

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

Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des sciences et de la technologie
Département de Génie des procédés

THÈSE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SCIENCES
Spécialité: Chimie Industrielle



Par

Mme Radia SELAIMIA

Etude de l'huile d'olive d'Algérie

Soutenue devant le jury composé de:

Mr. Rachid MERDES	Pr. Université 8 Mai 1945 Guelma	Président
Mr. Rabah OUMEDDOUR	Pr. Université 8 Mai 1945 Guelma	Encadreur
Mr. Noureddine AOUF	Pr. Université Badji Mokhtar Annaba	Examineur
Mr. Messaoud LIACHA	Pr. Université Badji Mokhtar Annaba	Examineur

—
2018
—

Dédicace

A mes très chers parents,

A ma petite famille mon époux et

Ma fille Djihane

A mes Frères, Ma sœur,

et a toutes mes amies

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Je remercie très chaleureusement Monsieur Rabah Oumeddour, professeur à l'université de Guelma, mon directeur de thèse qui a accepté de diriger ce travail et a veillé à son bon déroulement, en m'apportant critiques constructives et conseils pertinents, et ce suite à l'intérêt extrême qu'il accorde à mes travaux de recherches.

Je remercie vivement Monsieur Rachid MERDES, Professeur à l'université de Guelma, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury, j'exprime toute ma reconnaissance et gratitude pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail. Mes sincères remerciements vont à Monsieur Nour-Eddine Aouf, Professeur à l'université d'Annaba, qui ma fait l'honneur d'être examinateur de ma thèse. Je remercie chaleureusement Monsieur Messaoud LIACHA, professeur à l'université d'Annaba pour avoir participé au jury et pour avoir examiné cette présente thèse. Je les remercie vivement pour leur évaluation qui donne toute sa valeur à cette thèse ainsi que pour leurs remarques et questions.

Je tiens à remercier Melle Soraya NIGRI, Maître de Conférences à l'université de Guelma, pour son aide précieuse et la présence régulière dans l'élaboration de ce travail.

Je tiens à remercier tout un ensemble de personnes grâce à qui, directement ou indirectement, j'ai pu mener ce travail à bien :

❖ *Tous les membres du laboratoire LAIGM.*

- ❖ *Mes collègues au département de Génie des procédés de l'université de Guelma pour leurs amitiés et leurs encouragements.*
- ❖ *Toute ma famille : mes parents, mes beaux parents, mon mari, ma fille, mes frères et ma sœur...*
- ❖ *Les étudiants que j'ai eu le plaisir d'encadrer pour les richesses qu'ils m'ont apporté tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.*
- ❖ *Mes penser à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation et l'élargissement de mon champ de connaissances depuis l'école primaire passant par tous les paliers scolaires et universitaires.*

Résumé

L'huile d'olive est une huile végétale qui peut être consommée sous sa forme brute. Sa composition majeure en acides gras lui permet d'être très bénéfique pour la santé humaine. En Algérie, La consommation des huiles des maâsras constitue un régime de base, et l'huile d'olive est vendue dans la plus part du temps sans labellisation.

Dans une première partie de ce travail, nous avons caractérisé six huiles issues des différentes régions de l'Est Algérien pendant trois campagnes successives : 2007/2008, 2008/2009, 2009/2010. Durant la campagne 2012/2013 nous avons étudié les effets d'une oxydation accélérée (températures de 25°C à 250°C) et les modifications qu'elle entraîne sur Cinq échantillons d'huile d'olive. L'huile d'olive extra vierge chauffée commence à se dégrader à partir de la température 200°C ; tandis que l'huile d'olive vierge commence à perdre sa qualité à partir de la température 110°C. Les spectres FTIR montrent que le processus d'oxydation commence par la formation d'hydroperoxydes.

Les modèles PLS et l'analyse en composante principale appliqués sur les spectres FTIR des huiles de différentes région stockées à 60°C pendant 90 jours ont permis de définir l'empreinte spectrale de l'état oxydatif des huiles étudiées. Ces modèles ont permis aussi de classer les échantillons en trois groupes : faiblement oxydés, moyennement oxydés et fortement oxydés.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons présenté une étude sur la valorisation des déchets solide (grignons) et liquides (huiles végétales usagées) pour la synthèse du biodiesel « esters méthyliques (EMHGO, EMHU) ». Le meilleur pourcentage de diesel est obtenu à partir des huiles végétales usagées dont le code est B15 caractérisé par : « la densité 0.839 kg / l, viscosité 4.67 mm² / s, point d'écoulement -17°C, point éclair 83°C et 54.85 pour l'indice de cétane ». Le carburant biodiesel reste un produit sûr, non toxique, biodégradable et renouvelable, qui peut être facilement utilisé dans les moteurs diesel non modifiés et dans diverses applications à base de carburant.

Mots clé : Huile d'olive; Oxydation; Chimiométrie; Grignon d'olive; huiles végétales usagées ; Biodiesel

Abstract

Olive oil is a vegetable oil that can be consumed in its raw form. Its major composition of fatty acids allows it to be very beneficial for human health. In Algeria, the consumption of the oils of the maâras is a basic diet, and the olive oil is sold in most of the time without labeling.

In the first part of this work, we characterized six oils from the different regions of eastern Algeria during three successive campaigns: 2007/2008, 2008/2009, 2009/2010. During the 2012/2013 companion, we have study the effects of accelerated oxidation (temperature of 25°C to 250°C) and the modifications that it causes on Five samples of olive oil . The extra virgin olive oil starts to degrade in the oil heated from the temperature 200°C; while the virgin olive oil starts to lose its quality from the temperature 110°C. The FTIR spectra show that the oxidation process begins with the formation of hydroperoxides.

The PLS models and the principal component analysis ACP applied to the FTIR spectra of oils from different regions stored at 60°C for 90 days made it possible to define the spectral fingerprint of the oxidative state of the oils studied. These models also allowed classifying the samples into three groups: weakly oxidized, moderately oxidized and strongly oxidized.

In the second part of this work we presented a study on the valorization of solid (olive pomace) and liquid oil (vegetable used oils) to synthesis biodiesel "methyl esters (EMHGO, EMHU)". The best percentage of diesel is obtained from vegetable used oils whose code is B15 characterized by:" density 0.839 kg / l, viscosity 4.67 mm²/s, pour point -17°C, flash point 83°C and cetane number 54.85". Biodiesel fuel remains a safe, non-toxic, biodegradable and renewable product that can be easily used in unmodified diesel engines and in various fuel-based applications.

Keywords: Olive oil; Oxidation; Chemometrics; Olive pomace; vegetable used oils; Biodiesel

ملخص

يعد زيت الزيتون من الزيوت النباتية الوحيدة التي يمكن استهلاكها على حالتها الخام وبدون معالجة مسبقة، فوائدها مرتبطة بتركيبها من الأحماض الدسمة خاصة حمض الأوليك الذي يعد المركب الأساسي. في الجزائر يشكل استهلاك زيت الزيتون من المعاصر نظامًا غذائيًا أساسيًا ويتم بيع زيت الزيتون في معظم الأوقات دون وضع تسمية. في الجزء الأول من هذا العمل، قمنا بدراسة و تحليل ست زيوت مختلفة من شرق الجزائر خلال ثلاثة مواسم متتالية: 2009/2010، 2008 /2009، 2007/2008. خلال الموسم 2013/2012 قمنا بدراسة آثار الأكسدة المتسارعة (درجة الحرارة من 25°م إلى 250°م) لخمس عينات أخرى. وكانت النتائج كالآتي: زيت الزيتون البكر الممتاز الساخن يتدهور ابتداءً من 200°م، بينما زيت الزيتون البكر يبدأ في فقدان جودته عند تسخينه إلى درجة 110°م. تظهر أطياف ما تحت الحمراء FTIR، أن عملية الأكسدة تبدأ بتشكيل الهيدروبيروكسيد. نماذج PLS والتحليل باستخدام المركبات الأساسية ACP المطبقة على أطياف العينات من مناطق مختلفة والمخزنة في درجة 60°م لمدة 90 يوماً مكّنت من تحديد بصمة طيفية لظاهرة أكسدة زيت الزيتون كما مكّنتنا من تصنيف العينات إلى ثلاث مجموعات من الزيوت: ضعيفة الأكسدة، أكسدة متوسطة وأخرى أكسدة قوية. في الجزء الثاني من هذا العمل، قمنا بدراسة إمكانية استعادة نفايات المعاصر الصلبة ثقل الزيتون و الزيت النباتي المستعمل لاستخلاص الديزل الحيوي (EMHU،EMHGO). وأفضل الديزل هو ذلك المتحصل عليه باستخدام الزيوت النباتية المستخدمة B15 ذو كثافة 0.839 كغ/ل، لزوجة 4.67 سم²/ثا، درجة سيولة -17°م، نقطة الوميض 83°م و مؤشر السيتان 54.85. يعد الديزل الحيوي منتجاً آمناً، غير سام وقابل للتحليل ومتجدد يمكن استخدامه بسهولة في محركات الديزل غير المعدلة وفي مجموعة متنوعة من التطبيقات المعتمدة على الوقود.

الكلمات المفتاحية: زيت الزيتون ، أكسدة ، كميومتري ، ثقل الزيتون ، زيت نباتي مستعمل ، ديزل حيوي

Table des matières	
Sommaire	i
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xi
Liste des abréviations	xiii
Introduction générale.....	1
PARTIE 1	
CHAPITRE I	
I.1 Introduction.....	3
I.2 L'olivier.....	3
I.2.1 Historique de l'olivier et sa culture.....	3
I.2.2 Botanique.....	3
I.3 L'olive.....	4
I.3.1 Variétés d'olives de par le monde.....	4
I.3.1.1 Olives à huile.....	4
I.3.1.2 Olives de table.....	4
I.3.1.3 Olives mixtes.....	4
I.3.2 Principales variétés d'oliviers en Algérie.....	5
I.4 Huile d'olive.....	6
I.4.1 Définition.....	6
I.4.2 Les différents types d'huile d'olive.....	6
I.4.2.1 Les huiles d'olive vierges.....	7
I.4.2.2 L'huile d'olive vierge raffinée.....	7
I.4.2.3 L'huile de grignon d'olive.....	8
I.4.3 Composition chimique de l'huile d'olive.....	8
I.4.3.1. Fraction saponifiable.....	9
I.4.3.2 Fraction insaponifiables.....	11
I.5 Production d'olive.....	15

I.5.1 Production mondiale d'olive.....	15
I.5.2 Production Nationale.....	17
I.5.3 Technologie d'extraction de l'huile d'olive.....	18
I.5.3.1 La récolte des olives.....	18
I.5.3.2 Stockage.....	19
I.5.3.3 Défoliation et lavage des olives.....	19
I.5.3.4 Broyage.....	20
I.5.3.5 Le malaxage.....	20
I.5.3.6 Extraction.....	21
I.5.3.7 Préservation.....	24
I.6 Caractéristiques qualitatives des huiles:	24
1.6.1 Données physico-chimiques.....	24
I.7 Intérêt diététique et nutritionnel de l'huile d'olive.....	25
I.8 Conclusion.....	27
CHAPITRE II	
II.1 Introduction.....	28
II.2 Types d'altération des lipides.....	28
II.2.1 Hydrolyse.....	28
II.2.2 Oxydation.....	28
II.2.3 Altération thermique.....	28
II.3 Mécanismes réactionnels de l'auto-oxydation.....	29
II.3.1 Initiation.....	29
II.3.2 Propagation.....	30
II.3.3 Terminaison.....	30
II.4 Nature et rôle des antioxydants.....	31
II.4.1 Oxydation des chlorophylles.....	31
II.4.2 Les antioxydants phénoliques.....	33

II.4.3 Tocophérols.....	35
II.5 Impact de l'oxydation des lipides.....	36
II.5.1 Impact nutritionnel et organoleptique.....	36
II.5.2 Impact sanitaire.....	36
II.5.3 Impact économique.....	37
II.6 Conclusion.....	37
CHAPITRE III	
III.1 Introduction.....	38
III.2 Prétraitements des données spectrales.....	38
III.3 Sélection de variables.....	39
III.4 Méthodes exploratoire.....	39
III.4.1 L'Analyse en Composantes Principales (ACP)	39
III.5 Méthodes prédictives.....	41
III.5.1 La régression PLS (Partial Least Squares regression)	41
III.6 Conclusion.....	43
CHAPITRE IV	
IV.1 Solvants et réactifs.....	44
IV.2 Matières végétales.....	44
IV.3 Conditions de chauffage.....	45
IV.3.1 Oxydation accélérée.....	45
IV.3.2 Oxydation douce.....	47
IV.4 Détermination des caractéristiques chimiques.....	47
IV.4.1 Acidité libre.....	47
IV.4.2 Indice de saponification.....	48
IV.4.3 Indice d'iode.....	48
IV.4.4 Indice de peroxyde.....	49
IV.4.5 Analyse spectrophotométrique dans l'ultra-violet.....	50

IV.4.5.1 Dosage des caroténoïdes totaux.....	51
IV.4.5.2 Dosage quantitatif des chlorophylles.....	52
IV.4.6 Analyse FTIR.....	52
IV.4.6.1 Prétraitements des données spectrales :	53
IV.4.6.2 Amélioration du signal.....	54
CHAPITRE V	
V.1 Caractérisation de l'huile d'olive pendant trois campagnes : 2007/2008, 2008/2009 et 2009/2010.....	55
V.1.1 Analyse physicochimique.....	55
V.1.1.1 Détermination de L'acidité libre.....	55
V.1.1.2 Détermination de l'indice de peroxyde (IP)	57
V.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR)	57
V.2 Oxydation accéléré.....	59
V.2.1 Analyses physicochimiques.....	59
V.2.1.1 Détermination de l'acidité libre.....	59
V.2.1.2 Indice de saponification.....	61
V.2.2 Résultats de l'étude par UV.....	62
V.2.2.1 Détermination du coefficient d'extinction K232.....	62
V.2.2.2 Détermination du coefficient d'extinction K270.....	63
V.2.2.3 Teneur en carotènes.....	65
V.2.2.4 Teneur en chlorophylle.....	67
V.2.3 Evaluation des spectres FTIR de l'huile de Collo	68
V.2.3.1 Déterminations des zones affectés par l'oxydation pour HC.....	69
V.3 Résultats de l'oxydation douce.....	70
V.3.1 Analyses physicochimiques.....	70
V.3.2 Evaluation du spectre FTIR.....	71
V.3.3 Analyse multivariée des spectres FTIR.....	71

V.3.3.1 Analyse en Composantes Principales (ACP)	71
V.3.3.2 Modèles PLS pour le calcul du temps de chauffage :	73
V.4 Conclusion.....	76
PARTIE 2	
CHAPITRE VI	
VI.1 Introduction.....	77
VI.2 Les classes des biocarburants.....	77
VI.2.1 Première génération.....	78
VI.2.2 Deuxième génération.....	79
VI.2.3 Troisième Génération.....	79
VI.3 La production mondiale de biocarburant.....	80
VI.4 Les impacts environnementaux des biocarburants.....	81
VI.4.1 Intérêt du biodiesel.....	81
VI.4.2 La bioénergie, vecteur de réduction des émissions de gaz à effet de serre.....	81
VI.5 Biodiesel.....	82
VI.5.1 Définition.....	82
VI.5.2 L'utilisation du biodiesel comme additif ou renouvelable au pétrodiesel.....	82
VI.5.3 Quelques caractéristiques du biodiesel.....	83
VI.5.4 Méthode de production de biodiesel.....	84
VI.5.4.1 Réaction de transestérification des huiles.....	84
VI.5.4.2 Les étapes de synthèse du biodiesel.....	86
VI.5.6 Les coproduits de la réaction de transestérification.....	87
VI.5.6.1 Les monogycérides et digycérides et leurs applications.....	87
VI.5.6.2 Le glycérol.....	88
VI.5.5 Les domaines d'application.....	88
VI.6 Matières premières utilisés pour la fabrication du biodiesel.....	88
VI.6.1 Différentes huiles végétales utilisées en Algérie.....	89

VI.6.2 Valorisation des huiles de friture usagée.....	89
VI.6.3 Huile de grignon d'olive.....	91
VI.6.3.1 Les principaux coproduits.....	91
VI.6.3.2 Conditions de conservation des grignons.....	91
VI.7 Critères de choix de l'huile.....	92
CHAPITRE VII	
VII.1 Processus de récupération de l'huile de grignon d'olive.....	93
VII.1.1 Introduction.....	93
VII.1.2 Matériels et méthodes.....	93
VII.1.3 Préparation des échantillons.....	93
VII.1.4 Méthodes d'extractions.....	94
VII.1.5 Caractérisation de l'huile des grignons d'olive.....	94
VII.2 Les huiles de friture usagée (HFU)	94
VII.3 Processus de production et analyse de biodiesel.....	95
VII.3.1 Protocole de synthèse de biodiesel au laboratoire.....	95
VII.3.2 Caractérisation du biodiesel obtenu.....	97
VII.3.2.1 Viscosité cinématique.....	98
VII.3.2.2 Point d'écoulement.....	98
VII.3.2.3 L'indice de cétane.....	99
VII.3.2.4 Distillation.....	100
VII.3.2.5 Densité.....	101
VII.3.2.6 Point d'éclair.....	102
CHAPITRE VIII	
VIII.1 Détermination de quelque paramètre du grignon d'olive.....	104
VIII.2. Extraction d'huile de grignon.....	104
VIII.3 Caractérisation de l'huile des grignons d'olive extraite et les huiles usagées.....	104
VIII.4. Synthèse du biodiesel (Réaction de transésterification).....	106

VIII.4.1. Caractérisation du biodiesel.....	106
VIII.4.2. Caractérisation du pétrodiesel.....	107
VIII.4.3. Comparaison entre le mélange biodiesel/ diesel.....	107
VIII.4.3.1 Viscosité cinématique.....	108
VIII.4.3.2 Point d'écoulement.....	109
VIII.4.3.3 Teneur en eau.....	109
VIII.4.3.4 L'indice de cétane.....	109
VIII.4.3.5 Densité.....	110
VIII.4.3.6 Point d'éclair.....	111
VIII.4.3.7 Distillation	111
VIII.5 Conclusion.....	112
Conclusion générale	114
Références bibliographiques	117
Publications scientifique	

Liste des figures

Figure I.1 : Principaux composés phénoliques de l'huile d'olive	13
Figure I.2 : Structure générale d'un tocophérol.....	14
Figure I.3 : Structure générale d'un squalène.....	14
Figure I.4 : Structure chimique du β -carotène.....	15
Figure I.5 : Extraction par presse (méthode traditionnelle)	22
Figure. I.6 : Chaîne continue à trois phases pour l'extraction d'huile d'olive.....	23
Figure I.7 : Chaîne continue à deux phases pour l'extraction d'huile d'olive.....	23
Figure II.1 : L'auto-oxydation d'un acide linoléique.....	31
Figure II.2 : Activité antioxydante des composés phénoliques.....	33
Figure II.3 : Oxydation des tocophérols en tocophérylquinone.....	36
Figure IV.1 : Localisation des régions qui ont participé à l'étude.....	45
Figure IV.2 : Spectrophotomètre UV-Visible type SHIMADZU UV-1605	51
Figure IV.3 : Spectromètre FTIR « Spectrum One »	53
Figure V.1 : Représentation graphique d'acidité libre (% d'acide oléique) des échantillons d'huiles d'olive des trois campagnes oléicoles 2007/2008, 2008/2009 et 2009/2010.....	56
Figure V.2 : Représentation graphique des moyennes d'acidité libre des échantillons d'huiles d'olive des trois campagnes oléicoles 2007/2008, 2008/2009 et 2009/2010.	56
Figure V.3 : Représentation graphique de l'indice de peroxyde des échantillons d'huiles d'olive des trois campagnes oléicoles 2007/2008, 2008/2009 et 2009/2010.	57
Figure V.4 : Spectre FTIR des échantillons d'huile d'olive la température ambiante (25°C).....	58
Figure V.5 : Variation de l'acidité libre des huiles « HC, HJ, HB, HT, HG » Compagne 2012-2013 en fonction de la température.....	60
Figure V.6 : Variation de l'indice de saponification « HC, HJ, HB, HT, HG » Compagne 2012-2013 en fonction de la température.....	62

Figure V.7: Variation de K_{232} en fonction de la température.....	63
Figure V.8: Variation de K_{270} en fonction de la température	64
Figure V.9: Variation de teneur en carotène en fonction de la température.....	66
Figure V.10: Variation du teneur en chlorophylle en fonction de la température.....	68
Figure V.11: Spectre infrarouge de l'huile de Collo à 25 °C.....	69
Figure V.12: Spectres infrarouge de l'huile de Collo oxydé avant et après traitement.....	69
Figure V.13 : Spectre FTIR de l'échantillon d'huile d'olive (HM) après 90 jours à la température 60°C.....	71
Figure V.14 : Projection des échantillons dans le premier plan factoriel.....	72
Figure V.15 : Corrélation du temps de chauffage expérimental en fonction du temps de chauffage prédit.....	75
Figure V.16 : Diagramme des coefficients PLS pour HS.....	75
Figure VI.1 : Diagramme de synthèse des biocarburants	78
Figure VI.2 : Biocarburants de première génération tirés de plantes cultivées.....	78
Figure VI.3: Biocarburants de deuxième génération tirés de déchets de l'agriculture et de l'exploitation forestière.....	79
Figure VI.4 : Biocarburants de troisième génération tirés des cultures d'algues.....	79
Figure VI.5 : Production mondiale de biodiesel à partir d'un produit de base.....	80
Figure VI.6 : Bilan gaz a effet de serre GES avant et avec combustion.....	81
Figure VI.7 : Pourcentage de réduction de l'émission de polluants du biodiesel (B100) et le mélange de 20% du Biodiesel avec 80% de diesel (B20)	83
Figure VI.8 : Réaction générale de transestérification de triglycérides avec un alcool (R-OH) avec R1, R2 et R3 des groupements alkyles présents dans les acides gras.....	85
Figure VI.9 : Les trois étapes successives et réversibles de la réaction de transestérification.....	86
Figure VI.10 : Procédé de collecte et de traitement des huiles végétales usagées	90

Figure VII.1 : Mélange solvant grignon après l'agitation.....	94
Figure VII.2 : Organigramme pour l'obtention des acides gras libre.....	95
Figure VII.3 : Agitation des réactifs (huile+méthanol+ NaOH)	96
Figure VII.4 : Séparation des produits (Biodiesel+Glycérine)	97
Figure VII.5 : Neutralisation et lavage du produit (Biodiesel)	97
Figure VII.6 : Appareil de Mesure du Point d'écoulement	98
Figure VII.7 : Schéma distillation ASTM.....	101
Figure VII.8 : Appareil de mesure de la densité	102
Figure VII.9 : Appareil de mesure de Point d'éclair.....	103
Figure VIII.1 : Variation de la viscosité en fonction du pourcentage de biodiesel.....	108
Figure VIII.2 : Variation de l'indice de cétane en fonction du pourcentage.....	110
Figure VIII.3 : Variation de la densité en fonction du pourcentage.....	111
Figure VIII.4 : Influence du pourcentage de biodiesel sur le rendement de distillation du gasoil.....	112

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Orientations variétales de l'olivier en Algérie	5
Tableau I.2 : Composition en acide gras d'une huile d'olive	10
Tableau I.3 : Classement prévu en 2013/2014 des 10 premiers pays producteurs d'huile d'olive et volumes produits (en milliers de tonnes) au cours des trois dernières campagnes.....	16
Tableau I.4 : Superficie oléicole des pays membres du COI.....	17
Tableau I.5 : Production des plants d'olivier.....	18
Tableau I.6 : Données physico-chimiques de classification des huiles.....	25
Tableau II.1 : Les principales altérations que peuvent subir les corps gras.....	29
Tableau II.2 : Les composés phénoliques dans l'huile d'olive vierge	34
Tableau IV.1 : Solvants et réactifs utilisés au cours des travaux.....	44
Tableau IV.2 : Abréviations utilisés pour les échantillons d'huile d'olive	46
Tableau V.1 : Variation de l'acidité libre et de l'indice de peroxyde.....	55
Tableau V.2 : Variation de l'acidité libre des huiles « HC, HJ, HB, HT, HG » en fonction de la température.....	60
Tableau V.3 : Variation de l'indice de saponification « HC, HJ, HB, HT, HG » en fonction de la température.....	61
Tableau V.4 : Coefficient spécifiques K232 pour les échantillons HC, HJ, HB, HT, HG.....	63
Tableau V.5 : Coefficient spécifiques K270 et ΔK les échantillons HC, HJ, HB, HT, HG....	64
Tableau V.6 : Teneur en carotène.....	66
Tableau V.7 : Teneur en chlorophylle des huiles.....	67

Tableau V.8 : Paramètres physicochimiques des huiles (HG, HC, HM, HS).....	70
Tableau V.9 : Paramètres Statistiques des PLS et ceux de validation croisée.	74
Tableau VI.1 : Différentes huiles végétales utilisées en Algérie.....	89
Tableau VII.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'hexane et l'éthanol.....	93
Tableau VIII.1 : Mesure de l'humidité des grignons d'olive.....	104
Tableau VIII.2 : Rendement de l'extraction par rapport au pourcentage de mélange du solvant.....	104
Tableau VIII.3 : Caractéristiques physicochimiques de l'huile de grignons d'olive et l'huile de friture.....	105
Tableau VIII.4 : Caractéristique du biodiesel (B100).....	106
Tableau VIII.5 : Caractéristiques physicochimiques du pétrodiesel.....	107
Tableau VIII.6 : Propriétés physico-chimiques des esters méthyliques provenant de HG.....	107
Tableau VIII.7 : Propriétés physico-chimiques des esters méthyliques provenant de HFU.....	108

Liste des Abréviations

AGMI : Acides Gras Monoinsaturés

AGPI : Acides Gras Polyinsaturés

AGS : Acides Gras saturés

ACP : Analyse en Composantes Principales

ASTM D 6751 : Norme Américaine pour le mélange de carburant biodiesel

B5 : Mélange de 5 % de biodiesel et 95 % de pétrodiesel

B100 : 100 % de biodiesel

COI : Conseil oléicole international

CNUCED : Conférence des Nations Unies sur le commerce et le développement

EEHV : Ester éthyliques d'huile végétale (Biodiesel).

EMHV : Ester méthylique d'huile végétale (Biodiesel).

EN 14214 : Norme européenne spécifie les exigences et méthodes d'essais applicables aux esters méthyliques d'acides gras

F : La variable de Fischer

FTIR : Le spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier

GES : Gaz à effet de serre

HGO : Huile de grignon d'olive

HFU : Huiles de friture usagées

HOV : Huile d'olive vierge

IP : Indice de peroxyde

IS : Indice de saponification

K232 : Absorption à 232 nm

K270 : Absorption à 270 nm

PLS : Régression des moindres carrés partiels

ROO : Radical peroxy

R² : Coefficient de détermination

R : Coefficient de corrélation

RMSECV : Erreur quadratique de validation croisée

Introduction générale

Introduction générale

La production d'olive et sa transformation en huile ont un impact socio-économique très important en Algérie. Il est donc impératif pour l'Algérie, d'un point de vue économique, de garantir des conditions optimales pour obtenir des huiles de haute qualité (Sekour, 2012). Les huiles d'olives subissent une oxydation pendant leurs productions et stockage, résultant de l'auto-oxydation et de la photo-oxydation. L'auto-oxydation dépend de plusieurs facteurs tels que les acides gras libres, le degré d'insaturation de l'huile, la température ambiante, l'oxygène de l'atmosphère ainsi que l'exposition à la lumière du jour pour les emballages transparents. La quantité totale de pigments chlorophylliens et d'antioxydants naturels (bêta-carotène, tocophérols et phénols) contenus dans l'huile d'olive, influe considérablement sur le phénomène de photo-oxydation.

Le premier objectif de ce travail été de déterminer la qualité des huiles d'olive issues des différentes régions de l'Est Algérien collectées durant trois campagnes 2007/2008, 2008/2009 et 2009/2010. Afin de dresser un classement nous avons effectué une caractérisation physicochimique de leurs compositions « l'acidité libre, l'indice de peroxyde, les coefficients d'extinctions spécifiques K₂₃₂, K₂₇₀ et ΔK , la teneur en chlorophylles et la teneur en carotène ». Ces paramètres ont été réalisés selon les normes du Conseil Oléicole International. Nous avons également étudié l'influence de l'augmentation de la température sur la qualité de l'huile d'olive.

La technique spectroscopique étudiée dans ce travail est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La spectroscopie FTIR est probablement, par le nombre et la diversité de ses applications analytiques, la méthode instrumentale la mieux adaptée à l'analyse et à la caractérisation des produits agroalimentaires. Sur le plan fondamental, une raison de son efficacité est la nature de l'information spectrale qu'elle permet d'acquérir. Les spectres FTIR sont très riches en informations sur la composition des denrées agroalimentaires. Cette richesse nécessite le plus souvent, pour être exploitée de manière pertinente, le recours à des méthodes de traitement mathématiques et statistiques de données. La chimiométrie est la science de l'acquisition, de la validation et de l'analyse des données chimiques et constitue un domaine principal de la chimie analytique. Elle inclut le traitement du signal et les méthodes statistiques adaptées aux données spectrales. Le développement des méthodes analytiques est de plus en plus intimement lié aux progrès chimiométriques.

Le second objectif de ce travail a été d'éliminer l'un des principaux polluants les grignons d'olive et les huiles végétales usagées pour la production du biodiesel, en offrant une

source d'énergie renouvelable répondant aux enjeux énergétiques de l'heure comme la maîtrise des émissions de gaz à effet de serre et la préservation des ressources fossiles non renouvelables.

Pour atteindre ces objectifs, la thèse est structurée en deux parties :

La première partie est divisée en cinq chapitres, le premier chapitre détaille l'olivier et la production d'huile d'olive dans le monde et en Algérie ainsi que les caractéristiques chimiques et physicochimiques de l'huile d'olive. Le deuxième chapitre présente les mécanismes de dégradations de l'huile d'olive en particulier l'auto-oxydation sous l'effet du chauffage. Le troisième chapitre décrit les méthodes chimométriques que nous avons appliquées en combinant la spectroscopie infrarouge et (l'ACP et PLS). Le quatrième chapitre est consacré à la partie expérimentale « Matériel et Méthodes » dans laquelle sont présentées les méthodes d'analyses classiques et enfin le cinquième chapitre « Résultats et discussion » présente la caractérisation de six (6) échantillons d'huile d'olive pendant trois campagnes : 2007/2008, 2008/2009 et 2009/2010, ainsi qu'une étude de l'oxydation accélérée de cinq (5) échantillons pendant la campagne 2012/2013 en augmentant la température jusqu'à 250°C. Pour se rapprocher des conditions réelles de stockage (cas des flacons transparents d'huiles conservés à la lumière du jour et à température ambiante) nous avons étudié l'oxydation de quatre (4) échantillons durant la campagne 2012/2013 à 60°C et pendant 90 jours. Nous avons utilisé la régression PLS, l'analyse en composante appliquées sur les spectres FTIR pour construire un modèle d'étalonnage entre les spectres FTIR des huiles étudiées et le temps de chauffage. Ces modèles ont permis de classer les échantillons en trois groupes : huile d'olive extra vierge, huile d'olive vierge courante et huile d'olive vierge lampante.

Dans la seconde partie de cette thèse comprenant trois chapitres, nous avons présenté dans le sixième chapitre les différentes classes des biocarburants et la synthèse de biodiesel par transestérification des huiles végétales. Pour atteindre cet objectif, deux variétés d'huiles sont utilisées (les huiles usagées provenant des fritures et les huiles des grignons d'olive). Le chapitre sept présente la partie « Matériel et Méthodes », dans laquelle sont présentés le processus de récupération de l'huile de grignon d'olive et les méthodes d'analyses utilisées dans ce travail. Le chapitre huit est consacré à la présentation des résultats d'analyse du biodiesel synthétisé à partir du grignon d'olive et les huiles de friture usagées.

Une conclusion générale des travaux effectués et résultats obtenus terminent cette thèse.

PARTIE 1

CHAPITRE I

L'olivier et l'huile d'olive

I.1 Introduction

L'huile d'olive est le produit méditerranéen idéal. Elle est la principale source de matières grasses du régime méditerranéen qui sont bien connus pour leurs effets bénéfiques sur la santé humaine. L'huile d'olive est une huile de table qui est issue d'un fruit sans passer par les étapes de raffinage. En effet, selon les normes officielles, l'huile d'olive est obtenue à partir du fruit de l'olivier et seulement par des procédés physiques. Afin de lui permettre de conserver tous ses antioxydants car ils ne vont pas être éliminés lors de ce procédé.

I.2 L'olivier

I.2.1 Historique de l'olivier et sa culture

Depuis cinq mille ans, l'olivier est cultivé sur la rive orientale de la Méditerranée et les olives sont pressées pour en extraire l'huile. La Phénicie, l'Égypte et la Crète sont les pays producteurs à l'origine du commerce de l'huile d'olive, qui dès le VI^e siècle avant notre ère, touchait des pays septentrionaux puisqu'on en trouve trace dans la civilisation scythe des grandes steppes russes. L'expansion des oliveraies vers l'ouest est allée de pair avec l'implantation des civilisations grecques et romaines. À la Renaissance, les explorateurs implantèrent l'olivier dans le Nouveau Monde, puis ce fut le tour de l'Afrique du Sud et de l'Australie [1]. L'olivier et la production d'huile, si caractéristiques pendant longtemps des pays du pourtour méditerranéen, concernent aujourd'hui des régions situées entre le 25^e et le 45^e degré de latitude Nord et Sud (Amérique latine), de préférence en bord de mer [2].

I.2.2 Botanique

L'olivier est classé dans la famille des oléacées où l'on rencontre aussi le frêne et le lilas. Le genre est appelé *Olea* et comporte 30 espèces différentes réparties sur la surface du globe. L'espèce qui est cultivée dans le bassin méditerranéen est *Olea europaea*, dans laquelle on rencontre *Yoléastre* ou olivier sauvage, et l'olivier cultivé (*Olea europaea sativa*) [3].

L'olivier est un arbre auquel le climat méditerranéen convient parfaitement : hivers doux, automnes au printemps pluvieux, étés chauds et secs, une grande luminosité. Il lui faut une moyenne annuelle de température comprise entre 13 et 22 °C. Le cycle végétal de l'arbre manifeste après le repos hivernal (de novembre à février) un réveil en mars -avril au cours duquel apparaissent les nouvelles poussées terminales et éclosent les bourgeons. En mai juin, c'est la floraison. Le noyau du fruit se durcit en juillet-août et atteint sa taille normale en

octobre. La maturation est alors plus en moins rapide suivant les variétés. Un arbre produit en moyenne 15 à 50 kg d'olives, il peut donner 3 à 10 l d'huile d'olive selon les variétés [4].

I.3 L'olive

I.3.1 Variétés d'olives de par le monde

On distingue les différentes variétés d'olives en fonction de la destination finale du fruit, soit en trois typologies [2].

I.3.1.1 Olives à huile

Leur production doit être constante et garantir une bonne rentabilité en termes de qualité et de quantité d'huile. Les principales variétés sont : Aglandau (Glandaon, plant de la fare, plant d'Aix, blanqueto, Berruguet, Verdaou, Verdalo, Olivier, plant de la gare, cayonne de marseille), Bouteillan (Ribière, plant d'Aups, Rapugnier, plant de salernes, cayan, cayanne, Redouan), Germaine (Ghjermanie de balagne, Gjermana), Sabine (Sabina, Sabinaccia) [5]. En Algérie, on trouve principalement ; le Chemlal, le Limli, le Bouchouk [6], takesrit, l'Azeradj [7].

I.3.1.2 Olives de table

Elle implique une certaine grosseur du fruit et un contenu riche en pulpe et en noyau mais faible en huile [2]. Les principales variétés sont : Lucques (Lucquoise, olive de Lucques), Picholine (Plant de Collias, Colliasse, Couillasse, Fausse Lucques), Picual, Frantoio (Frantoiano, Correglio, Razzo) [5]. En Algérie, on trouve la variété Sigoise [6].

I.3.1.3 Olives mixtes

Elles présentent des propriétés à cheval entre les deux groupes ; en fonction du moment de sa récolte et de son adaptation à la zone de culture, on destine le fruit soit à la table (une fois la taille adéquate atteinte) soit à l'extraction de l'huile [3]. Les principales variétés sont : Cailletier (Petite olive de Nice, Cailloun, Cayon, pendoulier, Cayet, Cayoun, Pendoulié, Oliver de Grasse, Grassenc), Grossane (Grousan), Salonenque (Salonen, plant de Salon, Selounen, Sauren, Sauzin, Saloneu, Tanche (olive de Carpentras, Olive noire de Nyons) [5].

I.3.2 Principales variétés d'oliviers en Algérie

Les principales variétés d'oliviers cultivées en Algérie sont présentées sur le tableau

I.1

Tableau I.1 : Orientations variétales de l'olivier en Algérie [8]

Variétés	Aire de culture	Importance	Pollinisateur	Destination	Observations
Sigoise	Ouest Algérien (Oranie, Tlemcen)	25%	Cornicabra	Table+ Huile	Très estimée pour la conservation et l'huilerie, rendement élevé en huile, variété autofertile.
Cornicabra	Ouest Algérien (Oranie, Tlemcen)	5%	-	Table+ Huile	Très bon pollinisateur de sigoise Originnaire d'Espagne
Sevillance	Ouest Algérien (Plaine d'Oran)	3%	-	Table	Très intéressante par le gros calibre des fruits
Chemlal	Centre Algerien Kabylie	10%	Azeradj Frontoio	Huile	Huile très appréciée. Résiste en culture sèche. Inconvénients ; autostérile, floraison tardive.
Azeradj	Centre Algerien	15%	-	Table+ Huile	Très bon pollinisateur de Chemlal
Bouchouk La Fayette	Centre Algerien	2%	-	Table+ Huile	Intéressante pour la région de Bougaâ
Boukhenfas	Centre Algerien	2%	-	Huile	Donne les meilleurs résultats à la station de Sidi-Aich
Limli	Est Algérien	8%	Azeradj	Huile	Variété conseillée dans la région de jijel à Sidi-Aich
Blanquette	Est Algérien	20% du verger	-	Table+ Huile	-
Rougette	Est Algérien	12%	-	Huile	-
Neb Djmel	Sud Est Algérien	5%	-	Table+ Huile	Variété des régions présaharienne
Frontoio	Centre et Est	1%	-	Huile	Variété italienne, bon pollinisateur de Chemlal
Coratina	Centre et Est	1%	-	Huile	Variété italienne très rigoureuse et très productive
Longue de Miliana	Centre et Ouest	5%	-	Table+ Huile	Très localisée dans la région de Miliana
Ronde de Miliana	Centre et Ouest	5%	-	Table+ Huile	Très localisée dans la région de Miliana
Picholine Marocaine	Ouest du pays	30%	-	Huile	Très commune avec la Sigoise (même caractère)
Ascolana	Ouest	-	-	Table	Fertilité excellente et régulière. Bonne rusticité de l'arbre. Resiste au froid.
Hamma de Constantine	Est Algérien	-	-	Table	Meilleure variété de la région constantinoise pour la conservation. Nécessite des irrigations.
Bouricha	Est Algérien (Collo-Oued El Kebir)	5 à 6%	-	Table	Cultivée dans les régions à forte pluviométrie

NB : On représente dans ce tableau, seulement les variétés les plus importantes. Il existe plusieurs variétés. Cependant, une même variété peut avoir différentes dénominations suivant les régions.

I.4 Huile d'olive

I.4.1 Définition

L'huile d'olive est désignée exclusivement l'huile extraite du fruit de l'olivier (*Olea europaea* L), à l'exclusion des huiles obtenues par solvant et/ou réestérification. La dénomination huile vierge est réservée à l'huile obtenue par le procédé mécanique et à des températures qui ne détériorent pas ses caractéristiques intrinsèques. La dénomination huile raffinée correspond à l'huile dont le procédé d'obtention permet de conserver sa structure triglycérique [8].

Le Conseil International d'Huile d'Olive (COI) a clairement défini les différentes catégories d'huile d'olive [8]. Puisque l'olive est un fruit, sa composition chimique dépend non seulement de l'action des enzymes biochimiques, mais également des conditions du processus d'extraction et des paramètres externes tels que le temps. Par conséquent, il existe différentes catégories d'huile d'olive, qui diffèrent de manière significative par leur composition chimique et, en conséquence, les huiles sont classées par leur prix. Les huiles sont classées dans trois groupes principaux [9]:

- Les huiles de haute qualité : Huile de table pour la consommation humaine;
- Les huiles de table pour la consommation humaine.
- Les huiles peu convenables pour la consommation sans raffinage ultérieur, en raison de l'acidité libre excessive (> 3.3 %). Les mélanges des deux catégories qui maintiennent la plupart des indicateurs sensoriels qualitatifs de l'huile d'olive vierge tout en ayant un prix inférieur [9].

I.4.2 Les différents types d'huile d'olive

L'huile d'olive se décline en différentes qualités. Selon son procédé de fabrication et les conditions du stockage, l'huile d'olive est définie selon trois critères majeurs : l'acidité, l'indice de peroxyde et l'intensité organoleptique.

L'huile d'olive est un corps gras parfaitement réglementé tant pour sa définition que pour sa composition. Le COI [8] a clairement défini les différents types d'huile d'olive (vierge, raffinée, grignon). Le classement des huiles d'olive est le suivant :

I.4.2.1 Les huiles d'olive vierges

Sont les huiles obtenues du fruit de l'olivier uniquement par des procédés mécaniques ou d'autres procédés physiques dans des conditions, thermiques notamment, qui n'entraînent pas d'altération de l'huile, et n'ayant subi aucun traitement autre que le lavage, la décantation, la centrifugation et la filtration.

Les huiles d'olive vierges propres à la consommation en l'état comportent :

a. l'huile d'olive extra vierge

Huile d'olive vierge dont l'acidité libre exprimée en acide oléique est au maximum de 0.8 gramme pour 100 grammes ;

b. l'huile d'olive vierge

Huile d'olive vierge dont l'acidité libre exprimée en acide oléique est au maximum de 2 grammes pour 100 grammes ;

c. l'huile d'olive vierge courante

Huile d'olive vierge dont l'acidité libre exprimée en acide oléique est au maximum de 3.3 grammes pour 100 grammes ;

I.4.2.2 L'huile d'olive vierge raffinée

En l'état dénommée huile d'olive vierge lampante est l'huile d'olive vierge dont l'acidité libre exprimée en acide oléique est supérieure à 3.3 grammes pour 100 grammes.

a. L'huile d'olive raffinée

C'est une l'huile d'olive obtenue des huiles d'olive vierges par des techniques de raffinage qui n'entraînent pas de modifications de la structure glycéridique initiale. Son acidité libre exprimée en acide oléique est au maximum de 0.3 gramme pour 100 grammes ;

b. L'huile d'olive

C'est une l'huile constituée par le coupage d'huile d'olive raffinée et d'huiles d'olive vierges propres à la consommation en l'état. Son acidité libre exprimée en acide oléique est au maximum de 1 gramme pour 100 grammes;

I.4.2.3 L'huile de grignon d'olive

C'est une l'huile obtenue par traitement aux solvants ou d'autres procédés physiques, des grignons d'olive, à l'exclusion des huiles obtenues par des procédés de réestérification et de tout mélange avec des huiles d'autre nature. Elle commercialisée selon les dénominations et définitions ci-après :

a. l'huile de grignon d'olive brute

C'est une l'huile obtenue par traitement au solvant de grignon d'olive. Elle est destinée au raffinage en vue de son utilisation pour la consommation humaine ou destinée à des usages techniques.

b. l'huile de grignon d'olive raffinée

C'est une l'huile obtenue à partir de l'huile de grignon d'olive brute par des techniques de raffinage n'entraînant pas de modifications de la structure glycéridique initiale. Son acidité libre exprimée en acide oléique est au maximum de 0.3 gramme pour 100 grammes ;

c. l'huile de grignon d'olive

C'est une l'huile constituée par le coupage d'huile de grignons d'olive raffinée et d'huiles d'olive vierges propres à la consommation en l'état. Son acidité libre exprimée en acide oléique est au maximum de 1 gramme pour 100 grammes.

I.4.3 Composition chimique de l'huile d'olive

La composition de l'huile d'olive dépend de la variété du fruit, de la région de culture et des conditions climatiques. L'huile d'olive a une basse teneur en acides gras saturés et une teneur élevée en acides gras monoinsaturés. Elle contient aussi des polyphénols, de la vitamine E de flavonoïdes, de la provitamine A et des minéraux [13], Certains de ces constituants sont des antioxydants non seulement pour le corps humain mais aussi pour l'huile d'olive. Les antioxydants protègent le corps humain contre les dommages qui proviennent de l'oxydation par les radicaux libres, tandis qu'ils protègent en même temps l'huile d'olive contre l'oxydation (rancidité).

L'huile d'olive vierge est un système chimique complexe constitué de plus de 250 composés [10, 11]. La composition de l'huile d'olive change selon la variété, les conditions

climatiques et l'origine géographique. Les composés peuvent être classés en deux grands groupes :

- Les substances saponifiables (triglycérides, acides gras,) (de 96 à 98% de l'huile) ;
- Les substances insaponifiables (de 2 à 4% de l'huile).

I.4.3.1. Fraction saponifiable

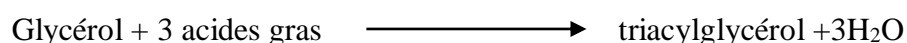
a. Les acides gras

Les acides gras présents dans l'huile d'olive se trouvent sous forme d'ester de glycérol ou sous forme libre. Ce sont des monoacides linéaires à nombre pairs (majoritaires) et impairs d'atomes de carbone dont le nombre varie de 14 à 24. Avec une chaîne aliphatique soit saturée soit mono ou polyinsaturée. Ils se composent en moyenne de 72% d'acides gras mono insaturés, de 14% d'acides gras polyinsaturés et de 14% d'acides gras saturés (norme européenne).

La prédominance de l'acide oléique constitue la principale originalité de l'huile d'olive et lui confère les caractéristiques d'un corps gras mono -insaturé. Les acides gras sont des molécules organiques comprenant une chaîne carbonée terminée par un groupement carboxyle. Cette chaîne carbonée peut être dépourvue de toute double liaison carbone-carbone, dans ce cas les acides gras sont dits « saturés ». Elle peut également contenir une double liaison (Acides Gras Monoinsaturés (AGMI) ou plusieurs doubles liaisons (Acides Gras Polyinsaturés AGPI).

Les acides gras insaturés, ils sont souvent référencés selon la position de la première double liaison par rapport au groupement méthyle terminal. Il existe 2 grandes familles d'AGPI : la série en n -6 (ou oméga 6) et la série n-3 (ou oméga 3). Dans l'huile d'olive on trouve de l'acide linoléique (oméga 6) et de l'acide alpha-linolénique (oméga 3). Ces acides gras sont dits « essentiels » car ils ne peuvent pas être synthétisés par l'homme et doivent donc être apportés par l'alimentation.

Dans la nature, les acides gras sont généralement sous forme de triesters entre des acides gras et du glycérol selon la formule :



Dans le cas de l'huile d'olive les triacylglycérides représentent entre 98% et 99% de la masse totale.

La composition en acide gras est très variable et dépend de la variété d'olives, la région de production et de l'année de la récolte (influence des conditions environnementales) [12]. Des normes telles que celle du Codex Alimentaires régulent cependant cette variabilité en plaçant des limites hautes et basses sur les proportions de chacun des acides gras (Tableau I.2).

Tableau I.2 : Composition en acide gras d'une huile d'olive [13]

Acides gras	Formule brute	(%)	(%)
Acide myristique	C14:0	Traces	< 0,1
Acide palmitique	C16:0	7.5-15.6	7.5-20
Acide palmitoléique	C16:1n-7	0.3-1.9	0.3-3.5
Acide margarique	C17:0	< 0.3	< 0.5
Acide margaroléique	C17:1n-8	< 0.5	< 0.6
Acide stéarique	C18:0	1.4-3.4	0.5-5
Acide oléique	C18:1n-9	60.9 - 82.1	55-83
Acide vaccinique	C18:1n-7	0.7-3.6	-
Acide linoléique	C18:2n-6	4.5-16.1	3.5-21
Acide α -linoléique	C18:3n-3	0.4-1.2	< 1.5
Acide arachidonique	C20:0	0.3-0.5	< 0.8
Acide gadoléique	C20:1n-9	0.2-0.5	-
Acide béhénique	C22:0	< 0.2	< 0.2
Acide lignocérique	C24:0	< 0.1	< 1

La variabilité en acides gras est relativement importante, mais en moyenne, l'huile d'olive vierge se compose à 72% d'acides gras mono-insaturés (AGMI), 14% d'acides gras polyinsaturés (AGPI) et 14% d'acides gras saturés (AGS). L'acide gras majoritaire est l'acide oléique qui représente à lui seul près de 70% des acides gras.

Les acides gras polyinsaturés représentent une fraction non négligeable de l'huile et sont majoritairement composés d'acide linoléique [14].

b. Les triglycérides

Les substances saponifiables sont constituées majoritairement 97 à 99% de triglycérides. Les triglycérides sont les véritables constituants des huiles d'olive vierge. Ils proviennent de l'estérification des trois fonctions alcools du glycérol par des acides gras. La présence d'une part des différents acides gras et d'autre part des trois possibilités d'estérification sur le glycérol conduit à un grand nombre de combinaisons possibles pour les triglycérides de l'huile d'olive.

Les triglycérides sont désignés par trois lettres correspondant aux abréviations des acides gras qui estérifient le glycérol. Ainsi à titre d'exemple, OOO est le trioléoyl glycérol ou trioléine et POO, le pamiroyl, dioléoyl glycérol ou palmitoyl dioléine.

Les triglycérides qui se trouvent dans des proportions significatives dans l'huile d'olive sont: OOO (40-59%), POO (12-20%), OOL (12,5-20%), POL (5,5-7%) et SOO (3-7%) [15,16]. Aucune norme ne fixe de limite quand aux proportions de triglycérides présents dans les huiles d'olive vierge.

I.4.3.2 Fraction insaponifiables

Les substances insaponifiables indiquent l'ensemble des constituants (naturels) qui ne réagissent pas avec un hydroxyde alcalin pour donner des savons et qui, après saponification restent solubles dans des solvants classiques des corps gras (hydrocarbures saturés, éthers diéthylique ou diisopropylique, solvants chlorés, etc.). Ces substances représentent de 2 à 4% de l'huile et constituent un mélange complexe de composés appartenant à des familles chimiques diverses:

- Les hydrocarbures.
- Les tocophérols (vitamine E).
- Les alcools triterpéniques et aliphatiques.

- Les stérols.
- Les composés phénoliques (antioxydants).
- Les chlorophylles et carotène.

L'huile d'olive se caractérise par son arôme agréable et unique. Cet arôme très particulier est dû à toute une gamme de composants présents à très faibles concentrations. Les constituants mineurs de l'huile d'olive sont des indicateurs de son authenticité [14], de même que ses caractéristiques sensorielles [17].

a. Les stérols

Les stérols végétaux appelés phytostérols occupent la plus grande partie de la matière insaponifiable des huiles constituants non glycéridique, ils représentent en poids environ 50% de l'insaponifiable. Le patrimoine en phytostérols de l'huile d'olive est singulier. En effet, c'est la seule huile qui contient un taux particulièrement élevé de β -sitostérol, substance qui s'oppose à l'absorption intestinale du cholestérol [18]. La composition stérolique est spécifique pour chaque espèce végétale. Plusieurs études ont identifiés trois principaux stérols dans les huiles d'olive : le β - sitostérol, le campesterol et le stigmasterol [19,20].

b. Les composés phénoliques

L'une des caractéristiques les plus importantes de l'huile d'olive est sa richesse en composés phénoliques. La teneur de ces composés varie d'un composé à un autre. Le tyrosol et l'hydroxytyrosol et leurs dérivés sont les composés les plus importants du point de vue de leur concentration [21, 22, 23]. Les composés phénoliques de l'huile sont originaires du fruit. Les principaux composés phénoliques qui existent dans le fruit de l'*Olea europea* sont l'oleuropéine, la diméthyloléuropeine, ligstroside et la verbascoside. Le tyrosol et l'hydroxytyrosol sont directement dérivés de l'hydrolyse de l'oleuropéine et du ligstroside (Figure I.1) et d'autres produits de dégradation des glucosides : l'acide caféique, l'acide p-coumarique ou encore l'acide vanillique [24].

Ces composés phénoliques sont généralement liés aux goûts amer et astringent de l'huile. D'autre part, ces composés contribuent largement à la stabilité de l'huile. Cette propriété trouve des applications très intéressantes dans le domaine culinaire [25]. Des études montrent que ces composés ont des propriétés bénéfiques sur la santé humaine, ces effets bénéfiques permettent la prévention des phénomènes de vieillissement.

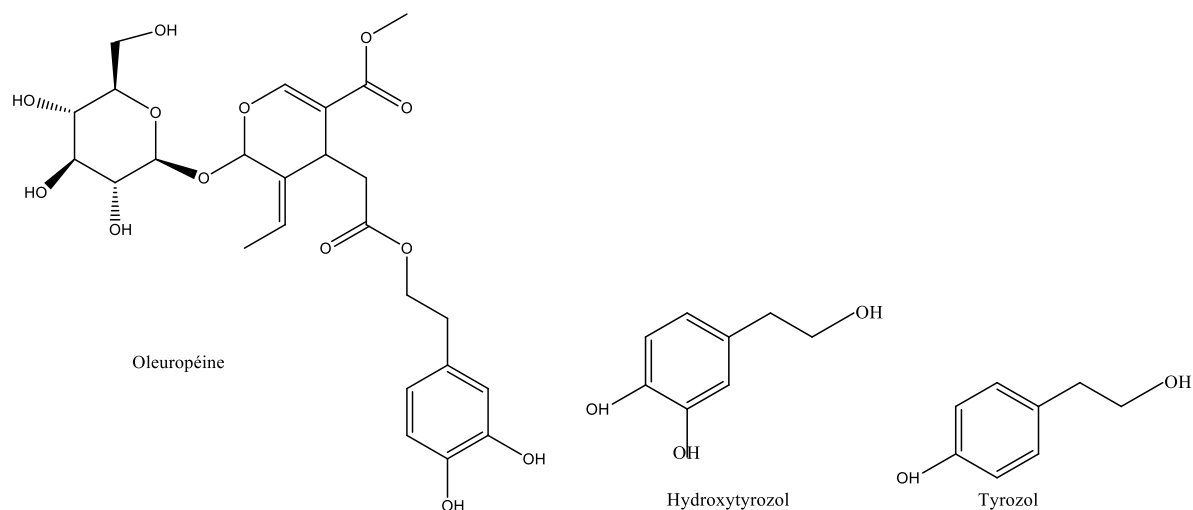


Figure I.1 : Principaux composés phénoliques de l'huile d'olive.

Les composés phénoliques sont très variables d'une huile à une autre, tant sur le plan quantitatif que qualitatif. L'origine géographique a une forte influence sur le développement de certains phénols [26]. Le second facteur influençant la composition phénolique est la culture de l'olivier, notamment les systèmes d'entretien des arbres ou les systèmes d'irrigation [27]. Un autre facteur très important est la variété. De nombreuses études ont montré que certaines variétés d'olives étaient plus riches en composés phénoliques que d'autres [28, 29, 30, 31].

c. Les tocophérols

Les tocophérols sont reconnus pour leur double action bénéfique (figure I.2). En effet ils ont tout d'abord l'atout d'être une vitamine liposoluble (vitamine E) et ils ont également une forte activité anti oxygène [32]. La teneur totale en tocophérols dans les huiles d'olive est très variable [33].

L'alpha-tocopherol représente à lui seul 90% de la totalité des tocophérols, Cette forme possède la plus forte activité vitaminique et est la plus active. Elle s'oppose au rancissement et à la polymérisation de l'huile, et protège contre les mécanismes athérogènes. [34], mais on trouve également un peu de beta et gamma tocophérols, alors que le delta tocophérol n'est présent qu'à l'état de traces [35, 36].

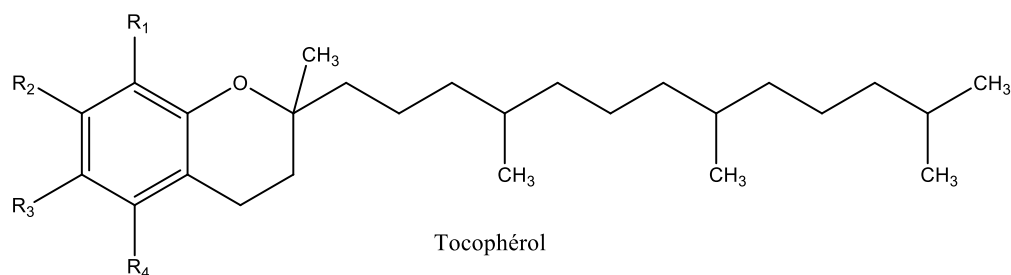


Figure I.2: Structure générale d'un tocophérol.

d. Les hydrocarbures

Ce sont quantitativement les principaux composants de la fraction insaponifiable. Le composant majeur est le squalène qui constitue 30 à 50 % de cette fraction. C'est un hydrocarbure polyénique dont la teneur est plus élevée que dans n'importe quelle autre huile végétale ou animale. Le squalène est un précurseur métabolique du cholestérol et autres stérols (Figure I.3) [37].

Il y a également des hydrocarbures aromatiques, parmi lesquels plus de 77 composés, conférant à l'huile d'olive arôme et saveur [38].

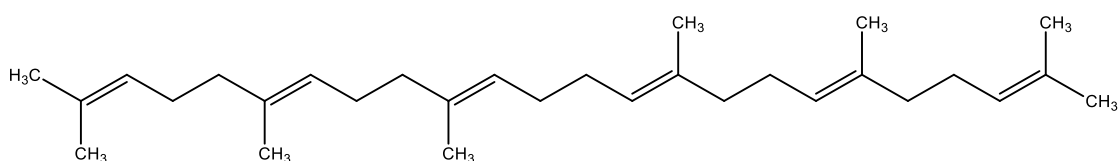


Figure I.3 : Structure générale d'un squalène.

e. Les pigments colorants

La coloration de l'huile d'olive vierge est due essentiellement à la présence de pigments colorants appartenant à la famille des caroténoïdes et chlorophylle.

► Les pigments caroténoïdes

Les pigments caroténoïdes surtout présent dans l'huile d'olive est le β -carotène (provitamine A) (Figure I.4). Son taux varie de 0.3 à 3.7 mg / kg d'huile. 2 mg de β -carotène se transforment en 1mg de vitamine A. La provitamine A se transforme en vitamine A au cours de l'absorption intestinale (1mg de carotène = 0.5 mg de vitamine A) [39].

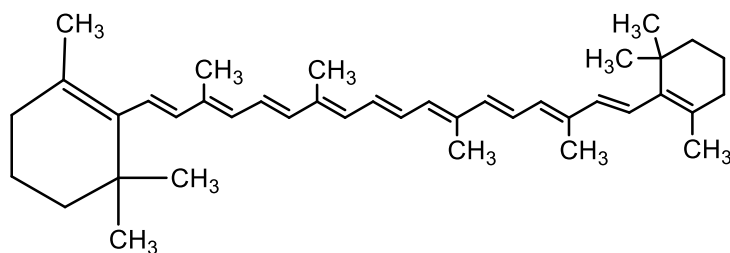


Figure I.4 : Structure chimique du β -carotène

Le β -carotène présente une action vitaminique et antioxydante. Certains auteurs ont noté que les facteurs biologiques et technologiques, le système d'extraction, le mode et la durée de conservation et particulièrement la maturation du fruit influent sur la composition en pigments caroténoïdes de l'huile d'olive [40].

► La chlorophylle

Ce pigment dont la teneur peut varier en fonction de nombreux facteurs, exerce biologiquement une action d'excitation du métabolisme, de stimulation de la croissance cellulaire, l'hématopoïèse (de la formation des cellules du sang) et d'accélération des processus de cicatrisation [40].

I.5 Production d'olive

La production d'huile d'olive est concentrée autour du bassin méditerranéen.

I.5.1 Production mondiale d'olive

Créé en 1959 sous les auspices de l'Organisation des Nations Unies pour protéger et promouvoir l'oléiculture, le COI joue un rôle décisif dans le recueil, l'analyse et la diffusion des informations et des statistiques sur le marché mondial des produits de l'olivier. Les 17 membres de cet organisme intergouvernemental (Albanie, Algérie, Argentine, Égypte, Irak, Jordanie, Liban, Lybie, Maroc, Monténégro, Syrie, Tunisie, Turquie,.....) réalisent 98 % de la production mondiale (Tableau I.3). Bien qu'elle ne contribue qu'à environ 3 % du marché mondial des huiles végétales alimentaires, l'huile d'olive est « géographiquement » de plus en plus consommée et appréciée pour son goût unique et ses bienfaits pour la santé. Pour expliquer que de nouveaux pays s'intéressent désormais à cette culture millénaire, il faut certainement tenir compte du fait que depuis plusieurs décennies, les recherches scientifiques ne cessent de confirmer les caractéristiques positives de cet « or liquide » tandis qu'il est

toujours plus apprécié au titre de sa place fondamentale dans la diète méditerranéenne que l'Unesco a récemment inscrite sur sa liste du patrimoine culturel immatériel [41].

Tableau I.3 : Classement des 10 premiers pays producteurs d'huile d'olive et volumes produits (en milliers de tonnes) au cours des trois dernières campagnes [41].

Pays	Production		
	2011/2012	2012/2013	2013/2014
Espagne	1615.0	1616.3	1 536.6
Italie	399.2	415.5	450.0
Grèce	294.6	357.9	230.0
Turquie	191.0	195.0	180.0
Syrie	198.0	198.0	135.0
Maroc	120.0	100.0	120.0
Tunisie	182.0	220.0	80.0
Portugal	76.2	59.1	76.2
Algérie	39.5	66.0	62.0
Chili	21.5	28.0	32.0

Les données fournies par les 15 pays membres du COI contribuant à 9 954 169 ha de la surface oléicole mondiale ont été analysées. Les pays concernés sont le Maroc, la Grèce, l'Uruguay, le Liban, l'Algérie, l'Iran, l'Italie, le Portugal, la Tunisie, la Turquie, l'Espagne, l'Argentine, l'Albanie et la Jordanie (Tableau I.4).

Tableau I.4 : Superficie oléicole des pays membres du COI, 2015 [42]

Pays	Superficie (Ha)
Espagne	2 584 564
Tunisie	1 839 600
Italie	1 350 000
Grèce	1 160 000
Maroc	1 020 000
Turquie	798 493
Portugal	358 513
Algérie	330 000
Iran	136 619
Jordanie	132 582
Argentine	100 000
Liban	53 646
Albanie	47 152
Uruguay	10 000
Total	9.954.169

I.5.2 Production Nationale

L'Algérie est l'une des principaux pays méditerranéens dont le climat est des plus propices à la culture de l'olivier. L'oléiculture est la première richesse arboricole de l'Algérie, elle constitue une source de subsistance pour plusieurs familles. En Algérie trois régions principales partagent sa production : la grande Kabylie (Tizi Ouzou), petite Kabylie (Bejaia, Bouira, Boumerdes) et une partie de l'Est (Jijel, Skikda, Sétif et Guelma). L'Algérie, veut développer son secteur oléicole, en augmentant les surfaces plantées et en modernisant les industries d'extraction d'huile d'olive, et ainsi se placer parmi les premiers pays producteurs d'huile d'olive.

La production de l'huile d'olive a enregistré le niveau le plus élevé des 15 dernières années en atteignant plus de 900 000 hl à travers le territoire national soit une croissance de

25 % comparativement à la campagne 2014/1015. Ce résultat s'explique par l'entrée en production de près de 2,5 millions d'oliviers au cours de la campagne 2015/2016 [42].

On constate (Tableau I.5) que la production a enregistré des fluctuations importantes en raison de la sécheresse persistante dont le pays a souffert au cours de la décennie concernée et d'autres paramètres parmi lesquels on peut citer, le phénomène de l'alternance de l'olivier, les pratiques culturales et les techniques de cueillette non adaptées, une mauvaise conduite de la collecte et de la transformation des olives.

Tableau I.5 : Production des plants d'olivier [42]

campagne	Plants déclarés	Plants agréés en végétation	Plants agréés en jauge	Equivalent en superficie (densité 200 plants/ha)	Equivalent en superficie (densité 400 plants/ha)
2014/2015	18 928 057	11 631 574	6 445 473	32 227	16 114
2015/2016	11 773 355	7 373 814	3 231 247	16 156	8 078

I.5.3 Technologie d'extraction de l'huile d'olive

L'extraction de l'huile d'olive a toujours été le principal objectif de la culture de l'olivier. Les méthodes d'extraction ont évolué mais le processus d'extraction d'huile d'olive reste toujours le même. Il inclut : La récolte, le triage, le broyage, le malaxage et la séparation des phases liquides.

I.5.3.1 La récolte des olives

Il existe différentes méthodes de ramassage des olives: à la main, avec des supports mécaniques (une sorte de râteau automatique), des machines qui balance l'arbre faisant tomber les olives. Excepté le ramassage à la main qui est la méthode meilleure mais aussi la plus coûteuse, il reste difficile de définir, parmi les autres méthodes, quels sont les désavantages réels. Pour comprendre les difficultés liées au ramassage regardez ce test: essayez de prendre une pomme mûre et appuyez sur son écorce avec votre doigt. Après quelques heures vous pourrez constater que le point où vous avez appuyé est devenu plus foncé. Ceci est dû au fait que, avec la pression sur la pomme, vous avez déclenché et accéléré une série de processus chimiques dégénératifs [43].

C'est de même pour les olives. Plus la méthode de récolte bouscule les olives et plus celles-ci arriveront au pressoir dans des conditions non optimales. Tout cela, lié aussi au temps de stockage des olives, pourra affecter la qualité des huiles obtenues. En tout cas ce n'est pas vrai que seulement le ramassage à la main produit de l'huile de qualité! Si le ramassage est fait avec intelligence, il est possible d'obtenir des huiles exceptionnelles même avec d'autres méthodes plus ou moins automatisées [43].

I.5.3.2 Stockage

Après la récolte et afin d'être pressées les olives sont stockées dans des cassettes prédisposées. La phase du stockage est sans doute parmi les plus critiques de tout le procédé. Avec des olives également saines (c'est-à-dire qui n'ont pas subi de dégénération avant ou après la récolte) un mauvais stockage peut abîmer complètement le produit, introduisant une série de défauts facilement perceptibles même par les moins expérimentés. La raison à la base de la difficulté critique de ce procédé est très simple: les olives commencent à se détériorer (oxydation, fermentation, etc.) dès le moment successif à la récolte. Ce processus augmente avec les heures, la température et la pression. Voici alors de simples règles que les producteurs d'haute qualité suivent [44]:

1) Il faut éviter de conserver les olives au-delà de 24 heures (les producteurs d'haute qualité normalement pressent les olives entre 12 et 24 heures après la récolte).

2) Il faut éviter d'utiliser des cassettes trop hautes, de manière à ne pas écraser les olives dans les couches plus basses de la cassette, à cause de la pression exercée par le poids des olives dans les couches plus hautes.

3) Il faut conserver les cassettes dans un lieu aéré, frais et absolument à l'abri de la lumière du soleil.

I.5.3.3 Défoliation et lavage des olives

Au pressoir, les olives sont d'abord dépourvues de feuilles et petites branches, et lavées. En réalité, souvent il est très difficile d'ôter toutes les feuilles d'olive. Ceci n'est pas un problème, dans la mesure où les feuilles en petite quantité contribuent à la couleur de l'huile et aussi à son parfum. Néanmoins, il existe des producteurs particulièrement obsédés par la qualité, qui arrivent à sélectionner pratiquement chaque olive qui entre dans le pressoir, éliminant tout résidu qui puisse compromettre la qualité de l'huile. C'est clair que les huiles

obtenues d'une sélection de ce type seront inévitablement chères (mais probablement très bonnes).

I.5.3.4 Broyage

Après avoir été lavées les olives sont prêtes pour être broyées, en langage courant, moulues! Dans l'imaginaire populaire, c'est en ce moment qu'on produit l'huile des olives. C'est faux. En cette phase les olives sont moulues (pulpe et noyau) de manière à favoriser l'extraction de l'huile qui toutefois aura lieu dans les phases successives. L'image représente celle qui est sans doute la méthode de broyage plus ancienne que l'on connaît : les meules ou broyeurs. Aujourd'hui, cette méthode, même si encore présente, est le plus souvent remplacée par d'autres méthodes mécaniques, telles que broyeurs à marteaux, lames, disques, etc. [45].

Les broyeurs : entièrement métalliques (à marteaux, à couteaux et à disques) sont les appareils préférés dans les installations modernes à cycle continu parce qu'ils s'intègrent parfaitement avec les exigences d'automatisation. Il se compose d'une série d'éléments métalliques tournant rapidement et munis d'arêtes vives (marteaux ou couteaux suivant le nombre et l'épaisseur), dont la vitesse de rotation est de 1200-3000 tours par minute. Ils sont mus par des moteurs d'une puissance de 10 à 40 kW. Avec ce système la rupture de la pulpe est causée par les chocs des dispositifs tournants à grande vitesse et seulement en partie par l'action mécanique des fragments de noyaux. Les broyeurs à disques tournent moins rapidement. Le traitement se fait en des temps très brefs, de l'ordre de quelques secondes, et se prête bien à un fonctionnement en cycle continu avec chargement et déchargement automatisé. L'encombrement est de l'ordre de quelques mètres carrés [45].

I.5.3.5 Le malaxage

La pâte est ensuite malaxée un certain temps pour permettre à l'huile de s'extraire des cellules végétales écrasées [45]. Par un phénomène physique, bien utile ici, les molécules d'huile sont attirées entre elles et finissent par se désolidariser complètement des cellules végétales. La cuve dans laquelle se fait le malaxage est à double paroi. Dans l'interstice, circule un courant d'eau tiède qui maintient la pâte à 25 degrés environ, ceci afin de favoriser la séparation. Bien évidemment, une température supérieure à 28 degrés est interdite si on veut produire de l'huile vierge extra. Il s'agit maintenant de séparer notre huile des fibres végétales et des noyaux dans laquelle elle baigne. C'est là que les procédés utilisés auront le plus

d'impact sur le goût de l'huile. Cette phase a une grande importance pour déterminer le compromis convenable entre rendement quantitatif en huile et qualité : le réchauffage augmente l'efficacité du malaxage en permettant l'augmentation du rendement en huile, il influe toutefois négativement, au dessus d'une certaine température, sur la qualité de l'huile :

- dégradation du goût (goût de réchauffé) ;
- perte de substances volatiles et en conséquence du goût de fruité ;
- intensification de l'oxydation ;
- moindre qualité diététique à cause des pertes en polyphénols, tocophérols et vitamine A.

Le malaxage a une durée moyenne de 20 à 40 minutes. Le prolongement de l'opération n'a aucun effet sur le rendement en huile, il est donc à éviter car il prolongerait le contact de la pâte d'huile avec l'air déterminant une plus grande oxydation. Le malaxage doit donc être interrompu quand la pâte cesse de tacher les mains et devient onctueuse au toucher. Les installations modernes ont des systèmes automatisés pour le contrôle des phases [45].

I.5.3.6 Extraction

L'extraction de l'huile d'olives se fait selon les procédés de pression (chaines classiques et super-presses) ou de centrifugation (chaines continues à deux et trois phases).

A / Système discontinu d'extraction par presse

Ce système, dont le processus d'extraction est illustré dans la Figure I.5, utilise des presses métalliques ou des presses hydrauliques. La pâte issue du broyage est empilée sur les scourtins, à raison de 5 à 10 kg/scourtin, eux-mêmes empilés les uns sur les autres autour d'un pivot central (appelé aiguille) monté sur un petit chariot. L'ensemble est placé sur un piston de presse hydraulique qui permet de faire subir à la pâte une pression de l'ordre de 100 kg/cm². La phase liquide s'écoule dans un bac. Le grignon reste sur les scourtins, alors que l'huile est séparée des margines par décantation naturelle ou centrifugation verticale. Cette opération dure environ 40 à 60 minutes. Ensuite chaque scourtin est débarrassé de son grignon en le tapant comme un tapis. Ces systèmes d'extraction par presse, sont classés selon la pression exercée [46].

- unités traditionnelles dont la pression est de l'ordre de 100 kg/cm²,
- unités semi-modernes dont la pression est aux environs de 200 kg/cm²,

- unités modernes équipées en super-presses pouvant développer une pression de 400 kg/cm².

Ces types d'extraction présentent des inconvénients :

- main d'œuvre importante,
- difficulté de maintenir une hygiène adéquate,
- durée de processus d'extraction élevée.

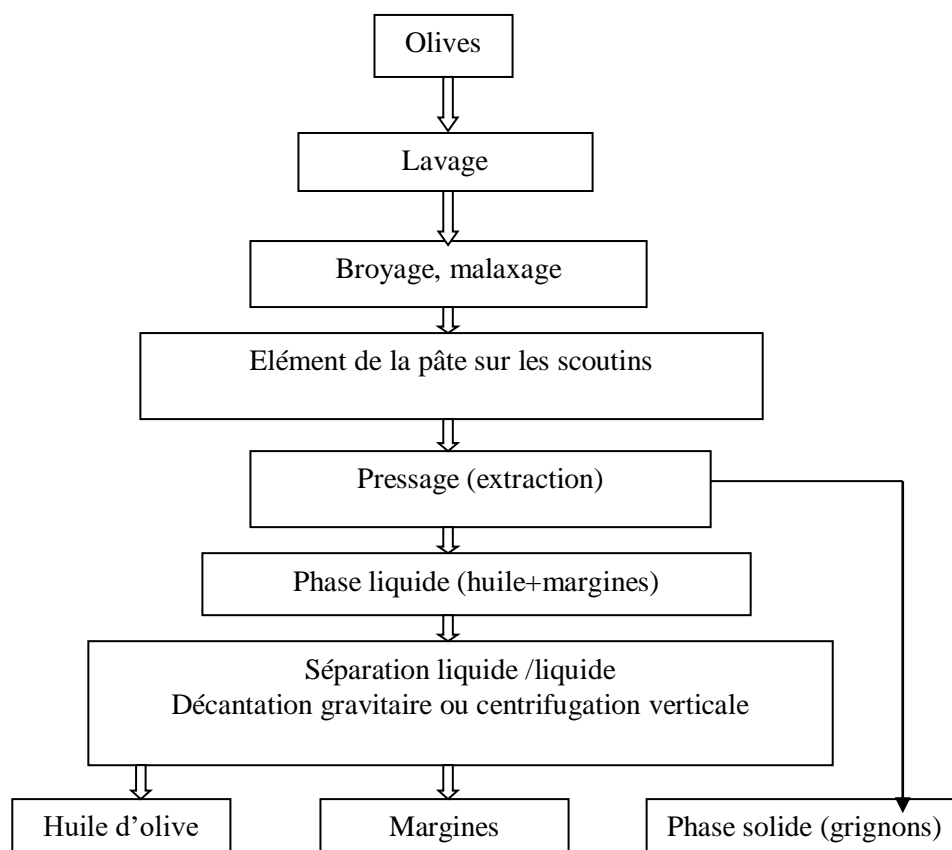


Figure I.5: Extraction par presse (méthode traditionnelle) [46]

B/ Système à centrifugation (chaîne continue) :

Le système continu est apparu dans les années 70 avec l'application des nouvelles technologies d'extraction de l'huile d'olive. Cette conception moderne de l'extraction remplace le pressage traditionnel. Elle utilise des centrifugeuses horizontales appelée « décanteurs », qui permettent l'amélioration des rendements et la productivité des huileries [46].

Il existe deux systèmes :

C/ Procédé continu à trois phases :

Après le broyage, la pâte est envoyée à l'aide d'une pompe doseuse à vitesse variable vers une centrifugeuse horizontale où se produit une séparation des trois phases (le grignon, huile et la margine) pour passer ensuite dans des centrifugeuses verticales finales, pour séparer l'huile des margines (Figure I.6). L'inconvénient majeur de ce type de système est la consommation de grandes quantités d'eau. Entraînant une pollution plus importante [46].

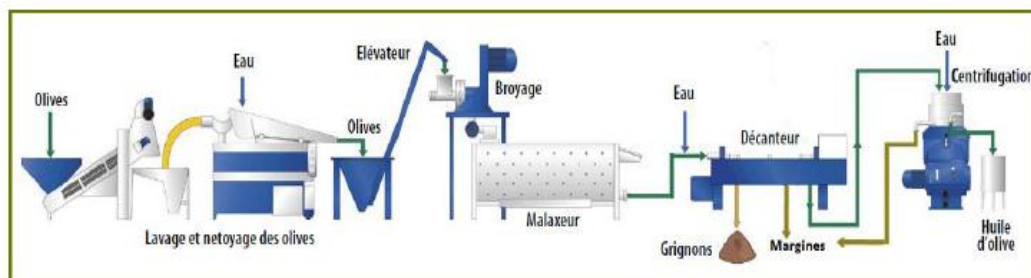


Figure. I.6 : Chaîne continue à trois phases pour l'extraction d'huile d'olive [46]

D/ Procédé continue à 2 phases procédé écologique:

Depuis 1991, il existe des procédés industriels d'extraction en continue à 2 phases (Figure I.7) qui limitent la production de margines. Ce procédé ne nécessite pas ou peu d'injection d'eau. Ce système appelé également système écologique, utilise une seule centrifugeuse permettant de séparer l'huile et les grignons humidifiés par les eaux de végétation prévenant de l'olive.

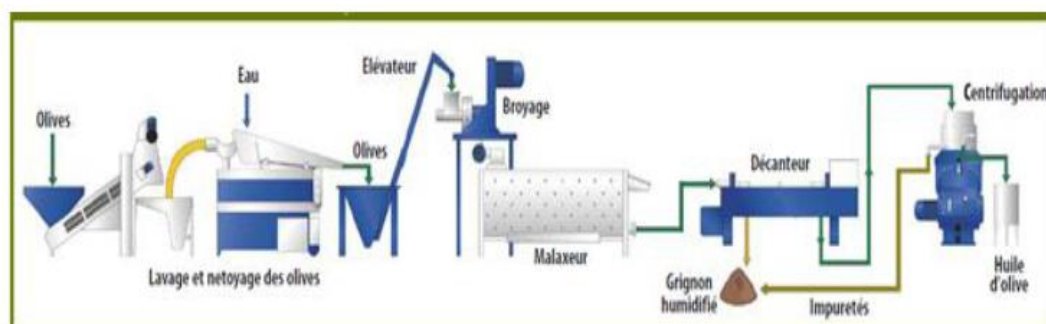


Figure I.7: Chaîne continue à deux phases pour l'extraction d'huile d'olive [46]

Les huiles produites par ce procédé sont plus riches en antioxydants en présentant une plus grande stabilité à l'oxydation que les huiles extraites par le système à trois phases.

I.5.3.7 Préservation

L'huile est ensuite placée dans des citernes appropriés en acier inoxydable, qui parmi tous les types de matériaux, est le plus approprié pour la conservation de l'huile. Selon la quantité, la taille de ces conteneurs sera plus ou moins grande. Afin d'éliminer le processus d'oxydation les producteurs mettent un gaz inerte tel que l'azote, entre le couvercle et l'huile. Par la suite, l'huile sera mise en bouteille d'une manière plus ou moins automatisée selon la taille du producteur d'huile d'olive.

I.6 Caractéristiques qualitatives des huiles:

1.6.1 Données physico-chimiques

Le Conférence des NATIONS UNIES sur le commerce et le développement CNUCED propose une classification rapide des huiles en fonction de leur acidité libre. Cependant les critères de sélection ou d'exclusion d'une huile dans une catégorie sont très nombreux (Tableau I.6). Ils peuvent être spécifiques à une catégorie d'huile ou plus généraux. Le suivi de ces différents critères est nécessaire car une dégradation de la qualité de l'huile peut avoir de nombreuses conséquences tant d'un point de vue nutritionnel que d'un point de vue risque sanitaire. En effet, certains composés tels que les acides gras polyinsaturés (acides gras essentiels) ou la vitamine E sont parmi les acteurs principaux de l'intérêt nutritionnel de l'huile d'olive, mais ils sont très sensibles à l'oxydation. Une huile oxydée aura un intérêt nutritionnel plus faible qu'une huile bien conservée. Les produits d'oxydation des acides gras (radicaux peroxydes) pourraient potentiellement entraîner des mutations génétiques à l'origine de certains cancers.

Tableau I.6 : Données physico-chimiques de classification des huiles

Types	Acidité %	Indice de peroxydes (méquiv O ₂ / kg)	K270	Solvants halogénés (ppm)
Huile d'olive extra vierge	max 1.0	max 20	max 2.4	max 0.2
Huile d'olive vierge	max 2.0	max 20	max 2.5	max 0.2
Huile d'olive vierge ordinaire	max 3.3	max 20	max 2.5	max 0.2
Huile d'olive vierge lampante	> 3.3	>20	>0.25	>0.2
Huile d'olive raffinée	max 0.5	max 10	max 1.2	max 0.2
Huile d'olive	max 1.5	max 15	max 1.0	max 0.2
Huile de grignon d'olive brute	max 2.0	–	–	–
Huile de grignon d'olive raffinée	max 0.5	max 10	max 2.5	max 0,2
Huile de grignon d'olive	max 1.5	max 15	max 2.0	max 0.2

Source : Commission des communautés européennes (CE)

Des facteurs affectant défavorablement la qualité d'une huile d'olive peuvent être présents même aux premières étapes du raffinage, par exemple, pendant la formation de l'huile dans le fruit. Des anomalies pendant le processus de la biosynthèse, des activités microbiennes et des conditions ambiantes sont toutes liées à la formation d'une huile à acidité élevée. Dans des conditions idéales, les fruits mûrs donnent une huile d'olive extra vierge, avec une acidité inférieure à 1 %. Cependant, les olives, qui sont un fruit cher, ne peuvent pas toujours être moissonnées correctement et au bon moment pour éviter la meurtrissure et d'autres dommages. D'autre part, des procédures d'extraction sont conçues pour obtenir le rendement le plus élevé possible d'huile. De telles pratiques produisent une gamme d'olives caractérisées par différentes acidités et propriétés organoleptiques. Certains constituants mineurs présents dans le produit fini et affectant la qualité de l'huile d'olive sont : les métaux, les pigments, les tocophérols et les phénols.

I.7 Intérêt diététique et nutritionnel de l'huile d'olive

L'huile d'olive a un impact sur le plan nutritionnel par la présence dans sa composition d'un acide gras mono-insaturé : l'acide oléique et de composants mineurs qui sont à des teneurs plus élevées dans une huile vierge. L'utilisation de l'huile d'olive en médecine date depuis les époques les plus anciennes. La forte teneur de l'huile d'olive en

acide oléique constitue un réel atout d'un point de vue intérêt nutritionnel. Les auteurs Keys et al., Jacotot et Kratz et al., ont montré qu'un régime riche en acides gras mono-insaturés, réduisait le cholestérol total et le cholestérol des lipoprotéines de basse densité (LDL,) sans affecter le cholestérol des lipoprotéines de haute densité (HDL). Par rapport à un régime riche en acides gras polyinsaturés, le régime riche en acides gras mono -insaturés augmente le cholestérol des lipoprotéines de haute densité. Le régime riche en acides gras mono -insaturé réduit le cholestérol total et les triglycérides [47, 48, 49]. Les acides gras mono-insaturés ont une influence sur le métabolisme des lipoprotéines de haute densité qui ont un effet protecteur contre l'athérosclérose. En effet, ces lipoprotéines sont impliquées dans la captation du cholestérol cellulaire.

En fait, les principaux effets digestifs de l'huile d'olive portent sur le fonctionnement biliaire : stimulation de la sécrétion hépatique de la bile par le foie (cholérétique) et des propriétés cholagogue (stimule la vésicule biliaire à se contracter et à déverser dans le duodénum la bile indispensable à la digestion des lipides) [50,51]. De part sa teneur élevée en acide oléique, l'huile d'olive semble être selon Charbonier et al. [52], la mieux tolérée par l'estomac, il diminue la pression du sphincter inférieur de l'œsophage et s'élimine le plus rapidement de l'estomac, c'est donc la matière grasse qui entraîne le moins de phénomènes de reflux gastro-œsophagien et de stase gastrique. Ces auteurs ont montré que l'absorption de l'huile d'olive abaisse considérablement l'acidité gastrique, c'est également un laxatif doux, et présente donc des effets bénéfiques sur les gastrites hyper chlorhydrique et les ulcères gastroduodénaux.

Des études épidémiologiques Motard-Bélangier et al., Rotondo et al., ont montré que l'alimentation méditerranéenne traditionnelle, dans laquelle l'huile d'olive a une place importante, jouait un rôle majeur dans la prévention des facteurs de risques des maladies cardiovasculaires, telles que dyslipidémies, hypertension et diabète [53,54]. Beauchamp G. et al, ont mis en évidence la présence dans l'huile d'olive vierge d'agents naturels qui auraient un rôle d'anti-inflammatoire sur l'organisme [55].

Selon Berra G. et De Gasperi R. [56], l'huile d'olive joue aussi un grand rôle dans la prévention et le ralentissement de l'apparition du diabète sucré. La consommation d'huile d'olive prévient la résistance à l'insuline et ses éventuelles conséquences négatives.

Différentes études épidémiologiques ont également permis de démontrer que l'huile d'olive a un effet protecteur contre certains types de tumeurs malignes (sein, prostate,

endomètre, tractus digestif, etc.) [57, 58]. Par ailleurs, l'huile d'olive joue un rôle important dans l'augmentation de l'espérance de vie à cause de sa richesse en vitamine E qui joue un rôle biologique positif pour déplacer les radicaux libres, molécules impliquées dans certaines maladies chroniques et dans le processus de vieillissement. La consommation d'huile d'olive protège les individus contre la détérioration des fonctions cognitives provoquée par le vieillissement et contre la perte de mémoire liée à l'âge [59].

L'huile d'olive est aussi très conseillée pour la friture à cause de sa composition en acides gras mono insaturés qui la rendent plus résistante à la chaleur, D'où elle peut être réutilisée pour la friture sans subir d'hydrogénation ou d'isomérisation, processus qui annulent les effets positifs sur le métabolisme des lipides. C'est l'huile la plus légère et la plus savoureuse pour la friture des aliments [60]. Certains chercheurs ont montrés que l'huile d'olive a aussi des bienfaits sur la tension artérielle et indiquent que l'emploi de l'huile d'olive permet de réduire les doses quotidiennes d'antihypertenseurs, probablement en raison des niveaux supérieurs d'oxyde nitrique favorisés par les polyphénols de l'huile d'olive [61].

I.8 Conclusion

L'huile d'olive est la principale source d'apport de matière grasse dans les régimes alimentaires méditerranéens. Plusieurs études scientifiques s'intéressent au contenu nutritionnel de l'huile d'olive afin de comprendre les mécanismes d'action pouvant expliquer ces phénomènes. La première explication est sa composition spécifique en acides gras. La proportion d'acides gras saturés est très faible alors que l'acide gras très majoritaire est l'acide oléique qui est un acide gras mono-insaturé. La mono-insaturation de l'acide oléique confère à l'huile une certaine stabilité car il est peu sensible à l'oxydation. Les acides gras polyinsaturés essentiels sont également présents en proportions intéressantes dans l'huile et leurs bienfaits, notamment au niveau de la protection [13].

CHAPITRE II

Dégradation de l'huile d'olive

II.1 Introduction

Il existe plusieurs types d'oxydation qui mettent en œuvre des mécanismes réactionnels très différents, aboutissant au rancissement oxydatif ou hydraulique. Les altérations conduisant au rancissement oxydatif sont l'auto-oxydation, la photooxydation et oxydation enzymatique catalysée par la lipooxygénase. L'auto-oxydation dépend de plusieurs facteurs qui sont, entre autres, le degré d'insaturation de l'huile, les acides gras libres, la présence de traces métalliques et d'eau, l'emballage utilisé, la température ambiante, l'oxygène de l'atmosphère et l'exposition à la lumière du jour pour les emballages transparents. En revanche, la photooxydation est affectée par la quantité totale de pigments chlorophylliens et d'antioxydants naturels (bêta-carotène, tocophérols, phénols) contenus dans l'HOV [62, 63].

II. 2 Types d'altération des lipides

L'hydrolyse et l'oxydation sont les principales voies d'altération des lipides au cours de la production, du stockage et de la transformation des huiles. Le tableau II.1 résume les principales altérations que peuvent subir les corps gras. Ces modifications affectent la durée de vie, la qualité organoleptique, nutritionnelle et la sécurité alimentaire de ces dernières.

II.2.1 Hydrolyse

L'hydrolyse des lipides est principalement le fait d'enzymes lipolytiques. L'hydrolyse permet la production d'acides gras pouvant être convertis en alcool gras ou employés dans des réactions d'estérification ou de transestérification. Les acides gras libres formés peuvent ensuite servir de substrats pour les réactions d'oxydation [64].

II.2.2 Oxydation

L'oxydation des lipides a été reconnue comme un problème majeur affectant les huiles comestibles, ceci en influençant négativement leurs propriétés chimique, nutritionnelle et sensorielle. Initialement, l'oxydation des lipides se fait de manière lente, ensuite, elle augmente soudainement, et la durée de la première étape est appelée « période d'induction » ou « temps d'induction » [65].

II.2.3 Altération thermique

Le chauffage des lipides à des températures supérieures à 100 voire 150°C, conduit à la formation de polymères, de composés cycliques ou isomérisés.

Tableau II.1: Les principales altérations que peuvent subir les corps gras [66].

Altérations	Facteurs déclenchant	Composés produits
Hydrolytique	Eau Enzymes	Formation de : acides gras libres, glycérides partiels (mono et diglycérides).
Oxydative : La stabilité des corps gras à l'oxydation est influencée négativement par l'air, la lumière et plus précisément par l'énergie rayonnée par les radiations courtes (UV). Les traces métalliques (Fe et surtout Cu) sont des catalyseurs d'oxydation.	Air	Formation de composés volatils responsables du phénomène de rancissement. Formation de produits non volatils : Composés polaires d'oxydation, polymérisés ou non polymérisés.
Thermique	Chauffage	Réactions de polymérisation, Cyclisation.

II.3 Mécanismes réactionnels de l'auto-oxydation

L'auto-oxydation de la matière grasse abandonnée au contact de l'oxygène est un ensemble complexe de réaction non encore complètement élucidées. Elles conduisent à une rupture des chaînes carbonées avec le développement de produit pour la plupart volatils, à structure carbonylée.

Les propriétés organoleptiques de la matière grasse sont altérées: c'est le rancissement. L'auto-oxydation des acides gras insaturés (RH) procède par un ensemble de réactions en chaîne auxquelles participent surtout des radicaux libre (R[•]). On distingue les stades d'initiation de propagation et de terminaison [67, 68].

II.3.1 Initiation :

L'initiation de la réaction consiste en la formation d'un radical libre par arrachement d'un atome d'hydrogène d'une chaîne d'acide gras généralement insaturé :



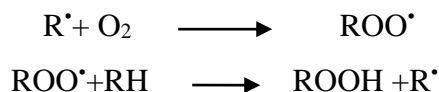
L'oxydation des huiles est d'abord très lente du fait de la faible vitesse d'initiation. En effet le départ de l'atome hydrogène est peu probable en raison de l'énergie d'activation élevée de la réaction. Il est cependant facilité par :

- Le chauffage (thermolyse)
- La lumière (photolyse)
- Les radiations ionisantes
- La présence d'ions métalliques polyvalents libres ou liées à des molécules organiques
- Certains enzymes (lipoxygénase)

Lorsque l'arrachement de l'atome d'hydrogène s'effectue en α de la double liaison, l'électron célibataire de la structure radicalaire est stabilisée par résonance. Dans le cas de l'acide oléique, le radical est formé en position n-7 ou n-10.

II.3.2 Propagation :

Les radicaux d'acides gras ainsi formés réagissent avec l'oxygène triplet dissout dans la phase lipidique ou atmosphérique après diffusion. La réaction d'un radical libre avec une molécule d'oxygène est très rapide lorsque la teneur en oxygène n'est pas limitante. L'interaction conduit à la formation d'un radical peroxy (ROO \bullet).

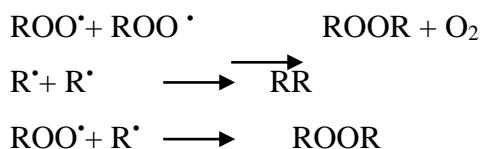


Le dernier se stabilise sa structure par l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur une autre chaîne d'acide gras (RH). Le radical libre d'acide gras (R \bullet) ainsi formé peut continuer la réaction suivant le même principe, c'est la phase de propagation.

II.3.3 Terminaison

Lorsque la concentration en radicaux libres devient suffisamment importante, ces derniers peuvent de combiner pour terminer la réaction.

Toutes ces réactions donnent lieu à des polymères non-radicalaires.



L'autoxydation de la matière grasse évolue en 3 périodes distinctes:

- la période d'induction où il y a formation d'hydroperoxydes stables, le goût de la matière grasse n'est pas altéré,
- la période d'oxydation active où la formation des hydroperoxydes est accélérée,
- la période d'accélération des réactions secondaires. L'absorption de l'oxygène est rapide sans qu'il y ait augmentation de l'indice de peroxyde, le goût de la matière grasse est fortement altéré [68].

Exemple :

L'acide linoléique, après action de l'oxygène, donne essentiellement 2 hydroperoxydes isomères (Figure II.1). Les hydroperoxydiènes conjugués, qui résultent de l'arrachement d'un hydrogène allylique sont très majoritaires par rapport aux autres.

L'acide linoléique forme lui aussi 4 hydroperoxydes, les formes 16-OOH et 9-OOH, 13-OOH, 12-OOH étant majoritaires.

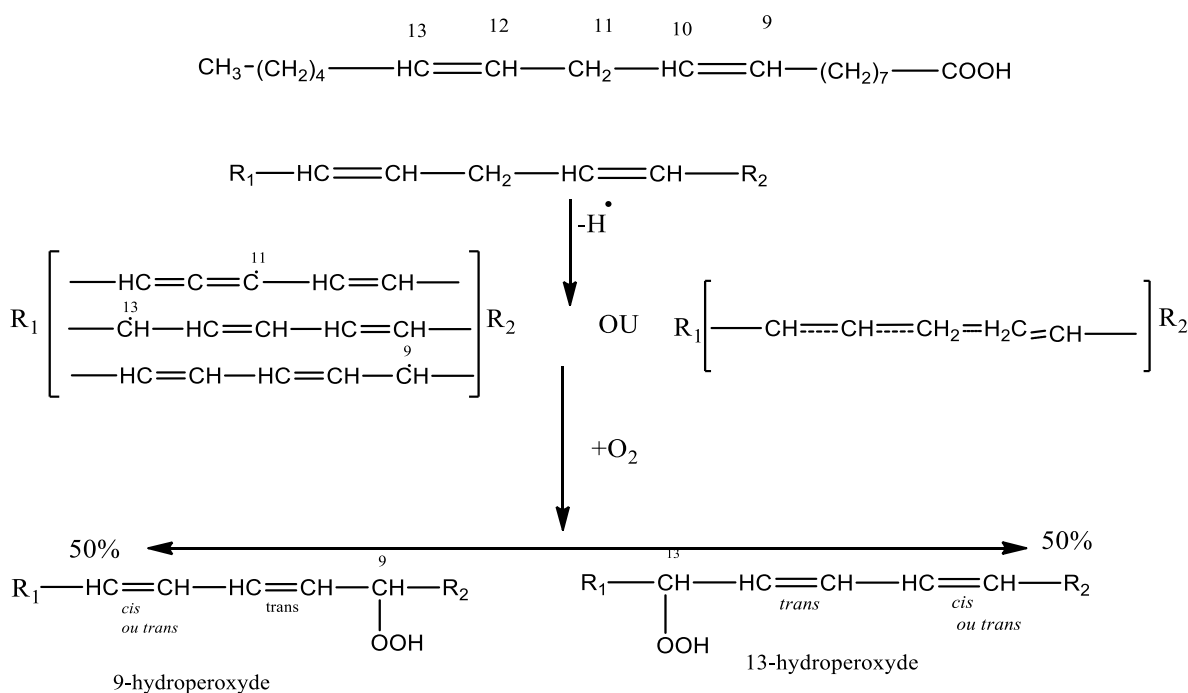


Figure II.1 : L'auto-oxydation d'un acide linoléique [68]

II.4 Nature et rôle des antioxydants

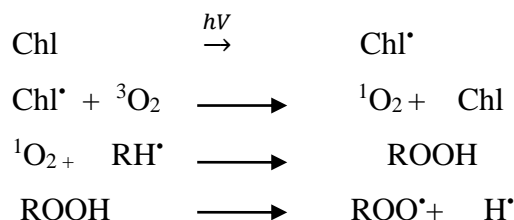
L'oxydation c'est une réaction qui peut produire des radicaux libres qui entraînent des réactions en chaîne destructrices. Les antioxydants sont capables de stopper ou retarder ces réactions en chaîne en se réduisant avec les radicaux libres et annihilant ainsi leur action. Dans l'huile d'olive on trouve les tocophérols, les caroténoïdes et les polyphénols.

II.4.1 Oxydation des chlorophylles

Plusieurs travaux de recherche George Blekas et al. et Bentakaya et al. [69, 70] ont montré en effet que les pigments de chlorophylle sont dotés d'un pouvoir prooxydant lorsque l'huile est exposée à la lumière et d'une action antioxydante à l'obscurité. Il est donc nécessaire, lors de l'évaluation de stabilité photooxydative de l'huile étudiée, de tenir compte des teneurs totales en chlorophylles et en phénoxyphytine produit de leur décomposition.

La molécule de chlorophylle passe à un état excité, suite à l'absorption d'un photon lumineux ($h\nu$). Lors de cet état métastable, de courte durée de vie, l'excitation à l'oxygène atmosphérique dissout dans l'huile. L'oxygène excité ainsi obtenu possède un excès d'énergie d'environ 22 Kcal/mole par rapport à l'oxygène atmosphérique.

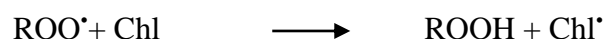
Les travaux de recherche de Rahmani [62] et ceux de Kiritsakis et Osman [63] ont montré que la vitesse de photooxydation de l'huile d'olive croît avec les concentrations de chlorophylles ou de phénoxyphytines qui lui sont ajoutées. Les chlorophylles se trouvent ainsi directement impliquées dans les phénomènes oxydatifs [71]. Pour expliquer ce phénomène le mécanisme suivant:



Chl*: chlorophylle excité.

La chlorophylle excitée (Chl*) transforme, en première étape, l'oxygène moléculaire à l'état triplet en une forme excité connue sous le nom d'oxygène singulet (${}^1\text{O}_2$). La réactivité de la molécule à l'état singulet est supérieure à celle de la même molécule à l'état triplet (${}^3\text{O}_2$).

Le radical ROO* Formé arrache ensuite un proton à la molécule de chlorophylle et aboutit à la formation d'un radical libre de la chlorophylle Chl*



Le radical (Chl') se combine ensuite à l'oxygène pour donner lieu à la formation d'une molécule incolore (une forme incolore de la molécule de chlorophylle). Ceci se traduit par une perte de la couleur de l'huile.

II.4.2 Les antioxydants phénoliques

Les composés phénoliques sont liés à la stabilité de l'huile, notamment, pour leurs propriétés biologiques. Actuellement, plusieurs composés phénoliques contenus dans l'huile d'olive, principalement l'hydroxytyrosol et ses dérivés, sont sujet de recherches approfondies dans le but d'établir une relation entre les apports alimentaires et le risque de plusieurs maladies telles que le cancer et les maladies cardiovasculaires (Tableau II.2) [72].

De nombreux phénols font partie des antioxydants primaires, réagissant avec des radicaux lipidiques, en les convertissant en des produits thermodynamiquement plus stables. Des composés tels le butylhydroxytoluène (BHT), le butylhydroxyanisole (BHA), les acides phénols, etc., suivent le mécanisme des antioxydants primaires (Figure II.2) :

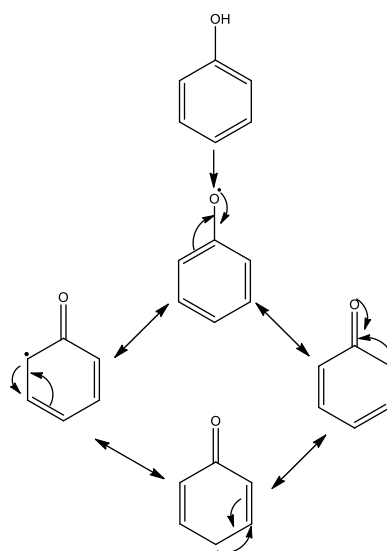
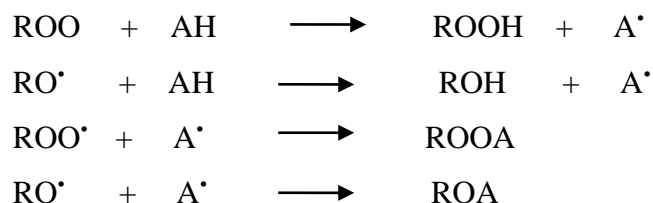
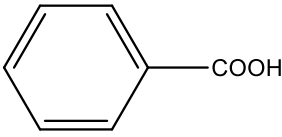
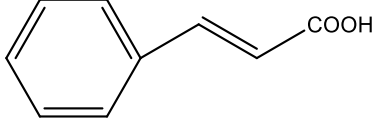
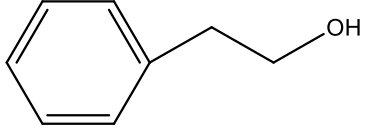
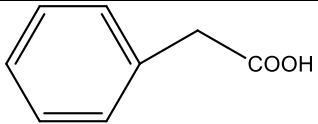


Figure II.2 Activité antioxydante des composés phénoliques

Les antioxydants les plus efficaces sont ceux qui ont les énergies de liaisons les plus faibles au niveau du groupe donneur d'hydrogène.

Tableau II.2 Les composés phénoliques dans l'huile d'olive vierge : nom de composés, la structure chimique générale et le poids moléculaire (PM : g .mol⁻¹) [72]

Composé	Substituants (PM)	Structure
Acide benzoïque et ces dérivés		
Acide 3-Hydroxy-benzoïque	3-OH (138)	
Acide p- Hydroxy-benzoïque	4-OH (138)	
3,4-Dihydroxy-benzoïque	3,4-OH (154)	
Acide gentisique	2,5-OH (154)	
Acide vanillique	3-OCH ₃ ,4-OH (168)	
Acide gallique	3,4,5-OH (170)	
Acide syringique	3,5-OCH ₃ ,4-OH (198)	
Acide cinnamique et ces dérivés		
Acide o-Coumarique	2-OH (164)	
Acide p-Coumarique	4-OH (164)	
Acide caféique	3,4-OH (180)	
Acide férulique	3-OCH ₃ ,4-OH (194)	
Acide Sinapique	3,5-OCH ₃ ,4-OH (224)	
Alcools phénoliques		
Tyrosol [(p-Hydroxyphényle) Ethanol] ou p-HPEA	4-OH(138)	
Hydroxytyrosol [3,4-dihydroxyphényle) ethanol] ou 3,4- DHPEA	3,4-OH(154)	
Autres acides phénoliques et leurs dérivés		

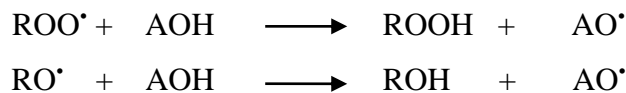
Acide p- Hydroxyphényle-acétique	4-OH (152)	
Acide 3,4-Dihydroxypényle-acétique	3,4-OH (168)	
Acide 4-hydroxy-3-méthoxypényle-acétique	3-OCH3, 4-OH (182)	

II.4.3 Tocophérols

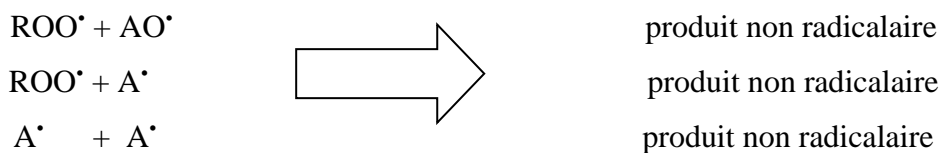
On reconnaît depuis longtemps aux tocophérols, dont la vitamine E, un rôle d'antioxydant naturel, particulièrement vis-à-vis des acides gras polyinsaturés. Les huiles végétales fluides en contiennent des quantités notables. L'oxydation des acides gras altère le métabolisme des graisses. Les antioxydants ont un rôle protecteur vis-à-vis de l'athérosclérose (les artères qui se bouchent) mais aussi antvieillissement et peuvent exercer une protection contre l'apparition de certains cancers ou de la cataracte [76].

Les tocophérols sont présents dans les huiles végétales en quantité non négligeable, sous leurs différentes formes isométriques α , β , δ , γ ; les formes α et γ étant les plus fréquentes (α - tocophérols). L'huile d'olive contient principalement l' α -tocophérol qui représente à elle seule 95 % des tocophérols totaux [73, 74, 75]. On trouve également une faible teneur en β et γ toco-phérols, alors que le δ tocophérol n'est présent qu'à l'état de traces [76].

Les tocophérols sont des dérivés du 8-méthylchroman-6-ol, possédant une chaîne latérale de 3 unités terpènes saturées. Lorsque ces chaînes sont insaturées, il s'agit de tocotriénols.



Réactions minoritaires :



Les tocophérols et certains dérivés possèdent des propriétés antioxydantes, c'est à dire la capacité à céder des atomes d'hydrogène à des radicaux libres afin de les stabiliser. A forte concentration les tocophérols deviennent oxydants. Et à des concentrations plus basses, ils contribuent à augmenter la stabilité vis-à-vis de l'oxydation, particulièrement pour des huiles à haute teneur en acide oléique. Les tocophérols sont inégalement résistants à la thermo décomposition. Un ordre de sensibilité a été établi par Zuzana et Petra [77]:

On peut envisager 2 comportements des tocophérols, l'un au niveau de la stabilité à l'oxydation, et l'autre relatif aux propriétés antipolymérisantes pendant le chauffage. Dans le cas de l'autoxydation, les tocophérols cèdent l'hydrogène de la fonction hydroxyle pour donner des radicaux tocophéroxyles, puis des tocophérylquinones (Figure II.3).

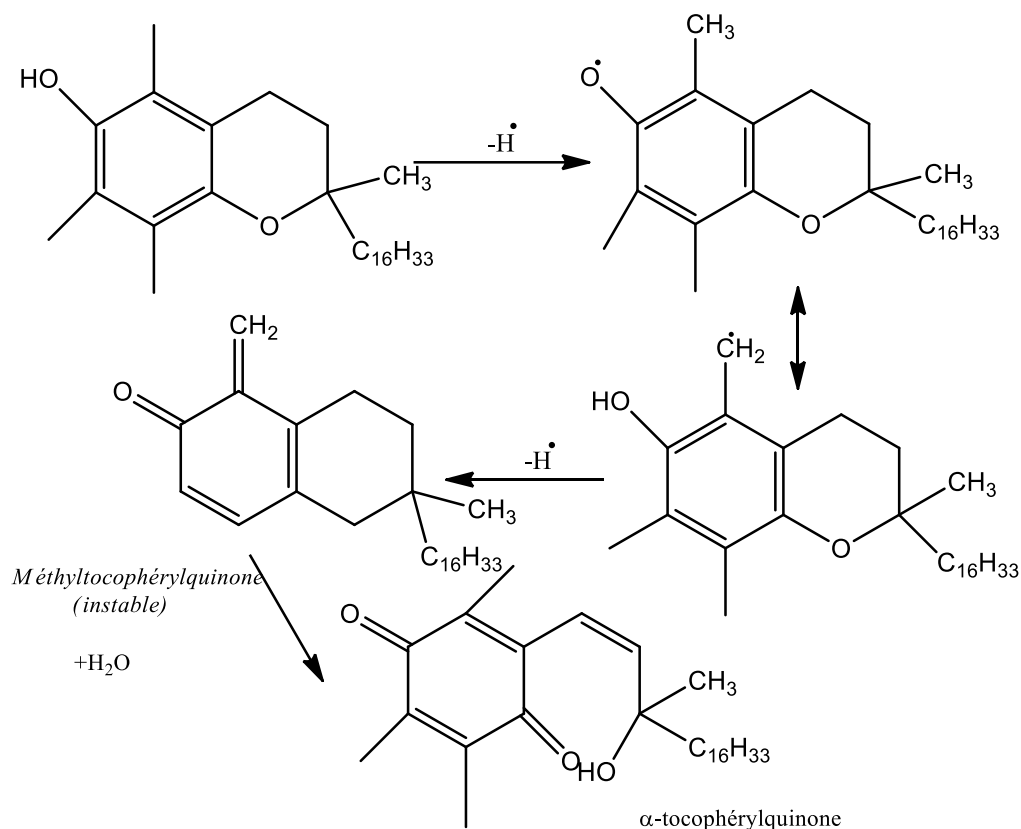


Figure II.3 Oxydation des tocophérols en tocophérylquinone [77]

II.5 Impact de l'oxydation des lipides

L'impact de l'oxydation des lipides est triple :

II.5.1 Impact nutritionnel et organoleptique

Dégradation des vitamines liposolubles et des acides gras essentiels ; développement saveurs anormales, changement de couleur,.....

II.5.2 Impact sanitaire

Les composés secondaires d'oxydation montrent des effets cytotoxiques et mutagènes (cas du malondialdéhyde, par exemple, qui réagit avec l'ADN) ou encore des effets cancérigènes, mutagènes et thermogènes (cas des monomères cyclique et oxystérols) [78].

II.5.3 Impact économique

Perte de la valeur marchande suite à l'oxydation qui déprécie la qualité du produit. C'est le cas, par exemple, des huiles d'olives vierges dont le prix est fonction de la qualité: «extra», «fine», «courante» et «lampante». L'huile d'olive vierge «extra» est meilleure qualité et se vend plus chère que les autres catégories, l'huile d'olive vierge «lampante», ne pouvant être consommée en l'état, est vendue à bas prix pour un usage industriel ou aux unités de raffinage [78].

II.6 Conclusion

L'huile d'olive est très riche en antioxydants, plusieurs études ont montré que la qualité d'une huile dépend de son procédé de fabrication et les conditions de stockage.

Pour protéger ses principales molécules de l'oxydation, l'olive a développé des moyens de défense : les composés phénoliques. Ces composés phénoliques sont partiellement retrouvés dans l'huile (même si la majorité des composés phénoliques est très hydrosoluble et est donc éliminée dans les margines) ce qui permet de prolonger sa durée de vie. S'ils permettent de protéger l'huile de l'oxydation, c'est surtout sur leur rôle *in vivo* que les scientifiques ont travaillé. Leur stabilisation semble donc être un enjeu majeur et c'est ce qui explique l'engouement de plus en plus important pour les antioxydants [13].

CHAPITRE III

Méthodes Chimométriques

III.1 Introduction

La chimiométrie est le domaine de la chimie où l'on utilise des méthodes mathématiques, informatiques et statistiques pour extraire l'information utile des données chimiques. Ces données sont représentées et visualisées par des vecteurs, des matrices, des cubes ou des « hyper-cubes » dans le cas des données multivoies [79,80].

Les méthodes d'analyses multidimensionnelles facilitent l'interprétation et l'utilisation des grands tableaux de données, qui contiennent un nombre important de variables mesurées pour un nombre d'individus élevé. Ces méthodes chimiométriques peuvent être [81] :

- descriptives (analyse qualitative ou exploratoire), comme l'analyse en composantes principales (ACP) qui met en évidence les relations existant entre les variables et les échantillons;
- discriminantes, qui ont pour objectif de rechercher la meilleure séparation possible des différents groupes prédéfinis d'échantillons. La sélection de variables pour atteindre ce but est possible, mais pas systématique;
- prédictives (de régression ou analyse quantitative), permettant d'estimer une ou plusieurs caractéristiques d'un échantillon à partir d'autres mesures effectuées sur le même échantillon, comme la régression en composantes principales ou la régression PLS (« Partial Least Squares », ou régression des moindres carrés partiels) [81].

Lorsqu'un tel modèle est établi, cela permet de remplacer la méthode de référence par la projection des nouvelles données sur ce modèle. Les données spectrales brutes, telles qu'elles sont acquises par un spectromètre, ne revêtent pas obligatoirement la forme la mieux adaptée aux traitements ultérieurs. Il est donc souvent utile d'appliquer un prétraitement aux données avant leur exploitation par des méthodes chimiométriques [81].

III.2 Prétraitements des données spectrales

Les prétraitements ont deux objectifs principaux : l'amélioration du signal, et la condensation des données. Les prétraitements visant à améliorer le signal sont évidemment en relation avec le mode ultérieur d'exploitation des données spectrales et incluent :

- 1- la réduction du bruit dans les spectres
- 2- l'élimination de l'effet des déformations de la ligne de base
- 3- l'affinage de la position des bandes d'absorption
- 4- l'élimination des variations d'intensité globale sans intérêt

La condensation des données spectrales peut se faire par des méthodes reposant sur une décomposition spectrale en variables latentes, ou par des méthodes basées sur le choix a priori des variables ou des observations jugées pertinentes pour le problème considéré [79].

III.3 Sélection de variables

Les données spectrales présentent une forte redondance. Un spectre numérisé peut ainsi être formé de plusieurs milliers de points de mesure. En réduisant l'intervalle de mesure, il y aura évidemment une augmentation du nombre de point sans forcément augmenter la qualité de l'information spectrale disponible. Il peut donc être utile de tenter de réduire les données, en perdant le minimum d'information. De plus, de nombreuses méthodes statistiques demandent une grande puissance de calcul. Il est donc parfois nécessaire de condenser les données spectrales et d'appliquer les algorithmes sur les données ainsi obtenues (thèse rana).

La sélection des régions intéressantes dans le spectre peut être tout simplement effectuée en coupant la zone n'apportant rien d'autre que du bruit au modèle, comme les régions dues aux vibrations des molécules du CO₂ ou de H₂O apparaissant souvent dans les spectres MIR. Le spectre sera ainsi limité aux régions correspondant aux informations reliées à la composition chimique de l'échantillon (Thèse Rana).

III.4 Méthodes exploratoires

Les méthodes exploratoires ont comme objectif de décrire les données, sans utilisation de connaissances a priori (méthodes non supervisées). Ces méthodes comprennent des techniques telles que:

III.4.1 L'Analyse en Composantes Principales (ACP)

Est considérée comme la méthode de base de l'analyse des données multidimensionnelles, lorsque toutes les variables observées sont de type numérique, et que l'on veut voir s'il y a des liens entre ces variables et entre les échantillons. Elle a pour objet la description des données contenues dans un tableau à n lignes (individus) et p colonnes (variables) [82].

L'ACP est une technique descriptive permettant d'étudier les relations qui existent entre des variables quantitatives, sans tenir compte, a priori, d'une quelconque structure, ni des variables ni des individus.

L'ACP est une méthode d'analyse "factorielle" classique utilisée pour la réduction du nombre de dimensions. Elle consiste en un calcul de combinaisons linéaires des variables de départ, et elle est particulièrement adaptée à l'étude exploratoire des données spectrales, même si elle peut être appliquée à tout type de données. Elle permet de remplacer les variables d'origine (absorbances, ou autre), fortement redondantes, par des variables synthétiques (facteurs ou variables latentes), les composantes principales, qui contiennent la quasi-totalité de l'information, et qui ont l'avantage d'être orthogonales entre elles (d'où la résolution des problèmes liés à la colinéarité), et classées par ordre décroissant de variance (d'où la réduction de dimensionnalité, une variance « faible » étant associée au bruit dans les données, et pouvant donc être éliminée sans perdre d'information) [82].

A l'aide de l'ACP, il est souvent possible de condenser la collection spectrale dans des proportions très importantes: 20 composantes sont en général largement suffisantes (même souvent trop) pour résumer l'information utile, et la taille de la matrice des données peut être réduite par un facteur de 10 à 100 ou plus.

L'ACP peut être réalisée par la décomposition en valeur singulière ou "Singular Value Décomposition" (SVD) qui décompose une matrice de données X en matrices orthonormées (indépendantes- linéaires), qui explore à la fois l'espace des lignes et l'espace des colonnes. Cette décomposition de matrice est basée sur les calculs des vecteurs (axes) correspondant aux plus importantes sources de variabilité présente dans X . Les vecteurs liés à l'espace des lignes de X sont désignés sous le nom de "Scores" (Coordonnées Factorielles) et ceux liés à l'espace des colonnes de X sont connus sous le nom de "Loadings" (Contributions Factorielles) [83].

Chaque composante principale se caractérise donc par trois ensembles de caractéristiques complémentaires: la variance qui y est associée, les contributions factorielles (ou "loadings") décrivant les contributions des variables initiales à cette composante, et les coordonnées factorielles (ou "scores") décrivant la position ou les coordonnées des échantillons sur cette composante principale [84].

L'interprétation des résultats d'une Analyse en Composantes Principales est habituellement assurée par la visualisation des scores et des loadings. Les données condensées résultants de l'ACP peuvent servir de variables de base à d'autres traitements statistiques tel que l'analyse discriminante ou la régression [85].

III.5 Méthodes prédictives

Les méthodes de régression utilisées pour construire un modèle d'étalonnage à partir des données de spectroscopie IR sont nombreuses. Il existe deux familles différentes de méthodes de régressions linéaires : les régressions linéaires simples (univariées), et les régressions linéaires multiples (multivariées) (thèse rana).

Dans cette étude, nous avons eu recours à la régression PLS (Partial Least Squares Regression), ou la "régression au sens des moindres carrés partiels".

Les méthodes de régression ont pour objectif de construire un modèle d'étalonnage qui permet de prédire au mieux des valeurs d'une ou plusieurs variables quantitatives Y représentant les concentrations en analytes à partir de spectres mesurés sur de nouveaux échantillons X , à l'aide des techniques statistiques multidimensionnelles comme la régression au sens des moindres carrés partiels, PLS (Partial Least Squares regression).

III.5.1 La régression PLS (Partial Least Squares regression)

Est une méthode de modélisation linéaire, qui consiste en une régression de la variable à prédire y sur des variables qui sont des variables latentes (combinaisons linéaires de x_1, \dots, x_m) où m représente le nombre de colonnes de la matrice X des variables prédictives. Les variables latentes en PLS sont construites pour maximiser la covariance entre X et y . Elles sont déterminées en tenant compte non seulement des variables prédictives mais aussi de la variable à prédire [81]. On peut calculer n vecteurs t , mais seuls les A premiers seront utilisés pour la régression, les autres seront éliminés. De cette façon, la variabilité sans intérêt est écartée et seule l'information utile est retenue dans le modèle.

$$Y = X B$$

(B : Coefficients de régression du modèle PLS)

Les coefficients de régression sont utilisés pour prédire la valeur y_p d'un nouvel échantillon, pour lequel on a mesuré les variables x : (x = vecteur ligne)

$$y_p = x B$$

Un modèle de régression PLS est basé sur la relation entre y et un jeu de variables latentes orthogonales.

La procédure PLS basée sur l'algorithme de NIPALS (Non linear Iterative Partial Least Squares) est itérative et a donc l'avantage de permettre d'arrêter la construction du modèle lorsque le nombre de variables latentes est optimal, et donc d'éliminer du « bruit » du

modèle de régression, soit par une procédure de validation croisée, soit par l'utilisation d'échantillons d'étalonnage et de validation [86].

L'élaboration du modèle d'étalonnage pour la prédiction des constituants correctement choisis se fait selon les étapes suivantes :

- * Sélection d'échantillons d'étalonnage et de validation;
- * Détermination des valeurs de référence associées à chacun de ces échantillons (données y) par la méthode de référence;
- * Enregistrement des spectres du jeu d'étalonnage (données X) ;
- * Calcul du modèle mathématique de prédiction ($y=f(x)$);
- * Validation du modèle de prédiction.

La validation croisée « leave-one-out » consiste à déterminer le nombre optimal de variables latentes à utiliser dans le modèle en se basant sur le seul jeu d'échantillons d'étalonnage, sans recourir à un jeu d'échantillons de validation séparé. La validation croisée est réalisée en enlevant successivement chaque échantillon du jeu d'étalonnage.

Dans un premier temps, l'échantillon n°1 est écarté du jeu de taille n, et l'étalonnage est réalisé sur les n-1 échantillons restants et le modèle établi est testé sur l'échantillon 1 en comparant sa valeur prédite à sa valeur observée. Ensuite, l'échantillon 1 est réintégré et c'est au tour de l'échantillon 2 d'être écarté. De ce fait, la procédure se poursuit en écartant tour à tour chacun des échantillons de rôle de l'étalonnage, pour servir à tester le modèle. Une fois tous les échantillons testés, la procédure est répétée avec une variable latente de plus, et ainsi de suite jusqu'à ce que le nombre maximal de variables latentes soit atteint. La dimensionnalité optimale correspond au nombre de variables latentes donnant un minimum d'écarts entre les valeurs prédites et valeurs mesurées pour les échantillons écartés. Le critère statistique caractérisant la qualité du modèle est l'erreur quadratique de validation croisée, RMSECV (Root Mean Square Error of Cross Validation) dont la formule est [87]:

$$\text{RMSECV}_k = \sqrt{\frac{\text{PRESS}_k}{n}}$$

Avec:

k : est le nombre des variables latentes;

PRESS_k : est la somme l'erreur quadratique de validation croisée pour le modèle et n est le nombre d'échantillons d'étalonnage [87].

Remarque: Tous les calculs ont été réalisés en utilisant le logiciel Minitab 16.

III.6 Conclusion

La chimiométrie est la science de l'acquisition, l'analyse des données chimiques et de la validation des modèles et présente un domaine principal de la chimie analytique. Elle inclut le traitement du signal et les méthodes statistiques adaptées aux données spectrales. Le développement des méthodes analytiques est de plus en plus fortement lié aux progrès chimiométriques.

CHAPITRE IV

Matériels et Méthodes Analytiques

IV.1 Solvants et réactifs

Les solvants, les réactifs et produits chimiques utilisés dans les différentes investigations, ainsi que leur origine et pureté, sont présentés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1: Solvants et réactifs utilisés au cours des travaux

Nom du produit	CAS	Fournisseur	M (g/mol)
Ethanol	[64-17-5]	Sigma- Aldrich	46.07
Cyclohexane	[110-82-7]	VWR Chemicals	84.16
Hydroxyde de potassium	[1310-58-3]	Riedel-de Haën	56.11
Acide chlorhydrique	[7647-010]	Sigma- Aldrich	36.46
Toluène	[5108-88-3]	Sigma- Aldrich	92.13
Réactif de Wijs	[212-739-8]	VWR Chemicals	466.53
Iodure de potassium.	[7681-11-0]	Riedel-de Haën	166.00
Phénolphtaléine	[77-09-8]	Sigma- Aldrich	318.32
Tétrachlorure de carbone	[56-23-5]	Sigma- Aldrich	153.82
Thiosulfate de sodium	[10102-17-7]	Fluka	248.18
Empois d'amidon	[9005-25-8]	Riedel-de Haën	/
Dichlorométhane	[23-354-428]	VWR	84.93
Chloroforme	[6766-3]	Sigma- Aldrich	119.38
Acide acétique glacial	[64-19-7]	Riedel-de Haën	60.05

IV.2 Matières végétales

Les échantillons d'huile d'olive sont collectés à partir d'unités d'extraction localisées dans plusieurs régions oléicoles.

- ❖ L'étude de la caractérisation de l'huile d'olive a porté sur 6 échantillons collectés durant trois campagnes consécutives 2007/2008, 2008/2009, 2009/2010 et répartis comme suit :

- Un (1) échantillon de la wilaya de Guelma (E1),
- Un (1) échantillon de Lakhdaria, wilaya Bouira (E2),
- Un (1) échantillon de la région de Collo (E3),
- Un (1) échantillon de la wilaya de Bejaia (E4),
- Un (1) échantillon de la wilaya de Constantine (E5),
- Un (1) échantillon de la wilaya de Tizi-Ouzou (E6).

Il est à noter que tous les échantillons sont issus des huileries modernes sauf pour l'échantillon E3 qui est issu d'une huilerie traditionnelle.

- ❖ L'étude de l'oxydation accélérée a porté sur 5 échantillons collectés durant la campagne 2012-2013 et répartis comme suit :

- Un (1) échantillon de la wilaya de Guelma (HG),
- Un (1) échantillon de la région de Collo (HC),
- Un (1) échantillon de la wilaya de Béjaia (HB),
- Un (1) échantillon de la wilaya de Jijel (HJ),
- Un (1) échantillon de la wilaya de «Le Kef » Tunis (HT).

❖ L'étude de l'oxydation douce a porté sur 4 échantillons collectés durant la campagne 2012-2013 et répartis comme suit :

- Un (1) échantillon de la wilaya de Guelma (HG),
- Un (1) échantillon de la région de Collo (HC),
- Un (1) échantillon de la wilaya de Skikda (HS),
- Un (1) échantillon de la wilaya de Milla (HM).

La carte topographique (Figure IV.1) résume les différents sites de prélèvement.

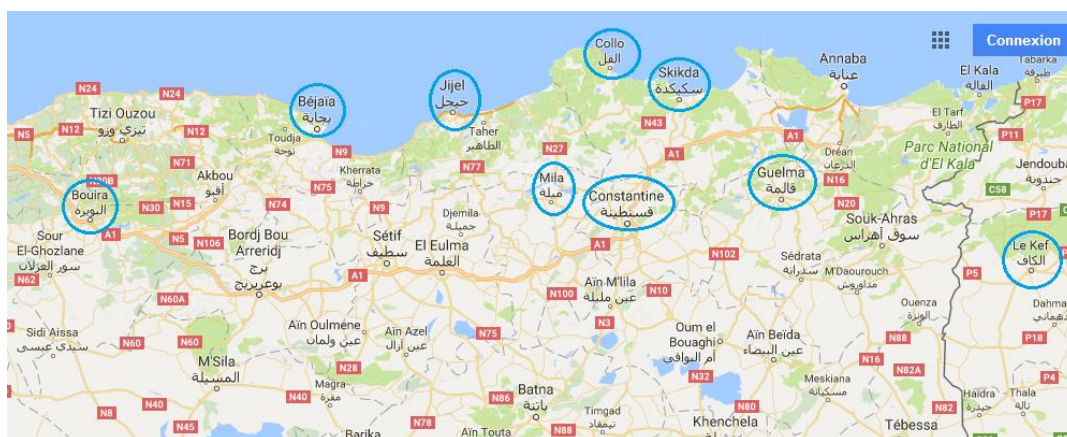


Figure IV.1 : Localisation des régions qui ont participé à l'étude

Les analyses des caractéristiques chimiques de divers échantillons d'huiles d'olive, collectés au niveau d'unité de trituration régionales, ont été effectués selon les normes commerciales établies par le COI applicables à l'huile d'olive et à l'huile de grignons d'olive [8].

IV. 3 Conditions de chauffage

IV.3.1 Oxydation accélérée

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'effet de l'augmentation de la température sur l'huile d'olive extra vierge selon différentes région.

L'huile d'olive extra vierge de cinq régions différentes « HC, HJ, HB, HG et HT » a été chauffée à des températures dans l'intervalle est entre 25°C et 250°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) dans un bain d'huile pendant 15 minutes.

Cette gamme de température a été choisie en rapport avec les usages quotidiens. Les prélèvements sont faits avant chauffage, puis dès que l'huile atteint la température ciblée (15 à 20 min). La désignation de chaque échantillon pour chaque température est bien présentée dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2: Abréviations utilisés pour les échantillons d'huile d'olive

Echantillon	Désignation	Echantillon	Désignation	Echantillon	Désignation
HC 25	Huile de Collo à 25°C	HJ 25	Huile de Jijel 25°C	HB 25	Huile de Bejaia 25°C
HC 60	Huile de Collo chauffée à 60°C	HJ 60	Huile de Jijel chauffée à 60°C	HB 60	Huile de Bejaia chauffée à 60°C
HC 80	Huile de Collo chauffée à 80°C	HJ 80	Huile de Jijel chauffée à 80°C	HB 80	Huile de Bejaia chauffée à 80°C
HC 110	Huile de Collo chauffée à 110°	HJ 110	Huile de Jijel chauffée à 110°	HB 110	Huile de Bejaia chauffée à 110°
HC 150	Huile de Collo chauffée à 150°C	HJ 150	Huile de Jijel chauffée à 150°C	HB 150	Huile de Bejaia chauffée à 150°C
HC 200	Huile de Collo chauffée à 200°C	HJ 200	Huile de Jijel chauffée à 200°C	HB 200	Huile de Bejaia chauffée à 200°C
HC 250	Huile de Collo chauffée à 250°C	HJ 250	Huile de Jijel chauffée à 250°C	HB 250	Huile de Bejaia chauffée à 250°C
Echantillon	Désignation	Echantillon	Désignation		
HG 25	Huile de Guelma à 25°C	HT 25	Huile de Tunis à 25°C		
HG 60	Huile de Guelma chauffée à 60°C	HT 60	Huile de Tunis chauffée à 60°C		
HG 80	Huile de Guelma chauffée à 80°C	HT 80	Huile de Tunis chauffée à 80°C		
HG 110	Huile de Guelma chauffée à 110°	HT 110	Huile de Tunis chauffée à 110°		
HG 150	Huile de Guelma chauffée à 150°C	HT 150	Huile de Tunis chauffée à 150°C		
HG 200	Huile de Guelma chauffée à 200°C	HT 200	Huile de Tunis chauffée à 200°C		
HG 250	Huile de Guelma chauffée à 250°C	HT 250	Huile de Tunis chauffée à 250°C		

IV.3.2 Oxydation douce

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'effet de l'altération de l'huile d'olive extra vierge de différentes régions au cours de temps en fixant la température.

Quatre échantillons d'huile d'olive (HG, HC, HM, HS) ont été chauffées dans une étuve de type « memmert » à 60 °C pendant 90 jours avec un pas de 10 jours entre chaque mesure. Tous les échantillons étudiés sont conservés dans des bouteilles en verre opaque dans l'obscurité et à température ambiante jusqu'à le jour de l'analyse.

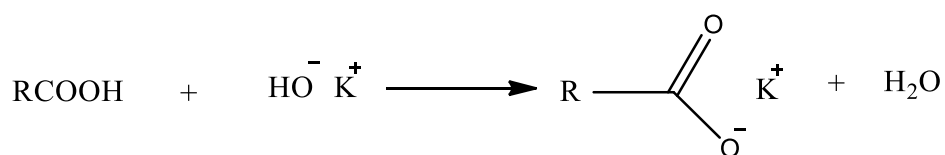
IV.4 Détermination des caractéristiques chimiques

On a déterminé les indices d'acide, indices de saponification, indice de peroxyde et indice d'iode à différente température ainsi que l'analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier et l'Ultraviolet -Visible. Toutes les analyses ont été réalisées en trois fois dans un même intervalle de temps.

IV.4.1 Acidité libre

L'acidité libre permet de contrôler le niveau de dégradation hydrolytique, enzymatique ou chimique, des chaînes d'acides gras des triglycérides. Ceci est à l'origine d'acides gras libres et de glycérides partiels (mono et diglycérides) [9].

Elle correspond à la teneur en pourcentage d'acide gras (exprimée en acide oléique) présent dans l'huile d'olive et représente un paramètre important dans l'évaluation de sa qualité. L'acidité est mesurée selon la méthode ISO 660 [88]. Le principe repose sur la neutralisation des acides gras à l'aide d'une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium de normalité 0.5 M pour donner des savons selon la réaction suivante :



La détermination est effectuée sur l'échantillon filtré. 4g d'huile d'olive sont dissout dans 100 ml du mélange éthanol/toluène (V/V), puis titré, en agitant, avec la solution d'hydroxyde de potassium (KOH) à 0.1 N en présence de 0.3 ml de la solution de phénolphaléine à 1% dans l'éthanol, jusqu'à virage de l'indicateur (coloration rose).

L'acidité, exprimée en pourcentage est égale à :

$$\% \text{ ac. oléique} = \frac{(V \text{ KOH} \times C \times M)}{10 \times m_{\text{Huile}}}$$

Où : V est le volume en ml de la solution titrée de KOH utilisé,
 C est la concentration exacte, en moles /litre, de la solution titrée de KOH utilisé,
 M est le poids molaire, en g/mole, de l'acide adopté pour l'expression du résultat
 (=282),
 m est la prise d'essai en grammes.

IV.4.2 Indice de saponification

C'est le nombre de milligrammes de KOH nécessaires pour transformer en savon les acides gras libres et les glycérides contenues dans 1 gramme de corps gras.

Pour déterminer l'indice de saponification, nous avons appliqué la méthode ISO 3657 [89]. 4 g d'échantillons sont pesés puis mis en solution dans 50 ml de KOH alcoolique dans un ballon Büchi de 250 ml. Un réfrigérant est ensuite placé sur le ballon et l'échantillon est alors chauffée à 80° C pendant 1h 30 mn pour être sûr que la saponification soit complète

Après refroidissement du récipient, l'échantillon est titré avec du HCl 0.5 N jusqu'à disparition complète de la couleur rose. Le blanc est juste composé de 50 ml de KOH alcoolique. L'indice de saponification est calculé selon l'équation :

$$\text{Indice de saponification} = \frac{V' - V}{m} \times 56.1$$

Où : V' est le volume d'HCl 0.5 N requis pour titrer le blanc,
 V est le volume d'HCl 0.5 N requis pour titrer l'échantillon,
 m est la prise d'essai en grammes.

IV.4.3 Indice d'iode

L'indice d'iode d'un corps est la masse d'iode, exprimée en gramme. Il permet d'évaluer le degré d'insaturation. Pour déterminer l'indice d'iode, nous avons appliqué la méthode ISO 3961 [90].

Le principe se base sur le titrage, par le thiosulfate de sodium, de l'excès de réactif de Wijs transformé en iode par l'addition de l'iodure de potassium. 0.2 g d'huile d'olive pesé dans une fiole de 500 ml est mis en solution dans 15 ml de tétrachlorure de carbone et 15 ml de réactif de Wijs sont ajoutés. Une fois bouchée, la fiole est agitée doucement et placée dans un endroit

à l'abri de la lumière pendant 1 heure à 20°C. Après ce temps, 20 ml de KI à 100 g/l et 150 ml d'H₂O distillée sont additionnés.

L'échantillon est titré avec le thiosulfate de sodium (0.1 N) en utilisant comme indicateur une solution d'empois d'amidon à 0.5% (quelques gouttes). Le titrage est poursuivi jusqu'au moment où la couleur bleue disparaît, après agitation très vigoureusement. Un essai à blanc sans l'huile est réalisé en même temps dans les mêmes conditions.

L'indice d'iode est calculé selon la formule suivante :

$$\text{Indice d'iode} = \frac{V' - V}{m} \times T$$

Où V' : volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc ;
V : Le volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour la prise d'essai ;
T est le titre exact de la solution de thiosulfate de Sodium utilisée ;
m est la prise d'essai en grammes.

IV.4.4 Indice de peroxyde

Il estime l'état d'autoxydation de l'huile ; c'est un mécanisme lent mais inéluctable. En effet, les corps gras peuvent s'oxyder en présence d'oxygène et de certains facteurs favorisant (température élevée, eau, enzyme, trace de métaux Cu, Fe...). Cette autoxydation ou rancissement aldéhydique conduit dans un premier temps à la formation de peroxydes (ou hydroperoxydes) qui se décomposent ultérieurement en dérivés carbonylés aldéhydes et hydrocétones (responsables de l'odeur de rance) et en divers produits oxygénés (alcools, acides...).

La détermination de la teneur en peroxydes dans les huiles permet d'évaluer le niveau d'oxydation primaire produite au cours du stockage et/ou l'élaboration de l'huile. La formation des peroxydes est due à la présence de l'oxygène dissout dans l'huile et de certains facteurs favorisant (UV, eau, enzyme, trace de métaux, etc.). En particulier, deux types d'oxydation peuvent être distingués: l'auto-oxydation et la photo-oxydation. Dans les deux cas, un radical libre se forme à partir d'un acide gras insaturé qui réagit avec une molécule d'oxygène provoquant la formation d'un radical peroxydique, ceci réagit avec une autre molécule d'acide gras et forme par la suite un hydroperoxyde (auto-oxydation). Dans le cas de la photo-oxydation, les radiations lumineuses (U.V) excitent une molécule du pigment (par exemple la chlorophylle) qui initie le processus de l'oxydation en présence d'oxygène.

L'indice de peroxyde c'est la quantité de peroxyde présent dans l'échantillon, exprimée en milliéquivalents d'oxygène actif contenu dans un kilogramme de produit, oxydant l'iodure de potassium avec libération d'iode. L'indice de peroxyde nous permet d'évaluer l'état de fraîcheur de l'huile. . Pour déterminer l'indice de peroxyde, nous avons appliqué la méthode ISO 3960 [91].

Le principe repose sur le titrage de l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. 1 g d'huile d'olive est pesé dans une fiole à 0.001 g près et mélangé avec 10ml de dichlorométhane ; le tout est agité. 15 ml d'acide acétique glacial ainsi que 1ml d'Iodure de potassium (KI) sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 1 minute et laissé reposer pendant 5 minute à l'abri de la lumière et à une température de 15 à 25°C. 75 ml d'eau distillée sont additionnés suivi d'un titrage de l'iode libéré avec une solution de thiosulfate de sodium $[\text{C}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)]$ à 0.01 N en agitant vigoureusement et en employant la solution d'amidon (1g/100 ml) comme indicateur jusqu'à disparition de la couleur. Un essai à blanc est effectué simultanément.

L'indice de peroxyde en milliéquivalent d' O_2/kg est calculé selon l'équation :

$$\text{Indice de peroxyde} = \frac{V-V'}{m} \times N \times 1000$$

Où : V : Le volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour la prise d'essai ;

V' : Le volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc ;

N : La normalité de la solution de thiosulfate de sodium utilisé ;

m : La masse de la prise d'essai en grammes.

IV.4.5 Analyse spectrophotométrique dans l'ultra-violet

L'étude par ultraviolet-visible a été réalisée au niveau du laboratoire de chimie analytique du département des sciences et technologie de l'université de Skikda.

Les diènes et les triènes conjugués sont à doser dans l'huile d'olive selon la norme du Méthode ISO 3656 [92]. Cet examen spectrophotométrique dans l'ultraviolet peut fournir des indications sur la qualité d'une matière grasse.

La détermination de l'absorbance à 232 nm et au voisinage de 270 nm permet la détection des produits d'oxydation des acides gras insaturés, lorsqu'ils ont une structure diénique conjuguée (exp : hydroperoxyde linoléique C18: 2), et des produits secondaires

d'oxydation ayant une structure triénique (dans le cas de la présence d'acides gras à trois doubles liaisons).

Les échantillons d'huile d'olive (10 mg à 20 mg) sont dilués dans du cyclohexane (25 ml), jusqu'à l'obtention de densités optiques (DO) inférieures à 1. La lecture des absorbances est effectuée dans une cuve en quartz par rapport à celle du solvant, sur un spectrophotomètre de marque : SHIMADZU UV-1605, équipé d'une fibre optique d'1 cm d'épaisseur (Figure IV.2). Les valeurs d'extinctions spécifiques à 232 nm et 270 nm et le ΔK sont calculées selon la formule suivante:

$$K_{232} = \frac{Abs_1 + Abs_2}{P \times 10} \qquad K_{270} = \frac{Abs_1 + Abs_2}{P \times 10}$$

$$\Delta K = K_{270} - 1/2 (K_{266} + K_{274})$$

- K_{232} : extinction spécifique à $\lambda=232$ nm
- K_{270} : extinction spécifique à $\lambda= 270$ nm.
- K_{266} : extinction spécifique à $\lambda= 266$ nm
- K_{274} : extinction spécifique à $\lambda=274$ nm.
- P=Prise d'essai en g.

Cette analyse prévoit aussi la détermination de la variation de l'extinction spécifique ΔK selon l'équation suivante : $\Delta K = K_m - (K_{m-4} + K_{m+4}) / 2$ où K_m est l'extinction spécifique à la longueur d'onde d'absorbance maximale m, aux environs de 270 nm.



Figure IV.2: Spectrophotomètre UV-Visible type SHIMADZU UV-1605

IV.4.5.1 Dosage des caroténoïdes totaux

Le β -carotène, est généralement le composé le plus abondant et le plus commun dans les corps gras d'origine végétale. On se base sur le fait que les pigments caroténoïdes présentent des structures voisines et donc qu'ils ont tous la propriété d'absorber la lumière entre 400 et 500 nm.

1 g d'huile a été dissout dans 10 ml du cyclohexane. On a déterminé l'absorbance à 470 nm, en utilisant comme référence le solvant employé.

Caroténoïdes totaux (exprimés en β -carotène) en mg/kg d'huile :

$$\text{Teneur en caroténoïdes (mg/kg)} = \frac{\text{Abs 470} \times 10^6}{2000 \times 100 \times d}$$

Avec :

- Abs 470: Absorbance à 470 nm ;
- d : densité de l'huile;
- 2000 : coefficient d'extinction β -carotène dans l'huile.

IV.4.5.2 Dosage quantitatif des chlorophylles

La teneur en chlorophylles dans les huiles est déterminée selon la méthode décrite par wolf [93], basée sur une quantification par spectrophotométrie. A l'aide d'un spectrophotomètre, on a effectué à la longueur d'onde 670 nm, les mesures de l'absorbance de chaque échantillon dans une cuve de 1cm d'épaisseur, en utilisant comme référence le solvant employé. La teneur en chlorophylle dans l'huile est exprimée en milligrammes par kilogramme de matière grasse est donnée par la relation suivante:

$$\text{Chlorophylles} \left(\frac{mg}{kg} \right) = \frac{\text{Abs 670} \times 10^6}{613 \times 100 \times d}$$

Avec

- Abs 670 : absorbance à 670 nm
- d : densité de l'huile
- 613 : coefficient d'extinction de la chlorophylle dans l'huile

IV.4.6 Analyse FTIR

L'étude par infrarouge (FTIR) est réalisée au niveau du laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux (LAIGM), université Guelma.

Le spectromètre IR à Transformée de Fourier utilisé pour cette étude est le Spectrum one de Perkin Elmer piloté par un micro-ordinateur menu d'un logiciel d'acquisition des

données Spectrum permettant l'enregistrement des spectres dans le moyen infrarouge en fonction de la combinaison source/séparatrice/détecteur utilisée.

Le spectromètre Spectrum One (FTIR) de Perkin Elmer (Figure IV.3) est un instrument autonome à poser sur la surface de travail et 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 permet de recueillir les données sur un éventail total de 4500 à 400 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.



Figure IV.3: Spectromètre FTIR « Spectrum One »

Une goutte d'huile est déposée et bien étalée sur la surface centrale de la pastille en KBr à l'aide d'un tube capillaire. Le nettoyage des deux pastilles après chaque mesure est effectué avec le chloroforme.

IV.4.6.1 Prétraitements des données spectrales :

Les prétraitements ont deux objectifs principaux : l'amélioration du signal et la condensation des données. Les prétraitements visant à améliorer le signal sont évidemment en relation avec le mode ultérieur d'exploitation des données spectrales et incluent :

- La réduction du bruit dans les spectres.
- L'élimination de l'effet des déformations de la ligne de base.

- L'affinage de la position des bandes d'absorption.
- L'élimination des variations d'intensité globale sans intérêt.

IV.4.6.2 Amélioration du signal

Les spectres sont affectés par les propriétés physiques de l'échantillon (tailles et distribution des particules) et par des variations du chemin optique. Les prétraitements permettant d'améliorer le signal sont ainsi indispensables pour une meilleure analyse des données, en éliminant l'effet du bruit ou d'une déformation dans le spectre. Ces traitements comprennent [94]:

- Correction linéaire de la ligne de base : Transforme une ligne de base pentue en une ligne de base horizontale.
- Normalisation : réduit très fortement les variations d'intensité générales des spectres. Il consiste à diviser la valeur de chaque variable d'un spectre par un nombre représentatif de l'intensité générale de ce spectre.

CHAPITRE V

Résultats et discussion

V.1 Caractérisation de l'huile d'olive pendant trois campagnes : 2007/2008, 2008/2009 et 2009/2010

V.1.1 Analyse physicochimique

Les caractéristiques physicochimiques des huiles étudiées ont été déterminées selon la norme commerciale du Conseil Oléicole et les résultats trouvés sont rassemblés dans le Tableau V.1. Toutes les analyses ont été réalisées en trois fois dans un même intervalle de temps.

Le Tableau V.1 montre la variation de l'acidité libre et de l'indice de peroxyde pendant trois campagnes : 2007/2008, 2008/2009 et 2009/2010.

Tableau V.1 : Variation de l'acidité libre et de l'indice de peroxyde

	2007/2008		2008/2009		2009/2010	
	Acidité Libre	IP	Acidité Libre	IP	Acidité Libre	IP
E1	0.83	10.65	0.60	9.98	0.56	9.91
E2	1.01	11.98	0.73	11.36	0.65	10.85
E3	0.44	5.99	0.43	5.89	0.44	6.09
E4	0.71	16.25	0.63	14.26	0.66	15.97
E5	0.74	16.48	0.79	16.65	0.82	17.62
E6	0.69	16.38	0.70	16.47	0.64	16.10

Acidité Libre : Acidité libre % (g d'acide.oléique/100 g d'huile)

IP : Indice de peroxyde (meq d'O₂/ kg d'huile)

V.1.1.1 Détermination de L'acidité libre

Les résultats, d'analyse d'acidité des huiles d'olives produites pendant trois campagnes : 2007/2008, 2008/2009 et 2009/2010, sont présentés sur la figure V.1.

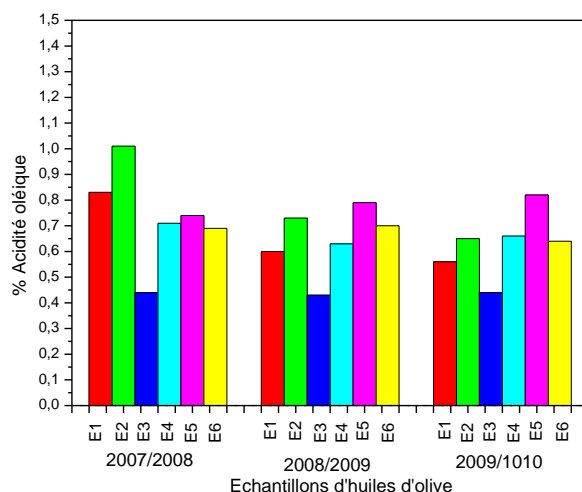


Figure V.1 : Représentation graphique d'acidité libre des échantillons d'huiles d'olive des trois campagnes oléicoles 2007/2008, 2008/2009 et 2009/2010

On constate, pour la campagne oléicole 2007/2008, que les échantillons analysés E1 et E2 présentent un taux d'acidité légèrement supérieure à 0.8% « la limite permise par la norme du COI pour la classification en tant que huile d'olive vierge extra » donc on peut les classer dans la catégorie huile d'olive vierge ; le reste présente un taux d'acidité se situant à la limite de celui des huiles de la catégorie vierge extra. L'échantillon E3 qui est issu d'une huilerie traditionnelle montre la plus faible acidité.

Les huiles des deux campagnes oléicoles 2008/2009 et 2009/2010 sont généralement marquées par de faibles taux d'acidité avec des valeurs enregistrées nettement inférieures à la limite d'acidité d'huile d'olive de la catégorie vierge extra. Les facteurs responsables d'acidité élevée sont liés à l'exposition excessive des olives et des huiles extraites à l'air et à la lumière, le réchauffement de la pâte d'olive et une longue durée de malaxage ne sont pas à écarter non-plus.

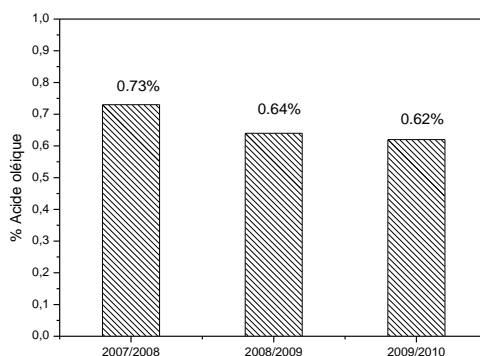


Figure V.2 : Représentation graphique des moyennes d'acidité libre des échantillons d'huiles d'olive des trois campagnes oléicoles 2007/2008, 2008/2009 et 2009/2010.

L'acidité moyenne de la campagne 2007/2008 est de l'ordre de 0.73% (Figure V.2). Pour la campagne oléicole 2008/2009 l'acidité des échantillons des huiles d'olives analysées est inférieure à celle enregistrée en 2007/2008. Le taux d'acidité moyen de la campagne 2009/2010 (0.62%) connaît une nette amélioration par rapport à celui enregistré en 2007/2008.

V.1.1.2 Détermination de l'indice de peroxyde (IP)

On remarque que l'indice de peroxyde (IP) pour les échantillons étudiés (Figure V.3) oscille entre 5.89 à 17.62 meq O₂/ kg d'huile. Ces valeurs restent inférieures à la limite établie par la norme commerciale du Conseil Oléicole International pour les huiles d'olives vierges (≤ 20 méq O₂ actif / kg d'huile olive).

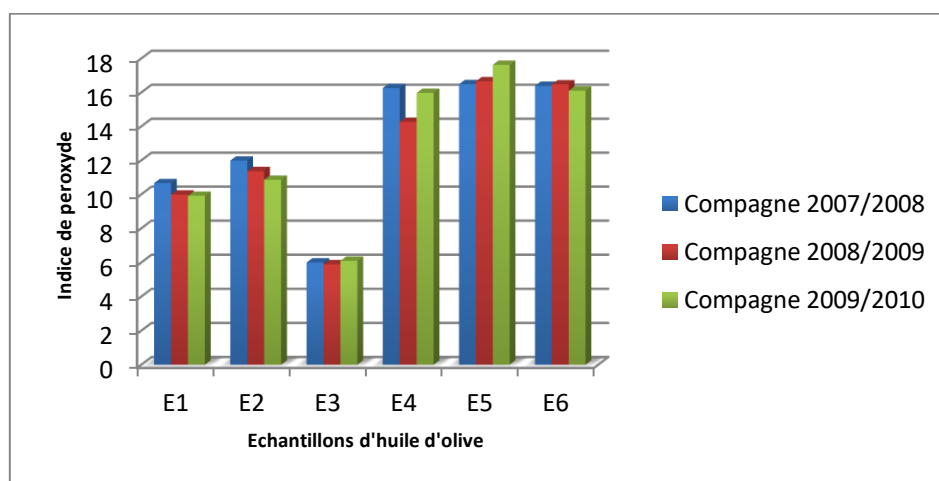


Figure V.3 : Représentation graphique de l'indice de peroxyde des échantillons d'huiles d'olive des trois campagnes oléicoles 2007/2008, 2008/2009 et 2009/2010.

Pour l'échantillon E3 on remarque qu'il a un IP le plus faible. Cependant, les échantillons E4, E5 et E6 des trois campagnes ont des valeurs d'IP proches de la limite établie par le COI. Ceci peut être expliqué par une oxydation des huiles d'olive suite aux conditions de récoltes et post récoltes des olives.

V.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR)

Les échantillons d'huile d'olive sont analysés ainsi par FTIR et les spectres enregistrés sont représentés par la figure V.4.

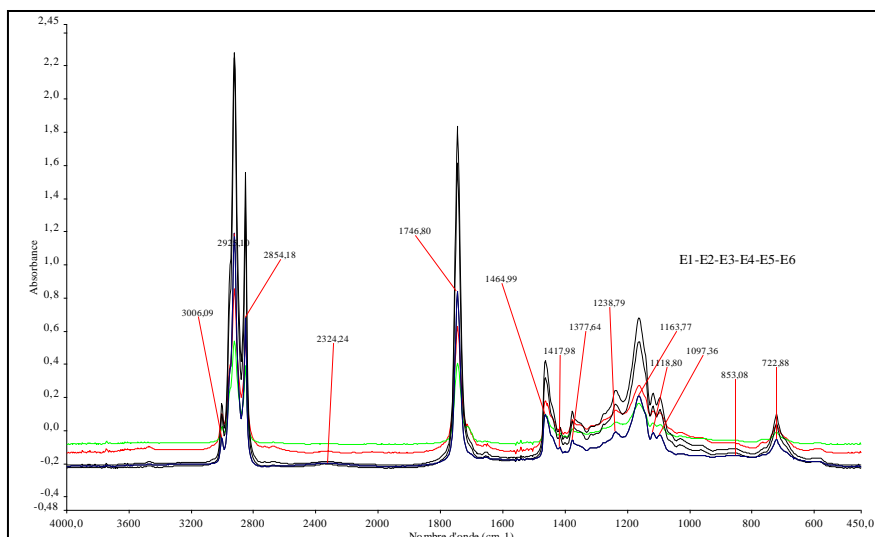


Figure V.4 : Spectre FTIR des échantillons d'huile d'olive à la température ambiante (25°C)

Les régions spectrales (Figure V.4) peuvent être divisées de la manière suivante [95]:

- **3040-3000 cm^{-1} :** Cette région contient les vibrations fondamentales d'élongation des groupements $=\text{C}-\text{H}$ entre 3005 et 3020 cm^{-1} . L'intensité de l'absorption dans cette région est proportionnelle au nombre de doubles liaisons.
- **3000-2800 cm^{-1} :** Cette partie du spectre est caractéristique des vibrations d'élongation du groupe $\text{C}-\text{H}$ aliphatique. Quatre bandes sont observables, dont deux sont plus au moins intenses: à 2961 cm^{-1} , la bande est attribuable à la vibration d'élongation asymétrique du groupement CH_2 ; à 2935 cm^{-1} une bande est associée à l'élongation asymétrique du groupement CH_3 . Deux autres bandes d'intensité plus faibles, à 2880 cm^{-1} et vers 2863 cm^{-1} sont attribuées respectivement à l'élongation symétrique du groupe CH_3 et celle du groupe CH_2 .
- **1700-1755 cm^{-1} :** Deux types de vibrations distinctes sont observables. L'élongation du groupe $\text{C}=\text{O}$ des esters est visible vers 1745 cm^{-1} . Une deuxième bande entre 1721 et 1701 cm^{-1} est attribuable à l'élongation du groupe $\text{C}=\text{O}$ des acides.
- **1500-1300 cm^{-1} :** Les bandes à 1460 cm^{-1} et 1381 cm^{-1} sont attribuables respectivement aux vibrations de déformation des groupes CH_2 et CH_3 .
- **1190-1180 cm^{-1} :** Cette bande correspond à la vibration d'élongation du groupe $\text{C}-\text{O}$ acide.
- **1150 cm^{-1} :** Cette bande est attribuable aux vibrations d'élongation du groupe $\text{C}-\text{O}$ ester. La bande du groupe $\text{C}-\text{O}$ est en effet déplacée vers les basses fréquences sous l'influence de l'effet donneur inductif du groupement $\text{O}-\text{R}$.

- **1123 cm⁻¹**: Cette bande a une intensité relativement faible. Il s'agit d'une bande de déformation de cisaillement du groupe CH₃.
- **935 cm⁻¹**: Vibrations de déformation dans le plan du groupe O–H des acides carboxyliques.
- **967 cm⁻¹**: Vibrations de déformation du groupe =C–H "trans".
- **727 cm⁻¹**: L'intensité de cette bande est directement liée aux vibrations de déformation ("rocking") du groupe CH₂.

Conclusion

L'étude des paramètres de qualité des huiles d'olives issues pendant trois campagnes : 2007/2008, 2008/2009, 2009/2010 a permis de classer les huiles d'olive étudiées en deux catégories : huiles d'olive extra vierges et huiles d'olive vierges.

L'échantillon E3 qui est issu d'une huilerie traditionnelle a une acidité libre la plus faible (0.44%) avec un IP le plus faible (5.99 meq O₂/ kg d'huile).

Il n'y a aucune différence visuelle entre les spectres des échantillons étudiés. Ces spectres FTIR se sont avérés être très similaires pour pouvoir être distingués entre eux. C'est ainsi que nous avons eu recours à une analyse en composantes principales (ACP) afin de discriminer les minimales différences entre ces spectres des huiles.

V.2 Oxydation accélérée

Cinq variétés d'huile d'olive extra vierge de la campagne 2012-2013 ont été chauffées à 60, 80, 110, 150, 200 et 250°C cette gamme de température a été choisie en rapport avec les usages ménagers.

V.2.1 Analyses physicochimiques

V.2.1.1 Détermination de l'acidité libre

L'acidité libre des échantillons chauffés a été déterminée selon la méthode ISO 660 [88]. Le Tableau V.2 présente la variation de l'acidité libre des huiles « HC, HJ, HB, HT, HG » Campagne 2012-2013 en fonction de la température.

Tableau V.2 : Variation de l'acidité libre des huiles « HC, HJ, HB, HT, HG » en fonction de la température

Température		25°C	60°C	80°C	110°C	150°C	200°C	250°C
Acidité Libre (%W/W)	HC	0.54	0.75	1.45	1.64	1.96	2.38	2.56
	HJ	0.76	0.89	1.68	1.82	1.99	2.69	3.22
	HB	1.17	1.22	1.87	2.10	2.55	3.22	3.96
	HT	0.50	0.60	1.17	1.40	1.68	2.24	2.83
	HG	0.28	0.51	0.84	1.17	1.36	1.4	2.13

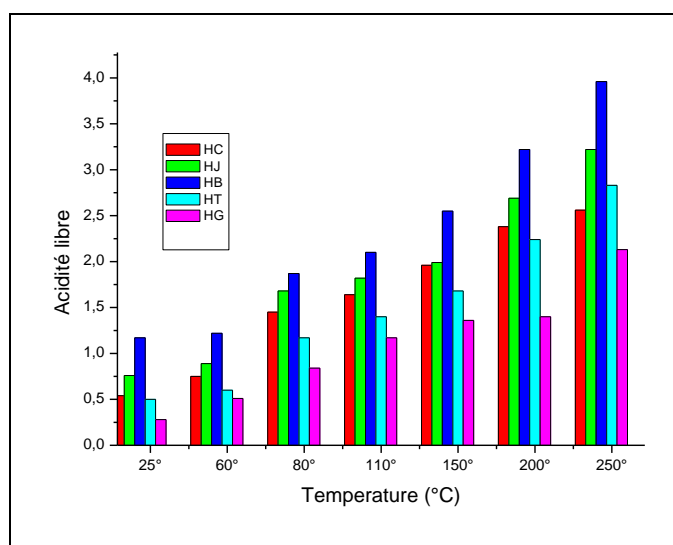


Figure V.5 : Variation de l'acidité libre des huiles « HC, HJ, HB, HT, HG » Compagne 2012-2013 en fonction de la température

La figure V.5 présente la variation de l'acidité libre en fonction de la température. Les résultats trouvés montrent une évolution croissante de l'acidité avec l'augmentation de la température. L'huile de Bejaia à 25°C a la plus grande valeur d'acidité libre « 1.17 » on peut la classer dans la catégorie huile vierge, cependant toutes les autres sont classées dans la catégorie huiles extra vierge « acidité ≤ 0.8 ».

Lorsque ces huiles ont été exposées à des hautes températures, on remarque l'augmentation de l'acidité libre. L'huile de Guelma, Tunis, Jijel et Collo n'ont pas dépassée la norme d'huile extra vierge jusqu'on les expose à des températures très élevées 200 et 250°C, par contre huile de Bejaia a dépassée la norme à la température 110°C.

A la température 25°C, l'acidité de l'huile doit être inférieure à 0.8, au dessus de cette valeur (augmentation de la température) l'huile tend à former des peroxydes. De cela, nous

pouvons déduire pourquoi l'huile de Bejaia est la première qui a dépassé la norme à la température 110°C.

Des facteurs affectant défavorablement la qualité d'une huile d'olive peuvent être présents même aux premières étapes, par exemple, pendant la formation de l'huile dans le fruit. Des anomalies pendant le processus de la biosynthèse, des activités microbiennes et des conditions ambiantes sont toutes, liées à la formation de l'huile à une acidité élevée [96]. Par ailleurs, La meurtrissure du fruit, en raison de sa chute de l'arbre, crée des conditions favorables pour le contact des enzymes du fruit avec les substrats et le développement de l'acidité lipolytique. Si les olives sont laissées pendant une longue période, des changements indésirables sont facilités. D'autre part, des procédures d'extraction sont conçues pour obtenir le rendement le plus élevé possible d'huile. De telles pratiques produisent une gamme d'olives caractérisées par différentes acidités.

V.2.1.2 Indice de saponification

L'indice de saponification des échantillons chauffés a été déterminé selon la méthode ISO 3657 [89]. Les résultats trouvés sont rassemblés dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Variation de l'indice de saponification « HC, HJ, HB, HT, HG » en fonction de la température

Température	25°C	60°C	80°C	110°C	150°C	200°C	250°C	
Indice de saponification	HC	186.4	187.5	188.3	190.4	192.88	195.1	196.2
	HJ	186.7	188.2	190.2	192.2	192.3	196.3	196.67
	HB	188.1	189.1	191.2	193.7	194.3	197.3	198.2
	HT	186.1	187.2	189.7	191.4	192.67	195.4	195.98
	HG	185.01	186.1	187.3	189.2	192.3	194.2	195.1

La figure V.6 présente la variation de l'indice saponification en fonction de la température, d'après les résultats, on remarque une évolution croissante de la valeur d'indice de saponification en fonction de la température de chauffage.

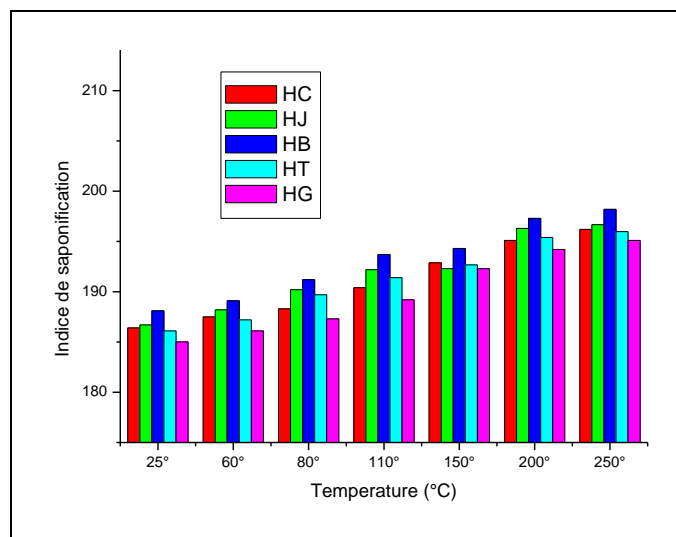


Figure V.6: Variation de l'indice de saponification « HC, HJ, HB, HT et HG » Compagne 2012-2013 en fonction de la température

L'huile de Bejaia à 25°C a la plus grande valeur de l'indice de saponification 188.4 par rapport huile de Guelma, Collo, Jijel ou bien Tunis qui ont des valeurs faibles comme on a déjà vue dans l'interprétation de l'acidité libre. L'indice de saponification à 110°C de l'huile de Bejaia a dépassé la norme d'huile extra vierge qui est située entre [186-193], par contre les autres huiles dépassent cet intervalle lorsqu'on les expose à 200 et 250°C. En effet, un indice de saponification faible correspond donc à des acides gras comportant une chaîne de carbone plus longue et un indice de saponification élevé se traduit par un taux élevé d'acides gras à courte chaîne.

V.2.2 Résultats de l'étude par ultraviolet

Les coefficients des extinctions spécifiques dans l'ultraviolet à 232 nm (K232) et 270 nm (K270) ont été déterminés selon la norme ISO 3656 [92] à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV-1605.

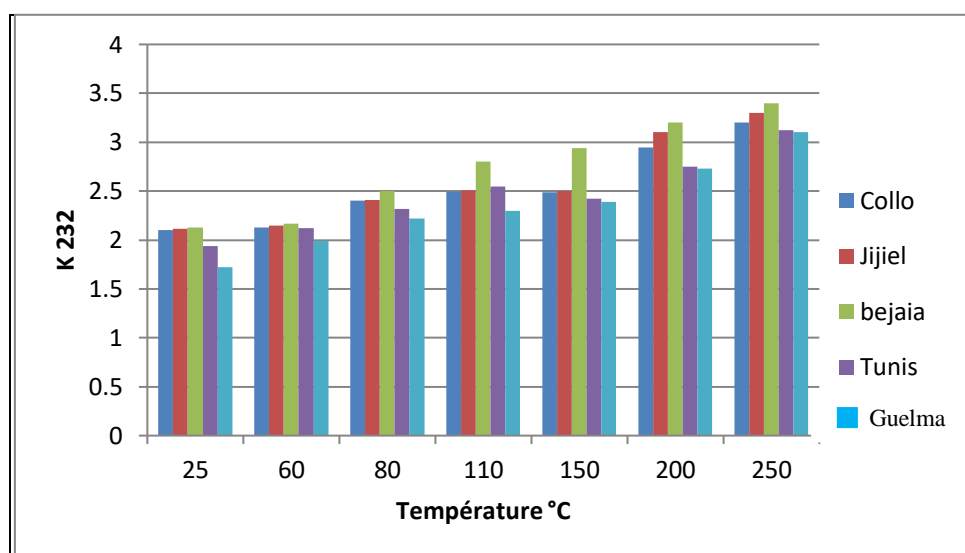
V.2.2.1 Détermination du coefficient d'extinction K232

Les résultats trouvés pour K232 sont rassemblés dans le tableau V.4.

Tableau V.4: Coefficient spécifiques K232 pour les échantillons HC, HJ, HB, HT, HG

Echantillon	K232	Echantillon	K232	Echantillon	K232	Echantillon	K232	Echantillon	K232
HC 25	2.101	HJ 25	2.112	HB 25	2.300	HG 25	1.720	HT 25	1.939
HC 60	2.130	HJ 60	2.145	HB 60	2.165	HG 60	1.992	HT 60	2.122
HC 80	2.404	HJ 80	2.410	HB 80	2.501	HG 80	2.220	HT 80	2.320
HC 110	2.490	HJ 110	2.505	HB 110	2.601	HG 110	2.390	HT 110	2.546
HC 150	2.497	HJ 150	2.820	HB 150	2.940	HG 150	2.450	HT 150	2.420
HC 200	2.944	HJ 200	3.101	HB 200	3.200	HG 200	2.737	HT 200	2.750
HC 250	3.202	HJ 250	3.301	HB 250	3.401	HG 250	3.101	HT 250	3.120

La figure V.7 montre la variation de K232 en fonction de la température de chauffage.

**Figure V.7:** Variation de K₂₃₂ en fonction de la température

D'après les résultats (Figure V.7), on remarque une augmentation des valeurs des coefficients d'extinction des échantillons au cours du chauffage.

Les quatre huiles (HG, HC, HT, HJ) ont des valeurs d'absorbance K232 respectant la limite permise par la norme du COI ≤ 2.6 jusqu'à la température 200°C; Au-delà de cette température les diènes conjugués sont proportionnels au degré d'oxydation des acides gras insaturés en particulier à ses teneurs respectives en acides oléique, linoléique et linoléique.

V.2.2.2 Détermination du coefficient d'extinction K270

Pour distinguer l'absorption due aux produit d'oxydation de celle due aux systèmes conjugués, on détermine le paramètre ΔK et ceci par la mesure de l'absorption à 266 nm et 274 nm. Pour tous les échantillons l'huile, l'oxydation a commencé à partir de la température

60°C sauf pour l'huile de Guelma et Tunis où l'oxydation a commencé à partir de 80°C (Tableau V.5).

Tableau V.5 : Coefficient spécifiques K₂₇₀ et ΔK les échantillons HC, HJ, HB, HT, HG à différentes températures

Echantillon	K ₂₇₀	ΔK	Echantillon	K ₂₇₀	ΔK	Echantillon	K ₂₇₀	ΔK
HC 25	0.198	0.01	HJ 25	0.201	0.016	HB 25	0.224	0.017
HC 60	0.241	0.020	HJ 60	0.242	0.030	HB 60	0.253	0.050
HC 80	0.279	0.095	HJ 80	0.283	0.100	HB 80	0.291	0.900
HC 110	0.420	0.180	HJ 110	0.556	0.150	HB 110	0.934	0.150
HC 150	1.033	0.210	HJ 150	1.1073	0.200	HB 150	1.098	0.200
HC 200	1.150	0.360	HJ 200	1.182	0.420	HB 200	1.200	0.390
HC 250	1.320	0.430	HJ 250	1.410	0.500	HB 250	1.661	0.520
Echantillon	K ₂₇₀	ΔK	Echantillon	K ₂₇₀	ΔK			
HG 25	0.155	0.008	HT 25	0.183	0.009			
HG 60	0.214	0.015	HT 60	0.225	0.017			
HG 80	0.251	0.093	HT 80	0.273	0.010			
HG 110	0.332	0.130	HT 110	0.383	0.150			
HG 150	0.973	0.180	HT 150	1.101	0.200			
HG 200	1.100	0.250	HT 200	1.120	0.270			
HG 250	1.280	0.270	HT 250	1.331	0.320			

La figure V.8 illustre la variation de K₂₇₀ en fonction de la température.

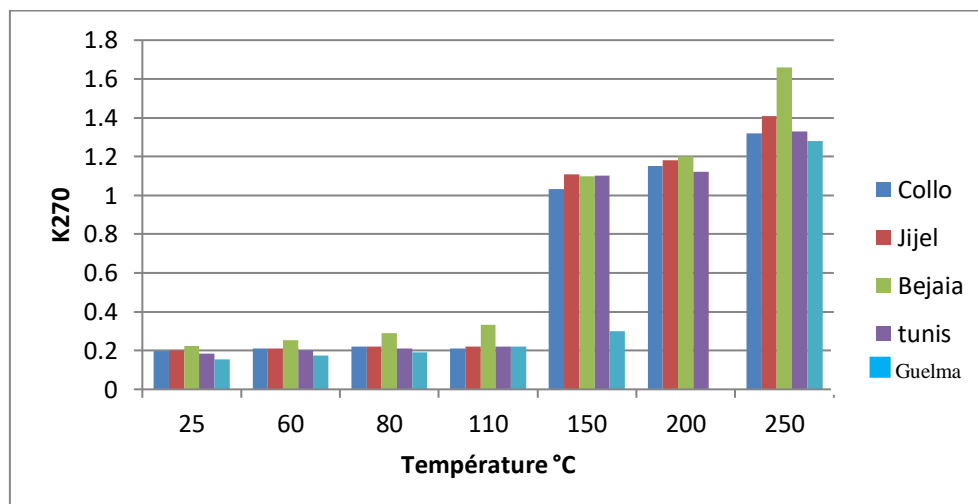


Figure V.8: Variation de K₂₇₀ en fonction de la température

A partir des résultats obtenus (Figure V.8), on note que (HG, HC, HT, HJ) ont des valeurs d'absorbance K270 respectant la limite permise par la norme du COI ≤ 0.25 jusqu'à la température 110°C; Au-delà de cette température les triènes conjugués sont proportionnels au degré d'oxydation des acides gras insaturés en particulier à ses teneurs respectives en acides oléique, linoléique et linoléique. Donc plus l'extinction à 270 nm est forte, plus elle est riche en produits d'oxydation secondaire et traduit une faible aptitude à la conservation.

Ces deux paramètres K232 et K270 fournissent des informations au sujet de la présence des diènes conjugués (K232) et des triènes (K270) formés pendant l'autoxydation d'huile en raison du décalage de la position des doubles liaisons. Même si la méthode est non spécifique pour les produits secondaires d'oxydation, elle donne un premier aperçu au sujet de la qualité d'huile [97].

Ranalli et al. et Kiritsakis, signalent que l'origine géographique n'a aucune influence significative sur ces paramètres analytiques qui, sont fondamentalement affectés par des facteurs endommageant les fruits tels que l'attaque par les mouches, le matériel de la récolte, le transport et le stockage des olives [98 et 99].

V.2.2.3 Teneur en carotènes

Les teneurs en carotène, des échantillons étudiés exprimée en mg par kilogramme d'huile d'olive sont calculées à partir de l'absorbance à 470 nm.

Pour étudier l'effet de la température, nous avons calculé la teneur en carotène pour les échantillons chauffés à 60, 80, 110, 150, 200, 250 °C et les résultats trouvés sont portés dans le tableau V.6.

Tableau V.6 : Teneur en carotène des huiles d'olive de différentes régions en fonction de la température

Echantillon	Teneur en carotène	Echantillon	Teneur en carotène	Echantillon	Teneur en carotène
HC 25	0.4840	HJ 25	0.4810	HB 25	0.4490
HC 60	0.4731	HJ 60	0.4490	HB 60	0.4471
HC 80	0.3970	HJ 80	0.4120	HB 80	0.4312
HC 110	0.3014	HJ 110	0.3300	HB 110	0.3211
HC 150	0.2035	HJ 150	0.2012	HB 150	0.2001
HC 200	0.1343	HJ 200	0.1800	HB 200	0.1420
HC 250	0.0530	HJ 250	0.0320	HB 250	0.0126

Echantillon	Teneur en carotène	Echantillon	Teneur en carotène
HG 25	0.479	HT 25	0.7125
HG 60	0.4471	HT 60	0.4674
HG 80	0.4312	HT 80	0.4697
HG 110	0.3211	HT 110	0.3088
HG 150	0.2001	HT 150	0.2050
HG 200	0.1420	HT 200	0.1773
HG 250	0.0126	HT 250	0.0730

La figure V.9 montre la variation de la teneur en carotène en fonction de la température.

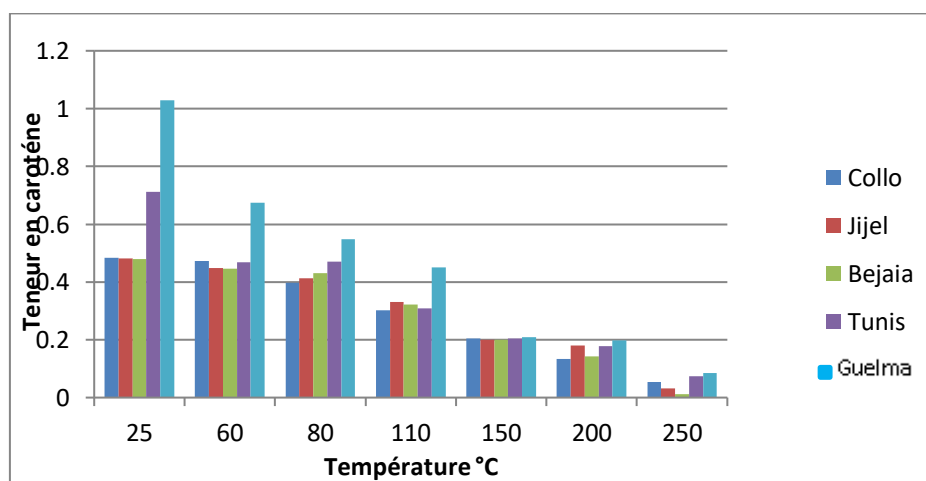


Figure V.9 : Variation de teneur en carotène en fonction de la température

D'après la figure V.9, on constate que la quantité de carotène dans les huiles diminue avec l'augmentation de la température donc les carotènes se dégradent sous l'action de la température.

V.2.2.4 Teneur en chlorophylle

Les chlorophylles sont des substances colorantes de l'huile d'olive, elles jouent un rôle important dans l'activité oxydante du produit.

Les teneurs en chlorophylle, des échantillons étudiés exprimées en mg par kilogramme de l'huile d'olive sont calculées à partir de l'absorbance à 670 nm et les résultats trouvés sont portés dans le tableau V.7.

Tableau V.7 : Teneur en chlorophylle des huiles en fonction de la température

Echantillon	Chlorophylle mg /kg	Echantillon	Chlorophylle mg /kg	Echantillon	Chlorophylle mg /kg
HC 25	4.0034	HJ 25	4.0042	HB 25	4.0073
HC 60	3.6489	HJ 60	3.6876	HB 60	3.6987
HC 80	2.5987	HJ 80	2.5876	HB 80	2.6100
HC 110	0.3532	HJ 110	0.4005	HB 110	0.4356
HC 150	0.2454	HJ 150	0.3454	HB 150	0.3567
HC 200	0.1983	HJ 200	0.2005	HB 200	0.2010
HC 250	0.1154	HJ 250	0.1198	HB 250	0.1234
Echantillon	Chlorophylle mg /kg	Echantillon	Chlorophylle mg /kg		
HG 25	4.1001	HT 25	4.0021		
HG 60	3.6354	HT 60	4.0021		
HG 80	2.4032	HT 80	2.5832		
HG 110	0.3426	HT 110	0.3456		
HG 150	0.2727	HT 150	0.2354		
HG 200	0.1990	HT 200	0.2001		
HG 250	0.1064	HT 250	0.1112		

La variation de la teneur en chlorophylle des huiles d'olive en fonction de la température est donnée par la figure V.10.

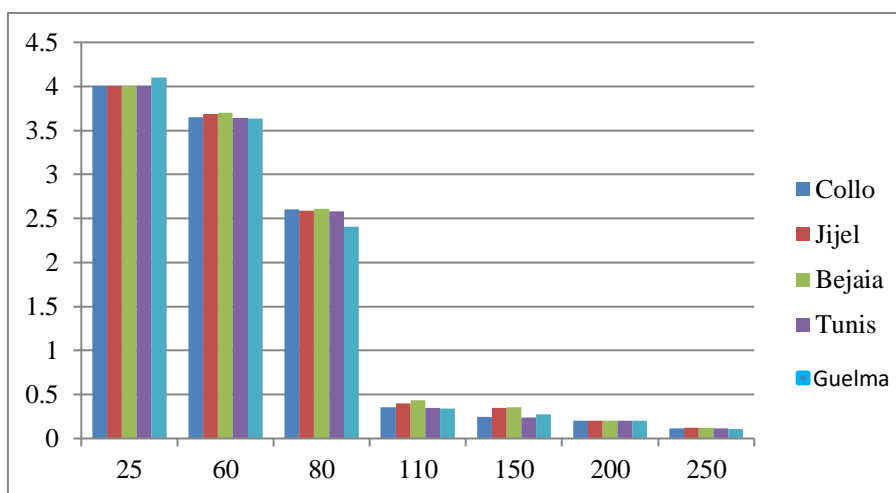


Figure V.10 : Variation du teneur en chlorophylle en fonction de la température

On remarque qu'il y a une diminution de la teneur en chlorophylle avec l'évolution de la température. À 25°C la teneur est très élevée surtout pour l'huile de Guelma caractérisée par la couleur foncée par rapport aux autres huiles. Sous l'effet des températures élevées 60, 80, 110, 150, 200°C, on remarque que la teneur des chlorophylles diminue jusqu'à elle arrive presque à 0 (transparent) à la température 250°C. On déduit que les chlorophylles se dégradent sous l'effet de la température qui rend la teneur en chlorophylle très faible avec augmentation des risques d'oxydation des huiles.

V.2.3 Evaluation des spectres FTIR de l'huile de Collo

La figure V.11 représente un exemple de spectre (FTIR) pour l'huile d'olive extra vierge de la région de Collo (HC). L'axe des abscisses représente le nombre d'onde entre la région 4000-450 cm^{-1} , l'axe des ordonnées représente l'absorbance.

- **Mode de vibration C-H :**

Les bandes observables dans la région 3050 à 2800 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations d'élongation de la liaison C-H des groupes CH_2 et CH_3 . Deux bandes intenses à 2924 et 2854 cm^{-1} sont attribuables respectivement aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique du groupe CH_2 .

- **Mode de vibration =C-H :** deux bandes de faible intensité sont observables vers 3005 et 1417 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuables à la vibration d'élongation "cis" du groupe =C-H.

- **Mode de vibration C=O :** la bande la plus intense des spectres est observable vers 1746 cm^{-1} . Cette bande est attribuée à la vibration d'élongation du groupe C=O, caractéristique des esters.

- **Mode de vibration C–O** : la région des basses fréquences contient souvent des bandes de faible intensité. La seule bande clairement observable se situe à 1164 cm^{-1} , cette bande est attribuable à la vibration d'élongation du groupe C–O des esters.

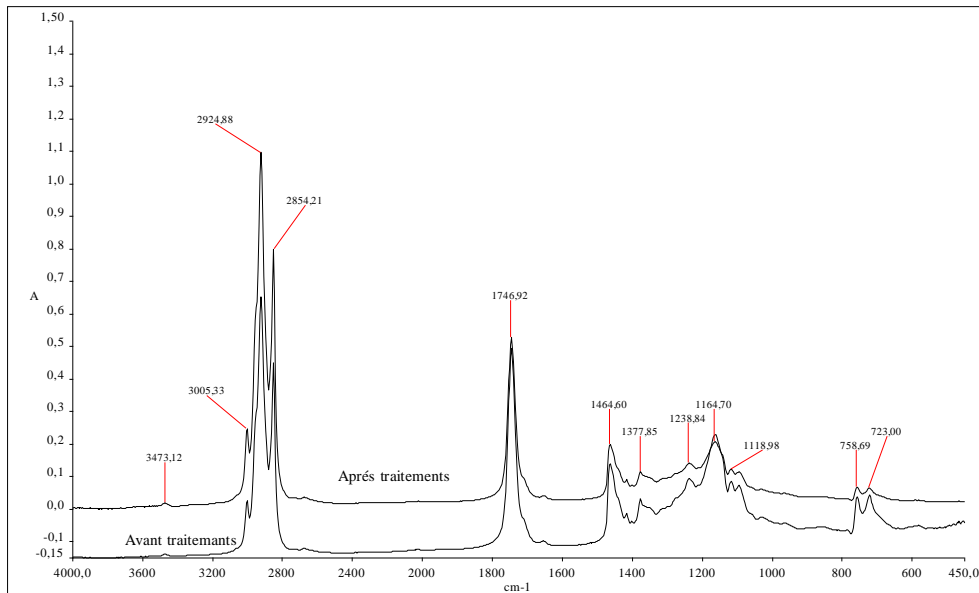


Figure V.11 : Spectre infrarouge de l'huile de Collo à 25 °C

V.2.3.1 Déterminations des zones affectés par l'oxydation pour l'huile de Collo

Les spectres obtenus de l'oxydation de l'huile de Collo à différentes température sont superposés et représentés sur la figure V.12.

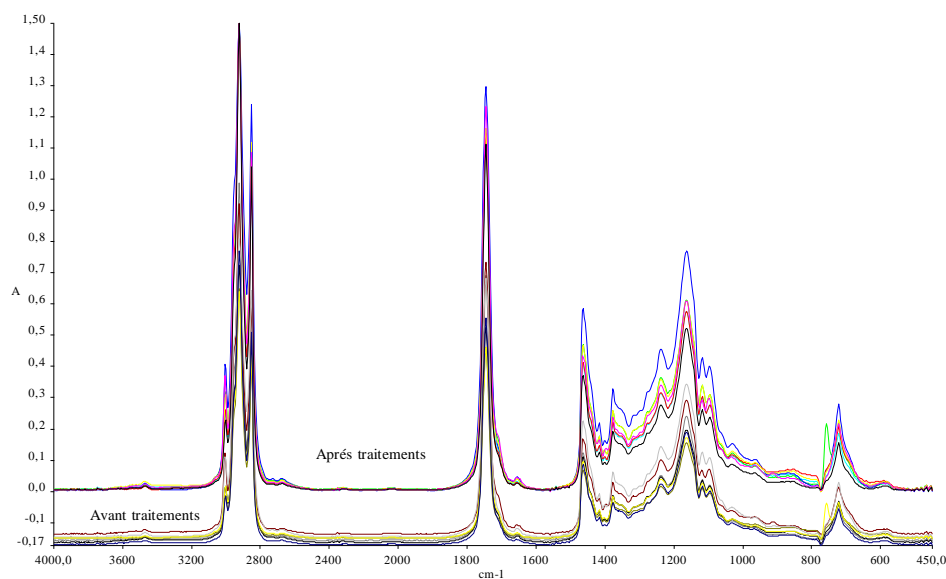


Figure V.12 : Spectres infrarouge de l'huile de Collo oxydée avant et après traitement

Nous constatons que le profil du spectre FTIR de l'huile de Collo pour les différentes températures montre une nette différence entre les bandes d'absorption.

Lors du chauffage, on observe une apparition des hydroperoxydes (ROOH) plus ou moins rapide selon la température. Ces ROOH étant très sensibles à la température, ils se dégradent avec une allure exponentielle dans l'huile d'olive extra vierge chauffée, la dégradation devient rapidement prépondérante par rapport à la formation. Des composés polymères et des aldéhydes se forment, probablement, pendant la dégradation des hydroperoxydes. Ce phénomène explique les modifications physiques et organoleptiques de cette huile au cours du chauffage.

Conclusion

Les premiers résultats de l'analyse physicochimique indiquent que les huiles d'olive oxydées perdent leur qualité extra vierge lorsque elles sont chauffées à des hautes températures. L'huile d'olive extra vierge commence à se dégrader à 200 °C. Tandis que l'huile d'olive vierge commence à perdre sa qualité à partir de la température 110 °C. La stabilité de l'huile extra vierge s'explique par le rôle des composés phénoliques, principalement l'hydroxytyrosol, qui protège la vitamine E de l'oxydation au cours du chauffage.

V.3 Résultats de l'oxydation douce

V.3.1 Analyses physicochimiques

Les résultats obtenus pour l'analyse chimique sont représentés sur le tableau V.8.

Tableau V.8 : Paramètres physicochimiques des huiles (HG, HC, HM, HS)

Echantillons	Acidité libre % W/W	Indice de peroxyde meq O ₂ /kg	Indice de saponification	Indice d'iode
HG	0.56± 0.01	9.91±1.1	172.94±0.14	76.14±0.61
HC	0.65±0.01	10.85±1.2	171.00±0.16	81.45±0.59
HM	0.44±0.02	6.09±1.4	167.62±0.14	83.16±0.56
HS	0.66±0.01	15.97±1.1	169.40±0.17	89.10±0.59
Normes internationales	< 0.8	< 20	184 - 196	75 – 94

D'après le Tableau V.8, le pourcentage de l'acidité, indice de peroxyde, indice de saponification et indice d'iode des quatre huiles respecte les limites établies par le Conseil Oléicole International et on peut les classer comme huile d'olive extra Vierge.

V.3.2 Evaluation du spectre FTIR

Comme tous les spectres sont identiques on a choisis l'huile de Mila pour cette étude. La Figure V.13 représente huile de Mila chauffée à 60°C pendant 90 jours avec un pas de 10 jours.

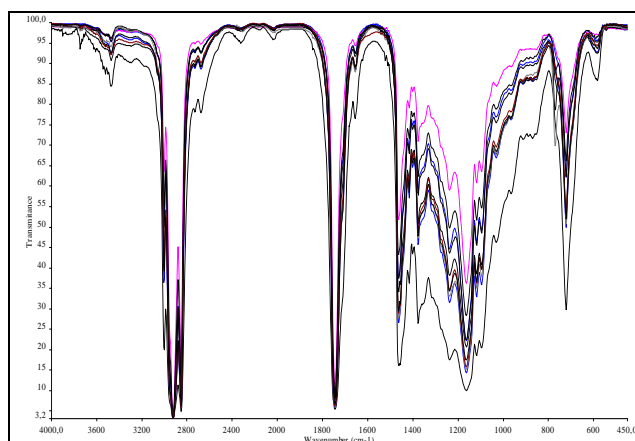


Figure V.13 : Spectre FTIR de l'échantillon d'huile d'olive (HM) après 90 jours à la température 60°C

Nous constatons que l'intensité des pics augmente au cours du chauffage. Nous observons aussi d'autres petits pics dans les spectres de l'huile, qui augmentent au cours du chauffage. Les produits seraient des dérivés de la dégradation des hydroperoxydes et d'autres composants de l'huile, formés au cours du chauffage. Ces composés pourraient être des aldéhydes ou des produits de polymérisation de certains composants et dont la quantité augmente au cours du chauffage. Ce phénomène explique les modifications physiques et organoleptiques de cette huile au cours du chauffage.

V.3.3 Analyse multivariée des spectres FTIR

V.3.3.1 Analyse en Composantes Principales (ACP)

L'ACP a été réalisée sur les 10 spectres d'huile (HM) acquis au cours du chauffage à 60°C et pendant 90 jours avec un pas de 10 jours entre chaque mesure. Le premier spectre « spectre 0 » représente le spectre de l'huile d'olive extra vierge à la température ambiante

« 25°C ». Tandis que le dernier représente celui de l'huile (HM) chauffée pendant 90 jours à température 60°C.

La plage spectrale a été réduite, et seule deux zones ont été exploitées par les méthodes chimiométriques. La première est celle de vibration d'élongation des acides gras et des hydroperoxydes ($3480-2670\text{ cm}^{-1}$) et la deuxième zone celle de flexion (déformation) des composés aliphatiques et ceux conjugués ($1750-720\text{ cm}^{-1}$).

Pour faire une classification des échantillons étudiés, nous avons utilisé l'analyse en composantes principales sur les spectres FTIR en mode transmittance. Le but de cette analyse est de visualiser les différences entre les échantillons chauffés et par suite faire sortir les marqueurs spectraux de l'oxydation de l'huile d'olive (empreinte spectrale de l'oxydation).

Les spectres de la figure V.13 ont été regroupés dans une matrice contenant les variables initiales (nombres d'ondes sélectionnés) en colonnes et 10 individus (échantillons) en lignes. La projection des échantillons dans le premier plan factoriel formé par la première et la deuxième composante principale est donnée par la figure V.14.

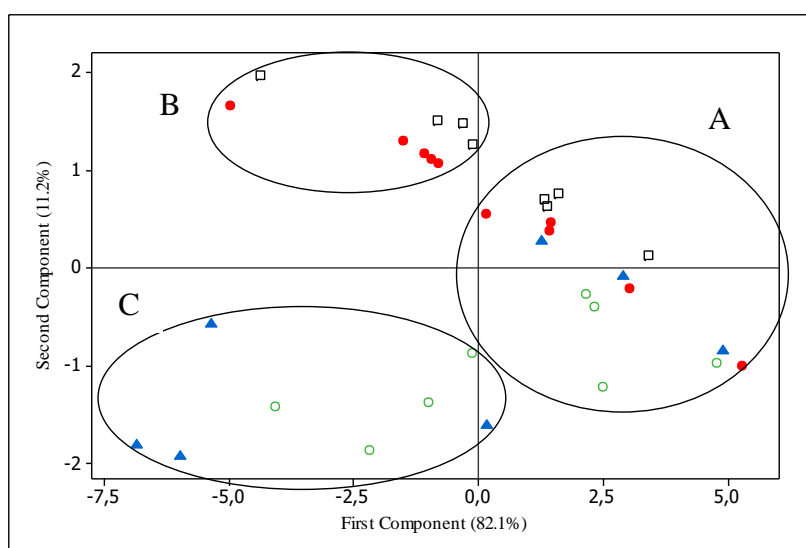


Figure V.14 : Projection des échantillons dans le premier plan factoriel (Diagramme des scores ACP)

La première composante principale explique 82.1% de l'information initiale contenue dans le fichier de départ (spectres FTIR de la figure V.13), tandis que 11.2% a été récupéré par la deuxième composante principale. Le premier plan factoriel a permis d'expliquer 93.3% de l'information totale.

Une lecture attentive des informations fournées par le figure V.14 a permis de tirer les remarques suivantes :

- ✓ Une nette séparation des échantillons,
- ✓ Répartition des échantillons en trois groupes distincts.

L'interprétation des résultats de l'Analyse en Composante Principale (ACP), est basée sur la Visualisation des scores (figure V.14). Le Premier groupe noté A, rassemble les échantillons de l'huile d'olive extra vierge stockés à 60°C pendant 30 jours. Ces échantillons sont caractérisés par des valeurs positives de la première composante.

Le groupe B, collecte les échantillons chauffés toujours à 60°C de 40 à 60 jours (moyennement oxydés), cette classe est caractérisée par une première composante principale négative et deuxième composante positive.

Le troisième groupe C (fortement oxydés) est celui des échantillons exposés à une oxydation prolongée allant de 70 à 90 jours, cette classe est caractérisée par des valeurs négatives des deux composantes principales retenues. Il est bon de signaler que les deux composantes principales sont des combinaisons linéaires des variables initiales. Les nombres d'onde : 1119, 1096, 1239, 2854, 1377, 1418, 1163, 1656, 1746, 3007, 3474 et 723 cm^{-1} contribuent fortement à la formation de la première composante principale. La deuxième est construite par 3474, 2678, 1656 cm^{-1} .

La bande à 3474 cm^{-1} est attribuée au groupement (O-H), 3007 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du groupement C=C-H "cis", 1746 cm^{-1} désigne vibration d'élongation du groupe C=O des esters. La bande à 1377 cm^{-1} est attribuable à la vibration de déformation du groupe CH₃. La bande à 1656 cm^{-1} est liée à la vibration d'élongation du groupement (C=C cis-oléfines, 1418 cm^{-1} est attribuable à la vibration d'élongation "cis" du groupe =C-H. 1239 cm^{-1} est attribuée à (C=C) et 1163, 1119, 1096 cm^{-1} sont due aux vibrations du groupement -C-O (ester). Les résultats de l'analyse en composantes principale montre une différenciation assez nette entre les échantillons chauffés.

V.3.3.2 Modèles PLS pour le calcul du temps de chauffage :

- **Choix des variables :**

Pour établir des modèles qui permettent de calculer le temps de chauffage de l'huile d'olive extra vierge, nous avons choisi :

- ✓ Variable dépendante : temps de chauffage
- ✓ Variables indépendantes : les transmittances à des longueurs d'onde bien précises.

Nous avons basé pour le choix des variables indépendantes sur les transmittances où apparaissent des différences entre les différents échantillons.

La régression PLS a été appliquée sur les spectres FTIR de 4000 – 450 cm^{-1} , pour construire un modèle d'étalonnage entre le temps du chauffage de l'huile d'olive extra vierge et les transmittances à des longueurs d'onde bien précises. Pour établir des modèles PLS nous avons gardé les mêmes variables de départ utilisées pour l'analyse en composantes principales.

La qualité des modèles PLS a été testée à travers les valeurs des coefficients de détermination R^2 , la variable de Fischer F et P-value. Pour la validation, nous avons choisi la validation croisée.

Les modèles PLS ont été calculés par un logiciel de statistique MINITAB 15.

Tableau V.9 : Paramètres Statistiques des PLS et ceux de validation croisée

Échantillon	Nombre de facteurs PLS optimale	R^2 calculé	R^2 prédit	RMSECV	F	P	S
HM	4	0.9928	0.9022	8.48	103.55	0.002	14.11
HS	6	1.0000	0.8997	7.90	7304.39	0.030	0.012
HC	4	0.9880	0.7895	11.98	41.92	0.023	28.12
HG	6	0.9980	0.8951	9.30	282.9	0.000	4.85

D'après le tableau V.9, la valeur du P est inférieure à 0.05 ($\alpha=0.05$, pour un niveau de confiance 95%) pour tous les échantillons étudiés. Elle varie de 0 à 0.03, ce qui prouve que les modèles proposés sont très significatifs de point de vue statistique. Six variables latentes ont été sélectionnées par validation croisée. Les modèles retenus possèdent des coefficients de détermination R^2 très élevés ($R^2 > 0.988$ en calibration, et $R^2 > 0.7895$ en prédiction).

Un excellent modèle a été obtenu pour l'estimation du temps de chauffage de l'échantillon HS avec R^2 égale 1.000 (calibration) et 0.8997 en prédiction et une faible erreur

quadratique de validation croisée RMECV (7.90). Ce modèle est parfaitement adapté aux données spectrales et peut être utilisé pour estimer les conditions de stockage et par suite l'état d'oxydation comme le montre la figure V.15.

En calibration, le modèle obtenu pour HG est meilleur par rapport à celui de HM. La valeur de RMECV la plus élevée est obtenue pour l'huile d'olive de la région de Collo (RMECV =11.98).

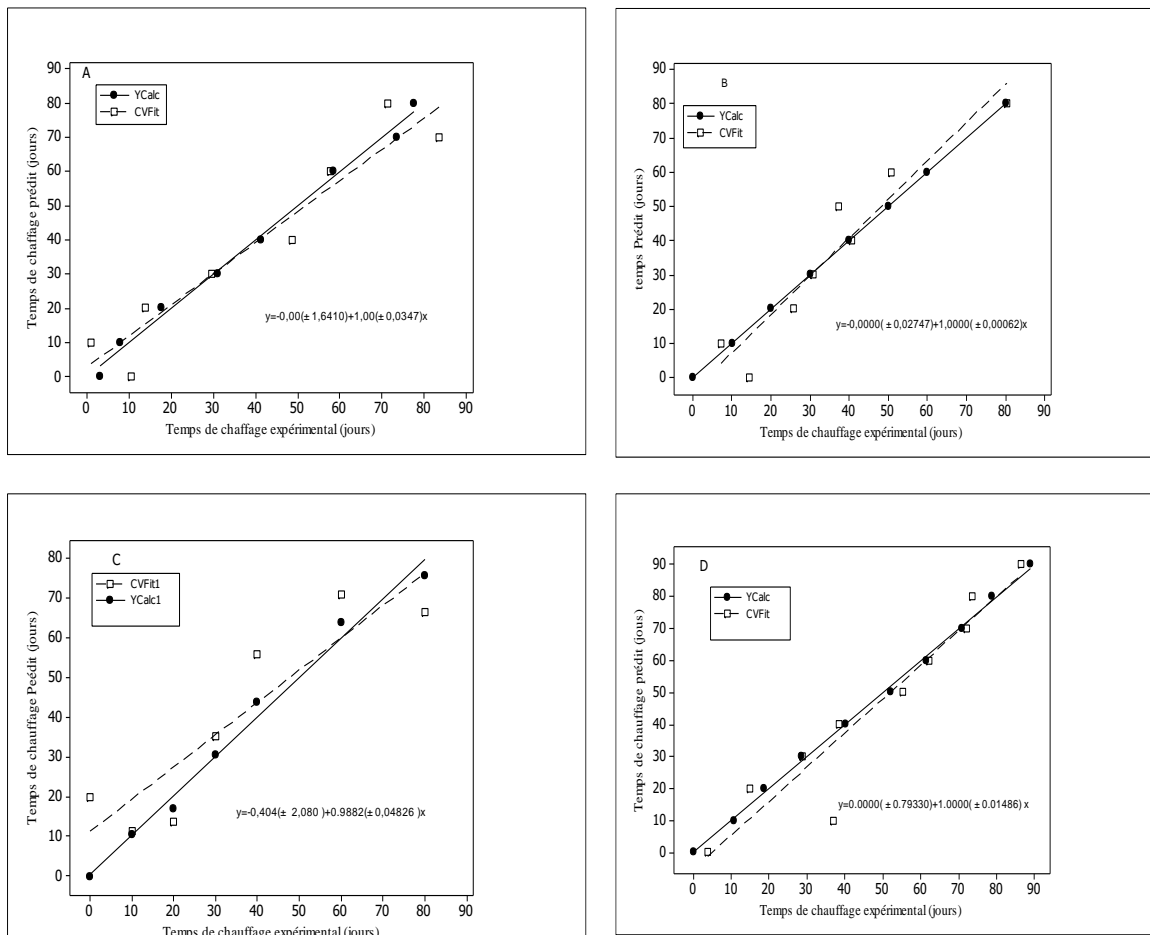


Figure V.15 : Corrélation du temps de chauffage expérimental en fonction du temps de chauffage prédit

D'après le diagramme (figure V.16) tracé pour l'huile d'olive HS, les transmittances à 1746 cm^{-1} et à 2678 cm^{-1} ont un effet négatif et important sur le temps du stockage à 60°C . Par contre la transmittance à 3474 cm^{-1} contribue fortement et d'une manière positive à la prédiction du temps de stockage.

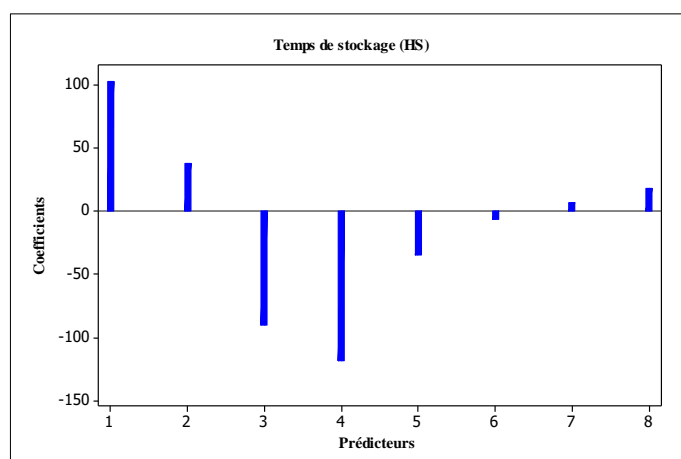


Figure V.16 : Diagramme des coefficients PLS pour HS

V. 4 Conclusion

Les modèles PLS et l'analyse en composante appliqués sur les spectres FTIR des huiles d'olive de différentes régions stockées à 60°C pendant 90 jours ont permis de montrer l'empreinte spectrale de l'état oxydatif des huiles étudiées. Ces modèles ont permis aussi de classer les échantillons en trois groupes :

Le Premier groupe rassemble les échantillons de l'huile d'olive extra vierge stockés à 60°C pendant 30 jours. Le deuxième (moyennement oxydés), collecte les échantillons chauffés toujours à 60°C de 40 à 60 jours. Le troisième groupe (fortement oxydés) est celui des échantillons exposés à une oxydation prolongée allant de 70 à 90 jours.

PARTIE 2

CHAPITRE VI

Les biocarburants

Ce chapitre, dans un premier volet, présentera les classes des biocarburants, leurs productions mondiales et leurs impacts environnementaux.

Dans le second volet, il présentera la définition du biodiesel, sa méthode de production et les matières premières utilisées pour sa synthèse.

VI.1 Introduction

En Algérie, les petites huileries artisanales appelées maâsras, après avoir extrait l'huile des olives, rejettent de grande quantité de déchets solides ou grignons dans le milieu environnemental parce qu'il n'y a pas de réglementation. La composition chimique des grignons et le fort tonnage rejeté constituent une pollution pour des régions fragiles, incompatible avec le principe du développement durable. Pour y remédier nous proposons un schéma de valorisation des grignons avec la production de biodiesel qui est déjà appliquée dans d'autres pays.

Le biodiesel, ou bio gazole est une alternative au carburant pour le moteur diesel classique : gazole ou pétrole diesel. Ce biocarburant est obtenu à partir d'huile végétale ou animale, transformée par un produit chimique appelé transestérification faisant réagir cette huile avec de l'alcool (méthanol ou éthanol), afin d'obtenir des EMHV (esters méthylique d'huile végétale) ou des EEHV (esters éthyliques d'huile végétales) suivant l'alcool utilisé [100].

VI.2 Les classes des biocarburants

Le biocarburant est un carburant fabriqué à partir des matières premières végétales (Figure VI.1) utilisées comme additif aux carburants traditionnels ou comme produit de substitution. Il existe trois classes de biocarburants : la première, la seconde génération et la troisième génération.

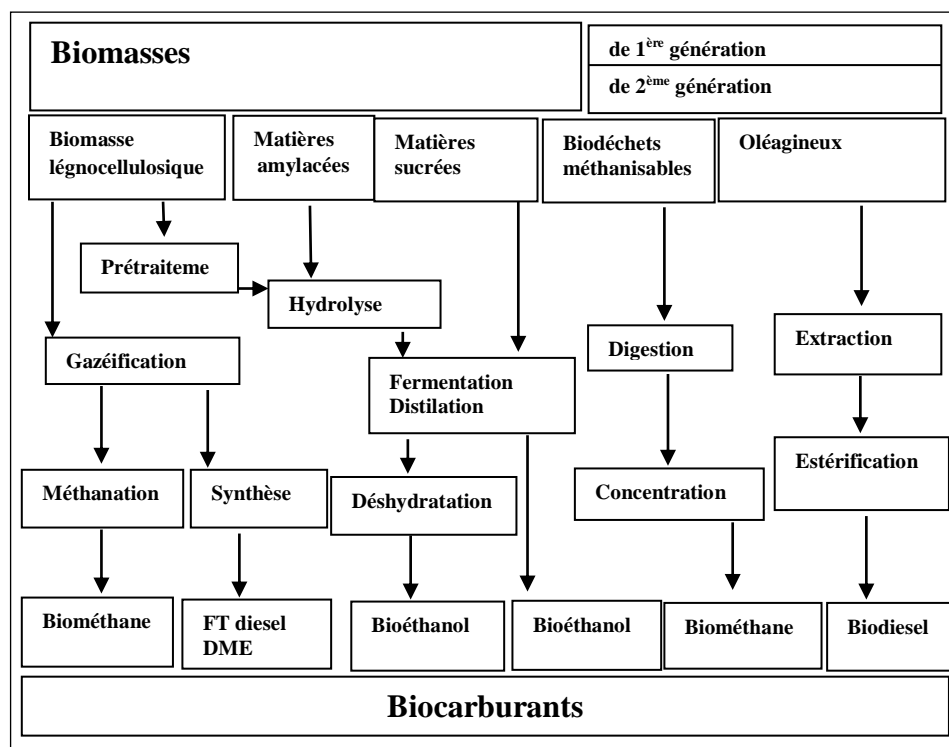


Figure VI.1 : Diagramme de synthèse des biocarburants [101]

VI.2.1 Première génération

Les biocarburants de première génération (Figure VI.2) sont fabriqués à partir des sucres, amidon, huiles, ou graisses et des produits agricoles traditionnels cultivés de manière conventionnelle.

Ainsi, les matières premières (maïs, arachide, . . .) utilisés pour cette filière constituent des sources d'énergies peu efficaces et durable [102].

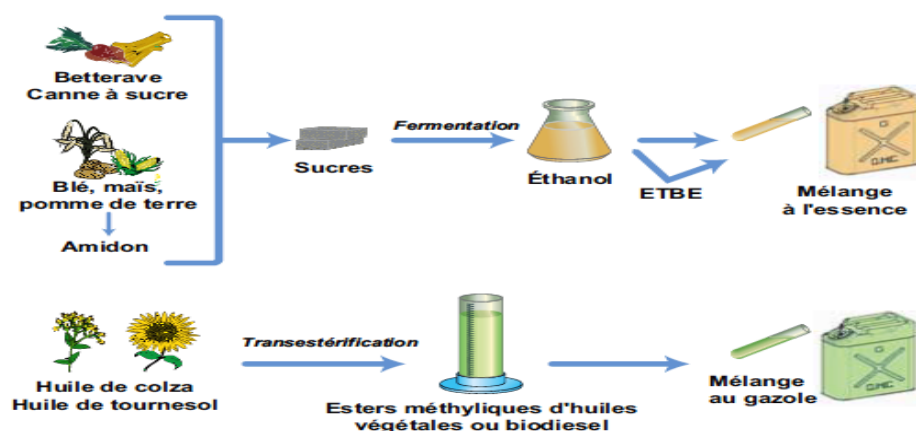


Figure VI.2 : Biocarburants de première génération tirés de plantes cultivées [103]

VI.2.2 Deuxième génération

Les biocarburants de deuxième génération (Figure VI.3) quant à eux sont dérivés des cultures non alimentaires obtenus à l'aide de technologies nouvelles de conversion biomasse – carburant (algues, jatropha, ..) et ces matières premières constituent les sources d'énergies exponentiellement plus efficaces et durables car la recherche des sources est à rendement plus élevé, et la mobilisation des technologies d'extraction plus efficace [102].

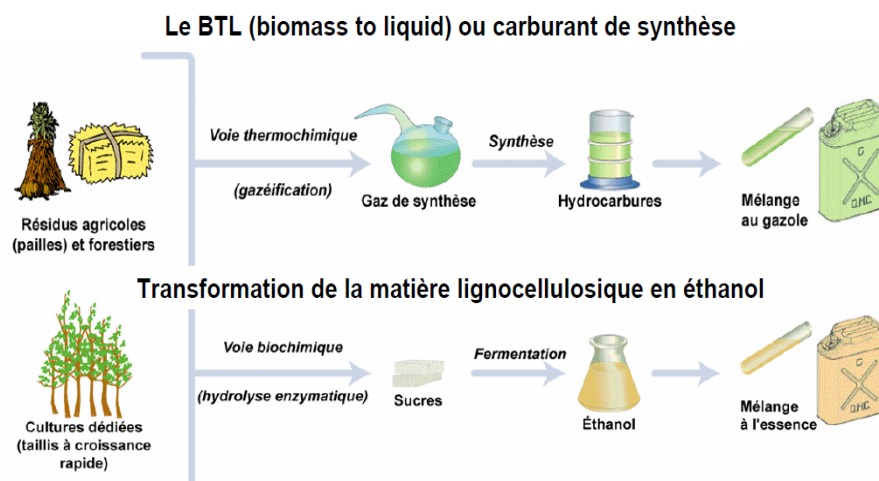


Figure VI.3: Biocarburants de deuxième génération tirés de déchets de l'agriculture et de l'exploitation forestière [104].

VI.2.3 Troisième Génération

C'est probablement à partir des cultures de microalgues que des agro carburants, de troisième génération (Figure VI.4) pourront être produits avec les meilleurs rendements, rendant ainsi envisageable une production de masse, sans déforestation massive ni concurrence avec les cultures alimentaires [102].

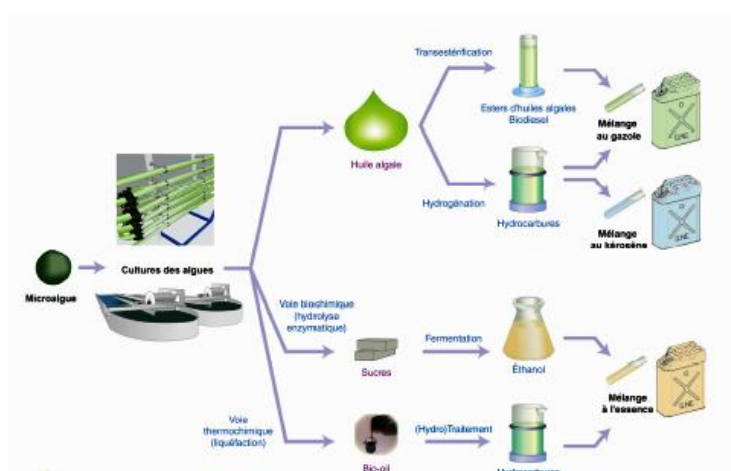


Figure VI.4 : Biocarburants de troisième génération tirés des cultures d'algues [105]

VI.3 La production mondiale de biocarburant

La production de biocarburant continuera d'absorber une part importante de la production mondiale de céréales, de sucre et d'huiles végétales, tout au long de la période considérée par les Perspectives. D'ici 2020, 12 % de la production mondiale de céréales secondaires seront consacrés à la production de bioéthanol, comparés à 11 % en moyenne durant la période 2008-10, 16 % de la production mondiale d'huiles végétales seront consacrés à la production de biodiesel, comparés à 11 % en moyenne durant la période 2008-10, et 33 % de la production mondiale de sucre seront utilisés, comparés à 21 % en moyenne sur la période 2008-10. Au cours de la période de projection, 21 % de l'augmentation de la production mondiale de céréales secondaires, 29 % de l'augmentation de la production mondiale d'huiles végétales et 68 % de l'augmentation de la production mondiale de canne à sucre devraient être consacrés aux biocarburants [106].

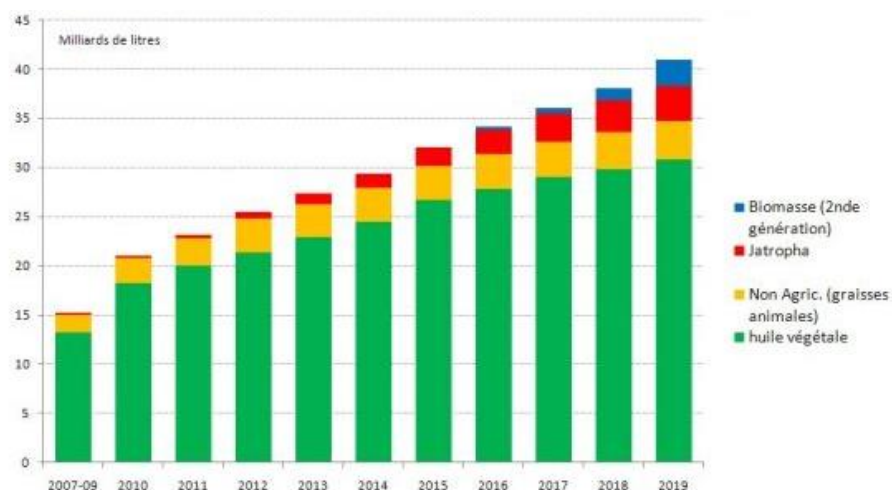


Figure VI.5 : Production mondiale de biodiesel à partir d'un produit de base [106]

VI.4 Les impacts environnementaux des biocarburants

Les biocarburants constituent une source d'énergie renouvelable puisque leur utilisation s'inscrit dans un cycle fermé du carbone : le carbone émis lors de la combustion est absorbé par les plantes qui serviront de matière première à la fabrication des biocarburants. Cependant, leur production implique toute une série d'activités, telles que la culture de la plante, l'extraction et la transformation, le transport, etc., qui consomment des ressources et donnent lieu à des émissions de gaz à effet de serre [107].

VI.4.1 Intérêt du biodiesel

Le principal intérêt visé par le biodiesel est qu'il n'est pas une énergie fossile et de fournir une énergie renouvelable, (l'huile végétale brute) contribuant très peu à l'augmentation du taux de CO₂ présent dans l'atmosphère. En effet, en théorie, la plante, durant sa croissance, consomme par photosynthèse la quantité exacte de dioxyde de carbone qui sera dégagée lors la combustion du carburant [108].

Le biodiesel a de meilleures propriétés que le carburant au pétrodiesel; il est renouvelable, biodégradable, non toxique et essentiellement exempt de soufre et d'aromatiques. Le biodiesel semble être un carburant réaliste pour l'avenir; il est devenu plus attrayant récemment en raison de ses avantages environnementaux. Le biodiesel est un carburant écologique qui peut être utilisé dans n'importe quel moteur diesel sans modification. [108].

VI.4.2 La bioénergie, vecteur de réduction des émissions de gaz à effet de serre

Valoriser les huiles usagées permet de réduire la consommation d'hydrocarbures dans le secteur des transports, et de limiter les émissions de gaz à effet de serre (GES) (Figure VI.6). En effet, 1 litre d'huile valorisée en biocarburant permet d'éviter l'émission de 3 kg de CO₂, soit une réduction de 92 % par rapport à l'utilisation du diesel [109].

Les experts estiment que l'utilisation de biocarburants permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre de 10 à 90 pour cent par rapport aux carburants fossiles, selon le type de matières premières et les techniques de production utilisées [109].

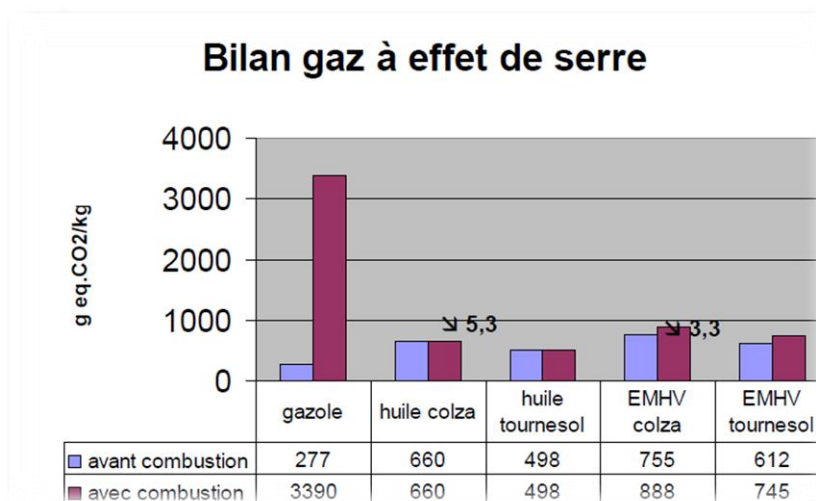


Figure VI.6 : Bilan gaz à effet de serre GES avant et avec combustion [109]

VI.5 Biodiesel

VI.5.1 Définition

Les biocarburants sont des produits élaborés à partir de matériaux organiques renouvelables en remplacement principalement des dérivés du pétrole d'origine fossile et donc, non renouvelables. Les biocarburants font partie de deux grandes familles, soit les substituts à l'essence (bioéthanol, biobutanol et biométhanol) et les substituts au carburant diesel (biodiesel) [110].

Le biodiesel est un mélange constitué d'esters éthyliques ou méthyliques d'huile végétale (EEHV ou EMHV) ou de gras animal. Contrairement au pétrodiesel, qui est formé de plusieurs hydrocarbures composés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, le biodiesel contient de l'oxygène. Le biodiesel est par ailleurs biodégradable, ce qui n'est pas le cas du pétrodiesel [110].

Le biodiesel est élaboré à partir de substrats riches en matières grasses tels que les huiles végétales, les huiles de cuisson usées et le gras animal. Les huiles végétales utilisées sont extraites de plantes oléagineuses cultivées spécifiquement pour leurs grains ou pour leurs fruits riches en matière grasse. Au monde, ces plantes oléagineuses sont principalement le canola, le soya et le tournesol. Ces dernières contiennent typiquement entre 15 et 50 % d'huile [110].

VI.5.2 L'utilisation du biodiesel comme additif ou renouvelable au pétrodiesel

Le biodiesel est généralement mélangé avec le diesel dérivé du pétrole (pétrodiesel). Les mélanges de biodiesel-pétrodiesel sont identifiés par l'abréviation « Bxx », où « xx » indique le pourcentage de biodiesel dans le mélange.

Le carburant B 30 contient 30 % de biodiesel et 70 % de pétrodiesel alors qu'un carburant B100 correspond au biodiesel pur. Plusieurs types de mélange sont commercialisés dont les plus fréquents sont le B2, B5, B20 et B10.

La complexité et la diversité chimique du biodiesel (mélange d'esters) font en sorte qu'il doit être homologué selon plusieurs critères de qualité (par exemple, les normes ASTM D6751 en Amérique du Nord⁴ ou EN 14214 en Europe⁵ avant d'être commercialisé. Tout biodiesel homologué à ces standards comporte une garantie de qualité minimale, entre autres pour l'indice de cétane, la viscosité et les teneurs en phosphore et en soufre. En Amérique du Nord, il existe également un programme de certification volontaire pour les producteurs et distributeurs de biodiesel, le BQ-9000. Ce programme, similaire aux programmes ISO, vise à

assurer que le biodiesel produit respecte des normes de qualité préétablies au niveau de tous les maillons de la chaîne (pratiques d'entreposage, d'échantillonnage, d'évaluation, de mélange, de distribution et de gestion du biodiesel) et donc, jusqu'à ce qu'il soit rendu dans le réservoir du consommateur [110].

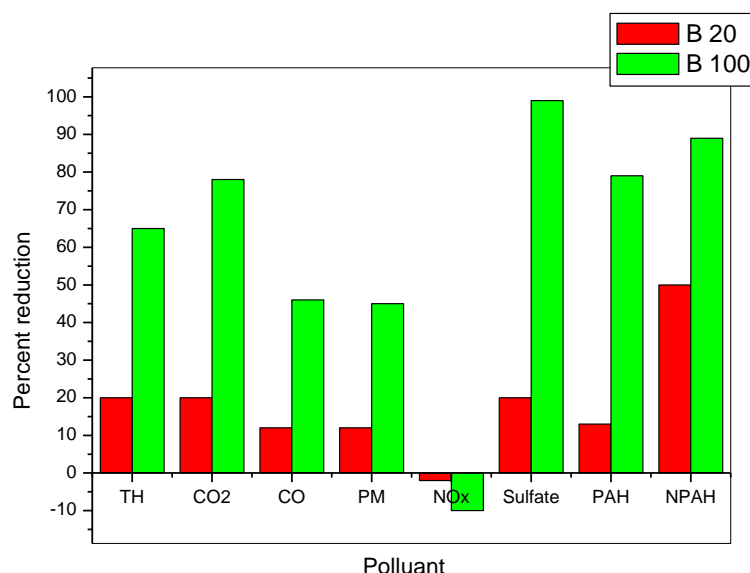


Figure VI.7 : Pourcentage de réduction de l'émission de polluants du biodiesel (B100) et le mélange de 20% du Biodiesel avec 80% de diesel (B20) [109]

TH : hydrocarbures totaux, CO₂ : gaz carbonique, CO : monoxyde de carbone, PM : matières particulaires, NO_x: oxydes d'azote, PAH : hydrocarbures polycycliques, NPAH : nitrates d'hydrocarbures polycycliques.

On pourrait dire que la réduction du dioxyde de carbone à 78% revêt une importance majeure (Figure VI.7), puisqu'il est le principal gaz à effet de serre dans les modèles climatiques. Il a été démontré que le biodiesel possède une plus haute biodégradabilité par rapport au carburant diesel à basse teneur en soufre. Ils ont aussi prouvé que l'ajout du biodiesel au carburant diesel favorise la biodégradabilité de ces carburants, et rend ce mélange plus attrayant pour l'environnement [109].

VI.5.3 Quelques caractéristiques du biodiesel

a) Indice de cétane

L'indice de cétane caractérise l'aptitude à l'auto-inflammation des carburants diésels. Cette caractéristique est très importante car elle influence directement le bon fonctionnement

de la combustion et les délais d'inflammation.

b) Miscibilité

C'est la capacité du biocarburant à se mélanger avec d'autres carburants. Cette propriété est indispensable dans la production du biodiesel et du bioéthanol.

c) Viscosité

C'est la caractéristique d'un biocarburant à être plus ou moins fluide. Elle dépend de la température. Plus cette dernière est élevée, plus le biocarburant est fluide. Il peut aussi être défini comme phénomène physique dans lequel le frottement interne résulte du glissement d'une couche de fluide sur une autre [111].

VI.5.4 Méthode de production de biodiesel

Beaucoup de travaux ont été effectués dans le but de produire des dérivés des huiles végétales ayant des propriétés et performances assez voisines de celles du diesel. On distingue quatre méthodes principales de production de dérivés d'huiles végétales [112]:

- ❖ Microémulsion ;
- ❖ Pyrolyse ;
- ❖ Dilution ;
- ❖ Transestérification :

VI.5.4.1 Réaction de transestérification des huiles

La transestérification des triglycérides n'est pas un processus nouveau. Elle date dès 1853 lorsque Patrick et Duffy ont mené cette réaction beaucoup d'années avant que le premier moteur Diesel soit fonctionnel [113]. Cette réaction a été l'objet de recherches intensives grâce aux utilisations diverses de ces produits comprenant la synthèse des polyesters ou PET dans l'industrie des polymères, la synthèse des intermédiaires pour l'industrie pharmaceutique, le durcissement des résines dans l'industrie de peinture et dans la production du biodiesel en tant que alternatif du diesel [114].

La transestérification est la méthode préférable (Figure VI.8). Elle consiste à mélanger l'huile et l'alcool en présence d'un catalyseur, cette réaction est généralement effectuée à une température modérée entre 20 à 80 °C sous une pression atmosphérique.

Les esters d'acides gras peuvent être préparés à partir d'huile végétale, contenant majoritairement des triglycérides, selon deux voies de production : l'estérification d'acides

gras obtenus par hydrolyse des triglycérides ou la transestérification directe de l'huile végétale, qui est la voie de synthèse la plus largement employée dans l'industrie [115]. Les matières premières utilisées dans les deux cas sont principalement des huiles végétales de tournesol, de colza, de soja, de jatropha ou de palme. D'autres matières riches en triglycérides peuvent être également employées comme les graisses animales ou même les huiles de fritures usagées qui sont ainsi recyclées avec la réaction de transestérification [116]. Dans notre étude, nous nous intéresserons à la réaction de transestérification des triglycérides avec un alcool, spécialement avec le méthanol dénommée méthanolyse.

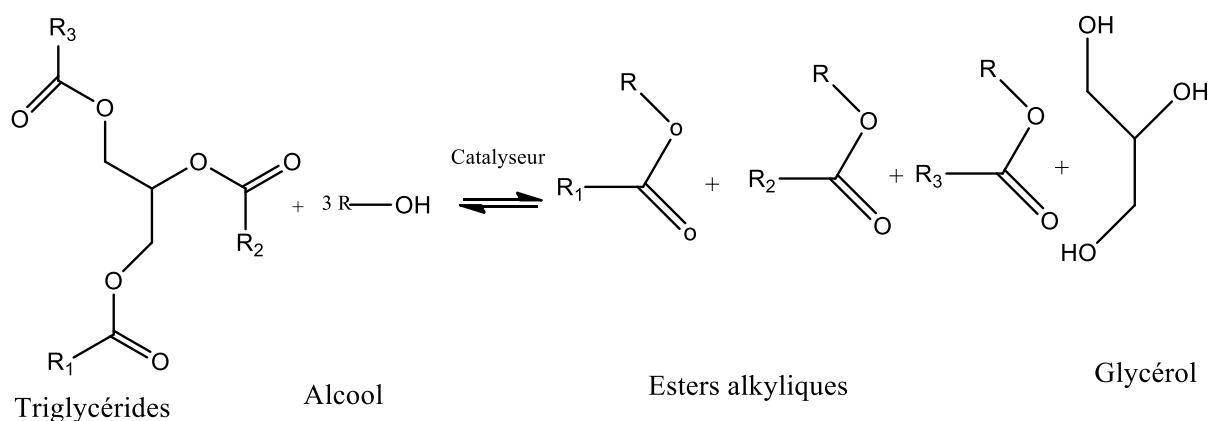


Figure VI.8 : Réaction générale de transestérification de triglycérides avec un alcool (R-OH) avec R1, R2 et R3 des groupements alkyles présents dans les acides gras [116]

La réaction de transestérification se décompose en trois réactions successives et réversibles (Figure VI.9). La première étape est la conversion des triglycérides (TG) en diglycérides (DG) ; suivie de la conversion des diglycérides en monoglycérides (MG), qui sont finalement transformés en glycérol (GL). A chaque étape, une molécule d'esters d'acide gras est formée :

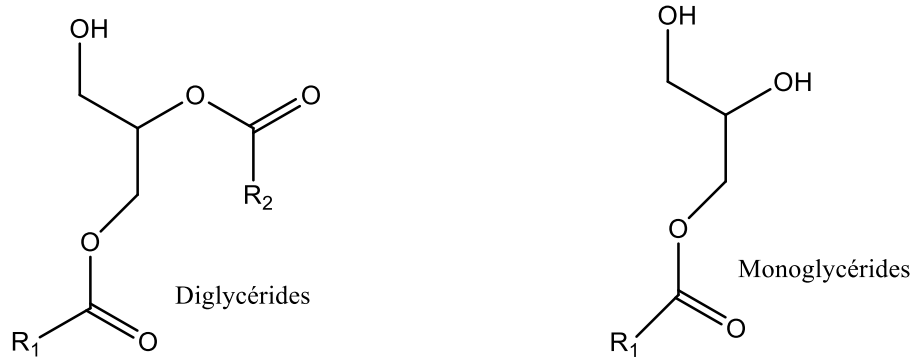
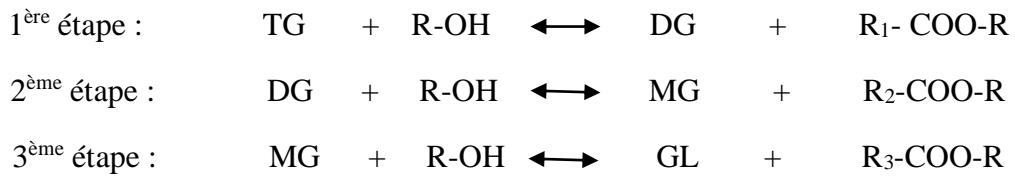


Figure VI.9 Les trois étapes successives et réversibles de la réaction de transestérification

A température et pression normales, cette réaction se déroule en milieu diphasique : au début de réaction, une phase « huile » et une phase « alcool » sont présentes tandis qu'en fin de réaction, une phase est enrichie en ester et une autre en glycérol. Pour cette réaction dans les proportions stœchiométriques (rapport molaire alcool/huile de 3), en raisonnant en quantités massiques, environ 1 tonne d'huile et 0.1 tonne d'alcool peuvent donner jusqu'à 1 tonne d'ester d'acides gras et 0.1 tonne de glycérol [116].

VI.5.4.2 Les étapes de synthèse du biodiesel [110]

Après la réaction on passe aux étapes suivantes :

1. La séparation

La réaction génère deux nouveaux produits, le glycérol et le biodiesel (ester) auxquels demeure mélangé l'alcool en excès utilisé lors de la réaction. Le glycérol étant plus dense que le biodiesel, les deux phases peuvent être séparées de façon gravitaire en soutirant le glycérol par le bas du réservoir de décantation. Un décanteur centrifuge peut aussi être utilisé pour accélérer cette séparation.

2. La récupération de l'alcool

Après séparation du glycérol et du biodiesel, l'excès d'alcool dans chacune des phases est enlevé par évaporation ou par distillation. L'alcool ainsi recueilli est par la suite réutilisé dans le procédé.

3. La neutralisation du glycérol

Le catalyseur est neutralisé à l'aide d'un acide, ce qui produit du glycérol brut dont la pureté varie entre 80 et 88 %. Le glycérol à cette étape peut contenir de l'eau, des savons, de l'alcool et des traces de catalyseur non utilisé. Pour des besoins particuliers (marchés pharmaceutiques et cosmétiques), le glycérol est distillé afin d'obtenir un degré de pureté supérieur à 99 %.

4. Le lavage du biodiesel (ester)

Selon le procédé et l'utilisation finale du biodiesel, il peut être purifié par lavage à l'eau afin d'éliminer les résidus de catalyseur et les autres impuretés. Le biodiesel ainsi produit est un liquide ambre-jaune d'une viscosité similaire au pétrodiesel.

VI.5.6 Les coproduits de la réaction de transestérification

VI.5.6.1 Les monoglycérides et diglycérides et leurs applications

La réaction de transestérification des triglycérides avec de l'alcool n'étant pas totale, quelques intermédiaires réactionnels peuvent se retrouver dans la composition finale du milieu réactionnel. Des diglycérides (de 0% à 5%) et des monoglycérides (de 1% à 10%) se retrouvent dans la phase enrichie en ester en fin de réaction [116].

Les applications les plus courantes des MG et DG sont alimentaires [117]. On les retrouve dans:

- Les additifs alimentaires : plus connus sous le nom d'E471.
- Les crèmes glacées : l'emploi de monoglycérides permet d'éviter le risque de déstabilisation de l'émulsion complexe eau/matières grasses/air lors de la congélation.
- La biscuiterie/pâtisserie : leur utilisation permet la confection de produits homogènes sans défaut de gonflement. Ils limitent aussi le raffermissement de la mie et apportent un caractère moelleux aux produits.
- Les sauces émulsionnées : les monoglycérides stabilisent l'émulsion eau/huile de la mayonnaise par exemple, et permettent ainsi de réduire la quantité d'œufs à incorporer.

Notons que les monoglycérides et diglycérides d'acides gras ne sont généralement pas employés seuls mais sont souvent utilisés dans des combinaisons de différents émulsifiants afin d'améliorer la qualité du produit.

VI.6.4.2 Le glycérol

La production d'esters alkyliques par transestérification d'huile végétale génère un autre coproduit, le glycérol (propan-1, 2, 3-triol) appelé aussi glycérine. En effet, la stœchiométrie de la réaction donne une mole de glycérol pour chaque mole de triglycéride consommée. Le glycérol se présente sous la forme d'un liquide transparent, visqueux, incolore, inodore, non toxique et au goût sucré. Il peut se dissoudre dans les solvants polaires grâce à ses trois groupes hydroxyles. Il est notamment miscible dans l'eau et l'éthanol [116].

Le glycérol végétal est utilisé dans de nombreux domaines d'applications [118] dont les principaux sont :

- La pharmacie : utilisé comme hydratant, il améliore l'onctuosité et la lubrification des préparations pharmaceutiques (ex : suppositoires, sirops contre la toux).
- La cosmétique : il sert d'agent hydratant, solvant et additif de lubrification. Il a meilleur goût et est plus soluble que le sorbitol qu'il remplace souvent (ex : dentifrices, rouges à lèvres, bains de bouche, crèmes hydratantes, produits capillaires et savons à la glycérine comme les savons de Marseille).
- L'alimentation : il est utilisé comme humectant (pour retenir l'humidité), solvant (support d'arôme), émulsifiant, stabilisant et épaississant dans une large variété de produits alimentaires. En Europe, il est utilisé comme additif alimentaire sous le numéro E422.
- l'industrie chimique : c'est un syntone à la base de synthèses de nombreux produits chimiques comme le gaz de synthèse (CO , H_2), le carbonate de glycérol, des polymères (polyéthers, polyesters) ramifiés...

VI.5.5 Les domaines d'application [116]

L'EMHV est principalement utilisé comme carburant sous deux formes en France :

- Une incorporation faible banalisée (de l'ordre de 7% en volume) dans le gazole, conformément à l'arrêté du 15 juillet 2010 (modifiant l'arrêté du 23 décembre 1999) relatif aux caractéristiques du gazole et du gazole grand froid.
- Une incorporation bien plus élevée (30% en général), pour une utilisation dans des flottes urbaines spécifiques autorisées par dérogation.

VI.6 Matières premières utilisés pour la fabrication du biodiesel

Les huiles végétales sont extraites par pressage de plantes, et c'est la plupart du temps

à partir de leurs graines qui ont une proportion en huile importante. Parmi les huiles végétales bien connues, figurent l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile d'olive, l'huile de jatropha, l'huile de palmier et l'huile d'arachide. Les utilisations et la qualité des huiles végétales sont déterminées par les acides gras qu'elles contiennent, et toutes les huiles végétales ne conviennent pas aux applications techniques. En Europe, la culture majoritaire et la plus productive en huile végétale est le colza. Avec des rendements en graine de 30 à 50 quintaux par hectare et une teneur en huile d'environ 40%, près de 1 600 litres d'huile sont produits par hectare. L'huile de colza peut être utilisée brute ou raffinée et purifiée pour un usage carburant répondant aux exigences de qualité [119].

Comme toutes les activités économiques, le secteur de la restauration est un producteur de déchets et plus particulièrement des huiles alimentaires usagées, essentiellement des huiles de friture. La valorisation de ces huiles usées en biodiesel évite leur déversement dans le réseau d'assainissement et par conséquent la protection des installations de traitement des eaux et l'environnement.

VI.6.1 Différentes huiles végétales utilisées en Algérie

Le marché algérien contient plusieurs types de marque des huiles alimentaire destiné vers la consommation, la composition végétale de ces huiles alimentaires est résumée dans le tableau VI.1 :

Tableau VI.1 Différentes huiles végétales utilisées en Algérie [120]

Type de marque	Nature de l'huile
Huile Elio	80% soja, 20% tournesol
Huile Fleurial	100% tournesol
Huile Afia	95% soja, 5% maïs
Huile Oléor	100% soja
Huile Bonal	100% soja
Huile Lynor	90% soja, 10% palme
Huile Safia	100% soja

VI.6.2 Valorisation des huiles de friture usagée

La revalorisation des huiles alimentaires usagées permet de réduire les importations

d'hydrocarbures fossiles. Les huiles usagées (HU) sont collectées dans de nombreux pays par des organismes indépendants afin de protéger l'environnement. Après collecte, les huiles usagées issues de diverses sources sont mélangées entre elles et présentent suivant les approvisionnements, une composition chimique ainsi que des qualités nutritionnelles et sanitaires extrêmement variables. Elles comprennent souvent des fractions solides et liquides aux températures d'entreposage courantes, elles contiennent fréquemment de l'eau et sont parfois contaminées par d'autres produits. Après collecte, ces matières grasses sont débarrassées de l'eau et des éléments solides. Le produit ainsi obtenu est appelé Matière Première Secondaire (MPS). Elles peuvent ensuite être fractionnées selon leur point de fusion et éventuellement désodorisées. Lorsque la législation le permet, les matières grasses sont incorporées dans l'alimentation animale. Dans le cas contraire, cette Matière Première Secondaire sert de combustible, par exemple en cimenterie, voire de biocarburant pour les moteurs diesel (après transestérification) [121], la figure VI.10 montre un exemple de collecte et de traitement des huiles végétales usagées.



Figure VI.10 Procédé de collecte et de traitement des huiles végétales usagées

La récupération des huiles alimentaires usagées dans de nombreux pays provient des industries agro-alimentaires, restaurations commerciales et collectives. Beaucoup de sociétés ont été créés et s'occupe de la récupération des huiles alimentaires usagées. Généralement, ces huiles sont colleter dans la production des biocarburants.

VI.6.3 Huile de grignon d'olive

L'industrie oléicole, en plus de sa production principale qui est l'huile laisse deux résidus, l'un liquide (les margines) et l'autre solide (les grignons). De plus, l'olivier à travers la taille engendre des feuilles et brindilles et du gros bois. En adoptant la moyenne de 35% pour le % de grignons bruts par rapport aux olives traitées, on peut estimer la production mondiale de grignons bruts à environ 2.9 millions de tonnes [122].

VI.6.3.1 Les principaux coproduits

On distinguera donc:

a) Les coproduits d'huilerie [122]

- Le grignon brut: c'est le résidu de la première extraction de l'huile par pression de l'olive entière, ses teneurs relativement élevées en eau (24%) et en huile (9%) favorisent son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'air libre.
- Le grignon épuisé: c'est le résidu obtenu après déshuilage du grignon brut par un solvant, généralement l'hexane.
- Le grignon partiellement dénoyauté: résulte de la séparation partielle du noyau de la pulpe par tamisage ou ventilation
 - il est dit "gras" si son huile n'est pas extraite par solvant;
 - il est dit "dégraissé ou épuisé" si son huile est extraite par solvant.
- La pulpe d'olive: c'est la pâte obtenue lorsque le noyau a été séparé de la pulpe préalablement à l'extraction de l'huile. Elle est riche en eau (60%) et de conservation très difficile.
- Les margines: c'est le résidu liquide aqueux brun qui s'est séparé de l'huile par centrifugation ou sédimentation après le pressage.
- Les feuilles collectées à l'huilerie: ce ne sont pas les résidus de la taille, mais des feuilles obtenues après le lavage et le nettoyage des olives à l'entrée de l'huilerie. Leur quantité est estimée, en Grèce, à environ 5% du poids des olives [122].

VI.6.3.2 Conditions de conservation des grignons

Le problème principal que se pose pour la conservation des grignons bruts est leur teneur relativement élevée en eau et la présence d'une quantité encore importante de matières grasses. Ces grignons abandonnés à l'air libre rancissent rapidement et deviennent vite inconsommables par les animaux.

Il est estimé que les grignons bruts obtenus par centrifugation, plus humides, se détériorent après 4–5 jours, les grignons obtenus par pression après environ 15 jours, ces mêmes grignons déshydratés ne se conserveraient guère plus de 45 jours. Par contre les grignons épuisés qui ont de plus été déshydratés au cours de l'extraction pourraient se conserver plus d'un an [123].

VI.7 Critères de choix de l'huile

Avant toute chose, il est important de comprendre que les ressources en matières premières sont extrêmement vastes, dans le sens où n'importe quelle matière organique peut être transformée en biocarburant. Cependant, des variables dépendantes telles que le prix, la disponibilité nationale ou encore les enjeux internationaux et autres pressions gouvernementales, influencent les multinationales dans leur choix de voie d'exploitation [124].

Comme toutes les activités économiques, le secteur de la restauration est un producteur de déchets et plus particulièrement des huiles alimentaires usagées, essentiellement des huiles de friture. La valorisation de ces huiles usées en biodiesel évite leur déversement dans le réseau d'assainissement et par conséquent la protection des installations de traitement des eaux et l'environnement [125].

CHAPITRE VII

Matériels et Méthodes

VII.1 Processus de récupération de l'huile de grignon d'olive

VII.1.1 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.

VII.1.2 Matériels et méthodes

a) Matériel végétale

Le grignon utilisé au cours de ce travail, provient d'une huilerie de bine el Ouidane située à Skikda. Cette huilerie fonctionne avec un système discontinu d'extraction par presse.

b) Solvant d'extraction

Nous avons utilisé pour toutes les opérations d'extraction de l'hexane et l'éthanol. Les caractéristiques physico-chimiques des solvants utilisés sont données dans le tableau VII.1.

Tableau VII.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'hexane et l'éthanol

	P.M (g/M)	Teb (°C)	Solubilité dans l'eau
Hexane	86.17	68.7	Insoluble
Ethanol	46.07	78.37	Miscible

VII.1.3 Préparation des échantillons

Pour améliorer l'extraction et pour ralentir les réactions de dégradation durant le stockage, le grignon d'olive est séché à l'air libre puis dans une étuve à 105±1°C.

- Détermination de l'humidité initiale

Le principe consiste à prendre une masse de 10 g de grignon et l'introduire dans une étuve portée à une température de (105±1°C). Le grignon reste soumis au séchage jusqu'à ce que son poids devienne constant [126].

L'humidité est calculée en utilisant la relation suivante :

$$\text{Humidité (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

m_1 : masse de la prise d'essai avant séchage (g) ;

m_2 : masse de la prise d'essai après séchage (g).

Son humidité initialement à 28.7 ± 0.5 % a été ramenée à 4.0 ± 0.5 %.

VII.1.4 Méthodes d'extractions

L'extraction est réalisée plusieurs fois à température ambiante dans un cristalliseur ou bécher contenant 150 ml de solvant et 100 g de grignon d'olive.

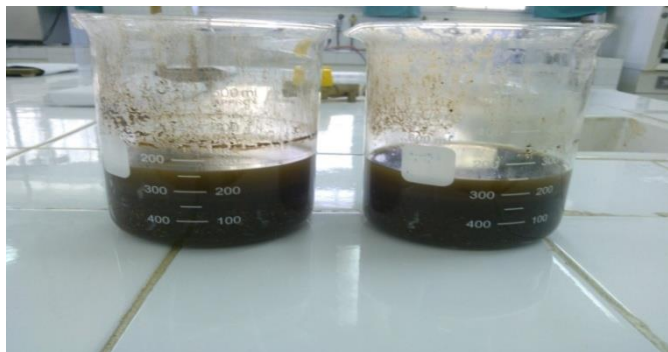


Figure VII.1 : Mélange solvant grignon après l'agitation

L'extraction effectuée par une agitation à l'aide d'une plaque magnétique, pendant 1h30 min, est puis la macération dans le solvant pendant 24h, après la filtration, le solvant est évaporé totalement dans un rota-vap, l'huile ainsi obtenue est pesée.

VII.1.5 Caractérisation de l'huile des grignons d'olive

La caractérisation physicochimique de l'huile extraite et l'huile usagées a porté sur la détermination des paramètres suivants : la densité, la viscosité, l'acidité, l'indice de peroxyde, l'indice d'iode et l'absorbance dans l'UV (232 et 270 nm).

Pour la méthode de détermination de l'indice d'acide, l'indice de peroxyde et l'absorbance dans l'UV a été mentionnée dans la partie précédente.

VII.2 Les huiles de friture usagée (HFU)

Il est a noté que l'huile de friture usagée utilisée pour la synthèse de ses biodiesels est de marque Oléor qui est faite de 100 % de soja qui provient d'un FastFood. Trois litres d'échantillons ainsi prélevés ont été conditionnés dans leur bouteille d'origine, puis acheminé au laboratoire du département de pétrochimie et génie des procédés où ils ont été conservés

dans une armoire au-dessous de la payasse à la température du laboratoire et à l'abri de la lumière.

VII.3 Processus de production et analyse de biodiesel

La synthèse du biodiesel a été réalisée dans le laboratoire de chimie analytique du département technologie de l'Université 20 Août 1955 Skikda.

L'obtention du biodiesel est généralement réalisée par transestérification de l'huile végétale, après le raffinage de celle-ci, avec le méthanol en présence d'un catalyseur basique qui est la soude dans la plupart des temps. Les analyses physiques ont été effectuées au laboratoire de l'essai normalisé (contrôle, qualité) de NAFTAL CARBURANT petite zone industrielle N°1217 Skikda.

VII.3.1 Protocole de synthèse de biodiesel au laboratoire

L'utilisation des huiles non raffinées dans la production du biodiesel, par inter-estérification, est polluée de plusieurs contraintes, comme, la saponification parasite des acides gras libres par le catalyseur, NaOH. Sans raffinage, la transestérification de l'huile végétale dans le cas où son acidité est élevée, le cas d'huile de grignon d'olive, génère de grandes quantités de savon ce qui constitue une perte. Cela nous a donc amené à adopter pour un procédé adapté aux huiles acides (Figure VII.2).

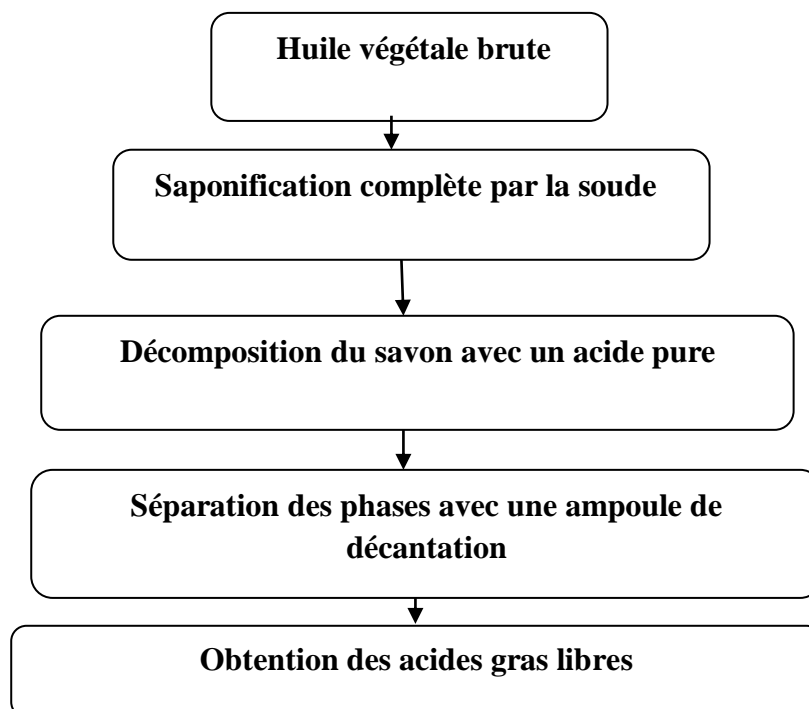


Figure VII.2 : Organigramme pour l'obtention des acides gras libre

Etape N° 1 : Prise des mesures

A l'aide d'une éprouvette, nous avons remplie 500 ml d'huiles usagées (HFU) et 100 ml d'HGO. Par la suite, nous avons chauffé chaque huile dans un bain marie sous une température réglée à 50 °C pendant une durée de 2 heures. Après avoir pesé à chaque fois 2 g de soude caustique pour HFU et 0.4 g pour HGO et remplie 100 ml et 20 ml de méthanol à l'aide d'une éprouvette, nous avons mélangé la soude et le méthanol jusqu'à la dissolution de NaOH dans le méthanol à l'aide d'un agitateur magnétique.

Etape N°2 : Agitation des réactifs

Après que les deux heures soient épuisées, nous avons enlevé chaque huile du bain marie, ensuite nous avons versé chaque mélange (méthanol + soude) dans béccher contenant chacun des huiles et nous avons agité avec un agitateur magnétique de nouveau chaque mélange obtenu pendant 2 heures (Figure VII.3).



Figure VII.3 : Agitation des réactifs (huile+méthanol+ NaOH)

Etape N°3 : Fin d'agitation

Après 2 heures d'agitation, nous avons versé chaque mélange dans chaque ampoule de décantation ; puis nous avons laissé reposer pendant 24 heures pour que la séparation s'effectue.

Etape N°4 : Séparation des produits

Après une journée de repos, nous observons une séparation du mélange contenu dans chaque ampoule de décantation. Ceci est preuve que la séparation a généré deux nouveaux produits : le glycérol et le biodiesel. La glycérine étant plus dense que le biodiesel se retrouve au fond de l'ampoule de décantation et sera recueilli par le bas de l'ampoule (Figure VII.4).



Figure VII.4 : Séparation des produits (Biodiesel+Glycérine)

Etape N°5 : neutralisation et lavage de l'ester obtenu

L'ester obtenu doit son acidité être calculé, et neutralisé avec 100 ml d'une solution aqueuse de HCl à 2M. La phase savonneuse est séparée du biodiesel à l'aide d'une ampoule à décanter. Les traces de savon sont éliminées par un double lavage à l'eau chaude 80 °C.

On place chaque biodiesel dans une ampoule à décanter et on verse lentement l'eau pour le rinçage (environ 100 ml). Cette étape se réalise délicatement, elle demande beaucoup de précaution avec moins d'agitation possible en effet, la moindre agitation peut provoquer des émulsions qui affectent négativement le rendement de la synthèse. Ainsi, la décantation continue à nouveau jusqu'à 24 heures environs, ensuite, on récupère le biodiesel et les traces de savon résiduel se dissolvent dans la phase aqueuse et se déposent au fond de l'ampoule, tandis que, l'eau résiduaire est éliminée par rotavapor (Figure VII.5).



Figure VII.5 : Neutralisation et lavage du produit (Biodiesel)

VII.3.2 Caractérisation du biodiesel obtenu

Le biodiesel requière des normes d'assurance de qualité stricte pour être accepter sur le commerce et dans le marché. L'évaluation de la qualité du biodiesel est déterminée à travers sa composition chimique et les propriétés physiques. Les principales normes de

biodiesel pour les carburants, sont EN 14214 et ASTM D 6751 et leur spécification sont dans l'annexe.

VII.3.2.1 Viscosité cinématique (ASTM D445)

La viscosité cinématique est le produit du temps d'écoulement mesuré par la constante d'étalonnage du viscosimètre [127].

$$\text{L'équation de la viscosité :} \quad \mathbf{V = C \cdot t}$$

Où :

V : est la viscosité cinématique, en millimètres carrés par seconde ;

C : est la constante d'étalonnage du viscosimètre, en millimètres carrés par seconde ;

t : est le temps d'écoulement, en secondes.

VII.3.2.2 Point d'écoulement (ASTM D97)

L'échantillon préalablement chauffé 45°C est refroidi 35°C à une vitesse déterminée, et ses caractéristiques d'écoulement sont observées à des intervalles de 3°C (Figure VII.6). La température la plus basse à laquelle il coule encore est notée, elle correspond au point d'écoulement, lequel est exprimé sous forme d'un nombre entier, positif ou négatif ou nul, multiple de trois [128].

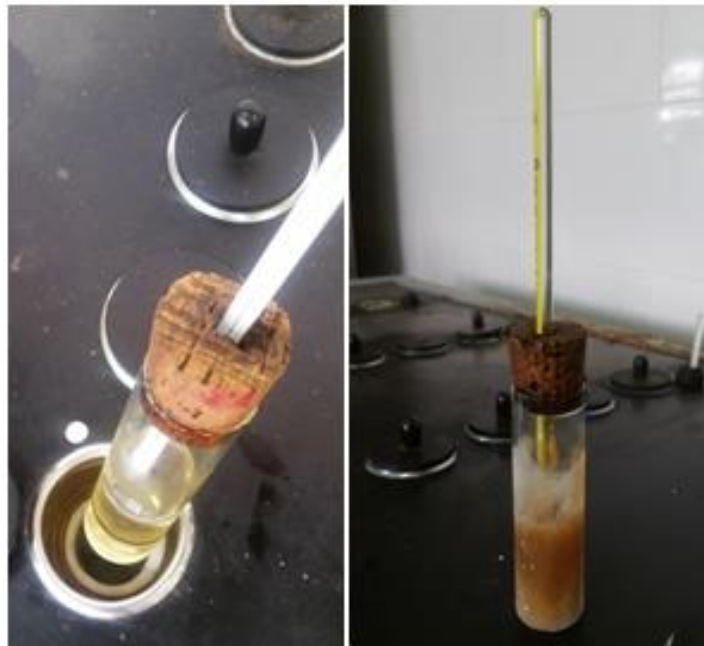


Figure VII.6 : Appareil de Mesure du Point d'écoulement

VII.3.2.3 L'indice de cétane (ASTM D976)

Dans le moteur Diesel, il est nécessaire que le gazole présente une structure chimique favorable à l'auto-inflammation. Cette qualité s'exprime par l'indice de cétane.

Le comportement du gazole est comparé à celui de deux hydrocarbures choisis comme références : le *n*-cétane, très auto-inflammable auquel on attribue l'indice de cétane 100, et l' α méthyl-naphtalène, très résistant à l'auto-inflammation et qui reçoit l'indice 0. Un gazole présente un indice de cétane *X* s'il se comporte comme un mélange de *X* % de *n*-cétane et de (100 — *X*) % d' α méthyl-naphtalène [129].

La mesure normalisée de l'indice de cétane s'effectue sur un moteur CFR proche de celui qui est utilisé pour la détermination des indices d'octane, mais présentant évidemment une chambre de combustion du type diesel. On ajuste, pour le gazole testé, le taux de compression du moteur de sorte que l'auto-inflammation se déclenche pour une position bien précise du piston. Le taux de compression ainsi enregistré est comparé à deux valeurs obtenues avec deux mélanges connus de *n*-cétane et d' α méthyl-naphtalène.

Les spécifications européennes imposent, pour les zones à climat tempéré, un indice de cétane minimal de 51. Dans les régions plus septentrionales, celui-ci est plus faible (descendant jusqu'à 47), une bonne aptitude à l'auto-inflammation allant rarement de pair avec un comportement au froid satisfaisant.

L'indice de cétane ne joue pas le même rôle essentiel que les indices d'octane dans l'optimisation moteur-carburant ; en particulier, il exerce une influence plus faible sur le rendement du moteur. Cependant, un indice de cétane élevé contribue à améliorer de nombreuses qualités d'utilisation : démarrage aisé, bruit moins intense, notamment au ralenti à froid, émissions moins élevées de fumées blanches et noires, rejets moindres de polluants gazeux (monoxyde de carbone, hydrocarbures). Mais dans notre cas on a utilisé la méthode d'essai standard pour la détermination de l'indice de cétane calculé des distillats selon la norme (ASTM D976).

Cette méthode d'essai est basée sur une formule de calcul de l'indice de cétane, qui représente un moyen d'estimer directement l'indice de cétane ASTM des distillats combustibles à partir de l'API gravité et le 50 % du point d'ébullition [130].

L'équation de l'indice de cétane calculé [131]:

$$ICC = 454.74 - 1641.416 D + 774.74 D^2 - 0.554 B + 97.8035 (\log B)^2$$

Où :

D : densité à 15 °C, en g/ml ;

B : température de 50 % du point d'ébullition, en °C.

VII.3.2.4 Distillation (ASTM D86)

La détermination des caractéristiques de distillation des distillats pétroliers légers et moyens utilise un équipement manuel ou automatisé; ayant un point initial de distillation supérieur à 0°C et un point final inférieur à environ 400°C (Figure VII.7).

L'échantillon est classé dans l'un des cinq groupes définis, sur la base de son origine et de ses caractéristiques de volatilité présumées. Pour chaque groupe de produits, il est stipulé des conditions d'essai différentes en ce qui concerne la disposition de l'appareillage, la température du condenseur et les variables opératoires. Une prise d'essai de 100 ml est distillée dans les conditions prescrites pour le groupe de produits auquel appartient l'échantillon, et des observations systématiques des indications thermométriques et des volumes de condensât récupérés sont effectuées. Le volume de résidu restant dans le ballon est mesuré, et les pertes de distillation sont notées. Les indications thermométriques sont corrigées de la pression barométrique, et les résultats sont alors utilisés pour des calculs appropriés à la nature de l'échantillon et aux exigences de la spécification.

Pourcentage de récupération = pourcentage récupéré + pourcentage résidu.

Correction des températures relevées à la pression de 101.3 Kpa par l'équation suivante dite de Sydney Young [132].

$$T_c = 0.0009 (101.3 - p_k)(273 - t)$$

Où:

pk : pression barométrique régnant au moment de l'essai, en kilo pascals.

t : température, en degrés Celsius.

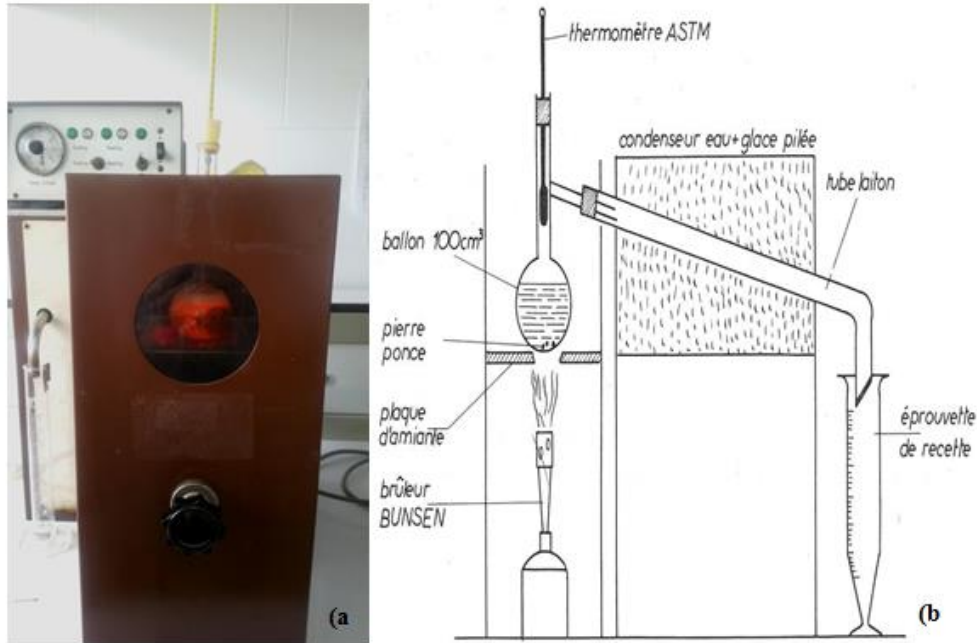


Figure VII.7 : Schéma distillation ASTM

VII.3.2.5 Densité (ASTM D4052)

La densité est le rapport du poids d'un certain volume du liquide à la température t au poids d'un même volume d'eau à la température 15°C .

L'équation de la densité calculée [133]:

$$D_n = D_t + A(t - n)$$

D_n : Étant la densité cherchée à n° ;

D_t : Étant la densité mesurée à t° ;

t° : température mesurée

n° : température cherchée

Pour le facteur A on prendra suivant le cas :

$A = 0.0009$ pour les densités observées inférieures à 0.700 ;

$A = 0.0008$ pour les densités observées entre $0.700 - 0.749$;

$A = 0.0007$ pour les densités observée entre 0.750 -0.849 ;

$A = 0.0006$ pour les densités supérieur à 0.850.



Figure VII.8 : Appareil de mesure de la densité

VII.3.2.6 Point d'éclair (ASTM D 93)

La présente Norme internationale prescrit une méthode pour la détermination des points d'éclair et de feu de produits pétroliers à l'aide de l'appareil Cleveland à vase ouvert (Figure VII.9). Elle s'applique aux produits pétroliers dont le point d'éclair en vase ouvert est supérieur à 79 °C, sauf le fuel oil, qui sont en général testés à l'aide de la méthode en vase clos décrite dans la norme ISO 2719.

La température la plus basse de la prise d'essai, corrigée à une pression atmosphérique de 101.3 kPa, à laquelle l'application d'une flamme d'essai provoque l'inflammation des vapeurs émises puis la propagation de la flamme d'un côté à l'autre de la surface du liquide, dans les conditions d'essai spécifiées.

Le vase d'essai est rempli par la prise d'essai jusqu'à un niveau spécifié. La température de la prise d'essai est augmentée rapidement, puis de manière plus lente et constante lorsqu'elle s'approche du point d'éclair. À des intervalles de température spécifiés, une petite flamme est passée au-dessus du vase d'essai. Le point d'éclair à la pression atmosphérique ambiante est la température la plus basse à laquelle le passage de la flamme provoque l'inflammation des vapeurs au-dessus de la surface du liquide. Pour la détermination du point de feu, l'essai est poursuivi jusqu'à ce que le passage de la flamme

provoque l'inflammation puis la combustion de la prise d'essai pendant au moins 5 s. Les points d'éclair et de feu obtenus à la pression atmosphérique ambiante sont corrigés à la pression atmosphérique normale à l'aide d'une équation.

On calcul le point d'éclair, corrigé à la pression atmosphérique normale de 101.3 kPa, T_c , à l'aide de l'équation suivante [134]:

$$T_c = T_0 + 0.25(101.3 - p)$$

Où :

T_0 : est le point d'éclair, à la pression atmosphérique ambiante, en degrés Celsius;

P : est la pression atmosphérique ambiante, en kilo pascals.



Figure VII.9 : Appareil de mesure de Point d'éclair

CHAPITRE VIII

Résultats et discussion

VIII.1 Détermination de l'humidité du grignon d'olive

L'humidité des grignons est très élevée, due probablement à son exposition à l'air libre. Les grignons sont généralement jetés dans la nature et se retrouvent ainsi exposés au soleil et à la pluie.

Le séchage à l'air libre, puis à l'étuve a réduit l'humidité jusqu'à 4% afin de faciliter l'extraction par solvant. Le tableau VIII.1 présente les pourcentages mesurés en eau du grignon d'olive. La prise d'essai est de 4 % et la valeur de l'humidité présentée est la moyenne de trois essais.

Tableau VIII.1 : Mesure de l'humidité des grignons d'olive

Caractéristique	Grignon d'olive
Humidité avant séchage (%)	28.7
Humidité après séchage (%)	4

VIII.2. Extraction d'huile de grignon

Les résultats du tableau VIII.2 montrent que : La quantité de l'huile extraite par (éthanol-hexane) 30/70% est supérieure a celle de l'hexane pure et (éthanol-hexane) 50/50%. Donc le meilleur rendement est dans le cas d'un mélange de solvant 30/70%. Un kilogramme de grignons d'olive a donné 90 g d'huile de grignon.

Tableau VIII.2 : Rendement de l'extraction par rapport au pourcentage de mélange du solvant

% éthanol dans l'hexane	Volume de solvant	Poids de grignon	Poids
0%	150 ml	100 g	7.075g
30%	150 ml	100 g	9.540g
50%	150 ml	100 g	7.367g

VIII.3 Caractérisation de l'huile des grignons d'olive extraite et les huiles usagées

Les caractéristiques physicochimiques des huiles utilisées sont présentées dans le tableau VIII.3.

Tableau VIII.3 : Caractéristiques physicochimiques de l'huile de grignons d'olive et l'huile de friture

Propriétés	Huile de grignon	Huile de la friture
Viscosité (4°C) mm ² /s	45.27	48.23
Densité (g/cm ³)	0.917	0.927
Indice d'iode g I ₂ /100 g	99.2	120
Acidité (mg KOH/g)	4.5	5.24
Indice de peroxyde (meq d'O ₂ /kg)	26.9	23.6
Indice de saponification (mg NaOH/kg)	197	200
Absorbance UV		
λ = 232 nm	3.913	3.436
λ = 270 nm	3.436	3.900
Teneur en eau (%)	0.29	0.07

D'après les résultats du tableau VIII.3, la valeur de la densité de l'huile de friture usagée est supérieure à celle de l'huile de grignon. Cette augmentation est peut être due à l'utilisation des températures élevées (entre 160 et 180 °C) lors de la friture et en présence d'eau et d'oxygène, les triglycérides subissent un grand nombre de réactions complexes qui peuvent être classées en trois grandes familles: oxydation, polymérisation et hydrolyse.

La viscosité a une relation directe avec la fluidité des huiles. Dans notre cas on peut observer clairement que les deux huiles procèdent une très grande viscosité, ce qui empêche de les utiliser directement comme biocarburant.

L'acidité est fonction d'acides gras libres et caractérise l'état d'altération de l'huile par hydrolyse. Le tableau VIII.3 démontre que les deux huiles présentent une acidité assez élevé alors ils sont des huiles oxydés et contiennent des acides gras libres formés durant la cuisson ou le stockage.

Nous remarquons que l'indice de saponification des l'huile sont élevés, cela est dû à leurs altération (chauffage, oxydation...).

L'indice d'iode est une mesure du degré d'insaturation de l'huile ou des ester plus l'huile est insaturées plus son indice est élevé. On constate d'après le tableau VIII.3 l'indice d'iode des deux l'huile est élevée. Plus il y a de double liaisons plus l'huile tans a s'oxydé et a ce polymérisé et plus s'aura un impact sur le biodiesel.

La présence d'eau dans une huile favorise les triglycérides à s'hydrolyser facilement donnant lieu au glycérol et aux acides libres.

VIII.4 Synthèse du biodiesel (Réaction de transestérification)

La réaction de transestérification de l'HFU et l'HGO est effectuée avec le méthanol en milieu basique (NaOH).

VIII.4.1 Caractérisation du biodiesel

Afin de voir, si nos diesels synthétisés présentent des propriétés conformes avec ceux des normes internationales (Norme ASTM D6751). Le Tableau VIII.4 résume les résultats de l'étude comparative du biodiesel synthétisé avec HFU et HGO.

Tableau VIII.4 : Caractéristique du biodiesel (B100)

Propriété/Biodiesel	B ₁₀₀ à partir (HFU)	B ₁₀₀ à partir (HGO)	Norme ASTM D6751 du biodiesel
Viscosité à 40°C (mm ² .s ⁻¹)	10.22	11.13	1.9-6
Indice de cétane	43.21	41.21	≥ 47
Point éclair (°C)	156	143	≥ 93
Point d'écoulement (°C)	-3	-7	-12 -7
Distillation (°C)	346	356	≤ 360
Densité a 15°C (g/m ³)	0.893	0.876	0.86-0.90

Les caractéristique (point écoulement élevé, ...) du B₁₀₀ ne permette pas son utilisation directe dans le moteur il est utilisée comme additive qui signifie qu'il doit être mélangé avec du gasoil. Comme exemple le B₂₀ est obtenu par mélange de 20 % de biodiesel et de 80 % de petrodiesel.

VIII.4.2 Caractérisation du pétrodiesel

Les caractéristiques physicochimiques du Diesel utilisées sont présentées dans le tableau VIII.5.

Tableau VIII.5 : Caractéristiques physicochimiques du pétrodiesel

Couleur	Densité (15 °C) g/m ³	Point d'écoulement	Viscosité (20 °C) mm ² /s	Teneur en eau	Indice de cétane	Point d'éclair (°C)
0,5	0.8367	-12	4.98	–	52.99	64

VIII.4.3 Comparaison entre le mélange biodiesel /diesel

Certaines des propriétés physico-chimiques importantes des esters méthyliques produits à partir de différentes ressources en huile de grignon d'olive et l'huiles végétales usagés sont présentées dans le tableau VIII. 6 et le tableau VIII. 7.

Tableau VIII. 6: Propriétés physico-chimiques des esters méthyliques provenant de HGO

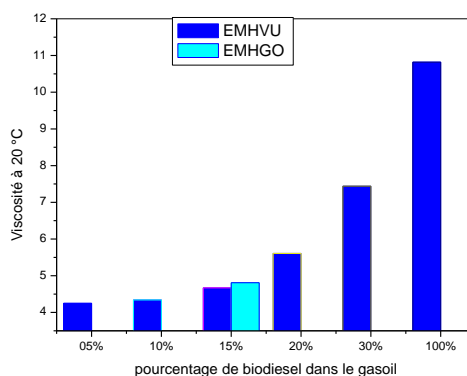
	B ₅	B ₁₀	B ₁₅	B ₂₀	B ₃₀	B ₅₀	B ₁₀₀
Densité à 15°C g/m ³	0.833	0.834	0.840	0.842	0.845	0.853	0.876
Point d'écoulement	-22	-21	-17	-15	-13	-10	-7
Viscosité à 20 °C	4.21	4.67	4.70	5.12	6.43	8.97	11.13
Teneur en eau	–	–	–	–	–	–	Trace d'eau
Indice de cétane	50.87	51.23	53.10	52.02	51.68	50.22	41.21
Point éclair°C	69	71	76	82	84	96	143

Tableau VIII.7 : Propriétés physico-chimiques des esters méthyliques provenant de HFU

	B ₅	B ₁₀	B ₁₅	B ₂₀	B ₃₀	B ₅₀	B ₁₀₀
Densité à 15°C g/m ³	0.832	0.835	0.839	0.840	0.843	0.85	0.893
Point d'écoulement	-24	-18	-17	-17	-15	-12	-3
Viscosité à 20°C (mm ² /s)	4.25	4.34	4.67	4.81	5.61	7.44	10.82
Teneur en eau	–	–	–	–	–	–	Trace d'eau
Indice de cétane	51.68	52.51	54.85	53.10	53.02	49.39	43.21
Point éclair °C	76	79	83	84	85	103	156

VIII.4.3.1 Viscosité cinématique

La figure VIII.1 présente la variation de la viscosité en fonction du pourcentage de biodiesel dans le gasoil, d'après les résultats trouvés à chaque fois quand on augmente le pourcentage du biodiesel au pétrodiesel on remarque l'évolution croissante de la viscosité.

**Figure VIII.1** : Variation de la viscosité en fonction du pourcentage de biodiesel

Le biodiesel obtenu par HFU présente une viscosité de 10.82 mm²/s, ce qui est supérieur aux normes ASTM (9 mm²/s) même pour le biodiesel obtenu par HG (11.13 mm²/s). Une viscosité élevée peut poser des problèmes pour l'alimentation des moteurs en carburant (pression à la pompe à injection, diamètre des durites trop petit) et à l'injection (taille des gouttelettes trop grosse, à l'origine d'une mauvaise combustion et donc d'imbrûlés

à l'échappement), par contre, une viscosité trop faible peut provoquer des fuites dans l'injecteur ainsi qu'une perte de charge élevée dans la pompe d'injecteur, mais dans le cas d'un mélange B₅, B₁₀, B₁₅, B₂₀ et B₃₀, elles sont conformes aux normes ASTM et la même chose se qui concerne EMHGO B₁₅.

VIII.4.3.2 Point d'écoulement

Notre biodiesel B₁₀₀ se congèle à faible température (-3°C), ce qui est supérieur aux normes Algériennes qui préconisent un seuil maximal de (-7°C en été), les cristaux de la cire commencent à se former dans le petrodiesel et en diminuant la température, ceux-ci vont augmenter et peuvent boucher les filtres du carburant. Il se peut aussi que le carburant devienne un gel et cessera de couler.

Le point d'écoulement du diesel est de -18°C. Une huile végétale contenant une grande proportion d'acides gras saturés engendre un point d'écoulement inférieur à celui du biodiesel correspondant. Généralement, le biodiesel a un point d'écoulement élevé par rapport au diesel conventionnel. Par contre les mélanges B₅ à B₅₀ elles sont conformes aux normes ASTM.

VIII.4.3.3 Teneur en eau

Le biodiesel peut contenir plus d'eau que le diesel en effet de lavage. Le biodiesel peut contenir jusqu'à 1500 ppm d'eau. L'eau peut être une source de corrosion des injecteurs, comme elle peut aussi induire une mauvaise combustion du moteur. Notre biodiesel présente un taux bas en eau. Cet inconvénient sera sûrement éliminer à l'échelle industrielle avec des séchoirs appropriés.

VIII.4.3.4 L'indice de cétane

La figure VIII.2 montre la variation de l'indice de cétane en fonction du pourcentage de biodiesel dans le gasoil.

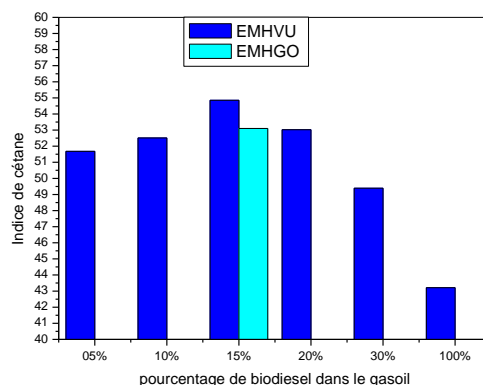


Figure VIII.2 : Variation de l'indice de cétane en fonction du pourcentage

D'après les résultats trouvés à chaque fois quand on augmente le pourcentage du biodiesel dans le pétrodiesel on observe une évolution croissante d'indice de cétane jusqu'à on atteint une valeur maximal 54,85 à B₁₅ (EMHVU), et puis à partir de cette valeur l'indice de cétane commence à diminuer jusqu'à le biodiesel pure B₁₀₀. Cependant l'indice de cétane d'ester méthylique de grignon d'olive à B₁₅ est inférieur à celle d'ester méthylique de l'huile usagée (B₁₅).

L'indice de cétane calculé dépend de la densité du carburant et le point 50 % de volume (la température par rapport au volume 50 %), dans notre cas le biodiesel présente une densité élevée.

VIII.4.3.5 Densité

D'après la figure VIII.3 on remarque qu'il y a une relation proportionnelle entre le biodiesel et le gasoil (augmentation de la densité avec l'augmentation de pourcentage de biodiesel). La densité de biodiesel est voisine de celle du gazole ce qui signifie que le mélange EMHV/GASOIL est homogène et que les deux carburants ne se séparent pas. La densité du B₁₀₀ élaboré 0.893, elle est supérieure aux normes ASTM, mais dans les mélanges elles sont dans l'intervalle des normes 0.8600 max.

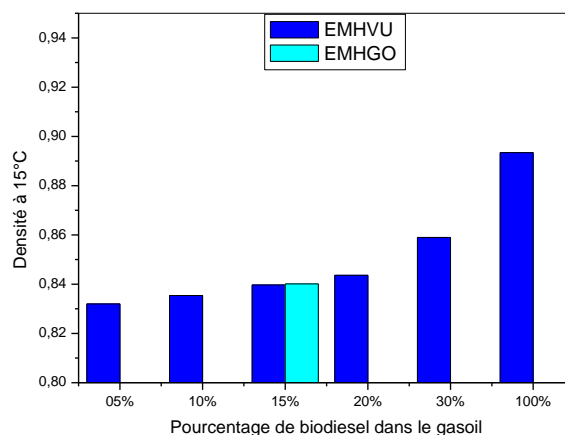


Figure VIII.3 : Variation de la densité en fonction du pourcentage

VIII.4.3.6 Point d'éclair

D'après les résultats obtenus on observe qu'il y a une relation relative entre le biodiesel et le gasoil (augmentation du point d'éclair avec l'augmentation de pourcentage de biodiesel).

Le point éclair d'un carburant se définit comme la température la plus basse à laquelle la concentration de vapeurs émises est suffisante pour produire une déflagration au contact d'une flamme, d'une étincelle, d'un point chaud mais insuffisante pour produire la propagation de la combustion en l'absence de la "flamme pilote".

En général, les biodiesels sont des carburants plus sûrs que le diesel du fait qu'ils ont un point d'éclair largement supérieur à celui du dernier. Le B₁₀₀ présente un PE élevé (156 °C), ce qui prouve sa stabilité lors du stockage, le transport et la manutention du produit.

VIII.4.3.7 La Distillation

D'après la figure VIII.4 on remarque qu'il y a une augmentation des courbes de biodiesel (0% jusqu'à 30%) en parallèle avec le gasoil pure en fonction de la température jusqu'à la disparition des produits, cependant, le biodiesel à 100% (B₁₀₀) sa variation avec la température passe par deux étapes :

1^{er} étape : une évolution croissance rapide de température d'ébullition de produite de 105°C jusqu'à 313°C.

2^{ème} étape : une croissante lente de 10 % jusqu'à 50 % et puis une diminution aux points 65.70 et 80 % et ensuite une nouvelle augmentation jusqu'à la disparition du produit PF à 331°C.

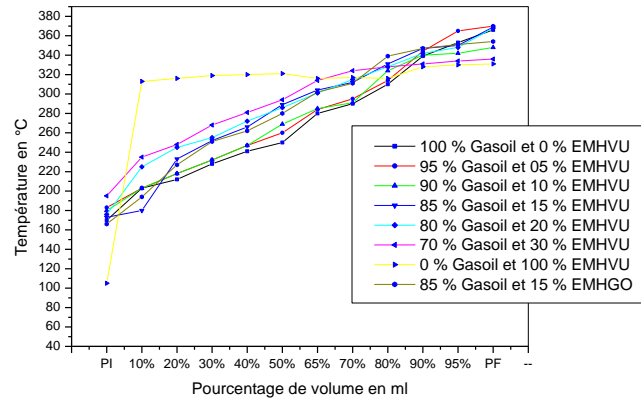


Figure VIII.4 : Influence du pourcentage de biodiesel sur le rendement de distillation du gasoil

D'après les résultats obtenus on constate que :

- les mélanges (biodiesel-gasoil) sont conformes aux normes Algériennes ;
- le point 50% agit sur l'augmentation de la température et l'amélioration d'auto inflammation dans le moteur diesel.
- Les esters méthyliques ont une température d'ébullition confond avec celles des hydrocarbures, mais l'augmentation du nombre de carbone dans la chaîne, tend à diminuer l'écart entre les points d'ébullition, se qui explique la variation de la courbe jaune par rapport au autre.
- La couleur jaune à verte après la distillation de biodiesel est due par l'effet de la chlorophylle.

VIII.5 Conclusion

Les paramètres de Biodiesels sont élevés par rapport à ceux du diesel, mais ils sont dans les normes, si un mélange Bxx.

Le meilleur pourcentage de diesel est obtenu à partir des huiles végétales usagées: B15: 0.8397 kg / l de densité, 4.67 mm²/s Viscosité, -17 °C point d'écoulement, 83 °C point éclair et 54.85 indice de cétane qui est supérieur à celui du pétrodiesel (52.99). Le carburant

biodiesel reste un produit sûr, non toxique, biodégradable et renouvelable, qui peut être facilement utilisé dans les moteurs diesel non modifiés et dans diverses applications à base de carburant.

Les mélanges de biodiesel avec le diesel sont stables sur le plan thermique, ils ne changent pas de façon significative même en étant exposés à des températures supérieures à 70 °C. Parce qu'il est davantage chargé en oxygène (11 %), le biodiesel assure une meilleure combustion du carburant auquel il est mélangé et diminue les émissions d'hydrocarbures (HC), de monoxyde de carbone (CO) et de particules mais augmente les émissions d'oxydes d'azote (NOx) [135].

Conclusion générale

Conclusion Générale

L'huile d'olive est un aliment lipidique méditerranéen idéal, grâce à ses effets bénéfiques sur la santé humaine. Le présent travail contribue à une meilleure connaissance de la qualité de l'huile d'olive et à l'établissement de bases de données de l'huile d'olive produite en l'Algérie.

Cette thèse avait des objectifs multiples : le premier était de développer et d'exploiter la puissance des méthodes spectroscopiques (spectroscopie infrarouge) comme approche rapide d'évaluation de la qualité d'une huile au cours d'une élévation de température. Le deuxième objectif était de lier les informations chimiques grâce à l'analyse chimométrique, pour déterminer l'influence du traitement thermique sur la composition et la qualité des huiles végétales. Le troisième objectif était de valoriser les déchets solides des huileries (grignon) et les huiles alimentaires usagées qui causent un réel problème pour l'environnement.

Tout d'abord, nous avons caractérisé six huiles issues des différentes régions de l'Est Algérien pendant trois campagnes successives : 2007/2008, 2008/2009 et 2009/2010. Le taux d'acidité moyenne de la campagne 2007/2008 est le plus élevé (0.73%) par rapport aux autres campagnes, cela peut être expliquées par la maturité avancé des fruits, l'insuffisance de précautions prises lors de la récolte ou du stockage des olives ce qui provoque la détérioration des fruits et l'augmentation de la teneur en acides gras libres. L'échantillon provenant d'une huilerie traditionnel de Collo a une acidité libre la plus faible (0.44%) avec un indice de peroxyde faible (5.99 meq O₂/ kg d'huile). La détermination de la teneur en peroxydes dans les huiles permet d'évaluer le niveau d'oxydation primaire produite au cours du stockage et/ou l'élaboration de l'huile. Tous les échantillons analysés sont conformes à la norme ce qui permet aussi de les classer dans la catégorie vierge extra (IP≤20). Les résultats de l'acidité et l'indice de peroxyde ont permis de classer ces échantillons en deux catégories : huile d'olive vierge ; huile d'olive extra vierge.

Nous avons étudié l'effet de la thermo-oxydation durant le traitement thermique de l'huile d'olive extra vierge, et explorer le potentiel de la spectroscopie FTIR comme une approche rapide de la qualité d'une huile. L'intérêt d'une telle étude et de développer un aspect prédictif de l'évolution naturelle de l'huile vis-à-vis à l'oxydation afin d'évaluer sa stabilité. Dans l'objectif de simuler le taux des marqueurs d'oxydation de l'huile d'olive, une approche de prédiction basée sur les méthodes spectrophotométriques : infrarouge et ultraviolet-visible, a été adoptée. Les résultats de l'oxydation accélérée (température allant de 25°C à 250°C) des cinq échantillons durant la campagne 2012/2013 indiquent que l'huile

d'olive extra vierge commence à se dégrader dans l'huile chauffée à partir de la température 200 °C ; tandis que l'huile d'olive vierge commence à perdre sa qualité à partir de la température 110°C. Les spectres IR montrent que le processus d'oxydation commence par la formation d'hydroperoxydes. Ces molécules instables sont dégradées formant des alcools, aldéhydes et cétones. La quantité de carotènes et de chlorophylles dans les huiles diminuent lorsque la température des huiles augmente. La stabilité de l'huile extra vierge s'explique par le rôle des composés phénoliques, principalement l'hydroxytyrosol, qui protège la vitamine E de l'oxydation au cours du chauffage.

Les modèles PLS et l'analyse en composante principale appliqués sur les spectres FTIR des huiles de différentes régions stockées à 60°C pendant 90 jours ont permis de mieux définir l'empreinte spectrale de l'état oxydatif des huiles étudiées. Ces modèles ont permis aussi de classer les échantillons en trois groupes : le premier groupe rassemble les échantillons de l'huile d'olive extra vierge stockés à 60°C pendant 30 jours ; le deuxième (moyennement oxydés), collecte les échantillons chauffés toujours à 60°C de 40 à 60 jours et le troisième groupe (fortement oxydés) est celui des échantillons exposés à une oxydation prolongée allant de 70 à 90 jours.

Dans ce travail nous avons également présenté une étude sur la valorisation des déchets solide et liquide (grignons, huiles usagées) pour la synthèse du biodiesel « esters méthyliques (EMHGO, EMHU). Pour améliorer l'indice de cétane ce dernier a été mélangé à différents pourcentage avec le pétrodiesel et puis caractérisées par différentes techniques : densimétrie, viscosimétrie, distillation, détermination du point d'écoulement et du point d'éclair. Le meilleur pourcentage de biodiesel est obtenu à partir des huiles végétales usagées: B15: 0.8397 kg / l de densité, 4.67 mm² / s de Viscosité, -17 °C le point d'écoulement, 83 °C le point éclair et 54.85 l'indice de cétane. Le carburant biodiesel reste un produit sûr, non toxique, biodégradable et renouvelable, qui peut être facilement utilisé dans les moteurs diesel non modifiés et dans diverses applications à base de carburant.

De nombreuses perspectives sont envisageables pour la poursuite du sujet. L'étude pourrait s'orienter vers:

- l'étude de l'influence d'autres paramètres tels que les variétés botaniques, les procédés d'extraction sur la composition en arôme et sa qualité sensorielle ;
- une caractérisation encore plus fine des huiles d'olive de différentes origines en employant la chromatographie en phase gazeuse (CPG) pour la partie volatil, la chromatographie en phase liquide (HPLC) pour les composés non volatiles ou encore

un couplage GC-MS pour l'identification des structures et détermination de leurs teneurs ;

- le développement d'autres outils chimiométriques pour le traitement d'un mélange d'huiles pour la lutte contre l'adultération.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Graille Jean, *Lipides et corps gras alimentaire*, éditions TEC et DOC, page 467, 2003.
- [2] Villa.P, *La culture de l'olivier*, édition de Vecchi, page 143, 2006.
- [3] Rodolphe-Édouard SPICHIGER, Vincent V.SAVOLAINEN, Murielle FIGEAT, Daniel JEANMONOD, *Botanique systématique des plants à fleurs*, édition presses polytechniques et universitaires romandes, 2eme édition, 20, page 418, 2002.
- [4] Dupont F., Guignard J.L., *botanique systématique moléculaire*, Edition Elsevier Masson. 14^e édition révisée, page 285, 2007.
- [5] Argenson C., Regis s., Jourdain J.M. et Vaysse P., *L'olivier*, monographie, CTIFL, 1999.
- [6] M. Mendil M, *La culture de l'olivier*, Institut technique de l'arboriculture fruitière et de la vigne, Tessala El Merdja Birtouta, Alger.
- [7] Laribi Rahima, *Les composés phénoliques de quelques variétés de l'huile d'olive Algérienne : identification et propriétés*, Thèse de doctorat, université de Bejaia, 2015.
- [8] International Olive Council (COI). *Trade standard applying to olive oils and olive pomace oils*, Oil COI/T.15/NC No 3/Rev.9, International Organization for Standardization, 2015.
- [9] Orwa Jaber Houshia, Oday Zaid, Hazem Shqair, Motasem Zaid, Nashida Fashafsheh, Reeman Bzoor, *Effect of Olive Oil Adulteration on Peroxide Value, Delta-K and on the Acidity Nabali-Baladi Olive Oil Quality*, Advances in Life Sciences, 4(5), pages 235-244, 2014.
- [10] Angerosa F., Servili M., Selvaggini R., Taticchi A., Esposto S., Montedoro G.F., *Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality*, Journal of Chromatography, A 1054, pages 17-31, 2004.
- [11] Kiritsakis A.K., *La chimie de l'arôme de l'huile d'olive*, Olivae, 45(2), pages 28-33, 1993.
- [12] Daoudi F.D., Cherif A., *Etude comparative des acides gras de quelques huiles d'olives tunisienne – Influence du procédé technologique d'extraction sur la qualité des huiles obtenues*, Revue Française des Corps gras, 5, pages 236-245, 1981.
- [13] Veillet S., *Enrichissement nutritionnel de l'huile d'olive : Entre Tradition et Innovation*, Thèse/ Académie d'Aix-Marseille Université d'Avignon et des pays de Vaucluse– sciences des procédés – sciences des aliments, 2010.
- [14] Harwood J.L., Aparicio R., *Handbook of olive oil: analysis and properties*, Gaithersburg, Maryland, USA: Aspen publications, Inc. page 620, 2000.

- [15] Casadei E., *First Results on Detection of Adulterated Olive Oil Products with Hazelnut and/or Esterified Oils by HPLC of Triglycerides*, *Rivista Italiana Sostanze Grasse.*, 64, 1978.
- [16] Catalano M., *The Olive Oil Triglyceride Structures Obtained by Combined Chromatographic Techniques*, *Rivista Italiana Sostanze Grasse.*, 45, 1968.
- [17] Olivier D., Pinatel C., Dupuy N., Guerere M., Artaud J., *Caractérisation sensorielle et chimique d'huile d'olive vierge de six AOC française*, *Oilseeds and fats- Crops and Lipids*, 14(2), pages 141-149, 2007.
- [18] Osland R.E., *Phytosterols in human nutrition*, *Annual Review of Nutrition*, 22, pages 533-549, 2002.
- [19] Ben temim S., Taamali W., Baccouri B., Abaza L., Daoud D. et Zarrouk M., *Changes in olive oil quality of Chetoui variety according to origin of plantation*, *Journal of food lipids*, 13, pages 88-99, 2006.
- [20] Stiti N., Msallem M., Triki S., Cherif A., *Etude de la fraction insaponifiable de l'huile d'olive de différentes variétés Tunisienne*, *La Rivista Italiana dell Sostanze Grasse* .79(10), pages 357-363, 2002.
- [21] Yang D. P., Kong D. X., Zhang H. Y., *Multiple pharmacological effects of olive oil phenols*, *Food Chemistry*, 104 (3), pages 1269-1271, 2007.
- [22] Pinelli P., Galardi C., Mulinacci N., Vincieri F., Cimato A., Romani A. *Minor polar compounds and fatty acid analyses in monocultivar virgin olive oils from Tuscany*, *Food Chemistry*, 80 (3), pages 331-336, 2003.
- [23] Garcia A., Brenes M., Garcia P., Romero C., Garrido A., *Phenolic content of commercial olive oils*, *European Food Research and Technology*, 216 (6), pages 520-525. 2003.
- [24] Ocakoglu D., Tokatli F., Banu O., Figen K., *Distribution of simple phenols, phenolic acids and flavonoids in Turkish monovarietal extra virgin olive oils for two harvest years*, *Food Chemistry*, 113, pages 401–410, 2009.
- [25] Fedeli E., *Lipides of olives*, *Progress in the Chemistry of Fats and other lipids*, 15, pages 57- 74, 1977.
- [26] Vinha A. F., Ferreres F., Silva B.M., Valentao P., Gonçalves A., Pereira J. A., Oliveira M. B., Seabra R. M., Andrade P. B., *Phenolic profile of Portuguese olive fruits (Olea europaea L.): Influence of cultivar and geographical origin*, *Food Chemistry*, 89 (4), pages 561- 568, 2005.
- [27] Gomez-Rico A., Desemparados M. S., Fregapane G., *Virgin olive Oil and olive fruit minor Constituents as affected by irrigation management based on SWP and TDF as compared to Etc in medium-density young olive orchards (Olea europaea L. cv. Cornicabra and Morisca)*, *Food Research International*, 42 (8), pages 1067-1076, 2009.

- [28] Gomez-Rico A., Fregapane G., Desamparados M.S., *Effect of cultivar and ripening on minor components in Spanish olive fruits and their corresponding virgin olive oils*, *Food Research International*, 41 (4), pages 433-440, 2008.
- [29] Tura D., Gigliotti C., Pedo S., Failla O., Bassi D., Serraiocco A., *Influence of cultivar and site of cultivation on levels of lipophilic and hydrophilic antioxidants in virgin olive oils (Olea europaea L.) and correlation with oxidative stability*, *Scientia Horticulturae*, 112 (1), pages 108-119, 2007.
- [30] Tura D., Failla O., Bassi D., Pedo S., Serraiocco A., *Cultivar influence on virgin olive (Olea europaea L.) oil flavor based on aromatic compounds and sensorial profile*, *Scientia Horticulturae*, 118 (2), pages 139-148, 2008.
- [31] Vinha A. F., Ferreres F., Silva B.M., Valentao P., Gonçalves A., Pereira J. A., Oliveira M. B., Seabra R. M., Andrade P. B., *Phenolic profile of Portuguese olive fruits (Olea europaea L.): Influence of cultivar and geographical origin*, *Food Chemistry*, 89 (4), pages 561- 568, 2005.
- [32] Burton G.W., Ingold K.U., *Vitamin E: Application of the principles of physical organic Chemistry to the exploration of its structure and function*, *Accounts of Chemical Research*, 19, pages 194-201, 1986.
- [33] Boskou D., Blekas G., Tsimidou M., *Olive oil composition*, in *Olive Oil, chemistry and technology* (ed. D. Boskou), American oil Chemists society Press, Champaign Illinois, pages 41-72, 2006.
- [34] Sherwin E. R., *Antioxidants for vegetable oils*, *Journal of the American Chemical Society*, 53, pages 430-436, 1976.
- [35] Psomiadou E., Tsimidou M., Boskou D., *α -Tocopherol content of Greek virgin olive oils*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (5), pages 1770-1775, 2000.
- [36] Heidi Schwartz A., Velimatti Ollilainen B., Vieno Piironen B., Anna-Maija Lamp I., *Tocopherol, tocotrienol and plant sterol contents of vegetable oils and industrial fats*, *Journal of Food Composition and Analysis*, 21, pages 152–161, 2008.
- [37] Samaniego-Sanchez C., Quesada-Granados J.J., Lopez-Garcia H., De La Serrana M.C., Lopez -Martinez J., *Beta-Carotene, squalène and waxes determined by chromatographic method in Picual extra virgin olive oil obtained by a new cold extraction system*, *Journal of Food Composition and Analysis*; 23, pages 671–676, 2010.
- [38]. Jacoto M., Dougherty R.M., *Effects of polyunsaturated fats on blood pressure*, *Annual Review of Nutrition*, 13, page 243, 1993.
- [39] Kataja-Tuomola M., Sundell J.R., *Effect of alpha-Tocopherol and beta-carotene supplementation on the incidence of type 2 diabetes.*, *Diabetologia*, Jan; 51(1): pages 47-53, 2008.

- [40] Nieves Criado M., Paz Romero M., Casanovas M., Motilva M.J., *Pigment profile and color of monovarietal virgin olive oils from Arbequina cultivar obtained during two consecutive crop seasons*, Food Chemistry, 110, pages 873–880, 2008.
- [41] Jean-Louis Barjol, *L'économie mondiale de l'huile d'olive*, Oilseeds and fats- Crops and Lipids, 21(5) D502, 2014.
- [42] Onfaa « Observatoire National des Filières Agricoles et Agroalimentaires », *Segment huile d'olive*, Bilan de la campagne oléicole 2015/2016, juin 2016.
- [43] Giametta, G. & Zimbalatti, G., *The influence of harvesting methods and periods on the quality of olive oil*, Abstracts del 'XXIV International Horticultural Congress'. Kyoto, Giapp, G. & Zimbalatti, G. 1997. Developments in mechanized olive harvesting in southern Italy, Proceedings of '3rd International Symposium on Olive Growing'. Chania, Crete, Greece, pages 22–26.1994.
- [44] Garcia, J. M., Yousfi, K., *The postharvest of mill olives*, Grasas Aceites, 57, pages 16–24, 2006.
- [45] Di Giovacchino L., *Technological Aspects*, In : *Handbook of olive oil : Analysis and properties* . Harwood, J. et Aparicio, R. Edition : An Aspen Publication, USA, pages 17-59, 2000.
- [46] Hammadi Chimi., *Technologie d'extraction de l'huile d'olive et gestion de sa qualité*, Bulletin mensuel d'information et de liaison du PNTTA, Maroc, Juin 2006.
- [47] Keys A., Menotti A., Karvonem M.J., Blackburn H., Buzina R., Diodordevic B.S., Dontas A.S., Fidanza F., Keys M.H., Kromhout D., Nedukovic S., Punsar S., Seccareccia F., Toshima H., *The diet and 15 year death rate in seven countries study*, American Journal of Epidemiol, 124, pages 903-915, 1986.
- [48] Jacotot B., *Huile d'olive et lipoprotéines*. Oilseeds and fats- Crops and Lipids, 6(1), pages 84-85, 1999.
- [49] Kratz M., Cullen P., Kannenberg F., Kassner A., Fobker M., Abuja P. M., Assmann G, Wahrburg U., *Effect of dietary fatty acids on the composition and oxidizability of low density lipoprotein*, European Journal of Clinical Nutrition, 56 (1), pages 72-81, 2002.
- [50] Jacotot B., *Intérêt nutritionnel de la consommation de l'huile d'olive*, Oilseeds and fats- Crops and Lipids, 4(5), pages 373-374, 1997.
- [51] Charbonier A., *Acquisitions récentes sur la valeur biologique de l'huile d'olive en France*, In : 1° Congr.Nazionale di Terapia, 8-12 décembre, Rome, Italie, 1985.
- [52] Charbonier A, Richard. J.L, *L'huile d'olive, aliment –santé*, Ed, Frison-Roche, France, 1996.
- [53] Motard-Bélangier A., Charest A., Grenier G., Paquin P., Chouinard P. Y., Lemieux S., Couture P., Lamarche B, *Study on the effects of trans fatty acids from ruminants on blood*

lipids and other risk factors for cardiovascular disease, American Journal of Clinical Nutrition, 87 (3), pages 593-599, 2008.

[54] Rotondo S., De Gaetano G., *Protection from cardiovascular disease by wine and its derived products. Epidemiological evidence and biological mechanisms*, World Review of Nutrition and Dietetics, 87, pages 90-113, 2000.

[55] Beauchamp G., Keast R., Morel D., Lin J., Pika J., Han Q., Smith A.B., Breslin P.A.S., *Ibuprofen like activity in extra virgin olive oil*, Revue Nature, 437, pages 45-46, 2005.

[56] Berra G., De Gasperi R., *Qualità nutrizionale dell'olio di oliva. In: III Congresso internazionale sul valore biologico dell'olio d'oliva-la Conea*, Creta (Grecia), 8-12 settembre, page 427, 1980.

[57] Trichopoulou A., Lagiou P., Kuper H., Trichopoulos D., *Cancer and Mediterranean dietary traditions*, Department of Hygiene and Epidemiology, University of Athens Medical School, Greece, Cancer Epidemiol Biomarkers, Sep;9(9), pages 869-873. 2000.

[58] Littman A.J, Beresford S.A, White E., *The association of dietary fat and plant foods with endometrial cancer (United States)*, Cancer Causes Control, Oct; 12(8), pages 691-702, 2001.

[59] Rosa M., Lamuela-Raventós E., Gimeno E., Montse F., Castellote A.I., Covas M., De La Torre-Boronat M.C., López-Sabater M.C., *Interaction of Olive Oil Phenol Antioxidant Components with Low-density Lipoprotein*, Biological Research, 37, pages 247-252, 2004.

[60] Terdazi W., Ait Yacine Z., Oussama A., *Etude comparative de la stabilité de l'huile d'olive de la Picholine marocaine et de l'Arbéquine*, Olivae, N° 113, pages 22- 26, 2010.

[61] Perona J.S., Canizares J., Montero E., Sanchez - Dominuez J.M., Catala A., Ruiz-Gutierrez V., *Virgin olive oil reduces blood pressure in hypertensive elderly subjects*, Clinical Nutrition, 2, pages 191- 200, 2004.

[62] Rahmani M, Saad L., *Photooxydation des huiles d'olive: influence de la composition chimique*, Revue française des corps gras, 36, pages 355-60, 1989.

[63] Kiritsakis A, Osman M., *Effets du b-carotène et de l'α-tocophérol sur la stabilité photooxydative de l'huile d'olive*, Olivae, 56, pages 25-8, 1995.

[64] Wazé Aimée Mireille Alloue, Jacqueline Destain, Hakim Ghalfi, Philippe Thonart, Mario Aguedo, Jean-Paul Wathelet & Christophe Blecker, *Les lipases immobilisées et leurs applications*, Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement, (12), 2008.

[65] Joaquin Velasco, Carmen Dobarganes, *Oxydative stability of virgin olive oil*, European Journal of Lipid Science and Technology, 104, pages 661-676, 2002.

[66] Gerde, Jose Arnaldo, *Frying performance of soybean oils with reduced linolenate content and methods to monitor deteriorative changes*, Retrospective Theses and Dissertations 905, 2006.

- [67] Gray, J.I. *Measurement of lipid oxidation: A review*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 55 (6), pages 539-546, 1978.
- [68] Piretti, M.V.; Cavani, C. et Zeli, F., *Mechanism of the formation of hydroperoxides from methyl oleate*, Revue française des corps gras, 25(2), pages 73-79, 1978.
- [69] George Blekas, Maria Tsimidou, Dimitrios Boskou. *Contribution of α -tocopherol to olive oil stability*, Food chemistry, 52(3), Pages 289–294, 1995.
- [70] Bentakaya I., Mnasser H., *Effet des chlorophylles, du β étacarotène, de l' α -tocophérol, du tyrosol et de leurs interactions sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive tunisienne*, Oilseeds and fats- Crops and Lipids, 14, N° 1, pages 60 – 67, 2007.
- [71] MIN D.B. and BOFF J.M., *Lipid oxidation of edible oil. In: Food lipids*, Akoh CC & Min DB editors, 2nd ed., New York : Marcel Dekker Inc, pages 335–64, 2002.
- [72] Bendini A, Cerratani L, Carrasco-Pancorbo A, Maria Gomez-Caravaca A, Segura-Carretero A, Fernandez-Gutiérrez A and G Lercker, *Phenolic Molecules in virgin olive oils: a Survey of Their Sensory Properties, Health Effects, Antioxidant Activity and Analytical Methods*, An Overview of the last Decade, Molecules, 12, pages 1679-1719, 2007.
- [73] Amelio M., *Chemical-physical characteristics of olive oils ONA OO*: Organizzazione nazionale Assogiatori Olio di Oliva, pages 1–26, 2003.
- [74] Dionisi F, Prodoliet J, Tagliaferri E., *Assessment of olive oil adulteration by reserved phase High Performance Liquid Chromatography/Amperometric Detection of tocopherol and to-cotrienols*, Journal of the American Oil Chemists' Society 72, pages 1505–1511, 1995.
- [75] García JM, Gutierrez F, Castellano J-M, Perdiguero S, Morille A, Albi M-A., *Influence of storage temperature on fruit ripening and olive oil quality*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44, pages 264–267, 1996a.
- [76] Psomiadou E, Tsimidou M, Boskou D., *α -Tocopherol content of Greek virgin olive oils*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48, pages 1770–1775, 2000.
- [77] Zuzana RébloVá and Petra okRouhlá, *Ability of Phenolic Acids to Protect α -Tocopherol*, Czech, Journal of Food Science, 28, pages 290–297, 2010.
- [78] Rahmani M., *Méthodes d'évaluation de la stabilité oxydative des lipides*, Les Technologies de laboratoires N°2, 2007.
- [79] Steven D. Brown, Romà Tauler, Beata Walczak, *Comprehensive Chemometrics: Chemical and Biochemical Data Analysis*, Elsevier, 9 mars 2009.
- [80] Kellner, R. Mermet, J.M. Otto, M. et Widmer, H.M., *Analytical chemistry*, Weinheim : Wiley-VCH, 1998.

- [81] Bertrand, D. Courcoux, P. et Qannari El, M., *Méthodes exploratoires dans la spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*, coordonnateurs Bertrand D. et Dufour E., Tec & Doc, Lavoisier, Paris, pages 261-266, 2000.
- [82] Bouroche, J.M. et Saporta, G., *L'analyse des données*, Presses Universitaires de France, Paris, 17, 2002.
- [83] Roggo, Y., *Détermination de la qualité de la betterave sucrière par Spectroscopie Infrarouge et Chimométrie*, Thèse de doctorat, Université des Sciences et technologies de Lille, France, 2003.
- [84] Dunteman, G. H., *Principal Components Analysis*. Sage Publications, City, 1989.
- [85] Beckwith-Hall, B.M. Brindle, J.T. Barton, R.H. Coen, M. Holmes, E. Nicholson, J.K. et Antti, H., *Application of orthogonal signal correction to minimise the effects of physical and biological variation in high resolution 1H NMR spectra of biofluids*, Analyst, 127, pages 1283–1288, 2002.
- [86] Vigneau, E. Qannari, E.M. et Devaux, M.F., *Méthodes prédictives*. In : *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*, Bertrand, D. et Dufour, E. Editions Tec et Doc, Lavoisier. Paris, pages 295-332, 2000.
- [87] Naes, T. Isaksson, T. Fearn, T. et Davies, T., *Multivariate calibration and classification*, NIR, City, Royaume-Uni, 2002.
- [88] NA (Norme Algérienne) 273, *Détermination de l'acidité de l'huile (graines oléagineuses)*, ISO 660, 2009.
- [89] NA (Norme Algérienne) 276, *Détermination de l'indice de saponification (corps gras d'origines animale et végétale)*, ISO 3657, 2009.
- [90] NA (Norme Algérienne) 275, *Détermination de l'indice d'iode (corps gras d'origines animale et végétale)*, ISO 3961, 2009.
- [91] NA (Norme Algérienne) 274, *Détermination de l'indice de peroxyde (corps gras d'origines animale et végétale)*, NT ISO 3960, 2009.
- [92] NA (Norme Algérienne), *Détermination de l'Analyse spectrophotométrique dans l'ultra-violet (corps gras d'origines animale et végétale)*, NT ISO 3656, 2011.
- [93] Wolff J-P., *Manuel d'analyse des corps gras*, Edit. Azoulay, Paris, 1968.
- [94] Rouessac F., Rouessac A., *Analyse chimique Méthodes et techniques Instrumentales Modernes*, 2^{ème} édition Masson, Paris, 1995.
- [95] Maria D. Guillen, Nerea Cabo, *Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils*, Food Chemistry, 77, pages 503–510, 2002.

- [96] Boskou D., *Olive oil: chemistry and technology*, 2nd edition, AOCS Press, Champaign, pages 161-162, 1996.
- [97] Caponino, F., Bilancia, M.T. Pasqualone, A. Sikorska, E. et Gomes, T., *Influence of exposure to light of extra virgin olive oil quality during storage*, European Food Research and Technology, 221, pages 92-98, 2005.
- [98] Ranalli, A. et Angerosa, F., *Integral centrifuges for olive oil extraction. The qualitative characteristics of products*, Journal of the American Oil Chemist's Society, 73, pages 417-422, 1996.
- [99] Kiritsakis, A.K., *Composition of olive oil. In Olive Oil from the tree to the table. Second Edition*, Food and Nutrition Press, Inc. Trumbull, Connecticut, 006611, USA, pages 113-154, 1998.
- [100]: Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F., *Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids*, Fuel 86, pages 906–910, 2007.
- [101] Daphné Lorne, *Le point sur les biocarburants : progression des marchés nationaux et internationaux*, panorama IFP, 2012.
- [102] Sadatou Sanadatou Nkouondawouo, *contribution a la production du biodiesel a partir de quelques huiles végétales camerounaises : cas des huiles de palme, maïs, arachide et coton*, université of Yaoundé Cameron, 2012.
- [103] Stéphane Tchong-Ming, Simon Vinot, *Les énergies pour le transport : avantages et inconvénients*, panorama IFP, 2009.
- [104] Daphné Lorne, *les ressources en biomasse pour un système énergétique durable*, panorama IFP, 2010.
- [105] Daphné Lorne, Marie-Françoise Chabrelie, *Les nouvelles technologies de production de biocarburants : état des lieux et enjeux des filières en développement*, panorama IFP, 2011.
- [106] biofuels-platform.ch/infos/production.php ; energie.cnrs.fr/2011/ATELIERS2011.pdf ; ocde; gouvernement français ; UFIP d'après le CPD.
- [107] Benoit Lussis, *Impacts environnementaux des biocarburants*, Institut pour un Développement Durable, le 18 août 2005.
- [108] Demirbas, A., *Progress and recent trends in biodiesel fuels*, Energy Convers, Manage. 50, pages 14–34, 2009.
- [109] Ademe/Direm, Ecobilan, Price Waterhouse Coopers, *Bilans énergétiques et gaz à effet de serre des filières de production de biocarburants en France*, Note de synthèse, 2002.
- [110] C. Brodeur, J. Cloutier, D. Crowley, X. Desmeules, S.Pigeon, R.M.St-Arnaud, *La production de biodiesel à partir de cultures oléagineuses*, Chantale Ferland, M.Sc., chargée de projets aux publications, CRAAQ, Québec, 2008.

- [111] A.E.Atabani, A.S.Silitonga, Irfan AnjumBadruddin, T.M.I.Mahlia, H.H.Masjuki, S.Mekhilef, *A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (4), pages 2070-2093, 2012.
- [112] HAMAD Berna, *Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique*, Thèse de doctorat, 2009.
- [113] Demirbas, A. *Biodiesel a realistic fuel alternative for diesel engines*, Springer-Verlag London Limited, London, 2008.
- [114] Maryem Belgharza, EL habib EL Azzouzi, Meryem Kitane, Hind El Bouzaidi, Yahya Idrissi and Mohamed Alaoui El Belghiti, *Study of manufacturing biodiesel from waste animal fats (chicken) in Morroco*, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 6(12), pages 844-849, 2014.
- [115] Gervajio G.C., *Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil*. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Ed. Wiley, 2005.
- [116] Romain RICHARD, *Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2011.
- [117] Sagalowicz L., Leser M.E., Watzke H.J. and Michel M., *Monoglyceride self-assembly structures as delivery vehicles*. Trends in Food Science & Technology; 17(5), pages 204-214, 2006.
- [118] Pagliaro M., Ciriminna R., Kimura H., Rossi M. and Della Pina C., *From Glycerol to Value-Added Products*. Angewandte Chemie International Edition; 46(24), pages 4434-4440, 2007.
- [119] Tabatabaei, M., Karimi, K., Sárvári Horváth, I., Kumar, R. *Recent trends in biodiesel production*, Biofuel Research Journal, 7, pages 258-267, 2015.
- [120] Service de la Protection de la Consommation, *Les huiles de friture*, Département de l'Action Sociale et de la Santé GENÈVE, 1-4, 2002.
- [121] Julien GORNAY, *Transformation par voie thermique de triglycérides et d'acides gras. Application a la valorisation chimique des déchets lipidiques*, thèse de doctorat, 2006.
- [122] Boucherba Nawel, *Valorisation des résidus agro-industriels*, Université Abderrahmane Mira de Béjaïa, 2015.
- [123] René Sansoucy, *Utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale dans le bassin Méditerranéen*, étude FAO production et sante animales 43, Rome, 1984.
- [124] Élodie Palluet et Pierre-Olivier Pineau, *Les biocarburants : matières premières, transformation et produits*, GRIDD-HEC, Canada, 2012.

- [125] Mostafa Chamoumi, *Optimisation de la production du biodiesel à partir d'huiles de microalgues et d'huiles usées*, Mémoire de maîtrise, Canada, 2013.
- [126] Norme MET-LFSAL-007-008 Détermination de la teneur en humidité dans les aliments pour animaux et les pains, (6), 2013.
- [127] NAFTAL Branche carburants, *Instruction de laboratoire : méthode d'essai standard pour la détermination de la viscosité cinématique liquides opaques et transparents selon NF EN ISO 3104 :1996*, ASTM D 445, mai 2011.
- [128] NAFTAL Branche carburants, *Instruction de laboratoire : méthode d'essai standard pour la détermination du point d'écoulement selon NF T 60-105 :1996/ASTM D97*, mai 2011.
- [129] Hart Energy Consulting, *Establishment of the Guidelines for the Development of Biodiesel Standards in the APPEC Région*, Asia Pacific Economie Coopération, pages 1-136, 2007.
- [130] NAFTAL Branche carburants, *Instruction de laboratoire : méthode d'essai standard pour la détermination de l'indice de cétane calculé des distillats selon la norme ASTM D976*, mai 2011.
- [131] GUIBET Jean-Claude, *Techniques de l'Ingénieur Caractéristiques des produits pétroliers*, K 325, p16, traité Constantes physico-chimiques, 1988.
- [132] ASTM D86, *Standard Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure*.
- [133] Louis de la chapelle, *table pratique de conversion à 15°C des densités et des volumes des produits du pétrole*, en concordance avec les tables ASTM, septembre 1954.
- [134] NAFTAL Branche carburants, *Instruction de laboratoire : méthode d'essai standard pour la détermination de l'indice Point d'éclair méthode Pensky- Martens en vase clos selon NF EN 22719 ISO 2719*, 1994 ASTM D 93, mai 2011.
- [135] ALLOUNE Rhiad, *Le biodiesel : une source d'énergie propre et prometteuse*, Bulletin des Energies Renouvelables, N° 22, 2012.

Productions Scientifique

Publications internationales

1. « The chemometrics approach applied to FTIR spectral data for the oxidation study of Algerian extra virgin olive oil» International Food Research Journal, Scopus, 24 (3), 1301-1307 (2017).
2. « The Synthesis of biodiesel from vegetable oil », Procedia Social and Behavioral Sciences, ScienceDirect, 195, 1633-1638 (2015).

Communication internationales

1. « The Synthesis of biodiesel from vegetable oil », R.Selaimia, A.Beghiel, R.Oumeddour, Word coference on technology, innovation and entrepreneurship, May 28-30, 2015, Istanbul, Turkey.
2. « Study of thermal oxidative stability for Algerian olive oil », R.Selaimia, R.Oumeddour, S.Nigri, 12th Chemistry Conference for Young Scientists 27-28 february 2014, in Blankenberge, Belgium.
3. « Huile d'olive et traitement des déchets », R.Selaimia, R.Oumeddour, S.Nigri, VIIème congrès International sur les énergies Renouvelables et l'environnement « CERE 2013 », 19-21 Mars 2013, Sousse, Tunisie.
4. « Chemical characterization of algerien olive oil », R.Selaimia, R.Oumeddour, Congrès International sur la santé et l'agroalimentaire, 2-3 Decembre2009, Alger.
5. Thermal Effect On The Stability Of Algerian Olive Oil Using Derivatives FTIR Spectroscopy, R.Oumeddour, R.Selaimia, Conference Paper, SSC'5 College of Applied Sciences. Apr 2012, Umm Al-Qura University. Arabie saoudite