

Caractérisation de grignons d'olives en vue d'une valorisation thermochimique par gazéification

Gaëlle Ducom^{1,*}, Mathieu Gautier¹, Matteo Pietraccini^{1,2}, Jean-Philippe Tagutchou³, David Lebouil¹, Nathalie Dumont¹, Rémy Gourdon¹

(1) Université de Lyon, INSA Lyon, DEEP, EA 7429, 20 avenue Albert Einstein, F-69621 Villeurbanne, France

(2) Département des sciences appliquées et de la technologie, Politecnico di Torino, C.so Duca Degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italie

(3) PROVADEMSE, 66 Boulevard Niels Bohr, 69100 Villeurbanne, France

* Auteur correspondant : gaelle.ducom@insa-lyon.fr

RÉSUMÉ

La biomasse est une source d'énergie renouvelable qui peut contribuer de manière significative à la réduction de la consommation de combustibles fossiles. L'utilisation de déchets agricoles ou agro-industriels tels que les grignons d'olives est particulièrement pertinente. La gazéification est une technique prometteuse de valorisation énergétique des déchets pour ce type de résidus lignocellulosiques. La technologie est cependant adaptée à un panel relativement limité de combustibles solides ayant des spécifications définies, qui doivent donc être caractérisées correctement. Le but de cette étude était d'analyser et de comparer des grignons d'olives de 3 origines différentes par des techniques complémentaires telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la thermogravimétrie couplée à l'analyse calorimétrique différentielle et la pyrolyse suivie d'une chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (Py-CG/SM). Les résultats soulignent la nature complexe des grignons qui sont principalement organiques. En plus des principaux composés organiques (cellulose, hémicelluloses et lignine), la présence de plusieurs constituants organiques mineurs a été montrée. La Py-CG/SM a montré que le gaz produit par pyrolyse contient plusieurs produits de dégradation de la matière lignocellulosique et de l'huile d'olive. L'influence du procédé d'extraction de l'huile d'olive (à deux phases ou à trois phases) a également été mise en évidence. La dégradation thermochimique des grignons suit un mécanisme complexe mais la composition des grignons répond à la plupart des spécifications requises par la gazéification.

MOTS-CLÉS : grignons d'olives, caractérisation, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, thermogravimétrie - analyse calorimétrique différentielle, pyrolyse - chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse, gazéification

ABSTRACT

Biomass is a renewable energy source that can make a significant contribution to reducing fossil fuels consumption. The use of agricultural or agro-industrial waste such as olive mill solid residues is particularly relevant. Gasification is a promising waste-to-energy technique for this type of lignocellulosic residues. The technology however is adapted to a relatively limited panel of solid waste fuels of defined specifications, which must therefore be characterized properly. The purpose of this study was to analyze and compare olive mill solid residues from 3 different origins by complementary techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetry coupled to differential scanning calorimetry and analytical pyrolysis combined with gas chromatography/mass spectrometry (Py-CG/SM). The results underlined the complex nature of the residues, which are mainly organic. In addition to the major compounds (cellulose, hemicelluloses and lignin), the presence of several minor organic constituents was shown. Py-CG/SM showed that the gas produced by pyrolysis contains several degradation products of lignocellulosic material and olive oil. The influence of the olive oil extraction process (two-phase or three-phase) was also highlighted. The thermochemical degradation of olive mill residues follows a complex pathway but the composition of the residues meets most of the requirements parameters for gasification.

KEYWORDS: olive mill residues, characterization, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetry – differential scanning calorimetry, pyrolysis – gas chromatography/mass spectrometry, gasification

Caractérisation de grignons d'olives en vue d'une valorisation thermochimique par gazéification

Gaëlle Ducom, Mathieu Gautier, Matteo Pietraccini, Jean-Philippe Tagutchou, David Lebouil, Nathalie Dumont, Rémy Gourdon

Introduction

98 % de l'huile d'olive consommée dans le monde est produite dans la région méditerranéenne. L'Espagne est le principal producteur, suivi par l'Italie, la Grèce, la Tunisie et la Turquie (CAR/PP, 2000 ; Doula *et al.*, 2017).

La production d'huile d'olive génère de grandes quantités de sous-produits solides (grignons) et liquides (margines), qui peuvent affecter significativement l'équilibre économique de cette activité agro-industrielle en raison des coûts associés à leur traitement et/ou élimination. D'autre part, ces déchets peuvent générer des impacts négatifs sur l'environnement (CAR/PP, 2000 ; Roig *et al.*, 2006).

La nature des résidus solides et liquides générés dans les huileries dépend de la technologie utilisée pour l'extraction de l'huile et des conditions locales d'exploitation. Trois options techniques existent pour le pressage et l'extraction de l'huile, à savoir le système traditionnel, le système continu à trois phases et le système continu à deux phases (CAR/PP 2000 ; Vlyssides *et al.*, 2004 ; Roig *et al.*, 2006 ; Christoforou et Fokaidis, 2016). Le système traditionnel, qui est discontinu, consiste à presser la pâte à l'aide de presses hydrauliques. Ce procédé nécessite l'ajout d'eau chaude. Dans les systèmes continus (à trois phases ou à deux phases), la séparation huile/masse se fait par centrifugation. Le procédé à trois phases se caractérise par l'utilisation de grandes quantités d'eau pour faciliter l'extraction et la séparation de l'huile, tandis que dans le procédé à deux phases, aucune eau n'est ajoutée. Par conséquent, le procédé à trois phases permet d'atteindre des rendements d'extraction d'huile plus élevés et génère des grignons ayant des teneurs en eau et en huile plus faibles ; cependant, il produit de grands volumes d'effluents aqueux (margines). Le procédé à deux phases, quant à lui, produit des grignons ayant des teneurs en eau et en huile plus élevées, mais des volumes de margines très faibles.

Les grignons d'olives sont des matériaux lignocellulosiques constitués de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Ils contiennent également des résidus d'huile d'olive, des protéines et divers autres composés (Vlyssides *et al.*, 2004 ; Pütün *et al.*, 2005 ; Roig *et al.*, 2006). Le type d'olives utilisées et leur

maturité influent sur la composition chimique des grignons, mais le procédé d'extraction utilisé a également une influence.

Différentes filières de valorisation des grignons d'olives sont possibles. Parmi ces filières, il est possible de citer le compostage, l'extraction de produits à forte valeur ajoutée, l'alimentation du bétail, l'épandage sur les terres, l'élaboration de mélanges à matrice polymère ou l'utilisation comme biosorbants pour l'adsorption de métaux lourds ou de colorants des effluents industriels (Sebban *et al.*, 2004 ; Chouchene, 2010 ; Khemakhem, 2017). Plus récemment, des procédés de valorisation énergétique ont suscité un intérêt croissant (Christoforou et Fokaidis, 2016). En effet, la biomasse est une source d'énergie renouvelable qui contribue de manière significative à la réduction de la consommation de combustibles fossiles et des impacts environnementaux associés. La conversion de la biomasse en énergie est considérée comme une option respectueuse de l'environnement et du climat en raison d'un bilan quasi neutre en termes d'émissions de gaz à effet de serre si la ressource est renouvelée. L'utilisation de résidus de biomasse est une option encore meilleure car elle permet d'éviter les impacts potentiels des cultures énergétiques dédiées. Les résidus de biomasse peuvent être valorisés énergétiquement par voie biochimique (digestion anaérobie) et/ou thermochimique. Les technologies de conversion thermochimique comprennent la pyrolyse, la gazéification et la combustion. La conversion thermochimique des grignons d'olives a été étudiée par plusieurs auteurs (García-Ibañez *et al.*, 2004 ; Pütün *et al.*, 2005 ; Ghabi *et al.*, 2006 ; Guizani *et al.*, 2016 ; Gomez-Martin *et al.*, 2018 ; Dhyani et Bhaskar, 2018).

La gazéification est un procédé thermochimique qui consiste à transformer un combustible solide en un gaz à fort potentiel énergétique que l'on appelle gaz de synthèse (ou syngaz), composé majoritairement d'hydrogène, de monoxyde de carbone, et de dioxyde de carbone.

C'est une technologie mature pour la conversion du charbon ou du bois et une alternative prometteuse à la combustion des résidus organiques de l'agriculture et de l'agro-industrie.

Le processus de gazéification est généralement considéré comme comprenant quatre étapes se déroulant dans différentes zones du gazéifieur (séchage, pyrolyse, oxydation et

réduction) et impliquant plusieurs réactions chimiques simultanées. Cette technologie est cependant adaptée à un panel relativement limité de résidus de biomasse ayant des spécifications définies, qui doivent donc être caractérisés correctement pour évaluer leur adaptation.

Les analyses classiques des (bio)combustibles comprennent les analyses immédiates (teneur en humidité, indice de matières volatiles, taux de carbone fixe et taux de cendres), les analyses élémentaires (teneurs en C, H, N, O et autres éléments), la détermination du pouvoir calorifique et de paramètres physiques comme la masse volumique apparente ou la distribution granulométrique. D'autres techniques d'analyse peuvent cependant fournir des informations plus spécifiques sur les résidus de biomasse considérés afin d'évaluer leur traitabilité par des procédés thermochimiques tels que la gazéification.

Le but de cette étude est de caractériser et comparer trois grignons d'olives collectés dans des huileries situées dans trois pays méditerranéens différents et utilisant des procédés différents d'extraction de l'huile. Plusieurs méthodes analytiques complémentaires ont été utilisées, telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse thermogravimétrique couplée l'analyse calorimétrique différentielle (TG-ACD) et la pyrolyse suivie d'une chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (Py-CG/SM). L'influence du procédé d'extraction de l'huile sur les caractéristiques des grignons a été étudiée plus particulièrement.

1. Matériel et méthodes

1.1 Grignons d'olives

Trois grignons d'olives d'origines différentes ont été comparés dans cette étude. Les échantillons prélevés proviennent de :

- une huilerie industrielle située en Tunisie utilisant un procédé d'extraction à trois phases (échantillon référencé 3P-I-T pour «3 phases, industriel, Tunisie»). Un échantillon représentatif a été prélevé sur le site de production par un partenaire tunisien (ENIT), séché puis envoyé.
- une huilerie artisanale située dans le sud de la France utilisant un procédé d'extraction à trois phases (échantillon 3P-A-F pour «3 phases, artisanal, France»).
- une huilerie industrielle située en Espagne utilisant un procédé d'extraction à deux phases (échantillon 2P-I-E pour «2 phases, industriel, Espagne»). Les grignons ont été séchés sur place ; les résidus d'huile ont été récupérés par extraction avec de l'hexane. L'échantillon a ensuite été pelletisé.

- Tous les échantillons ont été finement broyés à l'aide d'un mortier d'agate avant analyse.

1.2 Analyses de routine

1.2.1 Analyses immédiates et pouvoir calorifique

La teneur en eau (humidité) est déterminée par séchage de l'échantillon à 105°C pendant 24 h. L'indice de matières volatiles (MV) est déterminé comme la part relative de la matière sèche perdue lors du traitement thermique du combustible dans un creuset fermé à une température de 900°C pendant 7 minutes dans une atmosphère réductrice. La teneur en cendres est déterminée comme la fraction massique restant après combustion complète dans l'air à 600°C d'échantillons secs. La teneur dite en carbone fixe (CF) est calculée par bilan matière : $CF = 100 \% - MV (\%) - Cendres (\%)$.

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) est déterminé par combustion dans une bombe calorimétrique. Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) est calculé en soustrayant au PCS la chaleur latente de vaporisation de l'eau : $PCI (MJ/kg_{MS}) = PCS (MJ/kg_{MS}) - 2,45 \cdot 9 \cdot H$

où 2,45 est la chaleur latente de vaporisation de l'eau à 20°C exprimée en MJ/kg, 9 est le rapport de masse molaire entre H₂O et H₂ et H est la teneur en hydrogène exprimée en % massique de MS déterminée dans l'analyse élémentaire (§ 1.2.2).

Toutes les analyses ont été effectuées en triplicat.

1.2.2 Analyse élémentaire et teneur en métaux

Les teneurs en éléments élémentaires (C, H, N et Cl) ont été déterminées par combustion d'échantillons secs dans une bombe calorimétrique, suivie de l'analyse de CO₂, H₂O, N₂, NO_x et HCl. La teneur en oxygène (O) est obtenue par différence. Les teneurs en métaux (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr) et en S sont déterminées par minéralisation et extraction à l'eau régale, puis analyse par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (SM-PCI).

1.2.3 Analyse des fibres

La teneur en fibres a été déterminée selon la norme XP U44-162 (2005). La méthode consiste en trois étapes successives d'extraction par des solvants appropriés. Après une extraction préliminaire avec de l'acétone pour éliminer les graisses (huile résiduelle entre autres), une extraction est réalisée par une solution de détergent neutre pour recueillir les composés facilement extractibles. Le solide résiduel est séché et pesé.

Il constitue la fraction NDF (de l'anglais Neutral Detergent Fiber). La fraction NDF est principalement composée de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. La fraction NDF est ensuite traitée par une solution de détergent acide dilué. Cette étape permet l'hydrolyse des hémicelluloses qui sont donc séparées de la fraction solide appelée ADF (Acid Detergent Fiber). La fraction ADF est ensuite traitée par une solution d'acide sulfurique concentré pour hydrolyser la cellulose. Le solide restant constitue la fraction ADL (Acid Detergent Lignin) et est considéré comme contenant principalement de la lignine. Les différentes fractions solides (NDF, ADF et ADL) sont pesées, séchées à 105 °C, pesées de nouveau et calcinées à 480 °C pendant 6 h dans un four.

Cette procédure permet de déterminer les teneurs en composés facilement solubles, en hémicelluloses, cellulose et lignine, exprimées en % massique de matière sèche :

- Solubles = (masse sèche initiale - masse sèche de la fraction NDF) / masse sèche initiale ;
- Hémicelluloses = (NDF - ADF) / masse sèche initiale ;
- Cellulose = (ADF - ADL) / masse sèche initiale
- Lignine = ADL / masse sèche initiale.

1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les trois échantillons de grignons ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (ATR) avec un équipement Nicolet IS50. Les analyses IRTF permettent de caractériser la nature des liaisons interatomiques présentes dans les constituants d'un matériau, à partir de leur fréquence vibratoire caractéristique (élongation et déformation angulaire). Les spectres IRTF ont été mesurés sur une gamme de nombres d'onde de 500 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Le logiciel OMNIC a été utilisé pour l'acquisition des données et leur post-traitement.

1.4 Thermogravimétrie (TG) - analyse calorimétrique différentielle (ACD)

Des analyses thermogravimétriques couplées à la calorimétrie différentielle ont été réalisées sous atmosphère oxydante (air) et inerte (azote) pour les trois échantillons de grignons. L'appareil utilisé est un analyseur thermique Mettler Toledo TGA/ACD 2. Il est équipé d'une thermobalance et permet de mesurer en continu, en fonction de la température, l'évolution de la masse de l'échantillon (TG) et la variation du flux de chaleur entre l'échantillon et un matériau de référence (ACD).

Des échantillons d'environ exactement 20 mg ont été introduits dans un creuset en alumine et chauffés de 25°C à 950°C selon le programme de température suivant :

- chauffage de 25 à 105°C à une vitesse de 10°C/min ;
- plateau à 105°C pendant 15 minutes (pour éliminer toute l'eau) ;
- chauffage de 105 à 950°C à une vitesse de 5°C/min.

1.5 Pyrolyse - chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (Py-CG/SM)

Chaque échantillon de grignons (1 à 2 mg), préalablement séché, a subi une pyrolyse flash à 550°C en atmosphère inerte (hélium) dans un pyrolyseur EGA/PY-3030D. Le gaz émis a été analysé avec un chromatographe en phase gazeuse (GC7890A d'Agilent) et un spectromètre de masse (5977B d'Agilent). La température du programme du four du chromatographe était : plateau à 50°C pendant 5 minutes, chauffage de 50 à 280°C à une vitesse de 15°C/min, plateau à 280°C pendant 5 minutes. Cette technique permet d'identifier les principales familles de constituants du gaz de pyrolyse et de les analyser de manière semi-quantitative. Chaque échantillon a été analysé en triplicat.

2. Résultats

2.1 Analyses de routine

Les résultats des analyses immédiates, de l'analyse élémentaire, de la teneur en métaux et en S, de la détermination du PCS et de l'analyse des fibres sont présentés dans le tableau I. Les écarts-types sont donnés lorsque les analyses ont été réalisées en triplicat.

Lorsque les métaux analysés avaient une teneur inférieure à 10 mg/kg de matière sèche (MS) ou inférieure à leurs limites de quantification respectives, les résultats n'ont pas été inclus dans le tableau I.

Les résultats d'analyses rassemblés dans le tableau I montrent que les trois échantillons de grignons ont des compositions assez similaires. Ces compositions sont également en accord avec les données de la littérature rapportées pour des grignons d'autres origines (Sebban *et al.*, 2004 ; Vlyssides *et al.*, 2004 ; Pütün *et al.*, 2005 ; Darvell *et al.*, 2010).

En ce qui concerne les analyses immédiates et l'analyse élémentaire, aucune différence significative n'a été observée entre les échantillons 3P-I-T et 3P-A-F. Cependant, certaines différences ont été observées entre l'échantillon 2P-I-E et les

Tableau 1. Composition chimique des grignons d'olives : analyses immédiates, analyse élémentaire, teneur en métaux, pouvoir calorifique et analyse des fibres (MS : matière sèche)

Paramètre	3P-I-T	3P-A-F	2P-I-E
Analyses immédiates			
MV (% massique de MS)	80,0 ± 1,5	79,0 ± 0,4	73,5 ± 0,2
CF (% massique de MS)	17,6 ± 1,5	17,9 ± 0,3	17,6 ± 0,2
Cendres (% massique de MS)	2,5 ± 0,2	3,1 ± 0,2	8,9 ± 0,1
Analyse élémentaire			
C (% massique de MS)	55,1	53,3	48,4
H (% massique de MS)	7,0	7,2	6,0
O (% massique de MS)	33,9	35,2	34,9
N (% massique de MS)	1,3	1,0	1,5
Cl (mg/kg_{MS})	1400	850	2000
Teneurs en métaux et en S			
K (mg/kg MS)	11300	12400	19700
Ca (mg/kg MS)	14800	2200	7250
P (mg/kg MS)	1080	1490	1650
S (mg/kg MS)	1280	797	1250
Mg (mg/kg MS)	667	489	1180
Fe (mg/kg MS)	258	143	484
Na (mg/kg MS)	557	46	103
Si (mg/kg MS)	197	28	270
Al (mg/kg MS)	142	23	323
Zn (mg/kg MS)	15	351	24
B (mg/kg MS)	26,2	16,2	39,9
Cu (mg/kg MS)	10,9	16,1	16,5
Mn (mg/kg MS)	16,9	8,7	20,6
Sr (mg/kg MS)	63,1	< 5,0	52,3
Zr (mg/kg MS)	2,2	6,0	22,9
Pouvoir calorifique			
PCS (MJ/kg MS)	22,0 ± 0,3	22,7 ± 0,3	19,7 ± 0,1
PCI (MJ/kg MS)	20,4 ± 0,3	21,1 ± 0,3	18,3 ± 0,1
Analyse des fibres			
Solubles (% massique de MS)	34,0 ± 1,3	46,0 ± 0,4	47,3 ± 0,9
Cellulose (% massique de MS)	33,8 ± 0,5	27,7 ± 0,6	24,8 ± 1,6
Hémicelluloses (% massique de MS)	16,3 ± 2,3	13,0 ± 0,4	14,5 ± 1,5
Lignine (% massique de MS)	15,8 ± 0,7	13,3 ± 0,5	13,4 ± 0,5

autres : teneur en MV plus faible, teneurs en C et H plus faibles et teneur en cendres plus élevée. Ces différences peuvent être expliquées par le fait que l'échantillon 2P-I-E a subi une extraction à l'hexane qui, en éliminant l'huile résiduelle, a diminué la teneur en matières volatiles des grignons. Les teneurs plus faibles en C et H de l'échantillon 2P-I-E sont également un bon indicateur de sa teneur en huile résiduelle plus faible, puisque les acides gras de l'huile sont principalement composés de C et H. Enfin, ces observations concordent avec le pouvoir calorifique de l'échantillon 2P-I-E qui est plus faible que celui des deux autres échantillons. La teneur en carbone fixe est similaire dans les trois échantillons.

Les éléments dont les teneurs sont les plus élevées sont K, Ca et P, suivis de Mg, Fe, Na, Si, Al et Zn. La teneur la plus élevée en K est observée dans l'échantillon 2P-I-E, de l'ordre de 20

g/kg MS, et la teneur la plus élevée en Ca est observée dans l'échantillon 3P-I-T, de l'ordre de 15 g/kg MS. Les teneurs de plusieurs métaux ou métalloïdes toxiques tels que As, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb et Se sont inférieures aux limites de quantification. Les teneurs en Cl et en S sont les plus faibles dans l'échantillon 3P-A-F. Les différences observées concernant les teneurs en métaux, Cl et S pourraient être liées au type d'olives et aux conditions de culture.

En ce qui concerne l'analyse des fibres, les teneurs en composés solubles des trois échantillons sont élevées, bien que la teneur dans l'échantillon 3P-I-T soit significativement plus faible que dans les deux autres échantillons. Cette fraction soluble est constituée de polysaccharides solubles (tels que les pectines, l'amidon et les fructanes), de sucres solubles, d'acides organiques, de protéines, de lipides et de lignine soluble au

détergent acide et à l'acide sulfurique concentré (voir § 2.2.3) (Godin *et al.*, 2010). Elle contient notamment l'huile résiduelle (acides gras et triglycérides). La teneur en cellulose est significativement plus élevée dans l'échantillon 3P-I-T (33,8 % MS) et significativement plus faible dans l'échantillon 2P-I-E (24,8 % MS). La teneur en hémicelluloses s'avère assez dispersée et ne distingue aucun échantillon par rapport aux autres. La teneur en lignine semble légèrement plus élevée dans l'échantillon 3P-I-T. Les différences observées dans les teneurs en fibres pourraient s'expliquer par des facteurs tels que le type d'olives ou leurs conditions de croissance ou leur maturité.

2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La figure 1 montre les spectres IRTF obtenus pour les 3 échantillons de grignons. Même si de fortes similitudes sont observées entre les 3 échantillons, certaines différences peuvent également être mises en évidence.

Une large bande est observée de 3100 à 3700 cm^{-1} pour les trois échantillons ; elle correspond à l'élongation des liaisons OH. Elle peut être attribuée aux vibrations des OH dans des groupes carboxyliques, des alcools ou des phénols. Plusieurs composés, comme la cellulose, les hémicelluloses et la lignine peuvent expliquer la présence de ces vibrations. On observe que ce pic est déplacé vers des nombres d'ondes plus faibles dans l'échantillon 2P-I-E (maximum à 3252 cm^{-1}) par rapport aux échantillons 3P-I-T et 3P-A-F (respectivement 3338 et 3324 cm^{-1}), ce qui indique que la structure des molécules portant le groupe -OH est différente.

Le pic très faible observé dans les échantillons 3P-I-T et 3P-A-F autour de 3000 cm^{-1} est attribué à l'élongation des C-H dans RHC=CHR. Les deux pics aigus autour de 2925 et 2855 cm^{-1} sont dus à des élongations asymétrique et sy-

métrique des -C-H dans les chaînes aliphatiques (Rao, 1963). Ils sont observés dans tous les échantillons, mais sont de plus faible intensité dans l'échantillon 2P-I-E.

Dans la gamme 1200-2000 cm^{-1} , plusieurs pics attribués spécifiquement à des composés organiques sont observés, ce qui souligne la structure complexe des échantillons. Les bandes dans la plage de 1710-1742 cm^{-1} peuvent être attribuées à l'élongation des C=O dans les groupes carbonyles des esters et dans les groupes carboxyliques. Certaines différences sont observées entre les trois échantillons en termes de nombres d'ondes (de 1710 à 1742 cm^{-1}) et d'intensité de ces bandes caractéristiques. La large bande à environ 1600 cm^{-1} peut être attribuée à l'élongation des C=C dans des alcènes et des composés aromatiques, avec contribution de l'élongation de C=O dans des cétones (Tena *et al.*, 2017). La bande à environ 1530 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation de C-N en combinaison avec une déformation angulaire des N-H (appelée bande Amide II).

Les pics de la zone 1200-1400 cm^{-1} sont attribués à la déformation angulaire symétrique des méthyles, à la vibration d'élongation symétrique des -COO- et à l'élongation des C-O dans les acides carboxyliques (Francioso *et al.*, 2007). Les bandes entre 850 et 1200 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation des C-O dans les groupes carboxyliques de molécules organiques (Yang et Irudayaraj, 2001 ; Francioso *et al.*, 2007), mais aussi à l'élongation des Si-O, notamment des phases minérales (Haberhauer *et al.*, 2000).

Les spectres des échantillons 3P-I-T et 3P-A-F sont très similaires. Le spectre de l'échantillon 2P-I-E montre toutefois des différences significatives, telles que des pics spécifiques à 1083, 937 et 874 cm^{-1} qui ne sont pas observés dans les échantillons 3P-I-T et 3P-A-F. Ainsi, l'IRTF, tout comme les analyses de rou-

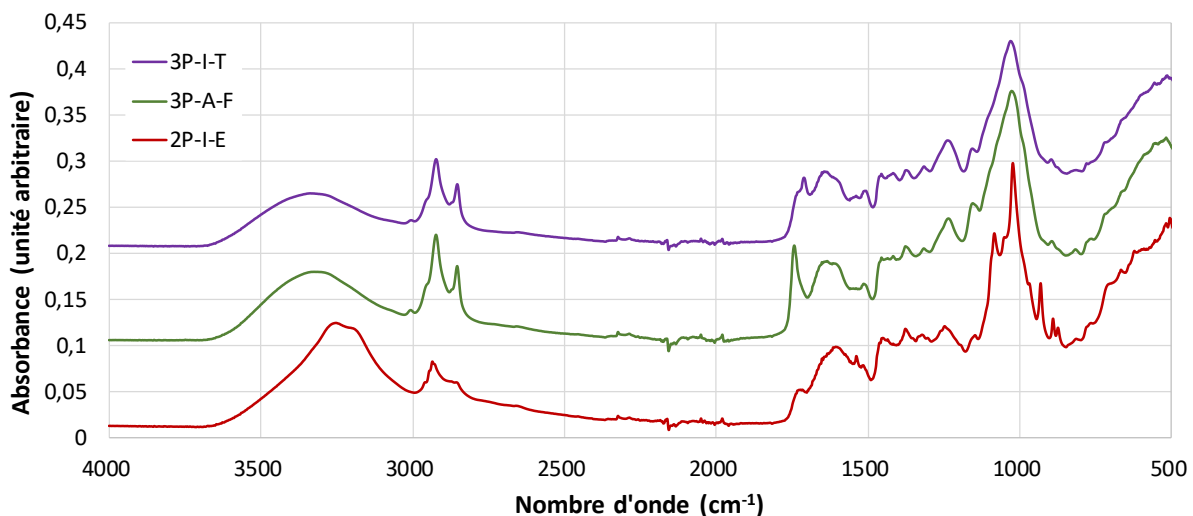


Figure 1. Spectres IRTF des grignons d'olives 3P-I-T, 3P-A-F et 2P-I-E

tine, montre de fortes similitudes entre les échantillons 3P-I-T et 3P-A-F, tous deux issus d'un procédé d'extraction à trois phases, et révèlent un profil légèrement différent pour l'échantillon 2P-I-E, issu d'un procédé à deux phases suivi d'une extraction à l'hexane de l'huile résiduelle.

2.3 Thermogravimétrie - analyse calorimétrique différentielle

Dans ce paragraphe, les analyses TG-ACD effectuées en atmosphère oxydante (air) sont principalement présentées. Seuls les phénomènes se produisant au-dessus de 105°C sont pris en compte ici (c'est-à-dire après élimination totale de l'eau dans le calorimètre).

La figure 2 montre les profils TG (perte de masse) et ACD (flux de chaleur) obtenus pour les trois grignons sous air. Les dérivées des courbes thermogravimétriques (dTG) sont également représentées.

La masse de référence considérée pour le calcul de la perte de masse et du flux de chaleur est la masse de l'échantillon après le plateau à 105°C (c'est-à-dire après séchage complet).

Pour les trois échantillons, les courbes TG montrent deux zones principales de perte de masse, associées sur les courbes ACD à des pics exothermiques (centrés à 290-320°C et 440-480°C). Plusieurs auteurs ont décrit la dégradation thermique en atmosphère oxydante des grignons d'olives ou d'autres biomasses comme une décomposition pyrolytique progressive de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine en composés volatils et en une sorte de charbon de bois solide appelé char (ou biochar), suivie par la combustion du char généré (Guizani *et al.*, 2016 ; Gomez-Martin *et al.*, 2018). De plus, un processus de combustion du char en deux étapes a également été mis en évidence pour certains échantillons de biomasse (Darvell *et al.*, 2010). Ainsi, le 2^d pic exothermique observé sur les courbes ACD pourrait être lié à la combustion du char.

La perte de masse cumulée sur la gamme de températures considérée est d'environ 94 à 95 % de matière sèche pour les échantillons 3P-I-T et 3P-A-F, et de 91 % pour l'échantillon 2P-I-E. Cette perte de masse se produit principalement à des températures inférieures à 550°C, ce qui indique que les résidus sont principalement organiques, avec de faibles teneurs en matières inorganiques. Ces résultats sont en accord avec les teneurs en cendres indiquées dans le tableau 1.

Sur les courbes TG, la perte de masse liée au premier pic est d'environ 45 % de la masse sèche initiale pour l'échantillon 2P-I-E et d'environ 60 % pour les échantillons 3P-I-T et 3P-A-F. Une autre différence notable est que, pour l'échantillon 2P-I-E, les réactions exothermiques sur les courbes ACD sont de plus faible amplitude pour le premier pic et de plus grande ampli-

tude pour le second pic. Ces observations pourraient être expliquées par l'extraction à l'hexane subie par l'échantillon 2P-I-E, qui a éliminé l'huile résiduelle et probablement aussi une partie de la matière organique relativement facilement dégradable.

Des différences sont également observées entre les échantillons 3P-I-T et 3P-A-F, concernant par exemple les maxima des courbes dTG et ACD (3 pics apparaissent pour 3P-I-T). Ces résultats soulignent la nature complexe des grignons, composés de plusieurs groupes de constituants organiques, qui sont oxydés à des températures différentes, et ce, même lorsque les grignons sont issus du même procédé d'extraction d'huile.

Des analyses TG-ACD ont également été effectuées dans une atmosphère inerte (azote).

Les courbes TG obtenues sous azote (non montrées dans ce papier), assimilées aux profils de pyrolyse, montrent également deux contributions principales de perte de masse dans la région 200-600°C avec des réactions endothermiques associées en ACD de faible intensité (Ducom *et al.*, 2020).

Les pertes de masse totales mesurées sous azote sont d'environ 84 %, 83 % et 80 % de matière sèche pour les échantillons 3P-I-T, 3P-A-F et 2P-I-E respectivement. Ces valeurs sont plus faibles que dans l'air, ce qui a est dû à la présence d'une masse résiduelle de char lors des analyses TG-ACD sous azote, alors que le char est complètement oxydé dans l'air.

2.4 Pyrolyse - chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse

Les trois échantillons de grignons ont été analysés par pyrolyse analytique associée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse. La figure 3 montre, à titre d'exemple, le pyrogramme obtenu avec le grignon 2P-I-E. L'axe des y est l'abondance et l'axe des x est le temps de rétention (fonction du programme du chromatographe).

Les nombreux pics présents pour des temps de rétention de 3 à 17 min sont principalement attribués à des phénols substitués. Les pics observés à des temps de rétention plus élevés (> 17 min) sont attribués au tyrosol et aux acides gras (temps de rétention de 17 à 21 min) et au squalène (temps de rétention de 24 min).

Vingt composés d'intérêt sont clairement identifiés à partir des pyrogrammes. Le benzène et le naphthalène ont également été trouvés dans le gaz de pyrolyse mais à des teneurs très faibles. L'origine des pics identifiés est présentée dans le tableau 2, où m/z est le rapport masse/charge. Les figures 4 et 5 comparent l'abondance des principaux produits de dégradation identifiés dans les gaz de pyrolyse des trois grignons. Elles représentent les aires des pics correspondant aux différents composés obtenus par pyrolyse de 1 mg de grignon secs.

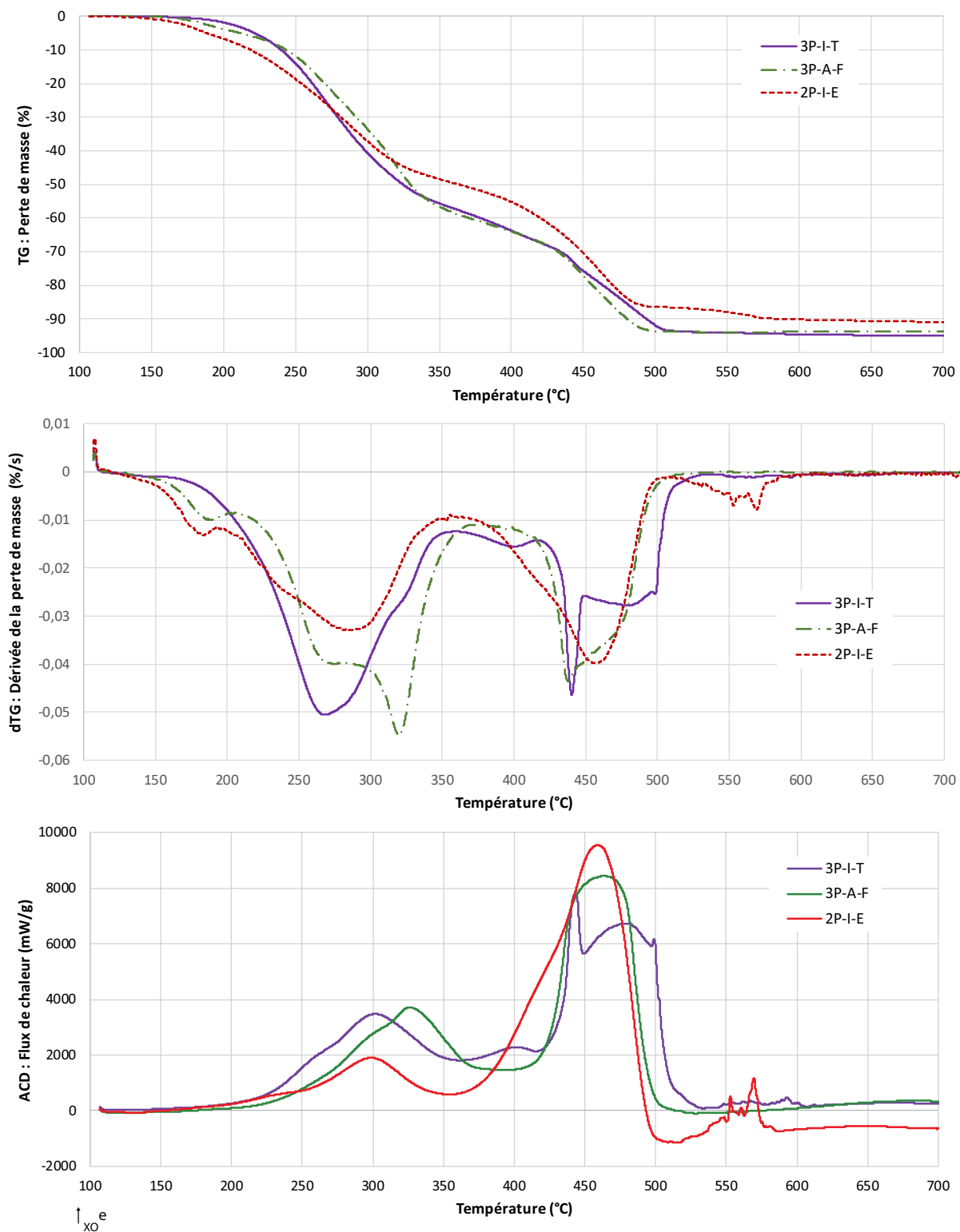


Figure 2. TG, dTG et ACD pour les trois grignons (3P-I-T, 3P-A-F, 2P-I-E) sous air (vitesse de chauffage 5°C/min)

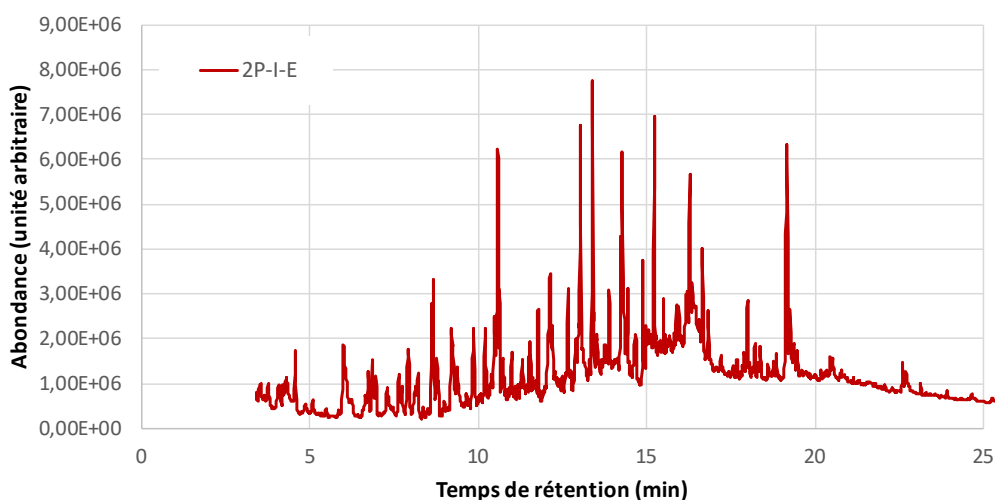


Figure 3. Pyrogramme Py-CG/SM du grignon 2P-I-E

Un premier groupe de composés (principalement des phénols et des phénols substitués) provient de la dégradation thermique de la matière lignocellulosique des grignons (figure 4).

Plusieurs auteurs ont rapporté que l'hydroxyacétone, le furfural et le 2-furanéméthanol proviennent de la pyrolyse de la cellulose et des hémicelluloses (Galletti et Bocchini, 1995 ; Darvell *et al.*, 2010 ; Collard et Blin, 2014).

Tableau 2. Origine des principaux composés identifiés dans les pyrogrammes Py-CG/SM (t_r = temps de rétention)

Origine	t_r (min)	Composé	Formule	m/z
Cellulose et hémicelluloses	3,1	Hydroxyacétone	$C_3H_6O_2$	43
Lignine	4,3	Toluène	C_7H_8	91
Cellulose et hémicelluloses	6,0	Furfural	$C_5H_4O_2$	96
Cellulose et hémicelluloses	6,7	2-Furanéméthanol	$C_5H_6O_2$	98
Acides aminés et protéines	8,6	Éthylpyridine	C_7H_9N	107
Lignine (unité hydroxyphényle)	9,1	Phénol	C_6H_6O	94
Lignine (unité hydroxyphényle)	10,4	Crésol	C_7H_8O	107
Lignine (unité guaiacyle)	10,6	2-Méthoxyphénol	$C_7H_8O_2$	109
Lignine (unité hydroxyphényle)	11,4	4-Éthylphénol	$C_8H_{10}O$	107
Lignine (unité hydroxyphényle)	13,0	2-Méthoxy-4-vinylphénol	$C_9H_{10}O_2$	150
Lignine (unité syringyle)	13,4	2,6-Diméthoxyphénol	$C_8H_{10}O_3$	154
Huile	14,2	Tyrosol	$C_8H_{10}O_2$	107
Lignine (unité syringyle)	15,2	2,6-Diméthoxy-4-éthylphénol	$C_{10}H_{14}O_3$	180
Huile	18,0	Acide palmitique	$C_{16}H_{32}O_2$	73
Huile	19,2	Acide oléique	$C_{18}H_{34}O_2$	55
Huile	19,3	Acide stéarique	$C_{18}H_{36}O_2$	73
Huile	23,9	Squalène	$C_{30}H_{50}$	69

La lignine est une macromolécule phénolique (un réseau tridimensionnel hydrophobe complexe) obtenue par polymérisation de trois monomères (monolignols) : l'alcool coumarylique (unité hydroxyphényle), l'alcool coniférylique (unité guaiacyle) et l'alcool sinapylique (unité syringyle).

Des études (Galletti et Bocchini, 1995 ; Darvell *et al.*, 2010) ont montré que :

- - le phénol, le crésol, le 4-éthylphénol et le 2-méthoxy-4-vinylphénol sont produits par pyrolyse de la p-hydroxyphényl lignine ;
- - le 2-méthoxyphénol est un produit de la pyrolyse de l'unité guaiacyle de la lignine ;
- - le 2,6-diméthoxyphénol et le 2,6-diméthoxy-4-éthylphénol proviennent de la pyrolyse de l'unité syringyle de la lignine.

L'éthylpyridine a également été identifiée dans les produits de pyrolyse (figure 4). Elle provient de la dégradation d'acides aminés et de protéines et peut donc être considérée comme un indicateur de la présence d'azote organique dans le grignon considéré.

La figure 4 montre que les trois grignons ont des profils relativement similaires. Certaines différences sont observées sur l'échantillon 2P-I-E, qui génère les plus petites quantités de la majorité des composés identifiés (hydroxyacétone, furfural, méthoxyphénols, etc.) tout en présentant les concentra-

tions les plus élevées de quelques autres constituants (phénol, éthylpyridine, 4-éthylphénol). Le grignon 3P-I-T révèle également de légères différences, avec les teneurs les plus élevées en méthoxy- et diméthoxyphénols, provenant de la pyrolyse de la lignine. Cela peut s'expliquer par le fait que la teneur en lignine est légèrement plus élevée dans l'échantillon 3P-I-T, comme le montre le tableau 1.

Un deuxième groupe de composés identifiés dans le gaz de pyrolyse provient de la vaporisation et/ou de la dégradation (partielle) des constituants de l'huile d'olive résiduelle présente dans les grignons (figure 5), à savoir le tyrosol, l'acide palmitique, l'acide oléique, l'acide stéarique et le squalène. Ces composés sont des constituants typiques de l'huile d'olive (Ollivier *et al.*, 2007)

Les teneurs les plus élevées en acide palmitique, en acide oléique et en acide stéarique sont obtenues dans le gaz de pyrolyse de l'échantillon 3P-I-T, qui est ainsi identifié comme le résidu ayant la teneur en huile résiduelle la plus élevée. Le gaz de pyrolyse du grignon 2P-I-E montre au contraire la plus faible abondance en ces composés et en squalène. Ce résultat est cohérent : le grignon 2P-I-E a subi une extraction à l'hexane et contient par conséquent une très faible teneur en huile résiduelle. La teneur élevée en tyrosol dans le grignon 2P-I-E peut paraître surprenante. Le tyrosol est un composé phénolique classique de l'huile d'olive où il forme des esters avec les acides gras. Il semble que la teneur en tyrosol soit anti corrélée à la teneur en acides. Ainsi, la faible quantité d'acides gras dans le grignon 2P-I-E pourrait expliquer la teneur élevée en tyrosol.

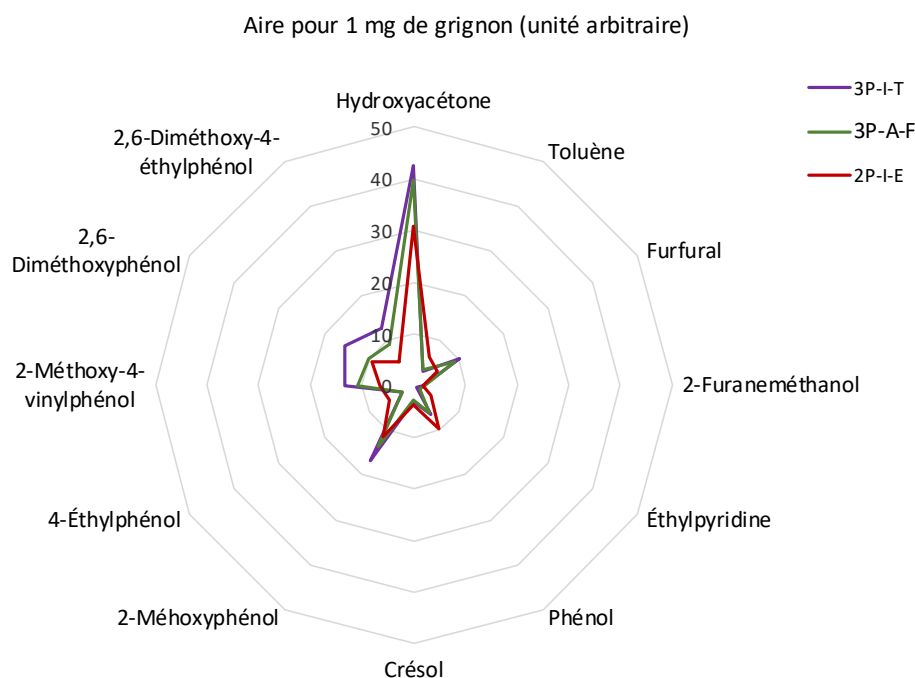


Figure 4. Abondance des produits de dégradation de la matière lignocellulosique et des protéines dans le gaz de pyrolyse des trois grignons (3P-I-T, 3P-A-F, 2P-I-E)

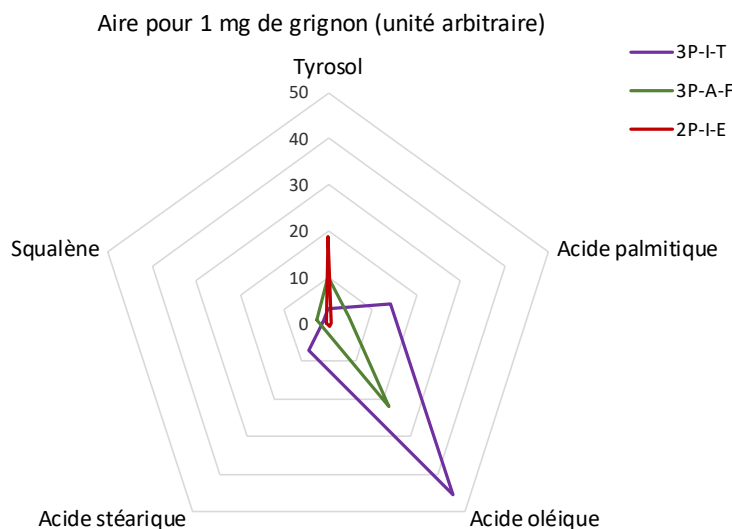


Figure 5. Abondance du tyrosol, de l'acide palmitique, de l'acide oléique, de l'acide stéarique et du squalène dans le gaz de pyrolyse des trois grignons (3P-I-T, 3P-A-F, 2P-I-E)

3. Discussion

3.1 Adéquation des grignons d'olives pour la gazéification

L'Agence internationale de l'énergie (IEA Bioenergy) a récemment publié un rapport détaillé sur le prétraitement des déchets ménagers en vue de la gazéification (Stapf *et al.*, 2019). Ce rapport présente les spécifications suivantes pour l'alimentation d'un gazéifieur à lit fluidisé circulant :

- humidité ≤ 35 % massique ;
- teneur en cendres ≤ 25 % massique ;
- PCI de l'ordre de 10-20 MJ/kg ;
- soufre ≤ 1 % massique, chlore ≤ 2 % massique, mercure $\leq 1,5$ mg/kg ;
- Point de fusion des cendres $\geq 960^\circ\text{C}$.

Des études de cas indiquent également que des combustibles solides de récupération (CSR) ayant une teneur en MV de l'ordre de 76 à 86 % ont déjà été utilisés avec succès pour la gazéification (Stapf *et al.*, 2019).

L'humidité typique des grignons d'olives est généralement plus élevée que celle recommandée, allant de 40 à 45 % massique pour les procédés d'extraction à trois phases et de 55 à 70 % massique pour les grignons issus d'un procédé à deux phases (Christoforou et Fokaidis, 2016). Une étape de séchage est donc nécessaire. Dans la plupart des pays méditerranéens, le séchage solaire peut être une option peu coûteuse et efficace.

Le tableau 1 montre que les grignons de notre étude répondent aux exigences. Les teneurs en cendres, en soufre et en chlore sont conformes. La teneur en mercure, qui ne figure pas dans le tableau 1, est inférieure à la limite de quantification de 0,1 mg/kg MS et respecte également les spécifications. Le PCI, entre 18 et 21 MJ/kg, se situe dans la fourchette haute requise. Le point de fusion des cendres n'a pas été mesuré dans notre étude. On sait qu'il augmente avec les teneurs en Si, Ti et Al et qu'il diminue lorsque les teneurs en Fe, Ca, Mg, K et Na augmentent (Darvell *et al.*, 2010).

Enfin, la teneur en MV se situe également dans la plage favorable pour les grignons 3P-I-T et 3P-A-F ou est légèrement inférieure pour le grignon 2P-I-E avec 73,5 % (tableau 1).

En ce qui concerne la composition biochimique, la décomposition thermo-chimique de biomasse ayant une teneur plus élevée en cellulose et en hémicelluloses est plus rapide et produit une plus grande fraction de produits gazeux que celle de biomasse ayant une teneur plus élevée en lignine, qui conduit à une plus grande fraction des produits solides (char) (Burhenne *et al.*, 2013).

Selon Collard et Blin (2014), les nombreux cycles benzéniques dans la lignine expliquent le rendement élevé en char. Par conséquent, l'utilisation de biomasse à haute teneur en lignine est recommandée pour générer du char pour la production d'énergie ou d'autres applications industrielles ou agricoles. Les grignons de cette étude présentent une teneur en lignine de 13 à 16 % massique (tableau 1), soit relativement modérée par rapport à d'autres biomasses lignocellulosiques (Dhyani et Bhaskar, 2018).

Avant d'alimenter un gazéifieur, les grignons d'olives doivent être pelletisés (ou briquetés) afin d'augmenter leur densité.

La teneur en huile résiduelle peut cependant réduire la qualité des pellets. Selon Kaliyan et Morey (2009), la teneur en huile ne devrait pas dépasser 6,5 % pour permettre la formation correcte de pellets. La teneur typique en huile d'olive résiduelle dans les grignons varie entre 5 et 8 % selon la technologie d'extraction (Doymaz *et al.*, 2004). Ainsi, les solutions possibles lorsque la teneur en huile résiduelle est trop élevée sont de mélanger des grignons d'olives avec d'autres biomasses sans huile, ou d'extraire l'huile résiduelle avec un solvant tel que l'hexane.

3.2 Valorisation énergétique du gaz de synthèse

La technologie en aval choisie pour l'utilisation du gaz de synthèse peut avoir une incidence sur les caractéristiques de la biomasse à utiliser dans le gazéifieur. Les spécifications sont différentes selon les applications et la composition du syngaz dépend fortement du type de procédé de gazéification, de l'agent de gazéification et d'autres paramètres tels que la température dans le procédé.

Les principales applications du syngaz sont l'utilisation directe pour la production d'électricité (et de chaleur) ou la production de gaz naturel synthétique, produit par méthanation du syngaz (méthanation catalytique ou biométhanation, c'est-à-dire impliquant l'action de micro-organismes).

Les autres applications incluent la production de carburants synthétiques (synthèse Fischer-Tropsch, production de méthanol), la synthèse chimique (ammoniac pour la production d'engrais, production d'aldéhydes, production d'hydrogène pour les raffineries).

Dans la majorité des cas, le syngaz doit être épuré afin d'obtenir un gaz répondant aux spécifications pour l'application finale.

3.3 Disponibilité des grignons et potentiel de production d'énergie

Dans une étude récente, la production mondiale annuelle d'huile d'olive était estimée à 2,95 millions de tonnes (Doula *et al.*, 2017). Si l'on considère une production moyenne de 0,63 kg MS de grignons par kg d'huile d'olive (environ 0,51 kg pour une extraction à deux phases et environ 0,75 kg pour une extraction à trois phases) (Vlyssides *et al.*, 2004), la production annuelle de grignons peut être estimée à environ 1,8 million de tonnes.

Un essai de gazéification de grignons à l'échelle pilote a été réalisé dans un gazéifieur à lit fixe à courant (résultats non publiés). Le réacteur était alimenté par 12,5 kg/h de grignons 2P-I-E préalablement séchés jusqu'à une humidité d'environ 12 % (soit 11,0 kg/h de grignon sec). Comme le PCI du gri-

gnon 2P-I-E est de 18,3 MJ/kg_{MS}, l'alimentation de 11,0 kg MS/h correspond à une puissance d'environ 200 MJ/h ou 55,9 kW. Le pilote a fourni 43,8 kW sous forme de syngaz, ce qui correspond à un rendement énergétique de $43,8/55,9 = 0,78$.

Sur la base de ces ordres de grandeur, la production globale de 1,8 million de tonnes de grignons d'olives représenterait, selon une approche simplifiée, un potentiel énergétique annuel de $1,8 \cdot 10^9 \times 18,3 \text{ MJ}$, soit environ $32,9 \cdot 10^6 \text{ GJ}$ ou environ 9 150 GWh. Ces ressources annuelles potentielles sont équivalentes à environ $7,87 \cdot 10^5 \text{ TEP}$ (tonnes équivalent pétrole).

Conclusions

Les analyses de trois grignons d'olives d'origines différentes ont mis en évidence leur nature et leur composition complexes, ainsi que l'influence de plusieurs facteurs tels que le type de procédé utilisé pour l'extraction de l'huile d'olive, les conditions locales d'exploitation, mais aussi probablement les variétés d'olives, les conditions de culture et le climat.

Des pertes de masse totales de l'ordre de 91 à 95 % de matière sèche ont été enregistrées à partir d'analyses TG dans l'air, ce qui indique que les résidus sont principalement organiques. Les teneurs en minéraux sont relativement faibles, mais restent supérieures à celles observées classiquement pour le bois. La teneur élevée en matière organique est un paramètre favorable dans la perspective de l'utilisation de grignons comme combustibles pour la gazéification.

Les analyses TG-ACD ainsi que l'analyse des fibres ont montré la présence de plusieurs types de constituants organiques, dont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. La TG-ACD et l'IRTF ont révélé des différences de composition, qui sont principalement attribuées à l'influence du procédé utilisé pour l'extraction de l'huile. Les résultats de Py-CG/SM ont permis d'identifier la nature de certains constituants organiques du gaz de pyrolyse, tels que des composés phénoliques formés par pyrolyse de la lignine, ou l'acide oléique et ses dérivés, provenant de la vaporisation et/ou de la pyrolyse de l'huile d'olive résiduelle.

Le grignon 2P-I-E, provenant d'un procédé d'extraction à deux phases suivi d'une extraction à l'hexane de l'huile résiduelle, est un peu différent des deux autres grignons, révélant ainsi l'influence du procédé d'extraction de l'huile sur la composition des résidus.

Enfin, la composition des grignons répond à la plupart des spécifications des combustibles issus de biomasse pour la gazéification.

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'un programme de recherche ERA-NET MED (BIOSOL ANR-15-NMED-0011) dédié à la production optimisée d'énergie renouvelable par centrale solaire thermique à concentration couplée à la gazéification de grignons d'olives. Les auteurs remercient l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) pour son soutien financier. Les auteurs remercient également l'ENIT pour l'envoi de l'échantillon 3P-I-T et Nathalie Dumont pour l'analyse des fibres.

Références bibliographiques

- Burhenne Luisa, Messmer Jonas, Aicher Thomas, Laborie Marie-Pierre (2013). The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, pp. 177-184. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.012>
- Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP) (2000). Prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive. 141 p. http://www.cprac.org/docs/oli_fr.pdf
- Chouchene Ajmia (2010). Étude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique. Thèse de doctorat, École Nationale d'Ingénieurs de Monastir, Tunisie et Université de Haute Alsace, France.
- Christoforou Elias, Fokaides Paris A. (2016). A review of olive mill solid wastes to energy utilization techniques. *Waste Management*, 49, pp. 346-363. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.012>
- Collard François-Xavier, Blin Joël (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, pp. 594-608. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>
- Darvell L.I., Jones J.M., Gudka B., Baxter X.C., Saddawi A., Williams A., Malmgren A. (2010). Combustion properties of some power station biomass fuels. *Fuel*, 89(10), pp. 2881-2890. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.003>
- Dhyani Vaibhav, Bhaskar Thallada (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129, Part B, pp. 695-716. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>
- Doula Maria K., Moreno-Ortego Jose Luis, Tinivella Federico, Inglezakis Vasilis J., Sarris Apostolos, Komnitsas Konstantinos (2017). Olive mill waste: recent advances for the sustainable development of olive oil industry. In *Olive Mill Waste*, Galanakis C.M. (Ed.), Academic Press, pp. 29-56. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805314-0.00002-9>
- Doymaz I., Gorel O., Akgun N.A. (2004). Drying characteristics of the solid by-product of olive oil extraction. *Biosystems Engineering*, 88(2), pp. 213-219. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2004.03.003>
- Ducom Gaëlle, Gautier Mathieu, Pietraccini Matteo, Tagutchou Jean-Philippe, Lebouil David, Gourdon Rémy (2020). Comparative analyses of three olive mill solid residues from different countries and processes for energy recovery by gasification. *Renewable Energy*, 145, pp. 180-189. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.116>
- Francioso Ornelle, Ferrari Erika, Saladini Monica, Montecchio Daniela, Giocacchini Paola, Ciavatta Claudio (2007). TG-DTA, DRIFT and NMR characterisation of humic-like fractions from olive wastes and amended soil. *Journal of Hazardous Material*, 149(2), pp. 408-417. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.002>
- Galletti Guido C., Bocchini Paola (1995). Pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry of lignocellulose. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 9(9), pp. 815-826. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290090920>
- García-Ibañez P., Cabanillas A., Sánchez J.M. (2004). Gasification of leached orujillo (olive oil waste) in a pilot plant circulating fluidised bed reactor: Preliminary Results. *Biomass and Bioenergy*, 27(2), pp. 183-194. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.11.007>
- Haberhauer G., Rafferty B., Strebl F., Gerzabek M.H. (1998). Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy. *Geoderma*, 83(3-4), pp. 331-342. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(98\)00008-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(98)00008-1)
- Ghabi C., Benticha H., Sassi M. (2006). Modélisation et simulation numérique de la pyrolyse du noyau d'olive. *Afrique science*, 2(2), pp. 142-162. <http://www.afriquescience.info/document.php?id=415>
- Godin Bruno, Ghysel François, Agneessens Richard, Schmit Thomas, Gofflot Sébastien, Lamaudière Stéphane, Sinnaeve Georges, Goffart Jean-Pierre, Gerin Patrick A., Stilmant Didier, Delcarte Jérôme (2010). Détermination de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine et des cendres dans diverses cultures lignocellulosiques dédiées à la production de bioéthanol de deuxième génération. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 14(S2), pp. 549-560.
- Gomez-Martin A., Chacartegui R., Ramirez-Rico J., Martinez-Fernandez J. (2018). Performance improvement in olive stone's combustion from a previous carbonization transformation. *Fuel*, 228, pp. 254-262. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.127>
- Guizani Chamseddine, Haddad Khoulood, Jeguirim Mejdi, Colin Baptiste, Limousy Lionel (2016). Combustion characteristics and kinetics of torrefied olive pomace. *Energy*, 107, pp. 453-463. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.04.034>
- Kaliyan Nalladurai, Morey R.Vance (2009). Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass and Bioenergy*, 33, pp. 337-359. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.08.005>

Khemakhem Marwa (2017). Valorisation du grignon d'olives : utilisation comme charge dans des mélanges à matrice polymère. Thèse de Doctorat, École Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Tunisie, et Université de Lyon, INSA-Lyon, France.

Norme XP U44-162 (2005). Amendements organiques et supports de culture - Fractionnement biochimique et estimation de la stabilité biologique - Méthode de caractérisation de la matière organique par solubilisations successives.

Ollivier Denis, Pinatel Christian, Dupuy Nathalie, Guèrère Michel, Artaud Jacques (2007). Caractérisations sensorielles et chimiques d'huiles d'olive vierges de six AOC françaises. *Oilseeds and fats, Crops and Lipids*, 14(2), pp 116-129. <https://doi.org/10.1684/ocl.2007.0110>

Pütün Ayse E., Uzun Başak Burcu, Apaydin Esin, Pütün Ersan (2005). Bio-oil from olive oil industry wastes: pyrolysis of olive residue under different conditions. *Fuel Processing Technology*, 87(1), pp. 25-32. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.04.003>

Rao C.N.R. (1963). *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*. Academic Press, New York -London.

Roig A., Cayuela M.L., Sánchez-Monedero M.A. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management*, 26(9), pp. 960-969. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.024>

Sebban A., Bahloul A., Saadoune M., Ait Kassi A., Berrada M., Pineau J.L., Kitane S. (2004). Schéma de valorisation des grignons d'olives produits par les maâsras marocaines. *Déchets sciences & techniques*, 34, pp. 39-43. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.2107>

Stapf Dieter, Ceceri Giovanni, Johansson Inge, Whitty Kevin (2019). Biomass pre-treatment for bioenergy. Case study 3: pretreatment of municipal solid waste (MSW) for gasification. Rapport, IEA Bioenergy.

Tena Noelia, Aparicio Ramón, García-González Diego L. (2017). Virgin olive oil stability study by mesh cell-FTIR spectroscopy. *Talanta*, 167, pp. 453-461. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.02.042>

Vlyssides A.G., Loizides M., Karlis P.K. (2004). Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products. *Journal of Cleaner Production*, 12(6), pp. 603-611. [https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(03\)00078-7](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(03)00078-7)

Yang Hong, Irudayaraj Joseph (2001). Comparison of near-infrared, Fourier transform infrared, and Fourier transform-Raman methods for determining olive pomace oil adulteration in extra virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78, pp. 889-895. <https://doi.org/10.1007/s11746-001-0360-6>