

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POLITIQUE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des sciences et technologie

Département de Génie des procédés



MEMOIRE DE MASTER II

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

MASTER II EN Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Adsorption de l'eau contenue dans l'huile d'olive

Réalisé par :

***M^{elle}* MADJI Soumia**

***M^{elle}* LAFRI Nassima**

Encadré par :

Pr- M^r :Z. BENMAAMAR

Promotion 2020-2021

REMERCIEMENT

Nous tenons à remercier tout d'abord le bon DIEU qui nous a donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Nos profonds respects et notre profonde gratitude s'adressent à notre promoteur Mr BENMAAMER Zoubir qui a accepté de nous encadrer, de nous orienter et de nous conseiller.

Nous remercions vivement, Mme BENSAPHLA de nous orienter et pour l'aide et le temps qu'elle a bien voulu nous consacrer.

Nous remercions également tous les ingénieurs des laboratoires du département de génie des procédés en particulier Mr ZOUBIR ; Mr TAHER, Mme TIRADI, Mme Rachida, Mme Nawel et Mme Hanane.

Nous tenons aussi à remercier :

Tous nos enseignants

Et tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

DEDICACE

Je remercie tout d'abord le bon DIEU tout puissant qui m'a donné la force et le courage
pour terminer ce travail que je dédie à :

À mes très chers et adorables parents qui ont toujours souhaités ma réussite dans la vie et
que dieu les protèges et leurs prête santé.

À mes grands-parents, que Dieu les garde et protège.

À ma très chère tante ZOULIKHA et son fils MAAMER qui m'ont motivé et qui ont
contribué à mon apprentissage dès mon enfance ; que dieu les bénisse.

À mon cher frère MOHAMED

À ma chère sœur SABRINA

À mes chers oncles

À mes très chères tantes : NASSIMA et FATMA-ZOHRRA

À mes cousins (es) en particulier : YOUCEF

À ma binôme NASSIMA, et sa famille.

Et à tous ceux qui m'ont donné un coup de main et à tous les proches de mon cœur

À tous ceux que j'aime et qui m'aime.

SOUMIA

DEDICACE

Je remercie tout d'abord le bon DIEU tout puissant qui m'a donné la force et le courage pour terminer ce travail.

À mes chers parents en témoignage de ma reconnaissance pour leur patience, leurs sacrifices et leur soutien tout au long de mes études. Que Dieu leurs prête santé.

À mes grands-parents, que dieu les gardes et protège

Mes chères sœurs : SARAH et KAOUTHAR que dieu les protèges.

À toute ma famille

À mon binôme et ma moitié « SOUMIA », et sa famille.

À tous ceux qui j'aime et qui m'aime

Mes adorables amies de m'avoir soutenue et encouragée : WISSAM, MOUNA, HANAN, HICHAM, FAIZA, NESRINE, REDA, FATMA, RANIA, IMAD, ZINOUE, SARAH, FADOUA, AMINA, NERDJES, MOUNIR.

À ma petite : MIMI

NASSIMA

RESUME

Cette étude porte sur l'adsorption des traces d'eau contenue dans l'huile d'olive. La quantité d'eau provoque des attaques de type hydrolyse des triglycérides qui permettant la production des acides gras libres qui vont à la suite provoquer l'oxydation de l'huile d'olive. L'élimination de la quantité d'eau permet de prolonger la conservation de cette huile et d'éviter son dégradation. Cela a été réalisé en utilisant deux adsorbants connus par leur capacité hygrosopique importante : le fenugrec et la bentonite. Afin de réaliser cet objectif, quatre échantillons provenant de différentes wilaya (Blida, Tizi-Ouzou, Chlef, Bejaia) ont été testés en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques (Acidité, indice de peroxyde, indice de saponification...).

Les résultats obtenus montrent que les huiles stockées pour longtemps présentent des taux d'humidité élevée. Ceci a permis d'influencer sur les autres paramètres physico-chimique (acidité élevée, indice de peroxyde élevé...) ainsi que la qualité de l'huile. Après adsorption, le fenugrec est le bon adsorbant en effet du pourcentage d'eau adsorbé qui est de 90% contrairement à la bentonite qui n'a adsorbé que 51% de la quantité d'eau initiale.

Mots-clés : huile d'olive, humidité, hydrolyse, adsorption, fenugrec, bentonite.

ملخص

تعتمد هذه الدراسة على امتزاز آثار الماء من زيت الزيتون. تسبب كمية الماء الموجودة في الزيت التحلل المائي للدهون الثلاثية التي تسمح بإنتاج الأحماض الدهنية الحرة التي ستؤدي لاحقاً إلى أكسدة زيت الزيتون. التخلص من كمية الماء يسمح بحفظ هذا الزيت لمدة أطول وتجنب تأكسده. وقد تم ذلك باستخدام مادتين ماصتين معروفتين بقدرتهما العالية على الامتزاز: الحلبة والبنتونايت. ولتحقيق هذا الهدف، تم اختبار أربع عينات من ولايات مختلفة (البلدية، تيزي وزو، الشلف، بجاية) وفقاً لخصائصها الفيزيائية والكيميائية (الحموضة، مؤشر البيروكسيد، مؤشر التصبن، إلخ).

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الزيوت المخزنة لفترة طويلة تحتوي على كميات ماء عالية مما أثر على الخصائص الفيزيائية والكيميائية الأخرى للزيت (الحموضة العالية، وارتفاع مؤشر البيروكسيد، وما إلى ذلك) وكذلك جودة الزيت. بعد الامتزاز، تمكنا من استنتاج أن "الحلبة" هي الممتز الأكثر فعالية، حيث أنها تمتص 90% من نسبة الماء، على عكس "البنتونايت" الذي يمتص فقط 51% من الكمية الأولية من الماء.

الكلمات المفتاحية: زيت زيتون، رطوبة، تحلل مائي، امتصاص، حلبة، بنتونايت.

Summary

This study examines the adsorption of traces of water from olive oil. The amount of water causes attacks of the hydrolysis type of triglycerides which allow the production of free fatty acids which will subsequently cause the oxidation of the olive oil. The elimination of the quantity of water allows to prolong the conservation of this oil and to avoid its degradation. This was done using two adsorbents known for their high hygroscopic capacity: fenugreek and bentonite. In order to achieve this objective, four samples from different wilaya (Blida, Tizi-Ouzou, Chlef, Bejaia) were tested according to their physicochemical characteristics (Acidity, peroxide index, saponification index, etc.).

The results obtained show that oils stored for a long time have high humidity levels. This made it possible to influence other physicochemical parameters (high acidity, high peroxide index, etc.) as well as the quality of the oil. After adsorption, fenugreek is the good adsorbent in fact for the percentage of adsorbed water which is 90% unlike bentonite which adsorbed only 51% of the initial amount of water.

Keywords: olive oil, moisture, hydrolysis, adsorption, fenugreek, bentonite.

LISTE DES ABREVIATIONS

A : Acidité

AG : Acide Gras

AGS : Acide Gras Saturé

AGMI : Acide gras mono insaturé

AGPI : Acide gras polyinsaturé

ALG : Alginate

C° : Degré Celsius

COI : Conseil Oléicole International

E : Échantillon

H % : Humidité en pourcentage

HCL : Acide Chloridrique

HO : Huile d'Olive

HOV : Huile d'Olive Vierge

HOVE : Huile d'Olive Vierge Extra

IA : Indice d'acide

II : Indice d'iode

Ip : Indice de peroxyde

IR : Infra Rouge

IS : Indice de saponification

I.S.O : Organisation internationale de normalisation

ITAFV : Institut Technique de l'Arboriculture Fruitière et de la Vigne.

KF : Karl Fischer

KOH : Hydroxyde de potassium

Log : Logarithme décimale

Meq : Milli Equivalent

N : Normalité

Ppm : Partie par millions

Q : Quantité adsorbée

R^2 : coefficient de corrélation

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Composition chimique de l'huile d'olive	11
Figure 2 : Structure des acides gras.....	11
Figure 3 : Répartition des zones géographiques de l'oléiculture algérienne)	14
Figure 4 : Schéma simplifié des voies d'altération des cors gras	16
Figure 5 : Hydrolyse du glycérol et libération des acides gras	18
Figure 6 : Réaction auto-oxydation.....	19
Figure 7 : Représentation schématique du phénomène d'adsorption.....	20
Figure 8 : Structure de la montmorillonite.....	27
Figure 9 : Montage d'une distillation azéotropique (DEAN-STARK)	33
Figure 10 : Fenugrec avant (a) et après (b)activation chimique.....	35
Figure 11 : Bentonite avant (a) et après activation chimique (b)	35
Figure 12 : Billes composites ALG/Fenugrec humides (a) et séchées (b)	36
Figure 13 : Indice d'acide des quatre échantillons.....	39
Figure 14 : Teneur en eau des échantillons étudiés par la méthode de distillation et par le titrage Karl Fischer.....	44
Figure 15: Micrographie de la bentonite: (a) 50 μm ; (b) 10 μm	45
Figure 16: Micrographie du fenugrec : (a) 100 μm ; (b) 30 μm	45
Figure 17: Spectres infrarouge après adsorption par la bentonite et le fenugrec	46
Figure 18: Cinétique d'adsorption de l'eau par la bentonite et le fenugrec	47

Figure 19 : Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à l'adsorption de l'eau par la bentonite	48
Figure 20 : Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à l'adsorption de l'eau par le fenugrec.....	48
Figure 21: Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à l'adsorption de l'eau par la bentonite	49
Figure 22: Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à l'adsorption de l'eau par le fenugrec	49
Figure 23 : Structure des blocs: (1 4)- β -D-mannuronate (M) et(1 4) - α -L-guluronate (G) d'alginate de sodium	62
Figure 24 : La composition des blocs de l'alginate avec G-bloc, M-bloc, et MG-bloc	62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Classification de l'huile d'olive	9
Tableau 2 : Principales altération qui peuvent subir les corps gras	16
Tableau 3 : Différents échantillons de l'huile d'olive.....	29
Tableau 4 : Taux d'acidité des huiles d'olives étudiées	38
Tableau 5 : Répartition des échantillons d'huile d'olive selon l'indice d'acide.....	38
Tableau 6 : Valeurs de l'indice de saponification des huiles d'olives analysés	40
Tableau 7 : Valeurs de l'indice de peroxyde des évchantillons analysées	41
Tableau 8 : Indice d'iode des échantillons étudié	42
Tableau 9 : Teneur en eau des échantillons étudiés par la méthode de distillation	43
Tableau 10 : Taux d'humidité obtenue des échantillons étudiées par dosage Karl Fischer	43
Tableau 11 : Comparaison des paramètres cinétique des deux modèles.....	50

SOMMAIRE

Résumé	
Remerciement	
Dédicaces	
Listes des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	5
Etude bibliographique	
Chapitre I : Huile d'olive.....	8
I.1. Définition.....	8
I.2. Classification.....	8
I.2.1 Huile d'olive vierge.....	8
I.2.2. Huile d'olive raffinée	9
I.2.3. Huile d'olive	9
I.2.4. Huile de grignon d'olive	9
I.3. Composition chimique	10
I.3.1. Fraction saponifiable	11
I.3.2. Fraction insaponifiable.....	12
I.4. Consommation de l'huile d'olive	14
I.5. Conditions de stockage et de conservation	15
I.6. Critères de qualité.....	15

I.7. Altération chimique	16
I.7.1. Hydrolyse	17
I.7.2. Oxydation	18
Chapitre II : Adsorption	20
II.1. Définition	20
II.2. Types d'adsorption	21
II.3. Cinétique d'adsorption	21
II.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption	21
II.4.1. Modèle pseudo-premier-ordre (modèle de Lagergren)	22
II.4.2. Modèle pseudo-second-ordre	22
II.5. Les adsorbants	23
II.5.1. Mise en forme des adsorbants (encapsulation).....	23
II.5.2. Principaux adsorbants	24
a. Les alginates	24
b. Les composites à base d'alginate (ALG/Fenugrec)	26
c. La bentonite	26

ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre III : Matériels et méthodes	29
III.1. Échantillonnage	29
III.2. Déterminations des paramètres physico-chimiques de l'huile d'olive	29
III.2.1. Acidité libre	29

III.2.2.	Indice de peroxyde	30
III.2.3.	Indice de saponification.....	31
III.2.4.	Indice d'iode.....	31
III.2.5.	Mesure de l'humidité.....	32
a.	Par distillation azéotropique	32
b.	Titration selon la méthode Karl Fischer	34
III.3.	Caractérisation des adsorbants.....	35
III.3.1.	Activation chimique du Fenugrec	35
III.3.2.	Mise en forme (billes composites ALG/Fenugrec)	35
III.3.3.	Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	36
III.4.	Application de l'adsorption.....	36
Chapitre IV: Résultats et discussions... ..		38
IV.1.	Paramètres physico-chimique des huiles échantillonnées avant adsorption	38
IV.1.1.	Acidité et indice d'acide.....	38
IV.1.2.	Indice de saponification.....	40
IV.1.3.	Indice de peroxyde	41
IV.1.4.	Indice d'iode.....	42
IV.1.5.	Mesure de l'humidité.....	43
a.	Par distillation azéotropique	43
b.	Par Karl Fischer.....	43
IV.2.	Résultats de caractérisation des adsorbants.....	45

IV.2.1.	Analyse microscopie électronique à balayage.....	45
IV.3.	Résultats de l'adsorption	46
IV.3.1.	Cinétique d'adsorption	46
IV.3.2.	Modélisation de la cinétique d'adsorption	48
a.	Modèle du pseudo premier ordre	48
b.	Modèle du pseudo deuxième ordre	49
	Conclusion générale... ..	51
	Références bibliographiques.....	52
	Annexes.....	61

INTRODUCTION GENERALE

L'huile d'olive est l'une des huiles végétales les plus anciennes qui tient une place importante dans la nutrition humaine en raison d'éventuels bénéfices qu'elle pourrait apporter à la santé grâce à sa valeur nutritionnelle et ses vertus thérapeutiques ainsi que ses propriétés médicinales et cosmétiques.

L'huile d'olive est l'un des principaux produits agricoles du régime méditerranéen. Elle est parmi les huiles alimentaires les plus consommées par l'homme et la plus appréciées. L'oléiculture algérienne est caractérisée par une large gamme de variétés (Tizi-ouzou, Béjaïa, Bouira, Bordj Bou Arreridj, Jijel, Sétif et Mascara).

Elle est caractérisée par sa composition particulière en acide gras et en composés mineurs appartenant à la fraction insaponifiable des huiles végétales.

L'huile d'olive selon le conseil oléicole international COI est un ensemble de caractéristiques physico-chimiques et organoleptiques permettant le classement des huiles en différentes catégories. **(COI 2009)**

Cependant, l'huile d'olive n'est pas toujours authentique car sa qualité est influencé par plusieurs facteurs qui peuvent l'exposé à des altérations de différents ordres tels que les facteurs agronomique et techniques (techniques culturales, période de récolte, techniques d'extraction...) mais aussi elle est affectée par les conditions et la durée de son stockage qui sont à l'origine des attaques de type hydrolyse des triglycérides qui constituent la fraction saponifiable d'huile d'olive ; cette réaction chimique s'effectue en présence d'eau permettant la production des acides gras libres qui vont à la suite provoquer l'oxydation d'huile d'olive (auto oxydation, photo oxydation).

Ces altérations vont causer des pertes considérables tant sur le plan alimentaire que sur le plan économique tout en portant préjudice aux qualités organoleptique et nutritionnelles de l'huile.

La diminution de la quantité d'eau contenu dans l'huile d'olive permet de prolonger la conservation de cette huile et d'éviter son hydrolyse rapide ainsi que son oxydation. Cette élimination des traces d'eau fait appel au phénomène d'adsorption qui est un procédé de traitement bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques

dans notre environnement mais aussi il est bien utilisé pour le séchage des liquides qui permet la disparition progressive des molécules d'eau présente en liquide.

Les adsorbants dont leurs propriétés physiques permettent de capter et de stocker l'eau et l'humidité dans leurs orifices microscopiques sont utilisés pour l'adsorption d'eau contenue dans l'huile d'olive. Parmi ces adsorbants : les alginates, les zéolithes, les adsorbants composites ALG-Fenugrec. Pour faciliter leurs utilisations ainsi que leurs séparations ; une mise en forme spécifique (encapsulation) a été adaptée aux adsorbants utilisés. Ainsi que pour améliorer leurs propriétés d'adsorption d'eau, un processus d'activation est mis en œuvre pour augmenter le pouvoir de capter le maximum de molécules d'eau.

L'objectif principale de notre expérimentation est la diminution de la quantité d'eau contenue dans l'huile d'olive par l'utilisation de différents adsorbants dans le but de prolonger la conservation l'huile d'olive et d'assurer encore mieux sa qualité.

Le présent travail s'articule en deux parties :

Une partie de synthèse bibliographique qui comprend deux chapitres traitant des généralités concernant l'huile d'olive ainsi que le phénomène d'adsorption.

La deuxième partie est la partie expérimentale qui inclut deux chapitres : matériels et méthodes utilisés pour l'analyse des huiles échantillonnées ; aussi que les résultats expérimentaux, leurs exploitations et interprétation.

Notre travail sera finalisé par une conclusion générale sur les différents points essentiels traités au cours du travail et qui mettra en avant l'essentiel de nos résultats.

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : HUILE D'OLIVE

Si l'huile d'olive est depuis des millénaires directement liée à l'histoire des civilisations des pays méditerranéens, elle est aujourd'hui un produit très contemporain dont la consommation se développe dans tous les pays du monde.

Elle est la matière grasse extraite des olives (fruits de l'olivier) lors de la trituration dans un moulin à huile. Elle est un des fondements de la cuisine méditerranéenne (ou régime crétois et principale source d'oméga -9).

I.1. Définition

Le conseil oléicole international (COI) définit l'huile d'olive comme étant huile provenant uniquement du fruit de l'olivier (*Olea europaea* L) à l'exclusion des huiles obtenues par solvants ou par des procédés de réestérification et de tout mélange avec des huiles d'autres natures. (COI, 2015)

L'huile d'olive est une des principales composantes du régime dit « méditerranéen », connu pour son action bénéfique sur la santé (COI, 2009). Elle est caractérisée par sa composition particulière en acides gras, en composés minoritaires tels que les polyphénols. L'intérêt nutritionnel de ces composés pourrait prévenir ou ralentir l'apparition de certaines maladies dégénératives ainsi que les maladies cardiovasculaires. (SEBASTIEN V., 2010)

I.2. Classification

Selon le conseil oléicole international, l'huile d'olive est classée en quatre catégories à partir de plusieurs critères. (COI, 2015) :

I.2.1. Huile d'olive vierge

C'est l'huile obtenue du fruit de l'olivier uniquement par des procédés mécaniques ou d'autres procédés physiques dans des conditions, thermiques notamment, qui n'entraînent pas l'altération de l'huile, et n'ayant subi aucun traitement autre que le lavage, broyage, la décantation, la centrifugation et la filtration, cette catégorie est divisée en deux types :

Les Huiles d'olives vierges aptes à la consommation naturelle comportent :

- Huile d'olive vierge extra : huile d'olive vierge libre exprimée en acide oléique est au maximum de 0,8 g /100g ;
- Huile d'olive vierge : huile d'olive vierge dont l'acidité libre exprimée en acide oléique est au maximum de 2g / 100g ;
- Huile d'olive courante : huile d'olive vierge dont l'acidité libre exprimée en acide oléique est maximum de 3,3g / 100g.

Les Huiles d'olives vierges inapte à la consommation en l'état ; dénommée huile d'olive vierge lampante exprimée en acide oléique est supérieurs à 3,3g /100g. Elle est destinée aux industries du raffinage ou à des usages techniques.

I.2.2. Huile d'olive raffinée

C'est l'huile d'olive obtenue à partir des huiles d'olive vierges par des techniques de raffinage qui n'entraînent pas de modification de la structure glycérique initiale. Son acidité libre exprimée en acide oléique est au maximum de 0,3g/100g.

I.2.3. Huile d'olive

Commercialisée comme telle, elle est constituée par le mélange d'huile d'olive raffinée et d'huile d'olive vierge, propres à la consommation en l'état, son acidité libre exprimée en acide oléique est maximum 1g /100g

I.2.4. Huile de grignon d'olive

C'est une huile obtenue par traitement aux solvants des grignons d'olive, à l'exclusion des huiles obtenues par des procédés de réestérification et de tout mélange avec des huiles d'autre nature, on distingue :

–Huile de grignon d'olive brute : Elle est destinée au raffinage en vue de son utilisation pour la consommation humaine au destinée à des usages techniques (**COI, 2015**)

–Huile de grignon d'olive raffinée : L'huile obtenue à partir d'huile de grignon d'olive brute par des techniques de raffinage n'entraînant pas de modification de la

structure, soit en mélange avec l'huile d'olive vierge, son acidité libre exprimée en acide oléique est au maximum de 0,3g/100g (COI, 2015)

–Huile de grignon : L'huile constituée par le mélange d'huile de grignon d'olive raffinée et d'huile d'olive vierge propres à la consommation en l'état, son acidité libre exprimée en acide oléique est maximum de 1g /100g

Tableau 1 : Classification de l'huile d'olive. (COI, 2015)

Catégorie de l'huile d'olive		Acidité (%)
Huile d'olive vierge	Huile d'olive extra vierge	$\leq 0,8$
	Huile d'olive vierge	≤ 2
	Huile d'olive vierge courante	$\leq 3,3$
	Huile d'olive vierge lampante	$\geq 3,3$
Huile d'olive raffiné	(obtenue des huiles d'olive vierges par des techniques de raffinage).	$\leq 0,3$
Huile d'olive	(constituée par coupage d'huile d'olive raffinée et d'huile d'olive vierge propre à la consommation)	≤ 1
Huile de grignon d'olive	Huile de grignon d'olive brute	-
	Huile de grignon d'olive raffiné	$\leq 0,3$
	Huile de grignon d'olive	≤ 1

I.3. Composition chimique

L'huile d'olive vierge est un système chimique complexe constitué de plus de 250 composés.

La composition de l'huile d'olive change selon la variété, les conditions climatiques et l'origine géographique. (G.P.CICHE LLIA, 2004)

Les composés peuvent être classés en deux grands groupes : (LAZZEZ, et al., 2006)

-Les substances saponifiables (triglycérides, acides gras) (96 à 98% de l'huile)

-Les substances insaponifiables (composés mineurs) (2 à 4% de l'huile).

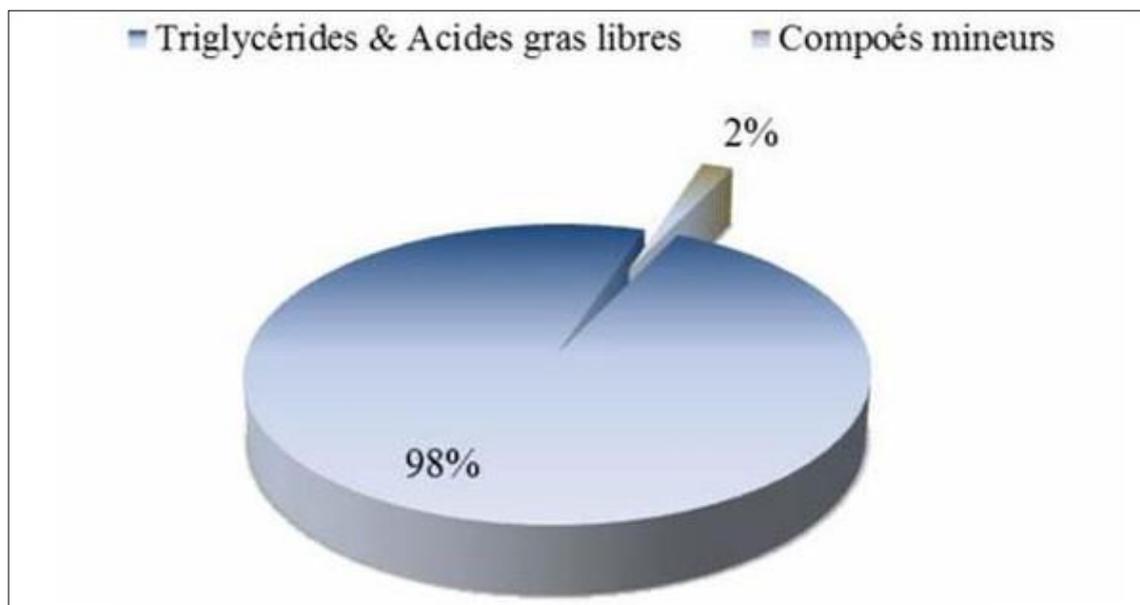


Figure 1 : Composition chimique de l'huile d'olive

I.3.1. Fraction saponifiable

La fraction saponifiable représente plus de 98% de la composition des huiles d'olive vierge. Cette fraction est composée essentiellement de triglycérides et d'acides gras :

a. Triglycérides : Les triglycérides sont formés l'estérification des trois fonctions alcools du glycérol par des acides gras. (PERRIN L, 1992) (JEANTETR, et al., 2006). Le triglycéride majoritaire de l'huile d'olive est la trioléine. (RYAND, et al., 1998)

b. Les acides gras : Les acides gras présents dans l'huile d'olive se trouvent sous forme d'ester de glycérol ou sous forme libre. Ce sont des composés organiques de structure générale R-COOH constitué exclusivement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Ils sont formés d'une chaîne hydrocarbonée plus ou moins longue et d'un groupe carboxyle

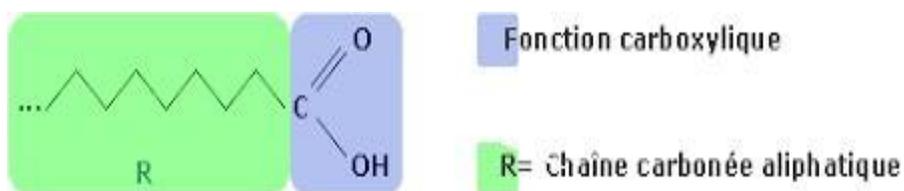
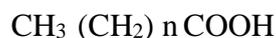


Figure 2 : Structure des acides gras

La chaîne hydrocarbonée d'un acide gras peut être saturée, mono-insaturée ou polyinsaturée :

a. **Les acides gras saturés(AGS)** : Ce sont des dérivés d'hydrocarbures saturés linéaires qui représentent 12 à 18 % (selon les productions) des lipides totaux de l'huile d'olive. Ils n'ont que des liaisons simples ; leurs formules générales :



Exemples : L'acide palmitique ($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$) et l'acide stéarique ($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$).

b. **Acides gras mono insaturés(AGMI)** : Ils représentent 72% des lipides totaux ; ils ont une double liaison, avec la formule générale suivante :

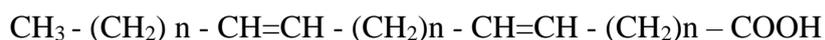


Parmi les acides gras mono insaturés, nous citons deux exemples :

L'acide oléique : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$

L'acide palmitoléique: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$

c. **Acides gras polyinsaturés (AGPI)**: Ils constituent 7 à 13 % (selon les productions) de la teneur en lipides de l'huile d'olive. Leur formule comprend deux, trois, quatre, ou plus de doubles liaisons :



Exemples : Acide linoléique C_{18} avec deux double liaisons

L'acide α - linoléique avec 18 atomes de carbone mais en présence de trois doubles liaisons

Les variations observées dans la composition acide des huiles d'olive et de grignon d'olive proviennent essentiellement des variétés, du climat, de la latitude et du degré de maturation des olives au moment de la récolte (**KIRITSAKIS, 1990**) (**M.S. RANA, 1981**).

I.3.2. Fraction insaponifiable

Cette fraction représente l'ensemble des constituants qui ne réagissent pas avec un hydroxyde alcalin pour donner des savons, ces constituants représentent généralement une

teneur faible 2 à 4% d'huile. (**Harwood J.L., 2000**). Certains ont un effet sur la santé humaine, d'autres renforcent la stabilité de l'huile, d'autres encore sont responsables de sa saveur. On peut les séparer en : hydrocarbures, chlorophylles, tocophérols, β -carotène, phénols et dérivés, esters, acides terpéniques, aldéhydes, cétones, alcools et stérols. (**GILLES.G, 2003**) :

a. Les composés phénoliques : L'huile d'olive vierge est la seule huile qui contient des polyphénols naturels en quantités appréciables (**RANCERO, (1978)**). La teneur de ces composés varie d'un composé à un autre (**Yang D. P., 2007**).

Les principaux composés phénoliques présents dans les huiles d'olive vierge sont le tyrosol, l'hydroxytyrosol et leur précurseur, l'oleuropéine (**GILLES.G, 2003**). Les composés phénoliques confèrent à l'huile son goût si particulier à la fois amer et fruité)¹³ (**SESVILLE M, 2003**). Ils contribuent pour une grande part à la bonne stabilité des huiles d'olives vierges (**SIFI., 2001**).

b. Les hydrocarbures : Ce sont quantitativement les principaux composants de la fraction insaponifiable. Le composant majeur est le squalène qui constitue 30 à 50 % de cette fraction. C'est un hydrocarbure polyénique dont la teneur est plus élevée que dans n'importe quelle autre huile végétale ou animale. Le squalène est un précurseur métabolique du cholestérol et autres stérols (**Benrachou N., 2013**).

c. Les stérols : Ce sont des molécules à plusieurs cycles, de poids moléculaire élevé, avec une fonction alcool. Ils se trouvent à l'état libre ou estérifié par un acide gras. Dans le règne animal, le principal stérol est le cholestérol ; dans le règne végétal, on parle de phytostérols dont le principal est le β -sitostérol. Ils représentent 30 à 60% de l'insaponifiable (**fiche d'information, 2002**)

d. Les pigments : La couleur de l'huile d'olive est liée à la présence d'une gamme de pigments dont les principaux sont les caroténoïdes (**El Antari A., 2002**) (**Ghalmi R, 2012**) et les chlorophylles qu'on retrouve naturellement dans les olives et qui sont à une teneur de 1 à 20 ppm (**RYAND, et al., 1998**). Ils ont un pouvoir photosensibilisateurs et peuvent être par conséquent à l'origine de l'oxydation des huiles (**RAHMANIM, 1989**)

Caroténoïdes : La teneur de l'huile d'olive vierge en carotènes est de 0,3 – 4 ppm) (**PERRIN, 1992**). Leur présence en quantités suffisantes dans l'huile retarde le Phénomène de la photo oxydation et préserve les paramètres de qualité de l'huile au cours du Stockage (**LAZZEZ, et al., 2006**).

e. **Les tocophérols (vitamine E) :** Les tocophérols sont reconnus pour leur double action bénéfique. En effet, ils ont tout d'abord l'avantage d'être une vitamine liposoluble (vitamine E) et ils ont également une forte activité anti-oxydante. La teneur totale en tocophérols dans les huiles d'olive est très variable. (Burton, 1986.) (Veillet, 2010). L'huile d'olive contient des tocophérols α , β , γ , δ . L'alpha-tocophérol représente à lui seul 90% de la totalité des tocophérols. Cette forme possède la plus forte activité vitaminique et est la plus active. Mais on trouve également un peu de beta et gamma-tocophérols, alors que le delta-tocophérol n'est présent qu'à l'état de traces (GILLES.G, 2003).

I.4. Consommation de l'huile d'olive

Selon les données du Conseil oléicole international (COI), l'Algérie fait partie des principaux consommateurs et producteurs d'huile d'olive dans le monde arabe, trois régions principales partagent sa production : la grande Kabylie (Tizi-Ouzou), petite Kabylie (Bejaia, Bouira, Boumerdes) et une partie de l'Est (Jijel, Skikda, Sétif et Guelma). Sa couleur varie du jaune-or à vert clair, sa saveur est douce ou fruitée, son goût puissant ou léger.

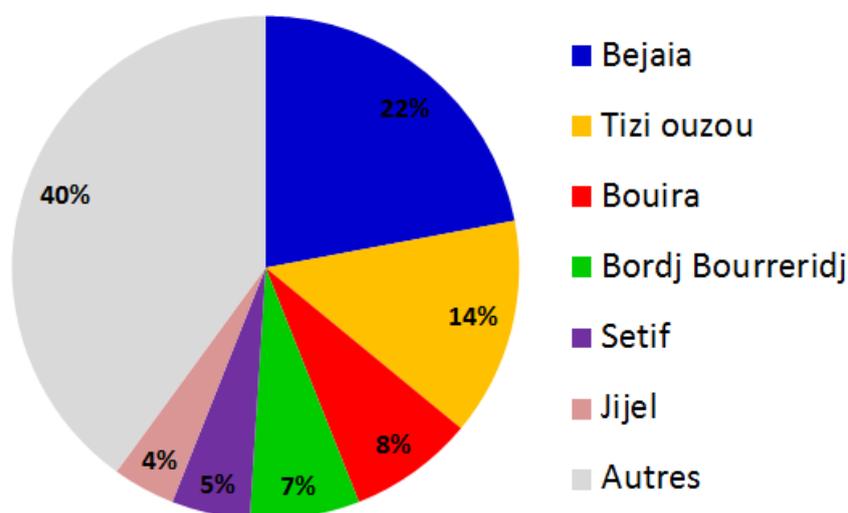


Figure 3 : Répartition des zones géographiques de l'oléiculture algérienne (Hadjou, 2013)

L'Algérie est classée troisième dans le monde arabe pour la consommation d'huile d'olive et huitième en matière de production dans le monde avec 2,7%.

La consommation algérienne en huile d'olive avoisine 3 litres par habitant par an (COI, 2018). L'huile d'olive est consommée là où elle est produite, toutefois l'installation des chaînes de conditionnement par les opérateurs privés a donné un certain essor à sa commercialisation dans différentes régions du pays (I.T.A.F.V., 2018)

I.5. Conditions de stockage et de conservation

Le stockage et la conservation constituent des facteurs importants dans la qualité de l'huile destinée à la consommation (OUAINI, et al., 2005)

Pour assurer une bonne conservation d'huile d'olive il est important de la stocker, à l'abri de la lumière dans un endroit frais (La température doit être de 15C°environ) et sec (Eviter la présence de l'eau dans les huiles (influence sur les caractéristiques organoleptiques et chimiques) aussi qu'un minimum de contacts avec l'air (pour éviter l'oxydation de l'huile). Il est préférable aussi de la stocker dans des récipients en acier inoxydable ou en verre et non en matière plastique qui donne un mauvais goût à l'huile. (BENABID, 2009)

I.6. Critères de qualité

Les huiles d'olive vierges se classent en différentes catégories en fonction de leurs caractéristiques physicochimiques et organoleptiques (COI, 2005)

Une huile pourra être déclassée si ses qualités organoleptiques ne sont satisfaisantes, même si au niveau chimique, tous les paramètres sont bons.

De nombreux paramètres physico-chimiques permettent de caractériser et d'évaluer la qualité de l'huile d'olive :

–**Acidité** : L'acidité est un indicateur qui permet d'évaluer l'altération de la matière grasse, consécutive à de mauvaises conditions de récolte, mauvais traitements ou à une mauvaise conservation. C'est la teneur de l'huile d'olive en acides gras libres résultant de l'hydrolyse des triglycérides et exprimée conventionnellement en acide oléique (g/100 g d'huile). (Bouhadjra, 2011)

–**Indice de peroxyde** : L'altération chimique des corps gras provoquée par l'oxygène de l'air débute par la formation d'un peroxyde. Le rancissement d'une huile est dû à une oxydation des acides gras insaturés de l'huile.

Ce paramètre représente le nombre de milli équivalents d'oxygène actif contenu dans 1 kilogramme de produit ; Plus cet indice est élevé, plus L'huile est oxydée. Cette oxydation est inévitable mais des précautions prises lors de la récolte, de la trituration et du stockage permettent de la retarder (**Bouhadjra, 2011**)

I.7. Altération chimique

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

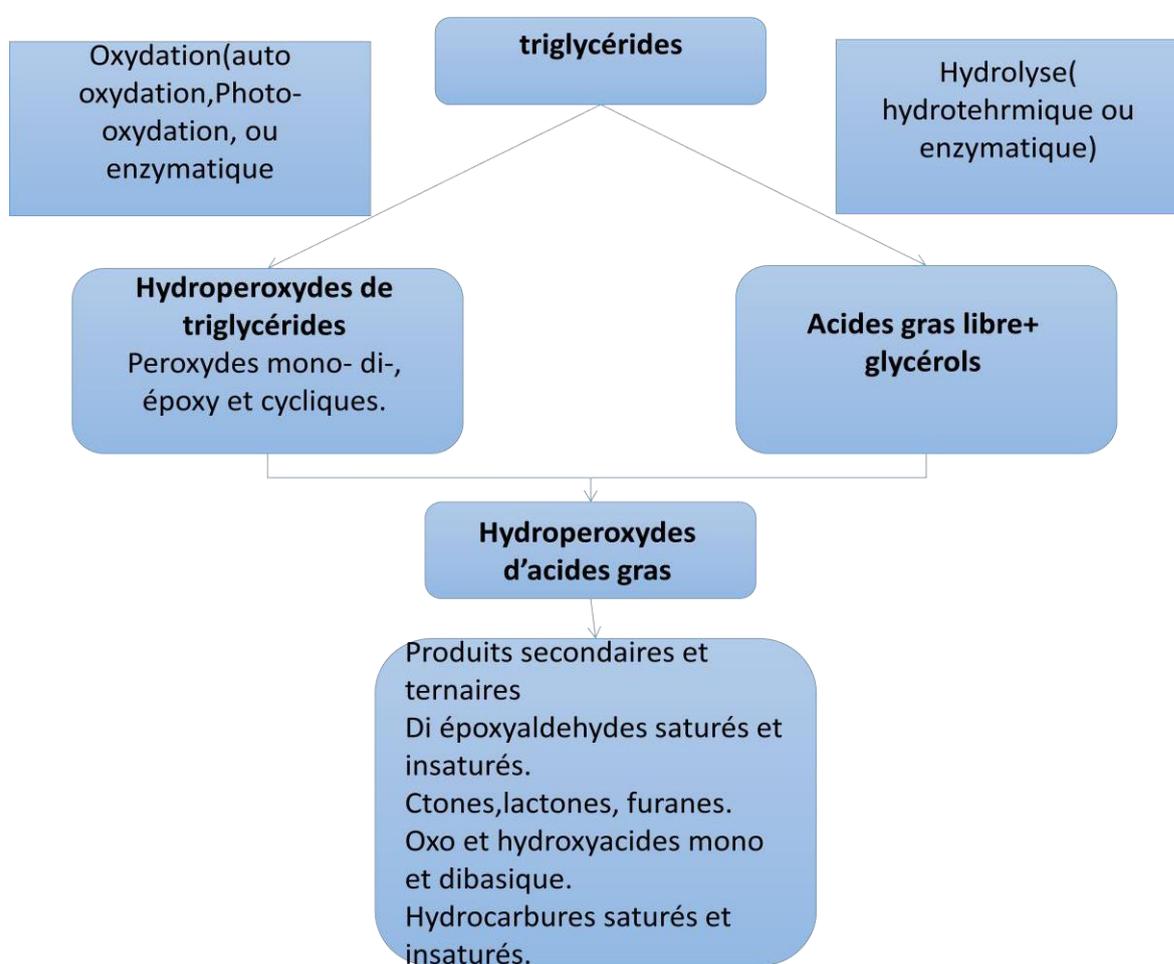


Figure 4 : Schéma simplifié des voies d'altération des corps gras

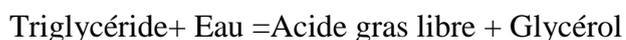
Tableau 2: les principales altérations que peuvent subir les corps gras

Altérations	Facteurs déclenchant	Composés produits
Hydrolytique	Eau enzymes	Formation de : Acides gras libres, Glycérides partiels(mono et di-glycérides)
Oxydative : La stabilité des corps gras à l'oxydation est influencée négativement par l'air, la lumière et plus précisément par l'énergie rayonnée par les radiations courtes (UV). Les traces métalliques (Fe et surtout Cu) sont des catalyseurs d'oxydation	Air	1- Formation de composés volatils responsables du phénomène de rancissement 2- Formation de produits non volatils : Composés polaires d'oxydation , polymérisés ou non polymérisés

I.7.1. Hydrolyse

L'humidité autrement dit « teneur en eau » est la quantité d'eau présente dans un corps solide, liquide ou pâteux exprimé en pourcentage du poids ou de volume de ce corps. L'huile d'olive contient une quantité résiduelle d'eau (eau de végétation) qui provoque une hydrolyse des triglycérides qui sont des composés contenus dans la fraction saponifiable de l'huile d'olive.

Les triglycérides sont des esters naturels, en réaction avec l'eau qui est une molécule basique contenu dans l'huile permet de libérer les acides libres et le glycérol cette réaction peut se déroulée en trois étapes donnant successivement un di glycéride, un mono glycéride et du glycérol la réaction générale est la suivante (**Alais, et al., 1997.**):



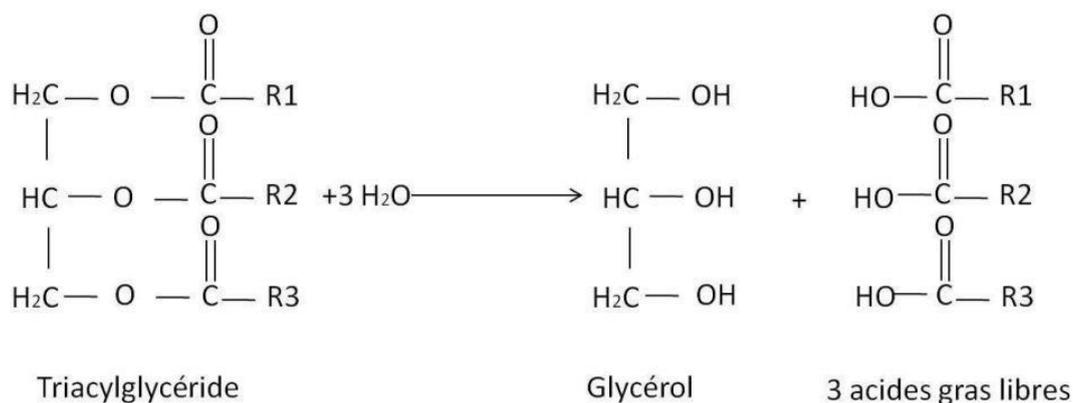


Figure 5 : Hydrolyse du glycérol et libération des acides gras

Il existe deux types d'hydrolyse : (TREMOLÉIRES J et al, 1980)

–Hydrolyse par voie chimique : Elle a lieu au cours du stockage et du traitement thermique des huiles, elle est favorisée par la présence des acides gras libres et le taux d'humidité

–Hydrolyse enzymatique : Cette réaction se déroule seulement dans les huiles brutes ; au cours du stockage et du transport de la matière première. Les enzymes responsables de cette hydrolyse sont les lipases

I.7.2. Oxydation

Les acides gras libres formés après hydrolyse en réaction avec l'oxygène de l'air provoquent l'oxydation de l'huile dû à l'interaction de l'oxygène avec la double liaison de l'acide gras et forme un « radical » peroxyde sont des molécules cancérigènes. Aussi que c'est un phénomène qui provoque la dégradation des propriétés organoleptiques (formation de composés volatils d'odeur désagréable : rancissement) et nutritionnelles (par interaction des produits d'oxydation avec les acides aminés de l'aliment). (Paladin)

Les principaux types d'oxydation sont :

- **L'auto-oxydation** : inévitable et spontanée, c'est une réaction purement chimique en chaîne de radicaux libres se déroulant en trois étapes (KAHOULI, 2010) : **initiation** où se forme un premier radical libre. En présence d'un initiateur, les acides gras insaturés perdent un hydrogène à proximité de la double liaison pour former des radicaux libres ; puis **la propagation** des radicaux libres formés fixe l'oxygène et former des radicaux peroxydes instables qui réagissent avec d'autres molécules d'acides gras et conduisent à de

nouveaux radicaux et à des hydro peroxydes et enfin **la terminaison** ou les radicaux libres dans le milieu réagissent entre eux et forment des produits non radicalaires

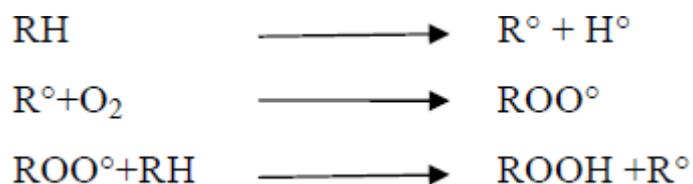


Figure 6 : Réaction auto-oxydation

• **La photo-oxydation** : les composés photosensibles (les pigments et les colorants alimentaires) s'ils sont exposés à la lumière peuvent agir comme photosensibilisateur ; ils sont donc déstabilisés par les rayonnements UV, ils réagissent ainsi plus facilement avec l'oxygène et donc s'oxydent.

Ces altérations affectent - bien qu'à des degrés différents - la qualité d'une huile. Une fois l'huile détériorée, son utilisation n'a aucune incidence sur la santé et cela peut causer des pertes considérables tant sur le plan alimentaire que sur le plan économique à cause de la dégradation de l'huile d'olive distinguée par :

- Pertes en acides gras insaturés d'où il y a formation des pertes en vitamines et en protéine

- En terme de qualité chimique, il y a formation de composés plus ou moins toxique ; en effet, les hydro peroxydes formés dégradent les membranes cellulaires et les époxydes n'étant pas métabolisable, s'accumulent et entraînent différentes hypertrophies d'organes

- Modification de la qualité organoleptique (flaveur rances ; mauvaise odeur) due aux acides formés

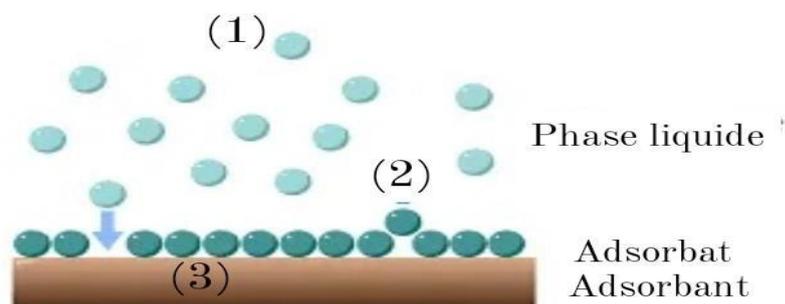
CHAPITRE II : ADSORPTION

Le procédé d'adsorption est une technique bien connue aujourd'hui. On dispose de nombreux outils pour modéliser avec précision les équilibres isothermes et les transferts de matière, en corps pur et en mélange. L'influence de paramètres opératoires est également intégrable dans les réflexions sur l'utilisation de la technique d'adsorption. L'avenir conduira sans doute au développement de nouveaux adsorbants, encore plus sélectifs, plus facilement régénérables et à moindre coût.

II.1. Définition

L'adsorption est une méthode simple qui constitue aujourd'hui l'une des techniques de séparation les plus importantes. C'est un phénomène physique au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée des molécules adsorbées est appelée soluté ou adsorbat et le solide est nommé adsorbant (SUN, et al., 2016.)

La séparation par adsorption est possible grâce à des interactions qui peuvent être parfois spécifiques entre la surface des adsorbants et les molécules adsorbées (Rocher, (2008)). Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide (Desjardins, 1990) (Azzouzi, 1999) et cela grâce à des forces attractives provoquent la fixation de ces molécules qui attirent les molécules de fluide qui sont proche de cette surface.(SUN, et al., 2016.)



- (1) molécules adsorbables
- (2) molécules adsorbées(adsorbat)
- (3) solide (adsorbant)

Figure 7 : Représentation schématique du phénomène d'adsorption

II.2. Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique : (Azzouzi, 1999).

a) Adsorption physique (physisorption) : Il s'agit de fixation par des phénomènes d'interactions physiques fondés sur un système de forces électrostatiques d'attraction-répulsion dites de Van der Waals, c'est un processus purement physique et réversible qui n'implique aucune énergie d'activation rendant ainsi les molécules adsorbées facilement désorbables (Sakhama, 2012). Elle est donc favorisée par un abaissement de la température. Ce type d'adsorption est très rapide sans modification de la structure des molécules physisorbées. (ARDITTI, 1968)

b) Adsorption chimique (chimisorption) : ce type d'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Il s'agit d'un processus sélectif généralement irréversible, elle nécessite parfois une énergie d'activation et en général une seule couche d'atomes est adsorbée. (Sakhama, 2012) généralement, favorisée par une augmentation de la température (ARDITTI, 1968).

II.3. Cinétique d'adsorption

Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par les étapes suivantes :

- Diffusion externe : correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules,
- Diffusion interne : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).
- Diffusion moléculaire : la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.

II.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les équilibres d'adsorption et la cinétique d'adsorption d'un matériau peuvent être modélisés. À cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de Lagergren (modèle de premier ordre), le modèle cinétique d'ordre deux...

II.4.1. Modèle pseudo-premier-ordre (modèle de Lagergren)

Dans ce cas, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à $(q_e - q_t)$ et peut être décrite par la relation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Où

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (l/min).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de cette équation donne

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - [k_1 t / 2.303]$$

La détermination des valeurs de (k_1) et (q_e) se fait d'après le tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction de (t) .

II.4.2. Modèle pseudo-second-ordre

C'est le modèle le plus approprié pour la description du comportement cinétique d'adsorption, dans lequel la sorption chimique est l'étape de contrôle de la vitesse. Il est présenté comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Où :

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du graphe de t/q_t en fonction du temps.

II.5. Les adsorbants

Un adsorbant est un matériau qui a été optimisé pour un certain type d'adsorption. Les produits adsorbants présentent une structure extrêmement poreuse. Leurs propriétés physiques leur permettent de capter et de stocker l'eau et l'humidité dans leurs orifices microscopiques, lesquels sont agencés en couches, pores et canaux. Les adsorbants sont insolubles dans l'eau.

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2\text{-g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de ($\text{m}^2\text{-g}^{-1}$). Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées.

II.5.1. Mise en forme des adsorbants (encapsulation)

L'encapsulation est un procédé qui permet de piéger un composé solide dispersé afin d'assurer son immobilisation, le contrôle de son transfert, sa protection et sa structure. (Lezehari, 2011).

L'encapsulation peut être réalisée sous forme de film (Alboofetileh, et al., 2013) ou de billes (Campañon, et al., 2014). Différentes méthodes de synthèse de billes ont été décrites dans la littérature. Ces synthèses sont développées à partir de solutions colloïdales

et font appel aux méthodes d'extrusion (**Chan, et al., 2011**) ou d'émulsification (**Paques, et al., 2013**).

Dans l'extrusion, la solution (à base de bio polymères) et le matériau encapsulé sont mélangés pour obtenir une suspension ou une solution colloïdale. Le mélange obtenu est introduit goutte à goutte dans la solution réticulant à l'aide d'une seringue ou d'une pointe de pipette par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. Les diamètres des billes dépendent du diamètre de l'aiguille (**Krasaekoopt, et al., 2003**).

Tant que l'huile d'olive est une variété d'huile alimentaire, les adsorbants utilisés doivent être encapsulé pour éviter toute détérioration nutritionnelle pour qu'elle reste à la fin consommable ; ainsi que l'encapsulation va faciliter la récupération des adsorbants de façon simple et rapide.

Les matériaux composites permettent d'associer les propriétés spécifiques des supports encapsulés avec celles du biopolymère. Des matériaux plus complexes peuvent être envisagés en intégrant des solides de propriétés différentes dans un gel. L'encapsulation d'un adsorbant dans une matrice polymère permet d'éviter la mise en contact direct du matériau avec l'eau à traiter mais surtout, de conserver les propriétés du solide tout en lui donnant une forme qui facilitera sa mise en œuvre. L'alginate est un des polymères les plus utilisés pour préparer des adsorbants composites pour l'élimination de contaminants des eaux.

II.5.2. Principaux adsorbants

a. Les alginates

Les alginates sont des polysaccharides très abondants dans la nature, ils ont été largement utilisés comme adsorbants dans des solutions aqueuses grâce à leur faible coût de préparation, leur biodégradabilité et l'absence de toxicité (**Errais, et al., 2012**).

Aujourd'hui, l'alginate est reconnu comme un des polymères les plus variés pour son exploitation industrielle. Ce polysaccharide est utilisé dans le secteur agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique car il possède de nombreuses propriétés intéressantes : épaississant, stabilisant, gélifiant. (**Delpech, et al., 2000**)

En plus de leur capacité d'adsorption, les alginates se révèlent intéressants en raison de leurs propriétés à former des gels en présence de cations divalents tels que les ions calcium ou baryum (**Bierhalz, et al., 2014**). Les billes composites avec adsorbant/alginate permettent d'associer, à la fois, les propriétés de l'adsorbant encapsulé ainsi que celles du gel d'alginate dans les divers procédés d'adsorption.

Les alginates se révèlent intéressants en raison de leurs propriétés à former des gels en présence de cations divalents tels que les ions calcium ou baryum (**Bierhalz, et al., 2014**).

Cette méthode de gélification, dite ion tropique, met en jeu des interactions entre les charges des cations et les fonctions carboxylates portées par les chaînes d'alginate. Pour obtenir un gel homogène, il faut ajouter du chlorure de sodium à la solution de chlorure de calcium qui sert à gélifier l'alginate, ainsi qu'à la solution d'alginate. Ainsi l'alginate n'a plus tendance à se déplacer vers la zone de gélification, car la présence d'ions sodium conduit à un équilibre des charges.

Le produit contenant l'alginate en solution est immergé dans un bain contenant les ions calcium. Il se forme alors instantanément en surface une pellicule gélifiée permettant de figer la forme qui reste cependant très fragile puisque la structure interne n'est pas assurée.

Toutefois, cette pellicule reste perméable aux ions calcium qui peuvent diffuser vers le centre si le temps d'immersion est suffisant. Ce procédé n'est utilisé que pour les formes de tailles assez petites et permet une gélification dans un temps raisonnable.

La synthèse par extrusion consiste à introduire une solution de sel d'alginate ou l'alginate contenant le matériau encapsulé goutte à goutte à l'aide d'une seringue ou d'une pointe de pipette par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique dans une solution contenant le réticulant. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation. (**Rocher, et al., 2008**).

b. Les composites à base d'alginate (ALG/Fenugrec)

Les billes composites avec adsorbant/alginate permettent d'associer, à la fois, les propriétés de l'adsorbant encapsulé ainsi que celles du gel d'alginate dans les divers procédés d'adsorption. Elles sont envisagées de façon à compenser ou associer les propriétés spécifiques d'un type de matériau avec les avantages d'un autre. L'encapsulation d'un adsorbant dans une matrice polymère permet la combinaison d'adsorbants qui aboutit à un matériau de meilleure capacité d'adsorption et une grande affinité pour un bon nombre de molécules. Les billes résultant de cette combinaison peuvent présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de substances ciblées dans la solution.

Parmi les composites à base d'alginate, la combinaison alginate/fenugrec peut être utilisé pour l'adsorption d'eau vu que le fenugrec présente un pouvoir hygroscopique.

Le fenugrec est un végétal sain qui représente plusieurs bienfaits pour la santé à cause de sa richesse nutritionnelle. Il peut être sous différentes formes : fenugrec en poudre, fenugrec gélule, fenugrec en graines, le format le plus souvent utilisé est la graine qui sont des substances qui adorent l'eau et qui vont se gonfler en milieux aqueux et qu'il peut même former un gel

c. La bentonite

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement (**Kanouri, et al., 2012-2013**).

La montmorillonite (Figure 8) est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllo silicates₂:1 (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale, des cations échangeables (Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+) situés principalement entre ces couches silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité.

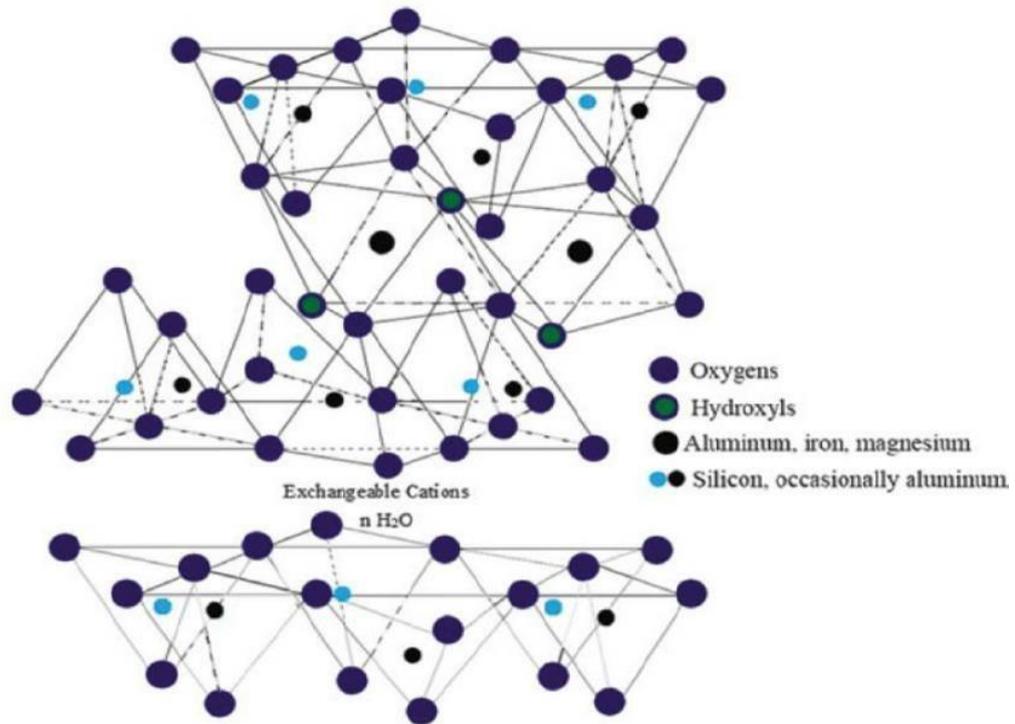


Figure 8 : Structure de la montmorillonite.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) qui est caractérisée par une surface spécifique de 80 m²/g, un pH légèrement acide (6,2) et une composition diversifiée en oxydes avec la prédominance de SiO₂ et Al₂O₃. Parmi les propriétés la plus importante de la bentonite est son gonflement dans l'eau en formant une masse visqueuse et gélatineuse à cause du caractère hydrophile de toute sa surface (Ceyda Bilgic, 2005), en raison du caractère dipolaire des molécules d'eau qui a donné naissance à une ancienne théorie qui consistait à dire que la surface des argiles étant chargée négativement, les molécules d'eau s'orientaient de façon que leur extrémité positive soit dirigée vers l'argile et leur extrémité négative vers l'extérieur. Cette première couche d'eau forme alors une nouvelle surface négative ou d'autres molécules peuvent se fixer et ainsi de suite.

L'adsorption de l'eau par la bentonite est un processus exothermique qui se traduit par la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des actions échangeables (El-Batouti, et al., 2003). Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites, ces dernières sont le plus souvent activées par l'acide sulfurique puis séchées et broyées ; on obtient ainsi des bentonites activées dont la capacité d'adsorption est plus élevée.

ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre consiste à la description du matériel et des méthodes utilisées au cours de la réalisation de notre étude qui a pour but de réduire la teneur en eau contenue dans l'huile d'olive par l'application du phénomène d'adsorption dont l'objectif principal est de prolonger la conservation de cette huile.

Pour cela notre travail englobe trois aspects : le premier est destiné pour les analyses physico-chimiques de l'huile d'olive. Le deuxième repose sur le choix des adsorbants utilisés et leur mise en forme et en enfin le troisième qui est consacré pour la cinétique d'adsorption et les analyses après le phénomène de mis en œuvre.

III.1. Échantillonnage

Pour la réalisation de notre travail, quatre (4) échantillons de l'huile d'olive de différentes wilaya d'Algérie ont été utilisés pour l'expérimentation.

Tableau 3 : Différents échantillons de l'huile d'olive

Échantillons	Wilaya	Année de production	Durée de stockage
E ₁	Blida	2021	Quelques mois
E ₂	Tizi-Ouzou	2020	1 ans
E ₃	Bejaia	2011	10 ans
E ₄	Chlef	2015	6 ans

III.2. Déterminations des paramètres physico-chimiques de l'huile d'olive

La réalisation de cette étude est très importante, en effet, elle va permettre par la suite de valider le quel parmi les adsorbants choisis est le plus efficace et cela en comparaison les paramètres déterminés avant et après l'adsorption.

III.2.1. Acidité libre

L'acidité est un indicateur qui permet d'évaluer l'altération de la matière grasse, consécutive à de mauvais traitements ou à une mauvaise conservation. C'est la teneur en

acides gras libres résultant de l'hydrolyse des triglycérides présent dans l'huile d'olive. Elle est exprimée par le pourcentage d'acide oléique du poids Moléculaire de 282,5 g/mol.

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour la neutralisation des acides libres contenus dans un gramme de corps gras.

Le principe de la détermination de l'acidité de l'huile est celui d'un dosage acidobasique, mesuré par la quantité d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire pour neutraliser les acides gras d'un gramme de corps gras. (**Annexe 3**)

L'acidité est calculée en appliquant l'équation suivante :

$$A (\%) = \frac{V \times C \times M}{10 \times m}$$

Avec :

V : volume en ml de la solution de KOH utilisé pour le titrage ;

C : concentration exacte en mol/l de la solution de KOH ;

M : masse molaire (g/mol) de l'acide oléique (282 g/mol);

m : masse de la prise d'essai (g) ;

Le rapport entre l'acidité exprimée en acide oléique et l'indice d'acide est très voisin de 2 d'où :

$$IA = \text{acidité oléique} \times 2$$

III.2.2. Indice de peroxyde

L'altération chimique des corps gras provoquée par l'oxygène de l'air débute par la formation d'un peroxyde. La détermination de cet indice est basée sur l'oxydation des iodures en iode par l'oxygène actif du peroxyde.

À l'aide d'une solution d'iodure de potassium, un traitement d'une prise d'essai en solution dans du chloroforme et de l'acide acétique ; puis un titrage de l'iode libérée par une solution de thiosulfate de sodium (**ANNEXE 4**).

L'indice de peroxyde est exprimé par la formule suivante :

$$Ip \left(\text{meq} \frac{O_2}{Kg} \right) = \frac{V - V_0}{P} \times N \times 100$$

Avec :

I_p : indice de peroxyde ;

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

V₀: volume de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc ;

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium (0,01N);

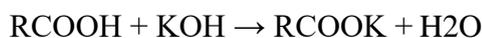
P : prise d'essai en gramme ;

III.23. Indice de saponification

L'indice de saponification est la quantité de potasse en milligramme nécessaire pour saponifier les acides gras libres et liés contenus dans un gramme de corps gras en savon.

Cette méthode est basée sur la saponification d'une prise d'essai du corps gras par le KOH alcoolique sous réfrigérant à reflux pendant une heure et titrage de l'excès de KOH par une solution d'acide chlorhydrique (HCL) en présence de phénophtaléine comme indicateur coloré. (ANNEXE 5)

La réaction de neutralisation d'un acide gras par une base :



Acide gras + base savon + eau

L'indice de saponification est calculé selon la formule suivante :

$$\text{IS} = \frac{V_0 - V}{P} \times N \times M$$

Avec :

M : masse molaire du KOH, (56.1 g/mol) ;

V₀ : volume d'HCL utilisé pour l'essai à blanc, exprimé en (ml) ;

V : volume en (ml), de HCL utilisé pour l'échantillon à analyser ;

P : la masse en (g), de la prise d'essai ; N est la normalité de la solution du KOH

III.24. Indice d'iode

L'indice d'iode est le nombre en gramme d'iode fixé par 100 g de corps gras. Cette réaction d'addition est utilisée pour déterminer qualitativement l'insaturation des corps

gras.

Il consiste à ajouter, à une prise d'essai, une solution de mono-chlorure d'iode dans un mélange formé d'acide acétique et de tétrachlorure de carbone. Après un temps donné de réaction, réduire l'excès de mono-chlorure d'iode par addition d'une solution d'iodure de potassium et d'eau puis titrer avec du thiosulfate de potassium. (ANNEXE 6)

L'indice d'iode est exprimé par la formule suivante :

$$II = \frac{V_0 - V}{P} \times 1.269 \text{ g } \frac{\text{d'iode}}{100 \text{ g d'huile}}$$

Où :

II : Indice d'iode

V₀ : volume en ml de la solution Na₂S₂O₃ utilisé pour l'essai à blanc.

V : volume en ml de la solution Na₂S₂O₃ utilisée (titration).

P : poids en gramme de la prise d'essai.

III.2.5. Mesure de l'humidité

a. Par distillation azéotropique

C'est une technique de séparation est largement utilisée dans l'extraction d'eau de milieux organiques, aromatiques, alcools... C'est aussi une méthode de référence pour la détermination de la teneur en eau dans des produits contenant des composés volatils.

Dans la distillation azéotropique, un troisième composé est introduit comme entraîneur. Pour être efficace, il doit former un azéotrope à minimum avec au moins un des composés à séparer, mais non miscible avec lui après condensation. Ce corps tiers doit être suffisamment volatil pour être strippé du produit de pied de la distillation.

La distillation azéotropique se déroule selon les étapes suivantes :

- Dans le mélange réactionnel initial, introduire un solvant organique (corps tiers) ;
- Le chauffage du milieu réactionnel entraîne la formation d'un composé mixte (solvant + eau) à basse température d'ébullition ;
- Ce composé monte dans le DEAN-STARK puis dans le réfrigérant, il se liquéfie et se trouve dans le tube vertical gradué ;
- La séparation eau-solvant : l'eau est plus dense donc elle tombe au fond du tube tandis que le solvant retourne dans le ballon lorsque le tube vertical est rempli, ainsi qu'à l'aide du robinet on peut éliminer l'eau.

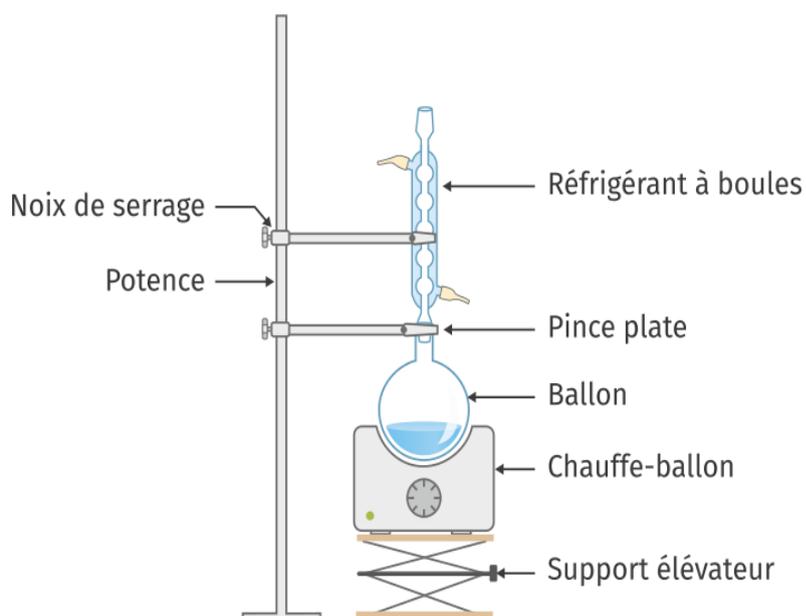


Figure 9 : Montage d'une distillation azeotropique (DEAN-STARK)

L'huile est chauffée avec un solvant (ex. xylène) qui est immiscible avec de l'eau et à un point d'ébullition élevé. L'eau contenue dans l'huile est distillée directement puis se condense et est recueillie dans un tube gradué ; le volume d'eau retiré est alors mesuré. (ANNEXE 7)

La teneur en eau est calculée et exprimée en pourcentage de volume de l'échantillon :

$$\text{Teneur en eau} = \frac{V_{\text{eau}}}{V_i} \times 100$$

Avec :

V_{eau} : volume d'eau en ml

V_i : volume initial de l'échantillon en ml.

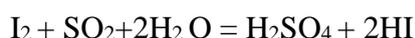
b. Titration selon la méthode Karl Fischer

Le titrage selon Karl Fischer est utilisé dans de nombreuses applications et dans divers domaines, comme par exemple le dosage de l'eau dans les denrées alimentaires, les produits chimiques, les produits pharmaceutiques et les huiles minérales. (Merck, 2017).

Elle permet le dosage de l'eau dans les substances solides, liquides ou gazeuses. Elle est utilisée habituellement pour déterminer des teneurs en eau avec une vaste plage de concentration, allant de 1 ppm à 100 %.

Le dosage peut être réalisé avec deux types d'appareillage : l'un coulométrique, où le réactif est préparé par électrolyse directement dans la cellule de dosage ; l'autre, volumétrique, où le réactif est ajouté à l'aide d'une burette (Lavaizelle, et al., 2016).

Le principe de base de la méthode de KF est basé sur la réaction décrite par R.W Bunsen :



Le réactif de Karl-Fischer est composé de diiode et de dioxyde de soufre en solution dans une amine organique (BN) et un alcool (R-OH) qui est le méthanol. Initialement l'amine utilisée était la pyridine qui est évincée pour sa toxicité et actuellement remplacée par de l'imidazole.

Tant qu'il y a de l'eau présente, l'iode est quantitativement réduit en iodure, le milieu est une solution d'iodure. Dès que l'eau est éliminée, un excès d'iode apparaît. Ce qui permet la détection de l'équivalence par potentiomètre à intensité contrôlée, ou par ampérométrie, les deux techniques utilisant la même sonde à deux électrodes de platine indicatrices

III.3. Caractérisation des adsorbants

III.3.1. Activation chimique du Fenugrec

L'activation chimique (acide) est une technique qui permet d'augmenter le pouvoir adsorbant pour qu'il devienne plus fort. Cette activation est réalisée par voie chimique par l'action d'acides forts (acide sulfurique H_2SO_4).

L'activation par l'acide fort consiste à remplacer les cations de l'adsorbant par des protons tout en augmentant la surface adsorbante. (ANNEXE 9).



Figure 10 : Fenugrec avant (a) et après (b) activation chimique



Figure 11 : Bentonite avant (a) et après activation chimique (b)

III.3.2. Mise en forme (billes composites ALG/Fenugrec)

Une solution de sel d'alginate ou l'alginate contenant le matériau encapsulé (Fenugrec) est introduite dans une solution de chlorure de calcium à l'aide d'une burette afin de former des gouttes. La réaction rapide entre l'alginate et les chlorures de calcium à

la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution(ANNEXE 8).

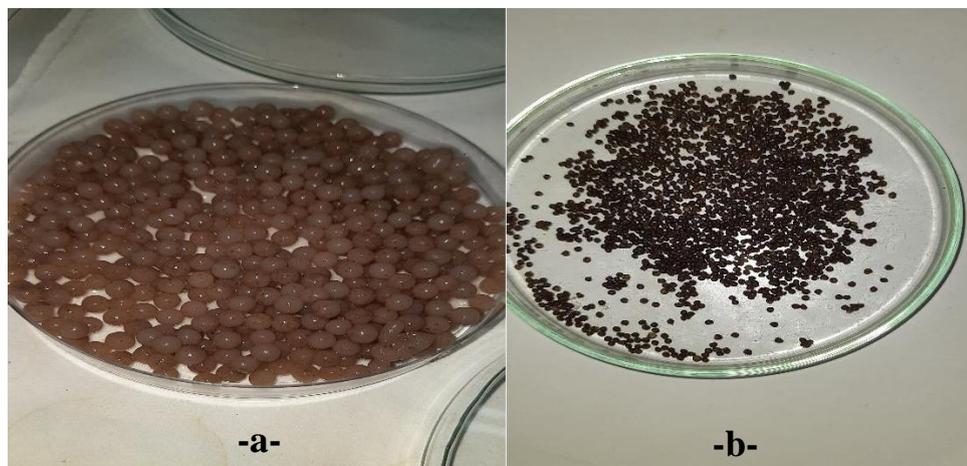


Figure 12 : Billes composites ALG/Fenugrec humides (a) et séchées (b)

III.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des particules de l'échantillon a été examinée en utilisant un microscope électronique à balayage type QUANTA 650. Elle est basée sur le principe des interactions électrons-matière, ou un faisceau d'électron balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image de trois dimensions de la surface.

III.4. Application de l'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption a été réalisée dans les conditions optimales, en mélangeant 1g d'adsorbant avec 50 mL de l'huile d'olive. Le mélange est maintenu en suspension sous une agitation magnétique suffisante, pour assurer une bonne homogénéité du système. Les prélèvements des échantillons sont effectués à des intervalles du temps réguliers et définis préalablement allant de 0 à 70 mn.

Le suivi de la quantité adsorbée a été fait par spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (ITF) dans le but de suivre le spectre correspondant au groupement O-H.

Les spectres ITF ont été mesurés dans le domaine du moyen infrarouge dont les longueurs d'ondes varie de 400et 4000 cm^{-1} ; à l'aide d'un spectromètre IR de type FTIR-8900 (SHIMADZU).

Des gouttes de l'huile (prélevée après différents temps d'adsorption) sont mis sur des pastilles de KBr qui seront par la suite analyser par FTIR.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre présente les résultats des expérimentations effectuées sur les différents échantillons de l'huile d'olive, la cinétique et les isothermes d'adsorption ainsi que la discussion et l'interprétation de ces résultats obtenus.

IV.1. Paramètres physico-chimique des huiles échantillonnées avant adsorption

IV.1.1. Acidité et indice d'acide

L'acidité libre est un indicateur qui permet d'évaluer l'altération de la matière grasse suite à un mauvais traitement ou à une mauvaise conservation, il est exprimé en pourcentage d'acide oléique (DIEFFENBACHER, et al., 1998)(CLAVÉ, 2008).

Les valeurs de l'acidité des huiles étudiées sont présentées dans le tableau 4 :

Tableau 4 : Taux d'acidité des huiles d'olives étudiées

Échantillon	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄
Acidité (%)	1.0125	0.9024	9.3624	8.5728
Norme COI	< 3,3 g d'acide Oléique libre/100g d'huile			

L'indice d'acide indique d'une part une éventuelle altération du fruit sur l'arbre après maturation et contribue à l'augmentation de l'acidité et d'autre part la réduction des substances aromatiques et le changement de la couleur. Les résultats des indices d'acide des échantillons sont représentés dans le tableau et le graphe suivants :

Tableau 5 : Répartition des échantillons d'huile d'olive selon l'indice d'acide.

Échantillons	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄
Indice d'acide	2.025	1.8048	18.7248	17.1456
Norme COI	< 4,0 mg de KOH / g d'huile			

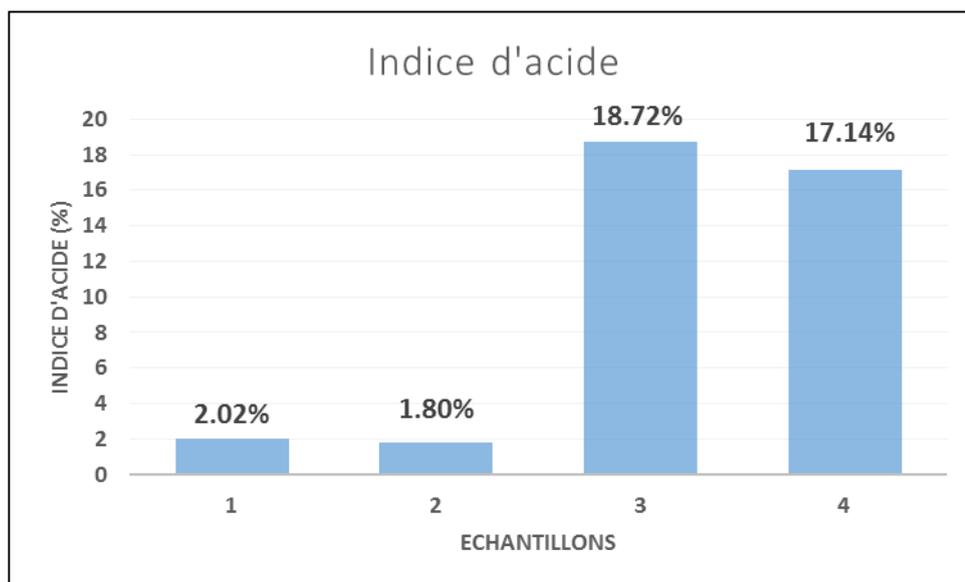


Figure 13 : Indice d'acide des quatre échantillons

Selon (**Gracia J-M., 1996**), Le taux d'acidité peut être influencé par la date de récolte et de trituration des olives et les conditions et la durée de stockage des olives (température, humidité) qui favorisent une hydrolyse des triglycérides et apparition des acides gras libres.

L'augmentation de l'indice d'acide au cours de stockage de l'huile a été observée par de nombreux auteurs. (**HILAN, et al., 2001**) et qui peut s'expliquer par l'hydrolyse spontanée ou enzymatique des triglycérides. (**ADRIAN, et al., 2002**).

L'acidité et l'indice d'acide les plus élevées correspondent à l'échantillon 3 de la wilaya de Bejaïa et le plus bas à l'échantillon 2 provenant de la wilaya de Blida.

Mis à part les échantillons de Bejaïa et Chlef, les indices sont inférieurs aux normes établies par le C.O.I., ce qui permet de dire que ces huiles sont de bonnes qualités et par conséquent elles conservent toutes leurs valeurs nutritionnelles ainsi que leurs caractéristiques organoleptiques.

L'évolution de l'indice d'acide ainsi que l'acidité des huiles étudiées est due à la formation d'acides gras libres par hydrolyse des triglycérides à cause de la présence d'une quantité résiduelle d'eau dans l'huile.

Les huiles contiennent assez d'acides gras libres provoquant une acidité élevée, en terme d'acide oléique.

IV.1.2. Indice de saponification

L'indice de saponification est un paramètre qui renseigne sur la longueur des chaînes des acides gras ou de leur poids moléculaire moyen. (Ollé, 2003.).

Cet indice est exprimé par la quantité en mg de KOH fixé par 1g de corps gras. (ADRIAIN, et al., 1998).

Les valeurs moyennes de l'indice de saponification des huiles d'olive analysées sont mentionnées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 6 : Valeurs de l'indice de saponification des huiles d'olives analysées

Échantillons	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄
Indice de saponification	187	194	170	179
Norme COI	184 - 196 (mg KOH/g d'huile)			

La variation des indices de saponification est en fonction de la variété des olives et le mode de récolte.

Il faut mentionner que ce paramètre est influencé par la composition en esters.

Un indice de saponification élevée correspond aux huiles qui sont riches en ester d'où la qualité de l'huile est meilleure.

Les résultats obtenus montrent une variation de la teneur en indice de saponification des quatre échantillons d'huile d'olive analysé cette variation est entre 170 et 193 (mg KOH/g d'huile).

Les valeurs des indices obtenues des échantillons E₁ et E₂ sont situées dans l'intervalle de la norme C.O.I pour les huiles vierges ce qui explique la richesse de ces huiles en esters ; par contre les échantillons E₃ et E₄ représentent des valeurs faibles des

indices de saponification (inférieure à la norme établie) donc une quantité moins d'esters (triglycérides) qui ont subis une réaction d'hydrolyse.

IV.1.3. Indice de peroxyde

L'indice de peroxyde mesure le degré de rancidité des matières grasses après une exposition à l'air. Cette dernière va entraîner la formation de peroxydes à partir des acides gras non saturés. (Lazzeri, 2009) Ce paramètre nous permet d'évaluer l'état de fraîcheur de l'huile. (PERRIN, 1992).

L'indice de peroxyde est le nombre d'hydro peroxydes formés dans un corps gras au cours de sa conservation. (KHALIF, et al., 2000).

La détermination de l'indice de peroxyde des huiles d'olive permet d'évaluer le niveau d'oxydation primaire par l'oxygène. L'action directe d'oxygène et l'action indirecte des autres facteurs qui permettent à l'oxygène de se fixer sur les acides gras entraînent l'oxydation de l'huile. (Meftah H., 2013)

Un indice de peroxyde bas indique que l'huile a été extraite rapidement après la récolte et qu'elle a été stockée dans de bonnes conditions. Il permet également de penser que l'huile ne s'oxydera pas prématurément et se conservera bien au cours du temps. Selon (Garnier, 2013).

Les valeurs de l'indice de peroxyde des différents échantillons d'huile ayant fait l'objet de notre étude sont données dans le tableau :

Tableau 7 : Valeurs de l'indice de peroxyde des échantillons analysés

Echantillon	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄
Indice de peroxyde (meq d'O ₂ /kg)	18	11.5	50.5	92
Norme COI	≤20 milliéquivalents d'oxygène peroxydique /Kg d'huile			

Les valeurs de l'indices de peroxyde, représentés dans le tableau varient entre 11.5 jusqu'à 92 meq O₂/kg.

Les valeurs obtenues pour les échantillons 1et 2 sont en dessous de la norme commerciale imposée (COI) ce qui nous permet de déduire que ces huiles sont de bonne

qualité alimentaire et peuvent être conservé plus de temps tant que leur I.P est inférieur à 20 meq d'O₂ /kg ; par contre les échantillons 3 et 4 dont les valeurs de l'indice de peroxyde sont respectivement 50.5 et 92 meq d'O₂ /kg dépassent de loin la norme exigée par le COI.

Les résultats obtenus sont parfaitement harmonisés avec ceux obtenus avec l'indice d'acide.

L'augmentation de l'indice de peroxyde peut être attribuée à la teneur élevée en acides gras libre, qui s'oxydent en présence de l'oxygène pour donner des peroxydes (produit primaire d'oxydations) (Tekaya, et al., 2005).

IV.1.4. Indice d'iode

L'indice d'iode est en relation avec le nombre de doubles liaisons des acides gras constituant l'huile pour déterminer le degré d'insaturation de l'huile : plus celui-ci est élevé plus l'huile est riche en acides gras insaturé ; d'où ce paramètre est en rapport direct avec le degré d'oxydation d'une huile.

Le tableau 8 représente les valeurs de l'indice d'iode des huiles d'olive :

Tableau 8 : Indice d'iode des échantillons étudié

Echantillons	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄
Indice d'iode	93	92.87	74.6	75
Norme COI	75-94 g d'iode/100 g de l'huile			

Les résultats ont montré une variation de la teneur en indices d'iode des quatre échantillons d'huile d'olive analysés. Ces taux varient en fonction de la variété des olives, la période ainsi que le mode de récolte. (Brunton, 1999).

L'indice d'iode des échantillons d'huiles d'olives analysées varient entre 74.6 et 93 g d'iode/100 g de l'huile.

On constate des indices d'iode élevée pour les échantillons E₁ et E₂ ce qui indique que ces huiles sont probablement riches en acides gras mono-insaturés et en acides gras polyinsaturés ; par contre des indices d'iode légèrement faibles pour les échantillons E₄ et E₅, cette diminution peut s'explique par de faibles teneur en acides gras insaturés due au

processus d'oxydation qui est confirmé par les résultats obtenus précédemment pour l'indice de peroxyde.

IV.1.5. Mesure de l'humidité

L'eau constitue un facteur limitant de la conservation de l'huile d'olive, c'est pour cette raison qu'elle doit se présenter à un seuil minimum ou complètement absente dans l'huile. En effet la présence de l'eau dans l'huile est susceptible d'avoir une incidence sur sa qualité (Karleskind, 1992)

a. Par distillation azéotropique

Les valeurs de la teneur en eau des échantillons étudiés par la méthode de distillation azéotropique sont représentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 9 : teneur en eau des échantillons étudiés par la méthode de distillation

Échantillons	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄
Teneur en eau(%volume)	0.5	1.1	1.89	1.3
Teneur en eau (mg/L)	500	1100	1890	1300

b. Par Karl Fischer

Les valeurs d'humidité obtenues par la méthode de dosage de Karl Fischer sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Taux d'humidité obtenue des échantillons étudiées par dosage Karl Fischer

Échantillons	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄
Teneur en eau(ppm)	659	1247.7	1971.1	1324.2

La teneur en eau a été déterminé par deux méthodes se rapprochent comme indique la figure ci-dessous

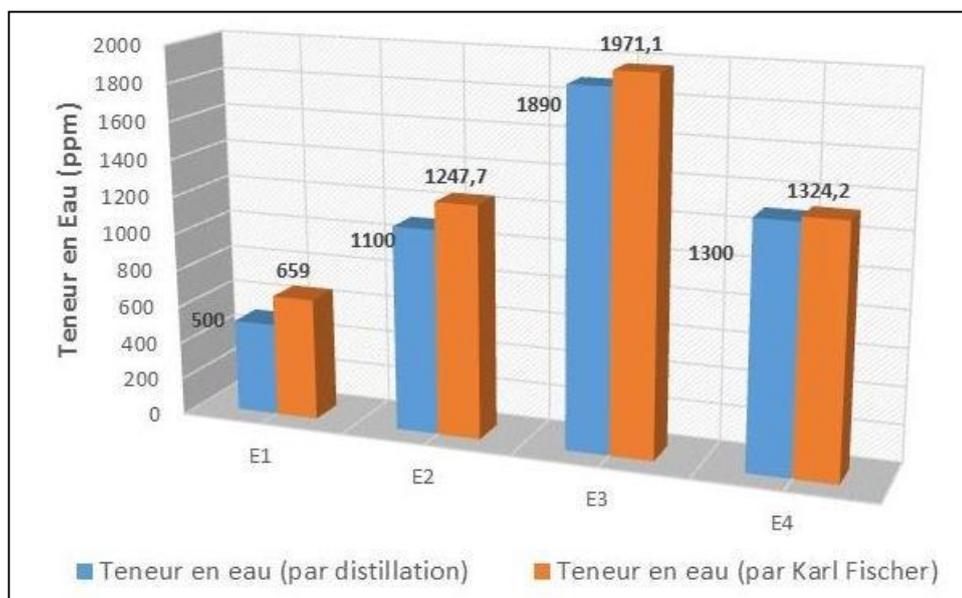


Figure 14 : Teneur en eau des échantillons étudiés par la méthode de distillation et par le titrage Karl Fischer

L'échantillon E₁ présente le taux d'humidité le plus faible (659 ppm) ; tandis que la valeur le plus élevée concerne l'huile de l'E₃ avec une teneur de 1971.1ppm

La variation des quantités d'eau présente dans les échantillons est en premier lieu à cause de la différence du milieu agricole d'où sont provenus les huiles échantillonnées ; plus précisément de niveau de maturité des fruits (olives) qui sont influencés par les conditions climatiques et de culture des olives ; ce qui conduit à une richesse en eau renfermé dans les tissus végétaux.

Cette différence d'humidité peut être due aussi aux ajouts des quantités d'eau lors de du procédé de malaxage durant la production de l'huile d'olive. Ainsi que les techniques et les appareils utilisés pour la séparation eau-huile peuvent présenter des faibles rendements et ne conduisent pas à la séparation complète de l'eau.

Ces valeurs d'eau constituent un facteur limitant dans la conservation de l'huile d'où elle doit se présenter en termes de traces ou totalement absente dans l'huile pour éviter toute détérioration nutritionnelle due à la teneur en eau

IV.2. Résultats de caractérisation des adsorbants

IV.2.1. Analyse microscopie électronique à balayage

a. Bentonite

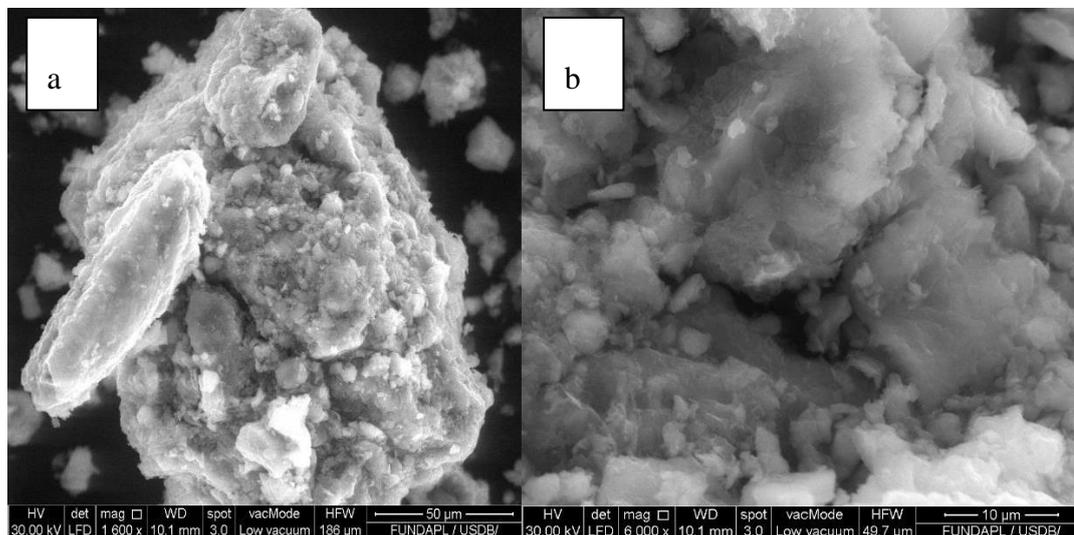


Figure 15 : Micrographie de la bentonite : (a) 50 μ m ; (b) 10 μ m

b. Fenugrec

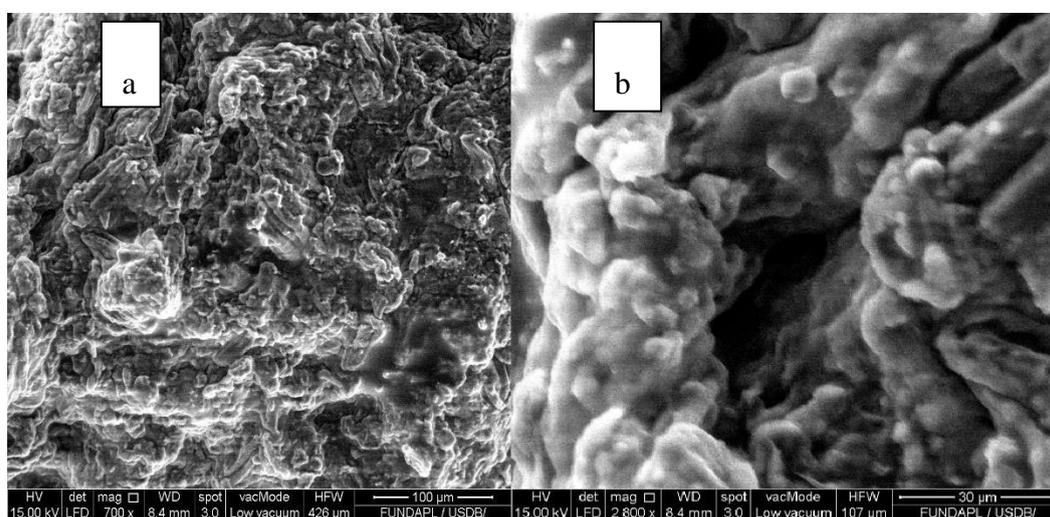


Figure 16 : Micrographie du fenugrec : (a) 100 μ m ; (b) 30 μ m

D'après les images obtenues par micrographie, on constate que la surface du fenugrec est rigeuse comprenant des pores importants ce qui permet à l'eau de se fixer sur différents sites, par contre la surface de la bentonite est homogène et opaque. Elle présente moins de pores à la surface.

IV.3. Résultats de l'adsorption

IV.3.1. Cinétique d'adsorption

Afin de déterminer le temps d'équilibre de l'adsorption de l'eau par les deux adsorbants utilisés, nous avons suivi l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre adsorbant-adsorbat ; ces suivis ont été fait par analyse IR, ou on a traité le groupement O-H comme indique les figures ci-dessous :

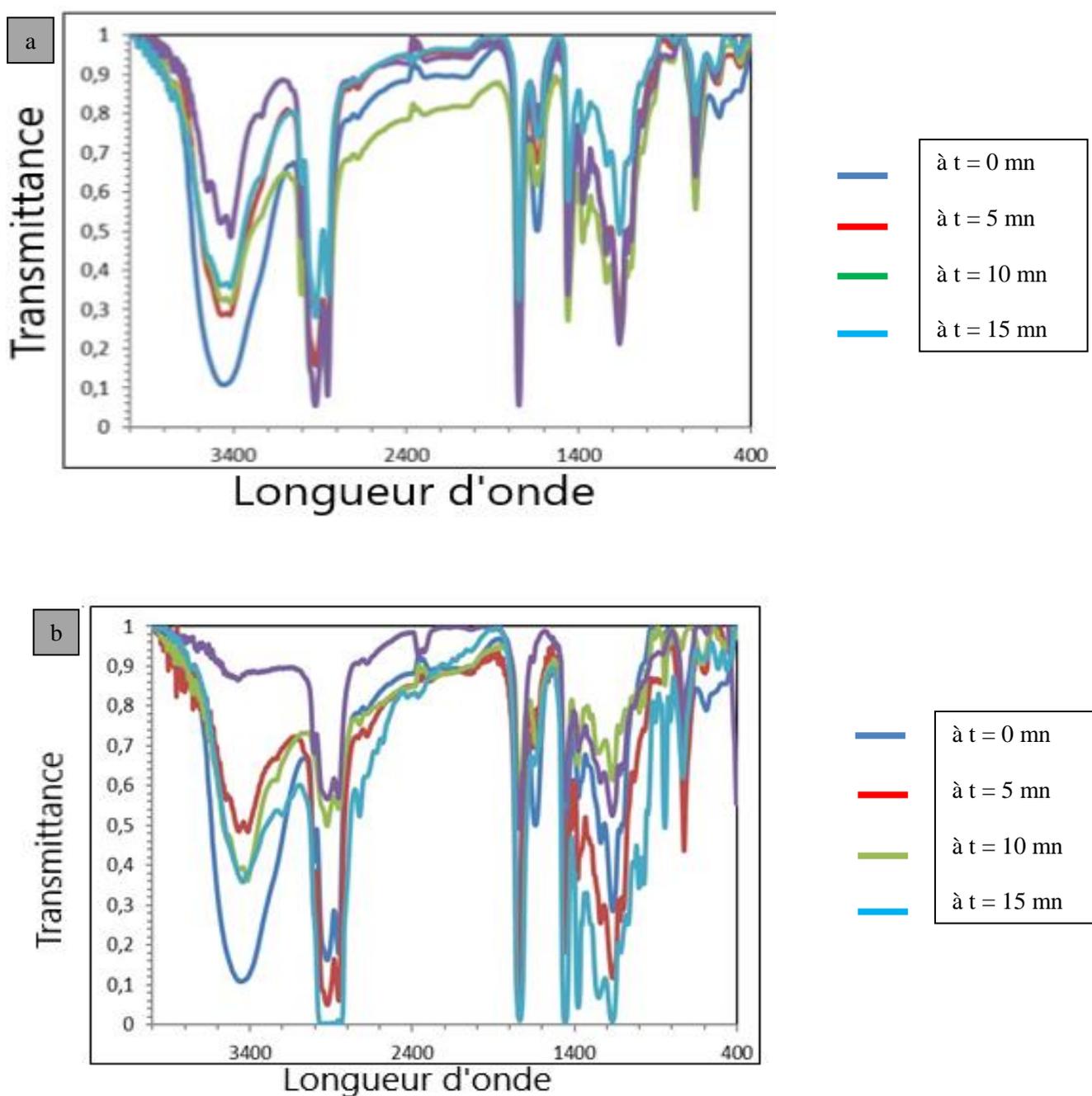


Figure 17 : Spectres infrarouge après adsorption : (a) par la bentonite ; (b) par le fenugrec

L'évolution de la quantité d'eau adsorbée en fonction du temps est représentée dans les figures suivantes :

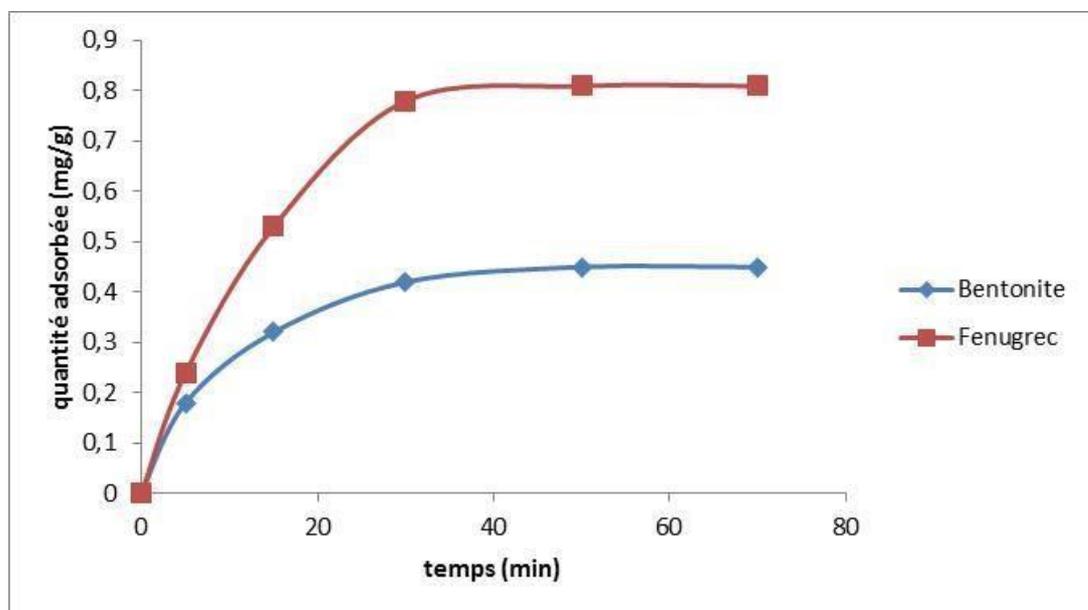


Figure 18 : Cinétique d'adsorption de l'eau par la bentonite et le fenugrec

Les résultats des figures montrent que les quantités adsorbées de l'eau sur les adsorbants utilisés (la bentonite et le fenugrec) augmentent au fur et à mesure que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Dès les premières minutes de contact huile/adsorbant, une forte adsorption de l'eau est remarquée. La rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le fait qu'en début de ce phénomène, le nombre de sites actifs disponibles à la surface des adsorbants est beaucoup plus important que celui des sites restants au-delà d'un certain temps.

Après 30 mn de contact, la quantité d'eau adsorbée devient maximale ; et la cinétique est alors constante et cela peut être interprétée par le nombre de sites actifs qui est occupé à la surface des matériaux adsorbants.

IV.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique de l'adsorption explique la variation de l'adsorption d'un adsorbant en fonction du temps, et ses paramètres donnent des informations importantes sur la modélisation et la conception du processus de bio sorption.

À cette fin, les données d'adsorption ont été analysées avec deux modèles cinétiques : le pseudo- premier ordre, le pseudo- second ordre (Figure 20, Figure21).

a. Modèle du pseudo premier ordre

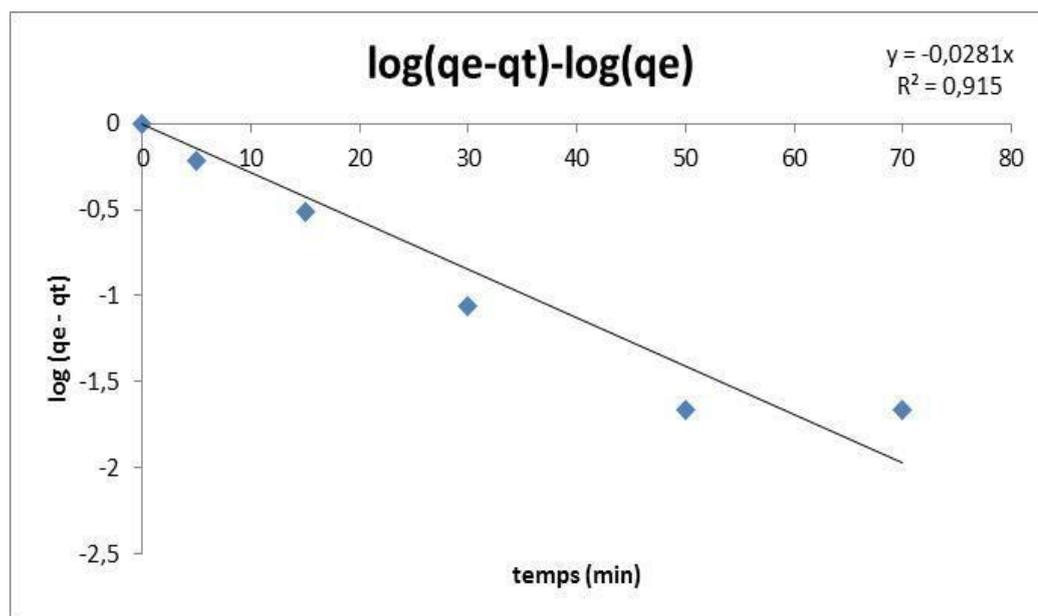


Figure 19 : Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à l'adsorption de l'eau par la bentonite

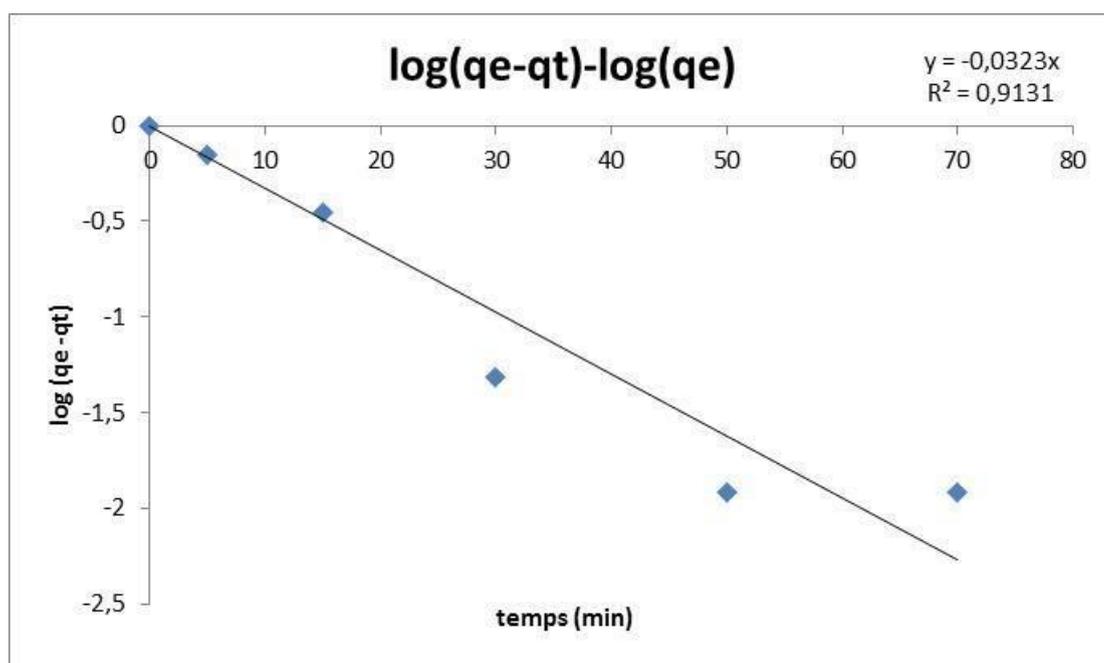


Figure 20 : Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à l'adsorption de l'eau par le fenugrec

b. Modèle du pseudo deuxième ordre

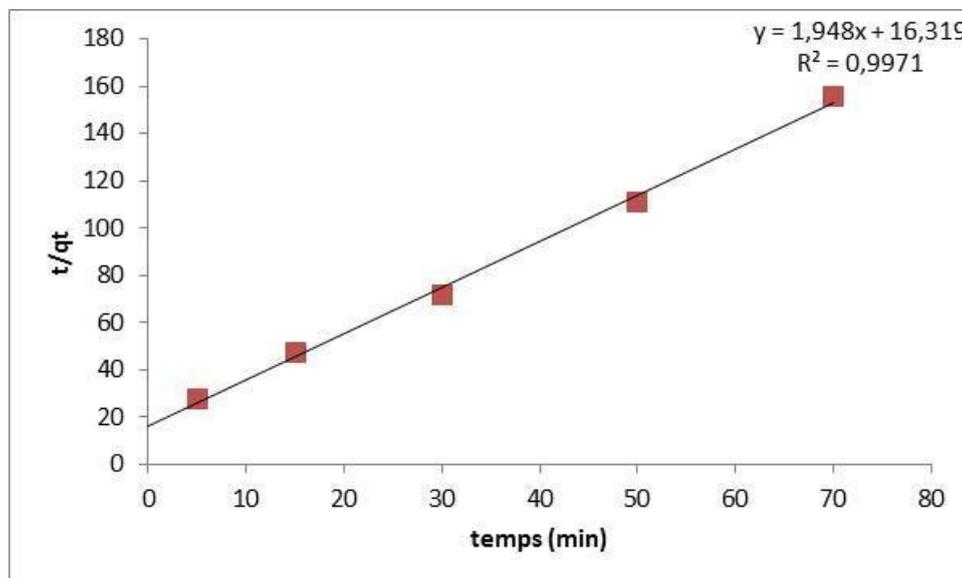


Figure 21 : Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à l'adsorption de l'eau par la bentonite

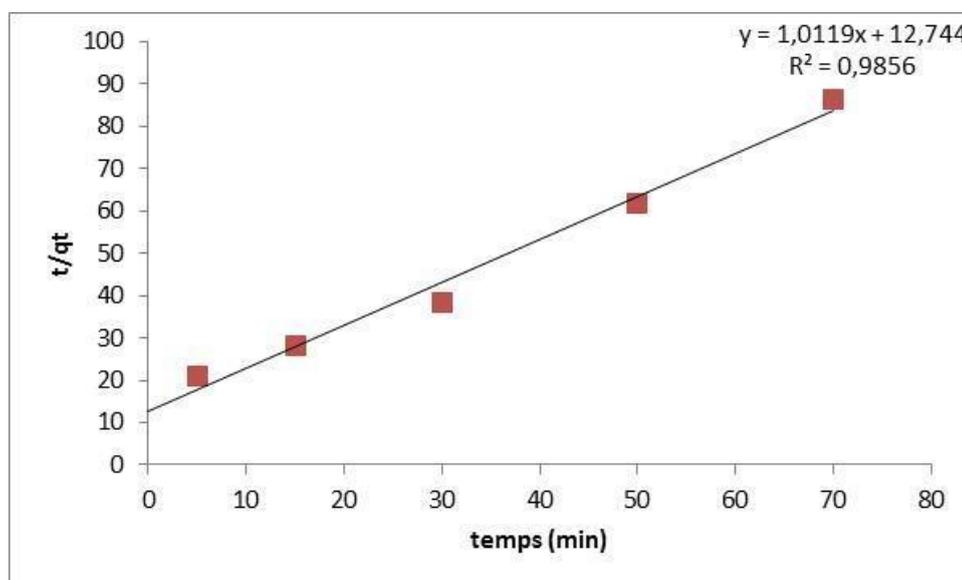


Figure 22 : Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à l'adsorption de l'eau par le fenugrec

La variation du $\log(q_e - q_t)$ et du t/qt en fonction du temps est linéaire. Ces variations présentent des coefficients de corrélation R^2 satisfaisants ($R^2 \approx 1$). À cet effet nous pouvons conclure que la cinétique répond au modèle du pseudo-premier ordre ainsi que le modèle du pseudo deuxième ordre.

Tableau 11 : Comparaison des paramètres cinétiques des deux modèles.

Adsorbants	Modèle cinétique pseudo-premier ordre		Modèle cinétique pseudo-second ordre	
	Fenugrec	Bentonite	Fenugrec	Bentonite
R²	0.913	0.915	0.985	0.997
k₁/k₂ (min⁻¹)	0.0737	0.06448	0.08022	0.2326
Q_e (mg/g)	0.82	0.46	0.82	0.46
SSE	0.00313	0.00484	0.00977	0.01795
SAE	0.097007	0.127807	0.18248	0.26044

D'après le tableau 11, la constante cinétique k_2 montre une rétention assez rapide pour la bentonite contrairement au Fenugrec d'où la bentonite adsorbe plus rapidement que le Fenugrec.

Le calcul d'erreurs SEE et SAE (**Annexe 10**) permet de déduire que le modèle du pseudo deuxième ordre présente moins d'erreurs par rapport au modèle du pseudo premier ordre. Pour cela on peut conclure que la cinétique d'adsorption correspond le mieux au modèle pseudo deuxième ordre. Ceci est confirmé dans notre cas dont on a un seul paramètre qui varie en fonction du temps (quantité adsorbée).

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a montré la possibilité d'élimination des traces d'eau existants dans l'huile d'olive par l'utilisation de deux adsorbants possédant un pouvoir hygroscopique et une capacité élevée de se remplir et à se vider de l'eau.

Un ensemble de caractéristiques physico-chimiques permet d'évaluer la qualité de l'huile d'olive. Ces caractéristiques sont influencées négativement par la durée et les conditions de stockage (acidité élevée ; indice de peroxyde grand, augmentation de la teneur en eau contenue dans l'huile...).

L'huile d'olive peut subir différentes altérations au cours de sa production et son stockage dont l'hydrolyse et l'oxydation sont les principales voies affectant la durée de vie, la qualité organoleptique et nutritionnelle de cette huile.

La présence de l'eau dans l'huile est susceptible d'avoir une incidence sur sa qualité. L'eau est le facteur limitant qui provoque l'hydrolyse des triglycérides pour libérer du glycérol et des acides gras qui vont par la suite provoquer l'oxydation de l'huile. C'est pour cette raison qu'elle doit se présenter à un seuil minimum ou complètement absente dans l'huile.

Dans le but de prolonger la conservation de l'huile d'olive, le phénomène d'adsorption a bien été adapté pour la disparition progressive des molécules d'eau présente dans l'huile.

Le fenugrec et la bentonite ; deux adsorbants présentant une capacité élevée d'adsorption et des propriétés hydrophiles importantes ont bien été choisis pour l'application du phénomène d'adsorption.

Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que le fenugrec est le meilleur adsorbant, la diffusion de l'eau à l'intérieur de la particule de fenugrec est plus rapide par rapport à la bentonite.

Deux modèles cinétiques, pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ; sont utilisés pour tester la cinétique d'adsorption ; ils ont montré que l'adsorption d'eau présente dans l'huile peut fournir les meilleurs résultats par le modèle de pseudo-premier ordre ; pour les deux adsorbants utilisés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- ADRIAIN et POTUS J., POIFFAIT A. et DAUVILLIER P.,. 1998.** *Introduction à l'analyse nutritionnelle des denrées alimentaires. Ed Tec &Doc Lavoisier Paris. p : 53.* 1998.
- ADRIAN et J., FRANGE R. et POTUS. 2002.** *La science alimentaire de A à Z, Technique & documentation. LAVOISIER.3eme edition. 2002.*
- Alais, C et G, Linden. 1997..** *Lipides, vitaminesin Abrégé de biochimie alimentaire. Ed. 1997.*
- Alboofetileh et M., Rezaei, M., Hosseini, H., and Abdollahi, M. 2013.** *Effect of montmorillonite clay and biopolymer concentration on the physical and mechanical properties of alginate nanocomposite films. J. Food Eng. 117, 26–33. 2013.*
- ARDITTI, G. 1968.** « *Technologie chimique industrielle II : les transferts de matière sans intervention de la chaleur- les modes de transmission de la chaleur* », Eryolles, Paris, p164 . 1968.
- Azzouzi, M El. 1999.** *Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état. 1999.*
- BENABID, H. 2009.** *Caractérisation de l'huile d'olive algérienne apports des méthodes chimiométrique. Thèse de doctorat en Sciences Alimentaires. Université Mentouri de Constantine institut de la nutrition, de l'alimentation et des technologies agro-alim. 2009.*
- Benrachou N. 2013..** *Etude des caractéristiques physicochimiques et de la composition biochimique d'huile d'olive issues de trois cultivars de l'Est Algérien. Thèse de Doctorat en Biochimie Appliqué. Université Badji Mokhtar Annaba. 2013.*
- Bierhalz et A.C.K., da Silva, M.A., Braga, M.E.M., Sousa, H.J.C., and Kieckbusch, T.G. 2014.** *Effect of calcium and/or barium crosslinking on the physical and antimicrobial properties of natamycin-loaded alginate films. LWT - Food Sci. Technol. 57, 494–501. 2014.*

Bouhadjra. 2011. *Etude de l'effet des antioxydants naturels et de synthèse sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge. Mémoire de magister. Chimie, Université de TIZI OUZOU, p96.* 2011.

Brunton, J. 1999. *pharmacognosie. Photochimie, plantes médicinales ,3ème édition, tec et doc .p 45.* 1999.

Burton. 1986.. *Pharmacognosie. Photochimie, plantes médicinales, 3ème édition, tec et doc. p 120.* 1986.

CA. 1989. *Codex Alimentarius; Norme Codex pour les huiles d'olive vierges et raffinées et.* 1989.

Campañon et L., Bruno, E., and Martino, M. 2014. *Effect of microwave treatment on metal-alginate beads. J. Food Eng. 135, 26–30.* 2014.

CeydaBilgic. 2005. « *Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate mineral* », *Journal of colloid and Interface Science* ; 281, 33-38,. 2005.

Chan et E.-S., Lim, T.-K., Voo, W.-P., Pogaku, R., Tey, B.T., and Zhang, Z. 2011. *Effect of formulation of alginate beads on their mechanical behavior and stiffness. Particuology 9, 228–234.* 2011.

CLAVÉ. 2008. *Quels avenir pour les huiles d'olive des Alpes de Haute Provence, mémoire d'ingénieur, Montpellier Sup Agro Institut des Régions Chaudes, France, p71.* 2008.

COI. 2018. *Consommation mondiale d'huile d'olive.* 2018.

— **2015.** *Norme commerciale applicable aux huiles d'olive et aux huiles de grignons d'olive COI/ T.15/NC n°3/Rév. 8.* 2015.

— **2009.** *Norme commerciale applicable aux huiles d'olive et aux huiles de grignons d'olive COI/T.15/NC N° 3/ Rév.5.* 2009.

— **2005.** *Norme commerciale; Règlement (CEE) N°2568/91.* 2005.

Delpech, J.P. et M.A. Figueres, N. Mari. 2000. *Editions Eyrolles, Paris , 16, 23, 15,17.* 2000.

Demirbas A., Sari A., Isildak O., J. 2006. *hazardous Materials B*, 135, 226-231. 2006.

Desjardins, R. 1990. *Le traitement des eaux 2ème édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal.* 1990.

DIEFFENBACHER et A. BUXTORF U. P. DERUNGS R. FRIEDLI R. K. ZÜRCHER, K., 1998. *Graisses comestibles, huiles comestibles et graisses émulsionnées. In Manuel suisse des denrées alimentaires. Ed MSDA. , p 149.* 1998.

DUGO, G et D., LO-TURCO V. et POLINCO. 2004. *caractérisation d'huile d'olive vierge sicilienne. Variation qualitative des huiles des fruits des cultivars « Biancolilla » « noellera delbelice » « cerasuala », « tondaiblea » et « crastu » en fonction des tec.* 2004.

EI-Batouti, M et Sadek O, Assaad F.F., 2003. "Kinetics and Thermodynamics Studies of Copper Exchange on Na-montmorillonite Clay Mineral ", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 259, 223-227. 2003.

El Antari A., El Moudnit A., Ajana H., 2002. *Influence de la variété et de l'environnement sur la composition chimique de l'huile d'olive vierge extra au Maroc.* 2002.

Errais et E., Duplay, J., Elhabiri, M., Khodja, M., Ocampo, R., Baltenweck-Guyot, R., and Darragi, F. 2012. *Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 403, 69–78. 2012.

FAO. 2001. (*Food and Agriculture Organization .* 2001.

fiche d'information. 2002. *Généralités corps gras V.01.* 2002.

G.P.CICHE LLIA, PERTE. 2004. *Hight-performance liquide chromatographic analysis of chlorophylls , pheophyténs and carotenoids in virgin olive oil; chemometric apprioatch variety classification ,journal of chromatography A.1046,141.146.* 2004.

Garnier. 2013. *Huiles d'olive.* <http://www.quechoisir.org>. 2013.

Ghalmi R. 2012. *Effet de facteurs agronomiques et technologiques sur le rendement et la qualité de l'huile d'olive. Thèse de Magister en Science Alimentaires. Ecole Nationale Supérieure Agronomique El-Harrach Alger. Pp66. 2012.*

Giles. 1965. *Journal of the Chemical Society.* 1965.

GILLES.G. 2003. *Obtention d'une huile d'olive vierge extra de hautes qualités nutritionnelles et organoleptiques. Synthés bibliographique. Université mont pallier. Gouveia j.b. 2003.*

Gow-ChinYen, Duh, Pin-Der et Hui-LingTsai. 2002. « *Antioxidant and pro-oxidant properties of ascorbic acid and gallic acid* », *Food Chemistry*, vol. 79, p. 307-313. 2002.

Gracia J-M., SELLER S. et PEREZ6CAMINO M-C. 1996. *Influence of fruit ripening on olive oil quality. J. Agric Food Chem, N° 44, PP3516 – 3520. 1996.*

Grasdalen et H., Larsen, B., and Smisrod, O. 1981. *studies of monomeric composition and sequence in alginate. Carbohydr. Res. 89, 179–191. 1981.*

Hadjou, L., Lamani, O., Cheriet, F. 2013. *Labellisation des huiles d'olive algériennes: contraintes et opportunités du processus? New Medit 12, 35–46. 2013.*

Harwood J.L., Aparicio R.,. 2000. *Handbook of olive oil: analysis and properties. Gaithersburg, Maryland, USA: Aspen publications, Inc. p. 620. 2000.*

HILAN et FANNOUS H., FRANCIS R.,. 2001. *Evaluation de la qualité des huiles d'olive vierges par rapport aux types de récipients utilisés de récipients utilisés durant le stockage. Annales de Recherche Scientifique N°3 (2001), P 141-156. 2001.*

I.T.A.F.V. 2018. *Institut Technique de l'Arboriculture fruitière et de la Vigne : La culture d'olivier. 2018.*

JEANTETR, CROGUENECT et BRULEG., SCHUCKP et. 2006. *Sciences des aliments : biochimie. Microbiologie. Procédés. Produits. 2006.*

Joaqin Velasco, Carmen Dobarganes. 2002. *Oxydative stability of virgin olive oil. Eur. J. Lipidsc Technol. 104 661-676. 2002.*

- KAHOULI. 2010.** *Effet antioxydant d'extraits de plantes (Laurus nobilis L., Rosmarinus officinalis, Origanum majorana, Oléa Europea L.) dans l'huile de canola chauffée. Pour l'obtention du grade de Maître es sciences (M.Sc.). Université Laval. Québec. P 18- 21. 2010.*
- Kanouri, R et A., Labide. 2012-2013.** *Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla., 2012-2013.*
- Karleskind. 1992.** *Manuel des corps gras. Ed TEC et Doc. Lavoisier. Paris. P.12-19. 1992.*
- KHALIF et AYADI M., GRATI kAMMOUM N., HAMIDI M., REKIK H., REKIK. 2000.** *Effet du système d'extraction sur la qualité de l'huile d'olive en cours de stockage ou conservation. Revue ezzaitouna 6. 2000.*
- KIRITSAKIS, A.K. 1990.** *Olivae, 72, 28 (. 1990.*
- Krasaekoopt et W., Bhandari, B., and Deeth, H. 2003.** *Evaluation of encapsulation techniques of probiotics for yoghurt. Int. Dairy J. 13, 3–13. 2003.*
- Lavaizelle, et al. 2016.** *document original R Fréze . 2016.*
- Lazzeri. 2009.** *Les défis de la mondialisation pour l'oléiculture méditerranéenne. L'olivier en Méditerranée, conférence Centre Culturel Français deTlemcen – Algérie. Centre d'Études et de Recherches Internationales et Communautaires (CERIC) – UMR CNRS 6201 -. 2009.*
- LAZZEZ, M, COSS ENTINE et B., KHLIF M et KARTAY. 2006.** *Edition de l'évolution des stérols, des alcools aliphatiques et des pigments de l'huile d'olive au cours du processus de maturation, 27.32. 2006.*
- Lezehari. 2011.** *Préparation et caractérisation de supports adsorbants innovants à base d'argiles pontées et d'alginate: application à l'adsorption de composes organiques et métaux lourds. Thèse. University of Limoges. 2011.*
- M.S. RANA, A.A. AHNOED, J. Am. 1981.** *Oil Chem. Soc., 58,630 . 1981.*

- Meftah H., Latrache H., Hanine H., Zahir H et El Louali M. 2013.** *Comparaison des caractéristiques physicochimiques des huiles d'olives issus de différentes zones de la région Tadla Azilal (Maroc).* 2013.
- Merck, Aquastar. 2017.** *un dosage de l'eau plus précis Réf. PB1872FREU Ver. 2.0.* 2017.
- Monarrez. 2004.** *Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse d'octorat, institue agronomique Paris - Grignon.* 2004.
- Ollé, M. 2003..** *Analyse des corps gras. Techniques de l'ingénieure, traité analyse et caractérisation. Pp 4.* 2003.
- OUAINI et Medawar S, Daoud R, Ouaini R, Chebib H, Rutledj D, Estephan N., 2005.** *état actuel des huileries d'olive au liban potentiel de production new medit n 4 P 33.* 2005.
- Paladin, Paul.** huiles&olives. <https://huiles-et-olives.fr/bien-conserver-son-huile-dolive/>. [En ligne]
- Paques et J.P., van der Linden, E., van Rijn, C.J.M., and Sagis, L.M.C. 2013.** *Alginate submicron beads prepared through w/o emulsification and gelation with CaCl2 nanoparticles. Food Hydrocoll. 31, 428–434.* 2013.
- PERRIN L, L. 1992.** *Les composés mineurs et les antioxydants naturels de l'olive et de son huile revue française des corps gras 39eme année, N° 12 : pp 25-32.* 1992.
- PERRIN, L J. 1992.** *les composés mineurs et les antioxygènes naturels de l'olive et de son huile .Mise au point .Rev..Fr. Corps Gras, .V39 : 25-32.* 1992.
- PERRIN, L.L., 1992.** *Les composés mineurs et les antioxydants naturels de l'olive et de son huile revue française des corps gras 39eme année, N° 12 : pp 25-32.* 1992.
- Rafiee et A., Alimohammadian, M.H., Gazori, T., Riazi-rad, F., Fatemi, S.M.R., Parizadeh, A., Haririan, I., and Havaskary, M. 2014.** *Comparison of chitosan, alginate and chitosan/alginate nanoparticles with respect to their size, stability, toxicity and tr.* 2014.

RAHMANIM. 1989. *photooxydation des huiles d'olive : Influence de la composition chimique* revue Française des corps gras 36eme année N° 1/2.PP/25-32. 1989.

RANCERO, A.V. (1978). *Les Polyphénole de l'huile d'olive et leur influence sur les caractéristiques de l'huile.* Revue française des corps gras .1 :21-26. (1978).

Rocher et V., Siaugue J. M., Cabuil V. and Bee A. 2008. "Removal of organic dyes by magnetic alginate beads." *Water Research* 42(4-5): 1290-1298. 2008.

Rocher, V. (2008).. *Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique.* phd thesis. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. (2008).

RYAND et S., ROBARDS K et LAVÉE. 1998. *évolution de la qualité de l'huile d'olive olivee.*N°72 :23-38. *Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach.* *Journal of Chemical Education.* 1998.

Sakhama, Fatima. 2012. *Immobilisation de l'uranium et des terres rares par l'hydroxyapatite et les sulfates de calcium: condition, quantifications et mécanismes,* thèse de doctorat d'état, Université Mohamed V-Agdal Rabat. 2012.

SEBASTIEN V. 2010. *Enrichissement nutritionnel de l'huile d'olive: Entre Tradition et Innovation* (UNIVERSITE D'AVIGNON ET DES PAYS DE VAUCLUSE. 2010.

SESVILLE M, BOLDIOLI M., MARIOTI F ., MONTERO G. F. 2003. *Phenolic Composition of olive fruit and virgin olive oil: Distribution in the constitutive parts of fruit and evolution during the oil mechanical extraction process* *ISHSACTO Horticulturae.* 474: In. 2003.

SIFI., BEN HAMIDA J et AMAMOU T. 2001. *Impact du système de trituration des olives sur la qualité de l'huile obtenue.* *Olivae* 87 : 37 P. 2001.

SUN, Lian-Ming et Francis MEUNIER, Nicolas BRODU, Marie-Hélène MANERO. 2016. . *Adsorption- Aspects théoriques.* *Technique de l'ingénieur,* (Réf : J2730 v2). 2016. .

Tanouti et al. 2010. *CARACTERISATION D'HUILES D'OLIVE PRODUITES DANS DES COOPERATIVE PILOTES (LAKRARMA ET KENINE) AU NIVEAU DU MAROC ORIENTAL.* 2010.

Tekaya, Ben et .M, . Hassouna. 2005. *Etude de la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge.* 2005.

TREMOLEIRES J et al. 1980. *Manuel d'alimentation humaine. Tome1 : les bases d'alimentation.* Ed : E.S.F.Paris. P553. 1980.

U Liège University. https://www.reflexions.uliege.be/cms/c_7325/adsorbant-adsorption.
[En ligne]

U Liège University. https://www.reflexions.uliege.be/cms/c_7325/adsorbant-adsorption.
[En ligne]

Veillet. 2010. *Enrichissement nutritionnel de l'huile d'olive : Entre Tradition etInnovation. Thèse doctorat en sciences. L'Université d'Avignon et des pays de Vaucluse.Spécialité chimie. Pp 126.* 2010.

Weber et J., Mc Ginley R. M. and Katz L. E., J. 1991. *Water. Research., 25,p 499-528, .* 1991.

Yang D. P., Kong D. X., Zhang H. Y., 2007. *Multiple pharmacological effects of olive oil.* 2007.

ANNEXE

Annexe 1 : Procédés d'extraction de l'huile d'olive

Les différents procédés utilisés pour l'extraction de l'huile d'olive peuvent employer des techniques et des instruments divers mais tous suivent un même principe de base :

- **La récolte des olives** : Il existe de nombreuses techniques de récolte des olives variant en fonction de la destination finale de ces olives, de la nature du sol et de la superficie de l'exploitation. Il existe deux méthodes de récolte : la récolte à la main et la cueillette au peigne manuel
- **Lavage** : Cette opération a pour but de débarrasser les olives de toutes impuretés, qu'elles soient d'origine végétale (feuilles, brindilles ...) ou minérale (terre, poussières, pierres et d'autres matières solides).
- **Broyage** La libération de l'huile des tissus végétaux commence par le broyage des olives. Cette opération a pour but de briser la paroi de ces vacuoles que l'on peut récupérer. A l'issue du broyage, on obtient une pâte.
- **Malaxage** : est une opération fondamentale pour augmenter le rendement à l'extraction plus exactement pour libérer une quantité d'huile maximale
- **Séparation des phases** : elle permet de dissocier la phase solide (appelée grignon) de la phase liquide qui renferme l'huile et les eaux de végétation
- **Décantation** : elle consiste à séparer l'huile des eaux de végétation appelées margines soit par décantation naturelle (différence de densité d'huile et de l'eau) soit par l'utilisation des centrifugeuses verticales à assiettes

Annexe 2 : Structure chimique de l'alginate

Structure chimique : L'alginate fait partie de la famille des polymères naturels très abondant dans la nature ; linéaire, de structure hétérogène, ce polysaccharide est extrait à partir d'algues brunes. Il est constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide β -D-mannuronique (noté M) et l'acide α -L-guluronique.(noté G) (Grasdalen, et al., 1981)(Rafiee, et al., 2014)

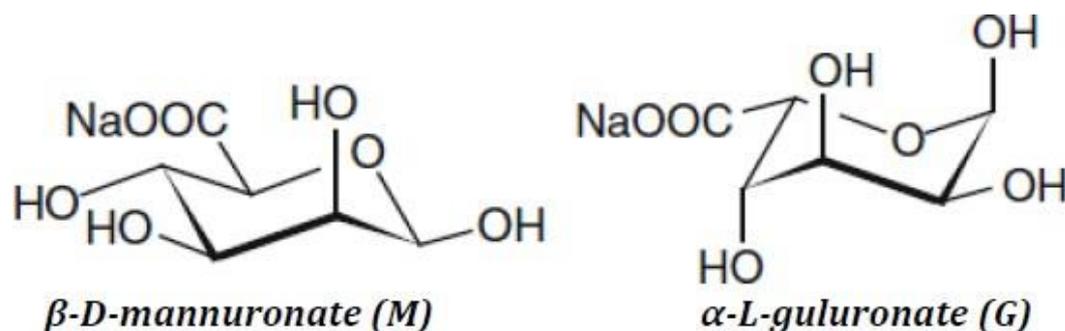


Figure 23 : Structure des blocs: (1 4)- β -D-mannuronate (M) et(1 4) - α -L-guluronate (G) d'alginate de sodium

Les motifs Met G sont organisés en blocs, formant ainsi des séquences répétitives donnant leurs propriétés aux chaînes d'alginate. Et comme présenté sur la figure, ces blocs forment des régions homopolymériques de motifs M (appelés blocs M), de motifs G (appelés blocs G) ou des régions de structure alternée (blocs MG).

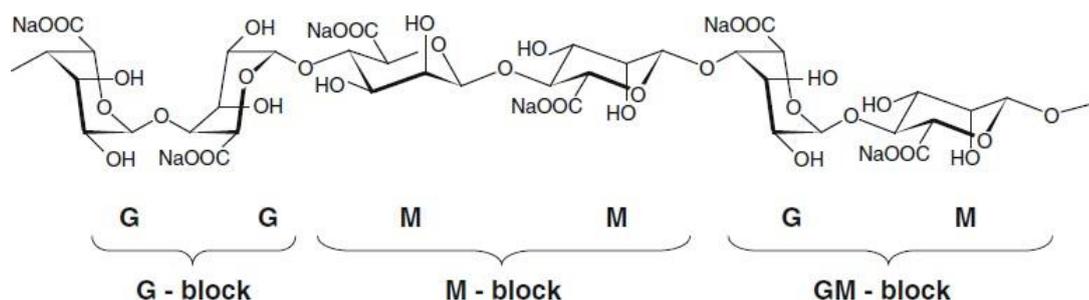


Figure 24 : La composition des blocs de l'alginate avec G-bloc, M-bloc, et MG-bloc

Annexe 3 : Acidité libre

➤ Matériels :

- 2 Eralen-Mayer ;
- 1 Burette de 10 ml;
- Balance analytique;
- Plaque chauffante

➤ Réactifs :

- Ethanol à 96% ;

- Solution de KOH à 0,1N ;
- Phénophtaléine, solution à 10 g/l dans l'éthanol à 96%.

➤ **Mode opératoire :**

La méthode utilisée est celle décrite par la norme ISO 660 de l'organisation internationale de normalisation.

- Mettre 25 ml d'éthanol dans un erlenmeyer
- Ajouter 0,5 ml de la solution de phénophtaléine porter à ébullition ;
- A température encore élevée, on neutralise avec précaution avec la solution de KOH à 0,1N (en utilisant une burette) tout en agitant l'Erlenmeyer jusqu'à apparition d'une coloration rose persistant ;
- Peser 2,5 g d'huile, dans un Erlen-Meyer 2 ;
- Ajouter l'éthanol neutralisé (contenu de l'Erlen-Meyer 1)
- Mélanger soigneusement, porter à l'ébullition et titrer avec la solution de KOH en agitant pendant le titrage ;
- Arrêter le titrage quand la coloration rose persiste pendant au moins 10S

Annexe 4 : indice de peroxyde

➤ **Matériels :**

- 1 erlenmeyer ;
- ·Pipettes 1 ml, 10 ml, 15 ml ;
- 1 bécher
- 1 burette de 10ml ou 25 ml

➤ **Réactif :**

- Chloroforme ;
- Acide acétique ;
- Solution aqueuse d'iodure de potassium ;
- Solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) à 0,01% ;
- Solution d'amidon à 1%.

➤ **Mode opératoire :**

- Peser 2 g d'huile dans un ballon
- Ajouter 10 ml de chloroforme ; puis 15 ml d'acide acétique tout en agitant afin de dissoudre l'échantillon ;
- Ajouter 1 ml d'iodure de potassium KI (solution aqueuse saturée préparée juste avant son emploi (0,5 g dans 1 ml d'eau distillée).
- Boucher aussitôt. Agiter énergiquement pendant 1 mn. Laisser 5 mn à l'abri de la lumière à une température comprise entre 15°C et 25°C ;
- Ajouter 75 ml d'eau distillée ; et titrer avec la solution de thiosulfate de sodium pour passer de la couleur orange à jaune pâle ;
- Ajouter 0,5 ml de la solution d'amidon. Agiter énergiquement. Si une couleur violacée apparaît, il y a présence de peroxydes ;
- Traiter, tout en agitant, avec la solution de thiosulfate de sodium (0,01 N) jusqu'à disparition de la coloration violette,
- Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions.

Annexe 5 : indice de saponification

➤ **Matériels :**

- Ballon rodé
- Réfrigèrent à reflux
- Chauffe ballon
- Burette

➤ **Réactifs**

- Solution d'hydroxyde de potassium (0.5 N)
- Solution d'acide chlorhydrique (0.5N)
- Phénophtaléine

➤ **Mode opératoire :**

- Peser 1g d'huile dans un ballon rodé ;
- Ajouter 25ml de KOH alcoolique
- Adopter le mélange contenu dans le ballon à un réfrigérant ;
- Placer dans un chauffe ballon ;

- Laisser à ébullition pendant une heure ;
- Refroidir le ballon sous l'eau du robinet ;
- Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine ;
- Titrer par une solution de HCl jusqu'à la disparition de la couleur rose et la réapparition de la couleur initiale du mélange ;
- Effectuer dans les mêmes conditions un essai à blanc

Annexe 6 : indice d'iode

➤ **Matériels**

- Flacon
- Burette
- Béchers

➤ **Réactifs**

- Solution de tétrachlorure de carbone
- Réactifs de Wijs
- Solution d'iodure de potassium KI (à 10%)
- Solution de thiosulfate de sodium (0.1N)
- Solution d'empois d'amidon

➤ **Mode opératoire**

- Peser la prise d'essai, à 1g près et l'introduire dans un flacon de 250ml.
- Ajouter 15ml du tétrachlorure de carbone et 25ml du réactif de Wijs.
- Après avoir bouché et agité, envelopper avec du papier noir et laisser reposer pendant une heure.
- Ajouter 20 ml d'iodure de potassium à 10% préparé instantanément et 150 ml d'eau distillée.
- Titrer avec la solution de thiosulfate de sodium à 0,1N jusqu'à ce que la couleur jaune due à d'iode ait presque disparu.
- Ajouter quelque gouttes d'empois d'amidon et poursuivre le titrage jusqu'à la disparition de la couleur bleu violette, la solution devient alors transparente.
- Effectuer de la même façon un essai à blanc.

Annexe 7 : mesure de l'humidité par distillation azéotrope

➤ **Matériels :**

- Eprouvette graduée de 100ml
- Ballon de distillation en verre
- Chauffe ballon : dispositif électrique de chauffage.
- Tube de recette
- Réfrigérant : système de refroidissement
- Pierres ponce

➤ **Mode opératoire :**

La méthode utilisée est celle décrite par la norme NF T60-113

- Introduire 100ml d'huile et 100 ml du xylène dans le ballon.
- Des pierres ponce sont placées dans le ballon afin de réduire les soubresauts.
- Monter l'ensemble de l'appareillage (ballon + tube de recette + réfrigérant)
- S'assurer que tous les raccords sont étanches à la vapeur d'eau. Introduire un tampon de coton dans l'extrémité supérieure du réfrigérant sans l'obstruer afin d'éviter que l'humidité atmosphérique ne se condense à l'intérieur.
- Faire circuler de l'eau froide (eau du robinet) dans la chemise du réfrigérant
- Chauffer le ballon de distillation en réglant le reflux à la base du réfrigérant au rythme de 2 à 5 gouttes par seconde.
- Le transfert d'eau terminé, laisser le tube de recette et son contenu refroidir jusqu'à la température ambiante de la recette. L'eau et le solvant se démarque nettement dans le tube recette.
- Lire le volume d'eau dans le tube recette (à l'interface eau-solvant)

Annexe 8 : Préparation des billes composites ALG/Fenugrec

➤ **Matériels**

- Balance
- Plaque chauffante avec agitation

- Burette
- Béchers

➤ **Réactifs**

- ALG-Na
- Fenugrec
- Eau distillée
- CaCl_2

➤ **Mode opératoire**

- Pour la préparation des billes mixtes alginate-Fenugrec ; 2g d'alginate et 4g de Fenugrec sont ajoutée à 94 ml d'eau distillée
 - Cette suspension est agitée à une température de 65 C jusqu'à ce qu'elle soit homogène
 - Pour former les billes, le mélange alginate-Fenugrec est dissout dans 94 ml d'eau distillée à une température de 65 sous agitation jusqu'à homogénéisation
 - Après refroidissement, la solution sera verser à l'aide d'une burette goutte à goutte dans 200 ml de solution de CaCl_2 (0.1 M)
 - Laisser les billes formées dans CaCl_2 pendant 24h jusqu'à 48h
 - Laver les billes plusieurs fois avec l'eau distillée à fin d'éliminer les ions libres et diminuer la force ionique dans des billes,
 - Laisser les billes à l'air ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) pour obtenir des billes sèches

Annexe 9: activation chimique

➤ **Matériels**

- Bécher
- Plaque chauffante avec agitation
- Entonnoir
- Erlenmeyer

➤ **Réactifs**

- Fenugrec
- Acide sulfurique (2N)

➤ **Mode opératoire**

- Peser 10g de Fenugrec
- Faire dissoudre la masse du Fenugrec pesée dans 100 ml d'acide sulfurique à une température de 60 C pendant 3h sous agitation
- Filtrer le mélange acide/Fenugrec pour séparer les 2 phases
- La phase solide est lavée deux fois par l'eau bi distillée chaude pour éliminer l'excès d'acide sulfurique imprégnant sa surface externe
- Séchez à l'étuve à 60 C pendant 24h puis broyez
- Pour former les billes, le mélange alginate-Fenugrec activée est ensuite introduit de la même manière décrite précédemment pour l'intrusion de solution d'alginate dans la solution de chlorure de calcium

Annexe 10 : Formule de calculs d'erreurs

$$SSE = \sum (q_{cal} - q_{exp})^2$$

$$SAE = \sum_{i=0}^n |q_{exp} - q_{cal}|$$