

Valorisation des margines produites dans la province d'Al-Hoceima (Nord du Maroc) dans la fabrication des bio-savons artisanaux

[Valorization of olive oil wastewater in handmade bio soap produced in Al-Hoceima province (north Morocco)]

Aouatif El Abdouni^{1,2}, Khadija Haboubi², and Mohamed Salahdine El Youbi¹

¹Department of Chemistry, University Ibn Tofail, Faculty of Sciences, Kenitra, Morocco

²Laboratory of engineering sciences and applications, University Abdelmalek Essaadi, National school of Applied Science, Hoceima, Morocco

Copyright © 2020 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the *Creative Commons Attribution License*, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: Olive oil production generates olive by-products: pomaces (solid waste) and olive mill wastewater (liquid waste). The latter are a source of pollution for the environment; they are very harmful to the quality of water, soil and even air. Therefore, causing damage to environment which will affect humanity. Thus, the need for their treatment or recovery is necessary. The present inquiry aims at valorizing these margins in the field of cold soap production. The choice of the cold method is due to its ability to maintain the performance and characteristics of each oil used. Analyses show that the mixture of sodium hydroxide (NaOH), 40% of olive oil wastewater (oleic acid) obtained by natural decanting of olive mill wastewater, 30% of olive oil, 20% of cocoa oil and 10% of castor oil make a soap with a neutral pH and recommended criteria in the cosmetic field, which will lead to better results.

KEYWORDS: Olive mill wastewater, Valorization, Cold soap, Oleic acid, Sodium hydroxide, Saponification.

RESUME: La production d'huile d'olive génère de sous-produits oléicoles: les grignons d'olives (déchets solides) et les margines (déchets liquides). Ces dernières présentent une source de pollution pour l'environnement, elles sont très nocives pour la qualité de l'eau, du sol et même de l'air, ce qui nécessite de les traiter et/ou de les valoriser.

Ce travail a pour objectif de valoriser les effluents liquides (les margines) dans le domaine de fabrication des savons de type froid, le choix de la méthode froid dû à sa capacité de conserver les performances ainsi que les caractéristiques de chaque huile utilisée. Les analyses montrent que le mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH), de 40% d'huile des margines (acide oléique) obtenu par la décantation naturelle des margines, 30% d'huile d'olive, 20% d'huile de cacao et 10% d'huile de ricin permet de fabriquer un savon à un pH neutre et a des critères recommandés dans le domaine cosmétique.

MOTS-CLEFS: Margines, Valorisation, Savon à froid, Acide oléique, Hydroxyde de sodium, Saponification.

1 INTRODUCTION

Le Maroc est l'un des pays méditerranéens célèbres pour la production d'huile d'olive. Selon les données de la Direction de la Stratégie et des Statistiques du Ministère de l'Agriculture et de la Pêche Maritime, la production annuelle d'huile d'olive en 2019/2020 a atteint 2,5 millions de tonnes [1].

La transformation des olives au Maroc est complétée par un secteur moderne composé de 1023 unités industrielles ou semi-industrielles et un secteur traditionnel composé de 16000 Maâsaras [1]. En plus de la précieuse "huile d'olive", ces industries produisent également des sous-produits tels que les margines et les grignons d'olive. L'utilisation de unités industrielles pour presser 1 tonnes d'olive peut produire en moyenne 1.5 tonne des margines [2].

Ces margines se caractérisent par une acidité très forte de l'ordre 4.5 [3], une conductivité électrique de l'ordre de 26,6 (mS·cm⁻¹) due à l'ajout du sel lors du stockage des olives avant leur trituration [4] et une concentration en matière organique représentée essentiellement par le DCO qui de l'ordre de 72 g/l et une concentration des composés phénoliques égale à 7.2 g/l qui sont responsables de la toxicité et de la coloration brune-rougeâtre à noire des margines [5].

En effet, ces effluents liquides issus de la production d'huile d'olive, sont rejetés dans les rivières ou les égouts. En conséquence, ces effluents posent de sérieux problèmes pour l'écosystème aquatique à cause de leur contenu en composés phénoliques solubles dans sa phase aqueuse. Ces composés aromatiques colmatent le sol, asphyxient et inhibent la croissance des organismes vivants. Les margines sont bien plus nuisibles que les eaux usées urbaines [6]. Donc le traitement et/ou la valorisation de ces résidus est devenue une nécessité pour éviter toutes pollutions possibles.

Selon les études antérieures, les margines peuvent être valoriser selon plusieurs voix [7]; elles sont réutilisées comme fertilisant [8], dans la fermentation méthanique (après certains traitements) [9] et matière première de protéines unicellulaires [10].

Le présent travail, consiste à la valorisation des margines produites dans la province d'Al-Hoceima (Nord du Maroc) dans la fabrication des savons à froid, en utilisant l'acide oléique obtenu par une décantation naturelle des margines dans le but de séparer la phase huileuse et la phase aqueuse.

2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 MILIEU ET ECHANTILLONNAGE

Les échantillons de margines ont été prélevés principalement dans une unité de trituration Semi-Moderne qui se situent dans la province d'Al-Hoceima, durant la campagne oléicole Octobre 2019- Janvier 2020. Aucun additif chimique n'est employé pendant la production de l'huile d'olive.

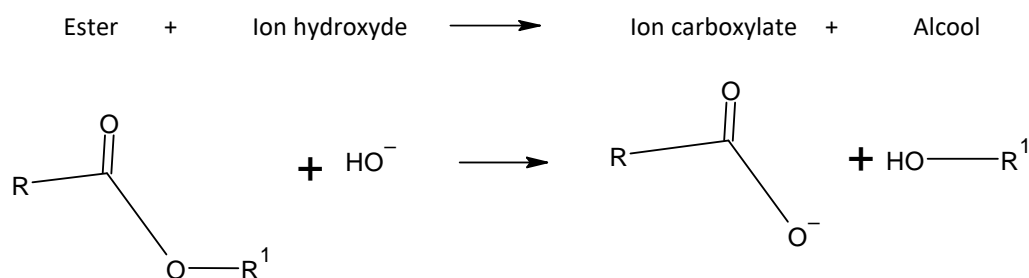
Les échantillons étaient prélevés à partir du bassin de stockage des margines, puis transportés dans des bidons de 5 litres au laboratoire et stockés à une température de 4°C.

L'extraction d'huile des margines (l'acide oléique) est enlevée par le procédé de décantation naturelle.

2.2 PRINCIPE DE SAPONIFICATION

La saponification est une réaction chimique qui convertit un ester en ions carboxylate et en alcool. En fait, il s'agit de l'hydrolyse de l'ester en milieu alcalin [11]. Cette réaction permet la synthèse de savon. Initialement, cette réaction était connue pour convertir un mélange de glycéride et de base forte en un mélange de savon (ou sel d'acide gras) et de glycérine, d'où le nom. Il a été découvert en 1823 par le chimiste français Michel-Eugène Chevreul [12], qui montrés que les triglycérides peuvent être considérés comme une liaison chimique entre le glycérol et les acides gras (en d'autres termes, les triglycérides sont une molécule dont le résidu Contient de la glycérine et trois résidus d'acide gras).

La réaction principale:



La saponification est une réaction lente, mais totale. C'est une réaction exothermique. Il existe plusieurs procédés de saponification:

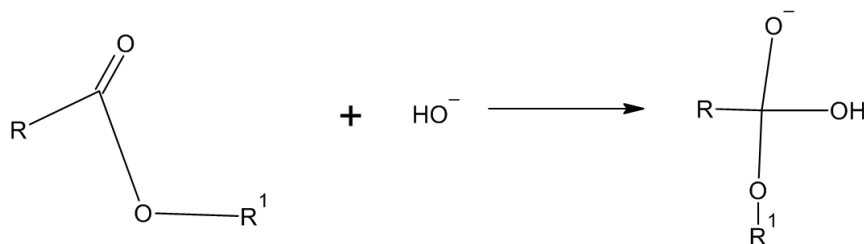
- Le procédé discontinu;
- Les procédés continus.

Afin d'accélérer la réaction, il peut agir sur différents facteurs pour maintenir la température élevée, ou en agitant le mélange soda-ester pour faciliter la rencontre des réactifs et maintenir l'état d'émulsion.

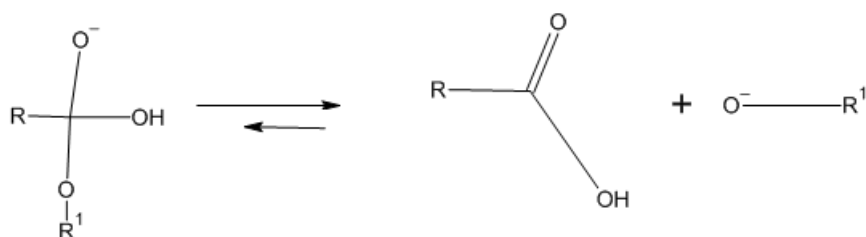
2.3 LE MÉCANISME DE SAPONIFICATION:

Le mécanisme de la réaction chimique de la saponification est divisé en trois étapes [11]:

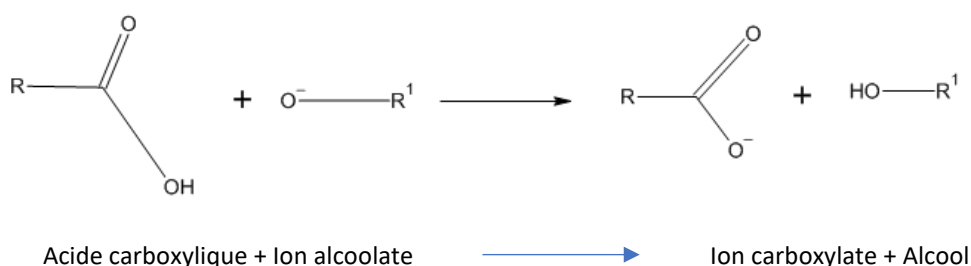
La première étape est l'addition nucléophile de l'ion OH^- sur l'ester, la réaction de cette étape est le suivant:



La deuxième étape vise à éliminer le groupe alcoolate ($\text{R}-\text{O}^-$) pour transformer l'acide carboxylique en ion carboxylate par une réaction acide-base entre l'acide le plus fort et la base la plus forte, la réaction de cette étape peut être terminée et utile, l'hydrolyse des esters se fait par l'ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'hydroxyde de potassium (KOH).



La dernière étape est la réaction acide-base entre l'acide carboxylique et l'ion alcoolate cette réaction est irréversible et quasiment totale.



2.4 MÉTHODE DE FABRICATION DU SAVON

La saponification est un processus chimique qui combine deux composants: un corps gras (une huile végétale ou un beurre) et une « base forte », qui se fait de deux manières, l'une froide et l'autre chaude. La saponification à froid permet de fabriquer du savon manuellement (savon artisanale), d'où les matières premières traitées et mélangées à une température de 35 à 70 ° [13]. La saponification à froid peut également obtenir de la glycérine naturelle, elle est considérée comme un gage de qualité. Concernant la saponification à chaud, les différents ingrédients sont chauffés à une température plus élevée (100 ° C) pour forcer la réaction de saponification. Le savon est fait d'huile résistant à la chaleur [13]. D'un autre côté, ces huiles perdent une partie de leurs performances et avantages en raison du chauffage pendant plusieurs heures. Dans cette étude en se basant sur la saponification à froid.

2.4.1 MATÉRIEL UTILISÉ

Le matériel utilisé est simple, il comprend:

- Un verre doseur.
- Un batteur électrique.
- Un pH-mètre pour vérifier la qualité du savon.
- Une balance précise.
- Un moule à savon.

Les ingrédients nécessaires sont:

- L'huile extrait des margines.
- L'huile d'olive.
- L'huile de ricin.
- L'huile de cacao.
- L'hydroxyde de sodium (NaOH).
- L'acide citrique.
- L'eau distillé.

2.4.2 LES ÉTAPES DE FABRICATION DE SAVON

Préparation de la solution de soude qui se fait par la dissolution d'une quantité calculé d'hydroxyde de sodium dans l'eau distillé et de le laisser reposer et refroidir. Nous avons suivi les étapes de la fiche technique publiait par Martial Gervais Oden Bella sous-titre: « Savons et détergents » [13]. La première étape c'est d'introduire

L'huile des margines séquentiellement dans le dispositif de refroidissement. Ensuite, la solution d'hydroxyde de sodium est ajoutée goutte à goutte en remuant régulièrement et toujours dans le même sens. Nous continuons à remuer jusqu'à ce qu'une pâte uniforme semi-lourde se forme, appelée stade de la trace de saponification. Après l'obtention de la trace de saponification nous ajoutons des additifs selon le type de savon (huile d'olive, huile de cacao, ...) tout en continuant à remuer afin de rendre la pâte homogène.

Finalement, nous versons la pâte obtenue dans un moule en plastique ou en bois (recouverte d'un film plastique). Sécher ensuite à l'air libre à l'ombre pendant 2 à 4 semaines.

Dans l'objectif d'obtenir un savon de bonne qualité en respectant les critères sous-mentionnés, nous ajoutons à la formule de base (l'huile des margines, l'huile d'olive) qui y est représentée en savon 1 d'autres huiles (l'huile de ricin, l'huile de cacao). Le tableau suivant présente les quatre types de savon fabriqués à base d'huile des margines avec le pourcentage de chaque matière grasse utilisée.

Tableau 1. Les pourcentages des matières grasses utilisées dans la fabrication des savons

Matière grasse	Savon 1	Savon 2	Savon 3	Savon 3
L'huile des margines	50%	50%	40%	40%
L'huile d'olive	50%	40%	40%	30%
L'huile de cacao	-	10%	20%	20%
L'huile de ricin	-	-	-	10%

Les figures 1, 2, 3 et 4 présentent les savons obtenus.



Fig. 1. Savon 1



Fig. 2. Savon 2



Fig. 3. Savon 3



Fig. 4. Savon 4

2.5 LES PARAMETRES À ANALYSER PENDANT LA FABRICATION DU SAVON

La qualité du savon peut être déterminée à l'aide de différents standards ou indicateurs [14]. Dans notre étude en basant sur les critères suivants:

- **PH:** C'est un critère très important dans la fabrication et le choix du savon. Le pH de savon dépend de son utilisation (visage, corps, peau de bébé, vaisselle, ...), le savon le plus recommande c'est le savon qui y a un pH neutre. La détermination des valeurs de pH se fait après le repos de 30 minutes de la pâte obtenue et son ajustement se fait par l'ajoute d'acide citrique ou d'acide lactique pour le diminuer et par l'addition du bicarbonate de soude ou d'eau de chaux pour l'augmenter.
- **Dureté:** La dureté du savon est un critère très important car elle affecte sur la durée de vie du savon. Une dureté satisfaisante correspond à un indice de dureté de 29 à 54. En dessous de 19, le savon se ramollit et fond rapidement. Au-dessus de 54, le savon durcit et peut ne pas être agréable à utiliser.
- **Pouvoir nettoyant:** Ce critère décrit l'efficacité du savon dans la capture de l'huile et a donc la capacité de nettoyer. Cependant, les savons au pouvoir nettoyant excessif peuvent absorber la graisse des surfaces sales et absorber la graisse protectrice de la peau plus profondément. Cela aura un effet desséchant sur la peau. Il est préférable de régler le "Clean Index" entre 12 et 22. En dessous, le savon sera rarement lavé et en dessous, il sera très facile de le laver avec un agent de démoulage
- **Douceur:** La douceur détermine la capacité hydratante du savon. Les émoullents - ou hydratants - restent sur la peau et l'aident à retenir l'humidité. Un émoullient apaise la peau et la rend douce. La plage recommandée est de 44 à 69.
- **Pouvoir moussant:** Ce critère décrit la quantité de mousse ou de bulles que le savon produira. Des valeurs plus élevées produiront des bulles de mousse plus grandes, tandis que des valeurs plus faibles donneront une mousse crémeuse avec moins de mousse. La plage recommandée est de 14 à 46.
- **L'indice Onctuosité:** Cette caractéristique est presque opposée au pouvoir moussant. Plus le savon est crémeux, plus la mousse est fine. Le moins de crème, le savon formera une mousse avec de grosses bulles. La plage idéale est de 16 à 48 En dessous de 16, la mousse est peu onctueuse, au-dessus de 48 la mousse est très onctueuse.

- **Indice d'iode:** C'est un autre indicateur de la dureté d'un morceau de savon. Plus l'indice d'iode est élevé, plus le savon sera dur. La valeur idéale d'indice d'iode est de 50. Les valeurs acceptables sont comprises entre 40 et 60. La valeur "Limite" est réglée sur 70.
- **INS (Iodine Number Saponification):** L'indice d'iode et de saponification, décrit les qualités physiques du savon. L'INS est une combinaison des valeurs d'iode et de saponification. Plus l'INS est élevé, plus le savon sera dur. La plage recommandée est comprise entre 136 et 170, Cette valeur a été créée par le docteur *Robert S. Mc Daniel* dans son livre *Essentially soap* [5].

Tableau 2. La gamme de valeur des critères de fabrication de savon [16]

Les indicateurs	Gamme de valeur
Dureté	29-54
Pouvoir nettoyant	12-22
Douceur	44-69
Pouvoir moussant	14-56
Indice onctuosité	16-48
Indice d'iode	40-70 La valeur idéale: 50
INS	036-170 La valeur idéale: 160

3 RÉSULTAT ET DISCUSSION

Les valeurs de chaque essai de fabrication de savon sont dans l'intervalle 8.0 et 9.5, après l'addition de 1 g l'acide citrique, nous avons obtenu un pH entre 7 et 7.5.

La figure 5 montre les valeurs de la dureté obtenues pour chaque savon, nous remarquons qu'après l'ajoute de 20 % d'huile de cacao et 10 % d'huile de ricin nous obtenons une dureté de 34 et 37 respectivement, elles sont dans l'intervalle recommande. Concernant les deux savons 1 et 2, nous avons obtenu des valeurs inférieures à 29 donc ils sont mous et fond très vite.

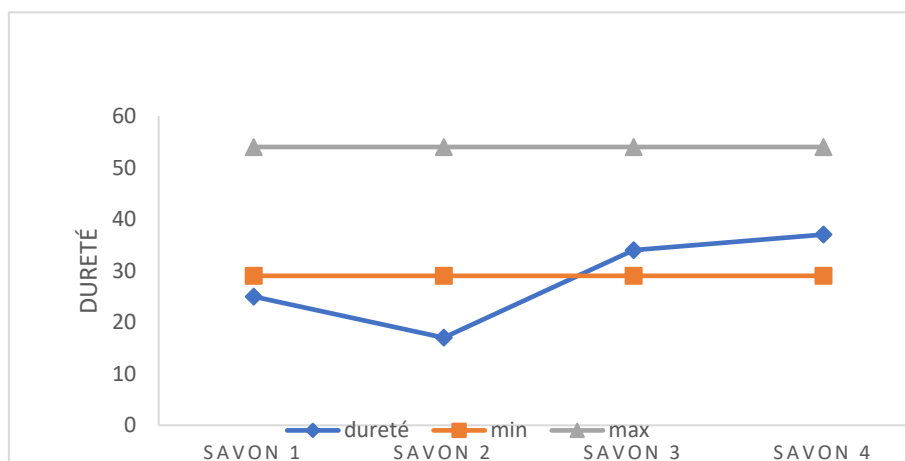


Fig. 5. La variation de la dureté en fonction de type de savon

Le pouvoir nettoyant est le critère le plus important dans la fabrication des savons, d'après la figure 6, nous constatons que le savon 3 et le savon 4 est les plus recommande pour l'utilisation puisque leurs valeurs du pouvoir nettoyant sont dans les standards.

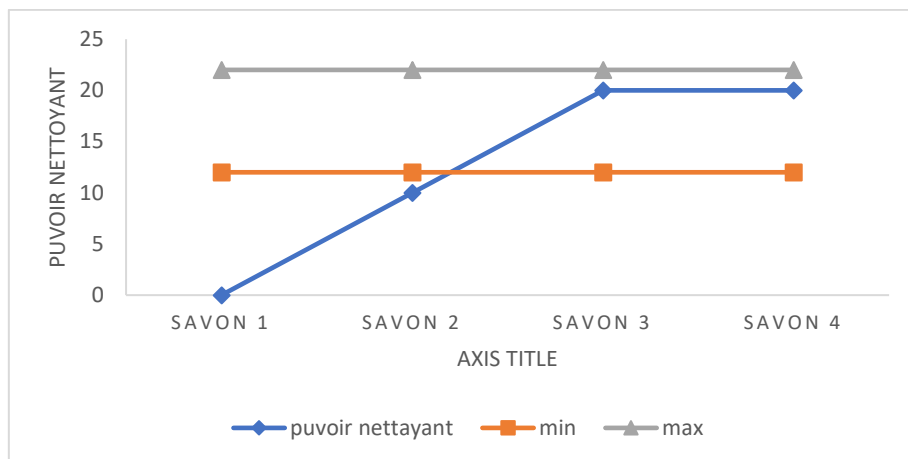


Fig. 6. La variation du pouvoir nettoyant en fonction de type de savon

La figure suivante illustre les valeurs de l'indice de la douceur ou l'indice de l'hydratation, nous remarquons que pour les deux premières savon l'indice a dépassé la limite maximale et ça peut s'explique par la présence des acide mono-insaturé (oléique) et l'ajoute successive d'huile de cacao diminué ces taux élevés jusque l'obtention des valeurs dans les standards, 66 pour le savon 3 et 63 pour le savon 4.

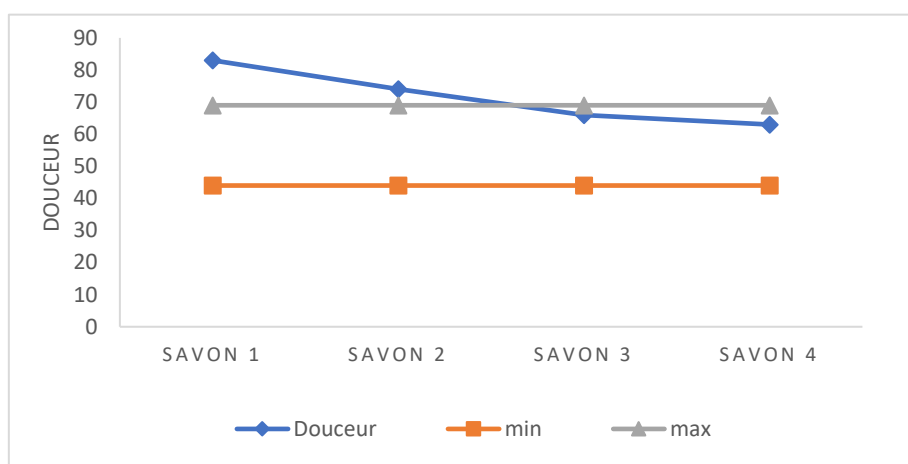


Fig. 7. La variation d'indice de la douceur en fonction de type de savon

La figure 8 illustre les valeurs d'indice de pouvoir moussant, cet indice mesure la capacité du savon à mousser et à produire des bulles. D'après ces résultats nous remarquons que toutes les autres formules produites des mousses, à l'exception de savon de base (savon 1), cela est dû à la présence d'huile de cacao qui y est la responsable de la production des bulles.

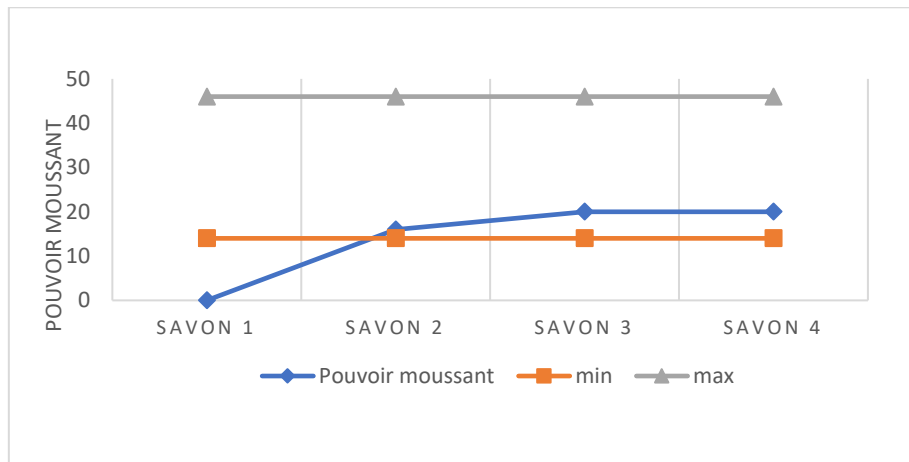


Fig. 8. La variation du pouvoir moussant en fonction de type de savon

L'indice onctuosité (la tenue de savon) est illustré dans la figure 9, nous remarquons que toutes les valeurs sont autour de 16, donc la mousse est peu onctueuse, mais reste dans les standards, pour augmenter ces valeurs, il se fait d'ajouter une quantité d'huile de cacao ou d'huile de ricin.

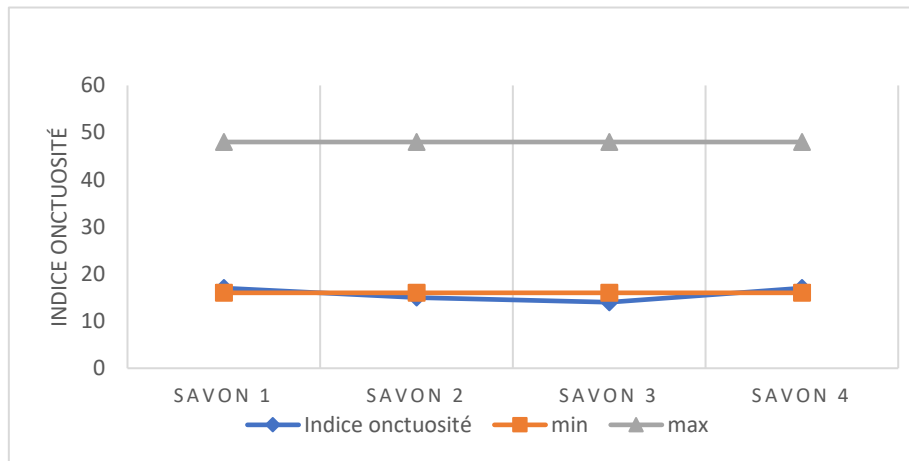


Fig. 9. La variation d'indice onctuosité en fonction de type de savon

Concernant la fragilité du savon fabriqué, nous étudions l'indice d'iode qui y est illustré dans la figure suivante. Nous observons que l'indice d'iode de deux premières savon 1 et 2 est supérieur à la valeur limite 70, donc ils sont plus risqués d'être oxydés et rancir, et leur durée de conservation est plus courte que les deux autres savon 3 et 4 qui ont des valeurs dans les standards.

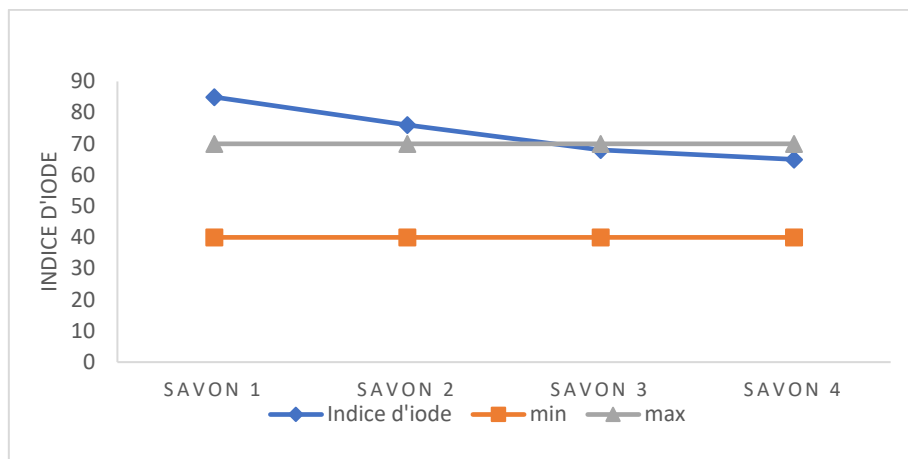


Fig. 10. La variation d'indice d'iode en fonction de type de savon

Le dernier critère de l'étude est le paramètre d'équilibre: INS, qui fournit une note globale pour le savon, et utilise les paramètres susmentionnés: dureté, détergence, hydratation, mousse. Selon les résultats de la figure, nous avons remarqué que le meilleur savon parmi les quatre savons est le savon 4, car son INS est égal à 152.

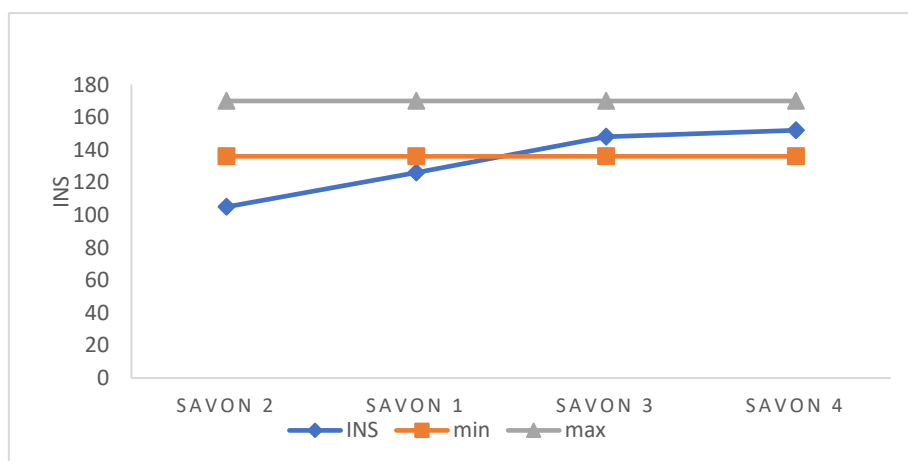


Fig. 11. La variation d'INS en fonction de type de savon

4 CONCLUSION

La valorisation des margines peut contribuer à l'amélioration de la rentabilité du secteur oléicole et la production de l'environnement. Malheureusement dans le plus parts des pays producteurs d'huile d'olive, les margines ne sont pas valoriser, alors que le secteur de valorisation peut contribuer à la création d'autre activité industrielle et par conséquent la création des postes d'emploi. Parmi ces activités la fabrication de savon à froid.

Notre étude a montré que les huiles des margines issues pourraient être utilisées comme matière grasse dans la saponification. En effet, cette valorisation des margines nos permet d'une part, de réduire les impacts négative environnementaux posés par ces effluents. D'autre part, de produire des savons naturels ont des caractéristiques qui répond aux normes recommandées dans le domaine de saponification et cosmétiques.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier la Pr. **Khadija Haboubi** pour ses conseils et ses encouragements tout au long de ce projet, ainsi que le Pr. **Mohamed Salahdine El Youbi** pour son soutien.

REFERENCES

- [1] fellah-trade, chiffres clés Filière Oléicole, 2019. [en ligne], consulté le 15 mai 2020. URL: <https://www.fellah-trade.com/fr/filiere-vegetale/chiffres-cles-oleiculture>.
- [2] Benyahia N., Zein K., "Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées". 2ème Conférence Internationale Swiss Environmental Solution. Lausanne, Suisse. (2003).
- [3] AKTAS E.S., S. IMER, L. ERSOY, "Characterization and lime treatment of olive mill wastewater", *Water Resource*, 35, 2336-2340, 2001.
- [4] H. El Herradi, C. El Adlouni, M. Naman, I. Rochdi, A. Aafrane, et F. Naman, "Effet de margines traitées par infiltration-percolation sur la germination et la croissance de quatre espèces végétales", *Revue des sciences de l'eau*, p.89-101, 30 (2), 2017.
- [5] ACHAK M., N. OUAZZANI, A. YAACOUBI et L. MANDI, "Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium", *Water Science*, 21, 53-57, 2008.
- [6] Ajmia CHOUCHENE, THESE de doctorat, "Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique", Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2010.
- [7] Roig, A.; Cayuela, M. L.; Sanchez-Monedero, M. A., "An overview on olive mill wastes and their valorization methods", *Waste Manage*, 26, 960-969, 2006.
- [8] K. Haddad, M. Jeguirim, B. Jerbi, A. Chouchene, P. Dutournié, N. Thevenin, L. Ruidavets, S. Jellali, and L. Limousy, "Olive Mill Wastewater: From a Pollutant to Green Fuels, Agricultural Water Source and Biofertilizer", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (10), 8988-8996, 2017
DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01786.
- [9] A. M. ELAMIN, E. F. LARBI, L. HAYATE, C. MERYEM, et G. MOHAMED, « Valorisation agronomique des Margines (déchets liquides) par fermentation méthanique », *Espace Géographique Société Marocaine*, no 27, (mai 2019).
- [10] Nefzaoui A. "Valorisation des sous-produits de l'olivier", Tisserand J.-L. (ed.), Alibés X. (ed.). Fourrages et sous-produits méditerranéens. Zaragoza: CIHEAM, pp. 101-108, 1991. (Options Méditerranéennes: Série A. Séminaires Méditerranéens; n. 16).
- [11] Exemples de contrôle de l'évolution des systèmes chimiques - leçon n° 13, consulté le 01 juin 2020. URL: http://physique.chimie.pagespersoorange.fr/TS_Chimie/Chimie_13_CONTROLE_DE_L_EVOLUTION_DES_SYSTEMES_CHIMIQUES.htm.
- [12] Arnaud HAUDRECHY, « HECVREUL ET LA CHIMIE DES CORPS GRAS », Encyclopédia Universalis [en ligne], consulté le 30 mai 2020. URL: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/chevreul-et-la-chimie-des-corps-gras/>.
- [13] Martial Gervais Oden Bella, Technique améliorée de fabrication artisanale de savons et de détergents, Wageningen, Pays-Bas, ISF Cameroun et CTA, coll. « PRO-AGRO », 44 p, 2014.
- [14] Sophie, Les paramètres à connaître pour fabriquer un savon adapté à ses envies. [en ligne], consulté le 07 janvier 2020. URL: <https://sauvonsnotrepeau.fr/parametre-fabrication-savon-adapte/>.
- [15] Robert McDaniel, *Essentially Soap: The Elegant Art of Handmade Soap Making, Scenting, Coloring and Shaping*, First Ed. Krause Publications, 2000.
- [16] Méthode de calcul (savon calculatrice), [en ligne], consulté le 20 janvier 2020. URL: <http://www.soapcalc.net/calc/SoapCalcWP.asp>.