

# SCHEMA DE VALORISATION DES GRIGNONS D'OLIVES PRODUITS PAR LES MAASRAS MAROCAINES

A. Sebban\*, A. Bahloul\*, M. Saadoune\*, A. Ait Kassi\*, M. Berrada\*, J.-L. Pineau\*\*, S. Kitane\*\*\*

\* Faculté des Sciences Ben M'Sik-Casablanca, Maroc, \*\* CNRS ENS Géologie - Vandœuvre-les-Nancy, \*\*\* École nationale de l'industrie minérale, Rabat, Maroc

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

**In Morocco little olive mills called « maâra » release a great quantity of olive cake in environment after extracting olive oil because there is no regulation. The chemical composition of olive cake and the important quantity released lead to environmental pollution, not acceptable with respect to the principle of sustainable development. To remedy the problem we propose a valorisation flowsheet including production of glycerin as made in other countries, and production of furfural which Morocco imports to produce lubrication oil.**

Au Maroc, entre 1990 et 2001, 250 000 tonnes d'olives en moyenne ont été traitées annuellement pour produire de l'huile alimentaire. La moitié du tonnage a été traitée par des petites usines traditionnelles, les « maâsras »<sup>[1,2]</sup>, au nombre de 16 000 environ.

Le traitement des olives génère un déchet solide, les grignons, que les maâsras déversent directement 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. 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, obligent à réfléchir autrement. Il faut trouver une solution qui s'inscrive dans un schéma éco-

nomique parce que la contrainte administrative est généralement difficilement acceptée. Parmi les solutions existantes, nous en avons retenues deux parce qu'elles permettent d'obtenir des produits tels que la glycérine et le furfural que le Maroc importe. Nous les présentons dans la deuxième partie de ce travail avec les résultats de notre recherche expérimentale. Dans la première partie, nous présentons le grignon, déchet des huileries et les voies de valorisation a priori envisageables mais non retenues parce qu'elles ne représentent pas un potentiel économique acceptable.

## VOIES DE VALORISATION ENVISAGEABLES, MAIS NON RETENUES, POUR LES GRIGNONS D'OLIVE

### Les grignons d'olive, déchet des huileries

Après la récolte qui a lieu entre les mois d'octobre et décembre, les olives sont triturées. Les olives triturées

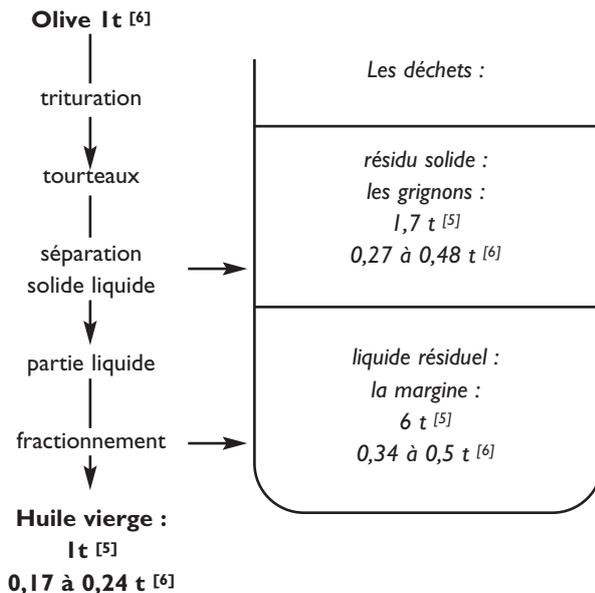


Figure 1 : Le traitement de l'olive et les déchets produits

ou tourteau sont soit pressées, soit centrifugées afin d'extraire une phase liquide contenant l'huile. La phase solide restante appelée grignon et dont la part pondérale est de l'ordre d'un tiers, est un déchet<sup>[3,4]</sup>. La phase liquide est fractionnée entre l'huile vierge et un déchet liquide, la margine. La synthèse des opérations est décrite dans la figure 1.

Les grignons se composent de deux parties, le résidu solide de la chair de l'olive ou pulpe qui représente 40 % en poids et son noyau ou coque qui représente les 60 % restant<sup>[7]</sup>. C'est une composition moyenne qui ne tient pas compte de la technique de séparation solide/liquide utilisée que sont la pression (système discontinu) ou la centrifugation (système continu). Le tableau 1 montre les différences entre les deux types de grignons.

Grignon humide	Grignon de centrifugation	Grignon de pression
Humidité (%)	40 à 50	20 à 30
Concentration en huile (%)	2 à 3	4 à 6
Pourcentage de résidu sec (%)	47 à 58	64 à 76

Les grignons produits par les maâsras sont des grignons de pression. La quantité produite annuellement est de l'ordre de 50 000 tonnes.

### Les valorisations des grignons à finalités économiques faibles

La description des voies de valorisations possibles mais non retenues est complétée par une réflexion sur le procédé.

#### Utilisation dans l'alimentation animale

Pour compléter l'alimentation des ovins dans la période sèche où la paille est le fourrage de base, une étude a été menée sur l'utilisation des grignons dans la confection de blocs nutritionnels complémentaires à la paille en Algérie<sup>[8]</sup>. Trois blocs nutritionnels ont été comparés. Le premier bloc qui est le bloc de référence contient 61,25 % d'orge. Dans le deuxième qui est celui des grignons, l'orge est remplacée par 16,85 % de grignons et 35,17 % de mélasse de canne à sucre. Dans le troisième bloc qui est celui des fientes, les grignons sont remplacés par des fientes. Sur des brebis taries d'un poids moyen de 49 kg et des agneaux en croissance d'un poids moyen de 22 kg, les gains en poids relatifs des animaux nourris par les trois types de blocs sont donnés dans le tableau 2.

La valeur nutritionnelle supérieure du bloc aux fientes est expliquée par la disponibilité de l'azote dans ce bloc. La faible valeur nutritionnelle du bloc aux grignons est expliquée par la faible digestibilité de sa matière organique dont la cellulose brute, d'une part, et par la pré-

Animaux	Bloc à l'orge	Bloc aux grignons	Bloc aux fientes
Brebis	+ 0,4%	-1,7%	+1,2%
Agneaux	+44%	+37%	+46%

sence de tanin et de lignine, d'autre part.

#### Utilisation en tant que combustible

Le grignon brut a un pouvoir calorifique inférieur (PCI) de l'ordre de 700 kJ/kg et est utilisé comme combustible par deux savonneries à Sfax en Tunisie<sup>[7]</sup> qui le brûlent dans des fours à grille. Mais cette incinération qui nécessite un fort débit d'air s'accompagne d'un rejet de poussières très important. Afin de limiter ce rejet, les auteurs ont d'abord cherché à améliorer le combustible en ne retenant que la coque parce que son PCI (près de 1000 kJ/kg) est trois fois supérieur à celui de la pulpe, son taux d'imbrûlés (4 %) est deux fois inférieur et que sa cinétique de séchage est plus rapide. Néanmoins, les calculs montrent que l'incinération de la coque nécessite de maintenir un fort débit d'air qui entraîne autant de poussières. Ils préconisent d'utiliser des foyers-cyclones.

#### Utilisation dans le tannage des peaux

Pour mémoire, l'ancien procédé de tannage des peaux utilisait un mélange de grignons et de fientes de pigeons parce que les grignons ont des teneurs en tanins et composés phénoliques importantes. Il est encore en service dans quelques petites tanneries à vocation touristique.

#### Le compostage

Des études sur le compostage de grignon épuisé ont été effectuées à Sfax. Le grignon épuisé est la partie solide restant après extraction à l'hexane de l'huile contenue dans le grignon brut (0,1 tonne d'huile peut être extraite de 1,1 tonne de grignon brut). La teneur en matière grasse du grignon épuisé est inférieure à 2 %. Ces études ont été menées parce qu'il manque du fumier dans des zones du centre et sud tunisien<sup>[9]</sup>. La composition du grignon épuisé séché est donnée dans le tableau 3.

C	N	Cellulose	P	K	Mg	Ca
51,67	1,06	39,75	0,095	0,59	0,083	0,14

Les études de croissance de tomates ont montré que seul le compost de la pulpe de grignon épuisé donne des résultats similaires à ceux d'un compost ayant une valeur agronomique. Le compost de grignon épuisé (mélange de pulpe et coque) limite la croissance des plantules de tomates.

Dans le chapitre suivant, nous présentons les valorisations des grignons dont les finalités ont un intérêt économique et qui ont été retenues dans notre proposition d'un schéma global de valorisation des grignons

## PRODUCTION D'HUILE DES GRIGNONS ET DE FURFURAL

De la pulpe des grignons est extraite une huile, l'huile des grignons. Cette huile ne peut pas être utilisée dans l'alimentation parce que, en plus d'une forte acidité, elle contient du benzo(a)pyrène dont la teneur dépasse parfois les 260 mg/kg<sup>[10]</sup>, valeur largement supérieure au seuil de la norme internationale pour l'huile de table qui est de 2mg/l. Le benzo(a)pyrène fait parti de la famille des hydrocarbures polycycliques aromatiques cancérigènes<sup>[11]</sup>. A titre indicatif, sa teneur dans l'huile alimentaire vierge marocaine ne dépasse pas 0,2 mg/kg. L'huile de grignon obtenue à partir d'une extraction à l'hexane rentre dans la fabrication du savon et de la glycérine. Une deuxième extraction avec du tétrachlorure de carbone effectué sur le résidu permet d'obtenir du furfural. Comme la glycérine et le furfural sont deux produits importés par le Maroc (le tonnage importé de furfural est de 370 t/an), nous avons orienté notre recherche vers ces applications.

Un échantillon de grignon d'un poids de 50 kg provenant de maâsras de la région de Fès-Taounat a servi à la recherche. Bien que la taille de l'échantillon soit grande par rapport aux éléments constitutifs du grignon que sont le noyau et la pulpe résiduelle, d'une part, et que l'échantillon a été bien homogénéisé, d'autre part, il est évident que les résultats obtenus peuvent présenter des variations parce que le grignon est un produit naturel dépendant de l'olivier et de la maturité de l'olive. Néanmoins les tendances que nous avons constatées sont représentatives parce que les caractéristiques de l'échantillon sont comparables à celles données dans la littérature. L'échantillon a séjourné et séché au laboratoire pendant quinze mois.

### L'huile brute des grignons, sa saponification et la production de glycérine

L'huile brute des grignons (HBG) a été obtenue par une double extraction à l'hexane. Un kilogramme de grignons secs a donné 100 g d'huile. Cette valeur de 10 % est légèrement supérieure à celle du tableau 1 mais est de l'ordre de grandeur de celle donnée par Ayerbe<sup>[12]</sup>. Les caractéristiques de l'huile sont données dans le tableau 4.

Pour déterminer les caractéristiques de l'HBG, nous

**Tableau 4 : Caractéristiques de l'huile brute de grignon**

Paramètre	Valeur
Indice d'acidité	68
Indice d'iode	83
Indice de saponification	171
Indice de peroxyde	9,6
Indice de réfraction	1,4618
Benzo(a)pyrène	260 µg/kg

avons utilisé les méthodes d'analyses des corps gras<sup>[13]</sup> et pour l'analyse du benzo(a)pyrène la méthode HPLC-fluorimétrie<sup>[14,15]</sup>. La comparaison des caractéristiques de l'huile brute extraite par notre procédé avec celles relatives aux normes internationales<sup>[16]</sup> montre que cette huile présente des indices d'iode et de peroxyde tout à fait comparables. Par contre, l'indice d'acidité est très élevé, du fait probablement du mode de stockage. L'indice de saponification est légèrement plus faible à cause de la présence d'un excès d'acides gras libres.

– La saponification de l'HBG

L'obtention de savon à partir de l'huile extraite se fait en traitant par hydrolyse l'huile en présence de soude à 30 %. Après chauffage à reflux pendant six heures, le mélange réactionnel est traité par une solution à 200 g/l de chlorure de sodium. Nous obtenons deux phases, une phase solide qui est le savon, et une phase aqueuse, riche en glycérine. Après repos d'une nuit, nous séparons le savon de la phase aqueuse. Le savon lavé et séché à l'air a une couleur beige. Il est lisse au toucher et sa mousse est abondante et consistante. A partir de 100 g d'HBG, nous avons obtenu 140 g de savon dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 5.

**Tableau 5 : Caractéristiques du savon obtenu**

Paramètre	Teneur	Méthode (référence)
Humidité	5 %	NFT 60 –305 [15] selon la procédure formulée par Wolff [13]
Alcali libre	0 %	[17]
Alcali combiné	8,85 %	[17]
Acides Gras	64,60 %	[17]
Matières Grasses Saponifiées	73,50 %	[17]
Chlorure	3,9 %	[17]
Glycérol	0,7 %	[17]

– La production de glycérine

La solution aqueuse alcaline issue de la fabrication du savon (dans laquelle se trouvent 70 % de la glycérine provenant de l'hydrolyse, les 30 % restant étant dans le savon) est neutralisée par de l'acide chlorhydrique concentré. Après évaporation et distillation, nous isolons la glycérine ou glycérol, qui est un liquide incolore, anhydre et pur, sirupeux, à saveur sucrée, de densité 1,26, bouillant vers 290°C sous pression atmosphérique. Par refroidissement, elle cristallise vers 17-18°C. La quantité de glycérine obtenue à partir de 100 g de HBG est de 7 g environ.

### La production de furfural

Les grignons contiennent des pentoses qui se transforment en furfural après une hydrolyse suivie d'une déshydratation<sup>[18]</sup>. Le furfural est un composé hétérocyclique destiné plus particulièrement à la fabrication d'huiles lubrifiantes lors du raffinage des distillats d'huiles pétrolières. Le traitement appliqué sur 1 kg de grignons rési-

duels se décompose en un séchage, une hydrolyse acide, un entraînement à la vapeur, une extraction au tétrachlorure de carbone (CCl<sub>4</sub>) puis une distillation à pression atmosphérique. Comme le CCl<sub>4</sub> est un produit toxique, de plus interdit par de nombreux pays dont la Commission européenne, nous avons essayé d'autres solvants. Cependant, et dans l'attente d'essais complémentaires pour sa substitution, le CCl<sub>4</sub> s'est révélé être le meilleur solvant et le furfural obtenu est de grande pureté (tableaux 6a, 6b, 6c), mais une attention particulière doit être apportée pour le recyclage du solvant.

**Tableau 6a : Comparaison entre la composition du furfural obtenu et le furfural pur**

Élément (%)	Furfural obtenu	Furfural pur
C	62,48	62,50
H	4,19	4,17

**Tableau 6b : Comparaison entre des valeurs obtenues et des valeurs tirées de la littérature**

caractéristique	Valeur obtenue	Valeur suivant référence
température ébullition à 760mmHg (°C)	160	161-162 [19]
indice réfraction à 20°C N <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,5240	1,5243 [19]
U.V. visible I <sub>max</sub> (nm)	226 et 272	228 et 272 [20]

**Tableau 6c : Caractéristiques du furfural obtenu**

caractéristique	Valeur	
IR nombre d'onde ν (cm <sup>-1</sup> )	νC-H	2850 et 2810
	νC=O	1670
RMN <sup>13</sup> C ; CDCl <sub>3</sub> ; δ (ppm) / TMS	C <sup>2</sup>	152,73
	C <sup>3</sup>	123,31
	C <sup>4</sup>	113,13
	C <sup>5</sup>	149,40
	C <sup>6</sup>	178,66
RMN <sup>1</sup> H ; CDCl <sub>3</sub> ; δ (ppm) / TMS	H <sup>3</sup>	7,6
	H <sup>4</sup>	6,7
	H <sup>5</sup>	8,1
	H <sup>6</sup>	9,6

En complément, nous avons mené une étude sur la cinétique de production du furfural. Au cours de la distillation des grignons d'olives secs acidifiés par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 10 %, à pression atmosphérique, le furfural formé est entraîné par la vapeur d'eau. La concentration en furfural dans les portions de distillat recueillies en fonction du temps, de volumes égaux, est suivie par colorimétrie<sup>[21]</sup>. En faisant réagir de l'aniline sur le furfural en milieu acide, nous obtenons un produit soluble dans la phase aqueuse, de coloration rouge (λ = 495 nm). L'analyse de la cinétique de production montre qu'une grande partie du furfural est entraînée par la vapeur d'eau au bout des trois premières heures. Le traitement du distillat récupéré en continuant la distillation après cinq heures ne révèle que des traces de furfural.

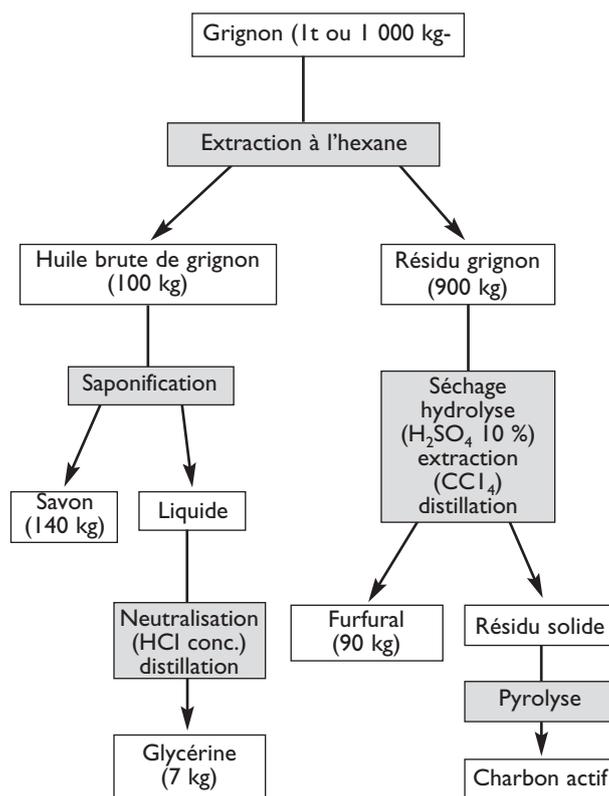


Figure 2 : Schéma de valorisation des grignons

La quantité relative obtenue de furfural est de 9 % par rapport à la quantité de grignons bruts.

**Schéma général proposé**

A la suite des résultats précédents, un schéma global de valorisation peut donc être proposé (figure 2).

**CONCLUSION**

Suite à cette étude sur la valorisation des grignons d'olive rejetés par les maâsras, il est possible d'envisager un schéma général de traitement permettant : une synthèse de produits de valeur biodégradables (savon,...), l'extraction de la glycérine et du furfural que le Maroc importe. Le traitement des 50 000 t/an de grignons rejetés par les maâsras permettrait d'obtenir une quantité de 4 500 t/an de furfural environ, soit plus de 10 fois la quantité importée qui est de 370 t/an. L'utilisation des grignons résiduels (sans huile) comme source d'énergie avec un four à lit fluidisé ou comme matière première pour la préparation du charbon actif<sup>[22]</sup>.

Cette valorisation s'inscrit dans une approche économique afin d'inciter les maâsras à ne pas disséminer les grignons dans la nature sachant qu'ils contribuent fortement à la pollution des eaux par la présence de polluants tels que des composés phénolés mais à les considérer comme des sous-produits valorisables de l'extraction de l'huile d'olives alimentaire.

\* **A. Sebban, A. Bahloul, M. Saadoun, A. Ait Kassi, M. Berrada**

Laboratoire de chimie des polymères et de synthèse organique, Faculté des Sciences Ben M'Sik-Casablanca, Maroc

\*\* **J.-L. Pineau**

Laboratoire Environnement et Minéralurgie, Institut national polytechnique de Lorraine, CNRS ENS Géologie - Vandœuvre-les-Nancy, France

\*\*\* **S. Kitane**

Laboratoire de chimie appliquée, école nationale de l'industrie minérale, Rabat, Maroc

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] [www.idnc.ca/reports/read.article](http://www.idnc.ca/reports/read.article) hench.nm. 2829K. explore des mondes d'information, 7 septembre 2001.
- [2] Ministère de l'agriculture et de la réforme agraire division des projets de mis en valeur et de l'industrie agricole : compagnes 1989 – 2001 (Maroc)
- [3] Conseil oléicole international, 3, 5-6 (1989)
- [4] Conseil oléicole international, 3, 43 (1989).
- [5] Conseil oléicole international, 3, 44 (1989)
- [6] Conseil oléicole international 1989,3,43
- [7] C.Azri, I. Obay, Kh Medhioub. *Un moyen de lutte contre la pollution issue de la combustion des grignons d'olives* TSM 9-1999 p82-92
- [8] M. Houmani, J.L. Tisserand. *Complémentation d'une paille de blé avec des blocs multinationnels : effets sur la digestibilité de la paille et intérêt pour des brebis taries et des agneaux en croissance.* Annales de Zootechnie mai-juin 1999 p199-209
- [9] H.Rigane, R.Hachicha, E. Ammar, Kh. Medhioub. *Essais d'amendements des sols par les composts de grignons épuisés pour des cultures en pépinières* TSM 1-2002 p71-77
- [10] Laboratoire officiel d'analyse et de recherches chimiques (LOARC) de Casablanca (2001)
- [11] International Agency for Research on Cancer, 3, 91-116(1973)
- [12] F.R. Ayerbe Séminaire international sur les sous produits de l'olivier – Monastir Tunisie déc.1981,43
- [13] J. Pwloff. *Manuel d'analyse des corps gras* (1947)
- [14] IUPAC Standart methods for the analysis of oils, fatsand derivatures- 7th ed. Blackwell Scientific 1987
- [15] American Oil Chemist Determination of Benzo(a)pyrene in Eddible Oils and Fats- Fourth edition vol 1-
- [16] Conseil oléicole international, 3, 13 (1989)
- [17] Normes françaises Afnor NFT 60 –305
- [18] C. Zhongyum, Daxue. Huaxue, 7(5), 55 (1992 )
- [19] Merck. Index. 11, 4214
- [20] SF. Milton, W.H.Donald, B.N. Susan. J. org. Chem., 37, 1606 (1972)
- [21] P.W. Rendon, Rev. Bolw, Quin, 69, (1986)
- [22] K. Nyazil et all. 2<sup>e</sup> colloque du GMRE et XXXII congrès du GFP du 29 au 31 Mai 2002 Marrakech