

# Nouvelle Méthode de Récupération des Polyphénols et d'autres Composants à partir des Margines Marocaines

Reda Elkacmi<sup>1,2</sup>, Nouredine Kamil<sup>2</sup>, Mounir Bennajah<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Département Chimie et Valorisation (CV), Faculté des sciences Ain-Chock, Université Hassan II de Casablanca, BP 5366 Maarif, Casablanca, Maroc

<sup>2</sup> Laboratoire de Mécanique Productive & Génie Industriel (LMPGI) ; Université Hassan II Ain Chock, Ecole Supérieure de Technologie, Km 7 Route El Jadida, Casablanca, Maroc

<sup>3</sup> Département Génie des Procédés, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Rabat (ENSMR), BP 753 Agdal, Rabat, Maroc  
redakcm@gmail.com

**Résumé-** Après l'extraction de l'huile d'olive par pressage ou centrifugation le liquide obtenu contient de l'huile et des eaux de végétation qui sont séparées après par décantation ou par centrifugation, ces margines malgré leur traitement tout au long du procédé d'extraction contiennent encore des résidus huileux très importants, considérés toujours comme rejet.

Ce travail consiste à l'élaboration d'un nouveau procédé basé sur la séparation de deux phases, huileuse et aqueuse à partir des margines brutes, la première présente une matière première pour la préparation d'un savon biodégradable et de la glycérine pure, et la phase aqueuse sera destinée à l'extraction des polyphénols totaux par une extraction liquide-liquide (ELL).

**Mots-clés :** Huile d'olive, Centrifugation, Margines, Savon, Glycérine, Polyphénols

## I. INTRODUCTION

La trituration des olives génère en plus de sa production principale qui est l'huile, deux résidus, l'un solide (les grignons) et l'autre liquide (les margines). La production mondiale de résidus solides bruts est estimée à environ 2.9 millions de tonnes. Celle des résidus liquides est estimée à 8.4 millions de mètres cubes [1]. Au Maroc, la production annuelle des grignons est estimée 30 000 tonnes [2] et celle des résidus liquides à 250 000 de mètres cubes [3]. L'industrie d'extraction d'huile d'olive pose de sérieux problèmes environnementaux. Les unités de trituration déversent directement ces effluents d'huileries d'olive dans le milieu environnant parce qu'elles considèrent que leur activité se

limite à la production de l'huile et qu'il n'y a pas de réglementation au Maroc interdisant ce rejet.

Actuellement et grâce aux plusieurs travaux de recherches, les grignons d'olive ne posent pas de problèmes environnementaux majeurs, vu la facilité de leur transport et leur utilisation soit pour l'extraction de l'huile résiduelle soit comme combustible.

Le déchet liquide constitue un important facteur de pollution du fait qu'en plus de leur pH acide (environ 5), est caractérisée par une très forte demande chimique en oxygène (DCO) (80-200 g/l), demande biologique en oxygène DBO (12-60 g/l), composés polyphénoliques (jusqu'à 80 g/l), et teneur en solides totaux (40-150 g/l) [4].

De nombreux procédés ont été mis au point pour traiter ces effluents : tels que la dilution, l'évaporation, la sédimentation, la filtration et la centrifugation [5, 6], coagulation-floculation [7], électro-coagulation [8], traitement aérobie et anaérobie [9, 10] et oxydation avancée [11], ainsi que d'autres techniques pour la production et la récupération des produits naturels [12, 13]. Cependant, les procédés développés jusqu'à présent restent très limités et leur coût très élevé, ainsi que la négligence de la partie huileuse restant dans ces effluents, qui peut être une source riche de produits naturels tels que les acides gras.

Mais l'émergence du principe de développement durable qui insiste sur l'équilibre harmonieux entre la protection du milieu environnement incluant celle des ressources en eau qui sont particulièrement fragiles au Maroc d'une part, la production industrielle dans le respect de l'homme d'autre part, oblige à réfléchir autrement. Il faut trouver une solution qui s'inscrive dans le concept du développement durable et la protection de l'environnement.

C'est dans cette optique que s'inscrit la présente étude. Il s'agit d'un procédé de traitement et de valorisation des margines qui sont devenues une source importantes des produits naturels tels que la glycérine et les polyphénols, ainsi que la préparation d'un savon biodégradable.

## II. MATERIELS ET METHODS

### 1. Source d'échantillon des margines

Les margines utilisées ont été prélevées dans une unité traditionnelle de la région de Béni Mellal. L'échantillon a été stocké dans des récipients en plastique fermés à la température ambiante.

### 2. Séparation par décantation naturelles

La technique de séparation naturelle des margines, permet d'obtenir deux phases : huileuse (pour la préparation du savon et de glycérol) et aqueuse (pour séparer les polyphénols).

### 3. Analyse de la phase huileuse séparée et du savon produits

La caractérisation chimique des échantillons d'huile récupérée (acidité, indice d'iode, indice de peroxide, indice de saponification, etc) a été réalisée conformément à la méthode de l'Organisation internationale de normalisation (ISO) [14-17].

Le savon produit subit plusieurs analyses, réalisées conformément aux normes de l'Association Française de Normalisation AFNOR [18-23].

La concentration initiale des polyphénols totaux dans la phase aqueuse des margines, a été réalisée avec la procédure officielle par spectrophotométrie (720 nm) [24], en utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu comme réactif sélectif pour les polyphénols totaux. Les résultats sont exprimés en grammes d'acide gallique par litre.

### 4. Saponification

Pour obtenir un savon à partir des huiles récupérées des margines, un volume de 250 ml de cette huile est mélangé avec 200 ml d'éthanol, en présence de soude à 30%. Après un chauffage à reflux pendant 6 heures, la solution devient limpide, le mélange réactionnel est ensuite séparé en deux phases, une aqueuse riche en glycérine et une seconde plus lourde qui est le savon.

L'excès de soude en solution est neutralisé par ajout de chlorure de sodium NaCl, la neutralisation de NaOH améliore nettement la séparation des deux phases.

### 5. Production de glycérine

La phase aqueuse résultante de la saponification, contient une teneur importante en glycérine  $C_3H_8O_3$ , ce composé est un produit chimique commercial de grande valeur, il est principalement utilisé dans la fabrication de divers aliments et boissons, des produits pharmaceutiques, cosmétiques.

Cette phase aqueuse contient plus de 70% de la glycérine, après une évaporation suivie d'une distillation, nous récupérons le glycérol pur.

### 6. Extraction des polyphénols

Les margines d'olive sont considérées comme une source très riche en antioxydants phénoliques, utilisés en domaines

## Volume I N° 3

### Revue de l'Entrepreneuriat et de l'Innovation

pharmaceutique, cosmétique et agroalimentaire. Plusieurs travaux ont été développés afin de récupérer et de purifier ces composants extraits des margines [25-27].

#### *i. Délipidation des margines*

L'obtention des margines délipidées se fait en mélangeant 300 ml de la phase aqueuse restante après séparation avec 500 ml d'hexane, après une agitation de 15 min suivie d'une décantation naturelle, on récupère deux phases ; supérieure riche en hexane et inférieure contient les margines délipidées.

#### *ii. Extraction à l'acétate d'éthyle*

Une extraction liquide-liquide a été effectuée, par l'ajout de 300 ml d'acétate d'éthyle à la phase délipidée. On agit pendant 15 min suivie d'une décantation, pour récupérer une phase organique surnageante riche en acétate de méthyl et polyphénols. Cette phase sera concentrée par évaporation afin de récupérer les polyphénols purs.

### III. RESULTATS ET DISCUSSION

#### *1. Caractéristiques des margines utilisées:*

Les margines ont un aspect trouble, une coloration brun-rougeâtre à noire. Les caractéristiques de ces margines varient en fonction de mode d'extraction et les conditions de stockage.

L'huile des margines a été obtenue par une simple décantation naturelle, 100 l des margines brutes a donné 19.7 l d'huile, le rendement de 19.7 % prouve que les margines marocaines restent riches en résidus huileux.

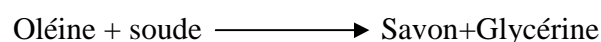
Tableau I  
Caractéristiques des margines utilisées

Paramètre	Valeur
pH	5,77
Acidité (%)	2.68
Indice d'Iode (g/100g)	84.15
Indice de peroxyde (meq O <sub>2</sub> /kg)	7.15
Indice de saponification (mg KOH/g)	172

Les résultats montrés dans le tableau 1 prouvent que cette huile séparée des margines présentent une forte acidité qui dépasse la norme internationale relative à la consommation humaine (0.3-1%). Ce qui nous a orientés vers la préparation des produits naturels à partir de cette phase, considérés toujours comme rejet.

#### *2. Rendement de Saponification*

A partir de 250 ml (228 g) d'huile des margines ont pu préparer 231.5 g du savon, et pour déterminer l'efficacité de notre technique, nous avons calculé le rendement de la saponification à la base de la réaction suivante :



Sachant que la relation de rendement est donnée par la relation suivante:

$$\text{Rendement} = m_{\text{exp}}(\text{savon}) / m_{\text{théor}}(\text{savon})$$

Et

$$n_{\text{oléine}} = n_{\text{savon}} / 3$$

Avec :

$$M_{\text{huile}} = 884 \text{ g/mol} \text{ et } M_{\text{savon}} = 304 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{huile}) = 228 \text{ g et } m_{\text{exp}}(\text{savon}) = 231.5 \text{ g}$$

$$m_{\text{théor}}(\text{savon}) = 3 * 304 * 228 / 884$$

$$\text{Rendement} = (231.5 / 235.22) * 100$$

Rendement = 98.41 %

En plus, du rendement très satisfaisant de la réaction, nous avons récupéré un savon de couleur beige de très bonne qualité avec un aspect propre, et lisse à toucher dont les caractéristiques sont montrées dans le tableau 2.

Tableau III  
Caractéristiques du savon produit

Paramètres	Valeurs
pH	8,4
Acides gras	63,4%
Alcali Combiné	8,51%
Chlorure	3,55%
Alcali libre	0%
Glycérol	0,64%

### 3. Caractéristique de glycérol obtenu

Le glycérol issu de la réaction de saponification est un liquide visqueux, transparent, à une saveur sucrée dont les caractéristiques sont représentées dans le tableau 3.

Tableau IIIII  
Caractéristiques du glycérol obtenu

Paramètres	Valeurs
Densité	1,263
T°d'ébullition	290°C
T°de fusion	17,5°C

### 4. Séparation des polyphénols

La technique d'extraction liquide-liquide par acétate d'éthyle a permis de récupérer une phase finale qui contient 1.52 g/l des polyphénols totaux à partir de 2.61 g/l présente dans la phase initial. Le rendement de 58 % qui dépasse les résultats trouvés par d'autres auteurs, prouve que les margines marocaines contiennent des

concentrations élevées en polyphénols non récupérable.

## IV. CONCLUSION

L'objectif de cette étude est d'élaborer une nouvelle technique de valorisation des margines marocaines, par l'extraction des antioxydants naturels (les polyphénols) à partir d'une phase aqueuse récupérée par une simple décantation des margines bruts.

Concernant la deuxième phase de séparation, un savon biodégradable de très bonne qualité a été obtenu par une réaction de saponification, ainsi de glycérol qui subira par la suite une purification par évaporation et distillation.

## References

- [1] Nefzaoui A. (1987). Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits, séminaire sur l'économie de l'olivier. Tunis, 20-22 Janvier. Science et Technique, Olivae n° 19.
- [2] Annaki A., Chaouchi M. (1999). Traitement des margines mélangées avec les eaux usées urbaines par digestion aérobie. Revue Marocaine du génie civil, N° 83, septembre/octobre, pp 53-57.
- [3] Reda Elkacmi, Nouredine Kamil, Mounir Bennajah, and Said Kitane, "Extraction of Oleic Acid from Moroccan Olive Mill Wastewater," BioMed Research International, vol. 2016, Article ID 1397852, 9 pages, 2016.
- [4] Panizza, M., Cerisola, G. (2006). Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. Water Research, 40(6), 1179-1184.
- [5] Achak, M., Mandi, L., Ouazzani, N., Removal of organic pollutants and nutrients from olive mill wastewater by a sand filter, J. Environ. Manage. 90 (9) (2009) 2849–2930.
- [6] Paraskeva, C. A., Papadakis, V.G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D.G., Koutsoukos, P.G., Membrane processing for olive mill wastewater fractionation, Desalination 213 (2007) 218–229.
- [7] Achak A., N. Ouazzani, A. Yaccoubi et L. Mandi (2008). Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essai de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium. Rev. Sci. Eau, 21, 53-57.
- [8] Inan, H., Dimoglo, A., Şimşek, H., & Karpuzcu, M. (2004). Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. Separation and purification technology, 36(1), 23-31.
- [9] Balice, V., Carrieri, C., Cera, O., & Rindone, B. (1988, May). The fate of tannin-like compounds from olive mill effluents in biological treatments. In Proceedings of the Fifth International Symposium on Anaerobic Digestion (pp. 275-280). Academic Press New York.

## Volume I N° 3

### Revue de l'Entrepreneuriat et de l'Innovation

- [10] Hamdi, M. (1996). Anaerobic digestion of olive mill wastewaters. *Process Biochemistry*, 31(2), 105-110.
- [11] El Hajjouji, H., Barje, F., Pinelli, E., Bailly, J. R., Richard, C., Winterton, P., ... & Hafidi, M. (2008). Photochemical UV/TiO<sub>2</sub> treatment of olive mill wastewater (OMW). *Bioresource technology*, 99(15), 7264-7269.
- [12] Kaleb, Z., Geißen, S. U. (2016). Selective isolation of valuable biophenols from olive mill wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 373-384.
- [13] Elkacmi R., Kamil N., Boulmal N., Bennajah M., Experimental Investigations of Oleic Acid Separation from Olive Oil and Olive Mill Wastewater: A comparative study, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (5) (2016) 1485-1494.
- [14] ISO660, International norm, Animal and Vegetable fats and oils (1996). Determination of acid value and acidity.
- [15] ISO3961, International norm, Animal and vegetable fats and oils (2009). Determination of iodine value.
- [16] ISO3960, International norm, Animal and Vegetable fats and oils (2001). Determination of peroxide value.
- [17] ISO 3657, International norm, Animal and vegetable fats and oils (2013). Determination of saponification value.
- [18] AFNOR. Savons : Détermination de la teneur en alcali total et en matière grasse totale. NF T 60-304, juin 1976.
- [19] AFNOR. Savons : Dosage de l'eau et des matières volatiles. NF T 60-305, juin 1976.
- [20] AFNOR. Savons : Détermination de la teneur en alcali libre caustique. NF T 60-306, juin 1976.
- [21] AFNOR. Savons : Dosage des Chlorures. NF T 60-307, juin 1976.
- [22] AFNOR. Savons : Détermination de la teneur en alcali libre total. NF T 60-308, juin 1976.
- [23] AFNOR. Savons : Dosage du glycérol. NF T 60-310, juin 1976.
- [24] Folin, O., Ciocalteu, V., 1927. On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. *The Journal of Biological Chemistry*. 73(2), 627-650.
- [25] De Marco, E., Savarese, M., Paduano, A., Sacchi, R. 2007. Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill wastewaters. *Food Chemistry*, 104(2), 858-867.
- [26] Obied, H. K., Allen, M. S., Bedgood, D. R., Prenzler, P. D., Robards, K. 2005b. Investigation of Australian olive mill waste for recovery of biophenols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 9911-9920.
- [27] Deeb, A. A., Fayyad, M. K., & Alawi, M. A. (2012). Separation of polyphenols from Jordanian olive oil mill wastewater. *Chromatography Research International*, 2012.