

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département du Génie de l'Environnement



Projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme
d'Ingénieur d'Etat en
Génie de l'Environnement

Thème :

Extraction de composés phénoliques issus d'un rejet
agroalimentaire

(Grignon d'Olives)

Préparés et présentés par :

- SEDDIKI Amar
- TADJER Saïd

Proposé et dirigé par :

Pr. GRIB Hocine

Soutenu le 24 Juin 2013 devant le jury composé de:

Président : Mr. DROUCHE M.

Examineur : Mme. KITOUS O.

Promoteur : Mr. GRIB H.

Co-promotrice : Mme FERGUENE A.

Promotion 2013

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire des biotechnologies environnementales et génie des procédés du département de Génie l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique et a été effectué sous la direction de Monsieur **GRIB H.**, professeur et Directeur du Laboratoire BIOGEP à l'ENP, et Madame **FERGUENE**, doctorante à l'ENP. Nous tenons à les remercier pour leur encadrement, disponibilité et conseils au cours de ce travail.*

*Notre gratitude et nos vifs remerciements à Mlle **BENSADALLAH L.**, pour son aide précieuse depuis notre arrivée au laboratoire, et de nous faire bénéficier de son expérience, sa compétence et la motivation apportée durant la réalisation de ce mémoire.*

*Monsieur **DROUCHE**, Professeur à l'ENP nous fait un grand honneur en présidant ce jury de thèse, qu'il nous soit permis de lui exprimer notre profonde gratitude.*

*Nous sommes très honorée de compter parmi les membres du jury Mme **KITOUS**, qu'elle trouve ici nos profonds remerciements.*

Nos remerciements et profondes reconnaissances s'adressent également à tous mes collègues ainsi qu'à toute l'équipe du laboratoire notamment (Leila, Fariza, Malika, Samir, Saber, Imene, Mehdi, Salim, Chawki, Amine et Mohamed), qui ont fait pour que ce travail se passe dans une agréable ambiance. Une pensée sincère pour vous tous, vous qui deviennent « frères et sœurs » et sont toujours disponibles pour un coup de main, Un grand Merci.

Enfin On ne remercierait jamais assez, nos chers parents qui ont tous fait pour en arriver là, ainsi que nos adorables frères et sœurs pour leur soutien moral.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À

Mes chers parents

*En témoignage de ma reconnaissance envers le soutien, les sacrifices et tous les efforts
que vous avez fait pour mon éducation ainsi que ma formation.*

Mes deux chers frères

Ali et Belkacem

Ma chère sœur

Nadia

Mes deux adorables grand-mères

Que dieu vous protègent

Toute ma famille

Tous mes amis

Tous mes camarades et amis de promotion du Génie de l'Environnement.

SEDDIKI Amar

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de mes grands parents

A mes chers parents, pour leurs encouragements et sacrifices,

A mes chers frères et sœurs

*A mes amis (**Kadder, Nounou, Hocine, Lyes, Anis, Salim, Halim, Hamid, Saïd,***

***Yahia, Tina, Dalia & Agnes**) qui ont toujours été là pour moi, en particulier*

A B. Leila et M. Ferguene pour leurs compréhensions et surtout pour leurs patiences

*A toute ma grande famille et aussi à la famille de mon binôme (**SEDDIKI Amar**)*

Ainsi qu'à tous ceux qui me sont cher.

TADJER Said

Sommaire

Liste des tableaux.....	i
Liste des figures.....	ii
Annexe.....	iii

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

Chapitre I : Les industries oléicoles

I-1. Introduction.....	2
I-2. Généralités sur la culture d'olive.....	2
I-2-1. L'olivier.....	2
I-2-2. Le fruit.....	3
I-2-3. Verger oléicole mondial.....	4
I-2-4. Oléiculture en Algérie.....	5
I-3. De l'olivier à l'huile d'olive.....	6
I-3-1. Opération préliminaires.....	6
I-3-1-1. Nettoyage et préparation des olives.....	6
I-3-1-2. Broyage.....	6
I-3-1-3. Malaxage.....	6
I-3-1-4. Séparation des phases.....	6
I-3-2. Procédé d'extraction d'huiles d'olive.....	7
I-3-2-1. Système discontinu d'extraction par presse.....	7
I-3-2-2. Système d'extraction avec centrifugation à trois phases.....	8
I-3-2-3. Système continu d'extraction avec centrifugation à deux phases.....	9
I-4. L'huile d'olive.....	9
I-4-1. Caractéristiques et composition.....	9
I-5. Les sous-produits oléicoles.....	11
I-6. Leurs impacts sur l'environnement.....	11
I-7. Conclusion.....	12

Chapitre II : Le Grignon d'Olive

II-1. Introduction.....	13
II-2. Définition.....	14
II-3. Caractéristiques physiques.....	14
II-4. Caractéristique chimiques.....	14
II-4-1. Composition chimique des grignons.....	14
II-5. Valorisation du grignon d'olive.....	17

Chapitre III : Généralités sur le phénol

III-1. Définition du phénol.....	18
III-2. Origine du phénol.....	18
III-3. Caractéristiques de phénol.....	19
III-3-1. Caractéristique physique.....	19
III-3-2. Caractéristique chimique.....	19
III-4. Principe de production du phénol.....	20
III-5. Production mondiale.....	21
III-6. Utilisation du phénol.....	21
III-7. Principales sources des rejets de phénol.....	22
III-8. Comportement du phénol dans l'environnement.....	23
III-8-1. Milieu aquatique.....	23
III-8-2. Atmosphère.....	23
III-8-3. Sols.....	24
III-9. Pathologie et toxicologie.....	24
III-9-1. Chez l'homme.....	24
III-9-2. Chez l'animal.....	25
III-9-3. Chez les Végétaux.....	25
III-10. Normes.....	26

Chapitre IV : Extraction Solide-Liquide

IV-1. Introduction.....	27
IV-2. Définition.....	27
IV-3. Les procédés d'extractions solide-liquide.....	28
IV-4. Mécanisme de l'extraction par solvants.....	28
IV-4-1. Facteurs influençant le transfert.....	29
IV-4-1-1. Influence du solide.....	30
IV-4-1-2. Influence du soluté.....	30
IV-4-1-3. Influence du solvant.....	30
IV-4-1-4. Influence de contact liquide-solide ou temps d'extraction.....	30
IV-4-1-5. Influence de la température d'extraction.....	31
IV-4-1-6. Influence de l'humidité.....	31
IV-4-1-7. Influence de l'agitation.....	31
IV-5. Technologies des extracteurs solide-liquide.....	32
IV-5-1. Extracteur à lit fixe ou immobile.....	32
IV-5-2. Extracteur à lit mobile.....	32
IV-5-3. Extracteurs à immersion.....	33
IV-5-4. Extracteurs à agitation à charges dispersées ou en suspension.....	33

Chapitre V : Matériels et méthodes

V-1. Introduction.....	34
V-2. Caractérisation chimique du grignon d'olive.....	34
V-2-1. L'humidité initiale.....	34
V-2-2. Les cendres.....	35
V-2-3. Matières volatiles et du carbone fixe.....	35

V-2-4. Analyse des éléments métalliques.....	35
V-2-5. Matière azoté totale.....	35
V-2-6. Matière grasse.....	35
V-2-7. La cellulose : Méthode de WEENDE.....	35
V-3. Réactifs et solvants.....	36
V-4. Extraction Solide-liquide.....	37
V-4-1. Appareillages et protocoles d'extractions.....	37
V-4-1-1. Extraction par distillation.....	37
V-4-1-2. Extraction par SOXHLET.....	39
V-4-2. Conditions opératoires.....	40
V-5. Techniques d'analyse des composés phénoliques.....	41
V-5-1. La méthode colorimétrique de FOLIN-CIOCALTEU.....	41
V-2-2. Analyse par HPLC.....	42
V-6. Rendement d'extraction.....	44

Chapitre VI : Résultats et discussion

VI-1. Introduction.....	45
VI-2. Caractérisation chimique du grignon d'olive.....	45
VI-3. Méthodes d'analyse.....	48
VI-3-1. Méthode colorimétrique.....	48
VI-3-1-1. Courbe d'étalonnage.....	48
VI-3-1-2. Analyse des échantillons extraits.....	49
a. Cinétique d'extraction par distillation.....	49
b. Cinétique d'extraction par SOXHLET.....	51
VI-3-1-3. Influence de la température.....	55
VI-3-1-4. La durée de l'extraction.....	56
VI-3-2. Méthode instrumentale (HPLC).....	57
VI-4. Conclusion.....	61
Conclusion générale.....	62

Liste des tableaux

Tableau I.1: Composition du fruit en (%).....	3
Tableau I.3 : Propriétés chimiques de l'huile d'olive.....	10
Tableau I.4: Propriétés physiques de l'huile d'olive.....	10
Tableau II.1: Composition chimique indicative des différents types de grignons.....	15
Tableau II.2 : Caractéristiques des grignons bruts issus de divers procédés d'extraction de l'huile	16
Tableau II.3 : Caractéristiques du grignon d'olive.....	16
Tableau III.1 : Principales propriétés physique et chimique du phénol.....	19
Tableau III.2: Rejets industriels de phénol et de composés phénoliques totaux, en 1996... 	22
Tableau III.3 : Effets systémiques du phénol	25
Tableau V.1 : Propriétés physico-chimiques des solvants utilisés.....	36
Tableau VI.1 : Caractéristiques chimique du grignon d'olive brute.....	45
Tableau VI.2 : Les teneurs moyennes en éléments minéraux.....	47
Tableau VI.3 : Résultats de la densité optique obtenu.....	49
Tableau VI.4 : Résultats de la DO ainsi que le rendement calculé.....	50
Tableau VI.4 : Résultats de la DO ainsi que le rendement calculé.....	52
Tableau VI.6 : Résultats de la DO ainsi que R pour l'influence de la température....	55
Tableau VI.7 : Résultats de la DO ainsi que R pour la durée de l'extraction.....	56
Tableau VI.1 : Résultats de l'analyse par HPLC ainsi que le rendement calculé.....	58

Liste des figures

Figure I.1 : Composition de l'olive.....	3
Figure I.2 : Production d'huile d'olive dans les pays du pourtour méditerranéen en 2012...4	4
Figure I.3 : Répartition de la superficie d'olivier.....	5
Figure I.4 : Système discontinu d'extraction par presse.....	7
Figure I.5 : Système continu d'extraction avec centrifugation à trois phases.....	8
Figure I.6 : Système continu d'extraction avec centrifugation à deux phases.....	9
Figure III.1 : Structure du phénol.....	18
Figure V.1 : Grignon d'olive.....	34
Figure V.2 : Extraction par distillation.....	38
Figure V.3 : Extraction par SOXHLET.....	40
Figure V.4 : Spectrophotomètre à UV.....	41
Figure V.5 : Schéma principal de la chromatographie en phase liquide à haute performance.....	42
Figure V.6 : HPLC.....	43
Figure VI.1 : Taux d'humidité du grignon d'olive.....	47
Figure VI.2 : Dilutions dosées par la méthode du Folin-Ciocalteu.....	48
Figure VI.3 : Courbe d'étalonnage.....	49

Figure VI.4 : Rendement d'extractions par décoction de composés phénoliques par différents solvants.....	51
Figure VI.5 : Rendement d'extraction par distillation en fonction de solvants.....	51
Figure VI.6 : Cinétique d'extractions par SOXHLET de composés phénoliques par différents solvants.....	53
Figure VI.7 : Rendement d'extraction par SOXHLET en fonction de solvants.....	54
Figure VI.8 : Influence de la T ° sur le rendement d'extraction.....	55
Figure VI.9 : Rendement de l'éthanol en fonction de la durée d'extraction.....	57
Figure VI.10 : HPLC - Pique du phénol standard.....	57
Figure VI.11 : Rendement d'extractions par distillation de composés phénoliques par différents solvants.....	59
Figure VI.12 : Rendement d'extraction par distillation en fonction de solvants.....	59
Figure VI.13 : HPLC - Pique du phénol extrait par l'éthanol.....	60
Figure VI.14 : HPLC - Pique du phénol extrait par le méthanol.....	60
Figure VI.13 : HPLC - Pique du phénol extrait par l'acétate d'éthyle.....	60

Liste des abréviations

C : concentration du phénol en (mg/L)

DO : densité optique

HPLC : chromatographie en phase liquide à haute performance

m : masse de composés phénoliques extraites en (mg)

m₁ : masse de la prise d'essai avant séchage (g)

m₂ : masse de la prise d'essai après séchage (g)

R : rendement d'extraction (%)

Te : teneur d'extraction en (%)

t : temps en (mn)

T : température en (°C)

V : volume du solvant en (mL)

W : teneur en eau en (%)

Introduction générale

L'olivier, arbre typique des régions sèches et chaudes, constitue une composante familière des pays du bassin méditerranéen et représente pour beaucoup d'entre eux une des principales cultures traditionnelles. [1]

L'industrie oléicole engendre en plus de l'huile comme produit principal, de grandes quantités de sous-produits (**grignon d'olive et margines**), résidus lignocellulosiques dont les effets nocifs dérivent en grande partie de leur contenu en polyphénols. La valorisation de ces résidus est devenue une nécessité pour éviter une pollution de plus en plus cruciale.

La valorisation du grignon d'olive a fait l'objet de plusieurs recherches orientées par le développement de différents procédés qui conduisent à la production de phénol et autres produits.

Le travail exposé dans ce mémoire a pour objectif l'extraction du phénol du grignon d'olive, de l'évaluer quantitativement et qualitativement, et ceci en utilisant différents solvants et procédés d'extraction solide/liquide.

Les phénols et polyphénols ont montré des propriétés antimicrobiennes et anticancérigènes. [2] Plus particulièrement, ces polyphénols sont identifiés comme des antioxydants naturels de la famille des antioxydants phénoliques largement utilisés en agroalimentaire. [3]

Ce manuscrit comporte six chapitres, les quatre premiers chapitres permettent de présenter les industries oléicoles, le grignon d'olive, généralités sur les phénols, et l'extraction solide/liquide. Le cinquième chapitre définit les moyens matériels mis en œuvre pour les procédés d'extraction utilisés et la démarche expérimentale adoptée. Ainsi que les différentes analyses effectuées. Le sixième chapitre sera focalisé sur les résultats expérimentaux. Les cinétiques d'extraction du phénol, soit par décoction ou bien par Soxhlet. Interprétations des résultats.

A la fin de ce manuscrit, la conclusion rassemblera les résultats essentiels.

Chapitre I

Les industries oléicoles

I-1 Introduction

L'huile d'olive vierge peut être considérée comme le jus de fruit d'olive directement consommable, obtenue par des procédés mécaniques et physiques et dans des conditions appropriées pour ne pas altérer l'huile. Pour cela *l'industrie d'huile* d'olive est une activité économique importante de plusieurs pays, particulièrement, ceux du bassin méditerranéen.

En revanche cette industrie génère des quantités importantes de rejet soit liquide ou solide (**margines et Grignons d'olives**), qui présente un véritable problème environnemental.

I-2 Généralités sur la culture d'olive

I-2-1 L'olivier

L'olivier appartient à la famille des oléacées dont le nom latin est « Olea ». Il comporte diverses espèces dont l'Olea Europaea qui se divise en deux sous-espèces : Olea Europa Sylvestris ou Oléastre, c'est à dire l'olivier sauvage et Olea Europaea Sativa ou l'olivier cultivé.

L'olivier cultivé est un arbre ayant des feuilles vertes tout le long de l'année. Ses dimensions et sa forme varient avec les conditions climatiques, l'exposition, la fertilité du sol et la variété [4]. Il pousse dans le climat tempéré et il est également réputé pour sa grande rusticité lui permettant de s'adapter facilement aux sols rocheux, ingrats, caillouteux et arides. Une autre particularité de l'olivier est le grand développement de son port qui peut atteindre 15 à 20 m de hauteur avec un tronc de 1,5 à 2m de diamètre.

L'olivier bénéficie d'une longue durée de vie ; il peut même être considéré comme immortel car si le tronc disparaît, des rejets reconstituent spontanément l'arbre. Il se multiplie très facilement par voie végétative ou à partir de boutures [5].

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.

I-2-2 Le fruit

L'olive est le fruit de l'olivier. C'est une drupe à mésocarpe charnue ; sa forme est ovoïde. Ses dimensions sont très variables suivant les variétés. Sa couleur change au cours de son cycle de maturation passant de la couleur verte à la couleur violette ou rouge puis noire à maturité et en même temps, il se charge en l'huile [6]. Elle est constituée d'un épicarpe (la peau de l'olive) fin et lisse qui recouvre le mésocarpe (la pulpe de fruit) et d'un endocarpe constitué par un noyau fusiforme très dur protégeant une seule graine à albumen huileux.

La composition de l'olive dépend de sa variété, du sol et du climat. (Figure I.1)

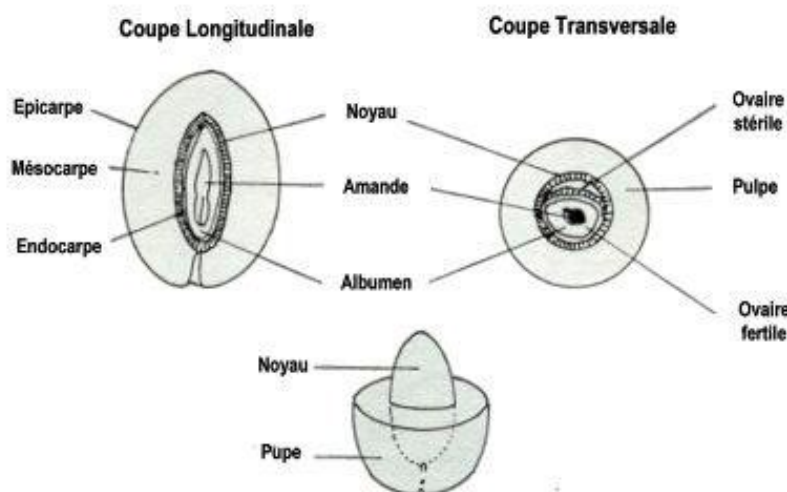


Figure I.1 : Composition de l'olive

Le **tableau I.1** donne sa composition selon sa structure anatomique. Il faut cependant noter que l'olive contient des composés *phénoliques* en quantité non négligeables qui lui assurent un effet protecteur contre l'oxydation.

Tableau I.1: Composition du fruit en (%) [7]

	Lipides	Protides	Glucides	Cendres	Eau
Coque	5,25	15,60	70,30	4,65	4,20
Pulpe	56,40	6,84	9,90	2,66	24,20
Amandon	12,26	13,80	65,60	2,16	6,18

I-2-3 Verger oléicole mondial

Le patrimoine oléicole mondial compte environ 930 millions d'oliviers [8]. Plus de 70% de ces arbres se trouvent en Europe méditerranéenne, 13% se situent au Proche-Orient, 13% en Afrique du nord et 3% en Amérique Latine (Chili, Argentine, Brésil, Uruguay, Pérou) et aux Etats Unis d'Amérique [5]. Les oliveraies sont de l'ordre de 10 millions d'hectares soit une densité moyenne de 80 oliviers par hectare [9].

L'huile d'olive, en termes de production se place au 5^{ème} rang mondial après l'huile de soja (42%), l'huile de tournesol (17%), l'huile de colza (11%) et l'huile d'arachide (10%). Elle représente 5% de cette même production [10].

La production d'huile d'olive a toujours été concentrée dans les pays du pourtour méditerranéen [11] : Espagne, Portugal, Italie, Grèce, Turquie, Tunisie, Maroc et **Algérie**. A eux seuls ces pays représentent plus de 80% de la production mondiale.

L'évolution de la production mondiale en 2012 est représentée sur le graphique ci-dessous (**Figure I.2**). La tendance de la production par pays est globalement à la hausse, mai en termes de fluctuation.

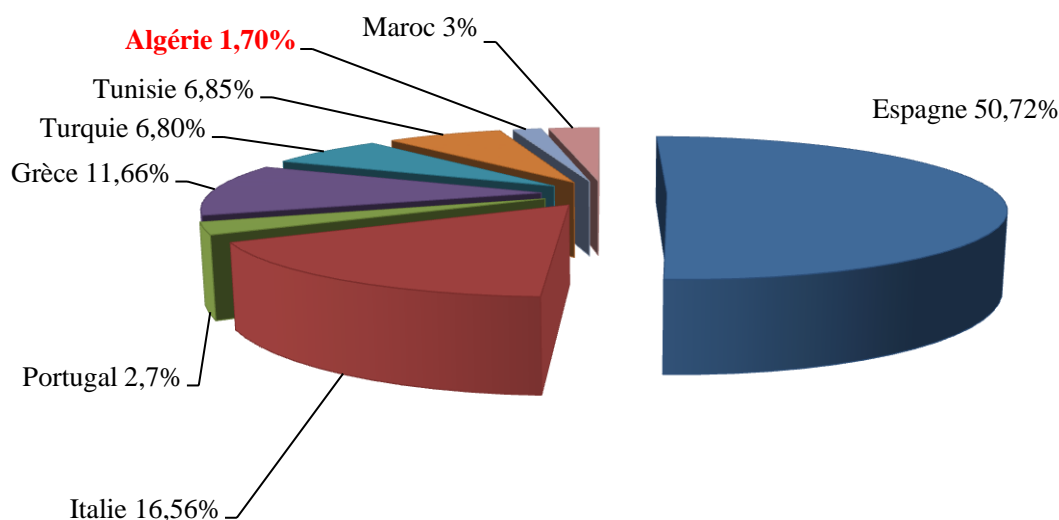


Figure I.2 : Production d'huile d'olive dans les pays du pourtour méditerranéen en 2012

[11]

En 2012, La production mondiale d'huile d'olive s'est élevée à 3,098 millions de tonnes [12]. La production de l'union européenne représente près de 75% de la production mondiale (*Annexe I*), l'Espagne et l'Italie produisant à elles seules près des 2/3 de l'huile d'olive mondiale.

I-2-4 Oléiculture en Algérie

Au niveau national, la surface oléicole est passée de 165.000 hectares en 2000 à plus de 300.000 hectares **en 2012**, avec plus de 25.500.000 arbres complantés, dont un peu plus de 16 millions en production.[13] Cette surface est répartie notamment sur les zones Est et Centre-Est du pays en particulier Béjaia, Tizi Ouzou, Bouira, Bordj Bou Arreridj, Sétif et Jijel, qui représentent ensemble à elles seules près des 2/3 de la superficie totale (**Figure I.3**), qui est divisée comme suit : au centre : 112.921 ha ; à l'Est : 58.764 ha ; à l'Ouest : 35.192 ha ; et au Sud : 945 ha

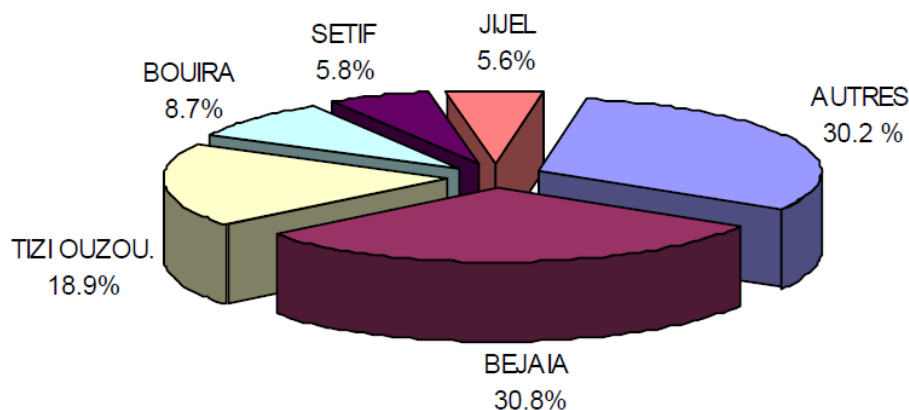


Figure I.3 : Répartition de la superficie d'olivier

Actuellement, cette filière se concentre dans certaines wilayas comme Béjaia, Tizi-Ouzou et Bouira qui ont produit, à elles seules en **2011-2012**, plus de **180000** hectolitres sur une superficie de 102 893 ha, soit 51% de la production nationale et environ 44% du verger national oléicole.

Durant la campagne **2011/2012**, la production oléicole Algérienne était de 45000 tonnes d'huile soit **1,45%** de production mondiale [12].

I-3 De l'olivier à l'huile d'olive

I-3-1 Opérations préliminaires

I-3-1-1 Nettoyage et préparation des olives

Ces opérations consistent en l'effeuillage des olives qui se fait généralement par tamisage (tamis rotatifs, tamis vibrants) suivi par le lavage (à l'eau froide) afin d'éliminer les matières étrangères (saletés, moisissures...). Ces matières peuvent, d'une part altérer les propriétés organoleptiques de l'huile (couleur, odeur, goût) et d'autre part, user les broyeurs métalliques.

Arrivées au moulin, les olives doivent être triturées le plus tôt possible afin de garantir une bonne qualité de l'huile extraite.

I-3-1-2 Broyage

Le broyage consiste à la dilacération des tissus des olives afin de libérer la plupart des gouttelettes d'huile contenues dans les cellules. Selon le conseil oléicole international, la durée de broyage ne doit pas dépasser 20 à 30 minutes sinon la pâte deviendrait trop fine et le rendement d'extraction s'en trouverait alors réduit.

I-3-1-3 Malaxage

Le malaxage a pour but d'homogénéiser la pâte d'olive et de libérer le maximum d'huile en brisant les vacuoles qui sont restées entières durant la phase précédente et d'amasser les gouttelettes d'huile en gouttes plus grosses. Les bacs de malaxage sont le plus souvent fermés de façon à retenir les arômes de la pâte et à limiter son oxydation. Les conditions idéales de malaxage sont de 30 à 45 minutes à une température de 30°C [14].

I-3-1-4 Séparation des phases

Cette opération consiste à :

- Séparation des phases liquides-solides : Le broyage et le malaxage aboutissent à la formation d'une pâte qui contient de la matière solide et des fluides. La matière

solide appelée grignon est formée de débris de noyaux, d'épiderme, de parois cellulaires...etc, alors que la partie fluide est composée d'huile et d'eau de végétation appelée margine.

- Séparation des phases liquides-liquides : La séparation entre la phase aqueuse de la phase huileuse se fait essentiellement par simple décantation ou par centrifugation. Elle est basée sur la différence de densité entre l'huile d'olive et l'eau de végétation.

I-3-2 Procédés d'extraction d'huiles d'olive

I-3-2-1 Système discontinu d'extraction par presse

Ce système, dont le processus d'extraction est illustré dans la figure 1, utilise des presses métalliques à vis ou, le cas échéant, des presses hydrauliques.

La pâte issue du broyage est empilée sur les scourtins, à raison de 5 à 10 kg/scourtin. L'application de la pression sur la charge des scourtins doit être réalisée de manière progressive. La durée totale de l'opération de pressage, réalisée en une seule fois, varie entre 45 à 60 mn. La séparation des deux phases solide-liquide se fait par simple pression alors que l'huile est séparée des margines par décantation naturelle.

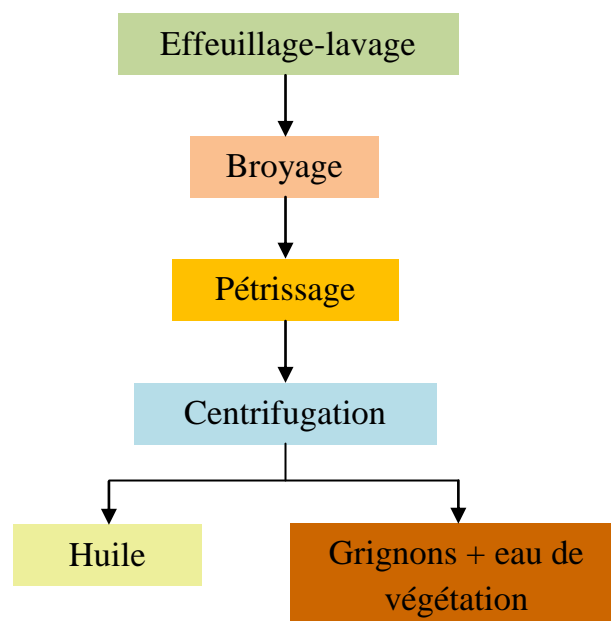


Figure I.4 : Système discontinu d'extraction par presse [15]

I-3-2-2 Système continu d'extraction avec centrifugation à trois phases

L'utilisation des installations d'extraction par centrifugation à 3 phases (huile, margine et grignons) a commencé depuis les années 1970. L'introduction de ces installations continues a permis de réduire les coûts de transformation et la durée de stockage des olives, avec comme conséquence, une production oléicole de moindre acidité.

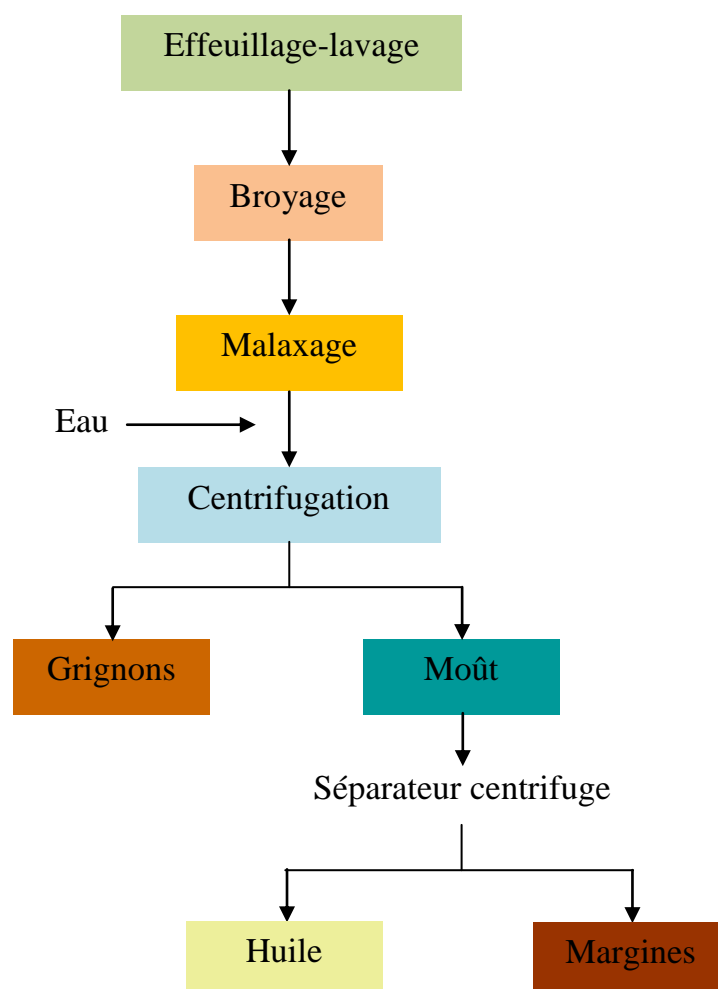


Figure I.5 : Système continu d'extraction avec centrifugation à trois phases [15]

I-3-2-3 Système continu d'extraction avec centrifugation à deux phases

Le procédé technologique d'extraction des huiles d'olive fonctionne avec un nouveau décanteur avec centrifugation à 2 phases (huile et grignons) qui ne nécessite pas l'adjonction d'eau pour la séparation des phases huileuses et solide contenant les grignons et les margines.

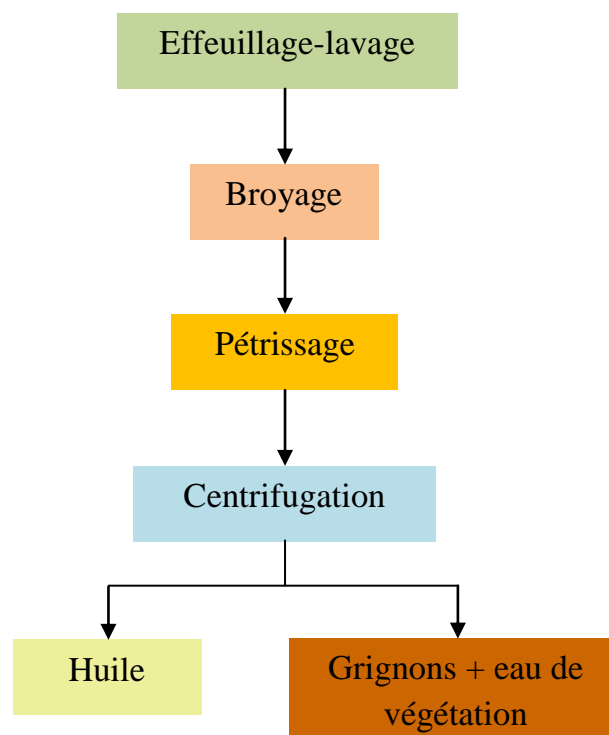


Figure I.6 : Système continu d'extraction avec centrifugation à deux phases [15]

I-4 L'huile d'olive

I-4-1 Caractéristiques et composition

L'huile d'olive contient un grand nombre de composés structurellement hétérogènes dont les principaux sont les triacylglycérols (>95%), une faible quantité d'acides gras libres, du glycérol, des pigments, et un grand nombre de composants dits

«mineurs» présents en faibles quantités (0,5 à 15%) et qui ont des effets bénéfiques. On peut séparer ces composés en tocophérols, phénols, composés aromatiques, hydrocarbures et stérols (Kiritsakis, 1998).

Aparicio et ses collaborateurs (1999) ont estimé la contribution des composés phénoliques, acides gras, les tocophérols et les pigments dans la stabilité de l'huile, à environ 30%, 27%, 11% et 6% respectivement. De nombreux facteurs affectent la caractérisation de l'huile d'olive, rassemblés dans quatre groupes principaux : environnemental (sol, climat), agronomique (irrigation, fertilisation), culture (maturité et récolte du fruit d'olive) et technologique (entreposage après la récolte, système d'extraction).

Les caractéristiques de l'huile d'olive sont représentées dans les tableaux suivants :

Tableau I.3 : propriétés chimiques de l'huile d'olive [16]

Propriétés chimiques	
Indice d'iode	80-88
Indice d'acide	0,3-1,0
Indice de saponification	185-195

Tableau I.4: Propriétés physiques de l'huile d'olive [16]

Propriétés physiques	
T° fusion	-3°C
T° ébullition	300°C
Masse volumique	0,914 - 0,918 g.cm ⁻³
T° auto-inflammation	343°C
Viscosité dynamique	84 cp (20°C)

I-5 Les sous-produits oléicoles

L'industrie oléicole, en plus de sa production principale qui est l'huile, laisse deux principaux résidus : l'un liquide appelé margine et l'autre solide appelé grignon d'olive.

Les grignons et les margines constituent les principaux sous-produits des huileries d'olive. Chaque année, les pays oléicoles enregistrent des volumes importants de ces deux sous-produits.

En moyenne, le traitement de 100 kg d'olives produit environ 20 kg d'huile selon les cas, et en fonction des systèmes d'extraction. Il produit également les quantités suivantes:

- 40 kg de grignon (taux d'humidité environ 50%) et plus de 40 kg d'eaux de végétation si l'on utilise le système traditionnel. [17]
- 55 kg de grignon (taux d'humidité de 50%) et plus 100 kg d'eaux de végétation, si l'on utilise le système continu à trois phases [18].
- 70 Kg de grignons (avec une teneur en humidité de l'ordre de 60%) et jusqu'à 3,5 kg de margines, si l'extraction est effectuée par les systèmes en continu à deux phases [19].

I-6 Leurs impacts sur l'environnement

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

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

- Le pH qui la première cause directe de la mort des poissons lorsque la margine est déversée dans le lit des fleuves.

- La teneur en matière grasse qui provoque la formation d'une couche à la surface de l'eau empêchant sa correcte oxygénation et le passage de la lumière solaire et faisant obstacle au développement normal de la faune et la flore au sein des fleuves.

- Les substances phénoliques contenues dans les margines sont potentiellement toxiques et inhibent le développement des micro-organismes [20], leur teneur élevée dépassant dix fois plus celle de la phase huileuse [21]. D'une part, ces composés sont difficilement biodégradables.

I-7 Conclusion

Les grignons ainsi que les margines sont considérés comme principales sources de pollution, ce qui fait que leurs valorisations est indispensables, ceci va permettre de réduire leurs impacts sur l'environnement.

Chapitre II

Le Grignon d'Olive

II-1 Introduction

L'industrie oléicole, en plus de sa production principale qui est l'huile (huile d'olive vierge et huile de grignons) laisse deux résidus l'un liquide (les margines) et l'autre solide (les grignons). De plus, en adoptant la moyenne de 35% de grignons bruts (avec une humidité de 25-27 %) qui, après épuisement (extraction de l'huile résiduelle) par solvant donnent 25-26 kg de grignon épuisé (avec une humidité de 15 %) constitue de plus 13 à 14 kg de coque et de plus 12 à 13 kg de pulpe (avec une humidité de 5 à 8 %). [22]

Par rapport aux olives traitées, d'après [22], la production mondiale de grignons bruts est environ de 2,9 millions de tonnes sachant qu'en moyenne 100 kg d'olives traitées engendrent 100 litres de margines, la production mondiale de margine serait de 8,4 millions de mètres cubes.

La valorisation de ces résidus est devenue une nécessité pour éviter une pollution de plus en plus sérieuse.

II-2 Définition

Le grignon d'olive est un sous-produit résultant de l'extraction de l'huile à partir des olives entières broyées. Il est constitué par un agrégat de pulpes, de pellicules du fruit, de coques, de noyaux fragmentés et de l'amandon. [23]

II-3 Caractéristiques physiques

Les grignons bruts renferment la coque du noyau réduite en morceaux, la peau et la pulpe broyée de l'olive, environ 25% d'eau et encore une certaine quantité d'huile environ 9,1%.

Les grignons épuisés diffèrent essentiellement par une plus faible teneur en huile et une teneur en eau réduite du fait qu'ils ont été déshydratés au cours du processus de l'extraction. Les grignons épuisés partiellement dénoyautés sont constitués essentiellement par la pulpe (mésocarpe) et contiennent encore une petite proportion de coques qui ne peuvent être séparées complètement par les procédés de tamisage ou de ventilation utilisés. [24]

II-4 Caractéristique chimiques

II-4-1 Composition chimique des grignons

La composition chimique du grignon d'olive varie dans de très larges proportions, non seulement d'un produit à un autre mais également d'un échantillon à l'autre pour un même sous-produit. Elle dépend des facteurs inhérents au fruit (variété, stade de maturité, au procédé de l'extraction de l'huile et aussi de l'épuisement par solvant). [23]

Les procédés technologiques modifient les proportions relatives des différents composants des grignons (épicarpe, mésocarpe, endocarpe et amandon) qui ont des compositions chimiques différentes.

Depuis longtemps on a cru que la valeur nutritive limitée des grignons serait due à la présence des substances phénoliques. Les dosages ont montré que ces teneurs ne dépassent guère le 1% de la MS (matière sèche). [22] Les polyphénols de l'olive sont éliminés dans les margines qui sont caractérisées par leur forte coloration (forte concentration en polyphénols : 4 à 12 g/l). [25] Ceci est consolidé par le fait que les grignons contiennent peu de produits de nature phénolique alors que les margines et l'huile en contiennent des quantités appréciables. [22]

Le grignon d'olive peut contenir jusqu'à **2.5% de polyphénols** comme le montre le tableau II.2 [26]

Contrairement aux autres tourteaux oléagineux les grignons bruts sont pauvres en matières azotées et riches en cellulose brute. Ils restent relativement riches en matières grasses. L'épuisement par les solvants diminue la teneur en matières grasses

et augmente relativement les autres teneurs. Le dénoyautage partiel par tamisage ou ventilation réduit les teneurs en cellulose brute. Les pulpes, du fait de la séparation totale du noyau avant pression, ont la valeur la plus faible en cellulose brute. [24]

Tableau II.1: Composition chimique indicative des différents types de grignons: [24]

		% de la Matière Sèche			
Type	Matière Sèche	Matières minérales	Mat. Az. Totales	Cellulose brute	Matières Grasses
Grignon brut	75-80	3-5	5-10	35-50	8-15
Gr. Gras part. dénoyauté	80-95	6-7	9-12	20-30	15-30
Grignon épuisé	85-90	7-10	8-10	35-40	4-6
Gr. épuisé part. dénoyauté	85-90	6-8	9-14	15-35	4-6
Pulpe grasse	35-40	5-8	9-13	16-25	26-33

Tableau II.2 : Caractéristiques des grignons bruts issus de divers procédés d'extraction de l'huile [26]

Paramètres	Extraction par	Système continu a	
	Pressage	3-phases	2-phases
Humidités en %	27.2	50.23	56.8
Huile	8.72	3.89	4.65
Composés Phénoliques %	1.14	0.326	2.43
Protéines %	4.77	3.43	2.87
Sucre totaux %	1.38	0.99	0.83
Cellulose %	24.1	17.37	15.54

Hémicellulose %	11.0	7.92	6.63
Carbone total %	42.9	29.03	25.37
Cendres %	2.36	1.7	1.42
Azote %	0.71	0.51	0.43
Phosphore P2O5	0.07	0.05	0.04
Lignine	14.1	10.21	8.54

Le grignon d'olive contient **30,7%** d'hémicelluloses. Ce que nous pouvons voir dans le tableau II.3 : [27]

Tableau II.3 : Caractéristiques du grignon d'olive

Matière organique(%)	Humidité(%)	Hémicellulose(%)	Cellulose(%)	Lignine(%)
2.6	4.8	30.7	36.9	18.5

II-5 Valorisation du grignon d'olive

Les grignons d'olive constituent le résidu de l'extraction de l'huile ; majeure partie de cette production en Algérie est abandonnée sur place ou brûlée. Pour cela, la valorisation des sous produits oléicoles constitue une source potentielle de revenu complémentaire susceptible de contribuer à l'amélioration de la rentabilité des exploitations oléicoles [24], à savoir :

- Alimentation des animaux,
- Fabrication des panneaux à particules dans l'industrie du bois ; la coque peut servir aussi au polissage de certaines surfaces métalliques,
- Les cendres qui peuvent servir comme engrais en raison de leurs teneurs élevées en oxyde de potassium et en phosphore,

- Elaboration du furfural destiné à l'industrie du plastique et aussi des alcools après saccharification de la cellulose,
- Récupération des composés phénolique par extraction par solvants,
- L'utilisation des coques ou des grignons épuisés dégraissés comme combustible.

Chapitre III

Généralités sur le phénol

III-1 Définition du phénol

Les phénols de formule générale Ar-OH sont des composés comportant un ou plusieurs groupes hydroxyles OH liés à un groupe aromatique Ar. Le plus simple des phénols est le phénol dérivé monohydroxylé du benzène

C'est un composé organique aromatique de formule C₆H₅OH, appelé aussi acide phénique, hydroxybenzène ou encore acide carbonique. Composé d'un cycle aromatique benzénique et d'une fonction hydroxyle [28].

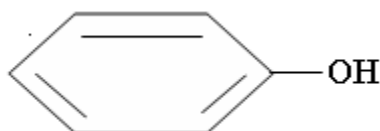


Figure III.1 : structure du phénol

Le phénol est un liquide incolore qui sert à la fabrication de nombreux réactifs de l'industrie chimique (pharmacie, agrochimie, résines, nylon, explosifs...). Il a été isolé en 1834, à partir de résidus de houille.

III-2 Origine du phénol

Dès le début du XIX^e siècle, les chimistes avaient réussi à isoler le phénol des huiles moyennes du goudron de houille. En raison de la nature du procédé d'extraction, on considérait ce composé comme un acide phénique. *Gerhardt* [29] proposa de l'appeler «phénol», nom qui a, peu à peu, détrôné celui d'acide phénique.

Toutefois la production du phénol à partir de goudrons, des eaux de cokerie et des eaux résiduelles de craquage va en diminuant par rapport à la production du phénol par synthèse [30].

III-3 Caractéristiques de phénol

III-3-1 Caractéristique physique

Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline, hygroscopique et d'odeur caractéristique à la fois âcre et douceâtre. En présence d'impuretés, d'eau ou de lumière, le phénol se teint en rose ou rouge.

A 25°C, il est modérément soluble dans l'eau (environ 80g.L⁻¹), est en toute proportion à partir de 65°C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels tels l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle... [31]

III-3-2 Caractéristique chimique

Le phénol peut réagir vivement avec les oxydants puissants. La réaction entre le phénol et de nombreuses substances (formaldéhyde, chlorure d'aluminium, nitrobenzène, nitrate de sodium, 1,3- butadiène....) peut être violente. A chaud le phénol liquide attaque certains plastiques, notamment le polyéthylène [31].

Tableau III.1 : Principales propriétés physique et chimique du phénol

Paramètre	Valeur	Etendue	Référence
Facteur de conversion (Dans l'air à 20°C)	1ppm = 3,91 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,23ppm		[28]
Masse molaire (g.mol⁻¹)	94,11 (1)	94,11 - 94,144	[28]
Densité/eau	1,071		[31]
Point de fusion (°C)	41	40 – 43	[31]
Point d'ébullition (°C)	181,8 (1)	181,75 – 182	[28]
Solubilité dans l'eau (g.L⁻¹)	84 à 20 °C (2) 86 à 25 °C (2)	82 - 84 70 - 93	[28]
Point d'éclair (°C)	79°C		[31]
Constante de Henry (Pa.m³.mol⁻¹)	4,56.10 ⁻² à 20 °C 4,02.10 ⁻² à 25 °C		[28]

Température d'auto inflammation (°C)	715°C		[31]
Coefficient de diffusion dans l'air (cm².s⁻¹)	8,2.10 ⁻²		[28]
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm².s⁻¹)	8,8.10 ⁻⁶ (2)	8,5.10 ⁻⁶ - 9,1.10 ⁻⁶	[28]
Constante de dissociation (pKa)	9,89 à 20 °C		[31]
Limites d'explosivité dans l'air	1.8%	1,7% -8,6%	[31]
Pression de vapeur	28,7 à 20 °C 54,4 à 25 °C	20 - 47,6 46,8 - 69,9	[32]
Viscosité à 45 °C (m.Pa.s)	4,0		[33]

(1) Valeur la plus fréquemment citée.

(2) Moyenne arithmétique de plusieurs valeurs.

III-4 Principe de production du phénol

Il existe plusieurs méthodes de production du phénol, mais seules deux d'entre elles sont mises en œuvre industriellement :

- a. La méthode de **Hock** qui comporte trois phases [33]
- b. La méthode « **Dow** » qui consiste à oxyder du toluène pour former de l'oxyde benzoïque puis à procéder à une décarboxylation oxydante permettant d'obtenir du phénol [33].

Les méthodes sont détaillées en Annexe2.

III-5 Production mondiale

La capacité mondiale de production est voisine de 8 000 Kt/an en 2000, dont environ 3 500 Kt/an en Europe, 3 000 Kt/an en Amérique du Nord et 1 500 Kt/an en Asie.

III-6 Utilisation du phénol

Actuellement, le phénol est produit dans le monde entier à un taux d'environ 8 millions de tonnes par an, environ deux millions de tonnes de phénol sont utilisées dans la communauté européenne annuellement.

Le phénol est principalement utilisé en synthèse organique. Il constitue la matière première pour la production de bisphénol A (2,2-bis-1 hydroxyphénylpropane) utilisé dans la fabrication des résines phénoliques, de caprolactame utilisé dans la fabrication du nylon, d'alkylphénols, d'acide salicylique, de diphenyl-éthers de chlorophénols, et autres substances chimiques, telles que l'acide adipique, la phénolphtaléine, l'acide picrique.

Il est aussi utilisé dans de nombreuses applications :

- Plastifiants (esters ignifuges, tels que diphenyle crésyl, triphenyle, phenyle dibutyle et de diphenyle phosphates octyle).
- Crésols et xylénols synthétiques (crésol et 2, 6-xylénol, qui sont utilisés pour plastiques et résines).
- Herbicides (acide 2,4-dichlorophénoxyacétique).
- Préservation du bois (pentachlorophénol).
- L'aniline.
- Les produits pharmaceutiques : Il est aussi utilisé, dans une moindre mesure, en tant que composant dans des cosmétiques et des médicaments.
- Colorants.

- Fabrication de pesticides; parfums; lubrifiants et solvants; peintures; d'adhésifs; d'explosifs; de textile; des matériaux isolants.

Depuis 2006, le phénol ne peut plus être utilisé comme substances active biocide (désinfectant) [34].

III-7 Principales sources des rejets de phénol

La présence de phénol dans l'environnement le plus souvent est d'origine industrielle telle que, usines chimique, cokerie, industrie papeterie, raffinerie, pétrochimie...et parfois il vient de la décomposition des produits végétaux comme la lignine, et les eaux résiduaires industrielles de cellulose peuvent conduire à l'émission de produits phénoliques. Et aussi le phénol peut apparaître par la dégradation des produits phytosanitaires (pesticides, fongicides, herbicides...etc.).

Et également rejeté par le métabolisme humain, la quantité rejet est estimée entre 200 et 300 mg/l par jour.

Les phénols susceptibles de se rencontrer dans les eaux sont généralement d'origine industrielle.

Tableau III.2: Rejets industriels de phénol et de composés phénoliques totaux, en 1996¹ [35]

Secteur industriel	Rejets (tonnes)			
	Atmosphère	Eau	Autres milieux ²	Rejets totaux
Pâtes, papiers et bois	205.6	44.3	6.5	256.4
Minéraux (non métalliques)	62.7	0.0	1.3	64.0
Chimie	22.9	0.0	15.4	38.3
Acier et métaux	23.3	9.2	2.0	34.5
Raffinage du pétrole	1.8	5.0	6.5	13.3
Autres ³	5.5	1.0	2.7	8.2
Total	321.8	58.5	34.4	414.7

1. *Enquête auprès de l'industrie canadienne (Environnement Canada, 1997).*
2. *Les effluents industriels envoyés dans les stations municipales de traitement des eaux usées, en décharge, en injection en puits profonds et à l'épandage sur les terres agricoles.*
3. *Le secteur du textile, des équipements de transport, de la machinerie et de l'équipement industriel.*

III-8 Comportement du phénol dans l'environnement

III-8-1 Milieu aquatique

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et, même dilué, continue à former des solutions toxiques. Au-dessus de 68,4°C, il devient complètement miscible à l'eau. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie 2 de risque WGK (catégorie de risque de pollution de l'eau) en République fédérale d'Allemagne. C'est-à-dire qu'il est classé comme polluant pour l'eau [28].

III-8-2 Atmosphère

Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air, et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique [34].

Dans l'atmosphère, le phénol existe surtout en phase gazeuse. En raison de sa courte durée de vie, qui varie en général en fonction des conditions atmosphériques, le phénol ne devrait pas franchir de grandes distances dans l'atmosphère. Il est susceptible d'en être éliminé par la photo-oxydation mettant en jeu des radicaux hydroxyle (OH) et nitrate (NO₃), la photolyse et le dépôt humide et sec [36].

III-8-3 Sols

Les propriétés physico-chimiques du sol qui influent sur le devenir et le comportement du phénol sont le pH, la capacité d'échange, la teneur en matière organique et la texture du sol. Le phénol peut participer à de nombreux processus entraînant son élimination, notamment la biodégradation, l'adsorption et la désorption, la volatilisation et l'oxydation. La dégradation microbienne aérobie ou anaérobie du phénol limite l'effet de son accumulation ; cette accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium) [36].

III-9 Pathologie et toxicologie

Le phénol a été classé comme polluant toxique pour les microorganismes, les animaux, les végétaux et les êtres humains à différentes concentrations.

Les phénols de synthèse sont plus toxiques et moins dégradables que les phénols existant à l'état naturel. Plus ils contiennent d'atomes de chlore ou d'azote, plus leur toxicité est forte. Ainsi, le "pentachlorophénol" est le plus toxique des chlorophénols, et le trinitrophénol (acide picrique) le plus toxique des nitrophénols. Il convient donc de surveiller et de réglementer ces rejets de composés synthétiques [34].

III-9-1 Chez l'homme

Le phénol est rapidement absorbé par toutes les voies d'exposition. Il est rapidement distribué dans tous les tissus mais les organes cibles sont le cerveau et les reins [37,38].

Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires ; cette paralysie peut finalement entraîner la mort.

L'intoxication s'accompagne de symptômes tels que maux de tête, bourdonnements, vertiges, troubles gastriques et intestinaux, étourdissement, collapsus, empoisonnement, perte de conscience, respiration irrégulière, défaillance respiratoire, troubles cardiaques, et parfois convulsions [28]. L'ingestion de 1 g du phénol est mortelle pour l'homme [39,40].

L'agence internationale pour la recherche sur le cancer et l'EPA ont déterminés que le phénol n'est pas classifiable comme cancérogène pour les êtres humains.

III-9-2 Chez l'animal

Le phénol est absorbé par voies gastro-intestinale, respiratoire et cutanée. Une exposition prolongée au phénol induit des effets d'intensité variable selon l'espèce, en particulier sur le système nerveux central, le cœur, le foie et les reins.

La létalité induite par le phénol est variable selon l'espèce et la voie d'administration. Une exposition au phénol provoque des effets sur le système nerveux central ou périphérique des animaux. Il en résulte des tremblements musculaires, des mouvements incoordonnés transitoires, déséquilibre, hypothermie, diminution spontanée de l'activité et paralysie des membres antérieurs [34].

Parmi les autres effets sensibles observés chez les animaux de laboratoire, il y a les transformations histopathologiques du foie et du thymus, la réduction du nombre de certaines cellules du sang, la suppression de la réaction immunitaire.

À de faibles concentrations de 5 à 25 mg.L⁻¹, il peut mettre en danger la vie des poissons.

III-9-3 Chez les Végétaux :

Perturbation de la perméabilité passive et inhibition de la croissance [41].

Tableau III.3 : Effets systémiques du phénol [28]

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Principal Organe cible
		Homme	Animal	
Phénol	_ Inhalation	70%	95%	Poumon, cœur, rein, foie
	_ Ingestion	à		Cardio-vasculaire
	_ Cutanée	80%		Peau

III-10 Normes

Les phénols sont considérés comme des polluants à traiter en priorité à cause de leurs toxicités avérées même à faibles concentrations. A cause de cette toxicité différents phénols ont été classés comme polluants prioritaires par US EPA (United States of Environmental protection Agency) [42].

En Algérie, Le Décret exécutif N° 06-141 du 19 avril 2006 publié au Journal officiel de la République Algérienne le 19 a fixé la valeur limite du phénol dans les rejets d'effluents liquides industriels égale à **0,3 mg.L⁻¹**[43], ce qui est identique à la norme française portée par l'arrêté du 2 février 1998.

Pour l'organisation mondiale de la santé (OMS), la concentration limite acceptable du phénol dans les eaux de rejets est de **1mg.L⁻¹** [44].

Chapitre IV

Extraction Solide-Liquide

IV-1 Introduction

Historiquement, l'extraction solide-liquide appelée aussi l'extraction par solvant est une des opérations unitaires les plus anciennes. Accomplie couramment à la maison où elle s'apparente directement à la réalisation du café quotidien, elle est aussi très employée en industrie particulièrement en hydrométallurgie (dissolution sélective de minerais ou lixiviation) et dans l'industrie agroalimentaire et des cosmétiques (sucre de betteraves, huile, essence naturelle...). Le premier brevet utilisant le solvant organique pour extraire la graisse à partir d'arêtes, d'os et de bois a été réalisé par **E.Deisse** en **1855**. Une année plus tard, il développa une méthode pour l'extraction des huiles de graines. Depuis cette date, l'extraction par solvant a été mise en œuvre comme procédé industriel dans la récupération de nombreuses huiles.

L'évolution des techniques est motivée par la diversité des matières premières et par l'optimisation des conditions d'échange entre phases tout en cherchant à minimiser la consommation de solvant.

IV-2 Définition

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer ou de dissoudre soit par immersion soit par percolation dans un liquide, un ou plusieurs composants (solide ou liquide) mélangé à un solide.

C'est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide (la matière à extraire) et une phase liquide (le solvant d'extraction) les constituants recherchés pouvant être soit le soluté, soit le résidu. [45].

La complexité de la structure et la variabilité (avec les saisons, les récoltes,...) de la matière végétale ainsi que la large variété des composés à extraire (différents poids moléculaires, polarité, lien avec la structure...) ont conduit à l'apparition d'une grande variété de technologie d'extraction.

IV-3 Les procédés d'extractions solide-liquide

L'extraction solide-liquide regroupe plusieurs méthodes différentes. Cette diversité de méthodes, a été induite par plusieurs facteurs, dont la variété de matières premières, l'utilisation industrielle des extraits ainsi que les conditions de mise en contact entre les deux phases, on distingue : [45]

- **La lixiviation ou lessivage** : Elle s'applique essentiellement à l'hydrométallurgie. Le solide (minéral), finement divisé, est mis en contact avec une liqueur d'attaque, chaude ou froide, qui solubilise le soluté.
- **La percolation** : Cette méthode consiste à laisser couler le solvant chaud sur un lit de solide finement divisé afin de dissoudre les composants solubles qui y sont contenus.
- **La décoction** : C'est l'opération dans laquelle le solide est mis à bouillir dans un liquide en vue d'extraire les parties solubles.
- **L'infusion** : C'est la mise en suspension d'un solide dans un liquide chaud ou l'arrosage du solide par ce liquide, afin de dissoudre les constituants utiles, suivie du refroidissement du mélange.
- **La macération** : C'est la mise en contact plus au moins prolongé à froid d'un solide dans un solvant en vue d'extraire les parties solubles.
- **La digestion** : C'est une macération à chaud. Cette opération et la macération sont utilisées particulièrement en pharmacie et en parfumerie.
- **L'élution** : Elle consiste à enlever un soluté fixé à la surface d'un solide par simple contact avec un solvant. C'est l'opération complémentaire à la fixation dans les opérations d'échange d'ions. Elle fréquemment employée dans les méthodes d'analyse (chromatographie).

IV-4 Mécanisme de l'extraction par solvants [42]

Dans le cas typique de l'extraction des matières végétales, le soluté est localisé dans des cellules végétales à parois très peu perméables. L'extraction de ces matières par solvants, est un processus assez complexe, basé sur le phénomène de transfert de

matière où le solvant pénètre en premier dans la cellule (solide), son rôle est de dissoudre le soluté s'y trouvant. Après la dissolution du soluté dans le solvant, ce dernier se trouve saturé en soluté ce qui va provoquer par diffusion un transfert de matière du soluté vers le solvant non saturé.

Ce processus peut être résumé en quatre étapes :

- pénétration du solvant dans le solide ;
- dissolution du soluté dans le solvant ;
- transfert de matière extraite à travers les membranes cellulaires ;
- diffusion de la matière extraite de la surface du végétal vers le solvant non saturé.

Les solvants utilisés sont généralement de nature organique, ils peuvent être pur ou mélangés (eau-acétone, eau-méthanol, eau-éthanol...). [46]

L'extraction par solvant reste l'une des méthodes les plus utilisées dans les différentes industries qui font appel à des matières premières de nature végétale, on peut citer :

- L'industrie agro-alimentaire : Extraction du sucre à partir de la canne à sucre ou de la betterave sucrière, extraction de l'huile à partir du tournesol ;
- L'industrie pharmaceutique : Extraction des vitamines à partir des différents fruits, des antibiotiques et des alcaloïdes à partir des plantes ;
- L'industrie des parfums : Extraction des huiles essentielles à partir des plantes, fleurs et racines.

Afin d'être le plus représentatif des points expérimentaux, certains facteurs sont à prendre en considération tels que l'influence de la forme et de la taille des particules, du gonflement de la matière, de l'évolution de la structure de la matière.

IV-4-1 Facteurs influençant le transfert

Les phénomènes de transfert de soluté dans le solide, en l'occurrence la matière végétale, sont affectés par plusieurs facteurs caractérisant la matière solide, le soluté et le solvant. Ils dépendent aussi des conditions opératoires [47].

IV-4-1-1 Influence du solide

La taille et la structure de l'échantillon jouent un rôle important dans l'extraction. Plus la matière est divisée finement et plus la surface d'échange est grande rendant le contact solide/liquide meilleur.

IV-4-1-2 Influence du soluté

Le soluté à extraire contenu dans le corps solide influence considérablement la vitesse d'extraction de part sa taille, sa localisation, sa répartition et ses liaisons dans la matière végétale avec d'autres composés. La vitesse de diffusion est inversement proportionnelle à la taille des particules du soluté ; elle diminue quand la taille de ces dernières augmente. Par exemple, les vitesses d'extraction des composants hydrosolubles sont dans l'ordre croissant suivant : acide acétique > sucre > phénol > pectines [47].

IV-4-1-3 Influence du solvant

Le choix du solvant se fait selon plusieurs critères [48] :

- La solubilité des composants spécifiques dans le solvant ;
- La régénération du solvant si celui-ci doit être réemployé ;
- Il doit être non toxique, stable, non réactif, non inflammable, inoffensif pour l'environnement et peu couteux.

Dans l'industrie alimentaire ou pharmaceutique, le choix du solvant est très important. Les normes et les règles d'hygiène et de sécurité sont très strictes. Il ne doit pas en rester dans les produits finaux ou bien les traces doivent être suffisamment insignifiantes pour être inoffensives.

IV-4-1-4 Influence de contact liquide-solide ou temps d'extraction

Le temps est un autre paramètre qui doit être pris en considération dans l'extraction de la matière végétale [49,50]. Généralement, l'augmentation du temps de contact augmente le rendement du produit extrait.

IV-4-1-5 Influence de la température d'extraction

La température d'extraction a aussi une très grande importance dans le processus d'extraction [51,52]. Une augmentation de la température favorise la solubilité et la diffusion du soluté et réduit sa viscosité et celle du solvant. Mais elle peut entraîner une diminution de la sélectivité suite à la perméabilité des parois cellulaires par dénaturation. Elle peut également dénaturer le produit à extraire comme elle augmente le risque de perte de solvant.

IV-4-1-6 Influence de l'humidité

En règle générale, les matières végétales sont séchées pour faciliter leur conditionnement et surtout leur stockage. Un surplus d'humidité des végétales peut détériorer le substrat. De plus, lors de l'utilisation de solvants hydrophobes, la diffusivité est inversement proportionnelle à la teneur en eau du solide [53]. Donc, l'étape de séchage est indispensable pour faciliter l'extraction et éviter la détérioration de la matière végétale.

Toutefois un séchage intense peut conduire à la contraction des membranes cellulaires rendant plus difficile le processus d'extraction. Il est donc admis que pour une extraction efficace, l'humidité de la phase solide doit être comprise entre 5 et 10 % [54].

IV-4-1-7 Influence de l'agitation

L'agitation mécanique permet le maintien en suspension des particules dans le solvant et l'homogénéisation du milieu ; elle a donc une grande influence sur le transfert de matière à l'interface solide-liquide. Dans le cas de l'extraction des graines oléagineuse, la variation de la vitesse d'agitation ne semble pas avoir une grande influence sur le rendement d'extraction [55] ; en effet, l'huile à l'intérieur des cellules est difficilement accessible puisque les graines oléagineuses sont dotées de membranes très peu perméables, par conséquent une agitation même vigoureuse, a peu d'influence sur la vitesse d'extraction.

IV-5 Technologies des extracteurs solide-liquide

D'autres considérations interviennent dans la technologie de mise en œuvre d'une extraction solide-liquide : on distingue ainsi les processus continus ou discontinus, avec la phase solide en lit fixe, mobile ou dispersé ce qui distingue les appareils d'extractions. [53]

IV-5-1 Extracteur à lit fixe ou immobile

Dans cette catégorie, les appareils sont constitués par des récipients ouverts ou fermés munis en leur base d'un dispositif d'égouttage supportant le lit de solide (tôle perforés, toile métallique, barres transversales). Des orifices sont prévus pour l'arrivée du solvant. La sortie de la solution, le changement du solide. Ils ne sont employés que dans le cas où l'extraction est facile et selon la méthode à étage unique ou à étages multiples.

On distingue deux types :

- Extracteurs ouverts : utilisés en extraction à l'eau et à basses températures. L'extraction se fait par percolation ou immersion complète.
- Extracteurs fermés : utilisés pour le traitement de solides de toutes tailles, avec des solvants chauds en phase liquide ou partiellement vaporisés, sous pression ou non, c'est le cas du **SOXHLET**.

IV-5-2 Extracteur à lit mobile

Ce sont des appareils automatiques constitués par un système de convoyage entraîné mécaniquement, supportant les charges de solides, afin de pouvoir réaliser une extraction continue à étages multiples.

On distingue quatre types :

- Extracteurs à compartiments mobiles ;
- Extracteurs à paniers mobiles ;
- Extracteurs à chaîne de convoyage ;
- Extracteurs à bande transporteuse.

IV-5-3 Extracteurs à immersion

Ce sont des appareils dans lesquels la charge contenant beaucoup de fines particules, que les appareils à percolation auraient des difficultés à traiter, est immergée dans le solvant. Ils sont plus ou moins sensibles aux conditions de préparation du solide que les appareils précédents.

IV-5-4 Extracteurs à agitation à charges dispersées ou en suspension

Les appareils de cette catégorie sont des mélangeurs dans lesquels le solide et le solvant sont mis en contact intime par agitation mécanique ou pneumatique. Ils sont utilisés pour l'extraction de particules de tailles en discontinu et en continu. On distingue deux types :

- Extracteurs à simple agitation ;
- Extracteurs à agitation multiples et à charge dispersée ou en suspension.

Chapitre V

Matériels et méthodes

V-1 Introduction

La matière végétale utilisée lors de notre étude est le grignon d'olive. Ce dernier est récupéré en mars 2013, provenant d'une huilerie moderne située à Draa Ben Khedda. Cette huilerie fonctionne avec un système de centrifugation à trois phases.



Figure V.1 : Grignon d'olive

V-2 Caractérisation chimique du grignon d'olive

V-2-1 l'humidité initiale

L'humidité ou encore teneur en eau désignée par W d'un échantillon est le rapport entre la masse d'eau contenue dans l'échantillon à sa masse anhydre, si on utilise sa masse totale ce rapport sera désigné par W_{MT} .

V-2-2 Les cendres

L'extrait sec est pré calciné, et incinéré dans un four électrique à 500°C / 5h à 6h.

V-2-3 Matières volatiles et du carbone fixe

La matière volatile représente les vapeurs de composés organiques et les gaz libérés par la biomasse au cours de la pyrolyse, alors que les matières carbonées sont les résidus solides de carbone qui restent après la volatilisation.

V-2-4 Analyse des éléments métalliques

L'analyse des éléments métalliques (potassium, sodium et calcium) a été réalisée par absorption atomique à flamme.

V-2-5 Matière azoté totale

L'Azote total désigne la somme de l'azote ammoniacal et l'azote organique, et elle est déterminée par la méthode de Kjeldahl.

V-2-6 Matière grasse

La matière grasse est un composant naturellement présent dans de nombreux aliments et constitue une part essentielle de notre alimentation. Les huiles et graisses sont également appelées corps gras ou matière grasse.

Les corps gras sont majoritairement composés de triglycérides qui sont des esters constitués d'une molécule de glycérol et de trois acides gras. Les autres composants forment ce que l'on appelle l'insaponifiable.

V-2-7 la cellulose : Méthode de WEENDE

Par définition et selon la norme ISO-AFNOR (NFV 03040, 1977), l'insoluble «cellulosique » correspond aux substances perdus lors de l'incinération du produit résistant aux attaques successives acide et alcaline.

V-3 Réactifs et solvants

Les réactifs utilisés dans notre dosage par méthode colorimétrique (*citée en annexe*) sont les suivants :

- Réactif de FOLIN-CIOCALTEU
- Na₂CO₃ 4.25%.

Les solvants utilisés dans ce travail sont donnés dans le **tableau V.1**

Tableau V.1 : Propriétés physico-chimiques des solvants utilisés

	<i>Eau</i>	<i>Ethanol</i>	<i>Méthanol</i>	<i>Eth.Acétate</i>	<i>Acétone</i>
Formule brute	H ₂ O	C ₂ H ₆ O	CH ₄ O	C ₄ H ₈ O ₂	C ₃ H ₆ O
Masse molaire (g.mol⁻¹)	18	46.07	32.04	88.12	58.08
Point de fusion (°C)	0	-114	-97.8	-83	-94.6
Point d'ébullition (°C)	100.02	78-78.5	64.5	77.1	56.1
Densité (D₄²⁰)	0,9982	0.789	0.7915	0.90	0.783
Densité de vapeur (air = 1)	0.62	1.59	1.11	3.04	2.0
Pressions de vapeur	0.61kPa à 0°C 2.3kPa à 20°C 12.3kPa à 50°C 47.3kPa à 80°C	5.9kPa à 20°C 10kPa à 30°C 29.3kPa à 50°C	3,8kPa à 0°C 12,3kPa à 20°C 34,4 kPa à 40 °C	de 9.3 à 11.3 kPa à 20 °C	24.7kPa à 20°C 54.6kPa à 40°C 112.0kPa à 60°C 226.6kPa à 80°C
Température d'auto-inflammation (°C)	/	423-425 ; 363	464	426 - 460	538

V-4 Extraction Solide-liquide

Dans notre présent travail nous avons étudié l'extraction solide-liquide qui consiste à extraire des composés phénoliques de la matière végétale (grignon d'olive). Les paramètres que nous avons étudiés sont les suivants :

- a.* Le procédé d'extraction ;
- b.* Le solvant ;
- c.* La durée d'extraction ;
- d.* La température d'extraction « T ».

La concentration de l'extrait en composés phénolique a été calculée à partir de la courbe d'étalonnage réalisée dans la partie expérimentale.

V-4-1 Appareillages et protocoles d'extractions

Les techniques d'extraction utilisées dans ce travail sont décrites ci-dessous :

V-4-1-1 Extraction par distillation

Dans cette opération le grignon est mis à bouillir dans un liquide en vue d'extraire les composés phénolique. Le montage expérimental de cette technique est donné par la **Figure V.2**

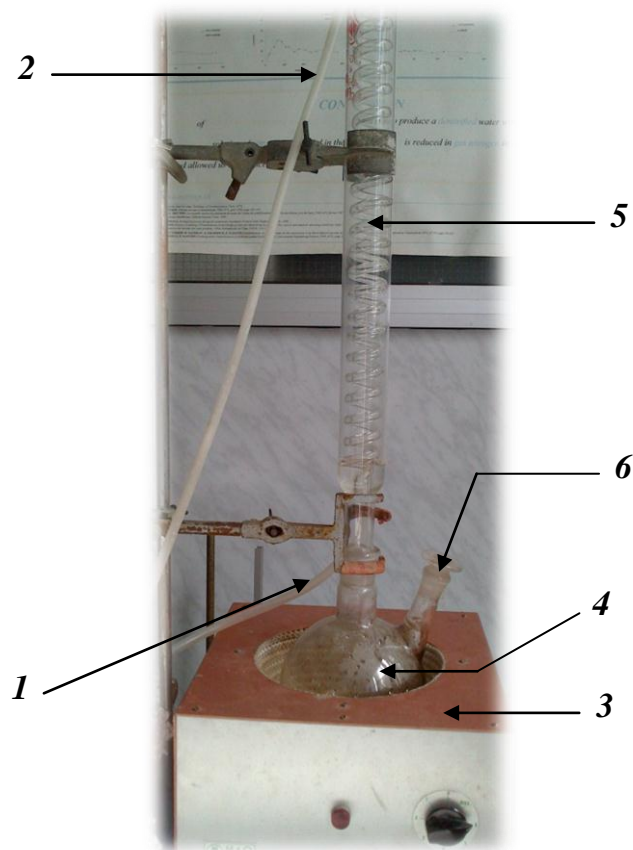


Figure V.2 : Extraction par distillation

1. Entrée d'eau de refroidissement.
2. Sortie d'eau de refroidissement.
3. Chauffe ballon.
4. Ballon.
5. Réfrigérant.
7. Ouverture pour prélèvement.

Le protocole expérimental suivi pour la réalisation de cette extraction est le suivant:

- Mettre en marche le bain thermostat à une température selon les conditions opératoires.
- Peser avec une balance électronique digitale la quantité nécessaire de grignon.
- Mettre le grignon d'olive dans le ballon.

- Verser dessus le solvant par petite quantité afin d'éviter l'écoulement le long des parois (risque de perte).
- Assembler le montage, les vapeurs du solvant se condensent dans le réfrigérant.
- Avec une seringue graduée prélever la quantité désirée de la solution en un laps de temps précis.
- Après un temps de marche bien déterminé, laisser refroidir et filtrer à l'aide d'un papier filtre.

V-4-1-2 Extraction par SOXHLET

L'extraction par SOXHLET est une méthode simple et convenable permettant de répéter infiniment le cycle d'extraction avec du solvant frais jusqu'à l'épuisement complet du soluté dans la matière première.

Le schéma de l'appareil SOXHLET est représenté sur la **figure V.3**. Il est composé d'un corps en verre dans lequel est placée une cartouche en papier-filtre épais en cellulose où on met le grignon d'olive et d'un tube siphon ; un tube d'adduction, l'ensemble est posé sur un ballon contenant le solvant ; lorsque ce dernier est chauffé, les vapeurs du solvant passent par le tube adducteur et rentrent dans le réfrigérant pour être liquéfiées. Ensuite, le condensat retombe dans la cartouche, faisant ainsi macérer le solide dans le solvant.

Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube-siphon incitant ainsi le retour du solvant accompagné de substances extraites dans le ballon. L'extraction continue jusqu'à l'épuisement de la matière solide chargée dans la cartouche cela se traduit lorsque le liquide entourant la cartouche devient clair.

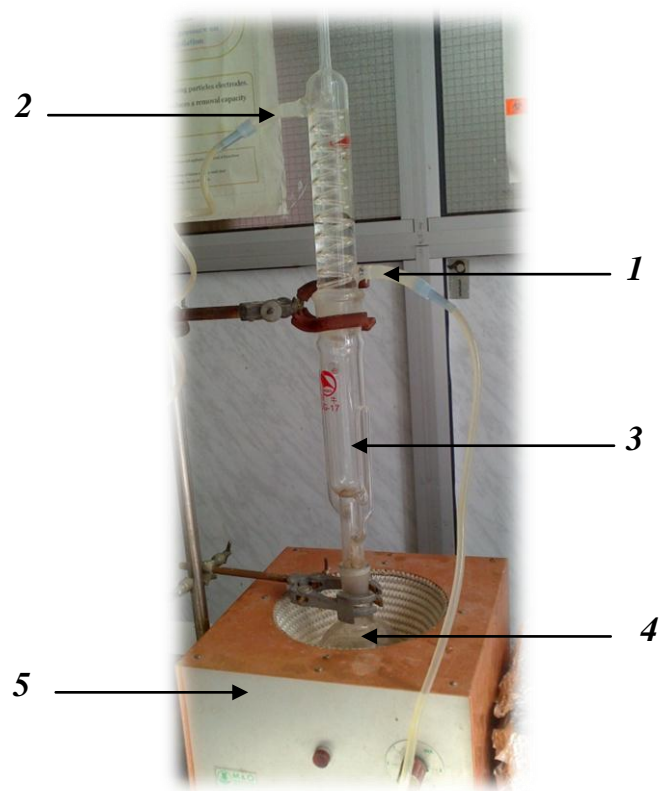


Figure V.3 : Extraction par SOXHLET

- 1. Entrée d'eau de refroidissement.*
- 2. Sortie d'eau de refroidissement.*
- 3. Colonne pour cartouche*
- 4. Ballon*
- 5. Chauffe ballon*

V-4-2 Conditions opératoires

Nous avons testé plusieurs solvants : l'eau, méthanol, éthanol, Acétate d'éthyle et Acétone, afin de déterminer le solvant qui donne le meilleur rendement

Tous les résultats sont pris à une durée de 3h où nous avons mis **15g** de matière végétale en contact avec **100ml** de solvant à température opératoire.

V-5 Techniques d'analyse des composés phénoliques

Les méthodes d'analyse des composés phénoliques utilisées sont :

- la méthode colorimétrique de **FOLIN CIOCALTEU** citée dans tous les travaux et publications sur les composés phénoliques,
- Analyse quantitative par Chromatographie Liquide Haute Performance (**HPLC**).

V-5-1 La méthode colorimétrique de FOLIN-CIOCALTEU

Analyse des phénols par la méthode colorimétrique de FOLIN-CIOCALTEU, est décrite par SRISUWAN [56], comme suit :

En présence de phénols, le mélange d'acides phosphotungstique et phosphomolybdique est réduit en oxydes bleus de tungstène et de molybdène que l'on détermine par colorimétrie. (*Les étapes de la méthode sont illustrées en annexe 3*)

La **figures V.4** montre l'appareillage utilisé pour la méthode d'analyse colorimétrique, par le réactif de FOLIN-CIOCALTEU, l'analyse s'est faite au niveau de laboratoire recherche du département Génie de l'Environnement (**E.N.P**),



Figure V.4 : Spectrophotomètre à UV

V-5-2 Analyse par HPLC

Principe [57] :

Les composés à séparer (solutés) sont mis en solution dans un solvant. Ce mélange est introduit dans la phase mobile liquide (éluant). Suivant la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec la phase stationnaire dans un tube appelé colonne chromatographique.

La phase mobile poussée par une pompe sous haute pression, parcourt le système chromatographique.

Le mélange à analyser est injecté puis transporté au travers du système chromatographique. Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire. En sortie de colonne grâce à un détecteur approprié les différents solutés sont caractérisés par un pic. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme.

Le schéma suivant représente une installation de base en CLHP.

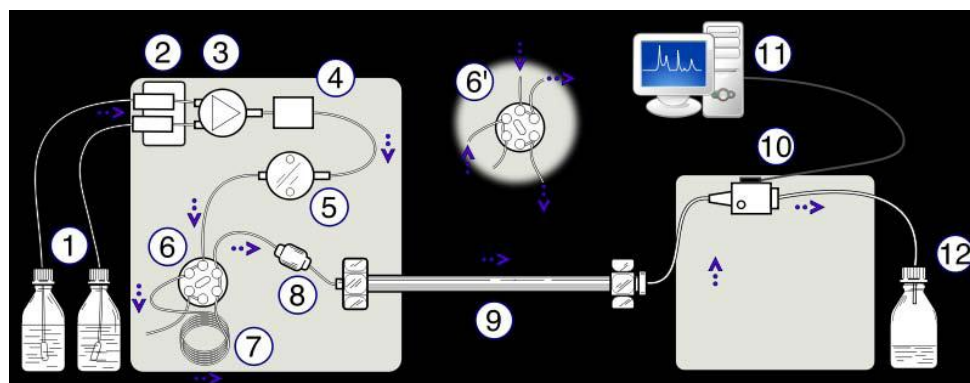


Figure V.5 : Schéma principal de la chromatographie en phase liquide à haute performance [57]

- 1- Réservoirs des solvants
- 2- Dégazeur,
- 3- Valve de gradient d'éluant,
- 4- Doseur de phase mobile (ou éluant),

- 5- Pompe à haute pression,
- 6- Vanne d'injection en position « inject »,
Vanne d'injection en position « load »,
- 7- Boucle d'injection d' l'échantillon,
- 8- Pré-colonne (éventuelle),
- 9- Colonne analytique,
- 10-Détecteur,
- 11-Acquisition du signal,
- 12-Décharge déchets
- 13-

Le matériel chromatographique utilisé est constitué par :

- Une pompe Jasco PU-980 (intelligent hplc pump).
- Un dégazeur waters IN-LINE degasser.
- Un injecteur Rhéodyne 7725 muni d'une boucle de 20 µL.
- Un détecteur Waters 2487 (Dual absorbance detector)
- PC muni d'un logiciel spécialisé de référence MILLENIUM 32;

La **figure V.6** montre l'appareillage utilisé pour la méthode d'analyse par HPLC qui s'est faite au niveau de laboratoire d'analyse de l'industrie pharmaceutique **BEKER**.

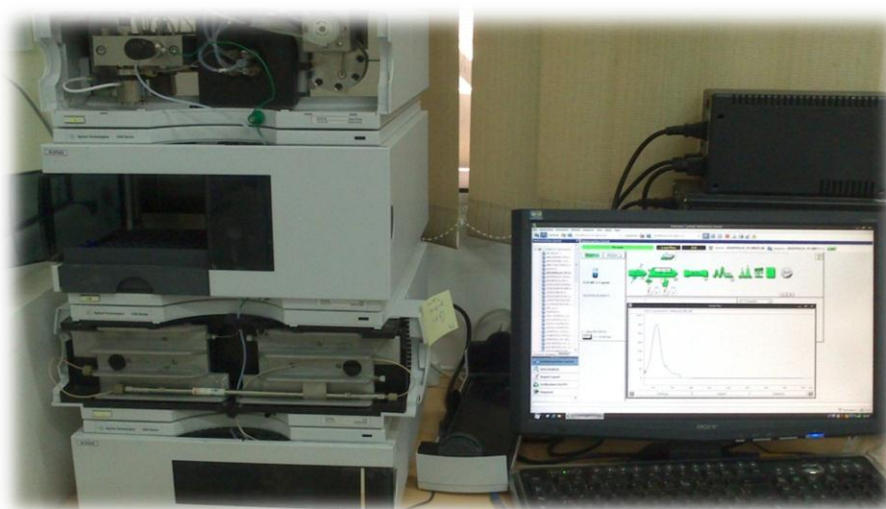


Figure V.6 : HPLC

V-6 Teneur en phénol

La teneur en composés phénolique dans la matière végétale sèche se calcule par la relation suivante :

$$Te = \frac{M_{ext}}{M_{vs}} \times 100$$

Sachant que la masse extraite est déterminé par les deux méthodes d'analyses.

M_{vs}: masse de la matière végétale sèche.

M_{ext} : masse de l'extrait

Chapitre VI

Résultats et discussion

VI-1 Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la caractérisation physico-chimique des grignons d'olives ; nous avons également effectué une étude cinétique et paramétrique de l'extraction des phénols des grignons d'olives dans le but de déterminer les conditions opératoires requises pour une extraction maximale des phénols.

VI-2 Caractérisation chimique du grignon d'olive

Le tableau suivant donne les principales caractérisations chimiques de la matière végétale brute utilisée, ces analyses ont été effectuées au laboratoire privé *CHBOUP* sis à l'Hussein-Dey.

Tableau VI.1 : Caractéristiques chimiques du grignon d'olive brute

Composés	Teneurs (en% poids/poids)	Teneurs (en% poids/poids) relevées par la bibliographie (Cité par [26])
Humidité	47,70	50,23
Matière sèche	52,30	49,77
Cendres	2,07	1,70
Composés Phénoliques	1,50	1,5 – 2,5
Matière volatile	27,63	/
Matières azoté	2,71	0,51
Matière grasse	7,92	/
Protéines	4,02	3,43
Sucres totaux	1,00	0,99
Cellulose	18,03	17,37
Hémicellulose	8,05	7,92
Potassium	0,52	0,39

Phosphore	0,10	0,05
Lignine	10,50	10,21
Carbone fixe	22,54	/

Les résultats des analyses effectuées sur le grignon d'olive de Tizi-Ouzou sont presque similaires à ceux rapportées par la littérature.

Les teneurs élevées en cendres nous permettent de conclure qu'ils sont riches en minéraux, les valeurs de la matière grasse sont élevées ceci permet de conclure que les systèmes d'extraction de l'huile n'arrivent pas à extraire totalement la matière grasse des olives.

Le grignon est caractérisé par des taux élevés de la lignine ce qui explique la faible valeur énergétique de ce dernier. Ceci nous amène à penser à des techniques permettant la valorisation des grignons pour être plus utilisés dans l'alimentation du bétail

Après avoir déterminé le taux d'humidité au niveau de notre laboratoire, on a constaté qu'il y a une légère différence à celle faite au laboratoire **CHBOUP**.

L'humidité a été 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) ;

$$m_1 = 10,00 \text{ g}$$

$$m_2 = 5,16 \text{ g}$$

$$\text{Humidité(\%)} = \frac{10,00 - 5,16}{10,00} \times 100 = 48,4\%$$

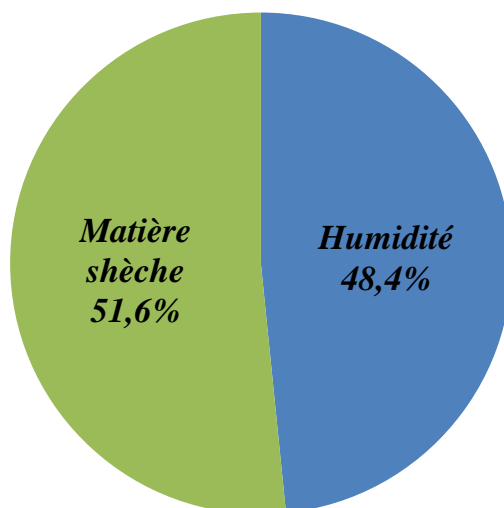


Figure VI.1 : Taux d'humidité du grignon d'olive

A partir de cette figure on constate que notre grignon est presque à moitié humide, donc pour des raisons liées à l'efficacité d'extraction et pour ralentir les réactions de dégradation durant le stockage ; le grignon d'olive doit être soumis d'abord à un séchage à l'air libre puis à un autre séchage dans l'étuve.

Les teneurs moyennes en éléments minéraux : K^+ , Na^+ et Ca^+ sont regroupées dans le Tableau VI.2

Tableau VI.2 : Les teneurs moyennes en éléments minéraux

Eléments	Teneurs (en % poids/poids)
K^+	0,82
Na^+	0,09
Ca^+	0,91

D'après ce tableau, on remarque que les teneurs en éléments minéraux mesurés sont de même ordre que celles citées par d'autres auteurs cités par A.Nefzaoui [58].

VI-3 Méthodes d'analyse

Nous avons suivi les cinétiques d'extractions dans deux procédés d'extraction (SOXHLET & Distillation) en variant différents solvants.

La quantité de grignon d'olive et la durée d'extraction ainsi que le volume du solvant ont été fixées respectivement à **15 g, 3 heures** et **100 ml**.

L'analyse des échantillons prélevés au cours du temps a permis de tracer les rendement des cinétiques d'extractions pour chaque solvant dans chaque procédé, ce qui va permettre de déterminer le procédés d'extraction le plus rentable et le plus fiable.

VI-3-1 Méthode colorimétrique

VI-3-1-1 Courbe d'étalonnage

Des solutions diluées de différentes concentrations ont été préparées à partir d'une solution mère du phénol standard de concentration **1 g/L** ; après nous avons procédé au mode opératoire de la méthode FOLIN-CIOCALTEU (*Annexe 3*), la **figure VI.2** montre les dilutions préparés par cette dernière, à la suite nous avons déterminé la densité optique des différentes solutions.

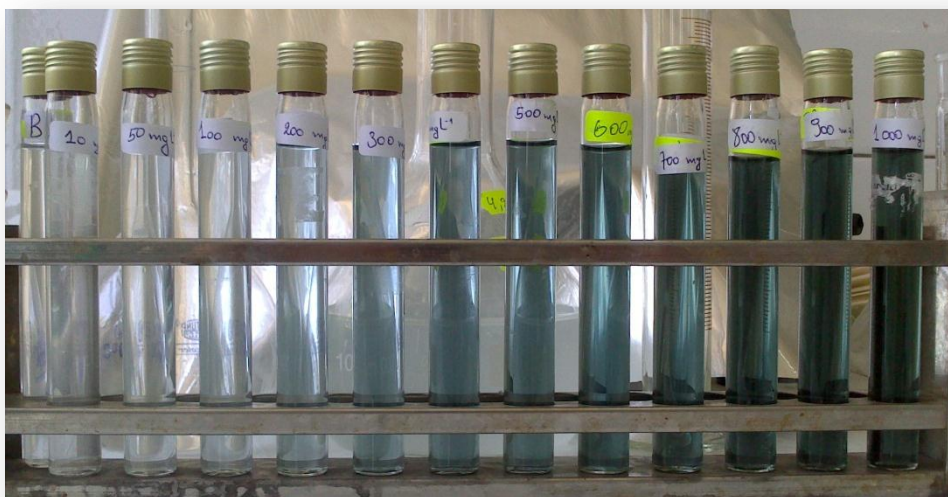


Figure VI.2 : Dilutions dosées par la méthode du Folin-Ciocalteu

La lecture de la densité optique a été faite plusieurs fois pour vérifier reproductibilité des mesures ; les résultats sont données dans le **tableau VI.3** et représenté sur la **figure VI.3**

Tableau VI.3 : résultats de la densité optique obtenu

<i>C (mg/L)</i>	10	50	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
<i>DO</i>	0,009	0,058	0,107	0,191	0,272	0,366	0,43	0,564	0,6	0,69	0,728	0,813

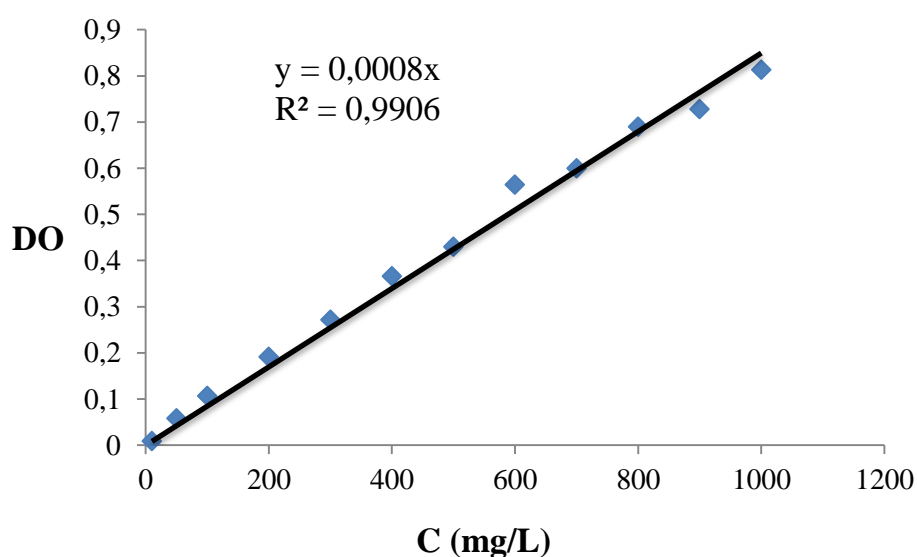


Figure VI.3 : Courbe d'étalonnage

VI-3-1-2 Analyse des échantillons extraits

Les résultats obtenus par la courbe d'étalonnage nous ont permis de calculer le rendement ainsi que d'établir la cinétique d'extraction de chaque solvant utilisés dans les deux procédés.

a. Cinétique d'extraction par distillation :

Les résultats obtenus pour chaque solvant utilisés sont donnés dans le **tableau VI.4** ci-dessous et présentés dans la **figure VI.4**

Tableau VI.4 : résultats de la DO ainsi que le rendement calculé

<i>Eau</i>									
t (mn)	0	5	10	15	30	60	90	120	180
DO	0	0,081	0,171	0,255	0,363	0,474	0,525	0,563	0,607
C (mg/L)	0	101,25	213,75	318,75	453,75	592,5	656,25	703,75	758,75
m (mg)	0	10,13	20,31	28,69	38,57	47,40	49,22	49,26	49,32
Teneur (%)	0	0,131	0,262	0,371	0,498	0,612	0,636	0,636	0,637
R (%)	0	8,721	17,490	24,709	32,220	40,827	42,393	42,431	42,480
<i>Ethanol</i>									
t (mn)	0	5	10	15	30	60	90	120	180
DO	0	0,091	0,144	0,181	0,277	0,413	0,536	0,674	0,928
C (mg/L)	0	113,75	180	226,25	346,25	516,25	670	842,5	1160
m (mg)	0	11,38	17,10	20,36	29,43	41,30	50,25	58,98	75,40
Teneur (%)	0	0,147	0,221	0,263	0,380	0,534	0,649	0,762	0,974
R (%)	0	9,798	14,729	17,539	25,350	35,573	43,282	50,797	64,944
<i>Méthanol</i>									
t (mn)	0	5	10	15	30	60	90	120	180
DO	0	0,035	0,053	0,069	0,107	0,15	0,189	0,223	0,25
C (mg/L)	0	43,75	66,25	86,25	133,75	187,5	236,25	278,75	312,5
m (mg)	0	4,38	6,29	7,76	11,37	15,00	17,72	19,51	20,31
Teneur (%)	0	0,057	0,081	0,100	0,147	0,194	0,229	0,252	0,262
R (%)	0	3,768	5,421	6,686	9,792	12,920	15,262	16,807	17,496
<i>Acétate d'éthyle</i>									
t (mn)	0	5	10	15	30	60	90	120	180
DO	0	0,01	0,025	0,037	0,055	0,076	0,098	0,16	0,178
C (mg/L)	0	12,5	31,25	46,25	68,75	95	122,5	200	222,5
m (mg)	0	1,25	2,97	4,16	5,84	7,60	9,19	14,00	14,46
Teneur (%)	0	0,016	0,038	0,054	0,076	0,098	0,119	0,181	0,187
R (%)	0	1,077	2,557	3,585	5,033	6,546	7,913	12,059	12,457
<i>Acétone</i>									
t (mn)	0	5	10	15	30	60	90	120	180
DO	0	0,034	0,042	0,047	0,053	0,059	0,066	0,074	0,083
C (mg/L)	0	42,5	52,5	58,75	66,25	73,75	82,5	92,5	103,75
m (mg)	0	4,25	4,99	5,29	5,63	5,90	6,19	6,48	6,74
Teneur (%)	0	0,055	0,064	0,068	0,073	0,076	0,080	0,084	0,087
R (%)	0	3,661	4,296	4,554	4,850	5,082	5,329	5,577	5,809

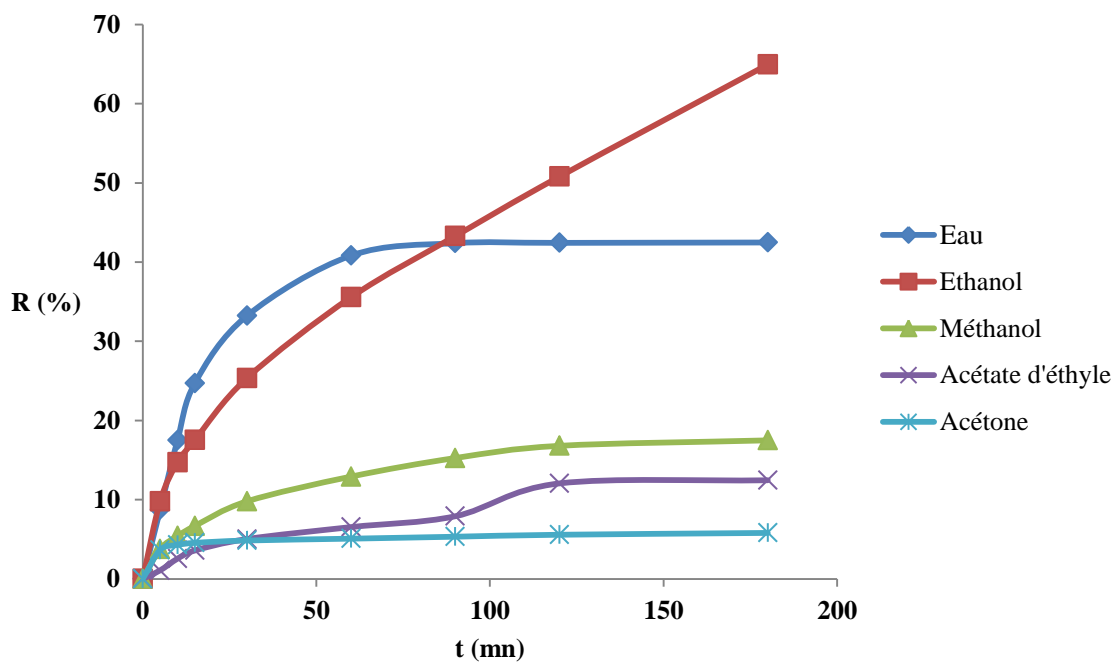


Figure VI.4 : Rendement d'extractions par distillation de composés phénoliques par différents solvants

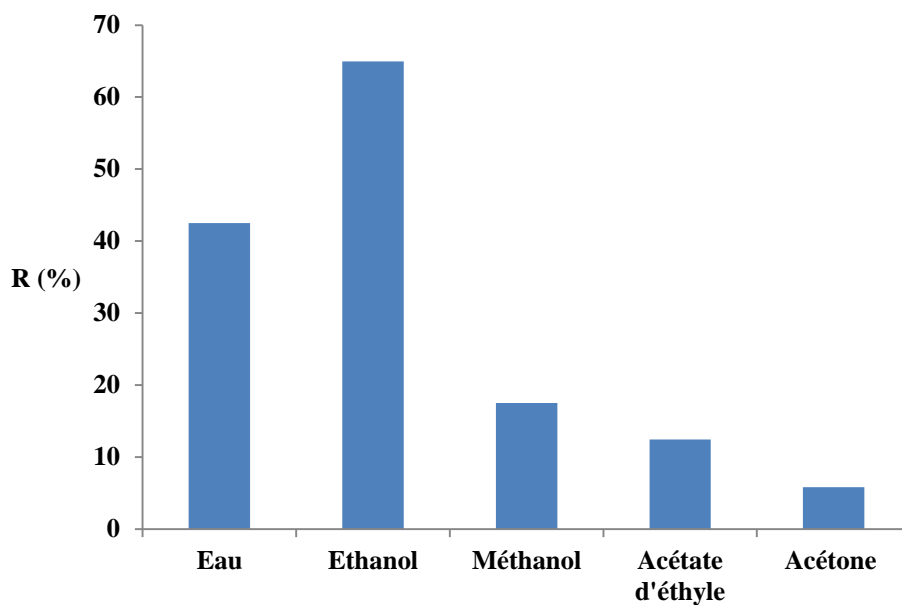


Figure VI.5 : Rendement d'extraction par distillation en fonction de solvants

b. Cinétique d'extraction par SOXHLET :

Les résultats obtenus pour chaque solvant utilisés sont donnés dans le **tableau VI.5** ci-dessous et présentés dans la **figure VI.5**

Tableau VI.5 : résultats de la DO ainsi que le rendement calculé

Eau										
Cycle	0	1	2	3	4	5				
t (mn)	0	80	110	138	163	183				
DO	0	0,087	0,145	0,226	0,299	0,356				
C (mg/L)	0	108,75	181,25	282,5	373,75	445				
m (mg)	0	10,88	17,22	25,43	31,77	35,60				
Teneurs (%)	0	0,141	0,222	0,328	0,410	0,460				
R (%)	0	9,367	14,831	21,899	27,363	30,663				
Ethanol										
Cycle	0	1	2	3	4	5	6			
t (mn)	0	34	59	82	113	148	173			
DO	0	0,09	0,167	0,225	0,277	0,295	0,317			
C (mg/L)	0	112,5	208,75	281,25	346,25	368,75	396,25			
m (mg)	0	11,25	19,83	25,31	29,43	29,50	29,72			
Teneur (%)	0	0,145	0,256	0,327	0,380	0,381	0,384			
R (%)	0	9,690	17,081	21,802	25,350	25,409	25,598			
Méthanol										
Cycle	0	1	2	3	4	5	6	7		
t (mn)	0	25	46	66	89	116	146	177		
DO	0	0,047	0,108	0,151	0,174	0,189	0,203	0,221		
C (mg/L)	0	58,75	135	188,75	217,5	236,25	253,75	276,25		
m (mg)	0	5,88	12,83	16,99	18,49	18,90	19,03	19,34		
Teneur (%)	0	0,076	0,166	0,219	0,239	0,244	0,246	0,250		
R (%)	0	5,060	11,047	14,632	15,924	16,279	16,392	16,656		
Acétate d'éthyle										
Cycle	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t (mn)	0	36	62	94	115	131	145	159	172	184
DO	0	0,008	0,013	0,022	0,031	0,038	0,042	0,045	0,049	0,053
C (mg/L)	0	10	16,25	27,5	38,75	47,5	52,5	56,25	61,25	66,25
m (mg)	0	1,00	1,54	2,48	3,29	3,80	3,94	3,94	3,98	3,98
Teneur (%)	0	0,013	0,020	0,032	0,043	0,049	0,051	0,051	0,051	0,051
R (%)	0	0,861	1,330	2,132	2,837	3,253	3,391	3,391	3,424	3,424

Acétone											
Cycle	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t (mn)	0	22	33	46	61	79	97	124	140	154	178
DO	0	0,017	0,045	0,065	0,078	0,083	0,089	0,096	0,105	0,116	0,126
C (mg/L)	0	21,25	56,25	81,25	97,5	103,75	111,25	120	131,25	145	157,5
m (mg)	0	2,13	5,34	7,31	8,29	8,30	8,34	8,40	8,53	8,70	8,66
Teneur (%)	0	0,027	0,069	0,094	0,107	0,170	0,108	0,109	0,110	0,112	0,112
R (%)	0	1,830	4,603	6,298	7,138	7,149	7,187	7,237	7,348	7,494	7,461

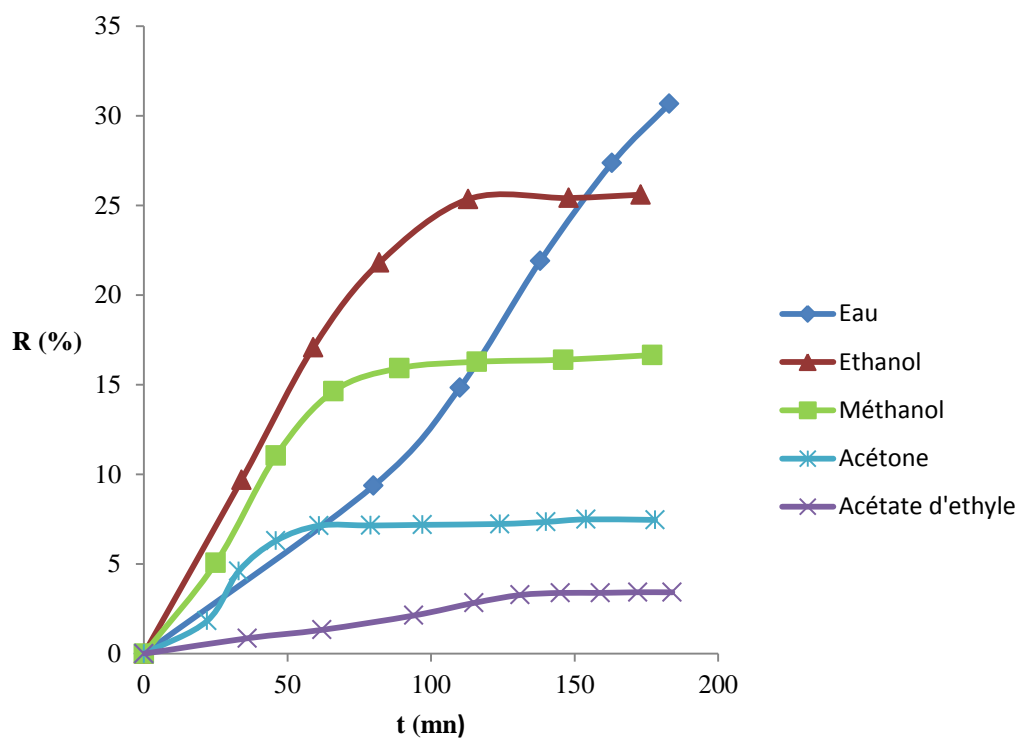


Figure VI.6 : Cinétique d'extractions par SOXHLET de composés phénoliques par différents solvants

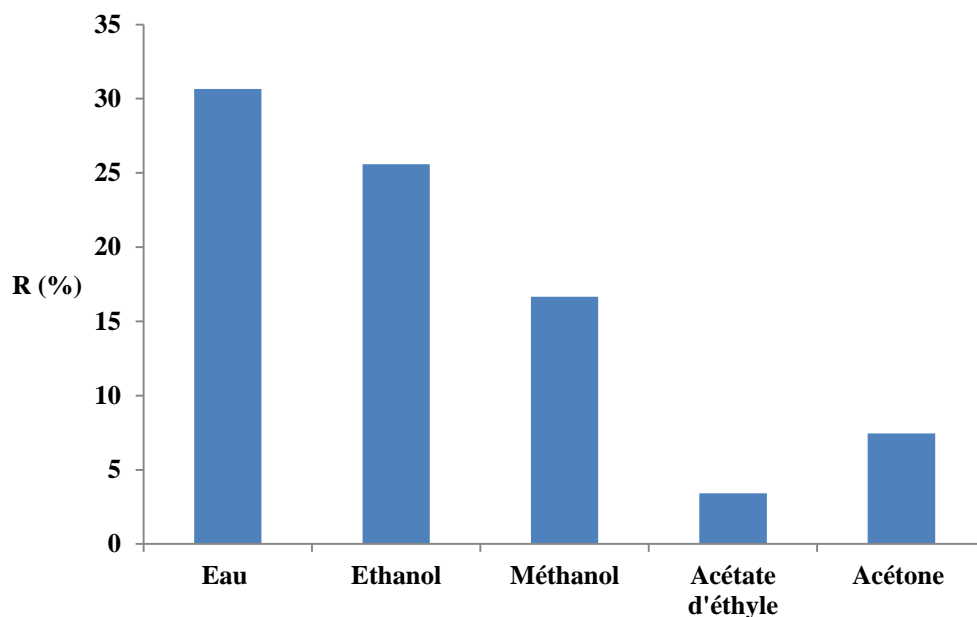


Figure VI.7 : Rendement d'extraction par SOXHLET en fonction de solvants

On observe sur les figures (VI.4, VI.6) que le rendement d'extraction de composés phénoliques croît avec le temps et que les deux solvants (*eau, éthanol*) possèdent les meilleures cinétiques d'extraction dans les deux procédés. Ceci est simplement dû aux facteurs influençant le transfert de matière, parmi lesquels on citera, l'affinité et la grande solubilité des composés phénoliques dans ces derniers.

D'après les études sur l'extraction des phénols qui ont été faite, MAKKAR et BEKKER [59], notent que les phénols sont généralement extraits en utilisant des solutions organiques comme solvants, généralement le méthanol ou l'éthanol. Ce qui nous laisse remarqué par la suite un écart de rendement dans ces deux derniers et ceci est due la réaction provoqué par le méthanol, qui est la méthanolyse des depsides et des galliques, donc une perte de la matière extraite.

Le rendement pour le procédé d'extraction par distillation est plus important avec l'éthanol tel que le $R_{\text{Ethanol}} = 64,94\%$, par contre il est de $25,59\%$ dans le procédé d'extraction par SOXHLET.

Ce qui nous laisse par la suite choisir l'extraction par distillation, ainsi que l'éthanol comme solvant pour le reste du travail, vu qu'il a donné un bon rendement d'extraction.

VI-3-1-3 Influence de la température

Pour étudier l'influence de la température, nous avons effectué une série de prélèvement d'une durée de *1 heure* en faisant varier cette dernière, ceci nous a permis d'établir la courbe qui est représenté dans *la figure VI.8*

Tableau VI.6 : résultats de la DO ainsi que R pour l'influence de la température

T ° C	0	40	50	60	70	79
DO	0	0,034	0,048	0,056	0,101	0,413
C (mg/L)	0	42,5	60	70	126,25	516,25
m (mg)	0	4,25	6,00	7,00	12,63	51,63
Teneur (%)	0	0,055	0,078	0,090	0,163	0,667
R (%)	0	3,661	5,168	6,029	10,874	44,466

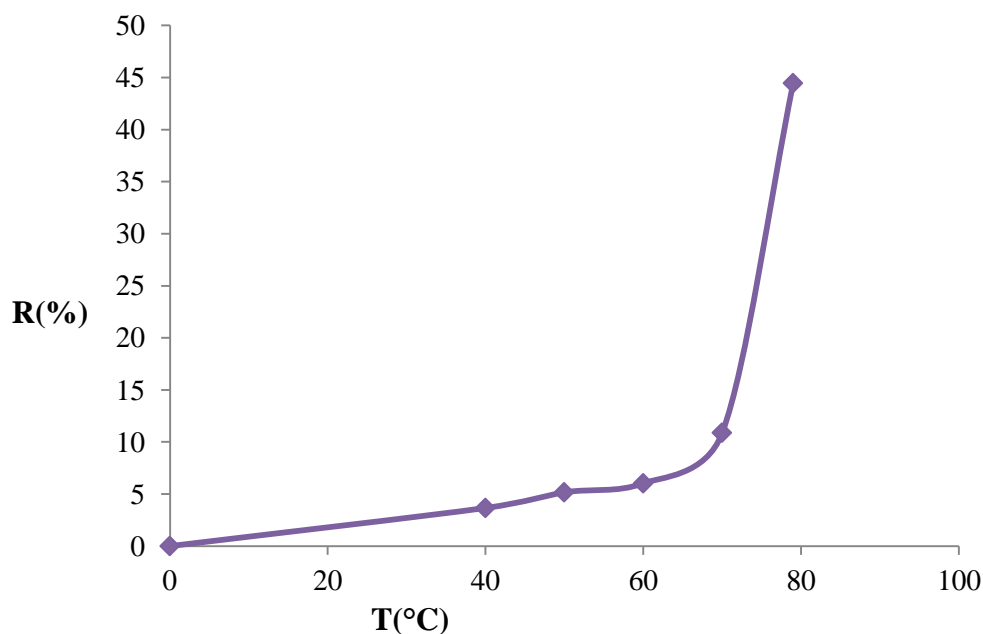


Figure VI.8 : Influence de la T ° sur le rendement d'extraction

En examinant cette courbe, on constate que l'évolution de rendement est stable sur l'intervalle $40 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$ mais au-delà de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ on remarque une évolution très rapide de rendement d'extraction.

On notera que la température joue un rôle assez important dans le rendement de l'extraction, généralement le rendement est important au voisinage de la température d'ébullition du solvant utilisé.

VI-3-1-4 La durée de l'extraction

La durée de l'extraction varie selon la nature du végétale et les conditions opératoires (Température, solvant), elle peut être comprise entre **20mn** et **24h**, tel que on peut le constater sur la *figure VI.4*.

Pour une extraction de **3h** tous les solvants ont atteint leurs paliers mais ce n'est pas le cas de l'éthanol, donc, l'extraction de ce dernier peut continuer.

L'extraction par l'éthanol étant non achevée, nous avons prolongé la durée jusqu'à **6h** et les résultats sont donnée sur le **tableau VI.7**.

Tableau VI.7 : résultats de la DO ainsi que R pour la durée de l'extraction

T (h)	0	0,5	1	2	3	4	5	6
DO	0	0,262	0,396	0,524	0,701	0,872	0,985	1,023
C (mg/L)	0	327,5	495	655	876,25	1090	1231,25	1278,75
m (mg)	0	32,75	48,015	61,57	79,738	95,92	104,656	104,857
Teneur (%)	0	0,426	0,620	0,795	1,030	1,239	1,352	1,355
R (%)	0	28,208	41,357	53,032	68,681	82,618	90,143	90,317

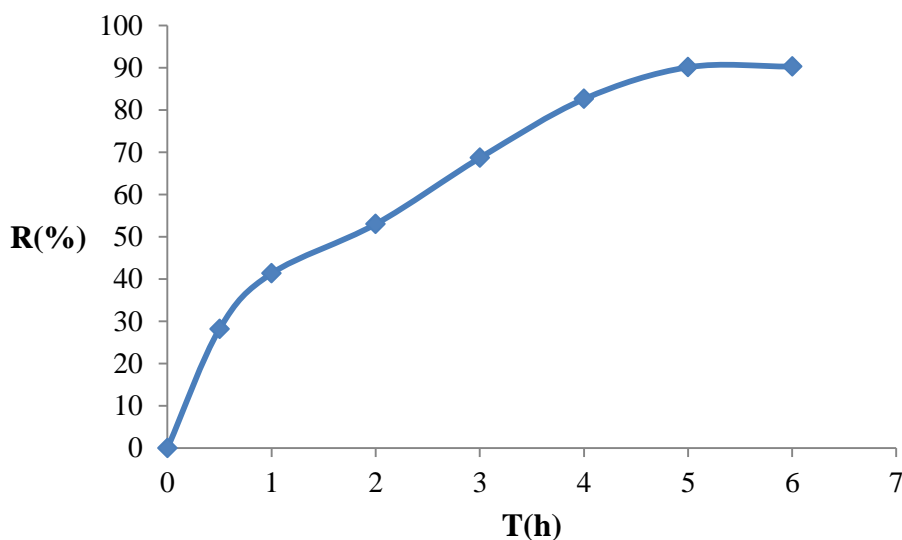


Figure VI.9 : Rendement de l'éthanol en fonction de la durée d'extraction

On remarque sur la figure précédente qu'après une durée d'extraction de **5h** la courbe commence à se stabiliser à un rendement voisinant la valeur de **90,317%** ; et ceci est dû à l'affinité de l'éthanol vis-à-vis le soluté extrait (Phénol).

VI-3-2 Méthode instrumentale (HPLC)

Une analyse quantitatives et qualitatives par HPLC a été effectuée sur quelques échantillons issus du procédé d'extraction par distillation au laboratoire privé **BEKER** de Dar-El-Beida. En premier lieu, nous avons pris notre référence (standard) en analysant du phénol standard pour une concentration de **0,01g/l** ; la **figure VI.10** présente le résultat du pique de phénol.

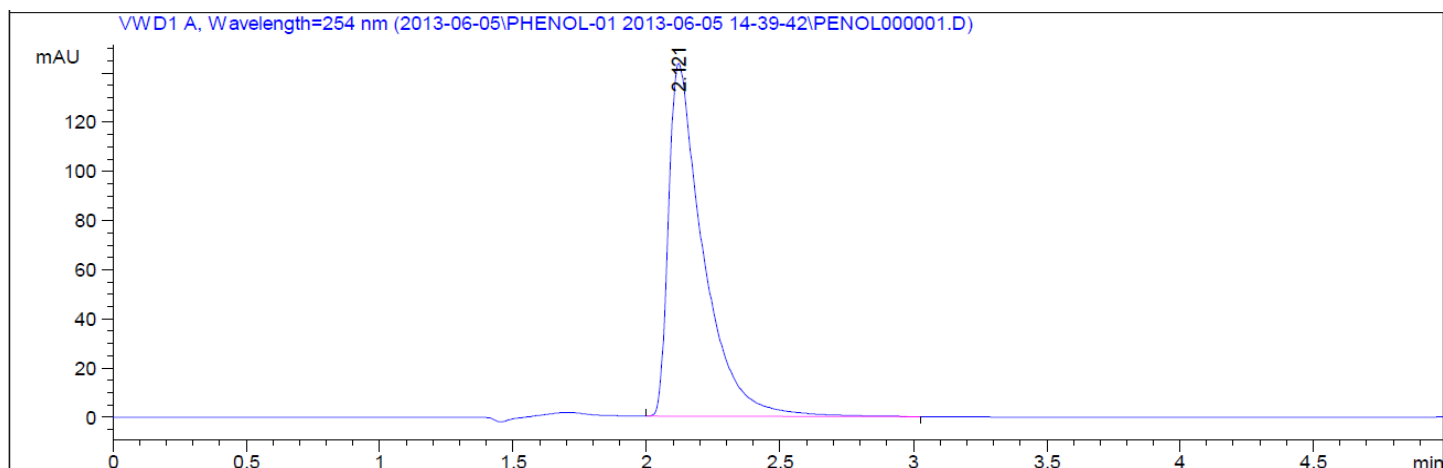


Figure VI.10 : HPLC - Pique du phénol standard

Les résultats obtenus par l'analyse *HPLC* de quelques solvants utilisés sont donnés dans le **tableau VI.8** ci-dessous et présentés dans la **figure VI.11**

Cinétique d'extraction par distillation

Les résultats obtenus par l'analyse *HPLC* de l'extraction du phénol par l'éthanol, méthanol, Acétate d'éthyle sont mentionnés dans le **tableau VI.8** ci-dessous et présentés dans la **figure VI.11**

Tableau VI.8 : résultats de l'analyse par HPLC ainsi que le rendement calculé

<i>Ethanol</i>									
t (mn)	0	5	10	15	30	60	90	120	180
C (g/L)	0	0,1124	0,1408	0,1789	0,2527	0,4076	0,5193	0,6635	0,9085
m (g)	0	0,01124	0,013376	0,016101	0,021479	0,032608	0,038947	0,046445	0,059052
T (%)	0	0,15	0,17	0,21	0,28	0,42	0,50	0,60	0,76
R (%)	0	9,681	11,521	13,868	18,501	28,086	33,557	40,004	50,863
<i>Méthanol</i>									
t (mn)	0	5	10	15	30	60	90	120	180
C (g/L)	0	0,0361	0,0453	0,0628	0,0855	0,1338	0,1813	0,1828	0,2404
m (g)	0	0,00361	0,004303	0,005652	0,007267	0,010704	0,011785	0,01371	0,016828
T (%)	0	0,05	0,06	0,07	0,09	0,14	0,15	0,18	0,22
R (%)	0	3,109	3,707	4,868	6,260	9,220	10,150	11,809	14,494
<i>Acétate d'éthyle</i>									
t (mn)	0	5	10	15	30	60	90	120	180
C (g/L)	0	0,0320	0,0325	0,0383	0,0484	0,0636	0,0851	0,1246	0,1304
m (g)	0	0,0304	0,00325	0,003447	0,004114	0,005088	0,006382	0,008099	0,009128
T (%)	0	0,039	0,042	0,045	0,053	0,066	0,082	0,105	0,118
R (%)	0	2,618	2,799	2,969	3,543	4,382	5,497	6,976	7,862

Remarque :

Les concentrations ont été calculées selon notre phénol standard tel que ;

$$\left\{ \begin{array}{l} 0,01 \text{ g/l} \longrightarrow 1294,04602 \text{ (s)} \\ C_x \longrightarrow S_x \end{array} \right.$$

Avec : C_X : concentration de l'échantillon

S_X : surface de l'échantillon

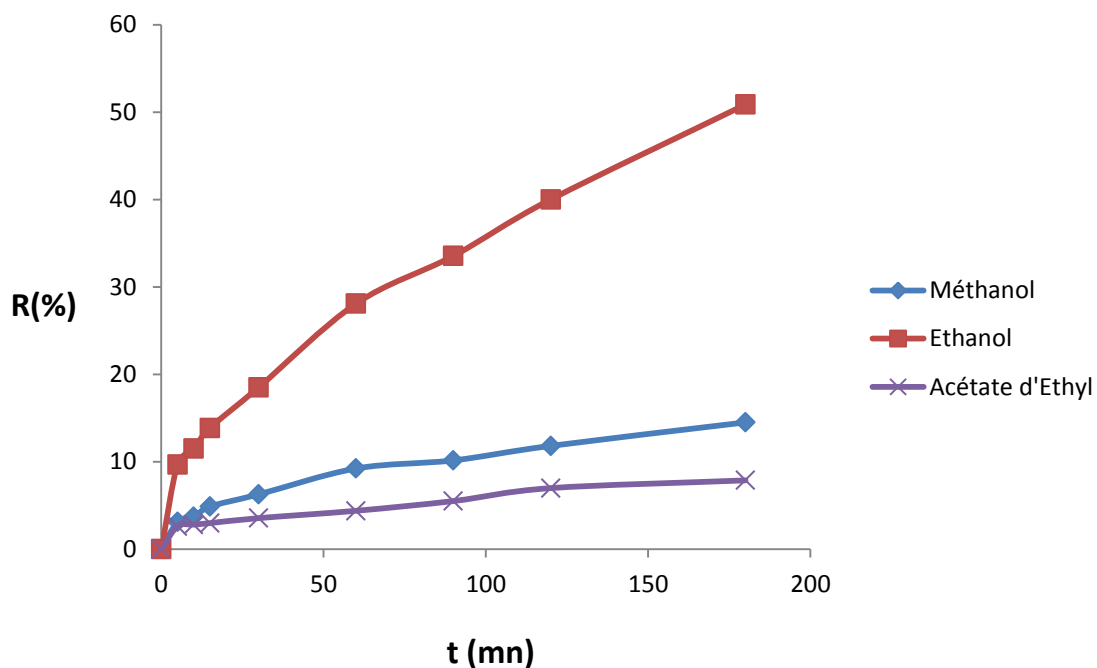


Figure VI.11 : Rendement d'extractions par distillation de composés phénoliques par différents solvants

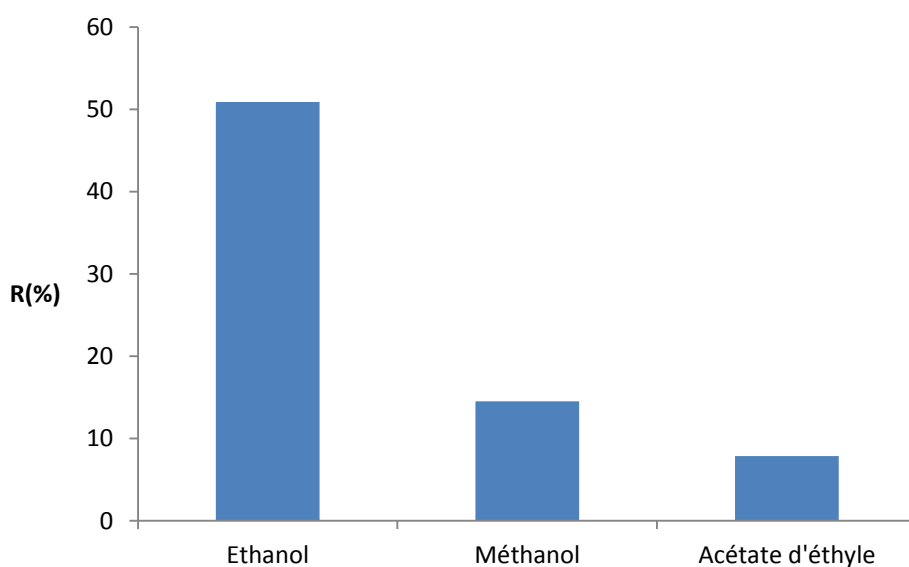


Figure VI.12 : Rendement d'extraction par distillation en fonction de solvants

Les figures VI.13 ; VI.14 et VI.15 représentent trois exemples de pics issus, respectivement, des trois solvants ; *Ethanol*, *Méthanol*, *Acétate d'Ethyle*.

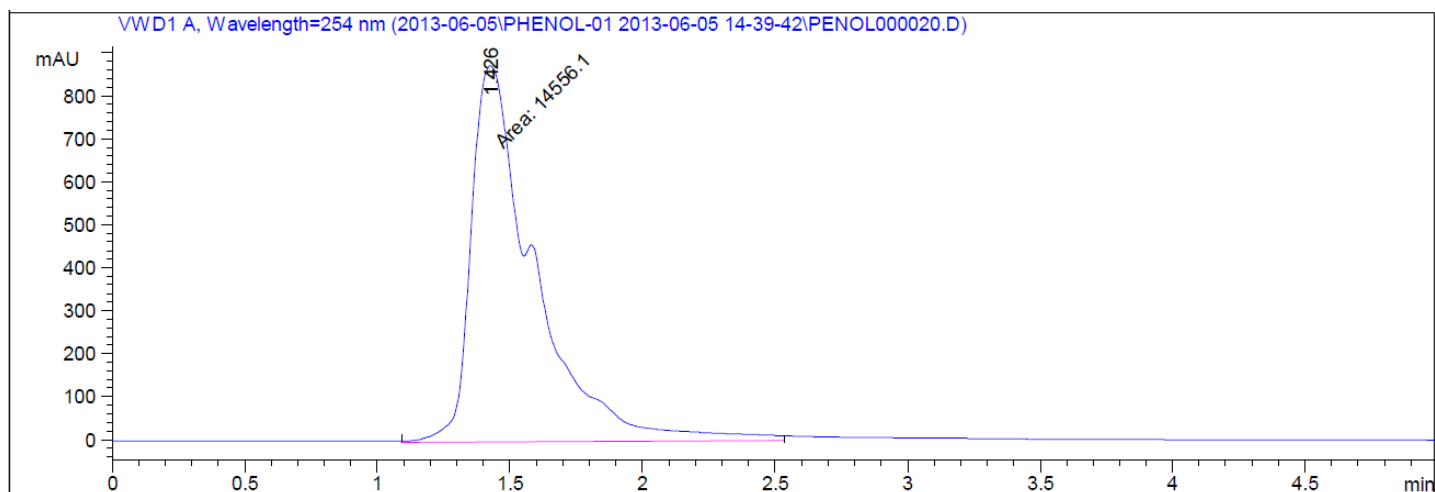


Figure VI.13 : HPLC - Pique du phénol extrait par l'éthanol

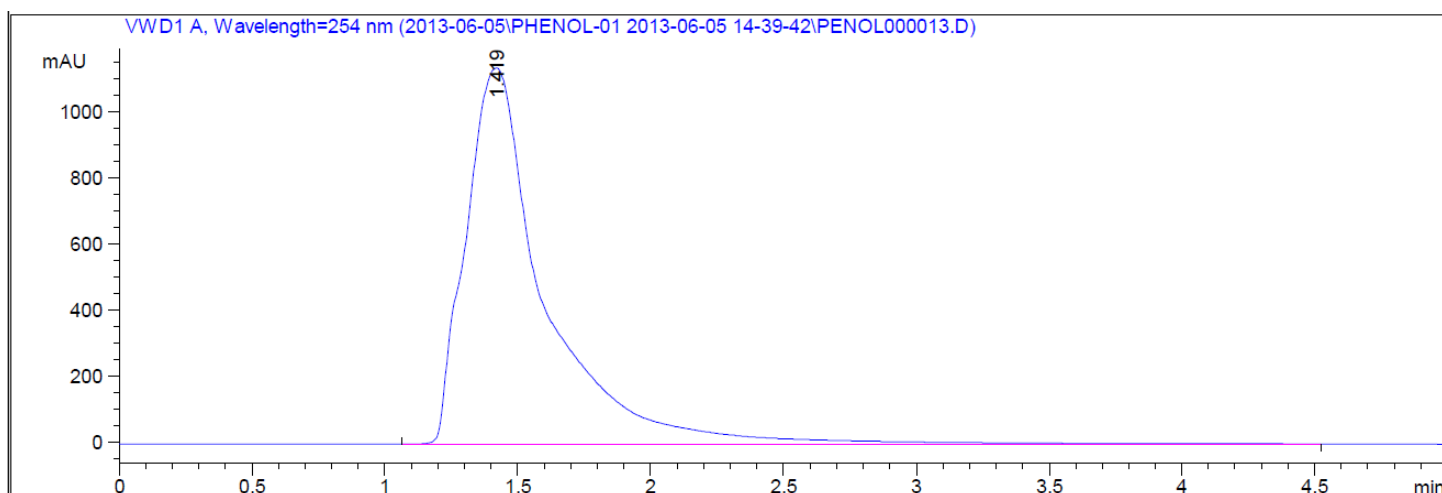


Figure VI.14 : HPLC - Pique du phénol extrait par le méthanol

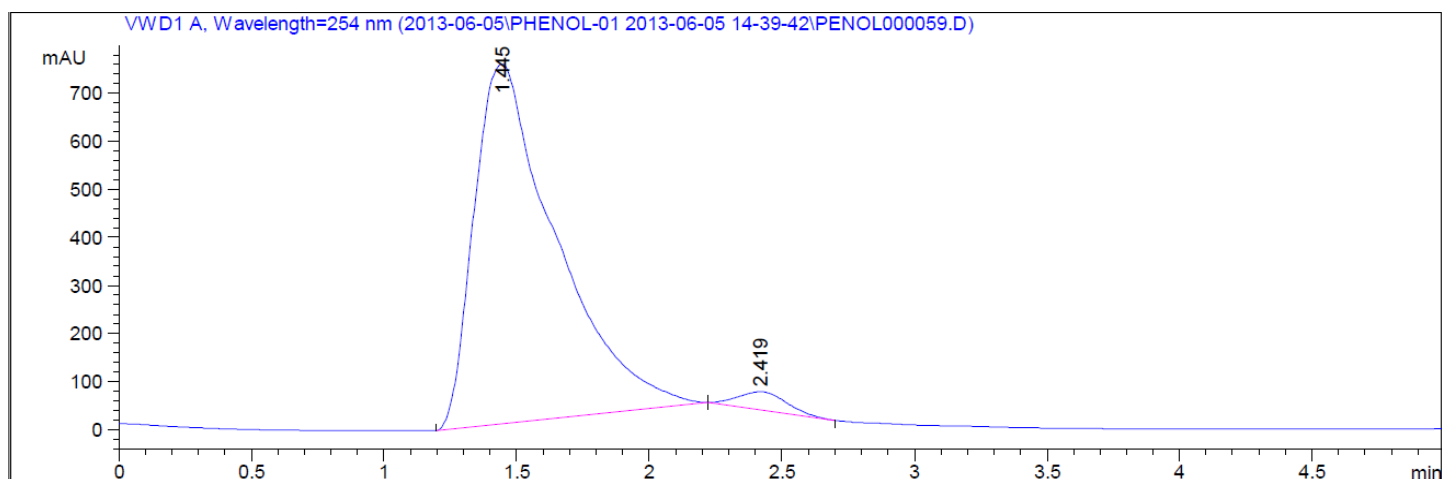


Figure VI.13 : HPLC - Pique du phénol extrait par l'acétate d'éthyle

VI-4 Conclusion

Après avoir utilisé différents procédés d'extraction et différents solvants, on a essayé de focalisé nos résultats sur une analyse quantitative, et ceci en passant par deux méthode d'analyse totalement différente (classique & instrumentale).

On a constaté que les résultats obtenu par les deux méthodes d'analyse, sont légèrement différents, l'origine de cette dernière est que l'analyse par spectrophotomètre UV est une méthode approximative, par contre l'analyse par HPLC est quantitative et plus précise.

L'analyse HPLC reste la méthode la plus appropriée pour la détection et la quantification de composés phénoliques qui permet d'obtenir de bons résultats. En outre, cette méthode chromatographique est rapide (temps de fonctionnement de 2min), et donc elle peut être appliqué à l'analyse de routine.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail visait l'évaluation quantitative de composés phénoliques contenus dans un rejet industriel (grignon d'olive)

L'extraction a été réalisée par deux procédés (distillation et SOXHLET) et en variant plusieurs solvants : eau, éthanol, méthanol, acétone et acétate d'éthyle ; nous avons constaté que les solvants utilisés influent sur le rendement d'extraction du phénol.

Le meilleur rendement a été obtenu en utilisant le procédé d'extraction par distillation et l'éthanol comme solvant avec les conditions opératoires ; $T=80^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{extraction}} = 5\text{h}$, $V=100\text{ml}$

Cette étude a déterminé l'importante teneur en composés phénoliques dans les grignons d'olives, la quantification de ces derniers a été mise en évidence par HPLC et par la méthode de Folin-Ciocalteu

Cette étude, loin d'être achevée a permis d'approcher les conditions opératoires optimales de l'extraction des composés phénoliques du grignon d'olive.

Ce travail ouvre la voie à d'autres travaux de recherche dans le domaine de l'extraction du phénol, en utilisant, à titre d'exemple, un mélange de solvant dans l'espoir d'améliorer le rendement, et donc, la valorisation du grignon d'olive. Nous proposons également de tester l'extraction des phénols à partir d'autres déchets issues de l'industrie oléicole telle que les margines.

Annexe

ANNEXE

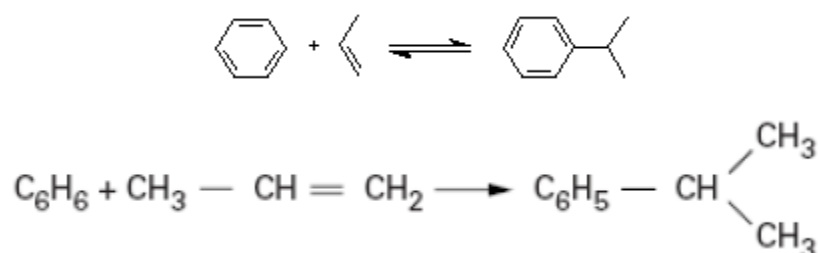
Annexe 1 : La production mondiale d'huile d'olive (campagne 2012) [12]

Pays	Production (tonnes)	% total monde
Espagne	1 347 400	43,49
Italie	440 000	14,20
Grèce	310 000	10
Syrie	200 000	6,45
Tunisie	180 000	5,81
Turquie	180 400	5,82
Maroc	80 000	2,58
Portugal	71 800	2,31
<i>Algérie</i>	<i>45 000</i>	<i>1,45</i>
Jordanie	22 000	0,71
Australie	19 000	0,61
Liban	18 000	0,58
Argentine	15 000	0,48
Libye	14 500	0,46
Palestine	12 000	0,38
Egypte	10 000	0,32
Israël	7 500	0,24
Albanie	7 200	0,23
Slovénie	7 000	0,22
Iran	6 100	0,197
Etats-Unis	6 000	0,193
Chypre	5 600	0,18
France	5 200	0,16
Arabie Saoudite	3 000	0,096
<i>Total monde</i>	<i>3 098 000</i>	

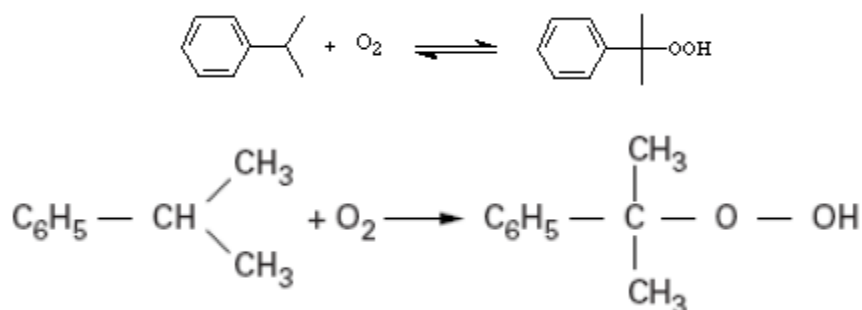
Annexe 2 : Méthodes de production du phénol

a. La méthode de **Hock** qui comporte trois phases [33] :

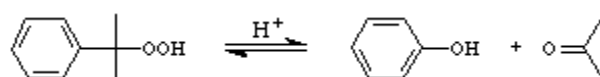
- La première est l'alkylation du benzène avec du propène pour former de l'isopropylbenzène (cumène) selon la réaction suivante:

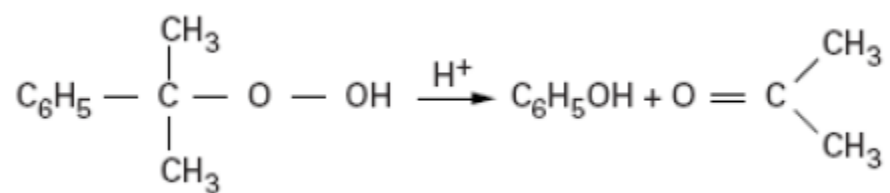


- La seconde consiste à oxyder du cumène par de l'air, donnant naissance à du l'hydroperoxyde de cumyle suivant la réaction :



- La troisième, est la scission de l'hydroperoxyde de cumyle en phénol et acétone en milieu acide suivant la réaction exothermique suivante :





- b.** La méthode « **Dow** » qui consiste à oxyder du toluène pour former de l'oxyde benzoïque puis à procéder à une décarboxylation oxydante permettant d'obtenir du phénol [33].

Annexe 3 : Méthodes colorimétrique de FOLIN-CIOCALTEU

Réactifs employés :

1. Réactif de FOLIN-CIOCALTEU.
2. Na₂CO₃ 4.25%.

Mode opératoire :

1. On verse dans un erlenmeyer :
 - 0.2 mL d'échantillon dilué autant de fois qu'il est nécessaire.
 - 1 mL de réactif de FOLIN-CIOCALTEU.
 - 20 mL Na₂CO₃ 4.25%
2. Agiter, verser dans un tube à essais.
3. Porter au bain-marie à 70°C pendant 20 mn.
4. Refroidir sous un courant d'eau froide.
5. Analyser au spectromètre à 760 nm par rapport à une solution témoin (eau distillée)

Annexe 4 : caractérisations du grignon d'olive

1. l'humidité initiale

Le principe de la détermination de l'humidité initiale du grignon d'olive utilisé et l'humidité après séchage, consiste à prendre une masse m_1 d'échantillon et la porter à une température de $103 \pm 1^\circ\text{C}$ dans une étuve jusqu'à ce que sa masse devienne constante.

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) ;

2. Les cendres

Le grignon d'olive a été incinérés à 850°C jusqu'à une masse constante dans un four à moufle.

La teneur en cendres, exprimée en pourcentage, est donnée par l'équation

Où :

m_{cr} : la masse du creuset vide (g).

m_1 : la masse du creuset et des cendres (g).

m_2 : la masse du creuset et la prise de grignons d'olives (g).

$$\text{Cendres(\%)} = \frac{(m_1 - m_{cr}) \times 100}{(m_2 - m_{cr})}$$

3. Matières volatiles et du carbone fixe

La détermination des matières volatiles et du carbone fixe de chaque échantillon a été réalisée à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère inerte avec un débit de gaz de $12 \text{ NL}\cdot\text{h}^{-1}$ par l'analyse thermogravimétrique.

La matière volatile est déterminée par la formule :

$$\text{Mat. vol}(\%) = \frac{(m_a - m_v) \times 100}{(m_0)}$$

Où

m_0 : masse initiale de l'échantillon

m_a : masse de l'échantillon sec (g)

m_v : masse de l'échantillon dévolatilisé (g)

m_c : masse des cendres (g)

La différence entre la masse de m_v de l'échantillon dévolatilisé et celle de m_c des cendres représente le carbone fixe, désigné par **C Fixe**, dont le pourcentage massique est donnée par l'équation :

$$\text{C Fixe}(\%) = \frac{(m_v - m_c) \times 100}{(m_2)}$$

4. Dosage de l'azote total par la méthode de KJELDAHL: [1]

La méthode de **KJELDAHL** permet de doser le pourcentage d'azote total dans le matériau traité. Elle s'effectue en trois étapes :

a- Minéralisation : on ajoute à 2g d'échantillon 10ml de H_2SO_4 concentré, chauffer jusqu'à décoloration, poursuivre le chauffage pendant 2 heures.

ANNEXE

b- Distillation :

- _ Placer l'extrémité du condenseur dans un Erlen de 150ml d'acide borique à 40% et quelques gouttes du réactif de Thosiro.
- _ Verser le contenu du Matra dans le réservoir de distillation,
- _ Ajouter quelques gouttes de phénophtaléine ;
- _ Ouvrir le robinet puis rincer le réservoir
- _ Ajouter 23ml de lessive de soude (15N),
- _ Rincé en prenant soin de ne jamais mettre en contact l'atmosphère avec l'intérieur et surveiller la présence de liquide dans le siphon ;
- _ Ouvrir le robinet de vapeur et distiller pendant 5 mn ;
- _ Enlever l'Erlen et rincer l'extrémité du réfrigérant ;

c- Le titrage :

Titrer avec H_2SO_4 (N/50) jusqu'à coloration rose mauve, le pourcentage de l'azote est calculé par la formule suivante :

$$\text{Azote total (\%)} = \frac{(d \times V_a \times 0.28) \times 100}{(m_e \times 1000)}$$

Avec :

V_a : Volume d'acide ajouté (ml)

m_e : Masse de la prise d'essai

d : Densité de l'échantillon à doser.

$$\text{Protéines (\%)} = \text{azote total(\%)} \times 6.25$$

5. Matière grasse

Mode opératoire :

Prendre un Erlenmeyer ou un ballon à col rodé et taré (P_1). Y mettre 150 ml d'éther diéthylique.

Peser 3g d'échantillon à l'intérieur d'une cartouche d'extraction puis la faire boucher avec un coton cardé (P_0)

Mettre la cartouche dans l'extracteur qu'on place sous le réfrigérant le tout sur une plaque chauffante à 350°C pendant 4 heures.

Après récupération de l'éther, on place l'Erlenmeyer dans l'étuve à une température de 100 °C pendant 1 heure.

Procéder à la pesée (P_e), après refroidissement dans un dessiccateur.

$$MG = \left[\frac{(P_1 - P_e)}{P_0} \right] \times 100$$

P_1 : Poids de l'Erlen vide.

P_e : Poids de l'Erlen avec de la matière grasse.

P_0 : Prise d'essai.

6. Cellulose

Principe :

L'échantillon éventuellement dégraissé est titré successivement par solution bouillante d'acide sulfurique et d'hydroxyde de potassium de concentration déterminée. Le résidu est séparé par filtration sur amiante, lavé, pesé et calciné, la perte de poids résultant de la calcination correspond à la cellulose brute de la prise d'essai.

Mode opératoire :

- Peser 0.5g d'échantillon dans des creusets filtrant (P_e), les placer dans l'extracteur avec une température de 100°C , ajouter 50 ml d'acide sulfurique chaud, faire bouillir le mélange pendant 30 mn à une température de 60°C .
- Rincer le tout avec l'eau distillée chaude et refaire la même opération avec le milieu basique (KOH).
- Sécher dans l'étuve à une température de 100°C , laisser refroidir et procéder à la pesée (P_1).
- Passer à la calcination pendant 3 h à une température de 550°C (P_2)
- La différence de poids nous donne la quantité de cellulose existante dans notre échantillon.

$$\text{Cellulose} = \left[\frac{(P_1 - P_2)}{P_e} \right] * 100$$

Références bibliographiques

- [1]. **F. Halet** « *Hydrolyse enzymatique des grignons d'olive* » *Thèse de Magister ENP 1999.*
- [2]. **Visioli, F., Romani, A., Mulinacci, N., Zarini, S., Conte, D., Vincieri, F. et Galli, C.** « Antioxidants and other biological activities of olive mill waste waters ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, pp. 3397-3401. (1999).
- [3]. **Mulinacci, N., Romani, A., Galardi, C., Pinelli, P., Giaccherini, C. et Vincieri,** «Polyphenolic content in olive oil waste waters and related olive samples». *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, 49, pp. 3509-3514. (2001).
- [4]. **Chalabi A.** L'olivier et l'huile d'olive. <http://iquebec.ifrance.com/tasacora/huiledolive>.
- [5]. **Amoretti MC, Comet G. (1985).** *Le livre de l'olivier. EDISUD*
- [6]. **Brousse G, Loussert R. L'olivier. (1978).** *Maisonneuse la rose, Paris.*
- [7]. **Polese Jean-Marie La culture des oliviers Éditions Artémis 2005 2 -Site : l'olivier de Provence.**
- [8]. **Faostat-FOO. (2001)** *Base de données agricoles*
- [9]. **Conseil oléicole international. (2000).** *Le marché mondial de l'huile d'olive. Olivae, 102: 14 – 16.*
- [10]. **CNUCED. Informations sur l'huile d'olive; le marché: production et consommation.** <http://r0.unctad.org/infocomm/français/olive/marche.htm>
- [11]. **Oléiculture et huile d'olive : les évolutions. OCL (Oléagineux, Corps gras, Lipides), vol. 11, no 3, p. 153-236, mai-juin 2004.**
- [12]. **Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2012**
- [13]. <http://www.algerie360.com/algerie/l'oleiculture-et-l'industrie-de-l'huile-d'olive-l'orvert/>
- [14]. <http://www.museodellolivo.com/fr/frpercorsi.htm>
- [15]. **Technologie, T. D. E. (2006).** Technologies d'extraction de l'huile d'olive, (037), 77–80
- [16]. **Base de données FATG-BD01, Ollivier D. Pinatel C., Artaud J., Le Nouvel Olivier, no 44 mars-avril 2005.**
- [17]. **Tamburino V, Zimbone S M et Quottrone P. (1999).** *Accumulation et écoulement des margines sur le sol agricole. Olivae, 76 : 36-45.*
- [18]. **Amirante P, Dorenzo L, Dgiovacchino, Brianchi B et Catalano P. (1993).** *Evolution technologique des installations d'extraction de l'huile d'olive, Olivae, 48*
- [19]. **Di-Giovacchino L. (1996).** *L'influence des systèmes d'extraction sur la qualité de l'huile d'oleve, Olivae, 63, 52-63*
- [20]. **Vercauteren J, Cheze C, Triaud J. (1998).** *Polyphenols. 18th international conference on polyphenols, N°87 Ed. IRNA.*
- [21]. **Francesco GL. (1993).** *Evaluations économiques sur l'innovation technologique. Les problèmes de l'environnement dans secteur oléicole en Italie. Olivae. 74, 15-20*

- [22]. **A. NEFZAOU**. «Valorisation des sous-produits de l'olivier », *LABORATOIRE DE NUTRITION ANIMALE INRA DE TUNISIE*, 1991.
- [23]. **IBOUKHOULEF HAMIDA**, «influence du carbonate de sodium anhydre sur l'extraction de l'huile à partir du grignon d'olive », *mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri Tizi –Ouzou*
- [24]. <http://www.fao.org>
- [25]. **Samira ETAHIRI et Jamal AMINE**, «production des déchets organiques biodégradables par l'industrie agroalimentaire au maroc», *mai 2006*
- [26]. **Dr Ahmed TRIGUI**, «Etude en vue de l'élaboration d'un plan d'action pour l'utilisation énergétique des sous-produits de l'oliveraie tunisienne », *Décembre 2008*.
- [27]. **R. Derriche , K.S. Berrahmoune**, *Valorisation of olive oil cake by extraction of hemicelluloses, Journal of Food Engineering* 78 (2007) 1149–1154.
- [28]. **A. Pichard**. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques: *phénol. INERIS (2005)*.
- [29]. **J. Metzger**, « Phénols », *DVD Encyclopédie Universalis version 10 (2004)*.
- [30]. **K.Werisermel, H.J.Arpe**, « *Chimie organique industrielle : principaux produits de base et intermédiaire : produits d'oxydation du benzène et leurs dérivés* », *Masson, pp.320-321 (1981)*.
- [31]. **D.Jargot, D. Lafon, N. Bonnard, M.-T. Brondeau, O. Schneider et S. Miraval**. *Fiche toxicologique. INRS (2006)*.
- [32]. **M. Mortier, P. Vansina, B. Gielens (2004)**, *Phénol. Check - list, SPF Emploi, Travail et Concertation Sociale, Contrôle du Bien - être au Travail, Division du contrôle des risques chimiques. CRC/CL/0011- F version 1.0. SPF Emploi*.
- [33]. **Jean-Marc MATHIEU. Phénol. Acétone. α -Méthylstyrène. Technique de l'ingénieur. J 6490, page 4. (10 Mars 2002)**.
- [34]. **Fiche toxicologique, Phénol, INRS, 2008, FT 15.**
- [35]. **C. Bazin, H. Champsaur, J.-P. Broutin, L.Rodier et P.Chambon. L'analyse de l'eau, Paris. pp421-426 ; pp : 1125-1165, (2005)**.
- [36]. **Liste des substances d'intérêt prioritaire, 1999. Rapport d'évaluation pour le phénol, loi canadienne sur la protection de l'environnement, p.5.**
- [37]. **Santé Canada, « Phénol », Santé de l'environnement et du milieu de travail: Liste des substances d'intérêt prioritaire – Rapport d'évaluation pour le phénol, (2004). http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/psl2-lsp2/phenol/index_f.html**
- [38]. **Ministère Fédéral Allemand de la Coopération économique et du Développement, « Catalogue des normes antipollution : volume III », Substances chimiques et groupes de substances/registre des substances, ISBN 3-528-02312-0 <http://www.gtz.de/uvp/publika/french/vol>**.
- [39]. **J. M. Stellman, C. Dufresne, 2005, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Genève : Organisation internationale du travail, vol. 4.**
- [40]. **J. M. Mathieu, 2002, Phénol, Acétone, α -Méthylstyrène, Techniques de l'ingénieur, J 6490.**
- [41]. **A.-O. Durojaiye, B.-O. Solomon and S.-E. Agarry. Microbial degradation of phenols, Negeria, Vol 32, pp:19-20, (2008)**

- [42]. Busc, G; Berardinelli, S ; Resini, C ; Arrighi, L. 2008. *Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. Journal of Hazardous Materials* 160, 265-288.
- [43]. JORADP, Journal officiel de la république algérienne. N° 26. (Le 23 avril 2006).
- [44]. Brisou. J. **Métabolisme des produits cycliques et aromatiques.** *Techniques d'enzymologie bactérienne.* Ed : MASSON et CIE Paris. (1971).
- [45]. J. LEYBROOS et P. FREMEAUX. « Extraction solide-liquide ». *Technique de l'ingénieur.* Paris. J 2780, 1990.
- [46]. I. JULIEN et G. GAVEND. « Le cuir origine et fabrication ». *Centre technique de cuir,* 1980
- [47]. A. LALOU. Mise au point d'un procédé d'extraction des hémicellulose à partir d'un substrat végétal lingo-cellulosique : *application au cas des coques de tournesol.* Thèse de doctorat, Institut Nationale Polytechnique de Toulouse, 1995.
- [48]. J.M, AGUIERA ; 2003. Solid-liquid extraction. *Food Sciences and Technology,* 128, pp 35-55.
- [49]. H,Iboukhouléf. S,Meziane. H, Kadi; 2006. Influence du carbonate de sodium anhydre sur l'extraction de l'huile à partir d'un grignon d'olive humide. *Déchets Sciences et technique,* 42,29-31.
- [50]. S,Meziane. H, Kadi. O, Lamrous; 2006. Kinetics study of oil extraction from olive; foot cake. *Grasas Y Aceites,* 57 (2), 175-179.
- [51]. S,Meziane. H, Kadi; 2008. Kinetics and thermodynamivs of oil extraction from olive cake. *J Am Oil Chem Soc,* DOI 10.1007/s 11746-008-1205-2.
- [52].W, Becker. A-G, Mckee; 1978. Solvent extraction of soybeans IV. The effect of temperature on extraction rate. *Journal of the American oil chemist's society,* 55,754,761.
- [53]. J. LEYBROOS et P. FREMEAUX. « Extraction solide-liquide ». *Technique de l'ingénieur.* Paris. J 2780, 1990
- [54]. A-F, Ramos. L-J, Huesa; 1969. Generalidades sobre la extraccion del aceite del orulo de aceituna mediante dissolventes. *Grasas yaceites,* 20(2), 85-94.
- [55]. S, Kmieciak. S, Meziane. H, Kadi. R, Moussaoui; 1991. Oil extraction from olive foot cake with acide hexane. *Grasas yaceites,* 42(1), 246-249.
- [56]. G. SRISUWAN. « Extraction solide-liquide en colonne puisée à disque et couronnes : Modélisation et application au cas des tanins ». *Thèse doctorat. INP, Toulouse.*1988
- [57]. F. Rouessac, A. Rouessac(1992). Analyse chimique – *Méthodes et techniques instrumentales modernes* -. Ed Masson.
- [58] A. Nefzaoui « Valorisation des résidus lignocellulosique dans l'alimentation des ruminants par les traitements au alcalis » *Thèse d'état, Université catholique de Louvain- La Neuve Belgique,* 1985.
- [59]. **Potentiel de développement des produits du Moringa** 29 octobre - 2 novembre 2001, *Dar es Salaam, Tanzanie*

ملخص:

يهدف عملنا لاستخلاص بعدة مذيبات وتقييم كمي للمركبات الفينولية الواردة في ثفل الزيتون باستخدام طريقتين لاستخراج، لهذا اعتمدنا طريقتين لتحديد المركبات الفينولية ودرسنا تأثير درجة الحرارة والوقت على مردود الاستخراج.

الكلمات المفتاحية: ثفل الزيتون, استخراج , المردود, مركبات الفينول.

Résumé :

L'objectif de ce travail consiste en l'extraction et l'évaluation quantitative de composés phénoliques contenus dans le grignon d'olive en utilisant deux procédés d'extraction et par différents solvant, pour cela nous avons adopté deux méthodes d'analyse de composés phénolique et nous avons étudié l'influence de la température, la durée ainsi que le rendement d'extraction.

Mots clés : Grignon d'olive, extraction, rendement, composés phénoliques.

Abstract:

The aim of this work consists the extraction and quantification of phenolic compounds contained in olive pomace by using two extraction's method and different solvent, for this we adopted two analysis's method for the determination of phenolic compounds and we studied the influence of the temperature, the time (period) on the extraction yield.

Keywords: olive pomace, extraction, yield, phenolic compounds.