extraction au SOXHLET implique un contact solide –liquide pour déplacer les composés de la matrice végétale par dissolution dans la phase liquide en reflux.

Il y a plusieurs avantages de cette technique, le plus important est que l'échantillon est chaque fois en contact avec des proportions fraîches du solvant. Cette procédure empêche la possibilité de saturation du solvant avec la matière extractable ce qui augmente le déplacement des composés à partir de la matrice [12]. De plus, la température du système est proche au point d'ébullition du solvant. Cet excès d'énergie sous forme de chaleur aide à l'augmentation de la cinétique d'extraction du système. La simplicité de cette technique et l'appareil relativement moins cher, ont été des facteurs contribuant à sa popularité et la raison principale du temps relativement grand est que l'échantillon n'est pas agité. L'agitation de ce dernier peut accélérer sensiblement la dissolution des molécules liées à la matrice et réduire aussi le temps de l'extraction. La seule propriété physique du solvant qui doit être considérée est celle qui vise la solubilité du composé à extraire. De plus la sélectivité de l'extraction peut être facilement manipulée en changeant la polarité du solvant. L'extraction au SOXHLET a plusieurs inconvénients :

- plusieurs heures ou plusieurs jours.
- L'échantillon est dilué dans la grande quantité du solvant.
- Dû au chauffage de l'appareil du système de distillation, des dégradations thermiques et volatilisations ont été observées.

- **Fluide supercritique et extraction :**

Les corps purs peuvent se trouver soit à l'état solide, soit l'état liquide, soit à l'état gazeux ; dans le diagramme température- pression, les régions correspondant à ces trois états sont séparées par les courbes de changement d'état concourantes au point triple. Il se trouve que la courbe de vaporisation (liquide- gaz) présente un point d'arrêt dit point critique correspondant à un couple de pression- température (P_c , T_c) assez facile à atteindre pour la plupart des composés organiques simples. La pression critique est le plus haute

pression à laquelle le liquide peut être converti en gaz en augmentant la température, et la température critique est la plus haute température à laquelle le gaz peut être converti en liquide en augmentant la pression [13].

Au-delà de ce point critique ($P > P_c$ et $T > T_c$), un seul état existe : le fluide est dit supercritique et présente des propriétés très particulières. En effet, les fluides supercritiques et les liquides « subcritique » ($P > P_c$ mais $T < T_c$) sont généralement utilisés dans un domaine de pression allant de 0.9 à $1.2 T_c$, ou ils ont une masse volumique voisine de celle des liquides, une viscosité à peine supérieure à celle des gaz, une diffusivité comprise entre celle des liquides celle des gaz et des tensions superficielles presque nulles [14].

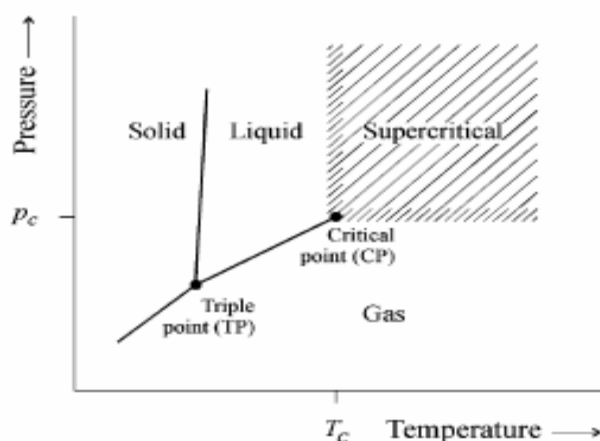


Figure 6 : Définition du fluide supercritique pour un composé pur

III.3.2/Extraction au fluide supercritique (SFE) :

Les propriétés citées plus haut, font des fluides supercritiques des solvants « à géométrie variable » : excellent solvants dans les conditions supercritiques, très mauvais solvant à l'état de gaz comprimés [15-16] et les propriétés quasi gazeuses permettent un transfert de masse à l'intérieur et à l'extérieur des matrices complexes. Ainsi on peut citer, à titre d'exemple, la solubilité du naphthalène dans le CO_2 , qui varie considérablement avec la masse volumique du fluide. Précisons tout d'abord que le véritable intérêt de dioxyde de carbone CO_2 comme fluide supercritique est lié à ses propriétés, notamment ses coordonnées critiques ($T_c = 31^\circ\text{C}$, $P_c = 72.9 \text{ atm}$) qui

permettent son emploi à une température voisine de l'ambiante et à pression facilement accessible (de 7.5 à 200 atm) ; bon marché et abondant, le CO₂ présente en plus l'avantage décisif d'être non toxique, non combustible, relativement inerte, moins polluant [12]. Ce sera donc un solvant de choix pour les applications dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, cosmétologiques...., ou l'extraction et le fractionnement doivent être conduits à des températures aussi voisine que possible de l'ambiante afin d'éviter toute dégradation thermique et exigeant l'élimination de toute trace de solvant chimique dont l'innocuité est toujours sujette à caution.

D'autres corps purs peuvent être envisagés (propane, N₂O, hydrocarbures halogénés...) mais aucun ne présente tous ces avantages. En revanche, il existe des cas où certaines applications nécessitent la mise en œuvre de mélanges, le CO₂ étant additionné d'un entraîneur ou d'un modificateur polaire, afin de renforcer son pouvoir solvant vis-à-vis de certaines molécules [12].

Notons que le pouvoir solvatant d'un fluide supercritique peut être modifié en jouant sur la température ou la pression. Ce pouvoir peut être rendu maximal en changeant la densité du fluide supercritique et ceci manipulant la température et la pression [17]. Cette propriété nous permet d'ajuster la densité pour solubiliser certains types des composés d'une façon sélective. Par exemple les composés à faibles polarités sont solubilisés à faible densité et les composés les plus polaires aux hautes densités. Le CO₂ a été largement utilisé pour ce type d'extraction, c'est un fluide non polaire et son pouvoir solvatant est presque comparable à l'hexane liquide ; pour ces raisons, le CO₂ a été utilisé premièrement dans les extractions des composés non polaires. Dans le but de surmonter cette limitation, un modificateur qui consiste à de petits volumes de solvants organiques tel que le méthanol ou l'éthanol peut être ajouté directement au fluide ou à la matrice ou un autre fluide plus polaire tel que l'ammoniaque peut être utilisé [16]. Un second modificateur (additif) peut être aussi ajouté au modificateur primaire pour rendre l'extraction efficace. Les additifs typiques, sont les acides organiques, les bases les réactifs à paire ionique qui peut être ajoutés directement au modifiant ou à la matrice.

Les facteurs dominants qui gouvernent la SFE d'un produit à partir d'une matrice sont la solubilité du produit dans le fluide supercritique, la cinétique du transfert de masse des produits de la matrice à la solution et l'interaction entre le fluide supercritique et la matrice [18-19].

En dépit de tous ces avantages, la SFE n'est encore utilisé que par un petit nombre de laboratoires (moins de 5%). C'est une grande partie due à trois inconvénients fondamentaux de la technique. Premièrement, le développement de la méthode a tendance à être plus difficile et un travail intensif est nécessaire. Deuxièmement, il y a un manque de flexibilité dans de la sélection des paramètres de l'extraction, pour finir les associations entre les solutés (produits à extraire). Et certains sites dans la matrice de l'échantillon peuvent être plus difficiles à vaincre avec les fluides supercritiques qu'avec les solvants liquides [12].

III.3.3/ Micro-ondes et extraction :

Les rayonnements micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui se propagent dans le vide à la vitesse de la lumière. Elles sont caractérisées par une fréquence comprise entre 300 MHz et 30GHz, c'est-à-dire par une longueur d'onde comprise entre 1 m et 1 cm sur le spectre électromagnétique, elles sont situées entre les radiofréquences et les infrarouges [12]. Les fréquences utilisables par les applications industrielles des micro-ondes sont réglementées pour éviter le risque d'interférence avec la radiocommunication et les radars, qui sont principales utilisations des micro-ondes .la fréquence de 2450mhz ($\lambda=12.2$ cm) est généralement utilisée.

III.3.3.1/ Interactions micro-ondes-matière :

a/ Matériaux s'échauffant sous l'action des micro-ondes :

L'expérience de l'utilisation du four à micro-ondes conventionnel, indique que les aliments s'échauffent en générale très rapidement sous l'effet des micro-ondes. On

remarque également que les matériaux des récipients contenant les aliments s'échauffent plus ou moins rapidement selon leur nature, en revanche, les parois métalliques du four restent froides.

En fait, seuls certains matériaux isolants ou mauvais conducteurs de l'électricité sont capables des s'échauffer sous l'action des micro-ondes .au niveau moléculaire, ces matériaux se présentent comme des entités globalement neutres d'un point de vue électrique mais avec une répartition dissymétrique de leurs charges ioniques partielles .autrement dit, une partie de la molécule est chargée positivement, l'autre partie négativement, ces molécules forment donc des dipôle électriques.

En l'absence de tout champ électrique, l'orientation de ces dipôles est plus ou moins aléatoire .sous l'action d'un champ électrique, les dipôles s'orientent dans le sens du champ électrique.

Dans un champ électrique alternatif ,l'orientation de ces dipôle change à chaque alternance du sens du champ électrique .dans un champ micro-ondes ,à fréquence élevée les frictions entre les dipôles vont se traduire par échauffement du matériaux ,en d'autre termes ;l'énergie des micro-ondes est une forme non ionisante de radiations électromagnétique qui engendre un mouvement moléculaire par la migration des ions et le rotation des dipôles ,mais normalement ne provoque pas des changement dans la structure moléculaire.

En pratique, le principal paramètre pour estimer si un produit naturel peut être chauffé par micro-ondes est sa teneur en eau. Quand celle-ci est supérieure à 20% en masse, le produit va s'échauffer facilement sous l'effet des micro-ondes.

Quand cette teneur est inférieure à 20%, la mise en œuvre des micro-ondes est plus délicate, mais l'eau qui reste présente, en association avec les autre constituants (protéines, lipides, hydrocolloïdes, etc.), peut rendre possible un chauffage par micro-ondes. Dans le cas d'une extraction, le solvant peut également être directement chauffé par micro-ondes, si son facteur de pertes est suffisamment élevé.

b/ Facteur de pertes diélectriques ξ :

L'aptitude d'un matériau à s'échauffer sous l'action d'un rayonnement micro-ondes est qualifiée par le facteur de pertes diélectriques ξ [12].

Les produits ayant un facteur de pertes supérieur à 1 s'échauffent facilement par micro-ondes. Parmi ces composés à pertes diélectriques élevées, on peut citer l'eau à l'état liquide, les produits naturels riches en eau, des solvants polaires comme les alcools (éthanol, méthanol, etc.).

Quand le facteur de perte est supérieur à 0.1 environ, le chauffage par micro-ondes reste possible mais il peut nécessiter une mise en œuvre particulière. C'est le cas de solvant ou de produit peu polaire, comme l'acétate d'éthyle ou les corps gras.

- Les produits à facteur de pertes encore plus faible ne se prêtent pas au chauffage par micro-ondes. Il s'agit.
- Des gaz, dans lesquels les molécules ne sont pas liées ;
- Des métaux, car ils réfléchissent les micro-ondes.
- De matériaux qui ne permettent pas les mouvements des dipôles comme la glace pure et parfaitement cristallisée.
- De matériaux qui ne se polarisent pas sous l'effet des micro-ondes comme le Téflon et la silice.
- Des solvants apolaires comme l'hexane.

III.3.3/Extraction par solvant assistée par micro-ondes (MAE) :**Principe :**

L'extraction assistée par les micro-ondes a été premièrement employée pour la dissolution et la digestion de métaux trouvés dans les sols et échantillons biologique. Le processus de chauffage associé avec l'extraction assistée par micro-ondes était supposé trop fort pour les molécules organiques. La première publication sur l'extraction de produits naturels par solvant assistée par micro-ondes date de 1986.

L'extraction par solvant assistée par micro-ondes (MAE) consiste à traiter sous micro-ondes un solide, sec ou humide, en contact avec un solvant partiellement ou totalement transparent aux micro-ondes. Les micro-ondes permettent d'accélérer la cinétique d'extraction et de réduire le rapport solvant/charge. Un paramétrage adapté conduit, pour des durées d'extraction de l'ordre de la minute, à des rendements ordinairement obtenus en 30 à 60 min. cette mise en œuvre extrêmement courte préserve les composés les plus thermolabiles (acides gras polyinsaturés, caroténoïdes, chlorophylles par exemple) des réactions de dégradations traditionnelles. De plus, en raison de la rapidité du procédé, on observe parfois une augmentation de la sélectivité de l'extraction par rapport à la méthode traditionnelle.

Selon les caractéristiques diélectriques respectives du solvant et de la charge, deux cas extrêmes sont à considérer [12] :

- ❖ **Solvant absorbant** : dans le cas d'un solvant absorbant la totalité de l'énergie micro-ondes, le transfert de chaleur dans la matrice solide s'effectue par conduction à partir de solvant. Le gradient de température dans le solide s'établit avec la température la plus basse au cœur de celui-ci. Le mécanisme de l'extraction assistée par micro-ondes n'est donc pas fondamentalement différent de celui de l'extraction solide-liquide traditionnelle.
- ❖ **Solvant transparent** : Le produit solide, s'il possède un facteur de pertes ξ élevé, va absorber la totalité de l'énergie micro-ondes et s'échauffer très rapidement. Le solvant n'est chauffé que par les pertes thermiques issues de la surface du solide.

L'élévation brutale de la température à l'intérieur des structures cellulaires riches en eau provoque une augmentation de la pression interne des cellules, conduisant à leur dislocation et au relargage de leur contenu dans le milieu d'extraction.

Dans le cas de matière première à faible teneur en eau, ce sont les constituants polarisables du solide qui vont s'échauffer sous l'action des micro-ondes. Un gradient thermique inverse va s'établir dans le produit, avec la température la plus élevée au cœur de celui-ci. Il est admis que sous l'effet de ce gradient thermique inversé, la vitesse de

diffusion des solutés est augmentée. Une autre interprétation s'appuie sur l'hypothèse d'une microébullition du solvant d'imprégnation dans le volume intraparticulaire. La solution intraparticulaire serait alors expulsée par les microvolumes gazeux en expansion.

Pour résumer, les avantages de la MAE sont :

- Augmentation de la vitesse d'extraction.
- Plus grande sélectivité de l'extraction.
- Diminution de consommation de solvant.
- Rendements élevés.
- Utilisation de solvant polaire et non polaire.

III.3.4/ Ultrason et extraction :

Les ultrasons sont le nom donné à l'étude et l'application des ondes sonores avec des fréquences plus hautes que celles auxquelles l'oreille humaine peut détecter. Ces sont des ondes mécaniques avec des fréquences entre 16KHZ et 100MHZ. Les ultrasons ont été utilisés par des animaux pour des millions d'années. Par exemple, la chauve-souris et le dauphin utilisent des impulsions ultrasoniques de basses intensités pour déterminer la taille, la forme, et la vitesse des insectes et des poissons. En outre, certaines espèces marines utilisent des impulsions ultrasonores de hautes intensités pour assommer leurs victimes avant de les capturer. Comme de la nature, le sujet peut être divisé en deux sections, les vibrations à basses amplitudes et les vibrations à hautes amplitudes. Les ultrasons à basses amplitudes se rapportent à l'effet du milieu sur les ondes ; les changements permanents dans les milieux n'ont pas lieu ; cependant pour les ultrasons à hautes amplitudes, les ondes engendrent des changements dans les propriétés physiques du milieu. Les ondes d'ultrasons à basses intensités (quelques MHz) sont utilisées à l'origine pour des fins diagnostiques. Les ondes ultrasons dans la gamme des KHz avec de grandes amplitudes s'appellent les puissants ultrasons ou les ultrasons à hautes intensités et sont utilisés pour changer les propriétés matérielles. Les applications des ultrasons incluent le nettoyage, le forage, l'accélération des réactions chimiques, et la production des émulsions. L'effet est du à l'interaction direct avec les ondes ultrasoniques ou indirectement avec la cavitation.

III.3.4.1/Physique de l'ultrason :

L'accélération et l'initiation des réactions chimiques dans un champ ultrasonique sont étroitement liées au phénomène de la "cavitation". La cavitation signifie la formation des cavités dans le liquide et leur dislocation subséquente, qui est accompagnée par les chocs hydrauliques intenses. Une bulle de cavitation est formée si la pression dans un volume intérieure du liquide tombe temporairement au-dessous du seuil de la pression de vapeur du liquide. Les ondes de chocs hydrauliques intenses résulte de la dislocation des cavités peuvent avoir une énorme pression destructive. Par exemple, la cavitation provoquée par les lames d'une hélice d'un bateau qui tourne rapidement ou par des turbines hydrauliques peut détruire la matière de laquelle l'hélice est fabriquée. Quand des ondes ultrasoniques d'intensité élevée sont propagées à travers un liquide, une rupture de la continuité du liquide avec la formation d'une cavité peut se produire aux sites de raréfaction (pressions négatives). La cavité formée est la vapeur du liquide environnant et les gaz dissous dans le liquide peuvent diffuser dans la cavité. La bulle de gaz formée dans la phase raréfaction s'écroule assez rapidement dans le prochain cycle de compression. Les bulles de cavitation n'apparaissent pas instantanément aux sites de raréfaction. Un temps extrêmement court, mais néanmoins défini, est exigé. Hardcastle et coll. ont rapporté que les bulles se développent et se disloquent en quelques micro-secondes. La durée de la phase à basse pression, pendant laquelle les bulles se développent, diminue avec l'augmentation des fréquences ultrasoniques. Ceci explique pourquoi de grandes amplitudes des vibrations sont requises pour produire une cavitation aux hautes fréquences. Aux très hautes fréquences (15 MHz), on n'observe aucune cavitation même lorsque l'intensité ultrasonique atteint plusieurs milliers de watts par centimètre carré.

Sous l'influence des ultrasons, les bulles des gaz suspendues dans un milieu liquide subissent des compressions et des expansions périodiques, c'est-à-dire, elles vibrent avec une fréquence spécifique. Cette fréquence est donnée par l'équation :

$$f_0 = \frac{1}{(2\pi R_0)(3P_0 / \rho)^{1/2}} \dots\dots\dots 5$$

f_0 : Fréquence de l'onde,

R_0 : Taille de la cavité,

P_0 : Pression totale,

ρ : Densité du milieu,

Cette équation explique pourquoi l'équipement à haute densité d'ultrason fonction habituellement à de basse densité : les bulles de cavitation peuvent devenir plus grandes à de basses fréquences ultrasoniques.

III.3.4.2/ Extraction assistée par les ultrasons (USE) :

L'expérience menée par Mason et Coll. [20] Sur l'utilisation des ultrasons pour l'extraction du thé à partir du feuille a montré que l'efficacité de l'extraction ultrasonique était plus importante que celle obtenue par l'extraction thermique simple et que les ultrasons ont également réduit le temps du processus d'extraction.

Les applications des ultrasons puissants peuvent considérablement améliorer la cinétique d'extraction des composés organiques contenus dans la matrice des plantes et des graines [20]. Par exemple, Wang et Goldblith ont montré qu'un processus continu utilisé une sonde de 550 W fonctionnant à une fréquence de 20 KHz a été utilisé pour extraire la protéine à partir des graines du soja dégraissées, a eu comme résultat, une extraction efficace et cela a dépassé n'importe quelle technologie précédemment utilisée. Les effets mécaniques des ultrasons sont responsables de l'amélioration du processus de transfert de masse et ceci est dû au fait que.

- 1) les puissants ultrasons fournissent une plus grande pénétration du solvant dans les matières cellulaires.
- 2) Les puissances ultrasoniques dans des processus d'extraction engendrent la rupture de la paroi de la cellule biologique et facilite le dégagement du contenu.

III.4/Sous-produits de la production

III.4.1/Margines ou eaux de végétation

Le procédé d'extraction de l'huile d'olive engendre la production d'effluents liquides, nommés margines ou parfois eaux de végétation. Le pressage de 1 tonne d'olives produit en moyenne 1,5 tonnes de margines avec les modes de production modernes. Les variations constatées dépendent des processus d'extraction : lavage préalable ou non des olives, humidification des pâtes durant le pressage.

Les margines sont la phase aqueuse provenant de la centrifugation. Les quantités produites sont abondantes dans l'extraction à 3 phases car elle nécessite une injection d'eau à la pâte avant centrifugation. Dans les procédés à trois phases, des margines sont produites à diverses étapes, après extraction (centrifugation horizontale) et après centrifugation horizontale de l'huile.

Les margines produites après extraction, contenant encore des résidus d'huile et de grignons, sont soumises à une centrifugation verticale. L'huile obtenue est alors injectée à la centrifugation, avec l'huile issue de l'extraction, et les margines restantes sont évacuées.

Après centrifugation de l'huile, des margines et de l'huile vierge sont obtenues. Ces margines sont réinjectées dans le processus au niveau de la centrifugation verticale (avec les margines premières).

Malgré le traitement des margines tout au long du processus, les margines finales contiennent toujours des résidus huileux qui n'ont pu être séparés lors des centrifugations verticales. Les eaux restantes sont des eaux très polluées que l'on ne peut pas encore traiter efficacement. De ce fait, le rejet des margines reste un problème écologique prépondérant pour le secteur de la production d'huile d'olive [21].

III.4.1.1/Caractéristiques physico-chimique

Les composés fondamentaux des margines sont l'eau (83,2%), les substances organiques (15%) et les substances minérales (1,8%). Ils contiennent en moyenne 170 kg de résidus secs par mètre cube. Ces résidus secs contiennent 20 kg de substances minérales et 150 kg de substances organiques. Les substances minérales sont composées de 0,6 à 2 kg d'azote, 0,1 à 0,5 kg de phosphore, 1,2 à 3,6 kg de potassium et de 0,05 à 0,2 kg de magnésium. Les substances organiques contiennent principalement, 50 kg de sucres (fructose, glucose, saccharose,...) et 0,3 à 10 kg d'huile résiduelle. L'autre caractéristique des margines est la très grande variabilité de leur composition et partant leurs propriétés.

Les paramètres définissant le pouvoir polluant du produit n'échappent pas aussi à cette variation. Il s'agit du DBO (demande biologique en oxygène) (22000 à 110000 mg/ml), le DCO (demande chimique d'oxygène) (40000 à 200000), les résidus solides (3 à 10%) et les solides insolubles (0,04 à 0,5%).

Les substances phénoliques contenues dans les margines sont potentiellement toxiques et inhibent le développement des microorganismes aussi bien en présence ou en l'absence d'oxygène [22]

III.4.2/Déchets solides

III.4.2.1/ Grignons ou tourteaux

Les grignons sont les résidus solides issus de la première pression ou centrifugation et sont formés des pulpes et noyaux d'olives. Ce produit peut être transformé en un produit destiné à l'alimentation animale ou en huile dite de grignons d'olive après extraction chimique [21].

III.4.2.2/Caractérisation

Le principal déchet solide généré lors de l'élaboration de l'huile d'olive est le grignon. Ce déchet contient une quantité donnée d'huile résiduelle qu'il n'est pas possible d'extraire par des moyens physiques et qui est extraite dans les installations d'extraction d'huile de grignons [5].

De l'élaboration de l'huile d'olive. Le tableau 5 montre une analyse des grignons obtenus lors de l'élaboration de l'huile d'olive par les trois méthodes. Il convient d'éclaircir dans ce point que le grignon issu du système à deux phases est connu comme " grignon humide ", ou aussi " grignon à deux phases " ou simplement grignon.

Tableau 5 : Composition et caractéristiques des grignons selon le système de provenance [5]

Grignon de Pressoir			Grignon à 3 phases			Grignon humide		
H (%)	RG sec	Rg Hde	H (%)	RG sec	Rg Hde	H (%)	RG sec	Rg Hde
28.2	7.2	5.2	48.3	5.1	2.6	59.5	6.3	2.9

H = humidité ;

RG sec : Rendement gras sur échantillon sec ;

RG Hde : rendement gras sur base humide.

On peut constater une nette différence entre Le rendement gras des grignons de pressoir et les grignons des systèmes en continu. La différence est due fondamentalement à l'efficacité d'extraction des systèmes en continu par rapport aux systèmes traditionnels. Les diminutions du rendement gras des grignons a mis le secteur de l'extraction d'huile de grignons en difficultés. En effet, le secteur était structuré pour traiter des grignons qui avaient une humidité oscillant entre 25 % et 30 %. Lorsque le processus en continu des trois phases fut implanté, les grignons arrivaient dans les installations d'extraction avec une humidité de l'ordre de 35 à 45 %,

ce qui exigeait de gros investissements dans les coûts de séchage et entraînait des difficultés supplémentaires (phénomènes de caramélisation).

Cependant, le problème le plus grave fit son apparition avec le système en continu à deux phases. Le sous-produit arrivant aux installations d'extraction présent une humidité qui se situe entre 60 % et 70 %.

Certaines installations d'extraction de grignons qui reçoivent les trois types de grignons ont opté pour homogénéiser la teneur en humidité du grignon à extraire, en mélangeant les trois types de grignons dans la proportion adéquate jusqu'à atteindre une humidité de mélange de l'ordre de 48 % à 50 %, très similaire à celle du grignon à trois phases, dont le problème de séchage a été résolu avant l'apparition du grignon humide.

III.4.2.3/ Pouvoir calorifique

Traditionnellement, les grignons ont été utilisés comme combustible, à l'échelle domestique ou dans les propres huileries pour la production de la chaleur nécessaire

Lors du processus d'extraction (eau chaude, chauffage de locaux). Le pouvoir calorifique des différents sous-produits liés au grignon est indiqué au tableau

Tableau 6 : Pouvoir calorifique du grignon et de ses dérivés [5]

	Valeur (kcal/kg)
Grignon de presseoir	2.800-3.000
Grignon de 3 phases	2.500-2.800
Grignon (grignon dégraissé)	3.500
Noyau	4.000

III.4.2.4/ Valeur alimentaire pour le bétail

Le grignon et ses dérivés ont ou une certaine application dans l'alimentation des ruminants, notamment les ovins, les caprins et les camélidés. Les données qui suivent concernant la valeur nutritionnelle correspondent à divers études effectuées par NEFZAOU, A (1.991).

III.4.2.5/Composition

Tableau 7 : Composition en % de matière sèche

	Grignon brut	Tourteau	Tourteau tamisé
Matière sèche	69,8-90,3	86,0-95,0	88,2-90,5
Cendres totales	3,1-14,7	5,8-9,3	11,0-22,3
M. azotées totales	5,0-10,3	12,4-16,2	9,6-11,3
Matière grasse	5,3-12,5	1,1-7,4	2,0-6,5
Cellulose brute	32,0-47,5	32,6-53,3	14,5-26,3

- Les teneurs en **matières azotées** varient moins fortement, elles sont en moyenne de l'ordre de 10% mais la plus grande partie se trouve liée à la fraction pariétale et dès lors moins disponible pour l'animal [22].
- Teneur élevée en **matières grasses**, fondamentalement en acide oléique (65 %), linoléique (12 %) et palmitique (10,5 %) [5].
- Teneur très basse en **substances phénoliques**, que, pendant longtemps, l'on a cru responsables de la valeur nutritionnelle limitée des grignons.
- Les teneurs en **cellulose** brute sont élevées (32 à 47%) et le tamisage les réduit à des valeurs de 14 à 26%. Une analyse plus poussée de la fraction fibreuse, nous permet de constater que les grignons ont des teneurs élevées

en constituants pariétaux et surtout en lignine (fraction indigestible). Le tamisage réduit la teneur de toutes les fractions "fibreuses" et en particulier la lignine et la cellulose. La fraction pariétale des grignons est caractérisée par une forte teneur en lignine (acide détergent lignine) qui monte jusqu'à 30% du total des fibres [22].

III.4.2.6/Valeur alimentaire

Digestibilité et dégradabilité

En moyenne, les coefficients de digestibilité apparente sont ceux indiqués dans la Tableau 8.

Tableau 8 : Coefficients de digestibilité apparente (%) [5]

	M.O	Mat. azot.	Cellulose brute
Grignon brut	26-31	6-10	0-30
Tourteau tamisé	32-40	29-38	21-47

La dégradabilité dans la panse est très lente, de l'ordre de 32 % au maximum au bout de 72 heures, à cause du caractère lignocellulosique du grignon. La dégradabilité des matières azotées est de même très réduite.

Ingestion

L'information disponible a trait au tourteau tamisé, lequel est ingéré en grande quantité, surtout s'il peut être mélangé au préalable. Transit rapide, ce qui fait que l'on ne dispose généralement pas de temps suffisant pour exploiter toutes la dégradabilité potentielle.

Comportement alimentaire

Dans le cas du tourteau, il est similaire à celui du foin trituré, une rumination normale étant ainsi assurée. Il peut parfaitement remplacer d'autres aliments volumineux ou grossiers (foins, pailles,...)

Valeur fourragère

Valeur énergétique réduite de 0,32 à 0,49 UF " lait " et 0,21 à 0,35 UF " viande.

Teneur en matières azotées digestibles également petites (15-25 g/Kg de matière sèche de produit).

On constate que le tamisage (élimination de noyau) s'avère être une opération indispensable pour améliorer la valeur alimentaire des grignons ou de ses dérivés.

En ce qui concerne le grignon brut ou frais, il fut signaler qu'il s'abîme vite lorsqu'il est entassé. Des expériences menées à Chypre (HADJIPANAYIOTOU, 1999) montrent que l'ingestion volontaire de grignons gardés en tas non couverts de 1,5 m de hauteur, décroît avec le temps de stockage au point de disparaître complètement au bout de 10 jours. Cela est associé à la présence de moisissures et au rancissement rapide de la fraction grasse. L'auteur cité propose et décrit une technique d'ensilage comme système efficace et peu coûteux pour préserver les grignons comme aliment sec pour animaux.

III.4.2.2/ Déchets pâteux : Le grignon humide ou grignon a deux phases

L'implantation progressive des systèmes en continu à deux phases afin d'éviter la génération de margines a donné lieu, à son tour, à la croissante apparition du grignon humide, comme sous-produit de consistance pâteuse en raison de son humidité élevée.

À titre d'exemple, on peut indiquer que vers la moitié des années 80, la production de grignons par rapport à celle de l'olive était, en Espagne, de l'ordre de 40 à 42%, alors qu'à l'heure actuelle cette proportion est passée à plus de 65 %.

La conversion au système à deux phases n'est pas aussi rapide dans d'autres pays producteurs ayant des huileries de petites dimensions. Mais, dans des pays tels que la Tunisie, la Grèce et à une moindre échelle en Italie, on assiste également à ce type de changement. Il s'ensuit que le problème de la gestion/réutilisation des grignons est envisagé comme l'un des plus grands goulots d'étranglement du secteur des huileries, à l'échelle de n'importe quelle région productrice.

On a déjà parlé de sa composition et des problèmes que pose le grignon humide dans l'industrie d'extraction, essentiellement du fait des exigences de séchage, qui sont bien plus grandes que pour les grignons conventionnels. La manipulation et le transport aussi sont plus difficiles du fait de la consistance pâteuse du produit, qui oblige à employer des camions du type " baignoire " avec des protections spéciales " parapets " afin d'éviter des déversements fortuits.

Tableau 9 : Composition “ typique ” du grignon humide [5]

	Valeurs (%)
Matière grasse	3-4
Protéine	5-6
Sucres	13-14
Fibre brute	14-15
Cendres	2-3
Acides organiques	0,5-1,0
Polyalcools	0,5-1,0
Glucosides et polyphénols	0,5
Eau (humidité)	65
Densité apparente (Kg/m ³)	1 035
Pouvoir calorifique supérieure (kcal/Kg) base sèche	5 052

III.2.2.1. Restes organiques issus du nettoyage

Une des opérations de base pour obtenir une huile d'olive de qualité est la propreté du fruit. Traditionnellement, l'agriculteur procédait au nettoyage du fruit dans le champ à l'aide de tamis qui séparent les impuretés les plus grossières (branches) et les restes de terre. Mais cette opération est coûteuse et, d'autre part, ne permet pas d'obtenir un bon nettoyage. Ce qui fait qu'il est normal que l'olive arrive à l'huilerie

chargée d'impuretés, une double opération de “ nettoyage ” à sec et de “ lavage ” à l'eau étant donc requise.

L'opération de nettoyage se fait dans des nettoyeurs fonctionnant par criblage (chute des olives sur un crible vibrant ou non) et par l'application simultanée d'un courant d'air. Cette opération donne lieu à deux types de déchets, qui s'accumulent habituellement dans les aires de l'huilerie :

- a) Restes végétaux : Il s'agit de feuilles et de branchages d'olivier.
- b) Terre et poussière, surtout présents lorsque l'olive est ramassée par terre avec des moyens mécaniques.

Il s'agit donc d'un déchet surtout végétal généralement réincorporé au terrain comme fertilisant organique, avec ou sans compostage préalable.

Les quantités générées sont très difficiles à évaluer, celles-ci dépendant des systèmes de récolte utilisés. En poids, elles peuvent osciller entre 2 % et 15 % de la charge d'olive, avec une densité de 150- 300Kg/m³

III.5/ Optimisation du processus de récupération et rendements

III.5.1/Introduction

Avec une population approximativement de 20 millions d'oliviers distribués à travers 200,000 ha, l'Algérie produit chaque année des quantités considérables de grignon, ce sous-produit des huileries a une petite valeur économique jusqu'à présent, La grande majorité de celui-ci est simplement jetée dans la nature. Dans le but d'optimiser l'extraction de l'huile de grignon d'olive et des semences huileuses, plusieurs solvants en ont été testés [23].

Dans le présent travail, on cherche à déterminer l'influence de la concentration d'éthanol dans l'hexane sur le rendement d'extraction de l'huile de grignon d'olive.

Matériel

Le grignon d'olive qui est utilisé dans cette investigation provient d'une huilerie à chaînes continues qui se trouve à Lefdjouj, situé à quelques deux (2) km à ouest de Guelma. Ce grignon d'olive a été utilisé telle qu'il a été reçu. D'après la littérature les grignons d'olive contiennent à peu près 40% d'humidité.

Solvants d'extraction

Des séries de solutions éthanol- hexane étaient utilisé pour l'extraction d'huile de grignon. Les concentrations d'éthanol dans l'hexane sont respectivement :

0.00, 10.00, 20.00, 30.00 et 40.00 %

Méthodes d'extractions

L'extraction est réalisée à température ambiante dans un cristalliseur contenant 100 ml de solvant et 100 gr de grignon d'olive.

Une première série d'extractions est effectuée par une agitation à l'aide d'une plaque magnétique et une deuxième série par ultrason, pendant 1h30min. Après la filtration, le solvant est évaporé totalement dans un rota- vap, l'huile ainsi obtenue est pesée.

Pour étudier l'effet du solvant sur le rendement de l'extraction de l'huile de grignon, différents mélanges de solvants d'extraction ont été utilisés. Toutes les expériences ont été faites trois (3) fois.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 10 : extraction d'huile de grignon

(%) d'éthanol dan l'hexane	R1	R2
0.00	3.129	1.596
10.00	3.439	1.791
20.00	4.023	3.127
30.00	4.436	02.566
40.00	03.358	02.464

Avec

R1 : est le rendement obtenu par l'Agitation à l'aide d'une plaque magnétique.

R2 : est le rendement obtenu par l'ultrason

Les résultats du tableau 1 montrent que :

- Dans le cas d'agitation magnétique la quantité de l'huile extraite croît avec l'augmentation de la concentration d'éthanol jusqu'à une concentration optimale éthanol-hexane 30/70, la quantité de l'huile extraite pour cette concentration est égale a 04.359%, puis elle décroît.
- La même chose est observée en utilisant l'agitation par ultrason, sauf que dans ce cas la concentration optimale est 1/4 (20/80), et la quantité de l'huile extraite égale à 3.127%.
- les rendements sont meilleurs dans le cas d'agitation magnétique que celui par ultrason.

Conclusion générale

Conclusion

Les huiles d'olives de l'est algérien peuvent être considérées comme des huiles de bonnes qualités à travers les indices d'acides et de saponifications. L'huile de Collo produite durant l'année 2006 est considérée comme extra vierge ; son indice d'acide est de 0.84. Les autres huiles sont considérées comme vierges, ils montrent des indices d'acides compris entre 1.45 et 1.89 au maximum. Il est bon de remarquer la dégradation au cours du temps de l'huile d'olive la valeur obtenu après 3 ans de stockage de l'huile de Collo produite en 2005 montre une valeur supérieure à 2. L'huile d'olive vierge devrait être consommée dans les deux ans qui suivent son obtention.

Les indices de saponification pour tous les échantillons sont bons et sont compris entre 1.84 et 1.90, un seul possède un indice de 1.98 ce qui tout de même acceptable.

Les spectres IR FT montrent une similitude des groupements fonctionnels et son comparables. Ceci est dû au fait que les huiles de Guelma et de Skikda appartiennent en réalité à la même région.

L'étude a montré que l'on peut récupérer une quantité importante d'huile d'olive de grignon. Les rejets sont à la fois une perte pour l'économie et une pollution des rivières et fleuves. Nous avons proposé un mélange 30/70 éthanol dans l'hexane pour récupérer une quantité de l'ordre de 4.44 % ce pourcentage est appelé à augmenter en jouant sur une agitation rigoureuse.

L'extraction sous ultrason n'apporte rien de nouveau. Il est donc judicieux de travailler dans des conditions ordinaires sous une bonne agitation. Nous espérons augmenter le pourcentage d'huile d'olive récupérée dite de grignon jusqu'à 10 % en jouant sur la température et le pH.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] S. NIGRI, R. OUMEDDOUR
Prédictions, simulation et application à l'analyse des composés organiques par la chromatographie en phase gazeuse. Thèse doctorat 2007. Université d'Annaba
- [2] B. JACOTOT
Huile d'olive et prévention. Nutr. Clin. Métabol. 1996, 10, 7 -9
- [3] N. VLACHOS, Y. SKOPELITIS, M. PSAROUDAKI, V. KONSTANTINIDOU, A. CHATZILAZAROU, E. TEGOU
Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. J. of Analytica Chimica Acta 2006, 573–574, 459–465
- [4] MAYA EL MURR, PR. NAÏM OUAINI & DR. NATHALIE ESTEPHAN
Applications des méthodes chimiométriques pour la caractérisation des huiles d'olive Libanaises en fonction des biotopes. Thèse doctorat 2005. Université Saint Esprit de Kaslik (USEK)
- [5] CAR/PP : Centre d'Activité Régionale pour la Production Propre
Prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive. Barcelona Espagne 2000.
- [6] <http://www.internationaloliveoil.org>
- [7] R. APARICIO, R. APARICIO-RU
Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques. J. of Chromatography A, 2000, 881, 93–104.
- [8] N. DUPUY, L. DUPONCHEL, J. P. HUVENNE, B. SOMBRET & P. LEGRAND
Classification of edible fats and oils by principal component analysis of Fourier transform infrared spectra. J. of Food Chemistry, 1996 Vol. 51, No. 2, 245 S 251.
- [9] R. SELAIMIA, R. OUMEDDOUR
Prévention de la dégradation d'un polymère par ajout de stabilisateurs. Magister 2006. Université de Guelma.
- [10] R.M. SILVERSTEIN, G.C. BASLER, T.C. MORILL.
Identification spectrométrique de composés organiques .5eme édition, DeBoeck Université, 103.
- [11] FERNANDO A. IÑÓN, JOSE M. GARRIGUES, SALVADOR GARRIGUES, ANTONIO MOLINA, MIGUEL DE LA GUARDIA.
Selection of calibration set samples in determination of olive oil acidity by partial least squares–attenuated total reflectance– Fourier transform infrared spectroscopy. J. of Analytica Chimica Acta 2003, 489, 59–75.
-

- [12] A.DJILANI, B.LEGSEIR
Développement des techniques et des méthodes des extractions des métabolites secondaires. Application aux alcaloïdes et huiles essentielles. Thèse doctorat .2005. Université d'Annaba.
- [13] JARVIS, A.P, MORGAN, D
Isolation of plant products by supercritical fluid extraction. J. of Phytochem. Anl. 1997, 8,217.
- [14] Gerd Brunner
Supercritical fluids: technology and application to food processing. J. of Food Engineering 2005, 67, 21–33.
- [15] QINGYONG LANG, CHIEN M. WAI
Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies - a practical review. J. of Talanta 2001, 53, 771.
- [16] CAMILA G. PEREIRA, MARCIA O.M. MARQUES, ALA IDE S. BARRETO, ANTONIO C. SIANI, ELOISE C. FERNANDES, M. ANGELA A. MEIRELES
Extraction of indole alkaloids from *Tabernaemontana catharinensis* using supercritical CO₂+ethanol: an evaluation of the process variables and the raw material origin. J. of Supercritical Fluids 2004, 30, 51.
- [17] M. GERMANICA L. (MEDLAR) SEEDS SEIED MAHDI POURMORTAZAVI, MODJTAB GHADIRIB, SEIEDEH SOMAYYEH HAJIMIRSADEGHI
Supercritical fluid extraction of volatile components from *Bunium persicum* Boiss. (black cumin) and. J. of Food Composition and Analysis 2005 ,18, 439.
- [18] YADOLLAH YAMINI, MEHDI ASGHARI-KHIAVI, NAADER BAHRAMIFAR
Effects of different parameters on supercritical fluid extraction of steroid drugs, from spiked, matrices and tablets. J. of Talanta 2002, 58, 1003.
- [19] H. SOVOVÁ
Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation. J. of Supercritical Fluids 2005 33, 35.
- [20] T.J. MASON, L. PANIWNKYK, J.P. LORIMER
The uses of ultrasound in food technology. J. Ultrasonics Sonochemistry. 1996,3, 253-260.
- [21] N. BENYAHIA, K. ZEIN
Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment Développées. 2^{ème} Conférence Internationale Swiss Environmental Solutions for Emerging Countries (SESEC II) à Lausanne, Suisse, 2003.
- [22] A.NEFZAOUI.
-

Valorisation des produits de l'olive. Optiom Méditerranéennes - Série Séminaires
N° 16, 1991, 101-108

[23] R. MOUSSAOUI, A. YOUYOU

Oil extraction from olive foot cake with acidic ethanol. J. of Food, Agriculture &
Environment 2006, 4, 61-63.

1/Fiche technique d'Hexane

Hexane	Valeur
Formule générale	C ₆ H ₁₄
Masse molaire (g/mol)	86.18
Densité (d 20/4)	0.658-0.662
Eau	Max 0.02%
Les acides libres	Max 0.01%
Matière non volatile	Max 0.0015%
Température de fusion (C°)	-95
Température de vaporisation (C°)	69
Température auto inflammation (C°)	233.9
Point d'éclaire (C°)	-23.3

2/Fiche technique d'éthanol absolu

Ethanol absolu	Valeur
Formule générale	C ₂ H ₅ -OH
Masse molaire (g/mol)	46.07
Densité	0.79
Température de fusion (C°)	-114.4
Température de vaporisation (C°)	78
Point d'éclaire (C°)	12.8
Température auto inflammation (C°)	425

3/Fiche technique de cyclohexane

Cyclohexane	Valeur
Formule générale	
Masse molaire (g/mol)	84.16
Densité (d)	0.779
Température de fusion (C°)	6.55
Température de vaporisation (C°)	80.74
Température auto inflammation (C°)	245
Point d'éclaire (C°)	-20
Viscosité dynamique (pais)	1.02*10 ⁻³

4/ Tableau des absorptions caractéristiques des groupes fonctionnels

Classe	cm ⁻¹	Intensité	Assignment
Alcanes			
RH	2850-3000	Forte	C-H élongation
	1450-1470	Forte	
	1370-1380	Forte	CH ₂ et CH ₃ déformation
	720-725	Moyenne	
Alcènes			
RCH=CH ₂	3080-3140	Moyenne	=C-H élongation
	1800-1860	Moyenne	Harmonique
	1645	Moyenne	C=C élongation
	990	Forte	C-H déformation hors du plan
	910	Forte	
R ₂ C=CH ₂	3080-3140	Moyenne	=C-H élongation
	1750-1800	Moyenne	Harmonique
	1650	Moyenne	C=C élongation
<i>cis</i> -RCH-CHR	890	Forte	C-H déform. Hors plan
	3020	Faible	=C-H élongation
	1660	Faible	C=C élongation
<i>trans</i> -RCH=CHR	675-725	Moyenne	C-H déform. Hors plan
	3020	Faible	=C-H élongation
	1675	Faible	C=C élongation
R ₂ C=CHR	970	Forte	C-H déform. Hors plan
	3020	Faible	=C-H élongation
	1620	Faible	C=C élongation
R ₂ C=CR ₂	790-840	Forte	C-H déform. Hors plan
	1670	Très faible	C=C élongation
Alcyne			
RC CH	3300	Forte	C-H élongation
	2100-2140	Moyenne	C≡C élongation
RC CR	600-700	Forte	C≡C-H déformation
	2190-2260	Très faible	C≡C élongation
Nitriles			
R-C N	2250	Faible	C≡N élongation
Ethers			
R-O-R	1070-1150	Forte	C-O élongation
Amines			
RNR ₂	3500-3300	Moyenne	N-H élongation
	1350-1000	Faible	N-H élongation

	1640-1560 et 800	Faible	N-H déformation
Alcools			
RCH ₂ OH	3600	Variable	O-H élongation (libre)
	3400	Forte	O-H élongation (lié)
	1050	Forte	C-O élongation
R ₂ CHOH	3600	Variable	O-H élongation (libre)
	3400	Forte	O-H élongation (lié)
	1150	Forte	C-O élongation
R ₃ COH	3600	Variable	O-H élongation (libre)
	3400	Forte	O-H élongation (lié)
	1200	Forte	C-O élongation
ArOH (phénols)	3600	Variable	O-H élongation (libre)
	3400	Forte	O-H élongation (lié)
	1200	Forte	C-O élongation
Aldéhydes			
R-CHO	1725	Forte	C=O élongation
	2720-2820	Moyenne	C-H élongation
Acides carboxyliques			
R-COOH	3300-2500(large)	Forte	C-H élongation
	1730-1700	Forte	C=O élongation
	1320-1210	Forte	C-O élongation
Cétones			
Acyclique	1715	Forte	C=O élongation
Cyclopropanone	1850	Forte	C=O élongation
Cyclobutanone	1780	Forte	C=O élongation
Cyclopentanone	1745	Forte	C=O élongation
Cyclohexanone	1715	Forte	C=O élongation
Cycloheptanone	1705	Forte	C=O élongation
Esters			
RCOOR	1735	Forte	C=O élongation
	1300-1000	Forte	C-O élongation
Amides			
RCONR ₂	3500-3100	Forte	N-H élongation
	1670-1640	Forte	C=O élongation
	1640-1550	Moyenne	N-H déformation
Anhydrides			
(RCO) ₂ O	1830-1800(2bondes)	Forte	C=O élongation
	1300-900	Forte	C-O élongation