N° d'ordre : 2607

THÈSE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE délivré par L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

ÉCOLE DOCTORALE : Sciences de la Matière SPÉCIALITÉ : Sciences des Agroressources

par M. Philippe EVON

NOUVEAU PROCÉDÉ DE BIORAFFINAGE DU TOURNESOL PLANTE ENTIÈRE PAR FRACTIONNEMENT THERMO-MÉCANO-CHIMIQUE EN EXTRUDEUR BI-VIS : ÉTUDE DE L'EXTRACTION AQUEUSE DES LIPIDES ET DE LA MISE EN FORME DU RAFFINAT EN AGROMATÉRIAUX PAR THERMOMOULAGE

Soutenue le 28 Avril 2008 devant le jury composé de :

М.	Christophe GOURDON	Président			
	Professeur – LGC – ENSIACET – Toulouse				
М.	Luc RIGAL	Directeur de Thèse			
	Ingénieur de Recherche – LCA – ENSIACET – Toulouse				
MM.	Michel PARMENTIER	Rapporteurs			
	Professeur – LSGA – ENSAIA – Nancy				
	Jean-Louis LANOISELLÉ				
	Maître de Conférences – LGPI – Université Technologiqu	e de Compiègne			
MM.	Pierre-Yves PONTALIER	Membres			
	Maître de Conférences – LCA – ENSIACET – Toulouse				
	Oumar SOCK				
	Professeur – École Supérieure Polytechnique – Dakar – Se	énégal			
MM.	Laurent PRAT	Membres invités			
	Maître de Conférences – LGC – ENSIACET – Toulouse				
	Senghane N'DIAYE				
	Maître de Conférences – École Supérieure Polytechnique	– Dakar – Sénégal			

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle – UMR 1010 INRA / INP-ENSIACET 118, route de Narbonne – 31077 Toulouse Cedex 04

Sommaire

Remerciements	S	. 5
Introduction		7
Chapitre 1 : L	e tournesol, une plante modèle pour la bioraffinerie régionale du fu	tur 10
I.1. Le t	ournesol : sa culture et sa transformation agro-industrielle actuelle	10
<i>I.1.1</i> .	La plante : physiologie et croissance	10
<i>I.1.2</i> .	La production de graine et d'huile de tournesol	14
I.2. Situ	ation des connaissances et perspectives pour la conception d'une bioraffine	erie
du tournesol	l	24
<i>I.2.1.</i>	Le tournesol plante entière, une source de produits pour une chimie ve	erte 25
<i>I.2.2</i> .	Les procédés de fractionnement du tournesol	25
I.3. Les	agromatériaux, une valorisation originale des agroressources	71
<i>I.3.1</i> .	Les biopolymères utilisés dans le domaine des agromatériaux	72
<i>I.3.2</i> .	La plasturgie des agromatériaux	77
I.4. Con	clusion	. 79
Chapitre 2 : Ex II.1. Des	Atraction aqueuse des graines de tournesol cription du protocole de fractionnement des graines de tournesol	80 par
extraction ad	queuse	81
II.2. Cara	actérisation des matières premières et des produits de l'extraction aqueuse	des
graines de to	ournesol	83
<i>II.2.1</i> .	Caractérisation des graines de tournesol (lot n° 1)	83
<i>II.2.2</i> .	Répartition et composition des phases hydrophobe, hydrophile et insolu	ıble
		87
<i>II.2.3</i> .	Caractérisation de la phase hydrophobe	<i>92</i>
<i>II.2.4</i> .	Caractérisation de la phase hydrophile	101
<i>II.2.5</i> .	Caractérisation de la phase insoluble	101
<i>II.2.6</i> .	Conclusions sur le protocole de fractionnement des graines de tourne	esol
par extra	action aqueuse	103
II.3. Etuc	de de la cinétique d'entraînement des lipides par extraction aqueuse	104
<i>II.3.1</i> .	Caractérisation des particules d'amande	104
<i>II.3.2</i> .	Mode opératoire des extractions aqueuses	105
<i>II.3.3</i> .	Modélisation du transfert de matière	107
<i>II.3.4</i> .	Résultats et discussion	109
<i>II.3.5</i> .	Bilan sur l'ensemble des résultats acquis	118
II.4. Etuc	de de l'influence des principaux facteurs sur l'extraction aqueuse des grai	nes
de tournesol		118
<i>II.4.1</i> .	Sélection des facteurs étudiés et choix du domaine expérimental expl	oré
		119
<i>II.4.2</i> .	Construction du plan d'expériences	124
<i>II.4.3</i> .	Analyse des résultats	125

II.5. I	Étude de l'extraction étagée des lipides des graines de tournesol 135
<i>II.5.1</i>	135 Étude de l'épuisement en lipides 135
<i>II.5.2</i>	2. Extraction étagée par recyclage de la phase hydrophile 137
II.6. I	Déshuilage du tourteau gras par l'eau 139
II.6.1	Influence de la teneur massique en tourteau gras dans le mélange 140
<i>II.6.</i> 2	2. Extraction répétée du tourteau gras par l'eau
II.7. (Conclusion
Chapitre 3	: Étude du fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse
en extrudeu	ır bi-vis 148
III.1. I	Expression des graines entières de tournesol et extraction aqueuse des tourteaux
gras en e	extrudeur bi-vis
<i>III.1</i> .	1. Cas des opérations d'expression et d'extraction aqueuse menées dans deux
extru	deurs bi-vis successifs 152
<i>III.1</i> .	2. Cas des opérations d'expression et d'extraction aqueuse menées dans le
mêm	e extrudeur bi-vis
III.2. I	Extraction aqueuse directe des graines entières de tournesol en extrudeur bi-vis
III.3. (Conclusion et perspectives 180
~	4
Chapitre 4	: Etude du fractionnement du tournesol plante entière par extraction
aqueuse en	extrudeur bi-vis 185
IV.1. (Caractérisation du tournesol plante entière (partie aérienne) 185
IV.2. I	Etude de l'extraction aqueuse du tournesol plante entière en contacteur agité
discontir	188 I
IV.2.	1. Extraction aqueuse au mixeur Waring Blendor
IV.2.	2. Extraction aqueuse à l'émulsificateur Silverson L4RT
IV.2.	3. Caractérisation des phases obtenues par extraction aqueuse de la plante
entie	re en contacteur agite discontinu
IV.3. I	Etude de l'extraction aqueuse du tournesol plante entiere en extrudeur bi-vis 198
IV.4. I	influence des principaux facteurs sur l'extraction aqueuse de la plante entiere de
tourneso	I en extrudeur bi-vis
IV.4.	1. Influence du profil de vis sur la separation liquide/solide
IV.4.	2. Influence des conditions operatoires de l'extraction aqueuse en extrudeur
bi-vi	s
IV.4.	3. Augmentation de la productivité de l'extrudeur bi-vis pour le
fract	<i>connement du tournesol plante entière par extraction aqueuse</i>
IV.5. I	311an du fractionnement du tournesol plante entiere
Charitan 5	. Mise en forme des territores de plante antière en compressione non
chapter 5	; whise en forme des fourteaux de plante entière en agromaterlaux par
V 1	Tage
	Etude des conditions opératoires pour la mise on forme per thermopressage 254
v.2. I	Choix des températures et des pressions
V.2.1	Description du protocolo enérgicino de thermonycono et régulate de
V.Z.Z	<i>Description au protocole operatoire ae thermopressage et resultats au</i>
thern V 2 C	nupressage
V.2.3	Injuence aes conations de inermopressage
V.2.4	Caracierisation aes agromateriaux inermopresses
۷.3.	r nermopressage des tourteaux de praine endere pour la production de panneaux
	\sim

	V.4.	Ther	momoulage des tourteaux de plante entière	. 276
	V.5.	Cond	clusion	281
Co	onclusio	n gén	érale	. 283
Da		<u>.</u>		202
Pa	DE 1	Dáto	rminations analyticus	493
	FL.I.		Tangur en impuratés des lots de graines de tournes ol	293
	F L. DF	.1.1.	Provage de la matière végétale solide en prévision de son analyse	295
	IL. PF	.1.2.	Tangur en equ et en matières volatiles	293
	IL. PF	.1.J. 14	Teneur en matières minérales et en matières organiques	· 295 204
	PF	1.7.	Teneur en linides des solides et des phases hydrophohes	294
	PF	1.5.	Teneur en linides des phases hydrophiles	296
	PF	1.0.	Teneur en lipides des phases hydrophales nar démixtion	296
	PE	1.7	Composition des huiles	297
	PE	1.9	Teneur en protéines	297
	PE	1.10.	Extraction sélective des protéines	. 298
	PE	1.11.	Teneur en constituants pariétaux des solides	299
	PE	1.12.	Teneur en sucres totaux	. 301
	PE	.1.13.	Teneur en acide galacturonique	. 301
	PE	.1.14.	Teneur en composés hydrosolubles	. 302
	PE.	.1.15.	Teneur en huile essentielle	303
	PE.2.	Mise	e en œuvre de l'extrudeur bi-vis	. 303
	PE.	.2.1.	Description de la machine	. 304
	PE.	.2.2.	Description des périphériques de la machine	. 304
	PE.	.2.3.	Mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis	. 305
	PE.	.2.4.	Détermination de la distribution des temps de séjour	. 306
	PE.	.2.5.	Détermination de la répartition massique de solide sec	. 308
	PE.	.2.6.	Traitement des échantillons issus de l'extrudeur bi-vis	. 309
	PE.	.2.7.	Description et mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis Clextral Evolum H	HT 53
				318
	PE.3.	Tran	sformations thermomécaniques et mise en forme des solides	319
	PE	.3.1.	Thermopressage	319
	PE	.3.2.	Thermomoulage	. 320
	PE.4.	Obse	ervations microscopiques	321
	PE.	.4.1.	Microscopie électronique à balayage des solides	. 321
	PE.	.4.2.	Microscopie optique des solides	321
	PE.	.4.3.	Observation a la loupe binoculaire des solides	321
	PE.	.4.4.	<i>Kepartition granulometrique des echantillons solides</i>	. 321
	PE.	.4.3.	Evaluation de la talle moyenne des particules sollaes	321
	PE. DE	.4.0.	Microscopie oplique des phases hydrophobes	. 322
	DE 5	.4./.	dranutometrie taser sur les phases hydrophobes	. 322
	FE.J.	Cara 51	Dansitá das solidas	522
	Г <u>с</u> . рг	.5.1.	Densité des phases hydrophiles et des phases hydrophohes	522
	IL. PF	.5.2.	Affinité des matières premières et des tourteaux extrudés nour l'equ	323
	PF	. <i>5.5</i> . 54	Isothermes d'adsorption	323
	PF	. <i></i>	Propriétés de mouillage (angle de contact ou angle de goutte)	324
	PF	5.6	Analyse enthalnique différentielle	327
	PE	.5.7.	Analyse chimalprene afference de solides	. 326
		• •		

<i>PE.5.8</i> .	Analyse PVT des solides	
<i>PE.5.9</i> .	Tension superficielle des phases hydrophobes	
PE.5.10	. Résistance à l'écoulement des phases hydrophobes	
Annexes		
Annexes expér	imentales	
Références bib	liographiques	
Liste des abrév	viations	

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (UMR 1010 INRA / INP-ENSIACET), intégré à l'École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (Institut National Polytechnique de Toulouse).

Je tiens tout particulièrement à remercier sa directrice, Madame le Professeur Marie-Élisabeth BORREDON, et son conseiller scientifique, Monsieur le Professeur Antoine GASET, de m'avoir accueilli au sein de leur équipe.

Je remercie chaleureusement Monsieur Luc RIGAL, Ingénieur de Recherche, et Monsieur Pierre-Yves PONTALIER, Maître de Conférences, qui ont dirigé ce travail de thèse. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour l'intérêt et la confiance qu'ils m'ont témoignés ainsi que pour leurs disponibilités et leurs conseils avisés.

Un grand merci également à Monsieur Laurent PRAT, Maître de Conférences au Laboratoire de Génie Chimique (INP-ENSIACET). Son expertise en Génie des Procédés fut d'une aide précieuse pour l'avancement de mon travail, mais également pour une meilleure compréhension de la problématique de la modélisation.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Michel PARMENTIER, Professeur au Laboratoire de Science et Génie Alimentaires (INPL-ENSAIA, Nancy), et à Monsieur Jean-Louis LANOISELLÉ, Maître de Conférences au Laboratoire de Génie des Procédés Industriels (Université Technologique de Compiègne), d'avoir accepté de juger mon travail et d'avoir pris le temps de rapporter ce mémoire volumineux.

Je remercie Monsieur Christophe GOURDON, Professeur au Laboratoire de Génie Chimique (INP-ENSIACET), d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements sont également adressés à Monsieur Oumar SOCK, Professeur à l'École Supérieure Polytechnique de Dakar, et à Monsieur Senghane N'DIAYE, Maître de Conférences à l'École Supérieure Polytechnique de Dakar (Département Génie Chimique et Biologie Appliquée), d'avoir accepté notre invitation pour participer à ce jury de thèse.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de mon travail de thèse :

■ Monsieur Samuele RUBIOLO et Mademoiselle Élodie RIBET, pour leur contribution à l'acquisition de résultats.

■ Madame Anne PAULHE-MASSOL (La Toulousaine de Céréales), et Monsieur Pierre PUIS, agriculteur à Escalquens, pour l'approvisionnement en tournesol plante entière.

- Monsieur Didier RIGAL pour la découpe des éprouvettes de flexion.
- Les hommes de l'atelier pour leur aide ponctuelle mais ô combien précieuse.

Au sein du Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, j'ai bénéficié de l'aide de nombreuses personnes qui, chacune à sa manière, ont facilité mes démarches quotidiennes : Anne, Antoine, Carlos, Cathy, Céline, Didier D., Didier N., Emmanuelle, Éric, Géraldine, Ika, Isabelle B., Isabelle N., Jean-François, Jérôme, Joël, Karine, Laure, Marie-Christine, Michel, Mireille, Monsore, Muriel, Philippe M. et Virginie. Merci à toutes ces personnes pour leur participation active.

Je n'oublie pas non plus mes collègues doctorants que j'ai eu l'occasion de côtoyer pendant mes trois années passées au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle : Abraham, Aurélie, Caroline, Céline, Chaker, Émilie, Fabien, Florina, Ika, Julien, Laurent, Leon, Luicita, Lupita, Marjorie, Mathieu, Matthieu, Olivier, Philippe G.-M. et Yao. La bonne humeur permanente qui régnait dans le bureau restera un excellent souvenir de ma présence au laboratoire.

Enfin, mes remerciements sont plus particulièrement adressés à Anita, mon épouse, à Pierre, mon fils aîné, à mes parents, à mes deux sœurs, mon frère et leurs conjoints, à ma belle-famille, à mes neveux et nièces ainsi qu'à mes amis de Vendée et d'ailleurs qui ont su me soutenir et m'encourager durant ces trois années de travail acharné. Quant à Valentin, né quelques jours avant ma soutenance de thèse, il pourra maintenant davantage profiter de son papa à la maison.

Anita, merci pour les sacrifices consentis et pour ton attention de tous les instants. Sans tes encouragements, la reprise de mes études supérieures n'aurait peut-être jamais été possible.

Introduction

Parmi les oléagineux cultivés et transformés en France, le tournesol occupe une place importante, avec une surface totale cultivée de près de 600000 hectares en 2005 (PROLÉA, 2007). La région Midi-Pyrénées représente à elle seule 29 % de cette surface ; en effet, la culture du tournesol y est particulièrement bien adaptée.

L'huile de tournesol, qui apporte 80 % de la valeur économique de la graine, est considérée comme une excellente huile alimentaire. Ces dernières années ont également vu le développement d'applications non alimentaires, en lipochimie ou pour la production de biocarburant.

La transformation des graines en huile commerciale met en œuvre une succession d'étapes, comprenant la trituration des graines (broyage, décorticage, aplatissage, cuisson, séchage, pressage et extraction par l'hexane) et le raffinage des huiles brutes (dégommage, neutralisation, décoloration, désodorisation et décirage). Elle génère également un tourteau, dont l'essentiel de la valorisation passe par l'alimentation animale.

Chaque étape du procédé conventionnel est réalisée dans des appareillages spécifiques, et l'optimisation de la productivité des installations a conduit au dimensionnement d'unités qui fonctionnent en continu et dont les capacités de traitement sont, pour la plupart, d'environ 400000 tonnes de graines par an.

Néanmoins, le schéma traditionnel du fractionnement du tournesol présente encore à ce jour plusieurs limites. Outre la problématique du raffinage des huiles brutes, c'est surtout l'utilisation de l'hexane comme solvant d'extraction de l'huile résiduelle contenue dans le tourteau gras qui pose le plus problème : une réglementation rigoureuse encadre les conditions d'utilisation de ce solvant car il est fortement inflammable, présente une forte toxicité pour l'homme et est également considéré comme un polluant atmosphérique dangereux.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent les recherches menées depuis plusieurs années pour la mise au point de nouveaux procédés de fractionnement des agroressources, le tournesol en particulier, selon le concept de la bioraffinerie. Née dans les années 90, la raffinerie du végétal s'est formalisée autour de plusieurs critères :

■ Envisager la transformation globale du végétal par fractionnement de la plante entière, y compris les co-produits de culture, afin de proposer une valorisation pour tous les constituants de la plante.

• Concevoir un procédé respectueux de l'environnement, en limitant l'usage de substances dangereuses, en réduisant les émissions de CO_2 et en diminuant les rejets d'effluents.

■ Concevoir un procédé économe, par la mise en place d'unités de transformation de tailles modérées, polyvalentes et flexibles, avec un approvisionnement en matière première et une distribution locale des produits finis, afin de minimiser les coûts de transport et d'expédition.

De nombreux travaux ont été réalisés dans ce sens au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle concernant l'extraction, la séparation et la purification des constituants de la matière végétale, pour leur transformation chimique et la transformation en agromatériaux composites. Ils se poursuivent aujourd'hui.

Au regard des connaissances acquises, le tournesol, qui est une source de produits pour une chimie verte, pourrait devenir une plante modèle pour la bioraffinerie régionale du futur. Notre étude a porté sur :

■ Le fractionnement par extraction aqueuse de la plante entière de tournesol, en contacteur agité puis à l'aide de la technologie bi-vis.

■ Le traitement des filtrats d'extraction aqueuse, et la valorisation des phases ainsi isolées.

L'étude de la mise en forme des raffinats en agromatériaux par thermomoulage.

Dans une première partie bibliographique, nous décrirons le contexte historique, économique et technique de la culture du tournesol, et de la transformation industrielle de ses graines pour la production d'huile alimentaire et de tourteau. En s'appuyant sur les connaissances relatives aux différents constituants de la plante, et sur la base des procédés déjà existants, nous proposerons la conception d'un nouveau procédé de fractionnement du tournesol plante entière, satisfaisant aux critères du concept de bioraffinerie. Nous ferons également un inventaire des biopolymères issus de la plante entière, et dont les propriétés physico-chimiques les rendent exploitables dans le domaine des matériaux.

Le second chapitre sera consacré à la caractérisation des graines de tournesol et à l'étude de leur extraction aqueuse en contacteur agité. Les produits de l'extraction seront analysés, et la cinétique d'entraînement des lipides par l'eau sera étudiée. Plus précisément, nous chercherons à modéliser le transfert de matière. Il sera également jugé de l'influence des principaux facteurs sur l'extraction aqueuse. Pour finir, l'extraction étagée des lipides de la graine par l'eau sera envisagée, de même que le déshuilage d'un tourteau gras par l'eau.

Dans le troisième chapitre, nous étudierons le fractionnement des graines de tournesol en extrudeur bi-vis. Deux configurations différentes seront proposées. La première consistera en l'expression des graines entières, suivie de l'extraction aqueuse des tourteaux gras, dans deux appareils successifs ou dans le même appareil. La seconde permettra de réaliser l'extraction aqueuse sur les graines entières directement. Une attention toute particulière sera notamment accordée au choix d'un profil de vis permettant une mise en contact efficace des phases liquide et solide, favorable à l'extraction, et une séparation liquide/solide satisfaisante.

Le quatrième chapitre sera l'occasion d'adapter le procédé précédemment décrit, pour le fractionnement du tournesol plante entière. Après caractérisation de la plante entière, les conditions de l'extraction aqueuse seront d'abord étudiées en contacteur agité, puis en extrudeur bi-vis. Un schéma de traitement sera proposé pour les filtrats issus de ce fractionnement. L'influence du profil de vis sur la séparation liquide/solide sera étudiée, de même que l'influence des conditions opératoires sur l'efficacité du fractionnement. Un modèle sera développé dans ce cas. L'augmentation de la productivité de l'extrudeur bi-vis sera enfin envisagée, et les applications seront proposées pour les phases issues du traitement de l'extrait.

Enfin, le dernier chapitre étudiera la mise en forme, par thermopressage et par thermomoulage, des tourteaux issus du fractionnement des graines et de la plante entière en extrudeur bi-vis. Les caractéristiques des agromatériaux ainsi obtenus seront décrites.

I. Le tournesol, une plante modèle pour la bioraffinerie régionale du futur

Consacré à l'état de l'art, ce premier chapitre sera tout d'abord l'occasion de situer le tournesol dans le contexte historique, économique et technique de sa filière de culture et de transformation industrielle des graines pour la production d'huile et de tourteau. Puis, à partir de l'inventaire des connaissances sur les différents constituants de la plante, nous présenterons les travaux réalisés à ce jour sur les procédés de fractionnement et de transformation des graines, des tourteaux, des tiges et des capitules ouvrant de nouvelles voies de valorisation du tournesol.

I.1. LE TOURNESOL : SA CULTURE ET SA TRANSFORMATION AGRO-INDUSTRIELLE ACTUELLE

Au même titre que le soja (*Glycina maxima*) et le colza (*Brassica napus Linnaeus*), le tournesol (*Helianthus annuus Linnaeus*) est une plante oléagineuse annuelle d'abord cultivée pour la richesse en huile de ses graines. Celles-ci se caractérisent également par une teneur en protéines élevée qui le classe aussi dans la catégorie des oléoprotéagineux. En 2005, le tournesol représentait 24,4 % de la production française d'oléagineux. Avec une surface cultivée de 173675 hectares pour cette même année, la région Midi-Pyrénées est d'ailleurs la première région productrice de l'Hexagone, juste devant la région Poitou-Charentes (PROLÉA, 2007).

I.1.1. La plante : physiologie et croissance

I.1.1.1. Son origine

Le nom scientifique du tournesol, *Helianthus annuus Linnaeus*, fait référence à la forme caractéristique de son inflorescence composée, le capitule. Il provient des mots grecs *Helios* et *Anthos* qui signifient respectivement « soleil » et « fleur ». Le tournesol est donc en quelque sorte la « fleur du soleil » (*sunflower* en langue anglaise). L'appellation française provient quant à elle de la tendance de la plante à se tourner vers le soleil pendant la journée.

Originaire d'Amérique, le tournesol serait l'une des plus anciennes espèces, endémique dans le sud de l'Amérique du Nord. Il fut cultivé jusqu'au XV^{ème} siècle par les

indiens d'Amérique à des fins alimentaires (consommation de ses graines crues ou sous forme de farine) mais également pour d'autres applications (médicinale, colorante...). En raison de sa forme de soleil, le tournesol avait aussi une fonction ornementale et symbolique. Ce n'est qu'au début du XVI^{ème} siècle que les explorateurs espagnols le rapportèrent en Europe, d'abord pour cette fonction ornementale.

Le tournesol fut ensuite diffusé progressivement vers l'est et le nord du continent, initialement comme plante d'ornement. Toutefois, d'autres utilisations ne tardèrent pas à apparaître. Les feuilles furent utilisées pour l'alimentation du bétail, les pétales pour la teinture, les tiges pour le papier et surtout les graines pour l'huile. D'abord utilisée pour le tissage, les peintures ou le vernis selon un brevet anglais en date de 1716, l'huile de tournesol commença pourtant à être utilisée dans l'alimentation humaine dès la fin du XVI^{ème} siècle.

Ce n'est qu'entre 1830 et 1840 que sa production industrielle démarra enfin en Russie pour y devenir une production agricole majeure à la fin du XIX^{ème} siècle. La sélection commença à être très active. En développant des variétés adaptées localement, les chercheurs firent passer la teneur en huile de la graine de 25 à 40 % en quelques décennies, améliorant par la même occasion la précocité de la plante ainsi que sa résistance aux maladies. Réintroduit en Amérique du Nord en 1880, il se développa également dans le reste de l'Europe dès le début du XX^{ème} siècle (Sérieys, 1993). Depuis les années 60, le tournesol a conquis d'autres pays dont ceux d'Europe de l'Ouest comme la France.

I.1.1.2. Ses caractéristiques physiologiques et botaniques

Comme le topinambour (*Helianthus tuberosus Linnaues*), le tournesol (*Helianthus annuus Linnaeus*) appartient à la famille des composés. Sous nos climats, le tournesol effectue son cycle de la levée, en Avril ou en Mai, jusqu'à la maturité, en Septembre ou en Octobre. Pour une durée allant de 120 à 160 jours, il se développe donc, à partir d'une graine, une plante pouvant dépasser les deux mètres de haut. Celle-ci se compose de trois parties :

■ <u>Le capitule :</u>

C'est le système reproducteur de la plante. Son diamètre peut varier de 15 à 30 cm en pleine floraison (Juillet et Août). Il réunit les fleurs du tournesol, ligulées ou tubulées.

■ <u>L'appareil végétatif aérien :</u>

Il comprend la tige (de 2 à 7 cm de diamètre), droite et rigide, ainsi que les feuilles qui s'y insèrent (entre 20 et 30 par tige). Celles-ci jouent un grand rôle dans la production des réserves lipidiques de la graine.

Le système racinaire :

La racine principale, le pivot, peut s'enfoncer jusqu'à deux mètres de profondeur (Mazoyer, 2002). Ainsi, la plante résiste mieux à la sécheresse, exploitant par la même occasion les éléments nutritifs situés en profondeur.

Les fleurs ligulées constituent une corolle qui entoure le capitule. Au nombre de quelques de dizaines par pied, elles sont purement décoratives car stériles. En son centre, le capitule est constitué d'environ 2000 fleurs tubulées, les fleurons. Disposés selon des propriétés géométriques bien particulières, les fleurons comportent à la fois les éléments mâles et femelles. Le pollen qui féconde les fleurs vient en majorité d'autres plantes de tournesol après avoir été transporté par les abeilles et les bourdons en quête du nectar situé à la base des fleurons. Le rôle du vent dans la fécondation est donc secondaire.

I.1.1.3. Son développement et sa maturation

Semé en Avril voire en Mai, le tournesol commence à fleurir en Juin. Dans une exploitation, son intérêt vient de ses besoins limités en engrais et en traitements chimiques. Le travail de sélection a effectivement permis d'adapter la plante à nos conditions de sol et de climat. Le cycle végétatif du tournesol est la succession de cinq stades : la germination et la levée (émergence des cotylédons), la phase végétative (mise en place des feuilles), le bouton floral (apparition et développement du bouton), la floraison (épanouissement du capitule et formation des graines) et la maturation (remplissage des graines et séchage de la plante).

Une particularité de la plante réside dans ses mouvements. On parle de phénomène d'héliotropisme. En effet, après la floraison, le capitule de tournesol s'adapte au mouvement du soleil afin d'avoir toujours la meilleure exposition. À l'aube, il s'oriente spontanément vers les premiers rayons du soleil, en direction de l'est et du sud-est. Puis, il suit le soleil pour pointer au nord-ouest en fin de journée. Lorsque la phase de maturité approche, la tige se courbe légèrement, à la fois sous le poids du capitule et surtout à cause d'un phénomène génétiquement contrôlé. La plante protège ainsi la partie interne du capitule des rayons du soleil (risque de brûlures), des intempéries (pluie, grêle, vent...) et des attaques des oiseaux.

I.1.1.4. Sa récolte

Au cours du mois de Septembre, la maturité complète des graines est atteinte. Leur humidité résiduelle est voisine de 10 %. Le capitule et la tige de la plante sont quasiment secs. La récolte par battage peut alors avoir lieu. Au cours de celle-ci, les feuilles s'effritent et tombent en poussière. Le battage consiste à couper les tiges de tournesol sous le capitule, à mi-hauteur environ. Les capitules ainsi dégagés sont battus afin de détacher et récupérer les graines. Ces dernières sont ainsi récoltées. Elles doivent ensuite être nettoyées et séchées avant leur stockage en silo puis leur commercialisation.

Les morceaux de tiges et de capitules qui sortent de la moissonneuse-batteuse sont généralement abandonnés sur le champ et enfouis ultérieurement avec la partie de tige située sous la hauteur de coupe à la récolte. La restitution au sol de ces co-produits de culture et de récolte des graines représente environ 7 tonnes de matière sèche par hectare correspondant à 1,2 à 1,5 tonne d'humus (Soltner, 1986). Ainsi, la majeure partie des éléments minéraux prélevés par la plante au cours de sa maturation retourne également au sol (PROLÉA, 2007).

Dans la perspective d'une valorisation alternative de cette fraction de la biomasse aérienne de la plante qui représente rien que pour la tige et le capitule, à l'exclusion des feuilles, près de 50 % de la matière sèche aérienne produite au stade de maturité des graines (**Tableau I - 1**), plusieurs techniques de collecte de ces co-produits de culture du tournesol ont été étudiées (**Tableau I - 2**).

Partie de la plante de tournesol	Composition (% MS)
Racines	8
Tiges	25
Feuilles	18
Capitules	19
Graines	30

Tableau I - 1 :

Valeurs moyennes de la répartition de la matière sèche au stade de maturité de la plante de tournesol (Merrien, 1992 ; Vandenbossche-Maréchal, 1998).

Techniques de collecte	Avantages / Inconvénients
Collecte des morceaux de capitule et de tige éjectés	Peu de modification (réglage de la puissance
par la moissonneuse-batteuse dans une benne	d'éjection et adaptation d'un collecteur).
	Faible densité des produits collectés en vrac.
Collecte des tiges non coupées à la récolte des graines	Technique bien maîtrisée avec un matériel
par une ensileuse dans une benne	classique.
	Adaptation de la robustesse du système de coupe.
	Récolte différée en période de moindre activité et à
	plus haute siccité de la matière.
	Collecte des tiges uniquement.
	Faible densité des produits collectés en vrac.
Ramassage et pressage en balles rondes de la plante	Adaptation de la moissonneuse-batteuse pour la
entière	collecte de la plante entière.
	Ralentissement de la récolte des graines.
	Densification des tiges et des capitules collectés en
	balles.

Tableau I - 2 :

Techniques de collecte des co-produits de culture du tournesol (Vandenbossche-Maréchal, 1998).

I.1.2. La production de graine et d'huile de tournesol

En dehors de quelques utilisations de la plante entière jeune récoltée comme fourrage vert pour l'alimentation du bétail (PROLÉA, 2007), le tournesol est actuellement essentiellement cultivé pour sa graine. Certaines variétés sélectionnées trouvent des débouchés directs en alimentation humaine (tournesol de bouche ou pipas) ou animale (graines pour oiseaux). Mais, la quasi-totalité des graines de tournesol produites est triturée dans les huileries pour la production d'huile. Celle-ci lui apporte sa plus grande valeur ajoutée puisqu'elle représente jusqu'à 80 % de sa valeur économique. Le prix de vente dans les circuits de grande distribution de l'huile raffinée alimentaire est compris entre 2,25 et 2,50 \in le litre, pour un cours de la graine se situant aux alentours de 240 \in la tonne payés à l'agriculteur pour la campagne 2005/2006 (PROLÉA, 2007). Le restant de la valeur économique est apporté par le tourteau, gâteau issu de l'extraction de l'huile, qui représente pourtant une production massique supérieure (environ 55 % du poids de la graine triturée). Il est valorisé en alimentation animale, à un cours très variable ces dernières années en fonction des stocks, compris entre 100 et 150 \in la tonne.

I.1.2.1. Le tournesol : situation dans le contexte mondial, national et régional

Dans un contexte d'augmentation de la production mondiale de graines oléagineuses depuis plus de trente ans, particulièrement sensible pour le soja (**Annexe 1**), la production de graines de tournesol croit en moyenne de 3 % par an et devrait atteindre 50 millions de tonnes par an à l'horizon 2020 (Gunstone, 2002). Elle représentait 6,9 % de la production globale des graines oléagineuses pour la campagne 2005/2006 (PROLÉA, 2007). La France est l'un des principaux producteurs de l'Union Européenne (1,5 million de tonnes par an en moyenne entre 2001 et 2005) et la surface cultivée dans la région Midi-Pyrénées représentait à elle seule 29 % de la surface totale cultivée en France en 2005 (597930 hectares sur l'ensemble du territoire national) car sa culture y est particulièrement bien adaptée (PROLÉA, 2007).

Mais, les prévisions mondiales et régionales de développement de la culture du tournesol doivent être modulées pour les années à venir en fonction de plusieurs phénomènes :

■ Les effets du changement climatique, en particulier sur la pluviométrie et la sécheresse, mais aussi sur l'évolution des ravageurs, pourraient agir à relativement court terme sur l'adaptation régionale de la plante. Ces effets sont encore aujourd'hui difficiles à discerner.

■ L'huile de tournesol est toujours considérée comme une excellente huile alimentaire (Annexe 2). Associées à l'adaptation de la culture du tournesol en Europe et en France, ses qualités expliquent la spectaculaire croissance de sa production entre 1973 et 2004, permettant d'atteindre une autosuffisance dans le domaine agro-alimentaire (de 3458 à 9455 milliers de tonnes d'huile produite par an dans le monde, de 97 à 1949 milliers de tonnes par an en Europe et de 38 à 513 milliers de tonnes par an en France) (Annexe 1). Ainsi, depuis 1986, la production française d'huile de tournesol a progressé de 74,5 %. Toutefois, la concurrence d'autres huiles comme le colza et, surtout, les recommandations de consommation de mélanges d'huiles de compositions en acides gras complémentaires pourraient modifier les demandes. Cet effet pourrait en partie expliquer la stagnation voire la diminution de la production d'huile de tournesol ces dernières années.

■ Le développement de variétés spécifiques permettant de moduler les profils de composition en acides gras des triglycérides, en réponse à une demande pour l'alimentaire mais aussi pour l'industrie oléo-chimique, modifie aussi les perspectives de croissance des productions, en particulier régionale. Avec la région Poitou-Charentes, la région Midi-Pyrénées est ainsi l'un des deux premiers producteurs de tournesol oléique de l'Hexagone.

■ Le développement des applications non alimentaires des huiles (Tableau I - 3), dans le domaine lipochimique et surtout pour la production de biocarburant, pourrait considérablement modifier la production du tournesol, en particulier régionalement. Le développement de stratégies d'approvisionnement courtes d'une part, et d'outils industriels de première transformation (trituration des graines et estérification des huiles) d'autre part, modifiera les données de la production locale des oléagineux. Ainsi, et bien que le colza autorise des rendements en huile à l'hectare supérieurs (36,5 quintaux de graines par hectare en 2005 soit environ 15,3 quintaux d'huile), c'est le tournesol (23,4 quintaux de graines par hectare en 2005 soit environ 10,3 quintaux d'huile), plus adapté aux régions du Sud Ouest et de Midi-Pyrénées, qui est retenu pour la production de biocarburant diesel. Par ailleurs, la demande de substitution des carburants d'origine fossile par des biocarburants renouvelables et économes en émission de CO₂ est actuellement supérieure à la capacité de production agricole des matières premières pour ces biocarburants de première génération. Elle se heurte aussi à la concurrence du marché de l'agroalimentaire. Les critères de rendements de production en graines ne sont plus les seuls à prendre en considération dans un contexte de pénurie de surface cultivée.

■ La production d'huile génère un tourteau dont l'essentiel de la valorisation passe par l'alimentation animale (Annexe 3). L'augmentation de la production d'huile se traduit donc

directement par une augmentation de la quantité de tourteau. La récession de l'élevage liée aux changements d'habitudes alimentaires associée à la très forte pression des farines de soja sur le marché de l'alimentation animale peuvent perturber le développement de la culture du tournesol et de la production d'huile. La recherche de débouchés alternatifs pour le tourteau de tournesol constitue donc bien un objectif de première importance pour le développement de la filière du tournesol.

Transformation de l'huile	Produits	Applications et avantages
Raffinage de l'huile brute de tournesol oléique	Oléine (90 % d'acide oléique)	 Peinture (PROLÉA, 2007) et biolubrifiants (Satgé de Caro et Gaset, 2000) : Biodégradabilité. Fluidité remarquable s'expliquant par l'insaturation portée par chacune des trois chaînes grasses de l'oléine. Résistance à la chaleur et à l'oxydation. Lipochimie (de la Taille, 1997) : Les trois insaturations de l'oléine sont des centres réactionnels très utiles en lipochimie.
Transestérification au méthanol (Antolin et al., 2002)	Esters méthyliques (EMHV) d'huile de tournesol	 Biocarburants (Antolin et al., 2002) : Qualités physico-chimiques très voisines de celles du gazole même si les esters méthyliques d'huile de colza leur sont souvent préférés (environ 300000 tonnes d'huile de colza sont ainsi destinées chaque année à cet usage). S'utilisent mélangés au gazole dans les moteurs diesel de série (d'une incorporation banalisée de 5 % jusqu'à un taux optimum de 30 %). Réduction significative de la pollution urbaine (jusqu'à 20 %) : les esters méthyliques d'huile de tournesol participent ainsi à la préservation de l'environnement. Bilan énergétique très positif puisque l'énergie renouvelable produite par leur combustion est trois fois supérieure à l'énergie fossile nécessaire à leur fabrication. Selon l'ADEME, pour une incorporation à 30 % dans le gazole, réduction de près de 25 % des émissions de gaz à effet de serre d'un véhicule roulant au gazole pur. Biolubrifiants (Hillion et Proriol, 2003).
Hydrolyse chimique ou enzymatique (Karleskind, 1992 ; Droste, 1996)	Acides gras	 Biotensioactifs (Parant, 1999). Utilisés en lipochimie en tant qu'intermédiaires réactionnels (Karleskind, 1992). Après modification par synthèse chimique, applications dans de nombreux domaines parmi lesquels ceux des émulsifiants, des biolubrifiants, des fluides hydrauliques, des biotensioactifs, des solvants et des adjuvants phytosanitaires (Johnson et Fritze, 1989 ; Satgé de Caro et Gaset, 2000 ; Quelenis, 2005). Les industries du textile, du papier, de la pharmacie, de la cosmétique et des matières plastiques sont également utilisatrices d'acides gras d'huiles végétales (Hancock et Leeves, 1989).

Tableau I - 3 :

Les valorisations non alimentaires de l'huile de tournesol et de ses dérivés obtenus par transformation chimique, les esters méthyliques (EMHV) et les acides gras.

I.1.2.2. La trituration des graines et le raffinage des huiles

Construits autour de l'optimisation du rendement en huile qui apporte 80 % de la valeur économique de la graine et de la productivité des installations (fonctionnement continu, optimisation des coûts énergétiques, minimisation des coûts d'amortissement par le dimensionnement d'unités dont certaines ont actuellement des capacités de traitement des graines allant jusqu'à 1500 tonnes par jour, soit près de 400000 tonnes par an), les procédés industriels de trituration des graines et de raffinage des huiles de tournesol reprennent tous le même schéma d'enchaînement d'opérations élémentaires (**Figure I - 1**). Ils peuvent se décomposer en trois grandes étapes :

■ La préparation des graines et leur pressage pour l'obtention d'une huile brute de pression et d'un tourteau gras (**Tableau I - 4**). Réalisées dans des appareillages spécifiques, les opérations de prétraitement des graines (nettoyage, séchage, décorticage dans certains cas, broyage-aplatissage et cuisson) sont destinées à optimiser le rendement d'expression d'huile. Ces derniers sont de l'ordre de 70 à 85 % dans les presses à vis fonctionnant à haut débit (de 150 à 300 tonnes de graines par jour), les « pré-presses ». Mais, ils peuvent atteindre 95 % dans les presses à vis fonctionnant à haute pression, les « pleines presses », pour des débits beaucoup plus faibles (de 20 à 45 tonnes de graines par jour).

■ L'extraction de l'huile résiduelle contenue dans les tourteaux gras par l'hexane, la distillation du « miscella » (extrait d'huile dans l'hexane) et la désolvantation du tourteau permettant de recycler l'hexane et d'obtenir une huile brute d'extraction et un tourteau déshuilé (entre 0,5 et 1,5 % d'huile résiduelle) (**Tableau I - 5**).

■ Le raffinage du mélange des huiles brutes d'expression et d'extraction qui, par une succession d'étapes de purification (**Tableau I - 6**), vise à éliminer :

• les composés phosphorés (jusqu'à 1,5 % de phospholipides dans l'huile brute de tournesol), les glycolipides ainsi que les sucres libres et les protéines à l'état de traces, responsables de troubles de l'huile, de mauvais goûts et de phénomènes d'oxydation, par l'opération de dégommage (ou démucilage).

• les produits d'hydrolyse (acides gras libres, glycérides partiels dont la présence est traduite par l'indice de saponification de l'huile brute : de 180 à 200 mg de potasse par gramme d'huile), responsables de l'acidité de l'huile, et de la formation d'émulsions ou de mousses, par les opérations de neutralisation (ou désacidification) et de séchage.

• les produits colorés (carotène, chlorophylle), responsables de la coloration des huiles et de réactions d'oxydation conduisant au brunissement, par l'opération de décoloration (adsorption sur terre, charbons actifs ou silice).

• les cires (moins de 0,5 % dans l'huile de tournesol brute), susceptibles de précipiter lors du stockage des huiles, par l'opération de décirage.

• les produits d'oxydation (aldéhydes volatils, cétones, hydrocarbures), responsables de mauvais goûts et odeurs de l'huile, par l'opération de désodorisation.

En fin de raffinage, l'huile obtenue répond à des critères de pureté en triglycérides, d'absence de toxicité, de neutralité de goût, d'odeur et de couleur qui permettent son usage pour de multiples applications agroalimentaires.



Figure I - 1 :

Schéma de principe du procédé conventionnel d'extraction de l'huile de graines oléagineuses par action combinée d'un pressage et d'une extraction à l'hexane (Karleskind, 1992).

Opérations	Objectifs	Technologies et conditions mises en œuvre	Remarques
Nettoyage	 Élimination des impuretés (tiges, feuilles, coques vides, céréales) et des poussières. 	• Tamisage.	 Réincorporation des impuretés dans le tourteau.
	■ Élimination des corps étrangers (cailloux et ferrailles).	Tamisage.Passage entre des aimants.	 Indispensable afin de ne pas détériorer le matériel.
Séchage	 Séchage jusqu'à une humidité admise comprise entre 7 et 10 % (voire jusqu'à 5-6 % dans le cas d'un décorticage ultérieur des graines) 	• Préchauffage à 40°C environ.	 Amélioration de l'efficacité de l'écrasement que les graines subiront ensuite. Lors du décorticage, désolidarisation plus facile de l'amande de son envelopme
Décorticage (cas des plus petites unités)	 Élimination de la coque : ⇒ Diminution de la friction dans les presses (usure moindre du matériel). ⇒ Augmentation des débits d'installation dans les presses. ⇒ Augmentation du rendement de l'étape de pressage (Karleskind, 1992). 	 Décortiqueur centrifuge. Aspiration des coques par passage sur trieur à lit fluidisé. 	 Valorisation des coques : Production d'énergie (combustion). Extraction des hémicelluloses et valorisation du résidu ligno-cellulosique pour la fabrication de bétons légers (Bazus, 1991). Diminution de la teneur en cires des huiles brutes. Production d'un tourteau de meilleure qualité car plus riche en protéines (Isobe et al., 1992).
Broyage	■ Augmentation du rapport surface/volume.	Broyeurs à marteaux.Broyeurs à cylindres cannelés.	
Aplatissage	 ■ Cisaillement et écrasement des graines : ⇒ Rupture de la structure cellulaire. ⇒ Augmentation de la surface de contact. 	• Laminage réalisé entre deux cylindres métalliques et lisses tournant à des vitesses légèrement différentes.	 Laminage réalisé à environ 40°C afin d'augmenter la plasticité de la graine. Obtention de paillettes (ou flocons) dont l'épaisseur finale est comprise entre 0,2 et 0,3 mm (Isobe et al., 1992).
Cuisson	 ■ Faciliter l'expression ultérieure de l'huile en assurant sa libération ainsi que la coalescence des gouttelettes lipidiques. ■ Lors du séchage, déshydratation des paillettes cuites jusqu'à des teneurs en eau propices au pressage (entre 3 et 4 % d'humidité). ⇒ Durcissement de la structure des flocons. ⇒ Diminution de la viscosité de l'huile. 	 Cuiseurs (le plus souvent cylindriques et verticaux). Fonctionnement en continu. Temps de séjour : de 25 à 40 minutes. Appareils constitués de 2 à 10 étages : Cuisson dans les étages supérieurs (80°C environ). Séchage par injection de vapeur dans les étages inférieurs (110°C environ). 	 La cuisson favorise l'obtention d'une huile de meilleure qualité : Destruction des bactéries et des champignons. Inactivation des enzymes susceptibles d'affecter la qualité de l'huile et du tourteau.

Tableau I - 4 :

Opérations pratiquées lors de l'étape de préparation des graines et de pressage.

Opérations	Objectifs	Technologies et conditions mises en œuvre	Remarques
Pressage	■ Expression du liquide huileux hors des cellules de l'amande : action mécanique de	• « Pré-presses » : presses à vis fonctionnant à haut débit (de 150 à	• Les pressions générées sont plutôt faibles (200 kg/cm ² environ).
	compression sur les flocons préalablement cuits et séchés à l'aide de presses mono-vis	300 tonnes de graines par jour) et à vitesse de vis élevée (presses	 Rendements d'expression d'huile allant de 70 à 85 %. De 15 à 25 % d'huile dans le solide résiduel.
	continues (presses constituées d'une unique vis sans fin, vis de pas décroissant et tournant	traditionnellement mises en œuvre dans les huileries industrielles de tournesol).	 Énergie électrique consommée plutôt faible : entre 20 et 40 kW.h/t d'huile exprimée (Karleskind, 1992).
	lentement à l'intérieur d'un fourreau) (Isobe et al., 1992).	• « Pleines presses » : presses à vis travaillant à haute pression, pour des	 Pressions générées élevées. Rendements d'expression pouvant atteindre 95 %.
		débits beaucoup plus faibles (de 20 à 45 tonnes de graines par jour).	 De l'ordre de 3 à 5 % d'huile dans le solide résiduel. Consommation d'énergie élevée.
Traitement de	 Élimination des particules solides (jusqu'à 	• Décantation.	
l'huile brute	15 % de sa masse).	 Filtration par tamisage. 	
d'expression	■ Conservation des qualités de l'huile au cours du stockage.	• Séchage par pulvérisation sous vide à 100°C.	

Tableau I - 4 (suite) :

Opérations pratiquées lors de l'étape de préparation des graines et de pressage.

Opérations	Objectifs	Technologies et conditions mises en œuvre	Remarques
Extraction de	 Appauvrissement du tourteau 	• Extracteurs continus (appareils adaptés à	• De qualité alimentaire, l'hexane est totalement miscible avec
l'huile résiduelle	en huile jusqu'à une teneur	des capacités de traitement élevées).	l'huile et immiscible avec l'eau :
à l'hexane	comprise entre 0,5 et 1,5 %	• Température comprise entre 50 et 60°C.	⇒ Rendements d'extraction en huile supérieurs à 95 %
	d'huile en sortie d'extracteur	• Déplacement du solide à contre-courant sur	(Rosenthal et al., 1996).
	(Campbell, 1983).	un tapis.	• L'hexane ne dissout que peu de mucilages (phospholipides), de
		• Percolation du solvant sur le lit de particules	gommes et de pigments.
		du tourteau gras issu du pressage.	• L'hexane est très inflammable :
		 Recyclage à plusieurs reprises du solvant. 	⇒ Règles de sécurité très strictes.
		• Enrichissement progressif du solvant en	⇒ Environnement antidéflagrant spécifique indispensable.
		huile (jusqu'à 30 % d'huile dans le	Paramètres influençant l'efficacité de l'extraction : granulométrie
		« miscella », mélange de solvant et d'huile).	et humidité du tourteau gras.

Tableau I - 5 :

Opérations pratiquées lors de l'étape d'extraction de l'huile résiduelle contenue dans le tourteau gras à l'hexane.

Opérations	Objectifs	Technologies et conditions mises en œuvre	Remarques
Distillation du « miscella »	 Récupération de l'huile brute d'extraction (jusqu'à 30 % d'huile dans le « miscella ») par trois étapes successives de chauffage 	 Concentration sous vide jusqu'à une teneur d'environ 65 % (chauffage à l'aide des vapeurs chaudes se dégageant de l'installation de désolvantation du tourteau appauvri). 	 Point d'ébullition de l'hexane relativement bas (68,7°C à pression atmosphérique) : distillation à moindre coût énergétique. Pertes d'hexane de l'ordre de 3 litres par tonne de graines traitées : valeur respectueuse de la législation en place (Denise, 1008), plus contraignente que inmais
	■ Recyclage du solvant.	 Concentration jusqu'à une teneur en nexale de seulement 5 % dans le mélange. Évaporation du solvant résiduel sous vide jusqu'à une teneur inférieure à 1000 ppm. 	1998), plus contraignante que jamais.
Traitement de l'huile brute	 Élimination des particules solides résiduelles. 	• Filtration.	• Avant d'être raffinée, l'huile brute d'extraction est le plus souvent mélangée avec l'huile brute issue du pressage (huile brute
d'extraction	 Conservation des qualités de l'huile au cours du stockage. 	• Séchage par pulvérisation sous vide à 100°C.	d'expression).
Désolvantation du	 Élimination de l'hexane 	 Séchage à l'air chaud. 	• Environ 1 % d'huile et de 15 à 18 % d'humidité dans le tourteau
tourteau appauvri	contenu dans le tourteau appauvri : peut en contenir de 25 à 30 % en fin d'extraction (Campbell, 1983). Recyclage du solvant.	 Entraînement du solvant à la vapeur (80°C) dans un désolvanteur-toasteur. Temps de séjour moyen du tourteau : de 30 à 45 minutes. 	 après désolvantation. Au cours de la désolvantation, destruction des composés antinutritionnels contenus initialement dans le tourteau appauvri.
Traitement du	■ Éviter tout phénomène	• Séchage (95°C).	
tourteau désolvanté	■ Augmentation de la densité du	 Kerrolaissement. Conditionnement du tourteau sous forme de 	Autres avantages du conditionnement en « pellets » :
	produit afin d'en faciliter son stockage en silo.	granulés, les « pellets ».	 Diminuer les coûts de transports. Limiter le dégagement de poussières. Rendre plus régulier le calibrage du produit.

Tableau I - 5 (suite) :

Opérations pratiquées lors de l'étape d'extraction de l'huile résiduelle contenue dans le tourteau gras à l'hexane.

Opérations	Objectifs	Technologies et conditions mises en œuvre	Remarques
Dégommage	Élimination des composés phosphorés (jusqu'à 1,5 % de phospholipides dans l'huile brute de tournesol).	 Hydratation des phospholipides par brassage de l'huile brute à 60-70°C et pendant 35 minutes avec de l'eau déminéralisée, acidulée par l'acide phosphorique (dégommage à l'acide) (Pan et al., 2001). ⇒ Devenus insolubles dans l'huile, les phospholipides précipitent sous la forme de gommes. Élimination des gommes par centrifugation continue ou décantation (Snape et Nakajima, 1006) 	 Propriétés des phospholipides : Retiennent l'eau ainsi que certains cations et métaux lourds activateurs de l'oxydation des glycérides. S'acidifient, s'oxydent et développent ainsi rapidement un goût désagréable. Disposent de propriétés émulsifiantes et tensioactives. Aptitude à former des émulsions difficiles à casser (Karleskind, 1992). Pratiqué avec de l'eau non acidulée, le dégommage à l'eau est moins efficace. Méthodes alternatives (optimisation de l'étape de dégommage) : dégommage à sec (Cmolik et Pokorny, 2000), dégommage SOFT (Gibon et Tirtiaux, 1998), dégommage micellaire par techniques membranaires (Cheryan et al., 1994 ; Amalia Kartika, 2005) et dégommage par ultrasonication (Moulton et Mounts, 1990). Procédés de dégommage intensif (teneur en phosphore inférieure à 10 ppm en fin de dégommage), compatibles avec le raffinage physique : « Superdegumming process » (Ringers et Segers, 1977), « Total degumming process » (Dijkstra, 1998) et « Unidegumming process et Van de Sande 1002)
Neutralisation	Élimination des acides gras libres et des glycérides partiels.	 Addition de soude dans l'huile chauffée à 90°C. Séparation des savons ainsi formés et insolubles dans l'huile par centrifugation. Lavage à l'eau de l'huile neutralisée pour éliminer les dernières traces de savons (de 500 à 1000 mg par kg d'huile). 	 Wondegunning process » (Segers et Van de Sande, 1992). Acides gras libres et glycérides partiels sont produits par hydrolyse enzymatique des triglycérides lors de la phase d'extraction de l'huile ou lors de son stockage. Ils confèrent un goût fort à l'huile et peuvent également la rendre moins stable en raison de leur plus faible résistance à l'oxydation (Fréga et al., 1999). Inconvénients de l'étape de neutralisation liés à l'utilisation de la soude : Un excès de soude peut diminuer le rendement en huile par hydrolyse des triglycérides et des glycérides partiels en savons et en glycérol (saponification). Les eaux résiduaires sont très polluantes car basiques et chargées en molécules organiques. Leur retraitement est coûteux et leur valorisation est difficile. ⇒ Délicate, l'étape de neutralisation des techniques membranaires (Kumar et Bhowmick, 1996 ; Zwijnenberg et al., 1999). Raffinage physique : élimination des acides gras libres par entraînement à la vapeur, sous vide poussé et à 235°C (plus grande volatilité que les triglycérides). ⇒ Élimination des composés volatils en même temps que les acides gras libres.

Tableau I - 6 :

Opérations pratiquées lors de l'étape de raffinage chimique du mélange des huiles brutes d'expression et d'extraction.

Opérations	Objectifs	Technologies et conditions mises en œuvre	Remarques
Décoloration	Élimination des produits colorés.	 Adsorption des pigments à la surface de terres de blanchiment, le plus souvent de nature siliceuse (brassage du mélange huile/terres à 90-110°C et sous vide léger). Élimination simultanée des terres de décoloration et des pigments adsorbés à leur surface par passage dans un filtre. 	 Les produits colorés (carotène, chlorophylle) donnent une coloration légèrement foncée à l'huile et favorisent les réactions oxydatives de dégradation de l'huile. Inconvénients de l'étape de décoloration : Pertes en huile dans les gâteaux de filtration. Retraitement délicat des adsorbants qui sont recyclés jusqu'à saturation. Méthodes alternatives (optimisation de l'étape de décoloration) : utilisation des techniques membranaires (membranes organiques et membranes céramiques) (Snape et Nakajima, 1996).
Décirage	 Élimination des cires. 	 Cristallisation complète des cires par réfrigération à 5-6°C. Élimination des cristaux par filtration : décirage par filtration (Chayamizu et Kikuchi, 1988). 	 Présentes naturellement dans la coque de la graine, les cires commencent à précipiter à 40°C et deviennent totalement insolubles à froid. Méthode alternative (optimisation de l'étape de décirage) : décirage par centrifugation. Refroidissement rapide de l'huile préalablement neutralisée. Séparation des cires ainsi précipitées et de savons par centrifugation. ⇔ Décirage préalable destiné à diminuer le taux de cires dans l'huile jusqu'à un niveau permettant au décirage par filtration de se faire dans de meilleures conditions.
Désodorisation	Élimination des composés volatils (composés d'origine oxydative pour la plupart).	 Élimination de l'oxygène dissout dans l'huile par chauffage sous pression réduite. Préchauffage par échange thermique avec l'huile chaude. Désodorisation par entraînement à la vapeur d'eau à température élevée (de 220 à 275°C), sous faible pression (de 260 à 800 Pa) et pendant un temps relativement long (de 90 à 180 minutes). 	 Produits par auto-oxydation de l'huile, les composés volatils (aldéhydes volatils, cétones, hydrocarbures) ont une odeur très déplaisante voire repoussante. Ils sont responsables du rancissement de l'huile et peuvent surtout nuire à sa qualité gustative. La réapparition ultérieure de composés d'oxydation de deuxième catégorie peut être limitée en éliminant par chélation les traces de métaux susceptibles de catalyser les réactions d'oxydation des huiles lors de leur stockage. Chélation par ajout d'une faible quantité d'acide citrique dans l'huile désodorisée et partiellement refroidie (120°C). Élimination des métaux ainsi chélatés de l'huile préalablement refroidie par filtration (10-15 μm).

Tableau I - 6 (suite) :

Opérations pratiquées lors de l'étape de raffinage chimique du mélange des huiles brutes d'expression et d'extraction.

I.2. SITUATION DES CONNAISSANCES ET PERSPECTIVES POUR LA CONCEPTION D'UNE BIORAFFINERIE DU TOURNESOL

Face à la prise de conscience des risques liés à l'épuisement des ressources fossiles d'une part et aux émissions de gaz à effet de serre (le CO_2 en particulier) que provoque leur exploitation intensive d'autre part, le concept de bioraffinerie (ou raffinerie du végétal) revient au cœur des réflexions prospectives sur l'évolution du développement de nos économies et sur les moyens de le rendre durable.

Née dans les années 90 et basée sur le modèle de la raffinerie pétrolière qui utilise du pétrole brut, d'origines variées, pour fabriquer des carburants et des produits dérivés, la raffinerie du végétal s'est formalisée autour de plusieurs critères :

■ Envisager le fractionnement de la biomasse de façon à permettre une valorisation complète de l'intrant (la plante entière), y compris les co-produits de culture.

- Optimiser les co-valorisations.
- Concevoir un procédé respectueux de l'environnement :

• Réduire les émissions de CO₂ (la biomasse étant considérée comme un agent séquestrant du dioxyde de carbone, le bilan entre le CO₂ absorbé par la plante lors de sa croissance et le CO₂ émis pour la production culturale, la transformation du végétal et le recyclage des produits finis est généralement plus favorable).

• Diminuer les rejets d'effluents jusqu'à, idéalement, ne plus produire de déchets.

• Réduire voire éliminer l'usage ou la formation de substances dangereuses et/ou toxiques.

Concevoir un procédé économe :

• De taille raisonnable, l'unité de transformation du végétal est située au plus près de son lieu de production afin de minimiser les coûts du transport nécessaire à l'approvisionnement de l'unité en matière première.

• Pour la distribution des produits finis à destination de la clientèle, il est également prévu une zone géographique la plus restreinte possible afin de limiter les frais d'expédition afférents.

La raffinerie du végétal ouvre donc la porte au développement d'une « biotechnologie industrielle » qui pourrait évoluer vers ce qu'est aujourd'hui la pétrochimie. Ressource renouvelable, la biomasse deviendrait alors une alternative au pétrole brut et une source importante de nouveaux produits aux usages courants et variés, dans des domaines énergétiques (biocarburants), non énergétiques (polymères, tensioactifs, solvants, lubrifiants, intermédiaires de synthèse, agromatériaux...) et agroalimentaires.

La conception d'un nouveau schéma de fractionnement et de transformation du tournesol satisfaisant aux critères de la raffinerie du végétal que nous venons d'énoncer s'appuie sur le bilan des connaissances acquises sur :

■ les constituants chimiques de la plante, leur localisation, leur structure et leurs propriétés physico-chimiques.

■ les procédés connus de leur extraction, de leur séparation et de leur purification.

l'intérêt des produits issus de ces fractionnements et les répercussions des procédés sur leurs propriétés fonctionnelles ainsi que leurs domaines d'application.

I.2.1. Le tournesol plante entière, une source de produits pour une chimie verte

Comme pour toute matière végétale, la répartition et la structure des constituants chimiques de la plante entière de tournesol sont sujet à variation en fonction de la variété considérée, de son stade de maturité et de la conduite culturale (Roche, 2005). Les nombreuses données bibliographiques disponibles permettent cependant de dresser un tableau assez complet des familles de constituants rencontrés, de leur composition chimique et de certaines de leurs structures (**Tableau I - 7**, **Tableau I - 8**, **Tableau I - 9**, **Tableau I - 10**, **Tableau I - 11**, **Tableau I - 12**, **Annexe 4** et **Annexe 5**).

Sans préjuger des procédés qui permettraient d'extraire et de purifier ces différents constituants, les propriétés chimiques et physico-chimiques décrites pour certains d'entre eux permettent de proposer un bilan des domaines d'application potentiels pour les produits d'une bioraffinerie du tournesol (**Tableau I - 13**).

Un tel bilan prospectif des produits d'une bioraffinerie du tournesol doit cependant être analysé au crible des procédés industriels ou industrialisables qui pourraient être mis en œuvre.

I.2.2. Les procédés de fractionnement du tournesol

Bien qu'ayant fait l'objet de nombreuses optimisations industrielles, le schéma traditionnel de fractionnement du tournesol, construit autour de la production d'huile et de tourteau (**Figure I - 1** et **Figure I - 2**), présente encore à ce jour plusieurs limites qui pénalisent son intégration dans la bioraffinerie du tournesol (**Tableau I - 14**).



Figure I - 2:

Schéma simplifié du fractionnement du tournesol pour la production industrielle d'huile et de tourteau.

En particulier, et bien qu'une réglementation rigoureuse encadre ses conditions d'utilisation (Wakelyn, 1997), la mise en œuvre de l'hexane comme solvant d'extraction de l'huile résiduelle contenue dans le tourteau gras reste l'une des principales limites et son emploi est de plus en plus controversé (**Tableau I - 15**). Ainsi considérés comme peu respectueux de l'environnement, les procédés actuels ne vont pas dans le sens d'une réduction de l'émission des gaz à effet de serre.

De nombreux travaux de recherche ont visé à la substitution de l'hexane par d'autres solvants organiques (Johnson et Lusas, 1983), y compris des bio-solvants (Hron et al., 1982) (**Tableau I - 16**). La recherche de nouveaux solvants n'est pourtant pas chose facile puisqu'elle doit prendre en compte de nombreux paramètres techniques liés aux installations industrielles déjà existantes (Gregory et Horman, 1997). Le choix d'un nouveau solvant peut également avoir des conséquences économiques importantes sur le coût du produit fini. Enfin, les solvants organiques autorisés pour une utilisation dans l'industrie alimentaire sont limités et leur nombre s'est considérablement réduit ces dernières années.

Parmi les solvants alternatifs, signalons en particulier le cas de l'isohexane (ou 2-méthylpentane) mis en œuvre par de plus en plus d'huileries d'Amérique du Nord et leur permettant d'être en accord avec les nouvelles législations sur les émissions atmosphériques. En tant qu'isomère de constitution du n-hexane, ses propriétés physico-chimiques sont voisines de celles de l'hexane (**Tableau I - 17**). Néanmoins, l'origine pétrolière de l'isohexane en fait une ressource non renouvelable.

Mais, c'est sans doute l'utilisation de l'eau qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études.

Constituants	Local	lisation	Composition (%)	Références bibliographiques	
		Amande	58-69	Briffaud et Melcion, 1986 ; Brisson, 1996 ; Canibe et al., 1999	
Lipides	Graine	Coque	0,9-8,2	Cancalon, 1971; Wan et al., 1979; Bau et al., 1983; Dekker et Wallis, 1983; Mantha et Subrammayan, 1983; Ngarkodou, 1984; Briffaud et Melcion, 1986; Thibault et al., 1989; Brisson, 1996; Canibe et al., 1999	
(Tableau I - 8)	-	Capitule	6,5		
	T:	Moelle	4,0	Vandenbossche-Maréchal, 1998	
	Tige	Écorce	Non significatif		
Amande 19,5-20,5		19,5-20,5	Briffaud et Melcion, 1986 ; Brisson, 1996 ; Canibe et al., 1999		
Protéines (Annexe 5)	Graine	Coque	3,0-7,1	Cancalon, 1971; Wan et al., 1979; Bau et al., 1983; Dekker et Wallis, 1983; Mantha et Subrammayan, 1983; Ngarkodou, 1984; Briffaud et Melcion, 1986; Thibault et al., 1989; Bazus, 1991; Soto et al., 1994; Brisson, 1996	
(Annexe 5)	-	Capitule	5,5		
-	Tige	Moelle	0,9 1 4	Vandenbossche-Maréchal, 1998	
		Amande	$\frac{1,1}{14-40^{1}}$	Briffaud et Melcion 1986 · Canibe et al 1999	
Callulase	Graine	Coque	34 1-51 5	Brummett et Burns 1972 · Ngarkodou 1984 · Bazus 1991 · Brisson 1996	
Cellulose		Capitule	197-315	Vandenbossche-Maréchal 1998	
(Tableau I - 9)		Moelle	44.5-49.9		
	Tige	Écorce	41,2-46,3	Sanchez, 1990 ; Vandenbossche-Maréchal, 1998	
		Amande	3,9-5,1 ²	Canibe et al., 1999	
Hémi-	Graine	Coque	13,0-28,6	Bau et al., 1983 ; Mantha et Subrammayan, 1983 ; Saura Calixto et al., 1983 ; Ngarkodou, 1984 ; Briffaud et Melcion, 1986 ; Bazus, 1991 ; Soto et al., 1994 ; Brisson, 1996	
(Tableau I 0)	-	Capitule	3,4-11,0	Vandenbossche-Maréchal, 1998	
$(1ableau 1 \cdot 9)$	Tigo	Moelle	0,9-7,0	Sanahaz 1000 ; Vandanhazaaha Maréahal 1008	
	Tige	Écorce	12,1-32,6	Sanchez, 1990, Vandenbossche-Marechai, 1998	
	Graina	Amande	-	-	
Substances	Orallic	Coque	-	-	
pectiques	-	Capitule	15,9-28,0	Stoikoff, 1948; Bishop, 1955; Neukom, 1967; Riaz et Uddin, 1972; Lin et al., 1975; Vandenbossche-Maréchal, 1998	
(1 abicau 1 - 9)	Tige	Moelle	17,0-23,3	Stoikoff 1948 · Vandenhossche-Maréchal 1998	
	rige	Écorce	10	Storkon, 1946; vanuendossche-Marechai, 1998	

¹ Valeur comprenant non seulement la teneur en cellulose mais également la teneur en lignines. –² Teneur en polysaccharides non cellulosiques.

Tableau I - 7 :

Valeurs moyennes des compositions de la graine (amande et coque), du capitule et de la tige (moelle et écorce).

Constituants	Local	isation	Composition (%)	Références bibliographiques	
	Graina	Amande	-	-	
Ligning	Ofaille	Coque	20-30	Dekker et Wallis, 1983 ; Bazus, 1991 ; Soto et al., 1994 ; Brisson, 1996	
(Tableau I 10)	-	Capitule	4,5-10,0	Vandenbossche-Maréchal, 1998	
(Tableau I - 10)	Tina	Moelle	3,0-7,1	Sanahar 1000 Wandanhaasaha Mariahal 1008	
	Tige	Écorce	17,0-23,5	- Sanchez, 1990; Vandendossche-Marechal, 1998	
	Carlina	Amande	0,77-1,40	Demonstrate at Deema 1072 - Sector at al. 1004	
Composes	Graine	Coque	0,43-0,72	- Brummett et Burns, 1972 ; Soto et al., 1994	
pnenoliques	-	Capitule	-	-	
(Tableau I 11)	Tige	Moelle	-	-	
(1ableau 1 - 11)		Écorce	-	-	
	C	Amande	-	-	
Composés	Graine	Coque	-	-	
volatils et aromatiques	-	Capitule	0,25	Popescu et al., 1979; Popescu, 1982; Étievant et al., 1984; Satoh et al., 1996; Vandenbossche-Maréchal, 1998	
(Tableau I - 12)	Tige	Moelle	< 0,05	Vandanhassaha Maréahal 1009	
		Écorce	< 0,05	• vandendossene-Mareenai, 1998	
		Amande	-	-	
	Graine	Coquo	2,0-6,2 (45,6 %	Cancalon, 1971; Wan et al., 1979; Bau et al., 1983; Mantha et Subrammayan, 1983; Muller, 1983;	
Conduce		Coque	de silice)	Ngarkodou, 1984 ; Bazus, 1991 ; Brisson, 1996	
minérales		Capitula	17		
minerales	-	Capitule	(Ca, K, Mg)	- Vandanhassaha Maráahal 1008	
	Tigo	Moelle	17		
	1 ige	Écorce	3,8		

Tableau I - 7 (suite) :

Valeurs moyennes des compositions de la graine (amande et coque), du capitule et de la tige (moelle et écorce).

Familles de lipides	Localisation(s) principale(s)	Proportion	Structure	Remarques	Références bibliographiques
Triglycérides	AmandeCoqueCapituleMoelle	95-99 % des lipides de l'amande	 Triesters d'acides gras. Liées au glycérol, les chaînes d'acides gras ne sont pas ramifiées et contiennent un nombre pair de carbones. 	 Les acides gras peuvent également exister de façon plus minoritaire sous la forme de monoglycérides, de diglycérides voire même sous leur forme libre. Les acides gras majoritaires contenus dans l'huile de tournesol possèdent 16 ou 18 atomes de carbone. La composition de l'huile de tournesol révèle la présence d'une forte proportion de trois acides gras insaturés essentiels (environ 90 %) : l'acide oléique (C_{18:1} Δ₉). l'acide linoléique (C_{18:2} Δ₉₋₁₂). l'acide linolénique (C_{18:3} Δ₉₋₁₂₋₁₅). 	Karleskind, 1992
Phospholipides	■ Amande	Jusqu'à 1,5 % dans l'huile brute	Dérivés phosphorés constitués d'une molécule de glycérol estérifiée par : • deux acides gras. • un phosphate.	 Constituants des membranes cellulaires (y forment une double couche). Composés polaires au comportement ambivalent à l'égard de l'eau : ⇒ Solubilité dans les solvants polaires. ⇒ Hygroscopicité (capacité d'absorber et de retenir l'humidité). ⇒ Liaison avec des cations (Ca²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺). Coexistence sur le squelette du glycérol de deux chaînes grasses hydrophobes et d'un groupement phosphatidique hydrophile (chargé négativement). ⇒ Excellents tensioactifs naturels. 	Karleskind, 1992

Tableau I - 8 :

Les grandes familles de lipides rencontrés dans le tournesol : localisation dans la plante entière, proportion et structure.

Familles de lipides	Localisation(s) principale(s)	Proportion	Structure	Remarques	Références bibliographiques
Phytostérols (ou stérols) : β-sitostérol (50 %), Δ-7-stigmastérol, campéstérol	■ Amande	3,74-7,25 g/kg d'huile	Triterpènes constitués de quatre cycles accolés et d'un groupement hydroxyle.	 Peu de squalène et de cholestérol dans l'huile de tournesol. ⇒ Avantage du point de vue nutritionnel par rapport aux huiles monoinsaturées (olive). 	Piironen et al., 2000
Tocophérols : α-tocophérol (96 %), β-tocophérol, γ-tocophérol, δ-tocophérol.	■ Amande	534-1.848 μg/g d'huile	Ensemble de molécules composées d'un noyau 6-OH- chromane et d'une chaîne latérale à 16 atomes de carbone, de structure isoprénique et totalement saturée.	 Propriétés antioxydantes. Stabilité oxydative de l'huile de tournesol. L'α-tocophérol a pour fonction de protéger les structures sensibles à l'oxydation (lipides, bases nucléotidiques de l'ADN, protéines). 	Karleskind, 1992 ; Dolde et al., 1999
Cires	CoqueCapituleMoelle	0,3-3,0 % 0,3 % -	 Esters d'acides gras (de C₂₀ à C₂₈, surtout en C₂₀). Alcools gras à longue chaîne (de C₂₂ à C₃₂, surtout en C₂₂, C₂₄ et C₂₆). 	 Les cires sont caractéristiques de la cuticule, couche complexe hydrophobe qui recouvre la surface épidermique et qui protège les tissus végétaux de pertes d'eau trop importantes. Substances insolubles dans l'huile pour des températures inférieures à 15°C. ⇔ Responsables du trouble (ou suspension) observé dans l'huile de tournesol à température ambiante 	Cancalon, 1971 ; Dekker et Wallis, 1983 ; Ngarkodou, 1984 ; Briffaud et Melcion, 1986 ; Thibault et al., 1989 ; Brisson, 1996 ; Vandenbossche- Maréchal, 1998
Caroténoïdes : β-carotène	■ Coque	0,056-0,194 mg de β-carotène pour cent grammes de coques	Hydrocarbures insaturés en C_{40} .	 Le β-carotène se rencontre dans toutes les huiles végétales dont l'huile de tournesol : Colorant particulièrement sensible à la chaleur et à l'oxydation. Extraction de ce pigment possible par un mélange d'acétone et d'hexane. 	Brummett et Burns, 1972

Tableau I - 8 (suite) :

Les grandes familles de lipides rencontrés dans le tournesol : localisation dans la plante entière, proportion et structure.

Familles d'hydrates de carbone	Localisations principales	Proportion	Structure	Remarques	Références bibliographiques
Cellulose	■ Coque	34,1-51,5 %	 Longue chaîne linéaire, non ramifiée et constituée exclusivement de maillons unitaires de β-D-glucose reliés entre eux par des liaisons glycosidiques de type β-D-(1→4). Les deux substituants de maillons consécutifs sont en position équatoriale. 	 Premier des polysaccharides pariétaux. Située principalement dans la paroi secondaire de la cellule végétale mais également dans la paroi primaire. ⇒ Peu hydratée, la paroi secondaire est rigide et inextensible. 	Brummett et Burns, 1972 ; Ngarkodou, 1984 ; Bazus, 1991 ; Brisson, 1996
	■ Capitule	19,7-31,5 %	 Les monomères possèdent la conformation chaise. Liaisons hydrogène intramoléculaires. ⇒ Rigidité de la molécule. Liaisons hydrogène intermoléculaires. ⇒ Organisation linéaire des chaînes. 	 ⇒ La cellulose contribue à l'augmentation de la rigidité mécanique de la paroi cellulaire des végétaux dont elle assure le soutien. Insoluble dans les solutions aqueuses alcalines car l'eau ne peut pas pénétrer à 	Vandenbossche- Maréchal, 1998
	■ Moelle 44 (fi	44,5-49,9 % (86 % des fibres de la moelle)	 ⇒ Formation de microfibrilles (cristaux de quelques nanomètres, de forme globalement cylindrique), de fibrilles puis de fibres longues. De dimensions très variables selon l'origine 	 l'intérieur des fibres. Source d'énergie essentielle (partiellement dégradée en glucose par les ruminants). Digestibilité fortement diminuée par des taux élevés de lignines, de cires ou de silice. ⇒ Les coques de tournesol sont difficilement valorisables pour leur teneur élevée en cellulose. Amélioration de l'accessibilité de la cellulose des coques par traitement mécanique en présence de soude (Ngarkodou, 1984 ; Bazus, 1991). 	Sanchez, 1990 ; Vandenbossche- Maréchal, 1998
	■ Écorce	41,2-46,3 %	 De dimensions très variables selon l'origine du végétal, les fibres sont le stade ultime de l'organisation supramoléculaire et unidirectionnelle de la cellulose. La cellulose s'organise en : zones cristallines. zones amorphes. ⇒ Biopolymère semi-cristallin. 		Sanchez, 1990 ; Vandenbossche- Maréchal, 1998

Tableau I - 9 :

Les grandes familles d'hydrates de carbone rencontrés dans le tournesol : localisation dans la plante entière, proportion et structure.

Familles d'hydrates de carbone	Localisations principales	Localisations principales Proportion Structure		Remarques	Références bibliographiques
Hémicelluloses	 Al bole nicelluloses ■ Coque 13,0-28,6 % Hémicelluloses issues de la famille des xylar <u>Structure majoritaire :</u> 4-O-méthylglucuronoxylane. Chaîne principale constituée de motifs de β-D-xylapyranose reliés entre eux par des liaisons glycosidiques de type β-D-(1→4). Branchement possible d'acides 4-O-méthylglucuroniques en α-(1→2) du xylose à une fréquence d'un acide glucuroni pour neuf motifs de xylose dans la fraction pondéralement majoritaire (Bazus et al., 199 Le xylose est un sucre à seulement cinq atorr de carbone. ⇒ Pour la xylobiose (dimère constitutif de la molécule de xylane), une seule liaison hydrogène intramoléculaire est possible con deux dans le cas de la cellobiose. ⇒ Moindre rigidité des chaînes xylaniques praport aux chaînes de cellulose. 		 Hémicelluloses issues de la famille des xylanes : <u>Structure majoritaire :</u> 4-O-méthylglucuronoxylane. Chaîne principale constituée de motifs de β-D-xylapyranose reliés entre eux par des liaisons glycosidiques de type β-D-(1→4). Branchement possible d'acides 4-O-méthylglucuroniques en α-(1→2) du xylose à une fréquence d'un acide glucuronique pour neuf motifs de xylose dans la fraction pondéralement majoritaire (Bazus et al., 1992). Le xylose est un sucre à seulement cinq atomes de carbone. Pour la xylobiose (dimère constitutif de la molécule de xylane), une seule liaison hydrogène intramoléculaire est possible contre deux dans le cas de la cellobiose. Moindre rigidité des chaînes xylaniques par rapport aux chaînes de cellulose. Conformation en triples hélices : structure en rubans tordus et non en rubans plats. 	 Polysaccharides de moindre poids moléculaire que la cellulose. Se définissent comme les polysaccharides pariétaux autres que la cellulose et les substances pectiques, extractibles des parois cellulaires par l'action d'une solution alcaline. Situées principalement dans la paroi primaire et dans la paroi secondaire de la cellule végétale. Association des hémicelluloses : à la cellulose (liaisons hydrogène). aux lignines (liaisons covalentes). Assurent la souplesse de la structure végétale (flexibilité indispensable à la croissance de la plante). 	Bau et al., 1983 ; Mantha et Subrammayan, 1983 ; Saura Calixto et al., 1983 ; Ngarkodou, 1984 ; Briffaud et Melcion, 1986 ; Bazus, 1991 ; Soto et al., 1994 ; Brisson, 1996
	■ Capitule	3,4-11,0 %	 Contiennent du xylose (59,3 %), du glucose (23,5 %), du galactose (16,2 %) ainsi que des traces d'arabinose et de rhamnose (Bishop, 1955). ⇒ Coexistence probable de trois polysaccharides : un L-arabinoxylane, un D-glucosane et un D-galactane. 		Vandenbossche- Maréchal, 1998
	■ Moelle	0,9-7,0 %	 Contiennent surtout du glucose et du mannose mais peu de xylose. Forte proportion de sucres libres. 	• Teneur en hémicelluloses beaucoup plus faible que pour d'autres moelles de plantes annuelles (kénaf, sorgho à fibres, maïs).	Sanchez, 1990 ; Vandenbossche- Maréchal, 1998

Tableau I - 9 (suite) :

Les grandes familles d'hydrates de carbone rencontrés dans le tournesol : localisation dans la plante entière, proportion et structure.

Familles d'hydrates de carbone	Localisations principales	Proportion	Structure	Remarques	Références bibliographiques
Hémicelluloses (suite)	■ Écorce	12,1-32,6 %	 Enchaînement d'unités de D-xylose substituées périodiquement par des unités d'acide 4-O-méthyl- glucuronique (Whistler et Gaillard, 1961). Forte teneur en xylose : jusqu'à 91 % (Whistler et Gaillard, 1961). ⇔ Hémicelluloses de nature essentiellement xylanique. 	 Composition proche de celles des pailles et des tiges démoellées de kénaf et de maïs. Pas d'unité de L-arabinose contrairement aux xylanes de plantes céréalières. 	Sanchez, 1990 ; Vandenbossche- Maréchal, 1998
Substances pectiques	■ Capitule	15,9-28,0 %	 Chaîne linéaire constituée de maillons unitaires d'acide α-D-galacturonique reliés entre eux par des liaisons glycosidiques de type α-D-(1→4) (conformation chaise). Les deux substituants de maillons consécutifs sont en position axiale. ⇒ L'enchaînement constitue l'acide polygalacturonique (ou acide pectique) et 	 Troisième catégorie de polysaccharides pariétaux après la cellulose et les hémicelluloses. Présentes en quantité importante dans les parois des cellules jeunes. Localisées dans la paroi primaire ainsi que dans la lamelle moyenne de la cellule végétale. 	Stoikoff, 1948 ; Bishop, 1955 ; Neukom, 1967 ; Riaz et Uddin, 1972 ; Lin et al., 1975 ; Vandenbossche- Maréchal, 1998
	■ Moelle	17,0-23,3 %	 définit des zones homogalacturoniques. Chaînes interrompues par des unités de α-L-rhamnopyranose. La structure des substances pectiques du capitule est toutefois beaucoup plus complexe que ces simples enchaînements rhamnogalacturoniques (Annexe 6). Structure des pectines du tournesol 	 Absentes de la paroi secondaire. Jouent un rôle essentiel dans la modification des structures cellulaires lors de la croissance de la plante : formation d'interconnexions avec les autres constituants pariétaux de la plante. ⇒ Assurent la cohésion du tissu végétal. 	Stoikoff, 1948 ; Vandenbossche- Maréchal, 1998
	■ Écorce	10 %	 (Vandenbossche-Maréchal, 1998) : <u>Capitule</u>: DM et DA faibles (17 % et 3 %, respectivement), taux d'acide α-D-galacturonique élevé (près de 70 %) et masse molaire moyenne d'environ 74100 g/mol. <u>Moelle</u>: DM très faible (9 %), taux d'acide α-D-galacturonique très élevé (82 %) et masse molaire moyenne d'environ 42200 g/mol. 		Stoikoff, 1948 ; Vandenbossche- Maréchal, 1998

Tableau I - 9 (suite) :

Les grandes familles d'hydrates de carbone rencontrés dans le tournesol : localisation dans la plante entière, proportion et structure.

Localisations principales	Proportion	Structure	Remarques	Références bibliographiques
■ Coque	20-30 % (coque majoritairement constituée d'un tissu fortement lignifié, le sclérenchyme)	 Selon la classification simplifiée des composés phénoliques proposés par Sosulsky (1979), les lignines sont des composés phénoliques polymériques (ou polyphénols). Les différents noyaux aromatiques peuvent être substitués ou non. 	 Les structures des lignines sont très diverses et complexes. Les lignines sont : amorphes. résistantes. hydrophobes. Les lignines sont caractéristiques de la formation des 	Dekker et Wallis, 1983 ; Bazus, 1991 ; Soto et al., 1994 ; Brisson, 1996
■ Capitule	4,5-10,0 %	 Les lignines résultent de la copolymérisation oxydative de trois alcools phénylpropènoïques (alcools non hydrolysables et tous les trois dérivés de l'acide gallique) sous la forme de chaînes ou de réseaux : 	parois secondaires : incrustation de composés phénoliques dans la lamelle moyenne puis dans la paroi primaire et enfin dans la paroi secondaire de la cellule végétale. ⇒ Totalement incrustées de lignines, les fibres de cellulose hautement cristalline forment alors une charpente fibrillaire très compacte.	Vandenbossche-Maréchal, 1998
■ Moelle	3,0-7,1 %	 L'alcool p-coumarylique. L'alcool coniférylique. L'alcool sinapylique. ⇒ Les lignines sont des substances tridimensionnelles hautement polymérisées. 	 ⇒ Les cellules sont rendues indéformables, imperméables et résistantes aux attaques microbiennes. La présence des lignines dans la coque réduit considérablement la digestibilité de la plante vis-à-vis des herbivores. ⇒ Conditions optimales de délignification des coques 	Sanchez, 1990 ; Vandenbossche-Maréchal, 1998
■ Écorce	17,0-23,5 %	• La masse molaire des lignines est de l'ordre de 10000 g/mol.	 de tournesol : traitement à la soude (environ 80 % des lignines sont ainsi éliminées) (Soto et al., 1994). Les lignines confèrent aux tiges et aux tissus vasculaires leur rigidité mécanique. Elles permettent ainsi la conduction de la sève brute. Teneur en lignines plus faible dans la moelle que pour d'autres moelles de plantes annuelles (kénaf, sorgho à fibres, maïs). 	Sanchez, 1990 ; Vandenbossche-Maréchal, 1998

Tableau I - 10 :

Les lignines rencontrées dans le tournesol : localisation dans la plante entière, proportion et structure.

Localisations principales	Proportion	Structure	Remarques	Références bibliographiques
■ Amande	0,77-1,40 % (acide caféique, acide quinique, acide chlorogénique)	 Selon la classification simplifiée des composés phénoliques proposée par Sosulsky (1979), l'acide caféique et l'acide quinique sont deux composés phénoliques monomériques (ou acides phénoliques) : L'acide caféique appartient à la famille des acides cinnamiques (cycle à 6 carbones + motif à 3 carbones). 	 Les composés phénoliques minoritaires sont présents en plus forte proportion dans l'amande que dans la coque. L'acide caféique, l'acide quinique et l'acide chlorogénique sont trois antioxydants actifs. L'acide chlorogénique est l'acide 	Brummett et Burns, 1972 ; Soto et al., 1994
■ Coque	0,43-0,72 % (acide caféique, acide quinique, acide chlorogénique)	 L'acide quinique appartient à la famille des acides benzoïques (cycle à 6 carbones + 1 carbone). L'acide chlorogénique est le dimère obtenu par estérification de l'acide caféique et de l'acide quinique (présent sous de nombreuses formes isomères ou dérivées dans l'amande et dans la coque). 	 phénolique majoritaire de l'amande (0,46-0,85 % contre 0,23 % en moyenne pour l'acide caféique et 0,16 % en moyenne pour l'acide quinique). Sensible à l'oxydation, l'acide chlorogénique se transforme alors en orthoquinone. ⇒ Apparition d'une coloration vert foncé lorsque cette substance se lie aux résidus polaires des protéines. 	Brummett et Burns, 1972 ; Soto et al., 1994

Tableau I - 11 :

Les composés phénoliques minoritaires rencontrés dans le tournesol : localisation dans la plante entière, proportion et structure.
Localisations principales	Proportion	Composition	Remarques	Références bibliographiques
■ Capitule	-	 Huile essentielle extraite des corolles tubulaires : Menthol. Isomenthol. Acétate de menthyle 	• Possibilité d'utiliser le tournesol comme source d'essence de menthol.	Popescu et al., 1979 ; Popescu, 1982
	-	Substances volatiles émises par le capitule en fleur : • Limonène. • Sabinène. • α-pinène. • β-pinène	 Rôle certain dans l'orientation à distance des abeilles vers la plante. 	Étievant et al., 1984
	-	 Terpènes contenus dans le disque floral et dans la surface foliaire lors de la floraison : Desméthoxyencécaline. Déméthylencécaline 	 Participent à la défense de la plante pendant son stade de floraison. Persistent dans le capitule après récolte de la graine. Activité fongique et antimicrobienne pour la desméthoxyencécaline et la déméthylencécaline. 	Satoh et al., 1996
	0,25 %	 Huile essentielle extraite du capitule sec obtenu au stade de la récolte : α-pinène (38 %). Campholénal (3,2 %). Verbénone (2,8 %). Sabinène (2,4 %). Desméthoxyencécaline (2,0 %). Trans-pinocarvéol, verbénol, pinocarvone 	 Odeur agréable et épicée, assimilable à une odeur de cuir. ⇒ Intérêt certain pour une utilisation dans le domaine olfactif (parfumerie). 	Vandenbossche-Maréchal, 1998
■ Moelle	< 0,05 %	Huile essentielle extraite de la moelle obtenue au stade de la récolte : anéthol	• Les faibles teneurs en composés volatils de l'écorce et de la moelle ne font pas de la tige de tournesol un organe	Vandenbossche-Maréchal, 1998
■ Écorce	< 0,05 %	Huile essentielle extraite de l'écorce obtenue au stade de la récolte : chromènes	intéressant pour l'extraction d'une huile essentielle.	Vandenbossche-Maréchal, 1998

Tableau I - 12 :

Les composés volatils et aromatiques rencontrés dans le tournesol : localisation dans la plante entière, proportion et composition.

Constituants (ou mélanges de constituants)	Localisation	Propriétés chimiques et physico-chimiques	Domaines d'application potentiels	Remarques
Triglycérides	■ Amande	• Huile de bonne qualité nutritionnelle (Annexe 2).	 Consommation pour l'alimentation humaine : Huile domestique. Industrie agroalimentaire (Campbell, 1983). 	
			 Applications non alimentaires des huiles et de leurs dérivés (EMHV, acides gras) (Tableau I - 3) : lipochimie, biocarburants, biolubrifiants, biosolvants, biotensioactifs 	
Phospholipides	■ Amande	 Propriétés d'émulsification. ⇒ Excellents tensioactifs naturels. 	Cosmétologie.Industrie agro-alimentaire.	
Phytostérols	■ Amande	 Propriétés hypocholestérolémiantes. ⇒ Les phytostérols sont capables de se substituer au cholestérol dans le corps humain. 	 Fabrication de margarines (Moreau et al., 2002). 	 L'effet des phytostérols sur la réduction du taux de cholestérol sanguin limiterait l'apparition des maladies cardio-vasculaires (Law et al., 1994).
		 Propriétés de surfactants. 	• Industrie pharmaceutique.	 Utilisés dans la formulation de certaines crèmes pour solubiliser les hormones stéroïdes. Présentent des effets curatifs sur la peau. Action anti-inflammatoire des phytostérols similaire à celle de la cortisone et des corticoïdes.
		 Propriétés d'émulsification. 	 Fabrication de produits cosmétiques variés (Folmer, 2003). 	 - L'ajout de phytostérols dans les crèmes permet d'améliorer l'hydratation de la peau et sa tonicité.
Tocophérols	■ Amande	 Forte activité vitaminique E. ⇒ Propriétés anti-oxydantes bénéfiques pour la santé (Miettinen et Gylling, 1997). 	 Ophtalmologie. Neurologie. Hématologie. Cosmétologie 	- Les tocophérols jouent également un rôle dans la prévention des maladies cardio- vasculaires (Léger, 2000).
Cires	■ Coque		 Cosmétologie (Bazus, 1991). 	- Application à très forte valeur ajoutée.

Tableau I - 13 :

Constituants (ou mélanges de constituants)	Localisation	Propriétés chimiques et physico-chimiques	Domaines d'application potentiels	Remarques
Protéines	■ Tourteau	 Propriétés thermoplastiques. Les protéines deviennent ensuite thermodurcissables dès que leurs réseaux natifs se sont profondément restructurés. 	 Transformation du tourteau (véritable composite naturel) pour l'obtention d'agromatériaux (Rouilly et al., 2000, 2003 et 2006b ; Silvestre et al., 2000 ; Rouilly, 2002 ; Geneau et al., 2004 ; Geneau, 2006) par thermopressage ou par injection-moulage. Utilisation des agromatériaux envisageable dans le domaine des panneaux agglomérés ou dans celui des emballages (pots de repiquage biodégradables). 	 Possibilité d'initier la plastification par l'eau (plastifiant externe). Amélioration des résistances mécaniques et de l'hydrophobicité des objets injectés par ajout d'additifs (glycérol, urée, sulfite, acide gallique, acide octanoïque) ou à l'aide de post- traitements (cuisson, huile siccative).
	■ Isolats protéiques de tourteau de tournesol	 Remis en solution en milieu alcalin, les isolats protéiques sont rhéologiquement actifs. Les protéines isolées sont rhéofluidifiantes et thixotropes. Elles développent en solution une viscosité qui augmente avec la concentration en isolat et qui diminue avec la température. ⇒ Propriétés cohésives. 	• Les isolats protéiques de tourteau de tournesol disposent des qualités requises pour constituer une base de colle végétale (Leyris, 1998).	 Isolement des protéines (constituant majoritaire du tourteau) du reste de la matière par extraction basique et précipitation isoélectrique (Leyris, 1998). Les propriétés cohésives des protéines de tournesol peuvent également être mises à profit au sein même du tourteau (Leyris, 1998) : ⇒ Le tourteau modérément hydraté forme une pâte plastique cohérente permettant une mise en forme par moulage. ⇒ En mélange avec de la fibre de bois, le tourteau améliore les propriétés mécaniques de panneaux d'isolation basse densité.
		• Propriétés filmogènes (Orliac, 2002 ; Orliac et al., 2002 et 2003 ; Rouilly, 2002 ; Rouilly et al., 2003 et 2006a).	Conditionnement alimentaire.	 Nécessaire à la formation du film, la plastification des protéines peut être initiée par l'eau ou par d'autres agents plastifiants. Les propriétés mécaniques des films dépendent fortement de leur teneur en eau.
	■ Graine	 Propriétés émulsifiantes des albumines et, dans une moindre mesure, des globulines (Canella et al., 1985; Utsumi, 1992). 	Cosmétologie,Industrie agro-alimentaire.	

Tableau I - 13 (suite) :

Constituants (ou mélanges de constituants)	Localisation	Propriétés chimiques et physico-chimiques	Domaines d'application potentiels	Remarques
Hémicelluloses (4-O-méthyl- glucurono- xylanes)	■ Coque	 Résistance à l'hydrolyse chimique et enzymatique. Bon comportement vis-à-vis des attaques bactériennes. Caractère fongistatique. Comportement rhéologique gélifiant, plastique et thixotrope (Bazus, 1991). Agents épaississants, stabilisants et émulsifiants. 	 Cosmétologie. Industrie agro-alimentaire. Traitement et protection de surface. Industrie textile (encollage). 	 La coque est une source potentielle de xylose par hydrolyse acide (Thibault et al., 1989 ; Bazus, 1991). Utilisation possible des hémicelluloses de la coque comme agents texturants.
Résidu ligno- cellulosique obtenu après extraction des glucuronoxylanes	■ Coque	• Propriétés mécaniques (Bazus, 1991).	 Fabrication de bétons légers. 	- Incorporation comme granulats en substitution au sable.
Composés volatils et aromatiques	■ Capitule	• Huile essentielle qui exhale une odeur agréable et épicée, assimilable à une odeur de cuir (Vandenbossche-Maréchal, 1998 ; Maréchal et Rigal, 1999).	• Parfumerie.	 Huile essentielle extraite du capitule obtenu au stade de récolte de la graine par entraînement à la vapeur. Constituant minoritaire du capitule.
Substances pectiques	■ Capitule	• Propriétés gélifiantes : mécanisme de gélification selon le modèle de la « boîte à œuf » (Rees, 1972).	 Gélifiants dans les aliments à faible pouvoir calorique (Vandenbossche-Maréchal, 1998 ; Maréchal et Rigal, 1999). 	- Après entraînement à la vapeur de l'huile essentielle du capitule, extraction fractionnée des substances pectiques : traitement à l'eau, à l'oxalate d'ammonium (agent chélatant), à l'acide chlorhydrique et en milieu alcalin dilué (Vandenbossche-Maréchal, 1998).
		• Propriétés tensioactives et de stabilisation des émulsions après modification chimique des pectines par estérification avec des alcools (éthanol, octanol, dodécanol).	 Détergents (Vandenbossche-Maréchal, 1998 ; Maréchal et Rigal, 1999). 	- L'estérification par des alcools à longues chaînes comme l'octanol et le dodécanol s'avère plus difficile qu'avec le méthanol et l'éthanol.

Tableau I - 13 (suite) :

Constituants (ou mélanges de constituants)	Localisation	Propriétés chimiques et physico-chimiques	Domaines d'application potentiels	Remarques
Mélange fibres/hémi- celluloses	■ Coque		 Combustion énergétique pour le chauffage. 	
Mélange fibres/protéines	■ Tourteau		• Alimentation animale (Annexe 3).	 Interactions possibles entre les acides phénoliques contenus dans le tourteau et les protéines (Sosulski, 1979). ⇒ Baisse des qualités nutritives et organoleptiques des protéines de tournesol (González-Pérez et al., 2002 ; Leyris, 1998).
			Combustion énergétique pour le chauffage.	
			Amendements organiques.	
			 Industrie pharmaceutique. 	 Fermentation des protéines du tourteau pour la production de molécules intéressant l'industrie pharmaceutique (Lemarié, 1996).
Mélange cellulose/pectines	■ Moelle	 Très faible densité (Vandenbossche-Maréchal, 1998 ; Maréchal et Rigal, 1999). 	 Fabrication par moulage d'agromatériaux biodégradables de très faible densité, comparables au polystyrène expansé. ⇔ Calage. ⇔ Conditionnement. 	- Possibilité d'incorporation de la moelle au capitule pour l'extraction des pectines et leur valorisation en tant que gélifiants naturels.
Mélange cellulose/hémi- celluloses	■ Écorce	 Propriétés d'adsorption (Vandenbossche-Maréchal, 1998 ; Maréchal et Rigal, 1999). 	• Industrie textile.	- Traitement des effluents pour l'adsorption de teintures.
		• Transformation de l'écorce en des pâtes à papier par traitement thermo-mécano-chimique (TMC) en extrudeur bi-vis.	• Papeterie.	- Pâtes à papier utilisables comme base de fabrication du carton ondulé.

Tableau I - 13 (suite) :

Étapes du procédé	Avantages	Inconvénients
Récolte des graines	Enrichissement en fraction lipidique.	Tiges et capitules non valorisés (apport organique et minéral au sol).
Préparation des graines et expression de l'huile	 Forte capacité de traitement des installations : jusqu'à 1500 tonnes de graines triturées chaque jour. Obtention d'une huile vierge (huile de pression) d'excellente qualité. 	 Nombreuses étapes de préparation de la graine. Rendement limité à haute productivité. Teneur en huile du tourteau plutôt élevée.
Extraction de l'huile résiduelle à l'hexane	Rendement d'extraction à l'hexane élevé (proche de 100 %).	 ■ Complexité des installations d'extraction : Étapes du procédé multiples. Chaque étape nécessite un matériel spécifique. ⇒ Investissement de base conséquent. ■ Toxicité du solvant utilisé : l'hexane. ■ Rejet de Composés Organiques Volatils (COV). ■ Coût énergétique élevé : Élimination des dernières traces de solvant sous vide poussé et à chaud lors de la distillation du « miscella ». ■ Désolvantation du tourteau indispensable avant son conditionnement en pellets.
Raffinage des huiles brutes d'expression et d'extraction	 Forte capacité de traitement des installations : près de 1000 tonnes d'huile brute raffinée quotidiennement. Obtention de produits finis de bonne qualité et répondant aux exigences du marché de l'alimentaire. Coûts liés à la production d'huile végétale bien maîtrisés. 	 Obligation de purification de l'huile brute avant sa commercialisation pour le marché ciblé de l'alimentaire. Chauffage de l'huile pour chaque étape du raffinage chimique : 60-70°C pour le dégommage, 90°C pour la neutralisation et 90-110°C pour la décoloration. Au-delà de 200°C lors de la désodorisation. Coût énergétique élevé : les deux tiers du coût de production de l'huile proviennent de la dépense énergétique (Johnson, 1997). Utilisation d'acide phosphorique, agent corrosif, lors du dégommage. Rejet d'effluents (impact sur l'environnement) : Nécessité de traiter en station d'épuration l'effluent aqueux obtenu en quantité importante en fin de dégommage (contient non seulement des phospholipides mais également une infime partie de l'huile brute, présente sous forme d'émulsions). Nécessité de recycler dans des entreprises spécialisées les terres de blanchiment utilisées pour la décoloration afin de les rendre utilisables jusqu'à saturation. Nécessité de refroidir la vapeur d'eau provenant de la désodorisation afin de permettre une séparation optimale des substances odorantes et de l'huile (jusqu'à 20 ppm).

Tableau I - 14 :

Principaux avantages et inconvénients du procédé conventionnel d'extraction de l'huile des graines de tournesol.

L'hexane présente une toxicité pour l'homme (Galvin, 1997) :

• Produit cancérogène.

• Les vapeurs d'hexane agissent sur le système nerveux central à forte concentration (en général au-dessus de 1000 ppm).

L'hexane est fortement inflammable et ses vapeurs peuvent aussi former des mélanges explosifs avec l'air.

🗢 Élaboration de nouvelles procédures visant à adapter les matériels et les locaux à sa dangerosité (Wakelyn, 1997) : diminuer les risques liés à son utilisation.

⇒ Agents d'extinction préconisés : CO₂, poudres, mousses, hydrocarbures halogénés...

Considéré comme un polluant atmosphérique dangereux, l'hexane présente un impact réel sur l'environnement :

• L'hexane est un gaz à effet de serre et contribue donc au réchauffement de la planète (Rosenthal et al., 1996).

• Comme d'autres Composés Organiques Volatils (COV), l'hexane peut également réagir dans l'atmosphère et en présence de lumière avec d'autres polluants ($NO_x...$) pour se transformer en ozone (O_3) et en d'autres composés, les oxydants photochimiques.

- Bien qu'essentiel dans les couches supérieures de l'atmosphère afin de nous protéger des radiations UV du soleil, une teneur en ozone excessive au niveau du sol peut avoir des effets sérieux sur la santé humaine, même à des niveaux relativement faibles (teneurs de 100 ppb environ) (Marlowe et al., 1991).

- L'ozone peut causer des dommages sensibles aux cultures agricoles ainsi qu'aux écosystèmes des forêts (Finlayson-Pitts et Pitts, 1993).

• Comprenant notamment les usines de production d'huiles végétales, l'industrie alimentaire est responsable à elle seule de 7,5 % des émissions de COV (Valentin, 1992).

⇒ Élaboration de nouvelles procédures visant à en limiter les rejets atmosphériques (Wakelyn, 1997).

Tableau I - 15 :

Données bibliographiques sur l'hexane qui tendent à limiter son emploi.

Solvants alternatifs	Avantages	Inconvénients
Isohexane	 Propriétés physico-chimiques voisines de celles de l'hexane. Pas considéré comme un polluant atmosphérique dangereux. Beaucoup moins toxique que l'hexane (Galvin, 1997). 	Ressource non renouvelable.
Halogéno-alcanes : - Dichlorométhane (Johnson et al., 1986).	 Moins inflammables que l'hexane. 	 Problème de la compatibilité alimentaire. Problème des rejets dans l'atmosphère.
 Alcools à courte chaîne carbonée : Éthanol (Hron et al., 1992 et 1994). Isopropanol (Baker et Sullivan, 1983 ; Lusas et al., 1991 ; Proctor et Bowen, 1996 ; Lusas et Hernandez, 1997). 	 Compatibles avec l'alimentaire (absence de toxicité). Plus facilement manipulables que les hydrocarbures (moindre inflammabilité). Perspectives intéressantes pour la transformation lipochimique : estérification et transestérification des acides gras (Lacaze-Dufaure et al., 1996 ; Lacaze-Dufaure, 1998 ; Mouloungui et al., 1998). 	 Affinité pour l'eau : Solubilité de l'huile limitée. Fortes contraintes de séchage des graines. Distillation du « miscella » plus énergivore : l'éthanol et l'isopropanol disposent de points d'ébullition plus élevés à pression atmosphérique que l'hexane (respectivement 78,3°C et 82,4°C contre 68,7°C pour l'hexane). ⇔ Coûts supplémentaires non négligeables (Hron et al., 1994). ⇔ Utilisation de tels solvants difficile en industrie.
Acétone (Hron, 1997 ; Wakelyn et al., 2001).	 Responsable d'aucune émission atmosphérique. Réputé pour ne pas être toxique. Retrouver l'acétone en faible quantité dans les produits finaux ne les rend pas impropres à la consommation humaine. Incapacité à extraire les phospholipides du tourteau gras. ⇔ Obtention d'une huile de meilleure qualité. 	 Affinité pour l'eau (l'eau et l'acétone étant miscibles, la capacité de ce dernier à extraire l'huile décroît rapidement avec l'humidité qu'il contient). ⇒ Afin de maintenir des conditions d'utilisation quasiment anhydres, nécessité de procéder à une étape de rectification avant son recyclage. Odeur. ⇒ Mise en œuvre dans la filière alimentaire fortement pénalisée (Johnson et Lusas, 1983).
Éthers		 Inflammabilité. Risques d'explosion. ⇒ Importantes contraintes de mise en œuvre (Johnson et Lusas, 1983).

Tableau I - 16 :

Liste des principaux solvants alternatifs préconisés pour l'extraction de l'huile.

Solvants alternatifs	Avantages	Inconvénients
Solvants organiques acidifiés par :	Action favorable de l'acide : les membranes des gouttelettes	
- l'acide acétique (Hensarling et Jacks,	lipidiques sont labiles sous l'action de l'acide.	
1983).	⇒ Libération plus facile de l'huile.	
- l'acide sulfurique (Harrington et	⇒ Jusqu'à 10 % d'augmentation du rendement d'extraction	
d'Arcy-Evans, 1985).	en composés lipidiques neutres dans les trois cas,	
- l'acide phosphorique (Lacaze-	respectivement à partir de graines de soja et de tournesol.	
Dufaure, 1998 ; Dufaure et al., 1999b).		
Gaz liquéfiés (Pyatt et al., 1997) :	Pressurisation jusqu'à 30 bars environ.	■ Comportement de l'eau comme une barrière étanche à
- Butane.	⇒ Utilisation comme solvants liquides d'extraction.	l'égard des gaz liquéfiés.
- Propane.	■ Absence de toxicité.	⇒ Nécessité d'utiliser pour un tel procédé une matière
- C0 ₂	■ Rendements d'extraction proches de 100 % malgré des	première la plus sèche possible.
	températures employées faibles (entre 30 et 50°C).	
	Séparation aisée de l'huile et du solvant.	
Gaz supercritiques (CO ₂ le plus souvent)	■ Compression du CO ₂ à des pressions de plusieurs centaines	■ La mise en œuvre d'une telle technique à l'échelle
(Friedrich et Pryde, 1984 ; List et	de bars mais à des températures bien souvent modérées (entre	industrielle reste dépendante du développement de
Friedrich, 1985; Zhao et al., 1987; Vigh	30 et 90°C).	technologies et d'équipements :
et al., 1992 ; Cocero et al., 1994 ; King,	Critères influençant les rendements d'extraction (Sovova et	• moins chers,
1997 ; Perrut, 1999 ; Kiriamiti et al.,	al., 1994 ; Kiriamiti et al., 2001) :	• compatibles avec le dimensionnement d'installations de
2001).	• Taille des particules.	fortes capacités.
	 Pression et température régnant dans l'extracteur. 	
	Efficacité du procédé.	
	⇒ Après optimisation, résultats similaires à ceux du	
	procédé industriel d'extraction à l'hexane dans le cas du	
	tournesol, conventionnel ou oléique (Cocero et al., 1994;	
	Kiriamiti et al., 2001).	
	 Obtention d'huiles extraites de très bonne qualité (Friedrich 	
	et Prvde, 1984).	

Tableau I - 16 (suite) :

Liste des principaux solvants alternatifs préconisés pour l'extraction de l'huile.

	n-Hexane	Isohexane
Point d'ébullition (°C)	69,0	60,3
Point de fusion (°C)	- 95	- 154
Point d'éclair (°C)	- 23	- 7
Chaleur latente de vaporisation (J/g)	334,5	324,1
Chaleur spécifique (J/g.°C)	2,232	2,232
Densité (à 20°C)	0,659	0,652
Viscosité (mPa.s) (à 20°C)	0,312	0,299
Tension superficielle (mN/m)	18,40	15,84
Tension de vapeur (mm Hg) (à 20°C)	132	172
Constante diélectrique (à 20°C)	1,89	n.d.
Indice de réfraction (à 20°C)	1,375	1,371
Densité de vapeur par rapport à l'air	3,0	3,0
Limites d'explosivité dans l'air (% volumique) ¹	1,2-7,7	1,2-7,0
Miscibilité / Immiscibilité	Éthanol / Eau	Éthanol / Eau
Seuil de toxicité (ppm) ²	50	500

¹ Concentration minimale (ou limite inférieure d'explosivité) et concentration maximale (ou limité supérieure d'explosivité) par rapport à l'air au-delà de laquelle et en deçà de laquelle une substance peut prendre feu ou exploser au contact d'une source d'inflammation; la zone d'explosivité est située entre ces deux limites. – ² Concentration maximale admissible dans les ambiances professionnelles (teneur limite qui, de façon générale, n'affecte pas la santé d'une personne qui y est soumise quotidiennement pendant huit heures).

Tableau I - 17 :

Comparaison des caractéristiques physico-chimiques du n-hexane et de l'isohexane (Johnson et Lusas, 1983).

I.2.2.1. Les procédés d'extraction à l'eau

Proposés dans les années 1950, les procédés d'extraction aqueuse (ou extraction par voie humide) se distinguent des procédés aux solvants organiques par le fait que l'eau est utilisée pour son incompatibilité à se mélanger avec l'huile (Johnson et Lusas, 1983; Rosenthal et al., 1996). Insoluble dans l'eau, l'huile est ainsi mise en suspension dans celle-ci, généralement sous la forme d'une émulsion « huile dans l'eau ». La démixtion de cette émulsion permet alors de collecter l'huile extraite.

Les procédés à l'eau s'apparentent à un procédé de flottation à l'eau chaude, méthode utilisée traditionnellement dans les zones rurales de nombreux pays en voie de développement pour la préparation d'huile comestible provenant de graines oléagineuses comme le karité (Southwell et Harris, 1992). Le broyage des graines y est effectué par pilonnage à l'aide d'un pilon ou d'un mortier ; les graines sont ensuite cuites dans l'eau bouillante ; l'huile ainsi libérée flotte à la surface de l'eau et est ensuite écopée puis séchée afin d'en éliminer l'humidité résiduelle.

Lors des cinquante dernières années, de nombreuses études d'extraction à l'eau, utilisée seule ou en mélange avec d'autres solvants (Hron et al., 1982 ; Snape et Nakajima, 1996), ont été menées sur de multiples matières oléagineuses (**Tableau I - 18**).

Matière oléagineuse testée	Références bibliographiques
Arachida	Subramanian et al., 1959
Alacilide	Rhee et al., 1972
Colza	Staron et Guillaumon, 1979
Lin	Gros, 2005
Lupin	Aguilera et al., 1983
Noix de coco	Hagenmaier et al., 1972 et 1975
Noix de coco	Head et Swetman, 1999
Soja	Lawhon et al., 1981a
Son du riz	Hanmoungjai et al., 2000
Tournesol	Hagenmaier, 1974
roumesor	Southwell et Harris, 1992

Tableau I - 18 :

Quelques exemples d'études menées sur l'extraction aqueuse de l'huile de diverses matières oléagineuses ou riches en lipides (liste non exhaustive).

Dans les procédés aqueux, la séparation centrifuge a remplacé la séparation par gravité utilisée dans la méthode de flottation à l'eau chaude et, même si les opérations unitaires et les technologies utilisées peuvent varier selon la matière première, le schéma général du procédé d'extraction à l'eau peut se résumer comme selon la **Figure I - 3** (Rosenthal et al., 1996).



Figure I - 3 :

Représentation schématique des principales étapes mises en œuvre lors d'un procédé d'extraction aqueuse des huiles (Rosenthal et al., 1996).

Bien que présentant de nombreux avantages sur le plan environnemental et sur celui de l'innocuité sanitaire par comparaison aux procédés d'extraction à l'hexane, plusieurs facteurs limitants ont pénalisé le développement industriel de tels procédés (**Tableau I - 19**). En particulier, l'efficacité d'extraction de l'huile est limitée dès lors qu'une partie des structures cellulaires persiste après les traitements physiques imposés à la matière. Par ailleurs, extraite sous forme d'émulsion, la récupération de l'huile nécessite une étape de démixtion qui peut être difficile. Enfin, les effluents aqueux (phase hydrophile) et la phase solide (phase insoluble) doivent être valorisés et retraités. Ces différents points limitants ont fait l'objet d'études pour chaque étape du procédé en vue de leur amélioration.

Avantages	Inconvénients
 Diminution des risques de feu et d'explosion. ⇒ Procédé plus sûr que le procédé d'extraction au solvant (Johnson et Lusas, 1983). Production simultanée d'huile comestible ainsi que d'isolats ou de concentrats protéiques. Après séparation des phases et démixtion de l'émulsion, récupération d'une huile le plus souvent de très bonne qualité. ⇒ Très peu de traitements ultérieurs sont nécessaires sinon peut-être l'élimination de l'eau résiduelle (Domínguez et al., 1995b ; Rosenthal et al., 1996). ⇒ Production d'huile moins coûteuse. Moindre dénaturation des protéines extraites. Pas d'étape de récupération du solvant (Barrios et al., 1990) ainsi que d'étage de dégommage. ⇒ Coûts d'investissement et de fonctionnement limités. 	 Contamination microbienne du milieu plus aisée. Persistance de structures cellulaires ayant résisté aux différents traitements physiques subis par la matière : ⇒ Une fraction de l'huile ne peut pas être libérée, restant prisonnière de la matrice oléagineuse. ⇒ Efficacité limitée de l'extraction aqueuse de l'huile. Huile extraite sous la forme d'une émulsion huile/eau. ⇒ Nécessité d'une étape supplémentaire, et délicate, de démixtion de l'émulsion pour sa récupération. Obligation de valorisation et de retraitement des effluents aqueux et de la phase insoluble produits lors du procédé.

Tableau I - 19 :

Avantages et inconvénients du procédé d'extraction aqueuse par comparaison au procédé d'extraction au solvant.

I.2.2.1.1. Influence des conditions d'extraction aqueuse

Les conditions opératoires de l'extraction aqueuse ont été étudiées et adaptées pour l'amélioration du rendement d'extraction en huile et l'obtention de protéines alimentaires les moins dégradées possible (Hagenmaier et al., 1972 ; Embong et Jelen, 1977). Ainsi, la taille des particules, le degré d'agitation, le pH, la température, le rapport eau/graines, la durée d'extraction et le nombre d'étapes d'extraction influencent directement les rendements d'extraction en huile (Rosenthal et al., 1996) et les conditions doivent être adaptées pour les différentes graines oléagineuses en relation avec les différences de composition chimique et de structure physique des graines : ■ Alors qu'une agitation modérée dans le contacteur liquide/solide suffit pour obtenir des rendements élevés pour l'arachide et le tournesol, une agitation vigoureuse est nécessaire pour assurer une extraction efficace pour d'autres produits (Rosenthal et al., 1996).

■ Propre à chaque matière première, un optimum existe pour le pH du milieu aqueux. Il apparaît d'ailleurs qu'une forte corrélation existe entre l'extraction des protéines et celle de l'huile car la valeur optimale du pH coïncide le plus souvent avec celle de l'optimum d'extraction des protéines. De plus, les rendements d'extraction en protéines et en huile les plus faibles sont obtenus pour le point isoélectrique (pI) correspondant au minimum de solubilité des protéines. L'extraction par voie humide peut donc être considérée comme une solubilisation des protéines qui entraîne l'extraction de l'huile (Rosenthal et al., 1996).

■ Un faible rapport eau/graines qui permet de minimiser le volume de phase hydrophile conduit à des émulsions moins stables. L'utilisation d'une plus grande quantité d'eau est nécessaire pour obtenir des rendements d'extraction élevés, le rapport optimum dépendant du produit traité (Rosenthal et al., 1996).

■ La durée du traitement nécessaire à l'extraction est fonction de la nature de la matière première traitée. La prolongation du traitement conduit généralement à la formation d'émulsions plus stables (Rosenthal et al., 1996).

Ainsi, dans le cas de l'extraction de l'huile de tournesol à l'eau chaude et en contacteur agité (Southwell et Harris, 1992), si le ratio eau/graines (de 3 à 6) et la durée de l'extraction (de 5 à 120 minutes) n'ont pas d'effet notable sur le rendement obtenu, il n'en est pas de même pour le type de broyage mis en œuvre. Le meilleur rendement (47,8 %) est atteint avec le broyage le plus fin, obtenu à l'aide d'un hachoir (1,5 mm). Le broyeur à dents (8,3 mm) donne pour sa part de moins bons résultats (37,1 %). La cuisson préalable de la graine améliore également le rendement d'extraction. Cet effet est visible dès 100°C (53,4 % contre 47,4 %) et la prolongation de la cuisson préalable de la graine au-delà de trente minutes (de 30 à 60 minutes) n'est alors pas utile pour une telle température. Le pH a lui aussi un effet sur l'efficacité de l'extraction puisqu'un maximum du rendement existe entre 2 et 2,75. Le rendement optimal d'extraction (64,3 %) est ainsi obtenu pour une cuisson de 40 minutes à 100°C et une extraction à un pH égal à 2.

I.2.2.1.2. Extraction aqueuse sous assistance physique

Le broyage mécanique de la matière oléagineuse, le plus souvent à sec et parfois en présence d'eau, agit comme une première étape dans la déstructuration de l'organisation cellulaire. Les broyeurs (broyeurs à couteaux, broyeurs à marteaux, broyeurs à dents,

hachoirs...) permettent de réduire efficacement la taille des matières premières en les transformant en agglomérats cellulaires. Considérée comme critique puisqu'elle facilite la diffusion des composés solubles en raison de la taille réduite des particules solides, la modification de la structure originelle et la création de fractures dans les parois cellulaires rendent également plus aisée la sortie de l'huile.

Une lyse plus complète des cellules est toutefois nécessaire pour favoriser une meilleure libération de leur contenu. Un broyage intense en voie humide favorise donc l'extraction de l'huile et conduit à la formation de gouttes d'huile plus fines. Les émulsions obtenues sont ainsi plus stables mais leur démixtion devient alors plus difficile. Outre les appareils traditionnels d'homogénéisation (broyeurs, malaxeurs, mélangeurs, mixeurs...) utilisés pour leur capacité à mélanger intimement le broyat et l'eau, deux méthodes d'assistance physique à l'extraction semblent être particulièrement performantes : l'ultrasonication et l'homogénéisation à haute pression.

■ Les ultrasons facilitent la déstructuration des parois cellulaires de la matière végétale (Vilarem et al., 1997). Appliqués aux matières oléagineuses, les ultrasons aident à la libération du contenu des gouttelettes lipidiques. Ils ont fait l'objet de nombreuses études pour les procédés d'extraction d'huile. À titre d'exemple, l'extraction à l'hexane de l'huile d'arachide est facilitée par l'utilisation des ultrasons (Thompson et Sutherland, 1955). De la même façon, l'extraction aqueuse des acides gras produits lors de l'hydrolyse *in situ* des triglycérides de l'huile de colza par la lipase issue de *Candida rugosa* peut également être améliorée (Mechling, 2002).

• Outil robuste et compatible au traitement de quantités importantes de milieu, l'homogénéisation à haute pression est une technique utilisée en industrie laitière pour homogénéiser la distribution de la taille des globules gras du lait (García-Risco et al., 2002). Elle permet également la désintégration des cellules végétales. Ce procédé a déjà été utilisé avec succès pour l'extraction de l'huile des graines de colza en milieu aqueux (Wäsche et al., 1993). Son efficacité a également été démontrée pour l'extraction aqueuse d'un hydrolysat enzymatique *in situ* des triglycérides provenant de cette même matière (Mechling, 2002). Comme pour la sonication, l'homogénéisation à haute pression favorise l'émulsification (Mechling, 2002).

Signalons enfin la technique d'assistance par décharges électriques de haute tension (DEHT) (Barskaya et al., 2000), étudiée récemment pour l'extraction par voie humide de l'huile de lin (Gros, 2005).

I.2.2.1.3. Extraction aqueuse sous assistance enzymatique

La mise en œuvre d'enzymes dans les procédés d'extraction d'huile a fait l'objet de nombreux travaux. En effet, choisies judicieusement selon des critères liés à la structure cellulaire des graines oléagineuses, les enzymes facilitent la libération des lipides (Fullbrook, 1983 ; Bhatnagar et Johari, 1987 ; Domínguez et al., 1995a ; Rosenthal et al., 1996 et 2001 ; Guillemin, 2006) :

■ Les enzymes hydrolytiques (cellulases, hémicellulases et pectinases) hydrolysent les polysaccharides composant la structure de la paroi des cellules de cotylédon (Kofod, 1988; Düsterhöft et al., 1993). En déstructurant la paroi cellulaire, elles rendent le milieu plus perméable et favorisent donc l'extraction des composants du cytoplasme.

■ Agissant également de façon modérée sur la paroi cellulaire, les enzymes protéolytiques (protéases) dégradent surtout les protéines composant la membrane des gouttelettes lipidiques situées à l'intérieur des cellules (Bair et Snyder, 1980 ; Tzen et Huang, 1992). En plus, elles provoquent une action de digestion du cytoplasme de la cellule, composé majoritairement de protéines (corpuscules protéiques) dans le cas des graines oléagineuses.

Mises en œuvre pour l'amélioration des rendements des procédés d'extraction au solvant (**Tableau I - 20**), les enzymes ont aussi été proposées pour les procédés d'extraction aqueuse (**Tableau I - 21**). Dans tous les cas, une augmentation significative des rendements d'extraction en huile est obtenue, que les enzymes soient utilisées de façon isolée ou en mélange. L'assistance enzymatique permettrait même d'obtenir des résultats comparables à ceux des méthodes conventionnelles. Ainsi, grâce à l'action déstructurante des enzymes sur les parois des cellules de cotylédon d'une part et sur les membranes des gouttelettes lipidiques d'autre part, des rendements supérieurs à 90 % peuvent être obtenus dans le cas du tournesol (Lanzani et al., 1975 ; Fullbrook, 1983). De même, menée là encore sur des graines de tournesol, une étude plus récente a mis en évidence une augmentation du rendement optimal d'extraction en huile de 30 %, grâce au seul traitement d'assistance enzymatique, pour un traitement de 120 minutes, un rapport eau/graines de 7,5-8,0 et un rapport enzyme/substrat de 1,25-1,40 % (Sineiro et al., 1998).

Oléagineux	Enzyme(s) utilisée(s)	Références bibliographiques
	β-glucanase	
Canala	Pectinase	
(variété canadienne	Hémicellulase	Sosulski et al., 1988
de colza)	Cellulase	
	β-glucanase + pectinase + hémicellulase + cellulase	
	Enzymes provenant d'un extrait d'Aspergillus niger	Fullbrock, 1983
Colza	Pectinase + cellulase + hémicellulase	Olsen, 1988
	Enzymes pectolytiques provenant d'un extrait d'Aspergillus fumigatus	Sarker et al., 1998
Coton	Enzymes provenant de moisissures	Bhatnagar et Johari, 1987
Palmisto	Pectinase	Cheah et al., 1990
1 anniste	Cellulase	Bouvier et Entressangles, 1992
_	Protéase	Sherba et al., 1972
	Enzymes provenant d'un extrait d'Aspergillus niger	Fullbrock, 1983
Soja	Enzymes commerciales	Domínguez et al., 1993a, 1993b et 1995b
_	Enzymes provenant d'un extrait d'Aspergillus fumigatus	Smith et al., 1993
_	Enzymes pectolytiques provenant d'un extrait d'Aspergillus fumigatus	Kashyap et al., 1997
Tournasal	Enzymes provenant de moisissures	Bhatnagar et Johari, 1987
Tournesor	Enzymes commerciales	Domínguez et al., 1993a

Tableau I - 20 :

Extraction au solvant d'huiles végétales avec assistance enzymatique.

Oléagineux	Enzyme(s) utilisée(s)	Références bibliographiques
	Protéase	
	Cellulase	
	α -1,4-galacturonide glicano-hydrolase	
Arachide	Protéase + cellulase	Lanzani et al 1975
Thuemae	Protéase + α -1,4-galacturonide glicano-hydrolase	Eulizani et al., 1975
	Cellulase + α -1,4-galacturonide glicano-hydrolase	
	Protéase + cellulase + α -1,4-galacturonide	
	glicano-hydrolase	
	α-amylase	
Avocat	α -amylase + protéase	Buenrostro et Lopez-Munguia,
Avocat	α -amylase + cellulase	1986
	α -amylase + protéase + cellulase	
	Protéase	Lanzani et al., 1975
	Cellulase	
	Pectinase	Deng et al., 1992
Colza	Cellulase + pectinase	
	Protéase	
	Polysaccharide hydrolase	Guillemin, 2006
	Protéase + polysaccharide hydrolase	
	Pectinase + α -amylase + protéase	
Noix de coco	β-glucanase	Barrios et al., 1990
	Pectinase + α -amylase + protéase + β -glucanase	

Tableau I - 21 :

Extraction à l'eau d'huiles végétales avec assistance enzymatique.

Oléagineux	Enzyme(s) utilisée(s)	Références bibliographiques
Palmiste	Pectinase + cellulase + hémicellulase	Picuric-Jovanovic et al., 1997
Soia	Protéase	Yoon et al., 1991
50ja	Cellulase + protéase	Rosenthal et al., 2001
Son du riz	Protéase	Hanmoungjai et al., 2001
SOILUUTIZ	Amylase + protéase + cellulase	Sharma et al., 2001
	Cellulase	
	α-1,4-galacturonide glicano-hydrolase	Lanzani et al., 1975
Tournasal	Cellulase + α -1,4-galacturonide glicano-hydrolase	
Tournesor	Cellulase	Domínguaz at al 1005a
	Pectinase	Dominguez et al., 1993a
	Cellulase	Sineiro et al., 1998

Tableau I - 21 (suite) :

Extraction à l'eau d'huiles végétales avec assistance enzymatique.

I.2.2.1.4. La séparation des phases

À l'échelle du laboratoire, la séparation du milieu d'extraction se fait généralement par simple centrifugation et conduit à trois fractions (Rosenthal et al., 1996) :

■ La phase insoluble est constituée des fractions insolubles de protéines et de polysaccharides mais surtout des fibres issues des parois déstructurées. À notre connaissance, sa valeur nutritive pour l'alimentation animale ou comme matière première pour d'autres applications n'a pas été étudiée.

• La phase hydrophile est une solution ou une suspension aqueuse contenant les constituants hydrosolubles, en particulier les protéines hydrosolubles. Sa composition dépend bien sûr de la nature de la matière première et la proportion de protéines solubilisées dépend du pH de l'extraction (Rosenthal et al., 1996). Après séchage, cette fraction est considérée comme une source de protéines ayant des propriétés hydrophiles (Hagenmaier, 1974; Mechling, 2002). Obtenues sous la forme d'isolats protéiques, les protéines hydrosolubles peuvent être séparées par précipitation isoélectrique (Rosenthal et al., 1996). Une alternative à leur récupération est la séparation par voie membranaire (Lawhon et al., 1981a, 1981b et 1981c). Ce traitement permet également de recycler le perméat aqueux vers l'étage d'extraction (Rosenthal et al., 1996).

■ La phase hydrophobe est l'émulsion huile/eau, contenant la majeure partie de l'huile dans un volume relativement restreint. La stabilité de cet extrait et ses caractéristiques dépendent de la nature de la matière première. Dans le cas de l'extraction aqueuse d'un hydrolysat *in situ* d'huile de colza, les protéines et les phospholipides contenus initialement dans la graine agissent comme tensioactifs, contribuant à la stabilisation de l'interface de l'émulsion (Mechling, 2002). I.2.2.1.5. L'obtention d'huile par démixtion de la phase hydrophobe

L'amélioration des rendements d'extraction aqueuse de l'huile se traduit le plus souvent par une diminution de la taille des gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau. L'émulsion formée est donc plus stable et sa démixtion devient alors plus difficile. Présents dans la matrice cellulaire, les protéines et les phospholipides sont solubilisés dans la phase continue (Mechling, 2002). Agents tensioactifs naturels en raison de leur caractère amphiphile, ils facilitent la formation de l'émulsion et contribuent à sa stabilisation en s'adsorbant à l'interface des deux phases.

Afin de déstabiliser plus efficacement l'émulsion, il convient donc d'éliminer ces deux familles moléculaires ainsi que l'eau qu'elle contient également. Pour ce faire, différentes techniques sont envisageables et permettent de récupérer après démixtion entre 80 et 90 % de l'huile initialement contenue dans l'émulsion. La littérature mentionne plusieurs méthodes de démixtion :

■ Le traitement thermique, par élévation ou abaissement de la température (Roxas, 1963 ; Gunetileke et Laurentius, 1974).

 Des cycles de congélation/décongélation, avec ou sans action préalable d'enzymes (Roxas, 1963 ; Embong et Jelen, 1977 ; Guillemin, 2006).

■ Des cycles de réfrigération/décongélation (Rosenthal et al., 1996).

■ La centrifugation (McClements, 2004).

■ Des cycles de chauffage/centrifugation (Rajeasekharan et Sreenivasan, 1967).

■ La décantation centrifuge en présence de gaz inerte (Hruschka et Frische, 1998).

■ La mise en œuvre de procédés de filtration membranaire (Hlavacek, 1995 ; Fontes et al., 2005).

■ L'inversion de l'émulsion sous la contrainte d'un fort cisaillement, assistée ou non par l'ajout simultané d'huile exogène (Hagenmaier, 1974 ; Wäsche et al., 1993 ; Guillemin, 2006).

■ L'application de hautes pressions (Silva et Weber, 1993 ; Galazka et al., 2000).

■ L'ultrasonication, par application d'ondes sonores à haute intensité et à haute fréquence (Luque-García et Luque de Castro, 2003).

■ L'application d'un faible champ électrique externe (Ichikawa et al., 2004 ; Ichikawa et Nakajima, 2004).

■ La flottation, obtenue par le biais de l'injection d'air dans l'eau (Al-Shamrani et al., 2002).

■ La modification du pH et de la force ionique (Binks et al., 2000 ; Kim et al., 2002).

■ L'action d'enzymes (protéases et/ou phospholipases) sur le film interfacial (Morales et Glatz, 2007 ; Wu et al., 2007).

■ L'addition de talcs (poudres à base de silico-aluminates naturels) (Guillemin, 2006).

De son côté, Mechling a envisagé la démixtion par extraction à l'éthanol afin de purifier les acides gras obtenus selon un procédé d'extraction aqueuse, après hydrolyse *in situ* par la lipase issue de *Candida rugosa* des triglycérides de colza. Issue de la centrifugation des milieux d'hydrolyse, l'émulsion est constituée de gouttelettes d'acides gras en suspension dans une phase aqueuse continue. L'interface est stabilisée par des protéines et des phospholipides naturellement présents dans les graines de colza. L'inhibition de l'effet stabilisateur de ces molécules lipophiles sur l'émulsion est rendue possible par ajout d'éthanol (Mechling, 2002).

En effet, ce biosolvant facilite la démixtion de l'émulsion car il présente d'intéressantes propriétés de dénaturation des protéines (Laane et al., 1987), de précipitation des phospholipides ainsi qu'une action solvatante sur les acides gras. Pour un volume d'émulsion, sa démixtion par l'éthanol nécessite l'ajout d'au moins 0,5 volume d'alcool pour commencer à avoir lieu. Obtenu pour l'ajout de deux volumes d'alcool, le meilleur rendement d'extraction en acides gras est de l'ordre de 75 %. Plusieurs extractions successives sur le culot résiduel se montrent même encore plus efficaces. Des rendements proches de 100 % sont ainsi obtenus dès le second cycle d'extraction (Mechling, 2002).

Après démixtion, l'huile brute obtenue subit alors un ultime traitement de refroidissement sous vide et/ou de séchage avant son stockage.

I.2.2.2. Les procédés bi-vis

Même si la mise en œuvre d'une assistance physique et/ou d'une assistance enzymatique favorise l'extraction aqueuse de l'huile, l'utilisation d'appareils fonctionnant en continu et capables d'effectuer plusieurs opérations élémentaires en une seule étape pourra également être envisagée afin de permettre l'intensification des procédés d'extraction à l'eau et une meilleure co-valorisation des fractions produites.

À ce titre, l'extrusion bi-vis semble répondre à cette double exigence. En effet, la trituration des graines de tournesol a déjà été réalisée efficacement à l'aide de cette technologie. Les procédés bi-vis permettent par la même occasion la production simultanée et de façon continue d'un extrait et d'un raffinat.

I.2.2.2.1. Un bref historique sur l'extrusion bi-vis

L'extrusion est un procédé par lequel un matériau susceptible de s'écouler sous différentes conditions contrôlées est poussé à chaud par une presse afin de le forcer à passer à travers une filière à une vitesse prédéterminée. L'extrusion permet donc le formage sous pression de produits éventuellement préchauffés.

Dès la fin du XVIII^{ème} siècle, cette technologie fut utilisée en Angleterre dans l'industrie métallurgique pour la fabrication de tuyaux de plomb sans soudure. Néanmoins, il faut attendre 1873 pour voir apparaître le premier extrudeur industriel mono-vis, utilisé pour la fabrication de câbles en continu. À partir de 1930, l'extrusion mono-vis fut adaptée à l'industrie alimentaire pour la fabrication de saucissons et de pâtes alimentaires. À l'inverse, le premier extrudeur bi-vis semble avoir d'abord été utilisé dans l'industrie alimentaire pour la fabrication de saucisses. Il ne fit son apparition dans le domaine des polymères synthétiques que vers les années 1940.

Le principe de base de l'extrudeur bi-vis utilisé pour l'industrie des thermoplastiques fut développé en Italie par Colombo et Pasquetti. Pour ce faire, de nouvelles machines furent conçues et leur fonctionnement fut également modélisé (Martelli, 1983). Colombo développa ainsi un système à vis co-pénétrantes et co-rotatives permettant d'y réaliser simultanément les deux opérations de mélange et d'extrusion. Ce nouveau concept fut très largement utilisé avant d'être remplacé par un extrudeur à vis contra-rotatives conçu par Pasquetti.

Depuis, la technologie de l'extrusion s'est développée grâce à la conception de nouveaux types de vis. Aujourd'hui encore, l'industrie agroalimentaire utilise abondamment l'extrusion. Elle permet notamment la cuisson-extrusion des produits amylacés (produits céréaliers, biscuits, biscottes, snacks, crackers...) mais aussi la texturation des protéines et la fabrication d'aliments pour les animaux d'élevage comme les poissons ainsi que les animaux de compagnie.

I.2.2.2.2. Les potentialités de l'extrusion bi-vis

Très largement utilisée dans l'industrie alimentaire, l'extrusion bi-vis est une technologie plus coûteuse que l'extrusion mono-vis. Elle permet néanmoins un travail plus élaboré de la matière. Plus récemment, l'extrusion bi-vis a vu son champ d'application s'élargir au domaine du fractionnement thermo-mécano-chimique de la matière végétale (Rigal, 1997). Ce nouveau concept a permis le développement de véritables réacteurs capables de transformer ou de fractionner physiquement et chimiquement la matière végétale en une seule étape. L'élévation de la température est alors due à la fois à un apport extérieur et

à la dissipation visqueuse d'énergie mécanique dans le produit. Menés depuis une vingtaine d'années, plusieurs travaux ont mis en évidence les multiples possibilités de la technologie bi-vis pour le fractionnement et la valorisation des agroressources (Rigal, 2000). En voici quelques exemples :

L'expression et/ou l'extraction de l'huile de graines oléagineuses :

• L'huile de tournesol (Isobe et al., 1992 ; Guyomard, 1994 ; Bouvier et Guyomard, 1997 ; Lacaze-Dufaure, 1998, Dufaure et al., 1999a et 1999b ; Amalia Kartika et al., 2004a, 2004b, 2005 et 2006 ; Amalia Kartika, 2005).

• L'huile de colza (Guyomard, 1994 ; Bouvier et Guyomard, 1997).

■ L'extraction d'hémicelluloses à partir de matières ligno-cellulosiques (Manolas, 1993 ; N'Diaye, 1996 ; Prat, 1998 ; N'Diaye et Rigal, 2000 ; Maréchal, 2001).

• L'extraction de pectines :

• Les pectines contenues dans la moelle des tiges de tournesol (Vandenbossche-Maréchal, 1998 ; Maréchal et Rigal, 1999).

• Les pectines contenues dans la pulpe de betterave (Jorda, 2003).

L'extraction de protéines végétales (Silvestre et al., 1999).

■ Le défibrage de matières ligno-cellulosiques en vue de la production de pâte à papier (Manolas et al., 1995 ; de Choudens et Perrin, 1996 ; Vandenbossche-Maréchal, 1998 ; Maréchal et Rigal, 1999) et de panneaux de fibres (Markessini et al., 1997).

■ L'obtention d'agromatériaux composites à matrice protéique ou polysaccharidique (Leyris, 1998 ; Leyris et al., 1998 ; Rigal et al., 1999 ; Peyrat, 2000 ; Peyrat et al., 2000 ; Rouilly, 2002 ; Jorda, 2003 ; Geneau, 2006)...

Du fait de la combinaison d'actions chimiques (points d'injection de réactifs liquides), thermiques (régulation thermique du fourreau) et mécaniques (adaptation des profils de vis) en une seule étape, l'extrudeur bi-vis est donc souvent qualifié de réacteur TMC (Thermo-Mécano-Chimique). Il fonctionne en continu et peut également être muni d'un ou plusieurs modules de filtration afin de permettre l'obtention séparée d'un extrait et d'un raffinat en une seule étape (Rigal, 1997).

I.2.2.2.3. Les éléments constitutifs de l'extrudeur bi-vis

L'extrudeur bi-vis est constitué de deux vis parallèles et identiques, de profondeur de filet constante, tournant en même temps et à la même vitesse dans un fourreau bilobé (**Figure I - 4**).



Figure I - 4 :

Représentation schématique de l'ensemble constitué du fourreau bilobé et des vis dans un extrudeur bi-vis (cas de l'utilisation de l'extrudeur bi-vis en tant qu'extracteur liquide/solide).

Suivant la position des vis l'une par rapport à l'autre, les extrudeurs bi-vis sont classés en deux catégories (Martelli, 1983) :

- Les extrudeurs bi-vis à vis non co-pénétrantes.
- Les extrudeurs bi-vis à vis co-pénétrantes.

Selon le sens de rotation des vis, les extrudeurs bi-vis peuvent également être classés en deux groupes :

- Les extrudeurs bi-vis à vis contra-rotatives.
- Les extrudeurs bi-vis à vis co-rotatives.

I.2.2.3.a. Les extrudeurs bi-vis à vis non co-pénétrantes

Les extrudeurs bi-vis à vis non co-pénétrantes sont peu répandus car leur fonctionnement est à peu près équivalent à celui des extrudeurs « double vis », constitués de deux extrudeurs mono-vis juxtaposés.

I.2.2.3.b. Les extrudeurs bi-vis à vis co-pénétrantes

Les extrudeurs bi-vis à vis co-pénétrantes sont plus intéressants car la rotation des vis peut apporter à la matière un travail mécanique sous la forme d'un cisaillement ou d'une action de mélange. De plus, l'adhésion de la matière extrudée n'est pas réellement un problème dans la mesure où le mouvement des vis l'une par rapport à l'autre détache la matière qui aurait pu y coller.

Les extrudeurs bi-vis à vis co-pénétrantes et co-rotatives sont ceux qu'on rencontre le plus souvent. Identiques et autonettoyantes, les deux vis sont situées dans l'alésage d'une enveloppe fixe, le fourreau. Le fourreau et les tronçons de vis sont réalisés en acier nitruré ou avec des alliages industriels spéciaux et adaptés aux conditions opératoires les plus abrasives ou corrosives. La matière progresse axialement en passant d'une vis à une autre. Elle suit donc un trajet en « huit ouvert ». De plus, elle subit un champ de contraintes relativement uniforme. Les tronçons de vis sont empilés sur des arbres cannelés qui autorisent ainsi de

multiples configurations pour des traitements optimums. Un choix très étendu d'éléments de vis est disponible de manière à assurer très précisément et avec souplesse les différentes fonctions requises (**Figure I - 5**) :

- Les vis de convoyage.
- Les éléments restrictifs.
- Les vis à pas inverse.

Dénomination	Schéma	Mélange	Cisaillement	Convoyage	Remarques
T2F (vis trapézoïdale et à double filet)	PAS HARAFA LDPGGRUB	+	+	+++	 Vis non autonettoyante. Augmente l'avalement dans la zone d'alimentation en solide.
C2F (vis conjuguée et à double filet)		+	+	+++	 Vis autonettoyante.
MAL 0 (ou DM) (disque malaxeur monolobe)		++	+++	+	 Compression radiale. Fort cisaillement. Augmente le temps de séjour.
MAL 2 (ou BB) (disque malaxeur bilobe)		++++	++	Neutre (si montage à 90°)	 Fort mélange. Convoyage ou compression axiale en fonction de l'angle de montage. Augmente le temps de séjour.
CF2C (contre-filet conjugué et à double filet)		+++	++++		 Forte contre-pression. Augmente le temps de séjour. Forme un bouchon de matière.
CF1C (contre-filet conjugué et à simple filet)	AAA	+++	+++++		 Très forte contre- pression. Augmente le temps de séjour. Forme un bouchon de matière.

Figure I - 5 :

Vis les plus fréquemment utilisées dans les extrudeurs bi-vis et leurs effets mécaniques associés.

I.2.2.2.4. Les éléments de vis disponibles et leurs effets mécaniques I.2.2.2.4.a. Les vis de convoyage

Les vis de convoyage sont des vis à pas direct qui assurent principalement une action de convoyage et, dans une moindre proportion, de mélange et de cisaillement du fait du caractère co-pénétrant des vis. À simple ou à double filet, elles sont modulaires et composées d'éléments de pas déterminés et dont la longueur varie (de 5 à 20 cm). Différents pas de vis étant disponibles, leur combinaison permet de mettre la matière sous pression (pas de vis décroissant) ou de la détendre (pas de vis croissant) après une zone de compression. La compression de la matière sera d'autant plus forte que celle-ci sera gênée dans son convoyage par la présence d'éléments restrictifs comme une vis à pas inverse (contre-filet) ou la plaque avant du fourreau. Lors de l'injection de liquides dans le fourreau, l'enchaînement des zones de compression et de détente favorise la diffusion des réactifs dans la matrice végétale de même que celle des solutés dans le solvant extractant. Par ailleurs, même si la profondeur du chenal est la même pour tous les éléments, la forme de ce dernier peut être conjuguée ou trapézoïdale (**Figure I - 5**).

■ T2F et C2F sont des éléments de vis à pas direct et à double filet. La forme des filets est trapézoïdale (vis non autonettoyantes) dans le cas des vis T2F et conjuguée (vis autonettoyantes) pour les vis C2F. De ce fait, les vis T2F ont de meilleures caractéristiques de convoyage et augmentent l'avalement. Elles sont donc souvent mises en œuvre dans la zone d'alimentation en solide.

■ Les vis C1F sont des éléments de vis à pas direct et à simple filet. Ayant un sommet de filet plus large, elles ont une meilleure poussée et un effet de cisaillement plus important que les éléments de vis à double filet. Elles renforcent donc encore plus l'effet de compression sur la matière ainsi que son auto-échauffement. Les temps de séjour du solide y sont aussi plus importants.

I.2.2.2.4.b. Les éléments restrictifs

En plus des vis de convoyage qui agissent comme de simples éléments de transport, l'ajout d'éléments restrictifs le long du profil de vis a pour but d'augmenter l'effet de mélange et de cisaillement, le temps de séjour de la matière ainsi que le transfert d'énergie mécanique (**Figure I - 5**). N'ayant pas par eux-mêmes d'effet de convoyage, ces éléments peuvent aussi entraîner le remplissage complet de certaines sections de l'extrudeur et favoriser ainsi les échanges thermiques entre la matière végétale et les parois du fourreau. Les éléments restrictifs sont aussi à l'origine de l'apparition de la phase fondue dans les extrudeurs bi-vis. Éléments de petite longueur (1 cm), l'arrangement de ces disques malaxeurs entre eux peut donner un élément de vis de forme hélicoïdale (convoyage de pas direct ou inverse) ou un élément de pas neutre (mélange statique et convoyage nul) lorsque les unités sont arrangées en quinconce. Ils peuvent aussi être orientés de façon à privilégier le cisaillement.

■ Les disques malaxeurs monolobes (MAL 0 ou DM) exercent un fort effet de compression radiale sur la matière qui est ainsi écrasée contre la paroi du fourreau. Ils favorisent donc un très fort cisaillement mais ont par contre un effet de mélange réduit.

■ Les disques malaxeurs bilobes (MAL 2 ou BB) sont généralement utilisés par série de 10 sur chaque vis. Ils permettent de forts effets de cisaillement et de mélange sur la matière. En fonction de leur angle de montage selon un pas direct ou inverse, une action plus ou moins forte de convoyage ou de compression axiale peut également être obtenue en combinaison avec les vis à pas direct. Les disques malaxeurs bilobes favorisent donc une action de mélange intime particulièrement recherchée lorsqu'une réaction chimique doit se produire avec les constituants de la matière végétale. Ils sont aussi avantageusement exploités pour l'extraction de constituants liquides inclus dans la structure cellulaire.

I.2.2.2.4.c. Les vis à pas inverse

Les éléments de vis à pas inverse (ou contre-filets) sont les éléments restrictifs les plus importants du profil car ils permettent un mélange et un cisaillement intense de la matière ainsi qu'une augmentation de son temps de séjour (**Figure I - 5**). Fréquemment utilisés pour la mise en pression de la matière, les contre-filets sont indispensables à la séparation d'une phase liquide et d'une phase solide par pressage. Un bouchon de matière (ou bouchon dynamique) peut alors être formé (**Figure I - 6**) et la récupération éventuelle de l'extrait liquide ainsi exprimé se fait par la mise en place d'un module de filtration installé en amont des contre-filets (Martelli, 1983; Rigal, 1997). À simple ou à double filet, les vis à pas inverse sont le plus souvent de forme conjuguée.

■ CF2C est un élément de vis à pas inverse, de forme conjuguée et à double filet. Ses filets sont échancrés en forme de demi-lune, en trois endroits disposés à 120°. Un débit de fuite de la matière comprimée est alors autorisé et justifie le qualificatif de « dynamique » pour le bouchon dans la mesure où la matière comprimée parvient à traverser le contre-filet sous la poussée exercée par les vis à pas direct.

■ CF1C est un élément de vis à pas inverse, de forme conjuguée et à simple filet. Il permet un pressage encore meilleur de la matière puisque l'action de contre-poussée des vis y

est plus grande. De plus, le cisaillement est plus important et provoque donc une augmentation du temps de séjour du solide.





 Q_S , débit de matière solide dans le fourreau. S_S , vitesse de rotation des vis.

Figure I - 6 :

Principe de formation d'un bouchon dynamique et de pressage de la matière grâce à la mise en place de contre-filets (éléments de vis à pas inverse) le long du profil de vis (Martelli, 1983).

I.2.2.2.5. Les avantages de la technologie bi-vis

Défini par l'arrangement des différents éléments de vis (nature, angle, longueur, pas) le long des arbres cannelés, le profil de vis est le principal facteur influençant l'efficacité du procédé d'extrusion bi-vis. Grâce à sa remarquable modularité, il agit notamment sur la transformation de la matière, sur la distribution de son temps de séjour et sur l'énergie mécanique transmise pendant le procédé d'extrusion (Gogoi et al., 1996 ; Choudhury et al., 1998 ; Gautam et Choudhury, 1999a et 1999b). De plus, même si on retrouve dans un extrudeur bi-vis les mêmes zones distinctes que dans un extrudeur mono-vis, celles-ci peuvent néanmoins apparaître plusieurs fois si on multiplie les restrictions et qu'on les sépare par des zones de convoyage. À la différence des presses conventionnelles, plusieurs opérations élémentaires peuvent ainsi être réalisées dans le même extrudeur bi-vis (Rigal, 1997) :

- Convoyage.
- Cisaillement et broyage.
- Compression et détente.
- Chauffage et refroidissement.
- Introduction de liquide(s).
- Introduction de solide(s).
- Mélange.

- Réaction.
- Extraction liquide/solide.
- Entraînement à la vapeur.
- Séparation liquide/solide.
- Extraction de vapeurs.
- Séchage.
- Extrusion...

L'arrangement des modules du fourreau définit donc la configuration de la machine. Le temps de séjour de la matière y est généralement assez bref (de l'ordre de quelques dizaines de secondes à quelques minutes). Il est fonction des paramètres de fonctionnement de la machine. La distribution des temps de séjour peut notamment être élargie par la présence d'éléments restrictifs tels que les contre-filets et les éléments malaxeurs.

I.2.2.2.6. L'extrusion bi-vis, une alternative à l'expression et à l'extraction des huiles végétales

La mise en œuvre de la technologie bi-vis a ainsi été largement étudiée pour le conditionnement et la trituration des graines oléagineuses, ainsi que pour l'expression des huiles végétales (Isobe et al., 1992 ; Guyomard, 1994 ; Bouvier et Guyomard, 1997 ; Lacaze-Dufaure, 1998 ; Dufaure et al., 1999a ; Évrard, 2000 ; Amalia Kartika, 2004a, 2005 et 2006 ; Amalia Kartika, 2005) (**Tableau I - 22**).

L'extrudeur bi-vis est alors utilisé à la fois comme presse et comme séparateur d'huile (Figure I - 7, Figure I - 8, Figure I - 9, Figure I - 10 et Figure I - 11) : un seul appareil permet ainsi de réaliser l'enchaînement de plusieurs opérations unitaires des procédés habituels de trituration :

- Le broyage. Le séchage
- L'aplatissage.

■ Le pressage du solide.

■ La cuisson.

La séparation de l'huile.
uvre comme extracteur liquide/solid

L'extrudeur bi-vis peut aussi être mis en œuvre comme extracteur liquide/solide. Il permet l'extraction de l'huile de graines de tournesol, après ajout d'un tiers solvant qui joue alors le rôle d'agent d'extraction de l'huile, au même titre que l'hexane pour les procédés conventionnels (Lacaze-Dufaure, 1998; Dufaure et al., 1999b; Amalia Kartika, 2005) (**Tableau I - 23, Figure I - 9** et **Figure I - 12**).

Enfin, il est également possible de coupler sa mise en œuvre comme presse pour l'expression de l'huile à celle comme extracteur liquide/solide pour l'extraction de l'huile résiduelle du tourteau, les deux étapes étant réalisées en deux étages et dans le même appareillage (Amalia Kartika, 2004b; Amalia Kartika, 2005) (**Tableau I - 24** et **Figure I - 13**).

Nature de la matière oléagineuse traitée	Type d'extrudeur bi-vis et configuration de la machine	Résultats	Remarques	Références bibliographiques
Graines de tournesol	 Presse bi-vis à vis contra-rotatives, de type Suehiro Iron Works (Figure I - 7). 	 75 % de rendement d'extraction en huile lors du traitement des graines entières. Jusqu'à 93,6 % de rendement d'extraction en huile lors du traitement des graines décortiquées, pour les conditions optimales suivantes : 17 rpm pour la vitesse de rotation des vis. 50,2-58,0 kg/h pour le débit d'alimentation en graines. 	 Technologie bi-vis à privilégier pour les graines décortiquées : L'absence de fibres empêche bien souvent l'avancée de la matière dans le fourreau d'une presse mono-vis classique. Le rendement d'extraction en huile ne dépasse alors pas 19,7 %. Le bilan énergétique du pressage est également largement favorable à l'utilisation de la presse bi-vis : l'énergie consommée y est de 0,14 kW.h/kg d'huile contre 1,26 kW.h/kg d'huile en presse mono-vis. 	Isobe et al., 1992
Graines de colza et graines de tournesol	 Extrudeur bi-vis à vis co-rotatives et co-pénétrantes, de type Clextral BC 45 (45 mm entre les axes des deux vis). De 0,75 à 1,00 mètre pour la longueur totale du fourreau. Appareil équipé : d'une zone de convoyage et de trituration. d'une zone de filtration. d'une zone de mise en pression, constituée d'une plaque avant avec insert et entrefer réglable. 	 Pour les graines de colza, performances comparables à celles obtenues en pré-presses mono-vis : Rendements d'extraction en huile compris entre 26 % et 85 %. Teneurs résiduelles en huile dans le tourteau comprises entre 17 % et 46 %. Pour les graines de tournesol (avec un débit d'alimentation en graines de 40 kg/h et une vitesse de rotation des vis égale à 40 rpm) : Rendements d'extraction en huile compris entre 75 % et 86 %. Teneurs résiduelles en huile dans le tourteau comprises entre 17 % et 25 %. 	 L'influence de sept variables opératoires a été étudiée : le profil de vis, la distance de l'entrefer, la longueur de l'insert, la conicité des pointes de vis, la surface de filtration, le débit d'alimentation en graines et la vitesse de rotation des vis. Certains facteurs agissent sur le degré de transformation de la matière en amont de la zone de pressage. D'autres contribuent à l'efficacité du pressage en agissant sur la pression et sur l'épaisseur du gâteau, au niveau de la zone entrefer/filière et au niveau de la zone de filtration. Une extraction d'huile plus poussée ne peut pas s'effectuer correctement avec le système mis en place : Zone de pressage trop localisée au niveau de l'entrefer. Temps de pressage trop court. 	Guyomard, 1994

Tableau I - 22 :

Bilan bibliographique relatif à la mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis pour l'expression des huiles végétales.

Nature de la matière oléagineuse traitée	Type d'extrudeur bi-vis et configuration de la machine	Résultats	Remarques	Références bibliographiques
Graines de colza	Même extrudeur bi-vis à vis co-rotatives et	• Meilleurs	 Résultats confirmés dans le cas du 	Bouvier et
	co-pénétrantes, de type Clextral BC 45, équipé d'un	rendements	déshuilage de graines de colza non	Guyomard, 1997
	module supplémentaire dans lequel les deux vis sont	d'extraction en	dépelliculées, à l'aide d'une installation du	
	individualisées dans un fourreau filtrant, fonctionnant	huile de 85 %	même type, réalisée par Clextral (Évrard,	
	comme deux presses mono-vis (Figure I - 8).	environ.	2000), et pour les conditions suivantes :	
	■ Longueur totale du fourreau égale à 1,25 mètre.	 Teneurs 	- Séchage des graines jusqu'à une teneur en	
	Montage en sortie de fourreau d'une plaque avant	correspondantes en	eau de 5 %.	
	avec insert et entrefer réglable.	huile résiduelle	- Débits d'alimentation en graines :	
	■ Association de deux zones de filtration successives :	dans le tourteau de	70-100 kg/h.	
	- La première dans la partie bi-vis.	12 %.	- Vitesse de rotation des vis : 70-90 rpm.	
	- La seconde dans la partie double mono-vis.		- Température en filière : 120-130°C.	

Tableau I - 22 (suite) :

Bilan bibliographique relatif à la mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis pour l'expression des huiles végétales.

Nature de la matière oléagineuse traitée	Type d'extrudeur bi-vis et configuration de la machineRésultatsRemarques							
Graines de tournesol oléique préalablement concassées	 Extrudeur bi-vis à vis co-rotatives et co-pénétrantes, de type Clextral BC 21 (21 mm entre les axes des deux vis). Longueur totale du fourreau égale à 70 cm. Optimisé, le profil de vis (Figure I - 9) se compose : - d'une zone d'alimentation. - d'une zone de trituration. - d'une zone de filtration. - d'une contre-filet, qui assure le pressage de la matière. 	 Facteurs favorables à une augmentation du rendement d'extraction en huile : Augmentation de la longueur du contre-filet et diminution de son pas. Augmentation de la température de pressage. Diminution de la vitesse de rotation des vis. Séchage préalable des graines. Jusqu'à 80 % de rendement en huile exprimée, dans les meilleures conditions opératoires : 120°C pour la température du fourreau, 150 rpm pour la vitesse de rotation des vis, 22 kg/h pour le débit d'alimentation en graines et 95 % pour la teneur en matières sèches des graines. 14 % de particules solides entraînées dans le filtrat. Teneur en huile résiduelle du tourteau extrudé de 15 %. 	• L'huile produite est de bonne qualité : elle ne contient que peu d'acides gras libres $(I_A < 2 mg de potasse$ par gramme d'huile) et de phospholipides (teneur en phosphore d'environ 100 ppm).	Lacaze-Dufaure, 1998 ; Dufaure et al., 1999a				

Tableau I - 22 (suite) :

Bilan bibliographique relatif à la mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis pour l'expression des huiles végétales.

Nature de la matière oléagineuse traitée	Type d'extrudeur bi-vis et configuration de la machine	Résultats	Remarques	Références bibliographiques
Graines de tournesol oléique	 Extrudeur bi-vis à vis co-rotatives et co-pénétrantes, de type Clextral BC 45. Longueur totale du fourreau égale à 140 cm. Utilisation de deux contre-filets successifs en aval du module de filtration (Figure I - 10). 	 Facteurs favorables à une augmentation du rendement d'extraction en huile : Éloignement des deux contre-filets. Diminution de leurs pas de vis. Diminution de la température de pressage. Diminution de la vitesse de rotation des vis. Diminution du débit d'alimentation en graines. Jusqu'à 70 % de rendement en huile exprimée dans les meilleures conditions opératoires (80°C pour la température du fourreau, 60 rpm pour la vitesse de rotation des vis et 24 kg/h pour le débit d'alimentation en graines). 	 L'énergie mécanique spécifique (EMS) transmise à la matière et son temps de séjour moyen dans l'extrudeur bi-vis augmentent avec la température de pressage. Le temps de séjour moyen diminue lorsque la vitesse de rotation des vis et le débit d'alimentation en graines croissent. Les conditions opératoires ont peu d'effet sur la qualité de l'huile, toujours de très bonne qualité (I_A < 2 mg de potasse par gramme d'huile et teneur en phosphore d'environ 40 ppm). 	Amalia Kartika et al., 2004a et 2005 ; Amalia Kartika, 2005
Graines de tournesol	Extrudeur bi-vis à vis co-rotatives et co-pénétrantes, de type Clextral BC 45.	 Amélioration de l'efficacité de l'expression en positionnant une seconde zone de filtration le long du profil de vis qui se compose alors de trois contre-filets, les deux premiers étant non accolés et situés entre les deux modules de filtration (Figure I - 11). Facteurs favorables à une augmentation du rendement en huile exprimée : diminution de la température de pressage, de la vitesse de rotation des vis et du débit d'alimentation en graines. Jusqu'à 85 % de rendement en huile exprimée dans les meilleures conditions opératoires (120°C pour la température du fourreau, 75 rpm pour la vitesse de rotation des vis et 19 kg/h pour le débit d'alimentation en graines), même si aucun filtrat n'est obtenu au niveau du second module de filtration. Moins de 13 % d'huile résiduelle dans le tourteau. 	 Peu d'influence des conditions opératoires sur la qualité de l'huile produite, jugée très satisfaisante : I_A < 2 mg de potasse par gramme d'huile et teneur en phosphore d'environ 100 ppm, pour tous les essais réalisés. 	Amalia Kartika et al., 2004a et 2006 ; Amalia Kartika, 2005

Tableau I - 22 (suite) :

Bilan bibliographique relatif à la mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis pour l'expression des huiles végétales.

Nature de la matière oléagineuse traitée	Type d'extrudeur bi-vis, configuration de la machine et nature du tiers solvant	Résultats	Remarques	Références bibliographiques
Graines de tournesol oléique préalablement concassées	 Extrudeur bi-vis à vis co-rotatives et co-pénétrantes, de type Clextral BC 21. Même profil de vis que celui utilisé pour le pressage des graines (Figure I - 9). Injection de 2-ethylhexanol dans le second module de l'extrudeur bi-vis. 	 L'apport de l'alcool favorise l'extraction de l'huile en solubilisant les triglycérides. Jusqu'à 80 % de rendement en huile extraite pour un ratio alcool/graines égal à 1,3 contre 72-73 % sans injection d'alcool. 	 Le pressage peut être perturbé par un changement de consistance du mélange, composé des graines triturées et de l'alcool. ⇒ Séparation liquide/solide moins facile que lors de l'expression des graines (sans injection de solvant), surtout si la quantité d'alcool mise en jeu est importante. Obtention d'un milieu lipidique propice à une transformation chimique ultérieure des triglycérides par transestérification. Possibilité d'éliminer l'alcool par distillation alcoolique afin d'obtenir l'huile seule. L'huile extraite reste d'aussi bonne qualité que celle obtenue sans ajout de 2-éthylhexanol : elle ne contient que peu d'acides gras libres (I_A < 2 mg de potasse par gramme d'huile) et de phospholipides (teneur en phosphore d'environ 100 ppm). 	Lacaze-Dufaure, 1998 ; Dufaure et al., 1999b
Graines de tournesol oléique préalablement concassées	 Extrudeur bi-vis à vis co-rotatives et co-pénétrantes, de type Clextral BC 21. Même profil de vis que celui utilisé pour le pressage des graines (Figure I - 9). Injection de 2-ethylhexanol, acidifié par ajout d'acide phosphorique, dans le second module de l'extrudeur bi-vis. 	 Jusqu'à 90 % de rendement en huile extraite pour un ratio H₃PO₄/graines égal à 0,24 et dans les conditions opératoires suivantes : 100°C pour la température du fourreau. 125 rpm pour la vitesse de rotation des vis. 8 kg/h pour le débit d'alimentation en graines. 	 Les membranes des gouttelettes lipidiques contenues dans les cellules de cotylédon sont labiles sous l'action de l'acide. ⇒ L'acide phosphorique active leur déstructuration et l'huile est plus facilement libérée. L'acide phosphorique agit également comme agent de dégommage en favorisant l'élimination des phospholipides contenus dans l'huile. Meilleure qualité d'huile obtenue dans le cas d'une faible température d'extraction (80°C), pour un rendement de 88 % : Acidité totale de 4 mg de potasse par gramme d'huile extraite, comprenant à la fois l'acidité minérale du milieu et la teneur de l'huile en acides gras libres. Teneur en phosphore organique inférieure à 30 ppm. 	Lacaze-Dufaure, 1998 ; Dufaure et al., 1999b

Tableau I - 23 :

Bilan bibliographique relatif à la mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis comme extracteur liquide/solide des huiles végétales.

Nature de la matière oléagineuse traitée	Type d'extrudeur bi-vis, configuration de la machine et nature du tiers solvant	Résultats	Remarques	Références bibliographiques				
Graines de tournesol (variété oléique et variété classique)	 Extrudeur bi-vis à vis co-rotatives et co-pénétrantes, de type Clextral BC 45. Optimisation préalable du profil de vis (Figure I - 12) : la zone de trituration des graines se compose d'un enchaînement DM-BB-BB, qui permet une préparation de la matière favorable à l'extraction de l'huile par le solvant. Injection d'esters méthyliques de tournesol au début du troisième module, en aval des disques malaxeurs. 	 Obtention des meilleurs rendements en huile extraite, calculés par rapport à la teneur en huile résiduelle du tourteau, dans des conditions opératoires douces (température du fourreau de 80°C) : Plus de 85 % pour le tournesol oléique. Voisin de 90 % pour le tournesol cláusique. ⇒ Extraction de l'huile plus efficace que dans les meilleures conditions d'expression. Teneur en huile résiduelle du tourteau minimisée à moins de 8 %. 	 La mise en place d'un second module de filtration ne permet toujours pas l'obtention d'un second filtrat. Malgré l'utilisation des esters méthyliques, l'entraînement de particules solides à travers le premier filtre est limité. Lors du pressage, l'efficacité de la séparation liquide/solide n'est pas améliorée de façon notable par rapport à l'utilisation de l'extrudeur bi-vis en tant que simple expresseur d'huile. Après suppression du pied par centrifugation, la teneur en solvant du filtrat reste élevée : ⇒ Nécessité de l'éliminer par distillation. 	Amalia Kartika, 2005				

Tableau I - 23 (suite) :

Bilan bibliographique relatif à la mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis comme extracteur liquide/solide des huiles végétales.

Nature de la matière oléagineuse traitée	Type d'extrudeur bi-vis, configuration de la machine et nature du tiers solvant	Remarques	Références bibliographiques	
Graines de tournesol	 Extrudeur bi-vis à vis co-rotatives et co-pénétrantes, de type Clextral BC 45. Même profil de vis que celui utilisé dans le cas où l'extrudeur bi-vis est mis en œuvre comme simple extracteur liquide/solide (Tableau I - 23), mais avec injection des esters méthyliques de tournesol au début du cinquième module (Figure I - 13). 	 Rendement d'expression (obtenu dans le premier filtrat) supérieur à 70 %, dans les conditions opératoires suivantes : 80°C pour la température du fourreau. 210 rpm pour la vitesse de rotation des vis. 29 kg/h pour le débit d'alimentation en graines. Rendement en huile extraite à l'aide des esters méthyliques de tournesol, calculé par rapport à l'huile contenue initialement dans la graine, voisin de 10 %. Augmentation du rendement en huile extraite en même temps que la quantité de solvant introduite. Dans le même temps, une diminution de l'énergie mécanique spécifique transmise à la matière est observée. Pour cette configuration, le rendement global en huile (huile exprimée et huile extraite) est supérieur à 97 %, dans les meilleures conditions opératoires. De 3 à 4 % d'huile résiduelle dans le tourteau, et moins de 15 % du mélange d'esters méthyliques 	 Élevé, le rendement d'expression est équivalent à celui obtenu à l'aide d'une presse mono-vis, pour une température du fourreau limitée (80°C) et avec un faible apport thermique. Il pourrait encore être amélioré en limitant la formation de fines particules et leur entraînement au niveau du premier module de filtration. Huiles exprimées d'excellente qualité : contiennent très peu d'acides gras libres (I_A ≈ 1,5 mg de potasse par gramme d'huile). Pour l'étage d'extraction, le taux de solvant optimum, exprimé par rapport à la graine, est relativement réduit (72 %). Pour encore améliorer l'étape d'extraction, il faudrait diminuer la quantité de pied du second filtrat : par modification du profil de vis afin de limiter le cisaillement dans cette zone du fourreau. par éloignement du contre-filet situé en aval du second module de filtration. par diminution de la taille des orifices du second filtre. 	Amalia Kartika et al., 2004b ; Amalia Kartika, 2005

Tableau I - 24 :

Bilan bibliographique relatif à la mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis comme expresseur et extracteur liquide/solide des huiles végétales.



Figure I - 7 :

Presse bi-vis à vis contra-rotatives Suehiro Iron Works et profil de vis mis en œuvre pour l'expression de l'huile de tournesol (Isobe et al., 1992).



Figure I - 8 :

Extrudeur bi-vis Clextral BC 45 équipé de son module supplémentaire fonctionnant comme deux presses mono-vis classiques pour l'expression de l'huile de colza (Bouvier et Guyomard, 1997).

	Zone d'alimentation		Zone de trituration										Zone de filtration	Zon pres	: 2	
N° module	1		2		3		4		5		6		7			
Chauffage	Non	C	Dui		Oui			Oui					Non	Oui		
Type de vis	T2F	C2F	BB	C2F	C2F	C2F	BB	C2F	C2F	F DM	C	2F	C2F	CF2C	C2F	C2F
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	50 mm	33 mm	45°	33 mm	25 mm	16 mm	45°	25 mm	16 m	m 45°	25	mm	16 mm	- 16 mm	25 mm	33 mm
Graines														→ F	iltra	at

Figure I - 9 :

Configuration et profil de vis de l'extrudeur bi-vis Clextral BC 21 pour l'expression de l'huile de tournesol oléique (Lacaze-Dufaure, 1998 ; Dufaure et al., 1999a).

	Zo d'alime	one entation			Z	one	de tritu	ratio	on			:	Zone de filtratio	: 1	Zone de pressage				Zone de convoyage		
N° module		1	2			3			4			5		6				7			
Chauffage	N	on	Non			Oui				Oui		Non			Oui				Oui		
Type de vis	T2F	C2F	C2F	BB	C2F	C2F	DM	C2F	BB	C1F	Cl	1F	IF C1F C		١F	C1F	CFIC	CI	lF (CFIC	C1F
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	33 mm	90°	33 mm	25 mm	45°	25 mm	90°	33 mm	33 r	mm	1m 33 mm 25		nm	25 mm	- 25 mm	33 r	nm	- 25 mm	33 mm
Graines															F	liltra	at				

Figure I - 10 :

Configuration et profil de vis utilisant deux contre-filets successifs pour l'expression de l'huile de tournesol oléique en extrudeur bi-vis Clextral BC 45 (Amalia Kartika et al., 2004a et 2005 ; Amalia Kartika, 2005).

	Zo d'alime	one entation	Z	rituration			Zon filtrat	e de ion (1)	Zone de pressage (1)			Zon filtrat	ր	Zone de pressage (2				
N° module	1		1	3				4		5			6			7		
Chauffage	N	on	Non		Oui				Non		Oui			Non			Oui	
Type de vis	T2F	C2F	C2F	DM	C2F	C2F BB C2F B		BB	C1F	C1F	CFIC	C1F	CFIC	C1F	C1F	CF1C	C1F	C1F
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	33 mm	45°	25 mm 06 33 mm 06		33 mm	15 mm	- 15 mm	- 25 mm 22 mm		33 mm 33 mm		- 25 mm	25 mm	33 mm		
Graines							→ F	iltrat	1			→ F	iltrat	t 2				

Figure I - 11 :

Configuration et profil de vis utilisant deux zones de filtration pour l'expression de l'huile de tournesol oléique en extrudeur bi-vis Clextral BC 45 (Amalia Kartika et al., 2004a et 2006 ; Amalia Kartika, 2005).

	Zone d'alimentation Zone d			one de t	trituration			Zone de filtration (1) et de pressage			Zon conve	e de oyage	Zone de filtration (2)		Zone d pressag		e de sage	2	
N° module	1		2		3			4			5		6		7		7		
Chauffage	N	on	N	on	Oui			Non		Oui		Non		Ou		ui			
Type de vis	T2F	C2F	C2F	DM	C2F	BB	C2F	BB	C2F	C1F	CFIC	C1F	C1F	C1F	C1F	CF1C	C1F	CF1C	C1F
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	33 mm	mm 45°		45°	33 mm	45°	25 mm	15 mm	- 15 mm	33 mm	33 mm	33 mm	25 mm	- 25 mm	25 mm	- 25 mm	25 mm
Graines Solvant												Filtra	t 1				Fi	ltra	t 2

Figure I - 12 :

Configuration et profil de vis pour l'extraction par les esters méthyliques de tournesol de l'huile de tournesol en extrudeur bi-vis Clextral BC 45 (Amalia Kartika, 2005).

	Zo d'alime	one entation	Zone de triturat				turation			e de filtra et de pres	ation sage	Zon conve	e de oyage	Zone de filtration (2)		Zone o pressa		e de sage	e de sage	
N° module	1		2		3			4			5		6		7		7			
Chauffage	N	on	Non		Oui			Non			Oui		Non		Oui		ui			
Type de vis	T2F	C2F	C2F	DM	C2F	BB	C2F	BB	C2F	C1F	CF1C	C1F	C1F	C1F	C1F	CF1C	C1F	CFIC	C1F	
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	33 mm 45°		25 mm	45°	33 mm	45°	25 mm	15 mm	- 15 mm	33 mm	33 mm	33 mm	25 mm	- 25 mm	25 mm	- 25 mm	25 mm	
Graines			Fi	ltrat	t 1	<				Solva	nt			Fi	ltra	t 2				

Figure I - 13 :

Configuration et profil de vis pour l'expression et l'extraction par les esters méthyliques de tournesol de l'huile de tournesol en extrudeur bi-vis Clextral BC 45 (Amalia Kartika et al., 2004b ; Amalia Kartika, 2005).

I.3. LES AGROMATÉRIAUX, UNE VALORISATION ORIGINALE DES AGRORESSOURCES

Parallèlement à l'exploitation des agroressources pour l'alimentation et pour la production d'énergie ou de produits chimiques, de nombreuses filières de production des matières premières végétales et de leur transformation en matériaux se sont développées depuis fort longtemps (Rigal, 2005). Des exemples classiques sont la filière sylvicole et les industries de la transformation des bois, conduisant à une vaste gamme de produits qui s'étend, en fonction du niveau de fractionnement et de raffinage imposé à la matière première, du bois d'œuvre aux panneaux de particules et de fibres, aux composites bois/plastiques ou fibres/liants hydrauliques, aux cartons et papiers, et enfin à la cellulose chimique et ses nombreux dérivés. Fonction de la nature des bois traités, le fractionnement conduisant à l'extraction de la cellulose, sous une forme plus ou moins pure, s'accompagne de celle de plusieurs co-produits, comme les résines et le tall oil des conifères, les tanins ou encore les lignines, qui sont aussi exploités pour des applications dans le domaine des matériaux (peintures, vernis, colles, résines, charges...).

De multiples autres sources de fibres ligno-cellulosiques, issues de plantes annuelles, ont aussi été depuis très longtemps envisagées pour des applications analogues à celles accessibles par la filière bois (panneaux, cartons et papiers, cellulose...), mais aussi pour d'autres matériaux exploitant la longueur des fibres (textiles et intissés, laines et feutres, composites thermodurcis, composites thermoplastiques...) (Rowell, 1997).

Bien qu'ayant été à l'origine des premières matières plastiques, apparues depuis le milieu du XIX^{ème} siècle (caoutchouc et ébonite, celluloïd, rayonne...), et bien qu'ayant fait
l'objet d'applications industrielles significatives au cours du XX^{ème} siècle (acétate de cellulose, protéines de soja, gélatine...), ce n'est qu'au cours des vingt cinq dernières années que des travaux sur les propriétés thermoplastiques et thermodurcissables des biopolymères d'origine végétale voire animale se sont systématiquement développés (Mohanty et al., 2000), pour offrir à l'industrie des matériaux une alternative à l'utilisation des matières premières fossiles et des polymères d'origine pétrochimique.

C'est dans ce contexte et dans la perspective de la bioraffinerie (raffinerie du végétal) que se sont développés les agromatériaux, basés sur l'exploitation des propriétés thermoplastiques ou thermodurcissables des biopolymères et sur leur assemblage avec les fibres pour former des composites naturels plastiques, biodégradables et moulables par les techniques de la plasturgie. Sans reprendre la description des propriétés de l'ensemble des constituants des agroressources exploitées pour l'obtention de matériaux (Rouilly et Rigal, 2002), nous nous limiterons à présenter ceux qui, dans le cas du tournesol plante entière, pourraient contribuer à l'élaboration d'agromatériaux. Puis, nous présenterons la technique plasturgique utilisée pour leur formage.

I.3.1. Les biopolymères utilisés dans le domaine des agromatériaux

La composition chimique du tournesol révèle la présence d'une large gamme de biopolymères (protéines, polysaccharides, composés phénoliques) dont les propriétés peuvent être exploitées dans le domaine des matériaux (**Tableau I - 7**).

I.3.1.1. Les protéines

En raison de leur structure tertiaire se traduisant par l'existence de liaisons intrachaînes (liaisons hydrogène, interactions de Van der Waals, ponts disulfures...) (Annexe 5), les protéines peuvent être considérées comme des biopolymères cristallins ou semi-cristallins.

Causée par des traitements chimiques, thermiques et mécaniques, la dénaturation s'accompagne d'une modification des structures secondaire, tertiaire et quaternaire des protéines, sans rupture des liaisons peptidiques. À l'origine de la stabilité de ces structures, la rupture de liaisons intramoléculaires et intermoléculaires provoque alors un redéploiement des chaînes protéiques. Bien souvent réversible, la dénaturation des protéines conduit le plus souvent à une modification de leurs propriétés physico-chimiques. Pour des mélanges de protéines non purifiées, on évalue le niveau de dénaturation des protéines à la baisse de leur solubilité en milieu aqueux, qui traduit en réalité une variation de l'hydrophobicité de surface.

Différents facteurs agissent comme des vecteurs de dénaturation :

■ L'énergie thermique apportée par une source chaude brise les liaisons faibles (liaisons hydrogène, liaisons de Van der Waals...) et modifie ainsi la structure des protéines. Parallèlement, l'effet de la température peut se traduire par la création de nouvelles liaisons fortes (ponts disulfures...) qui rendent alors la dénaturation irréversible. La sensibilité à la température des albumines et des globulines contenues dans la graine de tournesol dépend ainsi de la nature du traitement thermique subi (Venktech et Prakash, 1993).

■ Une variation de pH entraîne une modification de la charge électrique portée par certains acides aminés. Les acides et les bases conditionnent donc les interactions électrostatiques intramoléculaires et intermoléculaires. Par ailleurs, lorsqu'elles sont dues à l'addition d'un sel d'acide ou de base, les variations de pH sont aussi associées à une modification de la force ionique et donc des interactions hydrophobes. La structure des globulines de tournesol évolue ainsi en fonction du pH (González-Pérez et al., 2002; Molina et al., 2004).

■ La teneur en eau intervient également dans la dénaturation des protéines.

En réalité, la dénaturation des protéines est une transition conformationnelle. Elle se caractérise par l'existence d'une température à laquelle cette transition est en mesure de se produire. On parle alors de température de dénaturation. Au cours de l'analyse enthalpique différentielle d'un échantillon de protéine, la présence ou l'absence d'une transition (pic endothermique de dénaturation) ainsi que son importance peuvent être directement reliées à son niveau de dénaturation (Rouilly, 2002 ; Geneau, 2006).

En provenance de l'amande de la graine, le comportement thermique des protéines de tournesol a été étudié à partir d'extraits alcalins de tourteau (isolats protéiques), obtenus dans des conditions dénaturantes (Rouilly et al., 2001). Relative à leur structure amorphe, leur température de transition vitreuse a ainsi pu être évaluée par analyse enthalpique différentielle. Voisine de 180°C à sec, cette température diminue très rapidement lorsque la teneur en eau augmente. En effet, pour une teneur en eau légèrement inférieure à une mole pour 100 grammes de protéines sèches, la température de transition vitreuse n'est plus que de 34°C environ. Lorsque l'analyse est faite directement à partir du tourteau de tournesol, une diminution de la température de dénaturation des protéines est également observée lorsque la teneur en eau augmente (Rouilly et al., 2003). Toutefois, cette diminution est bien moins rapide que celle observée avec l'isolat protéique (133°C pour une teneur en eau de 4,2 moles pour 100 grammes de protéines sèches).

Ainsi, en tant que biopolymères thermoplastiques, les protéines de tournesol ont déjà été utilisées pour :

■ l'obtention d'agromatériaux par thermopressage et par injection-moulage du tourteau de tournesol (Rouilly et al., 2000, 2003 et 2006b; Silvestre et al., 2000; Rouilly, 2002; Geneau et al., 2004; Geneau, 2006).

l'obtention de films protéiques à partir d'isolats protéiques de tourteau de tournesol
(Orliac, 2002 ; Orliac et al., 2002 et 2003 ; Rouilly, 2002 ; Rouilly et al., 2003 et 2006a).

La plastification des protéines peut être initiée par l'eau ou bien par d'autres agents plastifiants (glycérol, sorbitol, polyols, urée...), et les propriétés mécaniques des films obtenus à partir d'isolats protéiques dépendent fortement de leur teneur en eau.

I.3.1.2. Les polysaccharides

I.3.1.2.1. La cellulose

À la fois constituée de zones cristallines et de zones amorphes, la cellulose peut être considérée comme un biopolymère semi-cristallin. Elle se dégrade thermiquement à partir de 180°C. La température de transition vitreuse de la cellulose amorphe serait supérieure à 200°C. Quant à la température de fusion des zones cristallines, elle n'est pas accessible car située au-dessus de la température de dégradation.

Malgré son caractère hydrophile et son aptitude à adsorber les molécules d'eau (surtout dans les zones amorphes), la cellulose est insoluble à l'eau et dans les acides dilués. L'eau peut toutefois conduire à une plastification partielle des fibres se traduisant par une diminution de leurs caractéristiques mécaniques.

Du fait de ses remarquables propriétés mécaniques, les deux applications principales de la cellulose sont encore aujourd'hui l'obtention de fibres textiles et la fabrication de pâtes à papier. Néanmoins, l'utilisation de la cellulose comme renfort dans les matériaux thermoplastiques a également été envisagée avec succès, sous forme de fibres cellulosiques brutes (Gandini et Belgacem, 2002) comme sous forme microcristalline (Reguand et Rinaudo, 1999).

I.3.1.2.2. Les hémicelluloses

Malgré leur relative analogie de structure, les hémicelluloses et la cellulose disposent de propriétés très distinctes :

■ En raison du nombre important de motifs monomères (xylose, arabinose, glucose, galactose, mannose...), les hémicelluloses sont beaucoup plus variées que la cellulose. Elles se classent en quatre familles principales :

• Les xylanes: D-xylanes, arabinoxylanes, glucuronoxylanes, arabinoglucuronoxylanes...

- Les mannanes.
- Les galactanes.
- Les arabino-galactanes.

■ Les hémicelluloses sont des polysaccharides pariétaux de plus faible masse moléculaire, une grande disparité existant dans les degrés de polymérisation.

■ La présence de groupements substituants le long de la chaîne polysaccharidique limite la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires. L'apparition de zones cristallines se trouve ainsi défavorisée. Les hémicelluloses sont donc plus flexibles que la cellulose. Elles confèrent à l'édifice pariétal une élasticité indispensable à la croissance de la plante.

Essentiellement amorphes, les hémicelluloses sont des biopolymères manifestant une transition vitreuse. La température à laquelle celle-ci se produit dépend en grande partie de l'humidité, l'eau jouant alors le rôle de plastifiant externe. Toutefois, la transition vitreuse est le plus souvent observable dès que le niveau d'hydratation s'élève. Ainsi, dans le cas des arabinoxylanes de son de blé, la transition vitreuse se produit à une température comprise entre 150 et 200°C à sec contre 50°C pour un niveau d'hydratation de 15 % alors que les températures de dégradation et de décomposition sont égales à 200°C et 270-330°C, respectivement (Maréchal, 2001).

Largement présents dans le monde végétal, notamment dans la coque de la graine de tournesol, dans le capitule et dans l'écorce de la tige (**Tableau I - 9**), les xylanes sont le plus souvent utilisées comme agents épaississants, stabilisants ou émulsifiants. Toutefois, leurs propriétés filmogènes ont déjà été mises en évidence, en particulier dans le cas d'extraits hémicellulosiques :

- de tige de sorgho à fibres (Manolas, 1993).
- de bois de peuplier (N'Diaye, 1996).
- de son de blé (Maréchal, 2001).

I.3.1.2.3. Les substances pectiques

Même si les zones homogalacturoniques peuvent fournir des zones très organisées par association avec un cation selon le mécanisme de gélification de la « boîte à œuf » (Rees, 1972), les substances pectiques doivent plutôt être considérées comme des biopolymères amorphes. Comme les hémicelluloses, les pectines manifestent donc une transition vitreuse à une température qui dépend en grande partie de l'humidité.

Ainsi, la température de transition vitreuse des pectines extraites de la pulpe de betterave (pectines faiblement méthylées et riches en acide α -D-galacturonique) est proche de 160°C à sec mais diminue rapidement lorsque la teneur en eau augmente (Jorda, 2003). L'existence de cette transition a déjà été exploitée pour l'obtention de films thermoplastifiés, après déstructuration thermomécanique de la pulpe et extrusion (Rouilly, 2002 ; Rouilly et al., 2006c et 2006d). À l'inverse, l'obtention par casting de films résistants est pénalisée du fait de la forte affinité des pectines pour l'eau et de leur structure moins homogène que celle de certaines hémicelluloses (Jorda, 2003).

I.3.1.3. Les composés phénoliques

I.3.1.3.1. Les lignines

En renforçant la structure pariétale des végétaux, les lignines confèrent à la plante une meilleure résistance mécanique. Ils peuvent être considérés comme des biopolymères amorphes. Leurs températures de transition vitreuse sont peu sensibles à la teneur en eau lorsque celle-ci est supérieure à 8 %. À l'inverse, pour un plus faible taux d'hydratation, les températures de transition vitreuse augmentent rapidement pour atteindre une valeur proche de 220°C dans le cas d'une absence totale d'humidité.

Extraites dans les procédés papetiers par cuisson à la vapeur et défibrage mécanique, les lignines peuvent être utilisées en tant que macromonomères pour la production de matériaux. En effet, présents en nombre sur les cycles aromatiques ou sur les chaînes aliphatiques, les groupements hydroxyles peuvent se lier par polycondensation, avec des fonctions acides par exemple, et ainsi conduire à l'obtention de matériaux plastiques ayant la forme de polyesters. Les lignines ont également été testées comme co-macromonomères dans les résines à base de formaldéhyde. Enfin, il a aussi été envisagé d'utiliser les déchets ligneux de papeterie comme base de fabrication de matériaux thermoplastiques biodégradables (Li et Sarkanen, 2002).

I.3.1.3.2. Les composés phénoliques de faible masse moléculaire

Parmi les composés phénoliques de faible masse moléculaire, les tanins sont ceux qui disposent des propriétés les plus intéressantes dans le domaine de la plasturgie. Dérivés de l'acide gallique, les tanins hydrolysables ont ainsi fait l'objet de nombreuses études afin de se substituer au phénol dans les résines phénol-formaldéhyde.

Présents en quantité non négligeable dans la coque des graines de tournesol, les composés phénoliques ont aussi déjà fait leurs preuves dans le domaine des agromatériaux. En effet, en s'associant avec les protéines, des liaisons hydrogène peuvent apparaître entre les

groupements phénols et les liaisons peptidiques. Les tanins sont également de bons agents de réticulation. Ainsi, la présence de tanins dans les films thermopressés fabriqués à base d'isolats protéiques de tourteau de tournesol rend ceux-ci plus résistants mécaniquement (Orliac et al., 2002).

I.3.2. La plasturgie des agromatériaux

L'obtention d'agromatériaux à partir de plante entière ou d'une fraction de plante requiert essentiellement trois étapes :

■ La destructuration des assemblages cellulaires natifs, à un niveau macroscopique (réduction des tailles par broyage) et/ou microscopique (défibrage, mouture, expression des contenus cellulaires...).

■ La plastification des biopolymères, le plus communément par l'eau, qui permet d'abaisser leurs températures de transition vitreuse.

■ Le réassemblage et l'homogénéisation en granulats composites associant les fibres et des particules thermoplastiques ou thermodurcissables voire, lorsque le compoundage et la granulation sont réalisés à travers une filière, une dispersion de fibres dans une matrice thermoplastique ou thermodurcissable.

Ces étapes sont avantageusement réalisées en extrudeur bi-vis, et ont été étudiées dans le cas du tourteau de tournesol (Rouilly et al., 2000, 2003 et 2006b ; Silvestre et al., 2000 ; Rouilly, 2002 ; Geneau et al., 2004 ; Geneau, 2006), de la pulpe de betterave (Rouilly, 2002 ; Jorda, 2003 ; Rouilly et al., 2006c et 2006d) ou du maïs plante entière (Peyrat, 2000 ; Peyrat et al., 2000).

Lorsque la proportion de biopolymères ainsi plastifiés est suffisante pour permettre l'écoulement du mélange dans les conditions de contrainte thermomécanique exercées par une vis de plastification, l'agrogranulat composite peut être mis en forme par injection-moulage. Cette technique plasturgique a été largement étudiée, en particulier dans le cas du maïs plante entière (Peyrat, 2000) ou du tourteau industriel de tournesol (Rouilly, 2002 ; Geneau, 2006).

Par contre, lorsque la proportion de fibres est trop importante, la viscosité du matériau composite est trop élevée pour autoriser un écoulement dans un moule par la technique de l'injection. C'est alors la mise en forme par thermopressage ou par thermomoulage qui est retenue.

Largement utilisé en industrie pour la production de composites à base de résines thermodurcissables, le thermopressage consiste à comprimer la matière entre les deux plateaux d'une presse hydraulique, chauffés par conduction. Cette technique est traditionnellement utilisée pour la fabrication de panneaux. Néanmoins, il est possible de réaliser le pressage dans un moule afin que celui-ci donne sa forme à l'objet fabriqué (**Figure I - 14**). On parle alors de thermomoulage ou de moulage par compression (Trotignon et al., 1996).

Au cours d'un cycle de moulage par compression, les opérations successives sont les suivantes :

■ La matière est chargée dans le moule.

■ Le moule est maintenu fermé et la matière est comprimée suffisamment longtemps pour permettre au thermodurcissable de réticuler.

■ Une fois la cuisson terminée, les plateaux de la presse sont ouverts et la pièce est démoulée.



Figure I - 14 :

Principe de fonctionnement d'un moulage par compression (Trotignon et al., 1996).

Dans le cas des agromatériaux, la mise en œuvre du thermopressage convient particulièrement pour les matières végétales riches en protéines (Orliac, 2002), en raison de leur comportement thermoplastique et thermodurcissable, et pour les composites naturels constitués à la fois de protéines végétales et de fibres ligno-cellulosiques (Silvestre et al., 2000), comme c'est le cas du tourteau de tournesol pour lequel les fibres agissent comme un renfort mécanique qui permet d'améliorer la tenue du matériau final.

La transformation de la matière végétale par thermopressage nécessite toutefois des précautions particulières en raison de son caractère hygroscopique. En effet, l'eau contenue

dans le végétal se transforme en vapeur lorsque la matière est chauffée au-delà de 100°C, température le plus souvent dépassée lors du cycle de pressage pour permettre une plastification des biopolymères. Ainsi, sans possibilité de s'évacuer, la vapeur d'eau peut conduire à la formation de poches et de cloques, et leur détente brutale, lors de l'ouverture du moule à chaud, peut conduire à l'explosion pure et simple du matériau.

Pour favoriser l'élimination de ces poches de vapeur, il est possible de procéder à une entrouverture du moule en début de cycle. Il a également été envisagé de diminuer la vitesse d'ouverture des plateaux en fin de cycle ou de refroidir le moule avant son ouverture afin de limiter ces problèmes de décompression. Néanmoins, ces deux solutions s'accompagnent inévitablement d'une augmentation du temps de cycle et, par voie de conséquence, d'une diminution de la cadence de production. Une autre solution consiste à presser la matière en deux cycles successifs (Rentsch, 1997) : le premier pressage est réalisé à chaud afin de donner au matériau la forme désirée. Il est suivi d'un second pressage, réalisé à froid, qui remet en forme l'objet de façon définitive tout en profitant de la chaleur accumulée lors du premier cycle.

I.4. CONCLUSION

Le procédé industriel de transformation de la graine de tournesol permet la production simultanée de l'huile et d'un tourteau, riche en protéines, traditionnellement utilisé pour l'alimentation animale. Cependant, l'extraction par l'hexane de l'huile résiduelle du tourteau gras est de plus en plus controversée. C'est la raison pour laquelle des méthodes alternatives à l'extraction de l'huile par ce solvant sont depuis plusieurs années à l'étude. L'utilisation de l'eau comme solvant d'extraction est l'une des solutions proposées. Néanmoins, l'efficacité d'un tel procédé d'extraction aqueuse est limitée, en particulier par un travail mécanique insuffisant sur le squelette cellulaire de l'amande de la graine.

La technologie bi-vis est une solution originale et performante, déjà étudiée pour l'expression et pour l'extraction par solvant de l'huile des graines de tournesol. En extrudeur bi-vis, le travail thermomécanique de la matière permet d'atteindre une déstructuration des assemblages cellulaires, autorisant l'expression des lipides, mais aussi pouvant permettre leur extraction par l'eau.

Après avoir étudié les conditions d'extraction de l'huile des graines de tournesol par l'eau, nous étudierons donc la mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis comme extracteur et séparateur liquide/solide pour l'extraction aqueuse des lipides des graines de tournesol.

II. Extraction aqueuse des graines de tournesol

De façon générale, un schéma de fractionnement de la matière végétale par extraction liquide/solide peut être représenté par l'enchaînement des étapes suivantes (**Figure II - 1**) :



Figure II - 1:

Schéma simplifié du fractionnement de la matière végétale par extraction liquide/solide.

Outre son nettoyage et l'ajustement de son taux d'hydratation, la préparation de la matière végétale réside essentiellement dans la sélection des tailles de particules solides par broyage et classification.

■ L'extraction liquide/solide rassemble les étapes élémentaires de mise en contact du solide et du liquide pour la diffusion du solvant dans le solide, la solubilisation des constituants solubles dans le solvant et la diffusion des solutés vers l'extérieur du solide. Elle peut aussi être couplée dans certains cas aux réactions chimiques permettant la libération de constituants de leur matrice végétale et leur solubilisation dans le solvant, comme c'est le cas par exemple pour l'extraction d'hémicelluloses (Lalou, 1995 ; N'Diaye, 1996 ; Prat, 1998).

■ La séparation liquide/solide permet de récupérer la phase liquide, définie le plus souvent comme l'extrait, et la phase solide, qui est en général qualifiée de raffinat. Cette étape est réalisée simultanément à l'extraction liquide/solide lorsque cette dernière est menée par simple percolation du solvant sur un lit de solide. Toutefois, elle nécessite souvent une opération spécifique avec assistance mécanique (pressage, essorage centrifuge...) dès lors que l'affinité du solvant pour le solide est trop importante, comme c'est le cas de la plupart des extractions de matières végétales par l'eau.

Appliqué au cas de l'extraction par l'eau des graines d'oléagineux, et en particulier de tournesol, le schéma de fractionnement s'avère plus complexe : l'entraînement des lipides sous la forme d'une émulsion se traduit par l'apparition d'une troisième phase, liquide et non

miscible à la phase aqueuse, et qui sera désignée dans la suite du présent manuscrit sous le terme de phase hydrophobe. Le schéma simplifié du fractionnement aqueux devient alors (Figure II - 2) :



Figure II - 2:

Schéma simplifié du fractionnement à l'eau de graines d'oléagineux.

- La phase liquide hydrophobe correspond à l'émulsion constituée d'huile et d'eau.
- La phase liquide hydrophile est définie par la phase aqueuse séparée de l'émulsion.
- La phase insoluble contient la fraction solide résiduelle.

Ces définitions des différents extraits liquides et du raffinat solide, qui ne préjugent pas de leurs compositions chimiques réelles, correspondent aux caractéristiques physiques et physico-chimiques des phases recueillies à l'issue des traitements d'extraction liquide/solide et de séparation liquide/liquide/solide.

Notre objectif dans ce premier chapitre expérimental est, à partir de la définition de protocoles de fractionnement aqueux de la graine de tournesol reproductibles à l'échelle du laboratoire, de caractériser les phases liquides extraites et le raffinat solide, d'étudier les mécanismes prépondérants pour leur obtention et d'évaluer les facteurs limitants pour une transposition à l'échelle pilote du procédé.

II.1. DESCRIPTION DU PROTOCOLE DE FRACTIONNEMENT DES GRAINES DE TOURNESOL PAR EXTRACTION AQUEUSE

Le protocole opératoire sélectionné pour cette étude du procédé d'extraction aqueuse des graines de tournesol (**Figure II - 3**) est calqué sur le protocole mis en œuvre par Mechling pour l'étude de l'hydrolyse enzymatique des triglycérides de graines de colza (Mechling, 2002) :



Figure II - 3 :

Représentation schématique du procédé d'extraction aqueuse.

■ Les graines de tournesol sont broyées à sec à l'aide d'un broyeur à couteaux (broyeur Fritsch 15.302.436) équipé d'une grille de mailles de 2 mm de diamètre.

• Les graines de tournesol broyées sont mélangées dans un mixeur de type Waring Blendor (**Figure II - 4**) avec de l'eau déminéralisée (pH = 6,5) pendant une durée déterminée. Équipé à sa base de quatre pales cisaillantes dont la vitesse de rotation peut être réglée à 18000 rpm ou à 22000 rpm, cet appareillage permet d'obtenir une mise en suspension des particules finement broyées.

■ La centrifugation du mélange obtenu est effectuée durant dix minutes à l'aide d'une centrifugeuse Sigma 6K15, sous une accélération de 2.000 g et à une température de 20°C. Elle permet d'isoler la phase insoluble sous la forme d'un culot de première centrifugation.

■ Le surnageant, mélange des deux autres phases produites, est constitué de la phase hydrophobe et de la phase hydrophile. Il est filtré sur une toile en nylon de mailles carrées de 100 µm de côté. Un gâteau de filtration constitué de particules de coque est ainsi isolé.

■ Le surnageant filtré est traité par homogénéisation à l'aide d'un homogénéisateur à haute pression de type APV 1000 (**Figure II - 5**), sous une pression de 300 bars et en deux cycles successifs.

■ Le mélange homogénéisé est centrifugé dans les mêmes conditions que précédemment. Cette seconde centrifugation permet d'isoler les particules solides résiduelles du mélange sous la forme d'un culot de seconde centrifugation.

Le surnageant est filtré à nouveau sur une toile en nylon de mailles carrées de 50 μ m de côté. Le passant constitue la phase hydrophile alors que la phase hydrophobe est retenue sur la toile.

■ Le gâteau de filtration et le culot de seconde centrifugation sont ensuite réincorporés à la phase insoluble initiale pour ne constituer qu'une et une seule fraction solide.



Figure II - 4 : Mixeur Waring Blendor utilisé pour le mélange des graines de tournesol et de l'eau déminéralisée.



Figure II - 5 : Homogénéisateur à haute pression APV 1000 utilisé pour le traitement du surnageant filtré.

II.2. CARACTÉRISATION DES MATIÈRES PREMIÈRES ET DES PRODUITS DE L'EXTRACTION AQUEUSE DES GRAINES DE TOURNESOL

II.2.1. Caractérisation des graines de tournesol (lot n° 1)

Le lot n° 1 est fourni par La Toulousaine de Céréales à partir de ses silos de stockage. Les graines sont issues de la récolte d'Août 2004 et correspondent à la variété de tournesol classique, riche en acide linoléique.

II.2.1.1. Caractéristiques physiques des graines

La teneur en impuretés oléagineuses (graines d'autres types) et non oléagineuses (morceaux de tiges et de capitules, cailloux...) du lot n° 1 représente 1,5 % de sa matière sèche (**Paragraphe PE.1.1**). Le poids moyen des graines, mesuré pour un échantillon de mille

graines, est de 52,1 mg par graine. La distribution de la taille des graines, déterminée par tamisage, révèle une largeur moyenne d'environ 3 mm pour une longueur voisine de 10 mm. La proportion de coques est de 27,3 % de la masse sèche totale des graines.

L'observation au microscope optique avec un grossissement $\times 1.000$ (objectif à immersion dans l'huile) d'une coupe de l'amande révèle une taille des cellules de cotylédon comprise entre 25 et 30 µm de longueur et entre 15 et 20 µm de largeur (**Figure II - 6**).



Figure II - 6 :

Vue microscopique de l'amande d'une graine provenant du lot n° 1 de graines de tournesol classique ($\times 1.000$, objectif à immersion dans l'huile).

Après broyage au broyeur à couteaux, conduisant à un mélange de morceaux de coque et d'amande, la taille moyenne des particules est estimée à 362 μ m (**Paragraphe PE.4.5** et **Tableau II - 1**).

\mathbf{N}° du centile	10	25	50	75	90
Taille des particules solides (µm)	145	198	297	511	701

Tableau II - 1:

Évolution statistique de la taille des particules solides composant le broyat de graines pour les 10^{ème}, 25^{ème}, 50^{ème}, 75^{ème} et 90^{ème} centiles.

II.2.1.2. Composition chimique des graines

II.2.1.2.1. Répartition des principaux constituants

La teneur en eau et en matières volatiles des graines du lot n° 1 est de 7,49 \pm 0,03 % (**Paragraphe PE.1.3**) et les teneurs en matières minérales et en matières organiques de la matière sèche sont respectivement de 3,11 \pm 0,01 % et 96,89 \pm 0,01 % (**Paragraphe PE.1.4**).

La teneur en lipides déterminée par extraction au Soxhlet à l'aide du cyclohexane (**Paragraphe PE.1.5**) est de 49,70 \pm 0,18 % de la matière sèche. Cette valeur a été confirmée par la méthode utilisant la spectrométrie de RMN à basse résolution (norme française NF V 03-907) : 49,80 %. L'extrait lipidique au cyclohexane (huile) contient 1,19 \pm 0,05 % de phospholipides (**Paragraphe PE.1.8.2**), soit près de 1200 mg pour 100 g d'huile.

La fraction lipidique provient à 90 % de l'amande où elle représente $66,60 \pm 0,15$ % de sa matière sèche (**Tableau II - 2**). Cette valeur a été déterminée par deux extractions successives au Soxhlet d'une farine d'amandes préparée au mortier. La fraction lipidique de la coque, qui ne représente que 4,80 \pm 0,07 % de sa matière sèche, est de nature essentiellement cireuse (Cancalon, 1971 ; Dekker et Wallis, 1983 ; Ngarkodou, 1984 ; Briffaud et Melcion, 1986 ; Thibault et al., 1989 ; Brisson, 1996).

Les protéines, dont la teneur est estimée par la méthode de Kjeldhal (**Paragraphe PE.1.9**), sont localisées essentiellement dans l'amande.

Les constituants pariétaux, qui représentent 24 % de la graine entière, proviennent essentiellement de la coque sous forme de fibres relativement lignifiées, alors que les parois des cellules d'amande le sont très peu et contiennent des pectines.

	Graines entières	Amandes	Coques
Cendres minérales (% MS)	$3,11 \pm 0,01$	$2,93 \pm 0,01$	$2,87 \pm 0,01$
Lipides (% MS)	$49,70\pm0,18$	$66,60 \pm 0,15$	$4{,}80\pm0{,}07$
Phospholipides (% MS)	$0,59 \pm 0,02$	n.d.	n.d.
Protéines (% MS)	$15{,}70\pm0{,}09$	$18,\!80\pm0,\!11$	$4,\!87\pm0,\!06$
Constituants pariétaux (% MS)	$24,03 \pm 0,91$	$3,77 \pm 0,16$	$80,20 \pm 0,71$
Cellulose (% MS)	12,49 ± 0,66	$1,70 \pm 0,08$	$42,60 \pm 0,29$
Hémicelluloses (% MS)	6,88 ± 0,15	$1,47 \pm 0,05$	$16,10 \pm 0,19$
Lignines (% MS)	4,66 ± 0,10	$0,60 \pm 0,03$	$21,50 \pm 0,23$
Hydrosolubles (sucres libres, peptides) (% MS)	n.d.	$11,21 \pm 0,17$	$8,49 \pm 0,09$
Substances pectiques (% MS)	n.d.	$2,72 \pm 0,19$	n.d.

Tableau II - 2 :

Composition chimique des graines entières de tournes ol classique provenant du lot n° 1, de leurs amandes et de leurs coques.

II.2.1.2.2. Composition en acides gras de l'huile

La composition en acides gras de la fraction lipidique obtenue par extraction au cyclohexane (**Tableau II - 3**), déterminée par chromatographie en phase gazeuse, permet de calculer un indice d'iode théorique de 129,9 g d'iode pour 100 g d'huile.

Les acides gras majoritaires de l'huile de tournesol classique sont l'acide linoléique (56,9 %) et l'acide oléique (29,4 %), permettant de la classer dans la catégorie des huiles semi-siccatives ($90 \le I_I \le 150$).

Nom commun	Nombre de carbones	Nombre d'insaturations	Écriture simplifiée	Composition
Acide caprique	10	0	C _{10:0}	1,4
Acide myristique	14	0	C _{14:0}	1,3
Acide palmitique	16	0	C _{16:0}	6,1
Acide heptadécanoïque	17	0	C _{17:0}	0,1
Acide stéarique	18	0	C _{18:0}	3,5
Acide oléique	18	1	$C_{18:1} \Delta_9$	29,4
Acide linoléique	18	2	$C_{18:2} \Delta_{9-12}$	56,9
Acide arachidique	20	0	C _{20:0}	0,3
Acide gadoléique	20	1	$C_{20:1} \Delta_9$	0,3
Acide béhènique	22	0	C _{22:0}	0,7
			Total	100,0

Tableau II - 3 :

Composition en acides gras de la fraction lipidique contenue dans les graines de tournes ol classique provenant du lot n° 1 (en %).

II.2.1.2.3. Composition de la fraction protéique de l'amande

Bien que peu satisfaisante du point de vue des structures chimiques, la classification d'Osborne permet de classer les protéines en quatre familles en fonction de leur solubilité dans différents solvants à température ambiante (Osborne, 1984). Appliquée aux farines déshuilées obtenues à partir du lot n° 1 de graines de tournesol, la méthode d'extraction sélective (Paragraphe PE.1.10) conduit à une répartition proche des données relevées dans la littérature (Gheyasuddin et al., 1970) (Tableau II - 4). Ainsi, les globulines correspondent à la fraction protéique majoritaire. Elles représentent plus de la moitié des protéines contenues dans l'amande. De plus, les faibles proportions de prolamines et de la fraction insoluble sont bien confirmées. Par contre, le rapport entre albumines et glutélines est inversé par comparaison aux résultats obtenus par Gheyasuddin et al. (Gheyasuddin et al., 1970). La fraction albumine, directement soluble dans l'eau déminéralisée (pH = 6,5), est donc en proportion plus faible que celle donnée par Gheyasuddin et al. (Gheyasuddin et al., 1970) : 12,3 % au lieu de 22,0 %. À l'inverse, les glutélines sont présentes en plus forte proportion dans le lot n° 1 utilisé pour l'étude (30,5 % au lieu de 17,0 %). Cette variabilité dans la composition de la fraction protéique pourrait à la fois s'expliquer par une différence dans la variété de tournesol considérée et par des facteurs externes liés aux conditions de culture des deux lots comparés (terroirs, températures, dates de semis, régimes hydriques...).

	—	Répartition massique (% MS)				
Famille protéique	Solvant	Lot n° 1	Autre farine déshuilée (Gheyasuddin et al., 1970)			
Albumines	Eau déminéralisée (pH = 6,5)	12,3	22,0			
Globulines	NaCl (1 M)	50,1	56,2			
Prolamines	Éthanol aqueux (70 %)	2,5	1,3			
Glutélines	NaOH ($pH = 11,0$)	30,5	17,0			
Fraction insoluble	-	4,6	3,5			

Tableau II - 4 :

Répartition selon la classification d'Osborne des quatre familles de protéines contenues dans les amandes des graines de tournesol classique $(lot n^{\circ} 1)^{1}$. Comparaison avec une autre farine déshuilée (Gheyasuddin et al., 1970).

¹ Extractions sélectives pratiquées sur la farine obtenue après extraction de l'huile contenue dans les amandes au cyclohexane (farine déshuilée).

II.2.2. Répartition et composition des phases hydrophobe, hydrophile et insoluble

Le protocole de fractionnement par extraction aqueuse des graines de tournesol est appliqué pendant cinq minutes à un mélange de 75 g du broyat de graines de tournesol classique et de 425 g d'eau déminéralisée (pH = 6,5), correspondant à une teneur massique en graines dans le mélange de 15 %, un ratio liquide/solide de 5,67 et un rapport théorique eau/huile de 12,5.

La répartition massique des trois fractions obtenues à l'issue du protocole d'extraction aqueuse (**Tableau II - 5**) montre la nette prépondérance de la phase hydrophile, qui représente à elle seule plus de 60 % en masse du mélange, alors que la phase hydrophobe est la fraction minoritaire.

	Essai n° 1	Essai n° 2
$T_{fin \ brovage} (^{\circ}C)$	40,5	41,3
Phase hydrophobe (g)	37,72 (7,5 %)	34,25 (6,9 %)
Phase hydrophile (g)	307,09 (61,4 %)	308,16 (61,6 %)
Phase insoluble (g)	155,19 (31,0 %)	157,59 (31,5 %)
Culot de 1 ^{ère} centrifugation (g)	134,75 (26,9 %)	144,50 (28,9 %)
Gâteau de filtration (g)	14,63 (2,9 %)	8,82 (1,8 %)
Culot de 2^{nde} centrifugation (g)	5,81 (1,2 %)	4,27 (0,9 %)
Mélange traité (g)	500,00	500,00

Tableau II - 5 :

Répartition des phases issues de l'application du protocole de fractionnement par extraction aqueuse des graines de tournesol.

La répétition du protocole d'extraction (essais n° 1 et 2) conduit à une répartition très voisine pour les trois phases, bien que légèrement différente entre le culot de première centrifugation et le gâteau de filtration. À l'issue des deux étapes de séparation liquide/solide

(première centrifugation et filtration), 96 à 97 % de la phase insoluble est récupérée, et le culot de seconde centrifugation ne représente qu'une très faible masse d'insolubles.

Le passage à l'homogénéisateur à haute pression du mélange des phases hydrophobe et hydrophile contribue à la stabilisation de l'émulsion, par réduction de la taille moyenne des gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau $(1,54 \pm 0,38 \ \mu\text{m}$ contre $2,57 \pm 1,05 \ \mu\text{m}$ avant traitement), qui pourra ainsi plus facilement être valorisée en l'état. L'homogénéisation facilite également la séparation de ces deux phases liquides. Par simple décantation, le rendement de séparation atteint 87 % au bout de 24 heures (**Figure II - 7**), mais nécessiterait près de 40 heures pour être de 100 %. La centrifugation du mélange des deux phases présente l'avantage d'être beaucoup plus rapide et de permettre l'élimination des restes d'insolubles. La phase hydrophobe obtenue après filtration est sous forme d'émulsion laiteuse de couleur grise, alors que la phase hydrophile est limpide, sans turbidité apparente (**Figure II - 8**).



Figure II - 7 :

Cinétique de séparation des phases hydrophobe et hydrophile par décantation à température ambiante dans une ampoule à décanter.





A – <u>Phase hydrophobe</u>

B - Phase hydrophile

Figure II - 8 :

Clichés des deux phases liquides produites par application du protocole de fractionnement par extraction aqueuse des graines de tournesol.

L'analyse de la composition chimique des trois phases séparées (**Tableau II - 6** pour la phase hydrophobe, **Tableau II - 7** pour la phase hydrophile et **Tableau II - 8** pour la phase insoluble), qui apparaît bien reproductible pour la fraction lipidique, permet d'établir le bilan de répartition des principaux constituants (**Tableau II - 9**).

	Essai n° 1	Essai n° 2
Humidité (%)	$55,75\pm0,45$	$57,12 \pm 0,24$
Cendres minérales (% MS)	$1,72 \pm 0,18$	$1,05\pm0,12$
Lipides (% MS)	$83,83 \pm 0,67$	$84,\!49 \pm 0,\!06$
Phospholipides (% MS)	$0,97 \pm 0,07$	n.d.
Protéines (% MS)	$10,85 \pm 0,03$	n.d.

Tableau II - 6 :

Composition chimique de la phase hydrophobe produite par application du protocole de fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse.

	Essai n° 1	Essai n° 2
Humidité (%)	$98,10 \pm 0,01$	$98,12 \pm 0,01$
Cendres minérales (% MS)	$8,24 \pm 0,22$	$4,\!32 \pm 0,\!61$
Lipides (% MS)	$39,36 \pm 0,53$	n.d.
Protéines (% MS)	$31,78 \pm 0,04$	n.d.

Tableau II - 7:

Composition chimique de la phase hydrophile produite par application du protocole de fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse.

	Essai n° 1	Essai n° 2
Humidité (%)	$69,76 \pm 0,07$	$68,\!67 \pm 0,\!11$
Cendres minérales (% MS)	3,01 ± 0,01	$2{,}72\pm0{,}02$
Lipides (% MS)	$39,22 \pm 0,49$	$37,10 \pm 0,13$
Protéines (% MS)	$15,03 \pm 0,06$	n.d.
Constituants pariétaux (% MS)	$36,41 \pm 0,70$	n.d.
Cellulose (% MS)	19,02 ± 0,38	n.d.
Hémicelluloses (% MS)	$10,29 \pm 0,09$	n.d.
Lignines (% MS)	7,10 ± 0,23	n.d.

Tableau II - 8 :

Composition chimique de la phase insoluble produite par application du protocole de fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse.

	Milieu (50	00,00 g)	Phase	es séparées (500,	,00 g)	
	Graines	Eau	Phase hydrophobe	Phase hydrophile	Phase insoluble	
Poids des fractions (g)	75,0 (15,0 %)	425,0 (85,0 %)	37,7 (7,5 %)	307,1 (61,4 %)	155,2 (31,0 %)	Écart à 100 %
Eau (g)	$5,6\pm0,0$	425,0	$21,0 \pm 0,2$	$301,2 \pm 0,0$	$108,3 \pm 0,1$	0,0 %
Cendres minérales (g)	$2,2\pm0,0$	-	$0,3 \pm 0,0$	$0,5\pm0,0$	$1,\!4 \pm 0,\!0$	+ 1,1 %
Lipides (g)	$34,5\pm0,1$	-	$14,0\pm0,1$	$2,3 \pm 0,0$	$18,4 \pm 0,2$	+ 0,6 %
Protéines (g)	$10,9\pm0,1$	-	$1,8 \pm 0,0$	$1,9 \pm 0,0$	$7,1\pm0,0$	- 1,6 %
Constituants pariétaux (g)	16,7 ± 0,6	-	n.d.	n.d.	17,1 ± 0,3	+ 2,5 %
Cellulose (g)	8,7 ±0,5	-	n.d.	n.d.	8,9 ± 0,2	+ 3,0 %
Hémicelluloses (g)	$4,8 \pm 0,1$	-	n.d.	n.d.	$4,8 \pm 0,0$	+ 1,1 %
Lignines (g)	$3,2 \pm 0,1$	-	n.d.	n.d.	3,3 ± 0,1	+ 3,2 %

Tableau II - 9:

Bilan de la répartition des principaux constituants dans les trois phases issues du protocole de fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse (cas de l'essai n° 1).

Elle indique que, dans les conditions opératoires choisies pour la réalisation du protocole de fractionnement aqueux :

• 47 % des lipides de la graine sont extraits, et 86 % des lipides extraits sont bien contenus dans la phase hydrophobe sous forme d'émulsion avec l'eau. L'analyse de la répartition des acides gras dans l'huile extraite au cyclohexane (**Tableau II - 10**) révèle une composition différente de celle de la graine entière, avec une nette prépondérance de l'acide oléique, et l'augmentation de la proportion des acides palmitique, stéarique ainsi que lignocérique ; l'acide linoléique, seul acide porteur de deux doubles liaisons, devient minoritaire. Ces résultats pourraient traduire la différence de comportement des triglycérides vis-à-vis de l'entraînement par l'eau, en fonction de leur structure. L'analyse de la répartition des acides gras dans l'huile extraite au cyclohexane de la phase insoluble (**Tableau II - 10**) révèle aussi une différence de composition mais ne confirme pas la moindre extraction des triglycérides riches en acide linoléique. Par ailleurs, l'huile extraite au cyclohexane de la phase hydrophobe contient 1,16 \pm 0,08 % de phospholipides, soit la même teneur que celle déterminée dans l'huile de graine (1,19 \pm 0,05 %), ce qui semblerait indiquer que les phospholipides sont extraits à proportion de l'huile extraite par l'eau.

			-	Composition en acides gras			
Nom communNombre de carbonesNombre d'insa- turationsÉcriture simplifiéeAcide caprique100 $C_{10:0}$ Acide myristique140 $C_{14:0}$ Acide palmitique160 $C_{16:0}$ Acide palmitique160 $C_{17:0}$ Acide stéarique180 $C_{18:0}$ Acide oléique181 $C_{18:1} \Delta_9$ Acide linoléique182 $C_{20:0}$ Acide gadoléique200 $C_{20:0}$ Acide béhènique220 $C_{22:0}$ Acide lignocérique240 $C_{20:0}$	Graine (rappel)	Phase hydrophobe	Phase insoluble				
Acide caprique	10	0	C _{10:0}	1,4	1,6	1,4	
Acide myristique	14	0	C _{14:0}	1,3	-	-	
Acide palmitique	16	0	C _{16:0}	6,1	22,2	15,0	
Acide heptadécanoïque	17	0	C _{17:0}	0,1	7,4	3,2	
Acide stéarique	18	0	C _{18:0}	3,5	11,8	8,3	
Acide oléique	18	1	$C_{18:1} \Delta_9$	29,4	41,6	43,8	
Acide linoléique	18	2	$C_{18:2} \Delta_{9-12}$	56,9	2,7	22,4	
Acide arachidique	20	0	C _{20:0}	0,3	0,8	0,6	
Acide gadoléique	20	1	$C_{20:1} \Delta_9$	0,3	-	-	
Acide béhènique	22	0	C _{22:0}	0,7	2,4	1,7	
Acide lignocérique	24	0	C _{24:0}	-	9,5	3,6	
			Total	100,0	100,0	100,0	

Tableau II - 10:

Composition en acides gras de la fraction lipidique de la graine (rappel), de la phase hydrophobe et de la phase insoluble (en %).

■ 34 % des protéines de la graine sont extraites et se répartissent équitablement dans les deux phases liquides, mais avec des concentrations nettement différentes : 4,8 % dans la phase hydrophobe et 0,6 % dans la phase hydrophile. Ceci indique une différence du rôle joué par ces protéines dans l'extraction aqueuse. Ainsi, même si la présence de protéines de la phase aqueuse dans la phase hydrophobe n'est pas à exclure, elle ne saurait expliquer une concentration dans l'eau (8,6 %) près de quatorze fois supérieure à celle dans la phase hydrophile. Les propriétés tensioactives des protéines de tournesol permettent d'expliquer ce phénomène (Canella et al., 1985) (Tableau II - 11). En particulier, la fraction albumine est réputée pour son activité émulsifiante et sa forte stabilisation des émulsions huile/eau. Remarquons cependant que la quantité de protéines entraînées par l'eau lors de l'extraction aqueuse selon le protocole de fractionnement des graines est nettement supérieure à la quantité d'albumines définies selon la classification d'Osborne à partir des farines d'amande délipidées (12,3 % des protéines correspondraient à 1,3 g pour 75,0 g de graines traitées). Ceci pourrait indiquer que d'autres protéines, et en particulier des globulines et des glutélines, sont extraites du fait d'une dénaturation par les traitements d'extraction et qu'elles participent également à la formation de l'émulsion huile/eau.

-	Albı	ımines	Glob	Farine de	
	Natives	Dénaturées	Natives	Dénaturées	tournesol (référence)
Absorption d'eau (mL / 100 g)	n.d.	223,8	70,0	70,9	95,0
Absorption d'huile (mL / 100 g)	310,0	259,4	130,0	162,1	213,3
Capacité émulsifiante (mL / 100 g de protéines)	172,2	129,4	116,6	109,1	262,5
Activité émulsifiante (%)	57,0	57,6	5,7	49,1	58,2
Stabilité d'émulsion (%)	55,9	39,7	2,1	13,0	56,2

Tableau II - 11:

Propriétés fonctionnelles des albumines et des globulines de tournesol avant et après dénaturation thermique (Canella et al., 1985).

■ la quasi-totalité des constituants pariétaux se retrouvent bien dans la phase insoluble où ils représentent 36 % de la matière sèche. Ils proviennent majoritairement des fibres de coque, comme en témoigne la teneur en lignines relativement élevée (20 % des constituants pariétaux).

II.2.3. Caractérisation de la phase hydrophobe

II.2.3.1. Nature de l'émulsion et distribution de taille

Le rapport massique huile/eau dans la phase hydrophobe est de 2/3 (0,67) alors que le rapport huile/composés non lipidiques est un peu plus faible (0,59) du fait de la présence des protéines, des matières minérales et d'autres constituants minoritaires comme les phospholipides (**Tableau II - 6**).

Sous l'hypothèse que les protéines, les phospholipides et l'eau ont une densité voisine de 1,00, et que les triglycérides ont une densité de 0,90, le calcul de la densité théorique de la phase hydrophobe à partir de sa composition donne une valeur de 0,96. Sa détermination expérimentale par pesée à 20°C d'un volume déterminé de phase hydrophobe conduit à une densité égale à 0,943 \pm 0,002.

L'observation microscopique de la phase hydrophobe par transmission à l'aide d'un microscope optique muni d'oculaires grossissants ×10 et d'un objectif ×100 (objectif à immersion dans l'huile) montre qu'il s'agit bien d'une émulsion huile/eau (**Figure II - 9**). Toutes les gouttelettes d'huile semblent avoir un diamètre inférieur à 5 μ m, et leur surface apparaît fine et lisse. Le processus de stabilisation de l'interface, très certainement de nature moléculaire, ne fait pas intervenir de particules solides. Cette observation met en évidence que la centrifugation permet une bonne séparation des lipides et des débris cellulaires issus du

broyage de la graine, lorsqu'elle est complétée d'une filtration. Ceci confirme aussi qu'il s'agit bien d'un système émulsionné liquide/liquide, stabilisé par la présence à l'interface d'une forte quantité de tensioactifs naturels : les phospholipides et les protéines.



Figure II - 9 :

Vue microscopique montrant l'aspect de la phase hydrophobe produite par fractionnement aqueux des graines de tournesol (×1.000, objectif à immersion dans l'huile).

La répartition de la taille des gouttelettes d'huile constituant la phase hydrophobe a été réalisée par mesure directe des diamètres de 160 gouttelettes présentes sur le cliché (**Figure II - 10**). La distribution révèle une taille moyenne des gouttelettes d'huile de 1,54 \pm 0,38 µm. Le faible écart-type de la distribution montre que la phase hydrophobe produite au cours du processus d'extraction aqueuse est relativement monodisperse, et qu'aucun processus de coalescence n'est en cours, la fusion des gouttelettes d'huile donnant logiquement naissance à de nouvelles populations de taille plus élevée. Cela laisse présager d'une relative stabilité naturelle de l'émulsion formée dans le temps. Sous l'hypothèse que les gouttelettes d'huile sont parfaitement sphériques et pour une masse volumique de l'huile estimée à 925 kg/m³, la concentration de surface en protéines (Γ) à l'interface huile/eau est égale à 30,7 ± 7,6 mg/m².



Figure II - 10 :

Distribution de la taille des gouttelettes d'huile de la phase hydrophobe produite par fractionnement aqueux des graines de tournesol.

II.2.3.2. Comportement rhéologique

Le comportement rhéologique de la phase hydrophobe est étudié à 25°C à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (rhéomètre Carri-med CSL 2500) équipé d'un cône d'un diamètre de 40 mm et d'un angle de 3°59.

L'évolution de la contrainte τ en fonction de la vitesse de déformation γ (gradient de vitesse) permet l'obtention d'une courbe d'écoulement traduisant le comportement rhéologique de la phase hydrophobe (**Figure II - 11**). La viscosité dynamique η de la phase hydrophobe, définie comme le rapport de la contrainte de cisaillement appliquée sur la vitesse de déformation mesurée, s'exprime en Pa.s et permet alors de caractériser l'évolution de la résistance à l'écoulement de l'émulsion huile/eau en fonction de la contrainte de cisaillement appliquée (**Figure II - 12**).



Figure II - 11 :

Courbe d'écoulement de la phase hydrophobe produite par fractionnement aqueux de la graine de tournesol (rhéomètre Carri-med CSL 2500, 25°C).



Figure II - 12 :

Évolution de la viscosité dynamique de la phase hydrophobe produite par fractionnement aqueux de la graine de tournesol en fonction de la contrainte de cisaillement appliquée (rhéomètre Carri-med CSL 2500, 25°C).

La modélisation du comportement rhéologique de la phase hydrophobe est possible à l'aide du modèle de Herschel-Bulkley (**Figure II - 13**) :

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_{c} + \left(\mathbf{k} \times \overset{\cdot}{\boldsymbol{\gamma}}^{n}\right) \text{ ou } \log_{10}\left(\boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau}_{C}\right) = \log_{10}\mathbf{k} + \left(\mathbf{n} \times \log_{10} \overset{\cdot}{\boldsymbol{\gamma}}\right),$$

avec $\boldsymbol{\tau}_{C} = 64,30$ Pa, $\mathbf{k} = 12,25$ Pa.s^{0,2116} et $\mathbf{n} = 0,2116$ ($\mathbf{R}^{2} = 0,97$)

Cette modélisation fait apparaître un seuil d'écoulement (τ_C), valeur de la contrainte de cisaillement en-dessous de laquelle la viscosité est trop forte pour que la phase hydrophobe ne s'écoule. Elle traduit probablement l'existence d'une structure tridimensionnelle rigide, qui ne se rompt que si un cisaillement d'au moins 65 Pa est appliqué. Au-delà de cette valeur de contrainte, l'évolution légèrement irrégulière de la courbe de montée semble néanmoins montrer qu'il existe une petite hétérogénéité dans la répartition des gouttelettes d'huile à l'intérieur de l'émulsion. Ce caractère non homogène s'accompagne de ruptures locales et plus ou moins brutales au cours de la déformation.



B – <u>Représentation logarithmique</u>

Figure II - 13 :

Modélisation de l'écoulement de la phase hydrophobe produite par fractionnement aqueux de la graine de tournesol selon le modèle de Herschel-Bulkley (rhéomètre Carri-med CSL 2500, 25°C).

× = points expérimentaux ; — = modèle de Herschel-Bulkley ($log_{10} k = 1,0881$).

Ainsi, à la différence de l'eau et de l'huile de tournesol, la phase hydrophobe n'est pas un fluide newtonien : sa viscosité dynamique η n'est pas constante. Elle diminue lorsque la contrainte de cisaillement augmente, mais reste plus élevée que celles des deux principaux éléments qui la composent, l'huile de tournesol et surtout l'eau (**Tableau II - 12**). En-dessous d'une contrainte correspondant au seuil d'écoulement, la viscosité de la phase hydrophobe est supposée infinie et l'émulsion n'est pas en mesure de s'écouler.

Par contre, au-delà de cette contrainte, la structure de l'émulsion semble modifiée de façon irréversible comme le montre l'application d'un cycle de charge et de décharge durant lequel la contrainte de cisaillement appliquée augmente puis diminue pour revenir à sa valeur initiale. L'expérience est réalisée à une température de 20°C, à l'aide d'un rhéomètre Carri-med CSL 100 muni d'un cône d'un diamètre de 20 mm et d'un angle de 0°81. Le

domaine des contraintes appliquées est situé entre 70 et 110 Pa. Il correspond effectivement aux valeurs pour lesquelles l'émulsion s'écoule.

τ (Pa)	τ_{C}	65	70	75	80	85	90	95	100	110
Phase hydrophobe	∞	$4,87.10^{7}$	$2,60.10^3$	142,14	24,76	7,12	2,71	1,24	0,64	0,22
Eau			0,9	9.10 ⁻³ (à 2	0°C) − 0,	89.10 ⁻³ (à 25°C)			
Huile de tournesol				53,6	65.10 ⁻³ (à	20°C)				

Tableau II - 12 :

Évolution de la viscosité dynamique η (en Pa.s) de la phase hydrophobe produite par fractionnement aqueux de la graine de tournesol avec la contrainte de cisaillement τ appliquée à 25°C (valeurs déduites du modèle de Herschel-Bulkley) et comparaison avec les viscosités dynamiques de l'eau (IAPWS, 1997) et de l'huile de tournesol (Oliomobile, 2006).

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de déformation continue d'augmenter lorsque la décharge commence, que la contrainte maximale de 110 Pa soit maintenue pendant un certain temps sous la forme d'un palier entre charge et décharge ou non (**Figure II - 14**). Puis, la vitesse de déformation passe par un maximum, diminue au cours de la seconde partie de la décharge mais ne revient pas à zéro en fin de cycle. Cette observation montre que la structure tridimensionnelle d'origine de la phase hydrophobe est non seulement rompue mais qu'elle ne peut pas se reformer lorsque la contrainte de cisaillement se relâche.



Figure II - 14 :

Courbe d'écoulement de la phase hydrophobe produite par fractionnement aqueux de la graine de tournesol lors d'un cycle de charge et de décharge (rhéomètre Carri-med CSL 100, 20° C)¹.

¹ Les traits fins symbolisent la phase de charge ; les traits épais symbolisent la phase de décharge.

II.2.3.3. Tension superficielle de la phase hydrophobe

La mesure de la tension superficielle de la phase hydrophobe (tension entre la phase hydrophobe et l'air) se fait à l'aide d'un tensiomètre et selon la méthode utilisant la lame de Wilhelmy. Les résultats montrent très clairement que la phase hydrophobe dispose d'une tension superficielle bien supérieure à celle des deux phases continues dont elle est issue, l'eau et l'huile de tournesol (**Tableau II - 13**).

	$\gamma_{\rm LV} ({\rm mN/m})$	Température (°C)
Phase hydrophobe	$84,27 \pm 6,95$	$18,9 \pm 0,1$
Eau déminéralisée (pH = 6,5)	$46,28 \pm 0,81$	$19,9 \pm 0,2$
Huile de tournesol (huile commerciale)	$34,27 \pm 0,45$	$20,6 \pm 0,1$

Tableau II - 13 :

Valeurs mesurées expérimentalement des tensions superficielles de la phase hydrophobe produite par fractionnement aqueux de la graine de tournesol et des deux phases liquides dont elle est issue.

II.2.3.4. Stabilité de la phase hydrophobe

L'analyse de la composition chimique de la phase hydrophobe a révélé la présence d'une proportion élevée de protéines. Leur rôle dans la stabilisation de l'émulsion « huile dans l'eau » est confirmé par l'étude de la démixtion de la phase hydrophobe par l'éthanol absolu.

En effet, la répétition d'un protocole de démixtion de l'émulsion, par ajout d'éthanol absolu dans un rapport phase hydrophobe/éthanol de 4/10 (m/v) (**Paragraphe PE.1.7.1**), montre qu'après cinq étages, près de 90 % de l'huile est extraite dans la phase éthanolique (**Figure II - 15**).



Figure II - 15 :

Rendement de démixtion de la phase hydrophobe produite par fractionnement aqueux de la graine de tournesol à l'aide d'éthanol absolu.

Cependant, le rendement d'extraction à chaque étage n'atteint sa valeur maximum (entre 22 et 23 %) qu'à partir du troisième étage, et les deux premiers étages sont nettement moins efficaces (6 % au premier étage et 15 % au second). Ceci laisse supposer que l'éthanol introduit est essentiellement mobilisé par les protéines dont il provoque la précipitation (Laane et al., 1987), au détriment de la solvatation des lipides.

L'analyse du culot de centrifugation obtenu après démixtion à l'éthanol montre qu'il est constitué à 67 % de protéines par rapport à sa matière sèche. La reprise dans l'eau déminéralisée du culot montre que ces protéines restent totalement hydrosolubles et qu'elles n'ont pas été dénaturées significativement lors du processus d'extraction et de précipitation.

Les analyses enthalpiques différentielles comparées de la graine entière, de l'amande délipidée à l'aide du cyclohexane, de la coque et du culot de démixtion éthanolique (**Figure II - 16**) confirment ces observations.



Figure II - 16 :

Thermogrammes obtenus par analyse calorimétrique différentielle à compensation de puissance (DSC) et réalisés sur la graine entière, sur l'amande délipidée, sur la coque (variété classique, lot n° 1) et sur le culot de démixtion à l'éthanol absolu de la phase hydrophobe.

En effet, cette méthode d'analyse (**Paragraphe PE.5.6**) permet de mettre en évidence un pic endothermique net qui peut être attribué à une transition d'organisation structurale des protéines du tournesol sous l'effet de la température. Étudiée dans le cas du tourteau industriel issu de la trituration des graines et de l'extraction de l'huile de tournesol, cette transition voit sa température varier avec le taux d'humidité de la matière, traduisant le rôle plastifiant des biopolymères joué par l'eau (Rouilly et al., 2003). L'observation au microscope électronique à balayage du tourteau révèle la présence de corpuscules sphériques analogues à ceux observés dans les cotylédons de tournesol (Rouilly et al., 2006b) et d'agrégats protéiques. La déstructuration thermomécanique du tourteau provoque la disparition de ces organisations macromoléculaires, et simultanément la disparition du pic endothermique de transition thermique (Geneau, 2006). Bien qu'aucune corrélation quantitative n'ait pu être encore établie, la présence du pic endothermique peut donc être considérée comme un indicateur de l'état de dénaturation des protéines.

La présence du pic endothermique à une température de transition de 167°C dans le cas du culot protéique isolé par démixtion éthanolique de la phase hydrophobe montre bien que les protéines extraites à l'eau ne sont pas totalement dénaturées. La valeur de l'enthalpie de la transition thermique, calculée par rapport à la teneur en protéines, pourrait alors indiquer que l'extraction aqueuse dénature moins les protéines que la délipidation par le cyclohexane (**Tableau II - 14**).

	T_d (°C)	$\Delta H (J/g)$	H (%)	P (% MS)	ΔH (J/g de protéines)
Graine entière	143,6	$1,\!600 \pm 0,\!022$	$6{,}34 \pm 0{,}03$	$15{,}70\pm0{,}09$	$10,882 \pm 0,150$
Amande délipidée	163,9	$3,538 \pm 0,313$	Négligeable	$56{,}30\pm0{,}12$	$6,\!284 \pm 0,\!555$
Coque	Pas de pic	0	Négligeable	$4,\!87\pm0,\!07$	0
Phase hydrophobe (culot de démixtion)	166,6	$5,407 \pm 0,402$	Négligeable	$67,\!11\pm0,\!18$	$8,057\pm0,599$

Tableau II - 14 :

Caractéristiques relatives à la dénaturation des protéines pour la graine entière, pour l'amande délipidée, pour la coque (variété classique, lot n° 1) et pour le culot de démixtion à l'éthanol absolu de la phase hydrophobe.

II.2.3.5. Conclusion : indications sur l'intérêt de la phase hydrophobe

En tant que liquide à seuil d'écoulement et au comportement rhéofluidifiant, la phase hydrophobe ne peut s'écouler que si un minimum de contrainte lui est appliqué, sa viscosité diminuant alors au fur et à mesure de l'augmentation de cette contrainte.

De plus, sa stabilité dans le temps est satisfaisante puisqu'aucune augmentation significative de la taille moyenne des gouttelettes d'huile n'est observée après son stockage pendant trois mois à une température de 6°C (1,63 \pm 0,45 μ m contre 1,54 \pm 0,38 μ m immédiatement après sa production). Aucun processus de coalescence ne semble donc être enclenché. Seule une mince couche d'oxydation apparaît en surface.

La présence à l'interface huile/eau des tensioactifs naturels co-extraits lors du procédé, les phospholipides et les protéines, est l'explication la plus vraisemblable à cette remarquable stabilité. Ceci ouvre donc de nouveaux champs de valorisation pour l'huile de tournesol ainsi extraite :

- Les lubrifiants.
- Le transport de principes actifs (odeur, antifongique, bactéricide, couleur...).

■ Le traitement de surfaces de nature hydrophile par étalement, le film d'huile formé lors du séchage de l'émulsion agissant alors comme une barrière hydrophobe à la surface du matériau traité.

II.2.4. Caractérisation de la phase hydrophile

La phase hydrophile est la phase majoritaire en volume et en masse puisque l'extraction est réalisée avec un ratio liquide/solide élevé, proche de 6. Sa densité est égale à $1,004 \pm 0,001$, contre $0,943 \pm 0,002$ pour la phase hydrophobe, ce qui permet d'envisager la séparation de ces deux phases par simple décantation, comme déjà évoqué dans le **Paragraphe II.2.2**.

La phase hydrophile est un extrait aqueux des composés solubles de la graine puisqu'elle contient près de 2 % de matières sèches, correspondant à 8,4 % de la matière sèche contenue dans la graine (**Tableau II - 7**). Sa teneur en lipides extractibles au solvant selon la méthode de Bligh et Dyer (**Paragraphe PE.1.6**) est égale à $0,75 \pm 0,01$ % de sa masse totale, soit $39,36 \pm 0,53$ % de sa masse sèche, correspondant à 6,7 % des lipides contenus dans la graine. Ce résultat pourrait être imputé à une mauvaise séparation des phases hydrophobe et hydrophile lors de la filtration sur toile en nylon (50 µm). Une partie de la phase hydrophobe produite au cours du procédé passerait ainsi à travers les mailles de la toile et viendrait donc contaminer la phase hydrophile. Mais, il pourrait s'agir aussi d'une fraction de lipides associés avec les protéines extraites.

En effet, l'extrait sec est également relativement riche en protéines (32 %) représentant 17 % des protéines de la graine. La phase hydrophile constitue donc un extrait protéique dont les protéines hydrosolubles pourraient être séparées par précipitation isoélectrique (Rosenthal et al., 1996).

II.2.5. Caractérisation de la phase insoluble

Malgré son apparence compacte et bien qu'obtenue essentiellement par séparation centrifuge, la phase insoluble contient encore près de 70 % d'eau (**Tableau II - 8**). Cette teneur élevée peut s'expliquer, au-delà de l'eau interstitielle retenue entre les particules solides séparées lors de la centrifugation, par une solvatation des fractions fibreuses et protéiques favorisée par l'action mécanique du mixeur.

La famille moléculaire la plus représentée dans la matière sèche est celle des lipides n'ayant pas été extraits au cours du procédé d'extraction aqueuse (39 % de la matière sèche) correspondant à 53 % des lipides de la graine. De plus, 15 % de la matière sèche de l'insoluble sont encore constitués par des protéines, correspondant à 65 % des protéines de la graine. Enfin, la proportion des constituants pariétaux (cellulose, hémicelluloses et lignines), supérieure à 36 %, représente la quasi-totalité des fibres de la graine.

Évaluée à l'aide du logiciel d'analyse d'image Powdershape, la taille moyenne des particules solides de la phase insoluble est d'environ 303 μ m, alors qu'elle était de 362 μ m avant extraction. La réduction de taille est d'autant plus significative pour les particules les plus grosses, comme en atteste la répartition en centiles (**Tableau II - 15**).

N° du centile	10	25	50	75	90
Broyat de graines (µm)	145	198	297	511	701
Phase insoluble (µm)	111	155	288	403	586

Tableau II - 15 :

Évolution statistique de la taille des particules solides composant le broyat de graines et la phase insoluble pour les $10^{\text{ème}}$, $25^{\text{ème}}$, $50^{\text{ème}}$, $75^{\text{ème}}$ et $90^{\text{ème}}$ centiles.

Toutefois, ces agglomérats restent nettement plus gros que les cellules de cotylédon (de 25 à 30 μ m pour leur longueur et de 15 à 20 μ m pour leur largeur). Comme le confirme l'observation au microscope (**Figure II - 17**), certaines de ces cellules restent intactes après extraction aqueuse, et une partie de la fraction lipidique est encore emprisonnée à l'intérieur de la matrice cellulaire. En effet, effectuée dans le glycérol après coloration à l'aide de quelques gouttes du réactif de Gazet, qui permet une coloration des parties grasses en jaune clair et des fibres en jaune brun, l'observation au microscope fait apparaître des débris cellulaires ainsi que des débris de coque. De plus, certaines cellules de cotylédon sont lysées et vidées de leur contenu lipidique. Toutefois, la lyse n'est pas complète puisque des cellules de cotylédon intactes, contenant donc toujours de l'huile sous forme de gouttelettes lipidiques, sont encore observables.



Figure II - 17:

Vue microscopique de la phase insoluble produite par fractionnement aqueux de la graine de tournesol ($\times 1.000$, objectif à immersion dans l'huile).

II.2.6. Conclusions sur le protocole de fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse

La caractérisation des trois phases obtenues lors du protocole de fractionnement aqueux des graines de tournesol apporte plusieurs indications sur les mécanismes mis en jeu lors du procédé d'extraction et de séparation :

• Le broyage à sec des graines au broyeur à couteaux équipé d'une grille de maille de 2 mm de diamètre est l'étape qui permet la réduction significative de la taille des particules, cette dernière n'étant que relativement peu diminuée lors de leur mise en contact avec l'eau dans le mixeur Waring Blendor. La phase insoluble séparée des phases hydrophile et hydrophobe laisse apparaître de nombreuses cellules de cotylédon entières, qui contiennent encore les gouttelettes lipidiques. En dépit d'un rapport eau/graines (5,67) et surtout d'un rapport eau/huile (12,5) élevés, le rendement en huile extraite est limité à 46,6 ± 1,3 %. Sous l'hypothèse d'un mécanisme d'extraction mettant en jeu le simple entraînement des gouttelettes lipidiques par l'eau et la diffusion de l'eau et du mélange à travers la matrice cellulaire plus ou moins lysée, la granulométrie des particules pourrait être l'un des principaux facteurs limitant l'extraction.

Simultanément à l'entraînement des lipides, une fraction significative des protéines sont extraites, avec un rendement de 33,6 \pm 0,5 %, supérieur à celui correspondant à la proportion de protéines hydrosolubles, d'après la classification d'Osborne (12,3 %). Les protéines extraites se répartissent :

• dans la phase hydrophile, sous une forme apparemment soluble et fortement diluée dans l'eau, avec un rendement de $17,0 \pm 0,2$ % des protéines totales de la graine.

• dans la phase hydrophobe, sous forme concentrée, probablement à l'interface huile/eau, avec un rendement de $16,6 \pm 0,3$ % des protéines totales de la graine.

La mobilisation des protéines lors du processus d'extraction aqueuse, à travers la stabilisation de l'émulsion huile/eau au fur et à mesure de sa formation, pourrait donc aussi être un facteur déterminant pour l'extraction des lipides.

Pour valider ces hypothèses, nous étudierons les cinétiques d'extraction des lipides et des protéines en fonction de la granulométrie des particules.

II.3. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE D'ENTRAÎNEMENT DES LIPIDES PAR EXTRACTION AQUEUSE

Aucun constituant en provenance de la coque ne semblant jouer un rôle dans le processus d'extraction aqueuse, l'étude de la cinétique d'entraînement des lipides est menée sur les amandes obtenues après décorticage semi-industriel des graines entières, en réacteur agité, pour trois granulométries différentes.

II.3.1. Caractérisation des particules d'amande

Provenant du lot n° 1 de graines de tournesol classique, les amandes ont été obtenues par décorticage des graines entières, à l'aide du décortiqueur centrifuge de l'atelier pilote du CRÉOL (Pessac, Gironde). Au cours de cette opération, les graines sont projetées violemment contre une cible, puis triées sur une grille à perforations circulaires de 2,5 mm. La fraction supérieure est alors traitée sur un trieur à lit fluidisé afin d'aspirer les coques. Les amandes ainsi recueillies sont ensuite séparées des graines non décortiquées sur table densimétrique.

Malgré le recyclage de la fraction non décortiquée dans le dispositif, l'opération de décorticage demeure incomplète, et la fraction d'amandes contient toujours des résidus de coque, en proportion non négligeable car visibles à l'œil nu. Ce qui se traduit par une diminution significative de la teneur en lipides (62,2 %), par comparaison avec celle des amandes seules (66,6 %). Les protéines constituent la deuxième famille moléculaire la plus représentée dans les amandes, avec plus de 21 % de la masse sèche de l'amande (**Tableau II - 16**).

Trois coupes granulométriques d'amande sont obtenues par tamisage à l'aide d'un tamis vibrant, après broyage à l'aide d'un broyeur à couteaux (broyeur Ika Werke MF 10 basic) équipé d'une grille de maille de 3 mm de diamètre. Leurs diamètres moyens sont égaux à 1,850 mm, 1,125 mm et 0,625 mm. La densité des particules d'amande a été évaluée pour

les plus grosses particules, par immersion dans une éprouvette graduée d'une masse déterminée d'amandes dans de l'eau déminéralisée : $1,000 \pm 0,004$ (triplicat). La connaissance de la taille moyenne d'une particule et de sa densité permet d'accéder à sa surface et à son volume d'une part, à sa masse unitaire d'autre part. Sous l'hypothèse simplificatrice que les particules sont sphériques, les valeurs calculées pour les trois coupes granulométriques sont rapportées dans le **Tableau II - 17**.

MM ¹ (% MS)	$3,15 \pm 0,04$
MO² (% MS)	$96,85 \pm 0,04$
L ³ (% MS)	62,20
MO * ⁴ (% MS)	34,65
P⁵ (% MS)	$21,47 \pm 0,24$

¹ MM = matières minérales. - ² MO = matières organiques totales. - ³ L = lipides. - ⁴ MO^* = matières organiques autres que les lipides ($MO^* = MO - L$). - ⁵ P = protéines.

Tableau II - 16 :

Composition chimique des amandes issues du décorticage des graines.

	Granulométrie des particules d'amande		
	1,7 mm ≤ D < 2,0 mm	$1,0 \text{ mm} \le D < 1,25 \text{ mm}$	0,5 mm ≤ D < 0,8 mm
Diamètre moyen (mm)	1,850	1,125	0,650
Rayon moyen (µm)	925,0	562,5	325,0
Surface (mm ²)	10,75	3,98	1,33
Volume (mm ³)	3,32	0,75	0,14
Masse d'une particule (mg)	3,32	0,75	0,14

Tableau II - 17:

Caractéristiques physiques des particules d'amande assimilées à des sphères pour les trois granulométries utilisées.

II.3.2. Mode opératoire des extractions aqueuses

25 g de particules d'amande sont pesés exactement et ensuite placés dans un bécher de 500 mL. L'eau déminéralisée y est ajoutée de façon à avoir un rapport eau/huile constant dans le mélange, égal à 16,1 (**Tableau II - 18**), compte-tenu des teneurs en humidité des particules d'amande $(1,71 \pm 0,01 \%$ pour la granulométrie à 1,850 mm, 1,42 $\pm 0,00 \%$ pour la granulométrie à 1,125 mm et 1,34 $\pm 0,01 \%$ pour la granulométrie à 0,650 mm).

	Granulométrie des particules d'amande			
	1,7 mm ≤ D < 2,0 mm (1,850 mm)	1,0 mm ≤ D < 1,25 mm (1,125 mm)	0,5 mm ≤ D < 0,8 mm (0,650 mm)	
Amandes (g)	25,00 (9,3 %)	25,00 (9,2 %)	25,00 (9,2 %)	
Eau (g)	245,05 (90,7 %)	245,84 (90,8 %)	246,06 (90,8 %)	
Total (g)	270,05	270,84	271,06	
Nombre de particules	7538	33521	173792	
Surface totale (cm ²)	810	1333	2307	
Volume total (cm ³)	25,0	25,0	25,0	

Tableau II - 18 :

Répartition entre amandes et eau dans le mélange initial selon la granulométrie des particules d'amande (rapport eau/huile = 16,1).

Le mélange est alors agité à température ambiante (20°C) à l'aide d'un barreau aimanté, pendant une durée déterminée (trente secondes à deux heures), sans traitement mécanique supplémentaire sur les amandes : l'agitation (500 rpm) vise uniquement à assurer le mélange entre solide et liquide.

Le mélange est filtré pour séparer la phase insoluble du surnageant sur un tamis de maille d'une taille au moins deux fois plus petite que le diamètre moyen des particules considérées (0,8 mm pour la granulométrie à 1,850 mm, 0,5 mm pour la granulométrie à 1,125 mm et 0,25 mm pour la granulométrie à 0,650 mm). Retenue en totalité par le tamis, la phase insoluble est alors rincée avec 50 g d'eau déminéralisée afin d'entraîner tout volume résiduel de surnageant piégé dans le lit de particules.

Les teneurs en matières sèches (MS), matières minérales (MM), matières organiques totales (MO), lipides (L) et matières organiques autres que les lipides (MO*) sont ensuite déterminées sur la phase insoluble ainsi isolée. Les rendements d'extraction (R) sont calculés (**Annexes expérimentales 1 à 3**) et leurs évolutions sont tracées en fonction du temps de contact (**Figure II - 18**).



Figure II - 18 :

Évolution expérimentale des rendements d'extraction en matières sèches (R_{MS}), en matières organiques totales (R_{MO}), en lipides (R_L) et en matières organiques autres que les lipides (R_{MO*}) au cours du temps.

II.3.3. Modélisation du transfert de matière

Les cinétiques d'extraction aqueuse des différents constituants de la graine de tournesol sont la résultante de plusieurs phénomènes :

■ La pénétration de l'eau dans la phase solide. Dans le cas de la graine entière, la coque, dont le rôle physiologique principal est de protéger l'amande des agents externes, constitue évidemment une barrière à la pénétration de l'eau. Le décorticage de la graine, tout comme son broyage, minimise voire élimine cette barrière. Les constituants ciblés par l'extraction aqueuse sont contenus dans les cellules de l'amande. Outre le fait que le broyage provoque la rupture des parois de bon nombre d'entre-elles, ces parois sont constituées de fibres peu lignifiées et riches en substances pectiques, qui sont affines de l'eau. Le taux d'hydratation élevé de la phase insoluble séparée après extraction aqueuse des graines (près de 70 %) témoigne de cette affinité pour l'eau. Il est donc raisonnable de considérer que l'étape de pénétration de l'eau dans les particules d'amande est rapide par rapport aux autres
étapes, comme c'est le cas pour d'autres matières végétales (Lalou, 1995; Prat, 1998; Wongkittipong et al., 2004).

■ <u>La solvatation et la solubilisation des constituants hydrosolubles, et la dispersion</u> <u>dans l'eau des gouttelettes lipidiques.</u> La solubilisation des constituants hydrosolubles ne devrait pas être l'étape limitante. La solubilisation dans l'eau des protéines précipitées lors de la démixtion à l'éthanol absolu de la phase hydrophobe extraite est quasi-instantanée. Bien qu'aucune donnée cinétique ne soit disponible quant à la dispersion dans l'eau des gouttelettes lipidiques, celle-ci sera supposée rapide en première approximation.

■ <u>La diffusion des solutés et des gouttelettes lipidiques dans le solide.</u> Cette diffusion est souvent l'étape limitante comme l'ont déjà montré d'autres travaux (Lalou, 1995 ; Prat, 1998 ; Wongkittipong et al., 2004).

■ <u>La diffusion des solutés de l'interface solide/liquide vers la phase liquide.</u> Dans le cas de l'extraction aqueuse de graines broyées menée dans le mixeur Waring Blendor, l'effet d'une éventuelle couche de liquide stagnant formée à l'interface du solide peut être négligé du fait d'un rapport liquide/solide important et de l'agitation vigoureuse générée par ce type d'appareillage. En première approximation, cet effet sera aussi négligé dans le cas du protocole adopté pour l'étude de la cinétique d'extraction aqueuse des amandes.

Le transfert de matière à l'intérieur d'une particule solide peut être décrit par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\mathrm{dX}}{\mathrm{dt}} = \frac{1}{\mathrm{r}^{\mathrm{f}-1}} \times \frac{\delta}{\delta \mathrm{r}} \left(\mathrm{D}_{\mathrm{x}} \times \mathrm{dr}^{\mathrm{f}-1} \times \frac{\delta \mathrm{X}}{\delta \mathrm{r}} \right) \operatorname{avec}$$

- f, facteur de forme géométrique.
- **\blacksquare** r, distance radiale (de 0 à r₁).
- X, concentration du soluté dans le solide.
- D_x, coefficient de diffusion moléculaire dans le solide.

Dans le cas qui nous intéresse, plusieurs hypothèses permettent de simplifier cette équation générale :

■ Les particules d'amande sont considérées comme parfaitement sphériques, et le facteur de forme est donc pris comme égal à 3.

■ La diffusion des solutés est monodirectionnelle radiale, et se fait uniquement sur une épaisseur $\Delta r = r_1 - r_2$, r_1 étant le rayon initial de la particule, et r_2 le rayon limite à l'intérieur de la particule au-delà duquel la diffusion ne se produit plus. Cette dernière hypothèse s'appuie sur le fait que des cellules non lysées sont observées dans les particules de phase insoluble séparées après extraction. Elle suppose qu'en réalité, l'extraction ne se produirait pas dans les cellules dont les parois seraient restées intactes, au cœur en particulier.

Sous l'hypothèse complémentaire d'un coefficient de diffusion moléculaire constant, la résolution analytique de l'équation différentielle serait accessible. Cependant, dans le cas des structures poreuses que constituent les matières végétales, ce coefficient de diffusion ne peut être a priori considéré comme constant du fait de l'hétérogénéité des tissus cellulaires, et des modifications de la structure poreuse au cours de l'extraction. Dans un tel cas, il est nécessaire de recourir à une résolution numérique, permettant de calculer le coefficient de diffusion par comparaison des courbes expérimentales cinétiques et des courbes calculées à partir du modèle choisi.

L'intégration des équations du modèle est faite par une méthode numérique de type Crack-Nicolson (Prat et al., 1999), grâce à une programmation mise au point sur le logiciel de calcul numérique Scilab- 4.0° par Prat (Laboratoire de Génie Chimique, INP-ENSIACET), et adaptée de précédents travaux (Wongkittipong et al., 2004). Les valeurs expérimentales sont les concentrations en matières sèches (Y_{MS}), en matières organiques totales (Y_{MO}), en lipides (Y_L) et en matières organiques autres que les lipides (Y_{MO}*) dans la phase liquide au cours du temps. Pour chaque famille moléculaire, l'identification des coefficients de diffusion se fait en utilisant une méthode de dichotomie simple.

II.3.4. Résultats et discussion

II.3.4.1. Composition chimique du surnageant

L'analyse de la composition chimique du surnageant obtenu à partir de la plus petite granulométrie (0,650 mm) et pour une durée d'extraction aqueuse de 120 minutes montre que les lipides représentent près des deux tiers de son résidu sec (**Tableau II - 19**). Les protéines (22 % de la matière sèche) représentent 71,4 % des matières organiques extraites autres que les lipides. La matière organique extraite autre que lipidique (MO* = MO – L) permet donc d'estimer la teneur en protéines dans la phase insoluble et le rendement d'extraction correspondant.

Humidité (%)	$94,\!32\pm0,\!05$
MM (% MS)	$2,\!17\pm0,\!01$
MO (% MS)	$97,83 \pm 0,01$
L (% MS)	$66,\!42 \pm 1,\!06$
MO* (% MS)	$31,41 \pm 1,07$
P (% MS)	$22,\!43 \pm 1,\!02$

Tableau II - 19:

Composition chimique du surnageant produit après extraction aqueuse et filtration sur tamis, pour les particules ayant un diamètre moyen de 0,650 mm et pour t = 120 minutes.

II.3.4.2. Corrélation entre modèle et résultats expérimentaux

La comparaison des courbes cinétiques expérimentales et des courbes tracées grâce au modèle, bien qu'un peu moins satisfaisante dans le cas de la plus faible granulométrie (**Figure II - 19**), permet de valider l'hypothèse d'une cinétique d'extraction essentiellement limitée par la diffusion des solutés et des gouttelettes lipidiques entraînées dans la matrice solide des particules d'amande.



Figure II - 19:

Comparaison de l'évolution théorique des concentrations en matières sèches (Y_{MS}) , en matières organiques totales (Y_{MO}) , en lipides (Y_L) et en matières organiques autres que les lipides (Y_{MO^*}) dans la phase liquide au cours du temps avec les valeurs expérimentales.

Le calcul des coefficients de diffusion pour les matières sèches (D_{MS}), pour les matières organiques totales (D_{MO}), pour les lipides (D_L) et pour les matières organiques autres que les lipides (D_{MO^*}) (**Tableau II - 20**) met en évidence plusieurs points :

■ Les valeurs obtenues sont dans la gamme de celles calculées pour l'extraction de constituants de matières végétales (Genie, 1972 ; Dousse, 1978 ; Spiro et Selwood, 1984 ; Lalou, 1995 ; Prat, 1998 ; Wongkittipong et al., 2004).

■ Les coefficients sont constants en fonction du temps. Il n'y aurait donc pas d'altération de la structure poreuse au fur et à mesure de l'avancement de l'extraction.

■ Les coefficients sont dépendants de la taille moyenne des particules, ce qui pourrait traduire l'effet d'une hétérogénéité de l'amande selon une direction radiale.

■ Enfin, si les diffusions de la matière sèche (MS) et de la matière organique extractible (MO) sont très voisines, il n'en est pas de même pour les lipides (L) et pour la fraction non lipidique (MO*), cette dernière étant essentiellement constituée par des protéines hydrosolubles.

Granulométrie (mm)	1,850	1,125	0,650
Surface totale (cm ²)	810	1333	2307
\mathbf{D}_{MS}	1,7.10 ⁻⁶ cm ² /min	2,8.10 ⁻⁶ cm ² /min	1,4.10 ⁻⁶ cm ² /min
	ou 2,83.10 ⁻¹² m ² /s	ou 4,67.10 ⁻¹² m ² /s	ou 2,33.10 ⁻¹² m ² /s
D _{MO}	1,6.10 ⁻⁶ cm ² /min	2,7.10 ⁻⁶ cm ² /min	1,4.10 ⁻⁶ cm ² /min
	ou 2,67.10 ⁻¹² m ² /s	ou 4,50.10 ⁻¹² m ² /s	ou 2,33.10 ⁻¹² m ² /s
D _L	1,6.10 ⁻⁶ cm ² /min	2,3.10 ⁻⁶ cm ² /min	0,9.10 ⁻⁶ cm ² /min
	ou 2,67.10 ⁻¹² m ² /s	ou 3,83.10 ⁻¹² m ² /s	ou 1,50.10 ⁻¹² m ² /s
D _{MO*}	1,7.10 ⁻⁶ cm ² /min	3,7.10 ⁻⁶ cm ² /min	3,8.10 ⁻⁶ cm ² /min
	ou 2,83.10 ⁻¹² m ² /s	ou 6,17.10 ⁻¹² m ² /s	ou 6,33.10 ⁻¹² m ² /s
D_{MO*}/D_L	1,06	1,61	4,22

Tableau II - 20 :

Calcul des coefficients de diffusion de la matière sèche (D_{MS}) , de la matière organique totale (D_{MO}) , des lipides (D_L) et de la matière organique autre que lipidique (D_{MO^*}) pour les trois granulométries de particules d'amande étudiées.

Le rapport D_{MO^*}/D_L , qui traduit la sélectivité de l'extraction aqueuse pour la fraction MO* par rapport aux lipides, augmente de façon exponentielle avec la surface totale d'échange entre liquide et solide (**Figure II - 20**). Ainsi, l'écart entre les cinétiques de diffusion des fractions L et MO* est d'autant plus fort que les particules sont petites.



Figure II - 20 :

Évolution du rapport entre coefficients de diffusion (D_{MO^*}/D_L) avec la surface totale d'échange des particules d'amande.

Pour les trois granulométries de particules, les diagrammes représentant l'évolution des concentrations en lipides (Y_L) et en matières organiques autres que les lipides (Y_{MO^*}) dans la phase liquide et dans les couches successives du solide au cours du temps (**Figure II - 21**) illustrent parfaitement cette différence de comportement vis-à-vis de la diffusion, d'autant plus sensible que les particules sont finement broyées.

Au début de l'extraction aqueuse (t = 0,5 minute), la masse de lipides extraits et donc le rendement sont peu sensibles à la granulométrie des particules (**Figure II - 22** et **Figure II - 23**). Par contre, la fraction non lipidique de matière organique extraite croît linéairement avec la surface totale d'échange des particules d'amande. L'augmentation du nombre total de sites d'extraction immédiatement accessibles du fait de la diminution de la taille des particules d'amande favorise l'extraction des composés hydrosolubles, et en particulier des protéines, alors qu'elle n'agit pas sur l'entraînement des lipides. Cette faible fraction de lipides immédiatement accessibles pourrait correspondre aux gouttelettes lipidiques libérées du contenu cellulaire lors du broyage.



Figure II - 21 :

Évolution théorique des concentrations en lipides (Y_L) et en matières organiques autres que les lipides (Y_{MO^*}) dans la phase liquide et dans les couches successives du solide au cours du temps.



Figure II - 22 :

Évolution des masses extraites avec la surface totale des particules d'amande (t = 0,5 minute).



Figure II - 23 :

Évolution des rendements d'extraction avec la surface totale des particules d'amande (t = 0,5 minute).

L'extraction de la fraction de matière organique non lipidique est toujours plus rapide que celle des lipides (**Figure II - 24**), et l'état d'équilibre pour la diffusion est plus rapidement atteint (**Figure II - 25**). Mais, l'augmentation de la quantité de matière organique non lipidique extraite semble ralentir l'extraction des lipides, ce que traduisait déjà la diminution du coefficient de diffusion des lipides pour la plus faible granulométrie ($0,9.10^{-6}$ cm²/min pour D_L), alors que celui de la matière organique non lipidique était plus élevé ($3,8.10^{-6}$ cm²/min pour D_{MO*}).



C – Granulométrie = 0,650 mm

Figure II - 24 :

Évolution théorique des concentrations en matières organiques totales (Y_{MO}) , en lipides (Y_L) et en matières organiques autres que les lipides (Y_{MO^*}) dans la phase liquide au cours du temps (concentrations normalisées par la valeur à l'état d'équilibre pour la diffusion).



Figure II - 25 :

Comparaison de l'évolution théorique des rendements d'extraction en lipides (R_L) et en matières organiques autres que les lipides (R_{MO^*}) pour les trois granulométries de particules d'amande étudiées.

Par contre, l'augmentation de la quantité de matière non lipidique extraite ne pénalise pas la quantité finale de lipides entraînés à l'équilibre dans la phase aqueuse. Au contraire, les rendements d'extraction en lipides augmentent quasiment linéairement avec les rendements en protéines extraites (**Figure II - 26**). Au final, à l'équilibre diffusionnel, le rendement maximum en lipides est atteint pour la plus faible granulométrie des particules d'amande, correspondant au rendement maximum de matière organique non lipidique.



Figure II - 26 :

Corrélation entre les rendements d'extraction en matières organiques autres que les lipides (R_{MO^*}) et en lipides (R_L) pour les trois granulométries étudiées.

* *

Ce comportement de la fraction lipidique vis-à-vis de l'extraction aqueuse, qui peut paraître paradoxal par comparaison à celui d'un soluté classique, est évidemment lié au caractère non miscible des gouttelettes lipidiques dans l'eau. La mise en contact d'une huile de tournesol avec l'eau sous agitation vigoureuse se traduit par la formation d'une émulsion, mais qui est instable. L'extraction dans les premières minutes d'une fraction de lipides constante quelle que soit la granulométrie de l'amande pourrait correspondre à ce phénomène qui ne met pas en jeu une diffusion de l'eau dans la particule. À l'inverse, la fraction non lipidique extractible à l'eau, constituée essentiellement des protéines hydrosolubles, se comporte comme on pouvait s'y attendre pour un véritable soluté :

Augmentation du rendement d'extraction avec la diminution de la granulométrie (diffusion de l'eau à l'intérieur des particules plus importante).

■ Accélération de l'extraction avec l'augmentation de la surface d'échange.

Parallèlement, l'extraction des lipides qui est en réalité un entraînement d'une phase non miscible dispersée dans l'eau, augmente. Ce phénomène pourrait s'expliquer comme précédemment évoqué par la stabilisation des gouttelettes lipidiques dispersées dans la phase aqueuse, grâce à l'action tensioactive des protéines. Ce rôle stabilisant des protéines hydrosolubles a bien été établi lors d'un essai de mise en contact des protéines isolées avec une huile de tournesol et de l'eau, après agitation vigoureuse de ce mélange. Mais, le décalage des cinétiques d'extraction des lipides et des protéines permet de compléter l'hypothèse d'une simple stabilisation de l'émulsion « huile dans l'eau » à l'extérieur des particules : la libération des protéines par solubilisation dans la phase aqueuse à l'intérieur des particules d'amande leur permettrait de jouer leur rôle tensioactif à la surface des gouttelettes lipidiques contenues dans les cellules et de favoriser leur entraînement dans l'eau sous forme d'émulsion. Le ralentissement observé pour l'extraction des gouttelettes lipidiques lorsque la concentration en matière organique non lipidique, c'est-à-dire en protéines hydrosolubles, augmente s'expliquerait d'une part par l'augmentation de la viscosité de la phase extractante, mais aussi par l'augmentation probable de la taille des gouttelettes lipidiques du fait de la mobilisation d'une plus forte proportion de protéines à l'interface des gouttelettes. La diffusion intraparticulaire en serait alors ralentie.

II.3.5. Bilan sur l'ensemble des résultats acquis

L'ensemble des résultats acquis jusqu'à présent nous permet de mettre en évidence deux points clefs pour la mise au point d'un procédé de fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse :

■ La mobilisation des protéines hydrosolubles du tournesol est un facteur déterminant pour la stabilisation des gouttelettes lipidiques et leur entraînement par l'eau sous forme d'émulsion.

■ La diffusion intraparticulaire est le facteur limitant pour la cinétique d'extraction et surtout d'entraînement des gouttelettes lipidiques, et la diminution de la granulométrie permet d'augmenter les rendements atteints à l'équilibre entre les phases solide et liquide.

Nous allons nous attacher maintenant à étudier l'influence des variables opératoires qui pourraient permettre d'agir sur ces points clefs.

II.4. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PRINCIPAUX FACTEURS SUR L'EXTRACTION AQUEUSE DES GRAINES DE TOURNESOL

Pour cette étude, le protocole de fractionnement des graines par extraction aqueuse est le même que précédemment décrit (**Paragraphe II.1**). La composition des lots de graines de tournesol traités sera précisée pour chaque essai. Seules les conditions opératoires de la mise en contact des graines et de l'eau changeront.

II.4.1. Sélection des facteurs étudiés et choix du domaine expérimental exploré II.4.1.1. Le pH de la solution extractante

La mobilisation des protéines de la graine de tournesol à travers leur solubilisation dans la phase aqueuse est un point clef pour l'entraînement des gouttelettes lipidiques et la stabilisation de l'émulsion huile/eau dans la phase hydrophobe. Or, la solubilité des protéines est très sensible au pH du milieu. Sripad et Narasinga-Rao (1987) ont en particulier étudié l'influence du pH sur les caractéristiques spectrométriques et les propriétés physicochimiques des globulines de tournesol (**Figure II - 27**). Ainsi, en milieu acide (pH < 3), les protéines sont dénaturées et se présentent sous une forme agglomérée avec leurs chaînes latérales repliées. Pour un pH compris entre 3,5 et 9,5, les chaînes latérales se déplient et les sous-unités formant les structures quaternaire et tertiaire se dissocient, pour aboutir à pH supérieur à 10 à une dissociation en polypeptides.



Figure II - 27 :

Évolution de la structure des globulines de tournesol en fonction du pH (Sripad et Narasinga-Rao, 1987).

Cet effet du pH sur l'organisation structurale des protéines agit bien entendu sur leur solubilité, mais aussi sur leurs autres propriétés physicochimiques comme leur caractère tensioactif. En effet, à pH égal à 13, plus de 90 % des protéines de tourteau de tournesol sont extraites (Leyris, 1998), mais sous forme dénaturée. Elles ne présentent d'ailleurs plus aucun caractère tensioactif puisque leur dispersion dans un mélange d'huile et d'eau ne permet pas d'obtenir une émulsion stable.

En conséquence, le pH est un facteur que nous retiendrons pour cette étude, pour un domaine de variation de 3,5 à 9,5.

II.4.1.2. La teneur en graines dans le mélange

Comme l'a montré l'étude de la cinétique d'extraction, pour chaque granulométrie, les rendements en matières lipidique et non lipidique atteignent un maximum traduisant un état

d'équilibre entre le solide et la solution extractante. Cet équilibre pourrait être lié à un phénomène de saturation de la solution extractante sur lequel le rapport eau/graines dans le mélange pourrait agir. Par ailleurs, limiter le volume de phase hydrophile à traiter est un objectif intéressant pour le procédé.

Le facteur associé à la teneur en graines dans le mélange, exprimé en pourcentage massique, a donc été retenu pour cette étude, avec un domaine de variation de 4 à 21 %.

II.4.1.3. La granulométrie et l'efficacité de la mise en contact liquide/solide

Comme nous l'avons vu précédemment, la vitesse d'extraction et le rendement maximum atteint à l'équilibre, dans le cas des amandes extraites en réacteur agité, sont dépendants de la granulométrie des particules.

Lorsque l'extraction est menée après broyage (diamètre moyen de 362 μ m), dans le mixeur Waring Blendor, l'équilibre diffusionnel est atteint beaucoup plus rapidement (moins de deux minutes) et l'augmentation du temps de contact n'agit plus sur le rendement (**Tableau II - 21**), la granulométrie des particules de la phase solide n'étant que peu affectée.

Temps de contact (minutes)	2	4	5	6	8	10
Humidité (%)	$65{,}76\pm0{,}02$	$68{,}58\pm0{,}07$	$69,76\pm0,07$	$69{,}45\pm0{,}09$	$72,\!08 \pm 0,\!00$	$72,\!09\pm0,\!17$
Lipides (% MS)	$36,\!15\pm0,\!01$	$37,08 \pm 0,08$	$39,\!22\pm0,\!49$	$38{,}52\pm0{,}02$	$38,\!76\pm0,\!01$	$38,60 \pm 0,01$
R _T (%)	50,3	48,8	46,6	45,8	48,7	49,8
Taille moyenne (µm)	322	315	303	315	294	285

<u>Conditions opératoires :</u> mixeur Waring Blendor ; lot n° 1 de graines de tournesol classique ; broyage à sec préalable des graines à l'aide du broyeur à couteaux Fritsch 15.302.436 équipé d'une grille de 2 mm ; teneur massique en graines de 15 % dans le mélange de 500 g.

Tableau II - 21 :

Influence du temps de contact graines/eau dans le mixeur Waring Blendor sur la composition chimique de la phase insoluble produite, sur le rendement en lipides extraits (R_T) et sur la taille moyenne des particules de solide.

Seule la répartition entre phase hydrophile et phase hydrophobe est légèrement modifiée par l'augmentation du temps de contact (**Tableau II - 22**) ainsi que la teneur en eau de la phase insoluble (**Tableau II - 21**). Ce dernier effet pourrait en fait être lié à l'élévation de la température du milieu (de 26 à 50°C) qui favorise le gonflement de la structure fibreuse.

Ceci confirme que le mixeur Waring Blendor est un contacteur efficace pour le transfert de matière entre le liquide et le solide, et leur mélange, mais qu'il n'agit pas comme broyeur dès lors que la taille des particules introduites est suffisamment petite.

Temps de contact (minutes)	2	4	5	6	8	10
T _{fin brovage} (°C)	26,0	33,2	40,5	38,2	44,0	50,0
Phase hydrophobe (g)	25,20	30,84	37,72	34,51	35,85	38,77
I hase hyur ophobe (g)	(5,0%)	(6,2 %)	(7,5 %)	(6,9 %)	(7,2 %)	(7,8%)
Phase hydrophile (g)	336,29	317,72	307,09	306,54	300,64	300,58
Thase nyurophile (g)	(67,3 %)	(63,5 %)	(61,4 %)	(61,3 %)	(60,1 %)	(60,1 %)
Phase insoluble (a)	138,51	151,44	155,19	158,95	163,51	160,65
T hase hisoluble (g)	(27,7 %)	(30,3 %)	(31,0 %)	(31,8 %)	(32,7 %)	(32,1 %)
Mélange traité (g)	500,00	500,00	500,00	500,00	500,00	500,00

Tableau II - 22 :

Influence du temps de contact graines/eau dans le mixeur Waring Blendor sur la répartition des fractions obtenues en fin d'extraction aqueuse.

Dans la perspective d'une simplification du procédé et surtout d'une diminution de la taille des particules, favorable au rendement d'extraction, il pourrait être intéressant de coupler l'effet de broyage à l'effet de mélange dans le contacteur solide/liquide. Deux autres types de contacteurs ont été testés dans ce sens :

■ L'émulsificateur Silverson L4RT, muni d'un équipement standard ou d'un équipement duplex (Figure II - 28).

■ Le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A (**Figure II - 29**).



Figure II - 28 :

Émulsificateur Silverson L4RT utilisé pour le broyage des graines de tournesol et leur mélange avec l'eau déminéralisée.



Figure II - 29 :

Broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A utilisé pour le broyage des graines de tournesol et leur mélange avec l'eau déminéralisée.

Dans les deux cas, l'action rotor/stator permet de soumettre la matière à broyer à des forces intenses de friction et de cisaillement (**Figure II - 30**). Les particules sont ainsi broyées et déchirées ; elles éclatent. Un tourbillonnement intense se produit également dans la zone de broyage. L'effet de mélange de ces deux appareils est donc également élevé.



Figure II - 30 :

Schéma de principe de l'action rotor/stator pour les deux contacteurs solide/liquide testés.

Les essais de mise en œuvre de ces deux appareils sont réalisés à partir de graines préalablement broyées à sec à l'aide du broyeur à couteaux Fritsch 15.302.436 équipé d'une grille de maille de 2 mm de diamètre, provenant du lot n° 1, mais aussi d'un nouveau lot de

graines de tournesol classique pour le second contacteur. La teneur en eau et en matières volatiles et la teneur en lipides de ce lot n° 2 sont respectivement de 4,21 \pm 0,28 % et 44,86 \pm 0,11 %.

Les résultats obtenus sont comparés à ceux de la mise en œuvre du mixeur Waring Blendor à partir de graines entières ou pré-broyées (**Tableau II - 23** et **Tableau II - 24**) :

■ Le broyage des graines entières dans le mixeur Waring Blendor apparaît le moins efficace, ce qui limite le rendement d'extraction des lipides à 38,1 %. Par contre, après broyage des particules, il conduit à des résultats identiques pour les deux lots de graines utilisés (46,6 % et 46,7 %) bien que leurs teneurs initiales en lipides soient différentes.

■ Le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A permet d'atteindre des rendements équivalents (45,5 %) à ceux obtenus avec le mixeur Waring Blendor pour les graines pré-broyées, pour des temps de contact équivalents (5 minutes). L'augmentation de la durée du traitement (10 minutes) permet alors d'atteindre des valeurs supérieures (55,9 %), essentiellement dues à un effet de broyage plus prononcé.

■ Lorsqu'il est muni de l'équipement standard avec une grille de maille de 2 mm de côté, l'émulsificateur Silverson L4RT apparaît un peu moins efficace (42,7 %) dans les conditions mises en œuvre, correspondant à une vitesse de rotation du rotor fixée à 4000 rpm. Ce résultat pourrait être amélioré pour des vitesses de rotation plus élevées.

Contacteur utilisé	Waring Blendor		Silverso	Silverson L4RT ¹		Fryma Koruma MZ-50/A ¹	
N° d'essai	1	2	3	4	5	6	
$T_{fin broyage}$ (°C)	40,5	37,7	42,4	n.d.	28,1	25,3	
Phase hydrophobe (g)	37,72 (7,5 %)	39,30 (7,9 %)	37,90 (7,6 %)	335,28	28,95 (5,8 %)	41,35 (8,3 %)	
Phase hydrophile (g)	307,09 (61,4 %)	301,82 (60,4 %)	309,35 (61,9 %)	(67,1 %)	328,20 (65,6 %)	299,72 (59,9 %)	
Phase insoluble (g)	155,19 (31,0 %)	158,88 (31,8 %)	152,75 (30,5 %)	164,72 (32,9 %)	142,85 (28,6 %)	158,93 (31,8 %)	
Mélange traité (g)	500,00	500,00	500,00	500,00	500,00	500,00	

<u>Conditions opératoires :</u> teneur massique en graines de 15 % dans le mélange pour les six essais réalisés ; graines pré-broyées pour les essais n° 1 et n° 3 à 6 ; graines entières pour l'essai n° 2 ; lot n° 1 pour les essais n° 1, 2, 4 et 6 ; lot n° 2 pour les essais n° 3 et 5 ; temps de contact égal à 5 minutes pour les essais n° 1 à 5 ; temps de contact égal à 10 minutes pour l'essai n° 6. $-^{1}$ Pour l'émulsificateur Silverson L4RT et le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A, les essais ont été réalisés sur un mélange de 1000 g (essai n° 4), de 2000 g (essai n° 5) et de 1500 g (essai n° 6) ; les mélanges traités ont ensuite été rapportés à 500 g pour faciliter la comparaison.

Tableau II - 23 :

Répartition des fractions obtenues en fin d'extraction aqueuse pour les six essais mis en œuvre.

Contacteur utilisé	Waring Blendor		Silverson L4RT		Fryma Koruma MZ-50/A	
N° d'essai	1	2	3	4	5	6
Humidité (%)	$69,76\pm0,07$	$68{,}80\pm0{,}01$	$64{,}00\pm0{,}05$	$70{,}24\pm0{,}01$	$64{,}72\pm0{,}09$	$71,\!76\pm0,\!04$
Lipides (% MS)	$39,22 \pm 0,49$	$43,06 \pm 0,32$	$42,02 \pm 0,37$	$40,\!28\pm0,\!72$	$35,53 \pm 0,41$	$33,85 \pm 0,04$
\mathbf{R}_{T} (%)	46,6	38,1	46,7	42,7	45,5	55,9

Tableau II - 24 :

Composition chimique de la phase insoluble produite et rendement en lipides extraits (R_T) pour les six essais mis en œuvre.

C'est donc l'émulsificateur Silverson L4RT, muni cette fois de l'unité de mélange duplex (**Figure II - 28**), qui a été choisi pour étudier l'influence des trois facteurs retenus : le pH de la solution extractante, la teneur massique en graines dans le mélange et la vitesse de rotation du rotor. Les graines utilisées pour cette étude proviennent du lot n° 1 et n'ont subi aucun broyage à sec préalable. De plus, le temps de contact graines/eau est ici choisi égal à cinq minutes.

II.4.2. Construction du plan d'expériences

Le plan d'expériences choisi est construit à partir d'une matrice de Doehlert dans le domaine expérimental rapporté dans le **Tableau II - 25**.

	Variable	Centre d'intérêt (U _i ⁰)	Pas de variation (ΔU_i)	Domaine
U ₁	pH de la solution extractante	6,5	3,0	3,5 - 9,5
U_2	Teneur massique en graines (%)	12,5	8,5	4,0-21,0
U_3	Vitesse de rotation du rotor (rpm)	5500	1850	3650 - 7350

Tableau II - 25 :

Domaine expérimental pour l'étude de l'influence du pH de la solution extractante, de la teneur massique en graines dans le mélange et de la vitesse de rotation du rotor sur le fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse.

Les réponses étudiées sont les rendements d'extraction en lipides (R_T) et en protéines (R_{PT}), calculés à partir des teneurs résiduelles dans la phase insoluble isolée. Le **Tableau II - 26** rassemble les conditions opératoires et les résultats obtenus aux différents points définis par le plan d'expériences (**Annexe expérimentale 4**).

N° de l'essai	X ₁	pH de la solution extractante	X ₂	Teneur massique en graines (%)	X ₃	Vitesse de rotation du rotor (rpm)	R _T (%)	R _{PT} (%)
1	1,0	9,5	0,000	12,5	0,000	5500	56,3	34,3
2	- 1,0	3,5	0,000	12,5	0,000	5500	55,8	40,9
3	0,5	8,0	0,866	19,9	0,000	5500	50,0	49,2
4	- 0,5	5,0	- 0,866	5,1	0,000	5500	67,6	20,9
5	0,5	8,0	- 0,866	5,1	0,000	5500	59,7	20,4
6	- 0,5	5,0	0,866	19,9	0,000	5500	51,7	40,1
7	0,5	8,0	0,289	15,0	0,816	7010	60,1	35,3
8	- 0,5	5,0	- 0,289	10,0	- 0,816	3990	48,1	28,1
9	0,5	8,0	- 0,289	10,0	- 0,816	3990	49,0	33,2
10	0,0	6,5	0,577	17,4	- 0,816	3990	46,7	31,6
11	- 0,5	5,0	0,289	15,0	0,816	7010	56,6	39,4
12	0,0	6,5	- 0,577	7,6	0,816	7010	51,3	23,0
13	0,0	6,5	0,000	12,5	0,000	5500	52,1	27,1
14	0,0	6,5	0,000	12,5	0,000	5500	52,5	27,2
15	0,0	6,5	0,000	12,5	0,000	5500	58,1	35,5
16	0,0	6,5	0,000	12,5	0,000	5500	53,9	30,0

Tableau II - 26 :

Matrice codée et variables explicites utilisées par le plan d'expériences. Résultats obtenus pour les rendements d'extraction en lipides (R_T) et en protéines (R_{PT}) aux différents points expérimentaux.

II.4.3. Analyse des résultats

Les coefficients des modèles polynomiaux du second degré reliant les réponses expérimentales R_T et R_{PT} aux trois variables indépendantes codées sont calculés grâce au logiciel Excel[©] par la méthode des moindres carrés (**Tableau II - 27**).

	Rendement of	d'extraction e	n lipides (R _T)	Rendement d'	extraction en	protéines (R _{PT})
Coefficient	Valeur (%)	± (%)	Coefficient significatif	Valeur (%)	± (%)	Coefficient significatif
a ₀	54,15	2,33	Oui	29,95	2,08	Oui
a ₁	- 0,53	2,33	Non	- 0,46	2,08	Non
a ₂	- 4,83	2,33	Oui	12,59	2,09	Oui
a ₃	4,93	2,33	Oui	0,99	2,09	Non
a ₁₁	1,87	4,03	Non	7,66	3,61	Oui
a ₂₂	3,52	4,04	Non	1,07	3,61	Non
a ₃₃	- 4,64	3,81	Oui	0,54	3,41	Non
a ₁₂	3,59	5,38	Non	5,50	4,82	Oui
a ₁₃	0,33	6,02	Non	- 7,60	5,39	Oui
a ₂₃	6,92	6,02	Oui	7,09	5,39	Oui

Tableau II - 27 :

Analyse statistique des coefficients de l'équation modélisant les rendements d'extraction en lipides (R_T) et en protéines (R_{PT}) par le test de Student.

La répétition du point central de la matrice de Doehlert fournit une estimation de l'écart-type expérimental, égal à \pm 2,8 % pour R_T et à \pm 3,9 % pour R_{PT}. La comparaison des rendements expérimentaux et calculés (**Tableau II - 28**) montre que les modèles représentent de façon satisfaisante l'ensemble des résultats, avec des écarts maximum de \pm 4,5 % pour R_T et de \pm 3,4 % pour R_{PT}.

	Rendement d'extraction en lipides (R _T)			Rendement d	'extraction en pr	otéines (R _{PT})
N° de l'essai	Expérience (%)	Modèle (%)	Δ (%)	Expérience (%)	Modèle (%)	Δ (%)
1	56,3	55,5	- 0,8	34,3	37,1	2,8
2	55,8	56,6	0,8	40,9	38,1	- 2,8
3	50,0	54,4	4,4	49,2	45,7	- 3,4
4	67,6	63,3	- 4,4	20,9	24,4	3,4
5	59,7	59,6	- 0,1	20,4	19,1	- 1,3
6	51,7	51,8	0,1	40,1	41,4	1,3
7	60,1	56,5	- 3,6	35,3	35,9	0,6
8	48,1	51,7	3,6	28,1	27,5	- 0,6
9	49,0	49,9	0,9	33,2	31,6	- 1,6
10	46,7	42,2	- 4,5	31,6	33,8	2,2
11	56,6	55,7	- 0,9	39,4	41,0	1,6
12	51,3	55,8	4,5	23,0	20,9	- 2,2
13	52,1	54,2	2,0	27,1	29,9	2,9
14	52,5	54,2	1,7	27,2	29,9	2,8
15	58,1	54,2	- 4,0	35,5	29,9	- 5,5
16	53,9	54,2	0,3	30,0	29,9	- 0,1

Tableau II - 28 :

Valeurs expérimentales et valeurs calculées à partir du modèle polynomial pour les rendements d'extraction en lipides (R_T) et en protéines (R_{PT}).

Par ailleurs, le calcul des seuils de signification pour chacun des coefficients montre que les modèles peuvent s'écrire sous forme simplifiée :

$$\mathbf{R}_{\mathrm{T}} = 54,15 - (4,83 \times \mathbf{X}_{2}) + (4,93 \times \mathbf{X}_{3}) + (3,52 \times \mathbf{X}_{2}^{2}) - (4,64 \times \mathbf{X}_{3}^{2}) + (6,92 \times \mathbf{X}_{2} \times \mathbf{X}_{3}) \text{ et}$$

$$\mathbf{R}_{\mathrm{PT}} = 29,95 + (12,59 \times \mathbf{X}_{2}) + (7,66 \times \mathbf{X}_{1}^{2}) + (5,50 \times \mathbf{X}_{1} \times \mathbf{X}_{2}) - (7,60 \times \mathbf{X}_{1} \times \mathbf{X}_{3}) + (7,09 \times \mathbf{X}_{2} \times \mathbf{X}_{3})$$

Ceci fait apparaître en première approximation que le facteur correspondant au pH de la solution extractante n'a pas d'influence significative sur le rendement d'extraction en lipides dans le domaine de variation envisagé, alors que la teneur massique en graines dans le mélange et la vitesse de rotation du rotor agissent effectivement sur l'efficacité de l'extraction et qu'elles sont en interaction. La teneur massique en graines dans le mélange agit aussi sur l'efficacité de l'extraction des protéines. Il en est de même pour le pH de la solution extractante, mais dans une moindre mesure. Pour le rendement R_{PT} , les trois facteurs sont également en interaction.

Les surfaces de réponse tracées grâce à ces modèles (**Figure II - 31** à **Figure II - 36**) illustrent parfaitement ces résultats :



Figure II - 31 :

Courbe d'isoréponse du rendement R_T d'extraction en lipides (en %) (représentation faite en fonction du pH de la solution extractante et de la teneur massique en graines dans le mélange pour une vitesse de rotation du rotor égale à 5500 rpm).



Figure II - 32 :

Courbe d'isoréponse du rendement R_T d'extraction en lipides (en %) (représentation faite en fonction de la teneur massique en graines dans le mélange et de la vitesse de rotation du rotor pour une valeur de pH égale à 6,5).



Figure II - 33 :

Courbe d'isoréponse du rendement R_T d'extraction en lipides (en %) (représentation faite en fonction du pH de la solution extractante et de la vitesse de rotation du rotor pour une teneur massique en graines dans le mélange de 12,5 %).



Figure II - 34 :

Courbe d'isoréponse du rendement R_{PT} d'extraction en protéines (en %) (représentation faite en fonction du pH de la solution extractante et de la teneur massique en graines dans le mélange pour une vitesse de rotation du rotor égale à 5500 rpm).



Figure II - 35 :

Courbe d'isoréponse du rendement R_{PT} d'extraction en protéines (en %) (représentation faite en fonction de la teneur massique en graines dans le mélange et de la vitesse de rotation du rotor pour une valeur de pH égale à 6,5).



Figure II - 36 :

Courbe d'isoréponse du rendement R_{PT} d'extraction en protéines (en %) (représentation faite en fonction du pH de la solution extractante et de la vitesse de rotation du rotor pour une teneur massique en graines dans le mélange de 12,5 %).

■ La diminution de la teneur massique en graines dans le mélange permet d'améliorer nettement le rendement en lipides extraits (**Figure II - 32**). Et, si l'augmentation de la vitesse de rotation du rotor permet aussi d'augmenter le rendement pour une forte teneur en graines, une valeur moyenne pour ce facteur s'avère suffisante pour atteindre un rendement supérieur à 60 % lorsque la teneur en graines est faible.

Par contre, l'effet de la vitesse de rotation du rotor est faible sur le rendement en protéines extraites qui augmente surtout de façon significative avec l'augmentation de la teneur en graines du milieu (**Figure II - 35**).

Ce résultat, qui peut paraître contradictoire avec ceux de l'étude de la cinétique d'extraction des amandes broyées en contacteur agité, a néanmoins été confirmé dans le cas de la mise en œuvre du mixeur Waring Blendor pour les graines pré-broyées.

Ainsi, le rendement en lipides extraits passe de 46,6 à 69,2 % pour une teneur en graines broyées divisée par 2, alors que le rendement en matière organique non lipidique et non fibreuse ($R_{MO^{**}}$), constituée essentiellement des protéines, diminue de 35,0 à 16,9 % (**Tableau II - 29**).

	Teneur massique (%)	7,5	15,0
	Rapport eau/huile	27,0	12,5
Dhaga	Humidité (%)	$57,\!14 \pm 0,\!29$	$55,75\pm0,45$
hydrophobe	Cendres minérales (% MS)	$0,50 \pm 0,04$	$1,72 \pm 0,18$
nyurophobe	Lipides (% MS)	$90,68 \pm 1,85$	83,83 ± 0,67
Dhaga	Humidité (%)	$98,83 \pm 0,00$	$98,10 \pm 0,01$
r nase bydrophilo	Cendres minérales (% MS)	$6,36 \pm 0,67$	$8,24 \pm 0,22$
nyuropinie	Lipides (% MS)	n.d.	$39,36 \pm 0,53$
Dhaga	Humidité (%)	$73,\!42 \pm 0,\!16$	$69,76 \pm 0,07$
rnase	Cendres minérales (% MS)	$3,14 \pm 0,07$	$3,01 \pm 0,01$
insoluble	Lipides (% MS)	$25,31 \pm 0,05$	$39,22 \pm 0,49$
	\mathbf{R}_{T} (%)	69,2	46,6
	R _{MO**} (%)	16,9	35,0

<u>Conditions opératoires :</u> temps de contact graines/eau de 5 minutes dans le mixeur Waring Blendor ; lot n° 1 de graines de tournesol classique ; broyage à sec préalable des graines à l'aide du broyeur à couteaux Fritsch 15.302.436 équipé d'une grille de 2 mm ; teneur massique en graines de 7,5 % et de 15,0 % dans le mélange de 500 g.

Tableau II - 29 :

Influence de la teneur massique en graines dans le mélange sur la composition chimique des phases produites, sur le rendement en lipides extraits (R_T) et sur le rendement en matière organique non lipidique et non fibreuse extraite ($R_{MO^{**}}$).

La corrélation entre la quantité de protéines extraites et la quantité de lipides entraînés n'est donc pas satisfaisante puisque les meilleurs rendements en lipides extraits sont atteints au détriment du rendement en protéines extraites, lorsque le ratio eau/graines et donc le rapport eau/huile augmentent. Remarquons que dans les conditions de plus forte dilution, c'est-à-dire pour des teneurs en graines faibles, la masse de phase hydrophobe, après homogénéisation et séparation, diminue nettement (**Tableau II - 30** : 23,85 g à 7,5 % de graines pour 37,72 g à 15,0 % de graines), alors que simultanément la masse de phase hydrophile augmente. La teneur en lipides dans la phase hydrophobe a augmenté (de 83,8 à 90,7 %), et la taille moyenne des gouttelettes lipidiques en émulsion dans l'eau a diminué (1,54 \pm 0,38 µm pour 15,0 % en graines contre 1,06 \pm 0,28 µm pour 7,5 % en graines).

Teneur massique (%)	7,5	15,0
T _{fin broyage} (°C)	39,6	40,5
Phase hydrophobe (g)	23,85 (4,8 %)	37,72 (7,5 %)
Phase hydrophile (g)	397,22 (79,4 %)	307,09 (61,4 %)
Phase insoluble (g)	78,94 (15,8 %)	155,19 (31,0 %)
Mélange traité (g)	500,00	500,00

Tableau II - 30 :

Influence de la teneur massique en graines dans le mélange sur la répartition des fractions obtenues en fin d'extraction aqueuse.

Ces résultats apportent une indication supplémentaire sur le rôle des protéines dans le mécanisme d'entraînement des lipides. Si les protéines, par leur rôle tensioactif, facilitent l'entraînement des gouttelettes lipidiques et stabilisent l'émulsion formée, elles ralentissent la diffusion des gouttelettes dans le solide comme le montre l'étude cinétique (**Paragraphe II.3**). Et même, leur accumulation dans la phase hydrophile défavorise l'extraction des lipides. Un rendement d'extraction des protéines limité (de 15 à 20 %), en milieu dilué (teneur massique en graines dans le mélange comprise entre 5,0 et 7,5 %), permet d'atteindre les meilleurs rendements d'entraînement des lipides (de 58 à 66 %). Le rapport théorique protéines/lipides est alors situé entre 0,07 et 0,11.

■ Le pH a peu d'effet sur le rendement en lipides extraits par comparaison aux deux autres facteurs, la teneur massique en graines dans le mélange et la vitesse de rotation du rotor. À faible teneur en graines, conditions favorables à l'entraînement des lipides, une diminution du pH vers les valeurs acides semble néanmoins augmenter le rendement en lipides extraits (**Figure II - 31**).

À l'inverse et comme on pouvait s'y attendre, à forte teneur en graines, conditions favorables à l'extraction des protéines, c'est une augmentation du pH qui favorise le rendement en protéines extraites (**Figure II - 34**).

Comme précédemment, ces résultats indiquent que ce n'est pas la quantité de protéines extraites qui est déterminante pour l'entraînement des lipides, mais plutôt leur qualité. À pH alcalin (9,5), si la solubilisation des protéines est favorisée du fait de la dissociation des sous-unités, celles-ci pourraient aussi perdre leurs propriétés tensioactives à cause de leur dénaturation. À pH acide (3,5), peu favorable à la solubilisation des protéines (Canella et al., 1985), le déploiement des chaînes protéiques serait un facteur favorable à leur activité émulsifiante.

Cet effet défavorable d'une augmentation du pH sur l'entraînement des lipides a été confirmé dans le cas de la mise en œuvre du mixeur Waring Blendor avec les graines prébroyées (**Tableau II - 31** et **Tableau II - 32**). Pour une teneur massique en graines dans le mélange égale à 15 %, le rendement en lipides extraits passe de 46,6 % pour un pH égal à 6,5, à seulement 26,1 % pour un pH égal à 9,75.

Solution extractante	Solution alcaline $(NaOH, pH = 9,75)$	Eau déminéralisée $(pH = 6,5)$
T _{fin broyage} (°C)	37,5	40,5
Phase hydrophobe (g)	15,99 (3,2 %)	37,72 (7,5 %)
Phase hydrophile (g)	323,70 (64,7 %)	307,09 (61,4 %)
Phase insoluble (g)	160,31 (32,1 %)	155,19 (31,0 %)
Mélange traité (g)	500,00	500,00

<u>Conditions opératoires :</u> temps de contact graines/eau de 5 minutes dans le mixeur Waring Blendor ; lot n° 1 de graines de tournesol classique ; broyage à sec préalable des graines à l'aide du broyeur à couteaux Fritsch 15.302.436 équipé d'une grille de 2 mm ; teneur massique en graines de 15 % dans le mélange de 500 g.

Tableau II - 31 :

Influence du pH de la solution extractante sur la répartition des fractions obtenues en fin d'extraction aqueuse.

	Solution extractante	Solution alcaline (NaOH, pH = 9,75)	Eau déminéralisée (pH = 6,5)
Dhoco	Humidité (%)	$73,\!44 \pm 0,\!01$	$55,75 \pm 0,45$
r nase hydrophobe	Cendres minérales (% MS)	$1,26 \pm 0,02$	$1,72 \pm 0,18$
nyurophobe	Lipides (% MS)	$86,39 \pm 1,58$	$83,83 \pm 0,67$
Dhaga	Humidité (%)	$97{,}87 \pm 0{,}00$	$98,10 \pm 0,01$
r nase bydrophilo	Cendres minérales (% MS)	$4,83 \pm 1,43$	$8,24 \pm 0,22$
nyuropine	Lipides (% MS)	n.d.	$39,36 \pm 0,53$
Dhaga	Humidité (%)	$64{,}69\pm0{,}09$	$69,76 \pm 0,07$
incolublo	Cendres minérales (% MS)	$2,39 \pm 0,00$	3,01 ± 0,01
insoluble	Lipides (% MS)	$45,01 \pm 0,12$	$39,22 \pm 0,49$
	$\mathbf{R}_{\mathbf{T}}$ (%)	26,1	46,6

Tableau II - 32 :

Influence du pH de la solution extractante sur la composition chimique des phases produites et sur le rendement en lipides extraits (R_T).

*
*
*

En conclusion, des rendements en lipides extraits supérieurs à 60 % peuvent être obtenus dès lors que la teneur en graines dans le mélange est faible. Le couplage du broyage avec une agitation vigoureuse dans un contacteur du type de l'émulsificateur Silverson L4RT permet de travailler directement avec la graine entière, et pour des temps de contact graines/eau faibles (5 minutes).

Dans ces conditions, le rendement en protéines extraites est faible, correspondant essentiellement à la fraction hydrosoluble des protéines, probablement du type albumine, dont l'activité tensioactive s'avère suffisante pour stabiliser l'émulsion « huile dans l'eau » de la phase hydrophobe. Un pH de la solution extractante égal à 6,5, qui présente l'avantage de ne nécessiter aucun additif dans le milieu d'extraction, s'avère suffisant pour atteindre ces

rendements en lipides extraits élevés. Une légère diminution de ce facteur jusqu'à des valeurs voisines de 3,5 permet cependant d'améliorer encore davantage ce résultat.

Une diminution de la taille des particules permettrait vraisemblablement d'obtenir une extraction quasi-totale des lipides. En effet, la prolongation du traitement des graines dans un contacteur du type du broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A jusqu'à 120 minutes permet de diminuer la taille moyenne des particules du résidu solide jusqu'à des valeurs de 162 μ m, alors qu'elle était de près du double après pré-broyage des graines et traitement au mixeur Waring Blendor (**Tableau II - 15**). Le rendement en lipides extraits est alors proche de 70 % (**Tableau II - 33**), alors qu'il était de 45,5 % en cinq minutes de temps de contact.

T _{fin broyage} (°C)	25,3
Phase hydrophobe (g)	139,40 (11,6 %)
Phase hydrophile (g)	569,55 (47,5 %)
Phase insoluble (g)	491,05 (40,9 %)
Mélange traité (g)	1.200,00
Humidité (%)	$74,52 \pm 0,01$
Lipides (% MS)	$19,93 \pm 0, 30$
R _T (%)	69,9

<u>Conditions opératoires :</u> temps de contact graines/eau de 120 minutes dans le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A ; lot n° 1 de graines de tournesol classique ; pas de broyage à sec préalable des graines qui sont donc introduites entières ; teneur massique en graines de 15 % dans le mélange de 1200 g.

Tableau II - 33 :

Effet d'une augmentation de la durée de traitement des graines entières dans le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A sur l'efficacité du procédé d'extraction aqueuse.

Cependant, cette orientation pose problème dans la perspective de la mise au point d'un procédé en raison du coût énergétique du broyage, et des difficultés prévisibles pour l'étape de séparation de la phase insoluble.

Une alternative pourrait être de déplacer l'équilibre diffusionnel atteint, du fait de la saturation de la solution extractante, soit en gouttelettes lipidiques, soit en protéines extraites. Ce déplacement de l'équilibre pourra être obtenu par dilution du milieu par l'eau, en réalisant une extraction répétée par étage.

II.5. ÉTUDE DE L'EXTRACTION ÉTAGÉE DES LIPIDES DES GRAINES DE TOURNESOL

II.5.1. Étude de l'épuisement en lipides

Les essais sont réalisés à partir d'un lot de graines de tournesol classique (lot n° 3) dont la teneur en eau et en matières volatiles est de $3,50 \pm 0,28$ % et la teneur en lipides de $43,76 \pm 0,55$ %. Les graines sont pré-broyées au broyeur à couteaux Fritsch 15.302.436 équipé d'une grille de 2 mm, et mises en contact avec l'eau (teneur massique en graines dans le mélange initial égale à 15 %), pour un temps de contact de cinq minutes.

Après séparation, la phase insoluble est à nouveau extraite par ajout d'eau, dans une proportion telle que la teneur massique en phase insoluble dans le mélange soit maintenue à 15 %. L'opération est répétée cinq fois, correspondant à cinq étages d'extraction par du solvant neuf. Deux contacteurs sont testés en parallèle : le mixeur Waring Blendor et le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A.

Pour les deux broyeurs, les résultats obtenus (**Tableau II - 34** à **Tableau II - 36**) montrent que la mise en contact de la phase insoluble avec un apport d'eau, après séparation des phases liquides hydrophobe et hydrophile, permet effectivement un épuisement progressif du solide en lipides. Le rendement cumulé en lipides extraits est de 94,1 % pour le mixeur Waring Blendor, de 96,0 % pour le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A (**Tableau II - 36**), et la teneur finale en lipides dans la phase insoluble issue du cinquième étage d'extraction est inférieure à 12 % dans le premier cas, à 5 % dans le second (**Tableau II - 35**).

L'efficacité d'extraction est la meilleure pour le troisième étage avec le mixeur Waring Blendor (59,3 %), et pour le deuxième étage avec le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A (74,4 %). De plus, dans les deux cas, environ 90 % des lipides sont extraits dès le troisième étage. Avec le mixeur Waring Blendor, l'extraction des protéines, estimée par différence (matière organique non lipidique et non fibreuse), suit d'ailleurs la même évolution que l'extraction des lipides (**Figure II - 37**).

	N° de l'étage	1	2	3	4	5
	T _{fin brovage} (°C)	45,7	45,6	34,9	38,0	44,1
Waring	Surnageant (g)	746,93	1332,90	2097,53	1513,37	1403,58 (85,1 %)
Blendor	Phase insoluble (g)	253,07	354,25	264,11	247,33	245,30 (14,9 %)
	Mélange traité (g)	1000,00	1687,15	2361,63	1760,70	1648,88
F	T _{fin brovage} (°C)	25,5	22,3	22,3	22,0	22,1
Г ГУША Котито	Surnageant (g)	760,13	1336,18	1489,63	1485,53	1552,79 (86,1 %)
$M7-50/\Delta$	Phase insoluble (g)	239,87	262,95	263,39	270,39	249,79 (13,9 %)
10122-30/A	Mélange traité (g)	1000,00	1599,13	1753,01	1755,92	1802,58

<u>Conditions opératoires :</u> temps de contact solide/eau de 5 minutes dans les deux contacteurs et pour tous les étages ; lot n° 3 de graines de tournesol classique ; broyage à sec préalable des graines à l'aide du broyeur à couteaux Fritsch 15.302.436 équipé d'une grille de 2 mm ; teneur massique en graines de 15 % dans le mélange initial (1000 g pour le mixeur Waring Blendor et 2000 g pour le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A¹) ; maintien à 15 % de la teneur massique en solide frais dans le mélange pour les étages n° 2 à 5. – ¹ Pour le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A, le mélange initial traité a été rapporté à 1000 g pour faciliter la comparaison.

Tableau II - 34 :

Extraction répétée des graines de tournesol par l'eau : évolution de la quantité de phase insoluble produite pour chaque étage.

	N° de l'étage	1	2	3	4	5
Waring	Humidité (%)	$63,\!26\pm0,\!08$	$82,\!13\pm0,\!12$	$85,\!80\pm0,\!11$	$84{,}68\pm0{,}16$	$86,\!99\pm0,\!06$
Blendor	Lipides (% MS)	$42{,}49\pm0{,}14$	$\textbf{26,}07 \pm 0,\!17$	$17{,}90\pm0{,}13$	$11,\!21\pm0,\!21$	$11,\!79\pm0,\!11$
Fryma Komumo	Humidité (%)	$60{,}80\pm0{,}06$	$74,\!23\pm0,\!12$	$78,\!08 \pm 0,\!08$	$82,\!83\pm0,\!07$	$78,71 \pm 0,09$
MZ-50/A	Lipides (% MS)	$35{,}72\pm0{,}18$	$12{,}69\pm0{,}15$	9,11 ± 0,09	$6{,}67 \pm 0{,}17$	$4,\!79\pm0,\!14$

Tableau II - 35 :

Extraction répétée des graines de tournesol par l'eau : évolution de la composition chimique de la phase insoluble produite pour chaque étage.

	N° de l'étage	1	2	3	4	5
	Rapport eau/huile	13,5	40,4	139,3	256,6	379,2
Waring Blendor	R _T (%), pour l'étage	37,6	58,2	59,3	36,7	11,5
	R _T (%), cumulé	37,6	73,9	89,4	93,3	94,1
Frymo Korumo	Rapport eau/huile	13,5	44,8	195,9	322,7	567,3
rryma Koruma M7-50/A	R _T (%), pour l'étage	47,0	74,4	38,8	41,2	17,8
1 v1Z-3 0/A	R _T (%), cumulé	47,0	86,4	91,7	95,1	96,0

Tableau II - 36 :

Extraction répétée des graines de tournesol par l'eau : évolution du rendement en lipides extraits (R_T) pour chaque étage.



Figure II - 37 :

Évolution du rendement cumulé en lipides extraits (R_T) et du rendement cumulé en matière organique non lipidique et non fibreuse extraite ($R_{MO^{**}}$) en fonction du nombre d'étages, pour les essais réalisés avec le mixeur Waring Blendor.

II.5.2. Extraction étagée par recyclage de la phase hydrophile

Les essais sont réalisés à partir du premier lot de graines de tournesol (lot n° 1). Les graines sont introduites entières dans le mixeur Waring Blendor, avec une teneur massique en graines égale à 15 % dans le mélange initial de 1200 g, et traitées pendant cinq minutes. Après séparation des trois phases, la phase insoluble et la phase hydrophile sont réintroduites dans le contacteur. L'opération est répétée cinq fois (**Tableau II - 37** à **Tableau II - 39**).

N° de l'étage	1	2	3	4	5
T _{fin brovage} (°C)	37,7	36,9	37,5	25,1	32,8
Phase hydrophobe (g) (cumul)	94,31	172,34	193,69	225,39	238,77 (19,9 %)
Par étage (g)	94,31	78,03	21,35	31,70	13,38
Phase hydrophile (g)	724,36	611,38	590,27	538,99	527,75 (44,0 %)
Phase insoluble (g)	381,33	416,28	416,04	435,62	433,48 (36,1 %)
Mélange traité (g)	1200.00	1105,69	1027,66	1006,31	974.61

<u>Conditions opératoires :</u> temps de contact solide/eau de 5 minutes dans le mixeur Waring Blendor et pour tous les étages ; lot n° 1 de graines de tournesol classique ; pas de broyage à sec préalable des graines qui sont donc introduites entières ; teneur massique en graines de 15 % dans le mélange initial de 1200 g ; recyclage de la phase hydrophile provenant de l'étage précédent pour les étages n° 2 à 5.

Tableau II - 37 :

Extraction répétée des graines de tournesol par recyclage de la phase hydrophile : évolution de la répartition des fractions obtenues pour chaque étage.

N° de l'étage	1	2	3	4	5
Humidité (%)	$68,\!80\pm0,\!01$	$76,56 \pm 0,02$	$77,56 \pm 0,29$	$80,63 \pm 0,09$	$80,90 \pm 0,33$
Lipides (% MS)	$43,06 \pm 0,32$	$34,26 \pm 0,18$	$26,\!67 \pm 0,\!04$	$16,44 \pm 0,17$	$12,77 \pm 0,22$

Tableau II - 38 :

Extraction répétée des graines de tournesol par recyclage de la phase hydrophile : évolution de la composition chimique de la phase insoluble produite pour chaque étage.

N° de l'étage	1	2	3	4	5
Rapport eau/huile	12,5	$\approx 19,3^1$	$\approx 27,8^{1}$	\approx 36,7 ¹	$\approx 64,2^1$
R _T (%), pour l'étage	38,1	34,7	25,5	44,3	23,8
R _T (%), cumulé	38,1	59,6	69,9	83,2	87,2

¹ Pour les étages n° 2 à 5, le rapport eau/huile est estimé sur la base d'une phase hydrophile en provenance de l'étage précédent ne contenant que de l'eau et ayant par conséquent un résidu sec nul.

Tableau II - 39 :

Extraction répétée des graines de tournesol par recyclage de la phase hydrophile : évolution du rendement en lipides extraits (R_T) pour chaque étage.

Si le rendement en lipides extraits du premier étage d'extraction (38,1 %) est très voisin de celui atteint précédemment (**Tableau II - 36** : 37,6 %), ce qui confirme l'absence d'effet significatif d'un changement du lot de graines de tournesol, il n'en est pas de même pour les étages suivants (**Figure II - 38**). Un rendement proche de 90 % en lipides extraits n'est atteint qu'au bout du cinquième étage de recyclage de la phase hydrophile, alors que trois étages suffisaient dans le cas de l'extraction répétée à l'eau.



Figure II - 38 :

Évolution du rendement cumulé en lipides extraits (R_T) et du rendement cumulé en matière organique non lipidique et non fibreuse extraite ($R_{MO^{**}}$) en fonction du nombre d'étages.

Néanmoins, l'élimination de la phase hydrophobe du milieu d'extraction permet effectivement de déplacer l'équilibre diffusionnel des gouttelettes lipidiques. L'extraction simultanée des protéines, bien que légèrement plus faible que dans le cas de l'extraction par apport d'eau aux premier et second étages, suit celle des lipides (**Figure II - 38**). Le fait que les graines ne soient pas préalablement broyées pourrait expliquer les valeurs un peu plus faibles des rendements observés. Par contre, le recyclage de la phase hydrophile, enrichie en protéines, même si une partie d'entre-elles sont éliminées à chaque étage avec la phase hydrophobe séparée, se traduit par une nette limitation de la diffusion dans le solide, à tel point qu'une partie des protéines initialement solubilisées dans la phase hydrophile seraient retenues dans la phase insoluble au fur et à mesure de sa remise en contact dans les étages successifs.

En conclusion, ces résultats confirment que les gouttelettes lipidiques entraînées sous forme d'émulsion et les protéines solubilisées sont responsables d'une limitation diffusionnelle dans le solide. L'élimination de la phase hydrophobe sous sa forme d'émulsion concentrée en lipides permet effectivement de déplacer l'équilibre diffusionnel. Mais, l'enrichissement de la phase hydrophile en protéines solubles ralentit l'entraînement des lipides. Un apport d'eau permettrait cependant de limiter cet effet.

Des rendements d'extraction des lipides de la graine de tournesol supérieurs à 80 % peuvent donc être atteints, pour une teneur massique en graines dans l'eau de 15 %, à l'issue de quatre mises en contact de cinq minutes dans un appareillage du type du mixeur Waring Blendor, permettant une agitation vigoureuse du milieu et une réduction de la taille des particules. Bien que la forme de l'extrait soit totalement différente puisqu'il s'agit d'une émulsion stable de gouttelettes lipidiques dans l'eau, ces résultats sont d'ores et déjà équivalents en terme de déshuilage du solide à ceux obtenus par pressage des graines permettant l'expression d'huile.

Le déshuilage du tourteau d'expression nécessitant classiquement l'extraction des lipides résiduels par l'hexane, une alternative pourrait être alors de poursuivre l'extraction des lipides du tourteau par l'eau.

II.6. DÉSHUILAGE DU TOURTEAU GRAS PAR L'EAU

Le tourteau utilisé pour cette étude est obtenu par pressage en extrusion bi-vis de graines de tournesol oléique, fournies par La Toulousaine de Céréales (Amalia Kartika, 2005). Sa teneur en eau et en matières volatiles est de $3,41 \pm 0,16$ %. Les lipides et les protéines

représentent respectivement 22,14 \pm 0,11 % et 26,09 \pm 0,08 % de sa matière sèche. La taille moyenne des particules solides, évaluée à l'aide du logiciel d'analyse d'image Powdershape, est de 243 μ m.

II.6.1. Influence de la teneur massique en tourteau gras dans le mélange

Les essais d'extraction aqueuse du tourteau gras sont réalisés à l'aide du mixeur Waring Blendor selon le même mode opératoire que pour les graines de tournesol, pour des teneurs massiques dans le mélange de 500 g de 5 %, de 10 %, de 15 %, de 20 %, de 25 % et de 30 % (**Tableau II - 40** et **Tableau II - 41**).

Teneur massique (%)	5	10	15	20	25	30
Rapport eau/huile	89,0	42,2	26,7	18,9	14,2	11,1
$T_{fin brovage}$ (°C)	32,9	38,0	36,0	46,9	61,5	35,6
Surnageant (g)	427,18	364,47	304,84	268,92	217,95	154,08
Sur hageant (g)	(85,4 %)	(72,9%)	(61,0 %)	(53,8 %)	(43,6 %)	(30,8 %)
Phase insoluble (g)	72,82	135,53	195,16	231,08	282,05	345,92
Thase monuble (g)	(14,6 %)	(27,1 %)	(39,0 %)	(46,2 %)	(56,4 %)	(69,2 %)
Mélange traité (g)	500,00	500,00	500,00	500,00	500,00	500,00

<u>Conditions opératoires :</u> temps de contact tourteau gras/eau de 5 minutes dans le mixeur Waring Blendor ; teneur massique en tourteau gras de 5 %, de 10 %, de 15 %, de 20 %, de 25 % et de 30 % dans le mélange de 500 g.

Tableau II - 40 :

Influence de la teneur massique en tourteau gras dans le mélange sur la quantité de phase insoluble produite.

Teneur massique (%)	5	10	15	20	25	30
Humidité (%)	$72,\!86\pm0,\!09$	$70,55 \pm 0,13$	$66,67 \pm 0,11$	$63,\!75\pm0,\!06$	$62{,}20\pm0{,}07$	$60,71\pm0,11$
Lipides (% MS)	$16,25 \pm 0,13$	18,76 ± 0,17	20,17 ± 0,22	21,58 ± 0,19	22,51 ± 0,14	23,58 ± 0,18
\mathbf{R}_{T} (%)	39,9	30,0	18,2	15,5	10,2	0,1

Tableau II - 41 :

Influence de la teneur massique en tourteau gras dans le mélange sur la composition chimique de la phase insoluble produite et sur le rendement en lipides extraits (R_T).

Comme dans le cas de la graine, la diminution de la teneur massique en tourteau gras dans le mélange, c'est-à-dire l'augmentation du rapport eau/huile, se traduit par une nette amélioration du rendement en lipides extraits. Pour une teneur massique en tourteau de 5 %, près de 40 % des lipides résiduels du tourteau gras sont entraînés. Ces rendements restent néanmoins inférieurs à ceux obtenus pour des teneurs en graines équivalentes.

Par contre, à la différence du cas des graines, l'extraction des protéines est très faible dans le cas du tourteau gras : quelque soit sa teneur massique dans le mélange, le rendement en matière sèche non lipidique extraite (MS – L) reste inférieur à 14 % (**Figure II - 39**), voisin de la valeur atteinte pour une teneur massique en tourteau de 30 %, pour laquelle aucune extraction des lipides n'est observée. L'absence de solubilisation significative des protéines du tourteau gras peut s'expliquer par le traitement qu'elles subissent lors du pressage des graines pour l'expression d'huile dans les conditions de l'extrusion bi-vis. Des pressions de 20 bars et des températures de 80°C sont atteintes par la matière, sous contrainte mécanique de cisaillement élevée (énergie mécanique spécifique de 170 W.h/kg), et les analyses enthalpiques différentielles réalisées sur les tourteaux d'extrusion montrent que les protéines sont totalement dénaturées (Amalia Kartika et al., 2004b ; Amalia Kartika, 2005). Cette dénaturation se traduit par une insolubilisation partielle dans l'eau, même pour les températures un peu plus élevées (jusqu'à 61,5°C), atteintes dans le mixeur Waring Blendor du fait de l'autoéchauffement observé avec l'augmentation de la teneur en solide dans le mélange.



Figure II - 39 :

Évolution du rendement en lipides extraits (R_T) et du rendement en matière sèche non lipidique extraite (R_{MS-L}) en fonction de la teneur massique en tourteau gras dans le mélange.

Ainsi, le mécanisme de l'extraction des lipides ne ferait pas ou peu intervenir les protéines et leurs propriétés tensioactives. À l'appui de cette hypothèse, remarquons que les gouttelettes lipidiques obtenues dans la phase hydrophobe, après homogénéisation et séparation, sont près de trois fois plus grosses (4,5 μ m) que celles de la phase hydrophobe issue de l'extraction aqueuse des graines (1,54 \pm 0,38 μ m) dans les mêmes conditions (15 % de solide dans le mélange), pour laquelle les protéines joueraient leur rôle tensioactif stabilisateur des gouttelettes lipidiques, qui peuvent alors être de plus petite taille. Dans le cas

du tourteau gras, l'extraction des lipides est donc surtout sensible à l'efficacité du contact liquide/solide et au rapport eau/huile mis en jeu.

La mise en œuvre du contacteur du type du broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A, dans le cas du tourteau d'expression bi-vis à une teneur massique de 15 % dans le mélange, permet d'améliorer un peu le rendement d'extraction des lipides (**Tableau II - 42** et **Tableau II - 43**).

Contacteur utilisé	Waring Blendor	Fryma Koruma MZ-50/A
T _{fin broyage} (°C)	36,0	24,8
Surnageant (g)	304,84 (61,0 %)	311,22 (62,2 %)
Phase insoluble (g)	195,16 (39,0 %)	188,78 (37,8 %)
Mélange traité (g)	500,00	500,00

<u>Conditions opératoires :</u> temps de contact tourteau gras/eau de 5 minutes dans les deux contacteurs ; teneur massique en tourteau de 15 % dans le mélange (500 g pour le mixeur Waring Blendor et 2000 g pour le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A¹). – ¹ Pour le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A, le mélange traité a ensuite été rapporté à 500 g pour faciliter la comparaison.

Tableau II - 42 :

Influence du contacteur utilisé sur la quantité de phase insoluble produite.

Contacteur utilisé	Waring Blendor	Fryma Koruma MZ-50/A
Humidité (%)	$66,67 \pm 0,11$	$68,\!88\pm0,\!08$
Lipides (% MS)	$20,17 \pm 0,22$	$21,40 \pm 0,13$
\mathbf{R}_{T} (%)	18,2	21,6

Tableau II - 43 :

Influence du contacteur utilisé sur la composition chimique de la phase insoluble produite et sur le rendement en lipides extraits (R_T).

Le traitement au broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A, qui permet de combiner l'action de mélange à celle d'un broyage, se traduisant par une diminution de la taille des particules de la phase solide (de 243 à 209 μ m de diamètre moyen), conduit à une augmentation de la matière sèche non lipidique extraite (18,1 %), et donc probablement des protéines. Les gouttelettes lipidiques obtenues dans la phase hydrophobe homogénéisée sont un peu plus petites (3,5 μ m de diamètre) que celles obtenues avec le mixeur Waring Blendor, et le rendement d'extraction des lipides est de 21,6 %, contre 18,2 % précédemment.

II.6.2. Extraction répétée du tourteau gras par l'eau

Les essais sont menés comme précédemment pour les graines pré-broyées (**Paragraphe II.5.1**). Après mise en contact du tourteau et de l'eau dans le contacteur, avec une teneur massique en solide de 15 %, la phase hydrophile et la phase hydrophobe sont

séparées, et la phase solide est remise en contact avec une quantité d'eau neuve calculée pour maintenir une teneur en solide de 15 %. Deux contacteurs, le mixeur Waring Blendor et le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A, sont mis en œuvre en parallèle, pour une masse de mélange initial de 500 g et 2000 g respectivement.

La répétition à trois reprises de l'extraction (**Tableau II - 44** à **Tableau II - 46**) montre que dans les deux contacteurs, l'élimination des phases hydrophile et hydrophobe et leur remplacement par de l'eau permettent de déplacer l'équilibre d'extraction et d'augmenter quasi-linéairement le rendement.

	N° de l'étage	1	2	3	
Waring Blendor	T _{fin brovage} (°C)	36,0	34,3	36,2	
	Surnageant (g)	609,67	2128,44	2652,99 (84,0 %)	
	Phase insoluble (g)	390,33	473,76	505,41 (16,0 %)	
	Mélange traité (g)	1000,00	2602,20	3158,40	
Fryma Koruma MZ-50/A	T _{fin broyage} (°C)	24,8	21,9	20,8	
	Surnageant (g)	622,45	2156,46	2140,00 (89,0 %)	
	Phase insoluble (g)	377,55	360,54	263,60 (11,0 %)	
	Mélange traité (g)	1000,00	2517,00	2403,60	

<u>Conditions opératoires :</u> temps de contact solide/eau de 5 minutes dans les deux contacteurs et pour les trois étages ; teneur massique en tourteau gras de 15 % dans le mélange initial (500 g pour le mixeur Waring Blendor et 2000 g pour le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A)¹ ; maintien à 15 % de la teneur massique en solide frais dans le mélange pour les étages n° 2 et 3. – ¹ Pour les deux contacteurs, le mélange initial traité a été rapporté à 1000 g pour faciliter la comparaison.

Tableau II - 44 :

Extraction répétée du tourteau gras par l'eau : évolution de la quantité de phase insoluble produite pour chaque étage.

	N° de l'étage	1	2	3
Waring Blendor	Humidité (%)	$66,67 \pm 0,11$	$73{,}69 \pm 0{,}16$	$77,\!49\pm0,\!12$
	Lipides (% MS)	$20,17 \pm 0,22$	$15,\!28 \pm 0,\!16$	$11,\!78\pm0,\!17$
Fryma Koruma MZ-50/A	Humidité (%)	$68{,}88 \pm 0{,}08$	$74,16 \pm 0,13$	$79,02 \pm 0,15$
	Lipides (% MS)	$21,40 \pm 0,13$	$14,\!66 \pm 0,\!19$	$11,46 \pm 0,20$

Tableau II - 45 :

Extraction répétée du tourteau gras par l'eau : évolution de la composition chimique de la phase insoluble produite pour chaque étage.
	N° de l'étage	1	2	3
	Rapport eau/huile	26,7	94,2	159,3
Waring Blendor	R _T (%), pour l'étage	18,2	27,4	29,7
	R _T (%), cumulé	18,2	40,6	58,2
Emuno Komuno	Rapport eau/huile	26,7	95,4	169,1
$M7_50/\Lambda$	R _T (%), pour l'étage	21,6	45,7	53,6
1 112-3 0/A	R _T (%), cumulé	21,6	57,4	80,2

Tableau II - 46 :

Extraction répétée du tourteau gras par l'eau : évolution du rendement en lipides extraits (R_T) pour chaque étage.

Comme précédemment, ce renouvellement n'agit pratiquement pas sur l'extraction de matière sèche non lipidique dans le mixeur Waring Blendor. Par contre, elle est un peu plus élevée dans le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A, ce qui pourrait expliquer aussi les meilleurs rendements en lipides extraits à chaque étage (**Figure II - 40**).



Figure II - 40 :

Évolution du rendement cumulé en lipides extraits (R_T) et du rendement cumulé en matière sèche non lipidique extraite ($R_{MS - L}$) en fonction du nombre d'étages, pour les deux contacteurs utilisés.

Ainsi, l'extrapolation des résultats obtenus pour trois étapes permet de prévoir une extraction quasi-quantitative des lipides résiduels du tourteau d'expression en cinq étages avec le mixeur Waring Blendor, et sans co-extraction de matière sèche non lipidique, et en quatre étages avec le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A, avec co-extraction de matière sèche non lipidique et en particulier protéique.

II.7. CONCLUSION

Mené en contacteur agité (mixeur Waring Blendor), le fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse se traduit par une réorganisation du mélange en trois fractions :

■ Phase la plus dense, la phase insoluble est riche en débris cellulaires et en débris de coque. Elle contient également une partie de l'huile n'ayant pu être extraite du squelette cellulaire, le processus d'extraction de l'huile n'étant que partiel.

■ Majoritaire, la phase hydrophile est une fraction riche en protéines hydrosolubles.

■ Plus légère que les deux premières, la phase hydrophobe contient pour sa part l'huile extraite au cours du procédé aqueux. Il s'agit plus précisément d'une émulsion huile/eau, stabilisée par la présence à l'interface de deux familles moléculaires présentes dans les graines et co-extraites lors du processus d'extraction aqueuse, principalement les protéines et vraisemblablement les phospholipides. La récupération de l'huile est rendue possible par inactivation de l'effet stabilisateur de ces tensioactifs à l'aide d'éthanol absolu.

Chronologiquement, le processus d'extraction aqueuse semble se dérouler en deux étapes successives :

■ Dans un premier temps, il y aurait solubilisation des protéines hydrosolubles. Le rendement d'extraction correspondant augmente d'ailleurs avec la diminution de la taille des particules de solide. Une accélération de l'extraction est également observée avec l'augmentation de la surface d'échange.

■ Puis, malgré l'immiscibilité naturelle des lipides dans l'eau, ceux-ci seraient entraînés hors du solide grâce au rôle tensioactif joué par les protéines à la surface des gouttelettes lipidiques.

L'extraction aqueuse des graines de tournesol dispose toutefois d'une efficacité limitée, qui s'explique non seulement par une action limitante de la diffusion intraparticulaire mais également par une lyse insuffisante du squelette cellulaire. En effet, certaines cellules de cotylédon ne sont pas détruites lors du traitement mécanique de broyage. Une partie des lipides reste donc piégée au cœur de la matrice végétale. Une lixiviation plus importante du solide permet une meilleure déstructuration de son organisation cellulaire et donc l'amélioration de l'efficacité globale du fractionnement. Agissant directement sur la taille des particules d'amande, le travail mécanique effectué sur la graine est donc un facteur déterminant pour la réussite du procédé.

La mise en œuvre de l'émulsificateur Silverson L4RT ou du broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A répond en partie à cette attente. En effet, ces deux contacteurs combinent les actions de broyage du solide et de mélange solide/liquide, alors que le mixeur Waring Blendor est un mélangeur efficace mais avec une aptitude limitée au broyage. De plus, si l'influence du pH de la solution extractante est peu significative, l'efficacité du procédé dépend fortement de la teneur massique en graines dans le mélange et de l'intensité de l'opération combinée de broyage du solide et de mélange du liquide et du solide entre eux. Des rendements en lipides extraits de plus de 60 % sont ainsi atteints avec l'émulsificateur Silverson L4RT lorsque la teneur massique en graines dans le mélange est inférieure à 7,5 %. Et, même si le rendement d'extraction en protéines est faible pour de telles conditions opératoires, leur activité tensioactive suffit pour stabiliser l'interface huile/eau de la phase hydrophobe.

Une alternative au déplacement de l'équilibre diffusionnel est l'extraction étagée des lipides par l'eau. Un appauvrissement en lipides de la phase insoluble (moins de 5 %) proche de celui obtenu au cours du procédé industriel d'extraction à l'hexane est atteint en fin de cinquième étage, lorsque l'extraction étagée est menée dans le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A. Des rendements de 96 % en lipides extraits sont alors obtenus. L'extraction étagée est également envisageable par recyclage de la phase hydrophile. Toutefois, les protéines solubilisées sont responsables d'une limitation diffusionnelle dans le solide, l'enrichissement de la phase hydrophile en protéines contribuant au ralentissement de la cinétique d'entraînement des lipides. La mise en œuvre d'un contacteur étagé, à contrecourant de la phase hydrophile recyclée et du solide, avec un apport d'eau pour chaque étage d'extraction (**Figure II - 41**), devrait favoriser le déplacement de cet équilibre diffusionnel.

Le fractionnement par extraction aqueuse peut aussi être mené sur les tourteaux obtenus après pressage des graines à l'aide de la technologie bi-vis, la répétition de ce procédé permettant même d'extraire dans le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A plus de 80 % des lipides résiduels dès le troisième étage. L'utilisation de l'eau comme solvant alternatif à l'hexane pour le déshuilage des tourteaux gras serait donc envisageable.



Figure II - 41 :

Schéma de principe d'un contacteur étagé, à contre-courant de la phase hydrophile recyclée et du solide, mis en œuvre pour le fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse (PH = phase hydrophobe, PE = phase hydrophile enrichie, PI = phase insoluble épuisée).

III. Étude du fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse en extrudeur bi-vis

Le protocole de fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse étudié jusqu'à présent met en œuvre six étapes successives, chacune réalisée dans un appareillage spécialisé (**Tableau III - 1**).

Étape	Objectif	Appareillage(s)	Remarques
Broyage	 Fragmentation des coques permettant l'accès à l'amande. Réduction de la taille des particules d'amande pour favoriser la mise en contact huile/eau. 	Broyeur à couteaux Fritsch 15.302.436 (grille de mailles de 2 mm de diamètre)	 Diamètre moyen des particules estimé à 362 μm (dix fois plus grand que la taille des cellules de cotylédon). Coût du broyage.
Extraction liquide/solide	Entraînement des gouttelettes lipidiques par l'eau sous la forme d'émulsions huile/eau.	Mixeur Waring Blendor	 Efficacité réduite pour les graines entières. Pas de réduction de taille des particules au-delà de 303 μm. Contacteur efficace pour un ratio liquide/solide élevé. Coût énergétique élevé.
		Émulsificateur Silverson L4RT	 Couplage de l'effet de broyage et de l'effet de mélange dans le même contacteur agité. Possibilité de traiter directement les graines entières. Plus forte réduction de la taille des particules qu'avec le mixeur Waring Blendor.
		Broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A	 Contacteurs ne nécessitant pas des ratios liquide/solide aussi élevés que le mixeur Waring Blendor. Coût énergétique élevé.
Séparation liquide/solide	Séparer les particules solides d'amande et de coque.	• Centrifugeuse Sigma 6K15 (2.000 g, 20°C)	 Accélération modérée (compatible avec les performances des centrifugeuses utilisées dans l'industrie). Séparation de 91,7 % du solide pour une teneur massique en graines de 15 % dans le mélange.
		• Filtration frontale sur une toile en nylon (mailles carrées de 100 µm de côté)	 Élimination des particules de coque en suspension dans le surnageant. Séparation de 5,6 % du solide pour une teneur massique en graines de 15 % dans le mélange.

Tableau III - 1 :

Étapes du protocole de fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse et appareillages mis en œuvre pour chaque étape.

Étape	Objectif	Appareillage(s)	Remarques
Homogénéisation (surnageant)	Stabiliser l'émulsion huile/eau.	Homogénéisateur à haute pression APV 1000 (300 bars, 2 cycles)	 Réduction de 40 % de la taille moyenne des gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau. Taille des gouttelettes variable en fonction du rapport huile/eau : 1,54 ± 0,38 μm pour une teneur massique en graines de 15,0 % dans le mélange. 1,06 ± 0,28 μm pour une teneur massique en graines de 7,5 % dans le mélange. Séparation ultérieure des deux phases liquides (phase hydrophobe et phase hydrophole) facilitée.
Séparation liquide/solide	Élimination des fines particules en suspension.	Centrifugeuse Sigma 6K15 (2.000 g, 20°C)	 Séparation de 2,7 % du solide pour une teneur massique en graines de 15 % dans le mélange.
Séparation liquide/solide	Séparer la phase hydrophobe et la phase hydrophile.	Filtration frontale sur une toile en nylon (mailles carrées de 50 µm de côté)	 Risque de contamination de la phase hydrophile par la phase hydrophobe (surtout pour les teneurs massiques en graines dans le mélange les plus faibles). Technique peu adaptée pour l'industrie (possibilité de la substituer par une opération de décantation centrifuge).

Tableau III - 1 (suite) :

Étapes du protocole de fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse et appareillages mis en œuvre pour chaque étape.

La mise en œuvre d'appareillages combinant la réduction de taille des particules et une agitation très efficace du mélange, comme l'émulsificateur Silverson L4RT ou le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A, permet d'envisager la suppression de l'étape préalable de broyage des graines. Bien que permettant d'atteindre des rendements d'extraction des lipides par l'eau supérieurs à 60 %, la mise en œuvre de ces appareils pose question dans la perspective d'un transfert d'échelle du procédé :

■ Ces appareils ont été conçus comme des mélangeurs à haut cisaillement, pour des domaines d'applications aussi divers que l'agro-alimentaire, les produits pharmaceutiques, les produits cosmétiques, les produits chimiques et les huiles lubrifiantes (**Tableau III - 2**). Ils sont donc préconisés pour les opérations suivantes :

- Le mélange et l'homogénéisation de liquides de viscosités différentes.
- Le mélange d'une poudre solide et d'un liquide.
- La production d'émulsions et de suspensions stables.
- La dissolution de poudres et/ou de granulés.
- La désintégration de solides, menant à une réduction de taille des particules.
- La dilution de tensioactifs hautement actifs.
- La dispersion et l'hydratation de gommes, d'épaississants et de stabilisants.
- L'élimination des agglomérats et des grumeaux.

Le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A semble d'ailleurs disposer d'une meilleure aptitude à la réduction de la taille des particules solides, comme cela a déjà été mis en évidence lors du fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse, en particulier dans le cas d'une augmentation de la durée du traitement (**Paragraphe II.4.1.3**). Toutefois, et même si ces deux technologies sont également proposées pour des appareillages de plus forte capacité (**Tableau III - 2**), elles semblent peu adaptées :

• pour la trituration des graines entières de tournesol, s'expliquant non seulement par la taille trop importante des particules à traiter au départ mais aussi par la dureté de la coque de la graine.

• pour le traitement de mélanges graines/eau présentant des teneurs massiques en graines plutôt élevées (25 % et plus).

Une autre limitation à l'utilisation de ces appareils est qu'ils sont peu économes en énergie, s'expliquant par les valeurs élevées des vitesses de rotation de leurs rotors.

	Silverson L4RT	Fryma Koruma MZ-50/A
	(émulsificateur)	(broyeur colloïdal)
Caractéristiques	■ <u>Moteur d'entraînement :</u> 250 W, 220 V	■ <u>Moteur d'entraînement :</u> 750 W, 400 V,
techniques	(monophasé), 50-60 Hz.	50 Hz.
	Régime maximal nominal : 8000 rpm	Régime maximal nominal : 3000 rpm.
	(6000 rpm en pleine charge).	Capacité : jusqu'à 3 L, correspondant au
	■ <u>Capacité :</u> jusqu'à 12 L.	volume de la trémie.
	Mélange en ligne : jusqu'à 1200 L/h.	Mélange en ligne : 200-1000 kg/h.
Domaines	■ Industrie agro-alimentaire (sauce tomate,	■ Industrie agro-alimentaire.
d'utilisation	yaourts, fonds de sauce, confitures,	■ Industrie pharmaceutique.
	conserves de fruits).	■ Industrie chimique.
	■ Industrie pharmaceutique.	
	Industrie cosmetique (snampoings,	
	Iotions, cremes).	
Darformanaag	 Action do nompago allent do 15000 à 	- Action de nomnege :
revendiquées	Action de poinpage analit de 15000 a 200000 L /h pour les mélangeurs en ligne à	 Action de poinpage . 300 2000 kg/h pour le broveur
nour les	haut cisaillement Silverson	colloïdal de type MZ-100
appareils de plus		• 1500-15000 kg/h pour le broveur
forte capacité		colloïdal de type MZ-150.
.		• 4000-40000 kg/h pour le broyeur
		colloïdal de type MZ-250.
		■ Gamme de réduction de la taille des
		particules solides pour les broyeurs
		colloïdaux de type MZ : de 0,5-1,0 cm
		avant broyage à 0,5-1,0 mm après broyage.

Tableau III - 2 :

Caractéristiques techniques et domaines d'utilisation de l'émulsificateur Silverson L4RT et du broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A.

■ Les résultats obtenus à partir des graines entières ou des graines pré-broyées mettent en évidence les limites d'une augmentation de la teneur massique en graines dans le mélange et la nécessité de travailler à des rapports liquide/solide élevés, au moins égaux à 9 pour atteindre des rendements supérieurs à 55 %.

■ La réduction poussée de la taille des particules solides, propice au rendement d'entraînement des lipides, rend d'autant plus difficile leur séparation des phases liquides hydrophobe et hydrophile.

La mise en œuvre de la technologie bi-vis, déjà proposée par plusieurs auteurs pour le fractionnement de matières végétales (**Paragraphe I.2.2.2.2**), pourrait apporter des réponses originales et performantes, car elle permet, grâce à la modularité de la configuration et des profils de vis de l'extrudeur bi-vis, de réaliser en continu et dans le même appareillage les trois premières opérations du procédé de fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse (**Figure III - 1**) :



Figure III - 1 :

Schéma simplifié du fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse en extrudeur bi-vis.

Ainsi, l'influence de la configuration et de l'agencement des vis, ainsi que celle des conditions opératoires ont été étudiées :

■ sur la distribution granulométrique des tailles de particules dans la zone de broyage des graines, et sur l'efficacité de pressage et de séparation liquide/solide dans le cas de l'extrudeur bi-vis mis en œuvre comme presse à huile (Lacaze-Dufaure, 1998 ; Dufaure et al., 1999a ; Amalia Kartika et al., 2004a, 2005 et 2006 ; Amalia Kartika, 2005).

■ sur l'efficacité de l'extraction de l'huile de graines de tournesol par un solvant organique (Lacaze-Dufaure, 1998; Dufaure et al., 1999b; Amalia Kartika et al., 2004b; Amalia Kartika, 2005). sur l'extraction aqueuse alcaline d'hémicelluloses de sorgho à fibres (Manolas, 1993), de pailles et de sons de blé (Maréchal, 2001) et de bois de peuplier (N'Diaye, 1996; Prat, 1998; N'Diaye et Rigal, 2000), cette dernière ayant fait l'objet d'une étude de modélisation du fonctionnement de l'extrudeur bi-vis comme extracteur liquide/solide (Prat, 1998).

Par ailleurs, l'extrudeur bi-vis a aussi été étudié pour la déstructuration et la plastification de matières premières comme le maïs plante entière (Peyrat, 2000), le tourteau de tournesol (Rouilly, 2002 ; Geneau, 2006) ou la pulpe de betterave (Rouilly, 2002 ; Jorda, 2003), en vue de l'obtention de nouveaux agromatériaux composites thermoplastiques.

Dans la perspective de la mise en œuvre de la technologie bi-vis pour le fractionnement aqueux des graines de tournesol, deux possibilités peuvent être envisagées :

■ La combinaison d'une étape d'expression des graines entières pour l'obtention d'huile et d'une étape d'extraction par l'eau des tourteaux gras obtenus, et le couplage de ces deux étapes dans un seul extrudeur.

■ L'extraction aqueuse directe des graines entières en extrudeur bi-vis.

Nous étudierons successivement ces deux possibilités.

III.1. EXPRESSION DES GRAINES ENTIÈRES DE TOURNESOL ET EXTRACTION AQUEUSE DES TOURTEAUX GRAS EN EXTRUDEUR BI-VIS

III.1.1. Cas des opérations d'expression et d'extraction aqueuse menées dans deux extrudeurs bi-vis successifs

L'opération d'expression et d'extraction aqueuse est dans un premier temps étudiée en deux étages successifs mettant en œuvre des configurations et des profils de vis différents (**Figure III - 2**).



Pour l'étage d'expression des graines entières de tournesol (extrudeur n° 1) :

 Q_{G} , Q_{F1} et Q_{T1} sont les débits massiques d'alimentation en graines, de filtrat d'expression (filtrat 1) et de tourteau gras (en kg/h). – T_{P1} et T_{F1} sont les teneurs en pied (pied 1) et en huile exprimée du filtrat (en %). – H_i , L_i et P_i sont les teneurs en eau et en matières volatiles, en lipides et en protéines de la fraction i (en %) ; pour i, G désigne les graines de tournesol, P1 le pied du filtrat et T1 le tourteau gras.

Pour l'étage d'extraction aqueuse des tourteaux gras (extrudeur $n^{\circ} 2$) :

 Q_{TI}' , Q_E , Q_{RLC} , Q_{F2} et Q_{T2} sont les débits massiques d'alimentation en tourteau gras, en eau et en résidu ligno-cellulosique, de filtrat d'extraction aqueuse (filtrat 2) et de tourteau (en kg/h) ($Q_{T1}' \neq Q_{T1}$). – T_{P2} , T_{C2} , T_{F2} et $T_{F'2}$ sont les teneurs en pied (pied 2), en culot de centrifugation, en phase hydrophobe et en phase hydrophile du filtrat (en %). – H_j , L_j et P_j sont les teneurs en eau et en matières volatiles, en lipides et en protéines de la fraction j (en %) ; pour j, RLC désigne le résidu ligno-cellulosique, P2 le pied du filtrat, C2 le culot de centrifugation du filtrat, F2 la phase hydrophobe du filtrat, F'2 la phase hydrophile du filtrat et T2 le tourteau.

Figure III - 2 :

Représentation schématique du procédé d'expression des graines entières de tournesol et d'extraction aqueuse des tourteaux gras dans deux extrudeurs bi-vis successifs.

L'extrudeur bi-vis mis en œuvre successivement pour les deux étapes est du type Clextral BC 45. Il est équipé d'un ensemble fourreau-vis de 1,4 m, et divisé en sept modules de 20 cm de longueur (Paragraphe PE.2). Les graines de tournesol sont introduites dans le premier module à l'aide d'un doseur volumétrique à vis de type Clextral 40. Les modules de filtration sont constitués de six coquilles demi-sphériques, percées par des orifices coniques de 1 mm de diamètre d'entrée et 2 mm de diamètre de sortie. À la différence des configurations proposées par Guyomard (Guyomard, 1994; Bouvier et Guyomard, 1997), la sortie du fourreau n'est pas équipée d'un dispositif du type d'une filière à entrefer réglable, et l'extrudat sort librement à pression atmosphérique. Seule la mise en place d'éléments restrictifs comme les contre-filets assure la formation d'un bouchon dynamique et le pressage de la matière. Le filtrat récupéré à l'étage d'expression d'huile de la graine est centrifugé (8.000 g, trente minutes) pour déterminer la proportion de particules solides entraînées à travers le module filtrant (pied 1). Le filtrat récupéré à l'étage d'extraction aqueuse du tourteau gras est traité comme précédemment décrit pour le protocole d'extraction aqueuse de graines (Paragraphe II.1), pour déterminer la proportion de phase insoluble entraînée (pied 2) et de culot de centrifugation, ainsi que de phases liquides hydrophobe et hydrophile séparées.

Les graines de tournesol sont celles de la variété classique issue du lot n° 1 (**Paragraphe II.2.1**) et d'une variété oléique (lot n° 4) dont les caractéristiques sont rapportées en **Annexe expérimentale 5**.

III.1.1.1. Expression des graines entières de tournesol en extrudeur bi-vis

Le profil de vis et la configuration de l'extrudeur bi-vis utilisés pour l'expression d'huile de graines de tournesol sont choisis à partir des résultats de l'étude d'Amalia Kartika (Amalia Kartika, 2005) (**Figure III - 3**). La température de consigne du fourreau est fixée à 80°C. Les graines de tournesol sont introduites entières et proviennent du lot n° 4 (variété oléique).

N° module		1		2			3		4		5		6			7		
Chauffage à induction	N	on	N	Non		Oui		Non		Non		Oui			Oui		ui	
Température	\geq	<	\geq	<			80°C		\wedge	<	\land	<		80°C			80	°C
Type de vis	T2F	C2F	DM	C2F	BB	C2F	C1F	BB	C1F	C1F	C1F	C1Fr	CF1 Cr	C1F	CF1C	C1F	CF1C	C1F
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	45°	25 mm	90°	33 mm	33 mm	90°	33 mm	33 mm	25 mm	15 mm	- 15 mm	25 mm	- 25 mm	25 mm	- 25 mm	33 mm
Graines												→ F	liltra	nt				

Figure III - 3 :

Configuration et profil de vis 1 utilisé en extrusion bi-vis pour l'expression des graines entières de tournesol oléique (lot n° 4).

Pour un tel profil de vis, et conformément aux résultats obtenus antérieurement (Lacaze-Dufaure, 1998 ; Dufaure et al., 1999a ; Amalia Kartika et al., 2004a, 2005 et 2006 ; Amalia Kartika, 2005), la diminution de la vitesse de rotation des vis à débit de graines constant , qui augmente le taux de remplissage et le temps de séjour dans la zone de pressage, favorise le rendement d'expression et de séparation de l'huile, de 51 à 76 % (**Tableau III - 3**).

L'analyse de la composition des tourteaux extrudés confirme bien leur appauvrissement progressif en huile, alors que simultanément les teneurs en protéines et en fibres ligno-cellulosiques augmentent (**Tableau III - 4**). La taille moyenne des particules du tourteau gras apparaît peu sensible aux variations de la vitesse de rotation des vis, même si la proportion de particules solides entraînées dans le filtrat augmente pour les valeurs élevées de vitesse de rotation.

Par contre, l'augmentation de la vitesse de rotation agit sur la structure des protéines. En effet, la comparaison des résultats d'analyse enthalpique différentielle révèle la disparition du pic de transition, traduisant leur dénaturation aux valeurs les plus élevées de la vitesse de rotation (**Tableau III - 5**).

N° de manipulation	Ι	II	III	IV	V
S _S (rpm)	151	125	100	75	60
Q _G (kg/h)	13,9	13,4	13,4	13,5	12,7
Q _{F1} (kg/h)	3,6	3,9	4,2	4,7	4,6
Q _{T1} (kg/h)	10,1	9,3	8,9	8,6	8,0
T _{P1} (%)	9,9	6,0	4,4	4,0	4,6
H _{P1} (%)	$5,12 \pm 0,20$	$2,52 \pm 0,25$	$2,\!10\pm0,\!05$	$5{,}58 \pm 0{,}08$	$3,24 \pm 0,24$
T_{F1} (%)	90,1	94,0	95,6	96,0	95,4
H _{T1} (%)	$8,04 \pm 0,04$	$8,57 \pm 0,02$	$9,14 \pm 0,12$	$9,15 \pm 0,05$	$10,63 \pm 0,18$
L _{T1} (% MS)	$30{,}47\pm0{,}05$	$25{,}91\pm0{,}02$	$22,\!16\pm0,\!02$	$18,\!53\pm0,\!15$	$16{,}53\pm0{,}02$
P _{T1} (% MS)	$22,75\pm0,10$	$25,01\pm0,00$	$25{,}54\pm0{,}01$	$26{,}76\pm0{,}02$	$27,\!39\pm0,\!08$
R_{G1} (%)	23,0	27,0	30,1	33,0	34,3
R_{L1} (%)	51,1	60,1	67,0	73,4	76,3
R_{T1} (%)	54,7	63,4	70,1	76,1	79,3
$I_1(A)$	32,8	36,2	41,4	51,5	67,2
EMS ₁ (W.h/kg)	259,4	245,9	224,7	207,2	232,0
P_{C1} (kW)	0,52	0,49	0,47	0,56	0,65
ETS_1 (W.h/kg)	37,2	36,8	35,2	41,0	51,3
E_{t1} (W.h/kg)	296.6	282.6	259.9	248.2	283.3

 S_s est la vitesse de rotation des vis. $-R_{G1}$ est le rendement en huile exprimée, calculé par rapport à la graine. R_{L1} est le rendement en huile exprimée, calculé par rapport à l'huile que la graine contient. R_{T1} est le rendement en huile exprimée, calculé par rapport à l'huile résiduelle contenue dans le tourteau gras. $-I_1$ est l'ampérage du courant consommé par le moteur. EMS₁ est l'énergie mécanique spécifique transmise à la matière pour assurer sa transformation. $-P_{C1}$ est la puissance de chauffage relevée pendant l'essai. ETS₁ est l'énergie thermique spécifique apportée par le système de chauffage par induction. $-E_{t1}$ est l'énergie totale consommée pour assurer la transformation de la matière.

Tableau III - 3 :

Résultats expérimentaux obtenus pour l'expression (premier étage) des graines entières de tournesol oléique (lot $n^{\circ} 4$) en extrudeur bi-vis (profil 1).

\mathbf{N}° du tourteau gras	Ι	II	III	IV	V
Cendres minérales (% MS)	$4{,}08 \pm 0{,}01$	$4{,}45\pm0{,}02$	$4{,}68 \pm 0{,}02$	$4{,}95\pm0{,}01$	$5{,}03\pm0{,}00$
Lipides (% MS)	$30{,}47 \pm 0{,}05$	$25{,}91 \pm 0{,}02$	$22,\!16\pm0,\!02$	$18,53 \pm 0,15$	$16,53 \pm 0,02$
Protéines (% MS)	$22,\!75\pm0,\!10$	$25,01 \pm 0,00$	$25,54 \pm 0,01$	$26{,}76\pm0{,}02$	$27,\!39\pm0,\!08$
Cell. et lignines (% MS)	$22,\!36\pm0,\!02$	$23,14 \pm 0,14$	$24,\!45 \pm 0,\!05$	$26,\!36\pm0,\!08$	$26{,}83 \pm 0{,}05$
Taille moyenne des	168	219	164	167	182
particules solides (µm)	100	21)	104	107	102
Densité tapée	0,46	0,46	0,46	0,45	0,46
Taux de gonflement	1,19	n.d.	n.d.	n.d.	1,27
Taux d'absorption	1,31	n.d.	n.d.	n.d.	1,60

Tableau III - 4 :

Composition chimique et caractéristiques des tourteaux gras I, II, III, IV et V.

	T _d (° C)	ΔH (J/g)	H (%)	P (% MS)	ΔH (J/g de protéines)
Graine entière	146,9	$1,029 \pm 0,163$	$5,\!47 \pm 0,\!01$	$16,31 \pm 0,04$	$6,675 \pm 1,057$
Tourteau gras I	Pas de pic	0	$5{,}63 \pm 0{,}02$	$22,75 \pm 0,10$	0
Tourteau gras II	Pas de pic	0	$5,85 \pm 0,02$	$25,01 \pm 0,00$	0
Tourteau gras III	Pas de pic	0	$6,17 \pm 0,03$	$25,54 \pm 0,01$	0
Tourteau gras IV	143,1	$0,210 \pm 0,025$	$6,60 \pm 0,02$	$26,76 \pm 0,02$	$0,838 \pm 0,098$
Tourteau gras V	150,5	$0,263 \pm 0,010$	$6,44 \pm 0,02$	$27,39 \pm 0,08$	$1,025 \pm 0,039$

Tableau III - 5 :

Caractéristiques relatives à la dénaturation des protéines pour la graine entière (variété oléique, lot n° 4) et pour les tourteaux gras I, II, III, IV et V.

Ces conditions (151, 125 et 100 rpm), qui conduiraient à une dénaturation complète des protéines, sous un effet de cisaillement plus intense (vitesse de rotation plus élevée), correspondent aussi aux valeurs les plus élevées de l'énergie mécanique spécifique ; alors que l'énergie thermique varie peu et reste faible, ce qui indique que la température de consigne de 80°C est assez proche de la température atteinte par la matière du fait de son auto-échauffement.

Cet effet de l'augmentation du niveau de contrainte mécanique sur la déstructuration de l'assemblage protéique, que traduit la disparition du pic de dénaturation, a été confirmé par la comparaison des résultats obtenus avec deux autres profils de vis dans le cas de l'expression d'huile de graines entières de tournesol classique provenant du lot n° 1 (**Figure III - 4** et **Figure III - 5**).



Figure III - 4 :

Configuration et profil de vis 2 utilisé en extrusion bi-vis pour l'expression des graines entières de tournesol classique (lot n° 1).

N° module		1	2	2		3	3		2	4		5		(6		7	1	
Chauffage à induction	N	on	Ne	on		0	ui		Non		Non Oui		Oui		N	on		O	ui
Température	\land	<	\land	<		100)°C		\land	<		100°C		\land	<		100	°C	
Type de vis	T2F	C2F	C2F	DM	C2F	BB	C2F	BB	C1F	C1Fr	CF1 Cr	C1F	CFIC	C1F	C1F	CF1C	C1F	C1F	
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	33 mm	45°	25 mm	90°	33 mm	90°	33 mm	15 mm	- 15 mm	33 mm	- 25 mm	33 mm	33 mm	- 25 mm	25 mm	33 mm	
Graines										→ Fi	ltra	t 1			→ Fi	ltrat	1'		

Figure III - 5 :

Configuration et profil de vis 3 utilisé en extrusion bi-vis pour l'expression des graines entières de tournesol classique (lot n° 1).

L'introduction d'une seconde zone de pressage dans le profil de vis 3, si elle ne permet pas d'obtenir un second filtrat, augmente l'efficacité de pressage et de séparation dans la première zone de pressage et minimise la quantité de fines particules entraînées (teneur en pied de 30 % avec le profil 2 et de 7 % avec le profil 3). Le rendement en huile séparée est plus élevé (**Tableau III - 6**).

N° de manipulation	Α	В
${f N}^{ m o}$ du profil	2	3
S _S (rpm)	60	105
$\boldsymbol{\theta_{c}} (^{\circ}\mathbf{C})^{1}$	80	100
$\mathbf{Q}_{\mathbf{G}}\left(\mathbf{kg/h} ight)$	23,3	23,9
Q _{F1} (kg/h)	9,3	8,6
Q _{T1} (kg/h)	13,5	13,7
T _{P1} (%)	29,6	6,8
H _{P1} (%)	$5,72\pm0,02$	$4,73 \pm 0,56$
L _{P1} (% MS)	$49,25 \pm 0,51$	$55,33 \pm 3,01$
T_{F1} (%)	70,4	93,2
H _{T1} (%)	$8,\!17\pm0,\!05$	$1,22 \pm 0,23$
L _{T1} (% MS)	$17,\!19\pm0,\!04$	$14,\!32\pm0,\!10$
P _{T1} (% MS)	$23{,}57\pm0{,}02$	$24,54 \pm 0,27$
R_{G1} (%)	28,1	33,5
R_{L1} (%)	61,1	72,9
R_{T1} (%)	80,1	82,4
I ₁ (A)	55,0	71,0
EMS ₁ (W.h/kg)	104,1	227,8
P _{C1} (kW)	0,37	- 0,01
ETS ₁ (W.h/kg)	15,7	- 0,2
E_{t1} (W.h/kg)	119,7	227,5

 $^{1}\theta_{c}$ est la température de consigne du fourreau.

Tableau III - 6 :

Résultats expérimentaux obtenus pour l'expression (premier étage) des graines entières de tournesol classique (lot n° 1) en extrudeur bi-vis.

Si les tailles moyennes des particules des tourteaux gras sont assez voisines dans les deux cas, la meilleure efficacité de pressage pour le second profil est bien confirmée par la plus faible teneur en lipides du tourteau gras B (**Tableau III - 7**).

${f N}^{\circ}$ du tourteau gras	Α	В
Cendres minérales (% MS)	$4{,}64\pm0{,}02$	$4{,}73\pm0{,}02$
Lipides (% MS)	$17,\!19\pm0,\!04$	$14,\!32\pm0,\!10$
Protéines (% MS)	$23{,}57 \pm 0{,}02$	$24{,}54\pm0{,}27$
Constituants pariétaux (% MS)	$45,51 \pm 1,09$	$56,03 \pm 0,30$
Cellulose (% MS)	19,79 ± 0,27	$20,34 \pm 0,11$
Hémicelluloses (% MS)	14,08 ± 0,33	$22,08 \pm 0,03$
Lignines (% MS)	11,64 ± 0,49	<i>13,61</i> ± <i>0,16</i>
Taille moyenne des particules solides (µm)	384 ¹	346
Densité tapée	0,58	0,61
Taux de gonflement	1,24	1,31
Taux d'absorption	1,26	1,29

¹ Après démotage au broyeur à marteaux Electra VS 1 (grille de 15 mm).

Tableau III - 7:

Composition chimique et caractéristiques des tourteaux gras A et B.

Mais, l'augmentation de l'énergie mécanique spécifique dans le cas du profil 3, plus que doublée par rapport à celle du profil 2, se traduit par une dénaturation totale des protéines, mise en évidence par analyse enthalpique différentielle (**Tableau III - 8**).

	T _d (°C)	ΔH (J/g)	H (%)	P (% MS)	ΔH (J/g de protéines)
Graine entière	143,6	$1,600 \pm 0,022$	$6,34 \pm 0,03$	$15{,}70\pm0{,}09$	$10,882 \pm 0,150$
Tourteau gras A	146,8	$1,626 \pm 0,024$	$7{,}61 \pm 0{,}01$	$23{,}57 \pm 0{,}02$	$7,\!464 \pm 0,\!108$
Tourteau gras B	Pas de pic	0	6,33 ± 0,16	$24,54 \pm 0,27$	0

Tableau III - 8 :

Caractéristiques relatives à la dénaturation des protéines pour la graine entière (variété classique, lot n° 1) et pour les tourteaux gras A et B.

III.1.1.2. Influence des conditions d'expression de l'huile de tournesol sur l'extraction aqueuse des tourteaux gras en extrudeur bi-vis

La configuration de l'extrudeur bi-vis pour l'extraction aqueuse des tourteaux gras est définie par l'enchaînement de quatre zones (**Figure III - 6**) :



Figure III - 6 :

Schéma simplifié de l'extraction aqueuse des tourteaux gras en extrudeur bi-vis.

L'eau est injectée par l'intermédiaire d'une pompe volumétrique à piston de type DKM K20-2-P32 dans la zone d'extraction liquide/solide, en aval d'un élément de vis restrictif du type malaxeur, pour éviter la remontée de liquide vers l'alimentation en solide. La mise en contact du liquide et du solide est assurée par des disques malaxeurs bilobes. La zone de pressage est constituée par des éléments de vis à pas inverse.

Les essais préliminaires ont montré que le pressage du mélange aqueux en aval du module de filtration est impossible : la texture pâteuse du mélange eau/tourteau gras ne permet pas la formation d'un bouchon dynamique et celui-ci s'écoule trop facilement à travers les contre-filets. L'introduction de fibres, comme proposé dans le cas de l'extraction alcaline des hémicelluloses de son (Maréchal, 2001), permet de résoudre cette difficulté.

Les fibres choisies sont des fibres de paille de blé broyées au broyeur à marteaux Electra VS 1, équipé d'une grille de 6 mm. L'étude par tamisage de la distribution de leur taille révèle une longueur moyenne voisine de 2 mm pour les brins de paille. La fraction constituée des particules de plus petite taille (moins de 0,8 mm) est non négligeable (34,9 %). Elle se compose majoritairement de poussières et des nœuds de la paille de blé. La teneur en eau et en matières volatiles de la paille de blé est de 6,20 \pm 0,02 %. De plus, sa composition chimique est essentiellement pariétale (83 % de son poids sec dont plus de 51 % pour la cellulose et les lignines) (**Tableau III - 9**). À l'inverse, les teneurs en lipides et en protéines y sont particulièrement faibles.

Légère, la paille de blé dispose d'une densité tapée peu élevée, évaluée à 0,12. De plus, après une nuit dans un excès d'eau déminéralisée (rapport eau/paille \approx 15), la paille peut absorber jusqu'à 4,9 fois son poids en eau. L'extrait aqueux également obtenu, après filtration sur une toile en nylon de mailles carrées de 100 µm de côté, est pour sa part constitué d'un résidu sec égal à 0,66 ± 0,01 % de son poids total dont 0,12 ± 0,03 % pour les cendres minérales, soit 18,59 ± 3,95 % du résidu sec. La simple mise en contact d'eau et de paille de

Cendres minérales (% MS)	$7,69 \pm 0,35$
Lipides (% MS)	$1,\!44 \pm 0,\!09$
Protéines (% MS)	$2,44 \pm 0,02$
Constituants pariétaux (% MS)	$82,71 \pm 1,82$
Cellulose (% MS)	<i>39,72</i> ± <i>0,94</i>
Hémicelluloses (% MS)	<i>31,48</i> ± <i>0,62</i>
Lignines (% MS)	$11,51 \pm 0,26$

blé se traduit donc par la solubilisation d'une partie des composés hydrosolubles (sucres libres, peptides...) présents initialement dans la matière solide.

Tableau III - 9 :

Composition chimique de la paille de blé utilisée afin de faciliter la formation d'un bouchon dynamique dans l'extrudeur bi-vis.

Les fibres sont introduites en aval du module de filtration, dans un module ouvert, par l'intermédiaire d'un doseur volumétrique à vis de type K-Tron Soder KCL-KT20. Les débits de paille sont définis, pour la borne inférieure, par la valeur minimale permettant d'obtenir un filtrat liquide et, pour la borne supérieure, par la limite d'avalement du solide.

Les débits d'eau sont définis, pour la borne inférieure, par la quantité d'eau absorbée par le tourteau gras et, pour la borne supérieure, par l'entraînement du bouchon dynamique (pas de filtration).

Les profils de vis sont adaptés à la nature du tourteau traité en vue d'améliorer la séparation liquide/solide (**Figure III - 7**, **Figure III - 8** et **Figure III - 9**). La température de consigne du fourreau est fixée à 80°C.

N° module		1		2		3			2	4		5	6			7		7
Chauffage à induction	N	on	N	Non		n		Oui		Non		on		Oui			0	ui
Température	\geq	<	\land	> <		80°C			\land	<	\triangleright	<		80°C			80	°C
Type de vis	T2F	C2F	DM	C2F	BB	C2F	C1F	BB	C1F	C1F	C1F	C1Fr	CF1 Cr	C1F	CFIC	C1F	CFIC	C1F
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	45°	25 mm	45°	33 mm	33 mm	90°	33 mm	33 mm	25 mm	15 mm	- 15 mm	25 mm	- 25 mm	25 mm	- 25 mm	33 mm
Tourteau gras			Eau	1				I	Paille			→ F	liltra	nt				

Figure III - 7 :

Configuration et profil de vis 4 utilisé en extrusion bi-vis pour l'extraction aqueuse des tourteaux gras I, II, III, IV et V.

N° module		1		2		3			4			5		6		7	1							
Chauffage à induction	N	on		Non		Ou		Oui		Oui		Oui		Dui		Oui		on	N	on		0	ui	
Température	>	<		$>\!$		80°C		F	80°C		\supset	<	\triangleright	<	[80	°C							
Type de vis	T2F	C2F	C2F	DM	C2F	2F C2F		C2F BB		C2F BB		C1F	C1F	BB	C1F	C1F	C1F	C1F	CFIC	C1F	CFIC	C1F		
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	33 mm	45°	33 mm	25 mm	90°	33 mn	n 25 mm	90°	33 mm	33 mm	33 mm	25 mm	- 25 mm	25 mm	- 25 mm	25 mm						
Tourteau gras				Eau					Paille					→ I	Filtra	ıt								

Figure III - 8 :

Configuration et profil de vis 5 utilisé en extrusion bi-vis pour l'extraction aqueuse du tourteau gras A.

N° module		1		2		3			4		5			6	7		
Chauffage à induction	N	on	Non			Oui			Oui		N	on	N	on	0	ui	
Température	\triangleright	<		\sim	\triangleleft	80°C			80°C		>	<	\triangleright	<	80	°C	
Type de vis	T2F	C2F	C2F	DM	C2F	C2F BB		C1F	C1F	BB	C1F	C1F	C1F	C1F	C1Fr	CF1 Cr	C1F
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	33 mm	45°	33 mm	33 mm 52		33 mm	mm 25 mm		33 mm	33 mm	33 mm	25 mm	15 mm	- 15 mm	25 mm
Tourteau gras		-		Eau					Paille			-		→ I	Filtrat		

Figure III - 9 :

Configuration et profil de vis 6 utilisé en extrusion bi-vis pour l'extraction aqueuse des tourteaux gras A et B.

Les résultats obtenus avec les différents tourteaux gras (**Tableau III - 10** et **Tableau III - 11**) conduisent à plusieurs observations :

■ Les teneurs en fines particules entraînées dans le filtrat sont toujours élevées (de 29 à 54 %); les diamètres moyens des particules des tourteaux gras, associés à la présence de fines dans les fibres introduites, en sont responsables.

■ L'intensité du courant consommé par le moteur n'est jamais supérieure à 10 A et les valeurs d'énergie mécanique spécifique sont peu élevées.

■ Les rendements de séparation sont limités, se traduisant par des débits de filtrats faibles et des teneurs en eau des tourteaux élevées.

■ Pour les tourteaux gras I à V, le débit de filtrat diminue et sa teneur en pied augmente en même temps que la teneur en lipides du tourteau diminue : l'affinité des fibres ligno-cellulosiques pour l'eau et la texturation des protéines conduisent à la formation d'une pâte qui rend difficile le pressage. Ainsi, pour le tourteau gras V (manipulation n° 5), correspondant au tourteau le moins riche en lipides et le plus riche en fibres ligno-cellulosiques ainsi qu'en protéines, la séparation liquide/solide devient impossible, le mélange eau/tourteau allant même jusqu'à obstruer les grilles du module de filtration et s'extruder légèrement à travers les ouvertures.

■ Les protéines sont peu disponibles en raison de leur état de dénaturation dans les tourteaux gras, se traduisant par une teneur en protéines plutôt faible dans les phases hydrophobes ; l'extraction aqueuse apparaît donc ici plutôt comme un lavage de la matière.

• Les phases hydrophobes présentent une stabilité limitée dans le temps, illustrée par une taille moyenne élevée des gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau $(5,08 \pm 1,72 \mu m pour la phase hydrophobe issue de la manipulation n° 8 et qui contient pourtant la quantité de protéines la plus élevée, celles-ci n'ayant été que partiellement dénaturées lors de la production du tourteau gras A).$

${f N}^{\circ}$ de manipulation	1	2	3	4
N° du tourteau gras	Ι	II	III	IV
S _S (rpm)	59	59	60	59
Q _{T1} ' (kg/h)	13,2	13,9	14,5	15,3
$Q_E (kg/h)$	28,1	28,0	27,9	28,1
Q_{RLC} (kg/h)	2,6	2,6	2,6	2,5
$\mathbf{Q}_{\mathrm{F2}}(\mathrm{kg/h})$	3,7	2,8	1,8	1,9
Q _{T2} (kg/h)	40,2	41,6	43,1	44,0
T _{P2} (%)	35,3	37,1	42,1	54,1
$H_{P2}(\%)$	$74,55 \pm 0,14$	$73,91 \pm 0,01$	$73,\!67 \pm 0,\!34$	$68,36 \pm 0,40$
L _{P2} (% MS)	$20{,}70\pm0{,}03$	$19{,}49\pm0{,}06$	$17,\!88\pm0,\!06$	$24,61 \pm 0,04$
H _{T2} (%)	$65,\!17\pm0,\!14$	$64{,}89\pm0{,}02$	$64{,}67\pm0{,}02$	$64,00 \pm 0,03$
L _{T2} (% MS)	$23,\!24 \pm 0,\!02$	$21,\!73\pm0,\!14$	$19,\!39\pm0,\!09$	$16{,}12\pm0{,}02$
P _{T2} (% MS)	$18,\!96\pm0,\!09$	$20,\!36\pm0,\!05$	$22,\!87\pm0,\!07$	$24,01 \pm 0,21$
$\mathbf{R}_{\mathbf{T2}}(\mathbf{\%})$	12,0	3,2	Négligeable	Négligeable
R _{T2} ' (%)	10,1	1,6	Négligeable	Négligeable
I ₂ (A)	8,4	8,6	8,0	8,5
EMS ₂ (W.h/kg)	22,7	22,6	20,5	20,6
P _{C2} (k W)	3,49	3,39	3,34	3,92
ETS ₂ (W.h/kg)	220,3	206,4	195,8	220,2
E_{t2} (W.h/kg)	243,0	229,0	216,3	240,8

 S_s est la vitesse de rotation des vis. – R_{12} est le rendement en huile extraite, calculé par rapport à l'huile résiduelle contenue dans le tourteau obtenu en fin d'extraction aqueuse. R_{12} ' est le rendement en huile extraite, calculé par rapport à l'huile résiduelle contenue à la fois dans le tourteau obtenu en fin d'extraction aqueuse et dans le pied du filtrat d'extraction aqueuse. – I_2 est l'ampérage du courant consommé par le moteur. EMS₂ est l'énergie mécanique spécifique transmise à la matière pour assurer sa transformation. – P_{C2} est la puissance de chauffage relevée pendant l'essai. ETS₂ est l'énergie thermique spécifique apportée par le système de chauffage par induction. – E_{t2} est l'énergie totale consommée pour assurer la transformation de la matière.

Tableau III - 10 :

Résultats expérimentaux obtenus pour l'extraction aqueuse (second étage) des tourteaux gras I, II, III, IV et V en extrudeur bi-vis (profil 4).

N° de manipulation	6	7	8	9	10	11
N° du profil	5	5	6	6	6	6
N° du tourteau gras	А	А	А	В	В	В
S _S (rpm)	48	48	48	48	48	48
Q _{T1} ' (kg/h)	16,6	16,5	16,8	15,4	14,8	14,2
$Q_E (kg/h)$	35,2	35,2	35,2	36,1	24,6	35,5
Q _{RLC} (kg/h)	3,0	3,6	2,5	3,0	3,4	3,7
Q _{F2} (kg/h)	7,4	8,3	4,7	7,8	1,7	10,5
Q _{T2} (kg/h)	47,3	47,0	49,9	46,7	41,1	42,9
T_{P2} (%)	33,1	33,7	35,9	28,3	49,0	28,8
T _{C2} (%)	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4
$T_{P2} + T_{C2} (\%)$	33,4	33,9	36,0	28,6	49,3	29,2
$H_{P2}(\%)$	$71,\!28 \pm 0,\!16$	$71,73 \pm 0,03$	$72,00 \pm 0,20$	$73,61 \pm 0,31$	$68,\!12\pm0,\!16$	$74,\!19\pm0,\!39$
L _{P2} (% MS)	$14,91 \pm 0,13$	$15,68 \pm 0,09$	$14,\!43 \pm 0,\!12$	$13,16 \pm 0,06$	$18,\!09\pm0,\!14$	$18{,}50\pm0{,}10$
T_{F2} (%)	1,6	1,3	1,4	1,8	2,3	1,9
${ m H_{F2}}(\%)$	$37,60 \pm 1,03$	$38,\!37\pm0,\!32$	$32,25 \pm 0,29$	$40{,}89\pm0{,}87$	$36,05 \pm 0,99$	$40,13 \pm 0,45$
L _{F2} (% MS)	$95,73 \pm 1,27$	$95,15 \pm 1,84$	$93,86 \pm 0,06$	$98,12 \pm 0,25$	$96{,}29 \pm 0{,}57$	$98,\!58\pm0,\!32$
$P_{F2} (\% MS)^{1}$	$4{,}28\pm2{,}92$	$4,85 \pm 2,36$	$6,14 \pm 0,49$	$1,88 \pm 1,72$	$3,71 \pm 2,12$	$1,\!42 \pm 1,\!07$
$T_{F'^{2}}(\%)$	65,0	64,8	62,6	69,6	48,4	68,9
H _{F'2} (%)	$95{,}35\pm0{,}03$	$95{,}22\pm0{,}01$	$95{,}30\pm0{,}04$	$95{,}64 \pm 0{,}05$	$93{,}45\pm0{,}02$	$95{,}38 \pm 0{,}01$
${ m H_{T2}}(\%)$	$64,\!07\pm0,\!02$	$62,\!98\pm0,\!12$	$65,59 \pm 0,20$	$63,22 \pm 0,44$	$57,\!49 \pm 0,\!42$	$62,11 \pm 0,33$
L _{T2} (% MS)	$16,\!18\pm0,\!10$	$14,\!83\pm0,\!07$	$15{,}98 \pm 0{,}59$	$13,\!18 \pm 0,\!21$	$11,50 \pm 0,43$	$9,\!47\pm0,\!10$
$\mathbf{R_{G2}}\left(\% ight)^{2}$	0,4	0,4	0,2	0,5	0,2	0,8
$\mathbf{R_{L2}}(\mathbf{\%})^3$	2,7	2,3	1,5	3,7	1,1	5,9
I ₂ (A)	8,0	9,0	6,0	7,0	9,0	10,0
EMS ₂ (W.h/kg)	14,9	15,4	11,3	13,2	17,9	18,9
$P_{C2}(kW)$	2,49	2,21	2,40	1,91	2,05	2,36
ETS ₂ (W.h/kg)	127,2	110,1	124,0	103,4	112,4	132,0
E_{t2} (W.h/kg)	142,1	125,5	135,3	116,7	130,3	150,9

¹ La teneur en protéines de la phase hydrophobe est estimée par simple différence, selon la formule suivante :

 $P_{F2} = 100 - H_{F2} - L_{F2}$

² R_{G2} est le rendement en huile extraite, calculé par rapport au tourteau gras. – ³ R_{L2} est le rendement en huile extraite, calculé par rapport à l'huile que le tourteau gras contient.

Tableau III - 11:

Résultats expérimentaux obtenus pour l'extraction aqueuse (second étage) des tourteaux gras A et B en extrudeur bi-vis.

La difficulté à réaliser efficacement l'essorage du mélange eau/tourteau se traduit par une contribution limitée de l'étage d'extraction aqueuse dans le rendement global en huile extraite. Ainsi, pour les essais réalisés à partir des tourteaux gras A et B, les meilleures conditions d'extraction liquide/solide (rapport eau/tourteau gras le plus élevé) et de séparation liquide/solide (profil de vis muni de contre-filets de plus faible pas et débit maximal d'introduction de la paille de blé) permettent l'entraînement par l'eau de seulement 1 % des lipides contenus initialement dans la graine (**Tableau III - 12**).

N° de manipulation	6	7	8	9	10	11
\mathbf{N}^{o} du profil	5	5	6	6	6	6
N° du tourteau gras	А	А	А	В	В	В
R _{G1} (%)	28,1	28,1	28,1	33,5	33,5	33,5
R _{G2c} (%)	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1	0,5
R _{TG} (%)	28,3	28,3	28,2	33,8	33,6	34,0
R _{L1} (%)	61,1	61,1	61,1	72,9	72,9	72,9
R _{L2c} (%)	0,5	0,5	0,3	0,7	0,2	1,0
R _{TL} (%)	61,6	61,6	61,4	73,6	73,1	74,0
R _{TT} (%)	79,1	80,2	79,4	81,7	83,1	86,5

 R_{G2c} est le rendement en huile extraite (étage d'extraction aqueuse), calculé par rapport à la graine (rendement R_{G2} corrigé par le facteur correctif $a_G: \mathbf{R}_{G2c} = \mathbf{a}_G \times \mathbf{R}_{G2}$). R_{TG} est le rendement total en huile exprimée et extraite, calculé par rapport à la graine. $-R_{L2c}$ est le rendement en huile extraite (étage d'extraction aqueuse), calculé par rapport à l'huile que la graine contient (rendement R_{L2} corrigé par le facteur correctifs $a_L: \mathbf{R}_{L2c} = \mathbf{a}_L \times \mathbf{R}_{L2}$). R_{TL} est le rendement total en huile exprimée et extraite, calculé par rapport à l'huile que la graine contient (rendement R_{L2} corrigé par le facteur correctifs $a_L: \mathbf{R}_{L2c} = \mathbf{a}_L \times \mathbf{R}_{L2}$). R_{TL} est le rendement total en huile exprimée et extraite, calculé par rapport à l'huile que la graine contient. $-R_{TT}$ est le rendement total en huile exprimée et extraite, calculé par rapport à l'huile résiduelle contenue dans le tourteau obtenu en fin d'extraction aqueuse.

Tableau III - 12 :

Rendements globaux obtenus pour l'expression (premier étage) des graines entières de tournesol classique (lot n° 1) et l'extraction aqueuse (second étage) des tourteaux gras (A et B) dans deux extrudeurs bi-vis successifs.

Ainsi, une partie de la phase hydrophobe produite à l'intérieur du second extrudeur resterait piégée dans le tourteau obtenu en fin d'extraction aqueuse. Cette hypothèse est confirmée par les résultats de l'extraction aqueuse de tourteaux gras issus de l'expression de graines en extrudeur bi-vis, menée dans un contacteur agité (mixeur Waring Blendor), pour un temps de contact de cinq minutes entre le tourteau gras (15 %) et l'eau (85 %). En fin d'extraction aqueuse, la phase insoluble est isolée par centrifugation (2.000 g, 20°C) (**Tableau III - 13**).

	Tourteau gras de référence ¹	Tourteau gras A	Tourteau gras B
T _{fin broyage} (°C)	36,0	43,0	48,2
Surnageant (g)	304,84 (61,0 %)	289,64 (57,9 %)	279,22 (55,8 %)
Phase insoluble (g)	195,16 (39,0 %)	210,36 (42,1 %)	220,78 (44,2 %)
Mélange traité (g)	500,00	500,00	500,00

<u>Conditions opératoires :</u> temps de contact tourteau gras/eau de 5 minutes ; teneur massique en tourteau gras de 15 % dans le mélange de 500 g.

¹ Tourteau gras obtenu par expression de graines de tournesol, dans les conditions opératoires proposées par Amalia Kartika (Amalia Kartika, 2005) (tourteau gras déjà mentionné dans le **Paragraphe II.6**).

Tableau III - 13 :

Influence du tourteau gras utilisé sur la quantité de phase insoluble produite par extraction aqueuse au mixeur Waring Blendor.

Le rendement en lipides extraits est alors toujours au moins égal à 18,2 % et il augmente avec le rapport protéines/lipides dans le tourteau gras (**Tableau III - 14**). De plus,

pour le tourteau gras A comme pour le tourteau gras B, la teneur en lipides résiduels de la phase insoluble obtenue en fin d'extraction aqueuse est systématiquement inférieure à celle des tourteaux produits par extrusion bi-vis, après prise en compte de la dilution de ces derniers par l'ajout de fibres (**Tableau III - 15**).

Ces résultats viennent donc bien confirmer que les faibles rendements d'extraction aqueuse des tourteaux obtenus à l'aide de la technologie bi-vis seraient la conséquence d'un essorage insatisfaisant du mélange dans la zone de pressage.

	Tourteau gras de référence	Tourteau gras A	Tourteau gras B
$\mathbf{L_{T1}} \left(\% \mathbf{MS} \right)^{1}$	$22,14 \pm 0,11$	$17,19 \pm 0,04$	$14,32 \pm 0,10$
$P_{T1} (\% MS)^{1}$	$26,09 \pm 0,08$	$23,57 \pm 0,02$	$24,54 \pm 0,27$
Rapport protéines/lipides	1,18	1,37	1,71
Rapport eau/huile	26,7	36,4	40,1
Humidité (%)	$66,67 \pm 0,11$	$69,93 \pm 0,24$	$71,\!48 \pm 0,\!44$
Lipides (% MS)	$20,17 \pm 0,22$	$15,21 \pm 0,03$	$9{,}88 \pm 0{,}08$
$\mathbf{R}_{\mathbf{T}}(\mathbf{\%})^2$	18,2	18,7	41,4

¹ L_{TI} et P_{TI} sont les teneurs en lipides et en protéines du tourteau gras. $-^{2} R_{T}$ est le rendement en lipides extraits, calculé par rapport à la phase insoluble.

Tableau III - 14 :

Résultats expérimentaux de l'extraction aqueuse des tourteaux gras au mixeur Waring Blendor.

		Expression (étage n° 1)		Extraction aqueuse (étage n° 2)						
Tourteau gras	Graines entières	Tourteau gras ¹	Tourtea	Phases insolubles ³						
А	40.70 ± 0.18	$17,\!19\pm0,\!04$	$17,01 \pm 0,11$	$16{,}62\pm0{,}62$	$15,\!77\pm0,\!07$	$15,21 \pm 0,03$				
В	49,70 ± 0,18	$14,32 \pm 0,10$	$13,84 \pm 0,23$	$12,25 \pm 0,47$	$10,02 \pm 0,11$	$9,88 \pm 0,08$				

¹ Tourteaux gras produits par expression des graines entières de tournesol classique (lot n° 1) en extrudeur bi-vis. – ² Tourteaux produits par extraction aqueuse des tourteaux gras A et B en extrudeur bi-vis; les tourteaux sont classés en fonction de leur teneur massique corrigée en lipides $(L_{T2c})^4$, par ordre décroissant. – ³ Phases insolubles produites par extraction aqueuse des tourteaux gras A et B dans le mixeur Waring Blendor. – ⁴ L_{T2c} est la teneur massique corrigée en lipides du tourteau obtenu en fin d'extraction aqueuse; cette grandeur indique ce qu'aurait été la teneur en lipides du tourteau, pour un même rendement en lipides extraits mais sans ajout de résidu ligno-cellulosique (paille de blé).

$$L_{T2c} = \frac{(Q_{T2} \times L_{T2}) - (Q_{RLC} \times L_{RLC})}{Q_{T2} - Q_{RLC}}$$

Tableau III - 15 :

Évolution de la teneur en lipides du résidu solide obtenu pour chaque étage, pour les tourteaux gras A et B (en % de matière sèche).

Remarquons cependant que le rendement d'extraction aqueuse diminue également en même temps que le rendement en huile exprimée augmente (**Tableau III - 10**). Un pressage modéré des graines entières pourrait donc être une alternative intéressante afin de préserver la

contribution de l'étage d'extraction aqueuse au rendement global en lipides extraits. Une telle situation pourrait être atteinte par la combinaison des étapes d'expression des graines entières et d'extraction aqueuse des tourteaux gras dans un seul extrudeur bi-vis.

III.1.2. Cas des opérations d'expression et d'extraction aqueuse menées dans le même extrudeur bi-vis

L'expression et l'extraction aqueuse sont réalisées à partir de graines entières de tournesol de variété classique (lot n° 1), dans un seul extrudeur bi-vis de type Clextral BC 45, constitué de sept modules et équipé du profil de vis 7 (**Figure III - 10**) :

■ Les graines sont introduites dans le premier module à l'aide du doseur volumétrique à vis Clextral 40 et convoyées vers la première zone de trituration, équipée de disques malaxeurs monolobes et bilobes.

■ La zone d'expression et de séparation liquide/solide est constituée d'un contre-filet rainuré CF1Cr de pas - 15 mm, située en aval (module 4) du module de filtration (module 3) où l'huile exprimée est recueillie (filtrat 1).

■ L'eau est introduite après le contre-filet, dans la zone d'extraction liquide/solide équipée de disques malaxeurs bilobes. À la fin de cette zone, les fibres de paille de blé sont introduites à l'aide du doseur volumétrique à vis K-Tron Soder KCL-KT20 (fin du module 5).

■ La seconde zone de séparation liquide/solide est constituée de deux séries de contre-filets CF1C de pas - 25 mm, séparés par des vis de type C1F à pas direct (25 mm), qui assurent le pressage de la matière, placés en aval (module 7) du module de filtration (module 6) où le filtrat d'extraction aqueuse est recueilli (filtrat 2).

N° module		1		2		3		4			5		6		,		,		
Chauffage à induction	N	on		Non			No	on	0	ui		No	on	N	on		0	ui	
Température	\triangleright	<	$\left \right\rangle$	\sim		\sim	>	<	80	°C	\square	>	<	>	<		80	°C	
Type de vis	T2F	C2F	C2F	DM	C2F	BB	C2F	C2F	C1Fr	CFICr	C1F	BB	C1F	C1F	C1F	CFIC	C1F	CFIC	C1F
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	33 mm	45°	25 mm	90°	33 mm	25 mm	15 mm	- 15 mm	33 mm	90°	33 mm	33 mm	25 mm	- 25 mm	25 mm	- 25 mm	25 mm
Graines				Fi	iltrat	t 1	•		Eau		Ĵ,	Paille			→ F	iltrat	t 2		

Figure III - 10 :

Configuration et profil de vis 7 utilisé en extrusion bi-vis pour l'expression des graines entières de tournesol classique (lot n° 1) et l'extraction aqueuse des tourteaux gras dans le même extrudeur bi-vis.

Le filtrat d'expression (filtrat 1) est centrifugé (8.000 g, 30 minutes) afin de séparer les particules solides entraînées (pied 1), et le filtrat d'extraction aqueuse (filtrat 2) est traité

comme précédemment pour séparer les particules solides entraînées (pied 2), le culot de centrifugation, ainsi que les phases liquides hydrophobe et hydrophile (**Figure III - 11**).

La température de consigne du fourreau est fixée à 80°C et la vitesse de rotation des vis est choisie à une faible valeur ($S_s = 70$ rpm), assurant une bonne efficacité pour l'étage d'expression de l'huile (**Paragraphe III.1.1.1**).

Les débits d'eau et de paille introduites sont choisis à partir des conditions limites de fonctionnement de l'extrudeur bi-vis, assurant une séparation liquide/solide (pour Q_G compris entre 5 et 15 kg/h et $S_S = 70$ rpm, Q_E doit être inférieur à 45 kg/h et Q_{RLC} doit être inférieur à 3 kg/h).



Pour l'étage d'expression des graines entières de tournesol (étage n° 1) :

 Q_G et Q_{FI} sont les débits massiques d'alimentation en graines et de filtrat d'expression (filtrat 1) (en kg/h). – T_{PI} et T_{FI} sont les teneurs en pied (pied 1) et en huile exprimée du filtrat (en %). – H_i , L_i et P_i sont les teneurs en eau et en matières volatiles, en lipides et en protéines de la fraction i (en %); pour i, G désigne les graines de tournesol et P1 le pied du filtrat.

Pour l'étage d'extraction aqueuse des tourteaux gras (étage n° 2) :

 Q_{E} , Q_{RLC} , Q_{F2} et Q_T sont les débits massiques d'alimentation en eau et en résidu ligno-cellulosique, de filtrat d'extraction aqueuse (filtrat 2) et de tourteau (en kg/h). – T_{P2} , T_{C2} , T_{F2} et $T_{F'2}$ sont les teneurs en pied (pied 2), en culot de centrifugation, en phase hydrophobe et en phase hydrophile du filtrat (en %). – H_j , L_j et P_j sont les teneurs en eau et en matières volatiles, en lipides et en protéines de la fraction j (en %); pour j, RLC désigne le résidu ligno-cellulosique, P2 le pied du filtrat, C2 le culot de centrifugation du filtrat, F2 la phase hydrophobe du filtrat et T le tourteau.

Figure III - 11 :

Représentation schématique du procédé d'expression des graines entières de tournesol classique (lot n° 1) et d'extraction aqueuse des tourteaux gras dans le même extrudeur bi-vis.

Les essais réalisés dans ce domaine de conditions opératoires (**Tableau III - 16**) conduisent à plusieurs observations :

N° de manipulation	12	13	14
Q_{G} (kg/h)	14,0	13,7	8,9
$Q_E (kg/h)$	20,8	26,6	25,4
Q _{RLC} (kg/h)	1,8	1,8	1,9
Q_{F1} (kg/h)	5,0	5,3	2,9
Q _{F2} (kg/h)	4,7	11,2	20,4
Q _T (kg/h)	27,0	25,6	12,9
T_{P1} (%)	9,6	8,0	10,6
H _{P1} (%)	$5,58 \pm 0,21$	$11,96 \pm 0,35$	$5{,}58 \pm 0{,}19$
L _{P1} (% MS)	$52{,}68 \pm 0{,}67$	$30,17 \pm 0,41$	$65,51 \pm 0,59$
T_{F1} (%)	90,4	92,0	89,4
$T_{P2}(\%)$	23,7	19,7	17,7
$T_{C2}(\%)$	0,2	0,2	0,1
$T_{P2} + T_{C2} (\%)$	23,9	19,9	17,8
H _{P2} (%)	$72,43 \pm 0,11$	$75,94 \pm 0,14$	$75,67 \pm 0,12$
L _{P2} (% MS)	$10,03 \pm 0,08$	$10,\!61 \pm 0,\!07$	$6,05 \pm 0,10$
T_{F2} (%)	2,9	1,2	1,3
H_{F2} (%)	$26,13 \pm 0,19$	$30,17 \pm 0,23$	$31,09 \pm 0,27$
L _{F2} (% MS)	$98,14 \pm 0,30$	$97,20 \pm 0,82$	$97,20 \pm 0,57$
$P_{F2} (\% MS)^{1}$	$1,87 \pm 0,56$	$2,81 \pm 1,15$	$2,80 \pm 0,96$
$T_{F'^2}(\%)$	73,2	78,9	80,9
H _{F'2} (%)	$95,33 \pm 0,02$	$96,32 \pm 0,02$	$97,01 \pm 0,02$
$H_{T}(\%)$	$66,\!30\pm0,\!06$	$68,04 \pm 0,66$	$57,03 \pm 0,11$
L _T (% MS)	$9,10 \pm 0,16$	$10,05 \pm 0,28$	$5,67 \pm 0,08$
L_{Tc} (% MS) ²	$9,\!46 \pm 0,\!17$	$10,\!47 \pm 0,\!30$	$6,12 \pm 0,10$
R _{G1} (%)	32,4	35,2	29,7
R _{G2} (%)	0,7	0,7	2,0
$\mathbf{R}_{\mathrm{TG}}\left(\% ight)$	33,2	35,9	31,7
$\frac{R_{L1}(\%)}{2}$	70,6	76,5	64,5
$\underline{\mathbf{R}_{L2}\left(\%\right)}$	1,5	1,5	4,4
\mathbf{R}_{TL} (%)	72,1	78,0	68,9
<u> </u>	87,2	87,0	92,3
R_{TT} ' (%)	83,0	84,3	86,2
<u>I (A)</u>	47,0	45,0	52,0
EMS (W.h/kg)	151,3	148,2	245,5
$P_{C}(kW)$	0,71	0,64	0,52
ETS (W.h/kg)	44,8	41,0	48,2
E_t (W.h/kg)	196,1	189,2	293,7

 R_{G1} et R_{G2} sont les rendements calculés par rapport à la graine, respectivement en huile exprimée et en huile extraite. R_{TG} est le rendement total en huile exprimée et extraite, calculé par rapport à la graine. R_{L1} et R_{L2} sont les rendements calculés par rapport à l'huile que la graine contient, respectivement en huile exprimée et en huile extraite. R_{TL} est le rendement total en huile exprimée et extraite, calculé par rapport à l'huile que la graine contient. R_{TT} est le rendement total en huile exprimée et extraite, calculé par rapport à l'huile résiduelle contenue dans le tourteau. R_{TT} est le rendement total en huile exprimée et extraite, calculé par rapport à l'huile résiduelle résiduelle contenue à la fois dans le tourteau, dans le pied du filtrat d'expression et dans le pied du filtrat d'extraction aqueuse. – I est l'ampérage du courant consommé par le moteur. EMS est l'énergie mécanique spécifique transmise à la matière pour assurer sa transformation. – P_C est la puissance de chauffage relevée pendant l'essai. ETS est l'énergie thermique spécifique apportée par le système de chauffage par induction. – E_t est l'énergie totale consommée pour assurer la transformation de la matière.

¹ La teneur en protéines de la phase hydrophobe est estimée par simple différence, selon la formule suivante :

$$P_{F2} = 100 - H_{F2} - L_{F2}$$

 $^{2}L_{Tc}$ est la teneur massique corrigée en lipides du tourteau ; cette grandeur indique ce qu'aurait été la teneur en lipides du tourteau, pour un même rendement en lipides extraits mais sans ajout de résidu ligno-cellulosique (paille de blé).

$$\mathbf{L}_{\mathrm{Tc}} = \frac{(\mathbf{Q}_{\mathrm{T}} \times \mathbf{L}_{\mathrm{T}}) - (\mathbf{Q}_{\mathrm{RLC}} \times \mathbf{L}_{\mathrm{RLC}})}{\mathbf{Q}_{\mathrm{T}} - \mathbf{Q}_{\mathrm{RLC}}}$$

Tableau III - 16 :

Résultats expérimentaux obtenus pour l'expression (premier étage) des graines entières de tournesol classique (lot n° 1) et l'extraction aqueuse (second étage) des tourteaux gras dans le même extrudeur bi-vis.

A débits de graines (13,7-14,0 kg/h) et de fibres (1,8 kg/h) constants (rapport fibres/graines égal à 0,13), l'augmentation du débit d'eau (de 20,8 à 26,6 kg/h, soit un rapport eau/graines passant de 1,5 à 1,9) ne favorise pas l'extraction aqueuse mais augmente le rendement en huile exprimée au premier étage de pressage (de 70,6 à 76,5 % pour R_{L1}). L'injection d'une plus grande quantité d'eau dans la zone d'extraction liquide/solide provoque une augmentation de la pression en aval du premier contre-filet, propice à un meilleur pressage de la matière. La teneur en eau plus élevée du pied du filtrat d'expression (pied 1), formé par les particules entraînées à travers le premier filtre (12,0 % d'eau au lieu de 5,6 % à plus faible rapport eau/graines), témoigne même d'une remontée de l'eau à travers le contre-filet vers la zone d'expression. Par contre, le rendement en lipides extraits sous forme de phase hydrophobe reste faible (1,5 % pour R_{L2}) dans les deux cas.

• La diminution du débit de graines (8,9 kg/h pour Q_G), pour un débit de fibres voisin (1,9 kg/h pour Q_{RLC}) et un fort débit d'eau (25,4 kg/h pour Q_E), se traduit par une baisse du rendement en huile exprimée (de 70,6 à 64,5 % pour R_{L1}). Le plus faible taux de remplissage de la zone d'expression se traduit par une moins bonne efficacité du pressage. Par contre, l'augmentation des rapports eau/graines (de 1,5 à 2,9) et fibres/graines (de 0,13 à 0,22) assure une meilleure extraction aqueuse des lipides sous forme d'émulsion dans le second filtrat (de 1,5 à 4,4 % pour R_{L2}). L'augmentation de l'énergie mécanique spécifique et surtout la diminution de la teneur en eau du tourteau extrudé (de 66,3 à 57,0 % pour H_T) témoignent d'un meilleur pressage de la matière, même si cette dernière doit être pondérée par le fait que la proportion de fibres dans le tourteau est plus élevée (33,0 % du résidu sec du tourteau au lieu de 18,5 % à plus fort coefficient de remplissage). De même, la teneur en lipides résiduels dans le tourteau, qui est plus faible (de 9,1 à 5,7 % pour L_T), doit être corrigée par la dilution apportée par l'augmentation du rapport fibres/graines (de 9,5 à 6,1 % pour L_{Tc}). Par ailleurs, le gain en lipides extraits est pondéré par le fait que l'augmentation du débit d'eau se traduit aussi par l'entraînement d'une plus forte proportion de particules à travers le second filtre (de

0,3 à 0,9 kg/h de matière sèche) qui, bien que leur teneur en lipides résiduels soit plus faible (6,1 % au lieu de 10,0 % pour L_{P2}), contribuent à une perte plus importante en lipides (1,3 % des lipides contenus initialement dans la graine au lieu de 0,5 %).

Pour les trois essais réalisés, le bilan de matière sur les lipides semblerait indiquer leur présence en quantité significative dans la phase hydrophile du filtrat d'extraction aqueuse (10,9 % des lipides contenus initialement dans la graine pour la manipulation n° 12, 6,3 % pour la manipulation n° 13 et 17,3 % pour la manipulation n° 14), expliquant l'écart important observé entre les rendements R_{TL} et R_{TT} '. Les phases hydrophobe et hydrophile ne seraient donc pas correctement séparées l'une de l'autre lors de la filtration sur la toile en nylon de mailles carrées de 50 µm de côté, surtout dans le cas d'une moindre proportion de phase hydrophobe dans le surnageant, une partie de l'émulsion produite au niveau de l'étage d'extraction aqueuse venant ainsi contaminer l'extrait aqueux.

■ Le résidu sec des phases hydrophobes ne contient jamais plus de 2,8 % de protéines, s'expliquant par leur dénaturation dans la première zone de séparation liquide/solide ; les émulsions ainsi isolées présentent d'ailleurs une forte instabilité dans le temps, comparable à celle déjà observée pour les phases hydrophobes obtenues dans le cas où les opérations d'expression et d'extraction aqueuse sont menées dans deux extrudeurs bi-vis successifs (**Paragraphe III.1.1.2**).

*

En conclusion, l'aménagement du profil de vis et de la configuration de l'extrudeur bi-vis permet effectivement de réaliser en un seul appareillage la combinaison de l'expression de l'huile des graines entières de tournesol et de l'extraction aqueuse des lipides non exprimés. Par ce procédé, trois fractions principales, dont les proportions peuvent être en partie modulées en fonction des conditions opératoires, peuvent ainsi être obtenues en une seule étape et sans ajout d'autre solvant que l'eau :

■ Une huile, après centrifugation du filtrat d'expression, avec un rendement supérieur à 64 %. Ses caractéristiques et sa purification, étudiées par Amalia Kartika (Amalia Kartika, 2005), permettent d'envisager son utilisation pour des applications alimentaires ou comme base oléochimique, voire pour la production d'énergie. Le pied constitué des fines particules entraînées, dont la proportion reste limitée à moins de 4 % de la graine introduite, pourra avantageusement être recyclé dans l'étage d'extraction aqueuse en vue d'en améliorer le rendement.

• Une phase hydrophobe, après traitement du filtrat d'extraction aqueuse, avec un rendement en lipides extraits limité à 5 %. Obtenue par lavage à l'eau du tourteau gras, cette émulsion huile/eau présente un faible rapport protéines/lipides, s'expliquant par la dénaturation des protéines provoquée par la première zone de pressage. Peu stable, sa démixtion n'en est que plus facile et permet donc une récupération aisée de l'huile qu'elle contient. L'extrait aqueux pourra être recyclé comme eau de lavage. Le pied constitué des fines particules entraînées, dont la proportion représente jusqu'à 11 % de la graine introduite dans le cas du rapport eau/graines le plus élevé, pourra être réintroduit dans le tourteau afin de ne constituer qu'un seul raffinat solide.

■ Un tourteau, représentant de 55 à 62 % du solide sec introduit, ne contenant plus que 6 à 10 % de lipides, mais riche en protéines (de 22 à 24 %) et en fibres (de 50 à 54 %). Cette composition permet d'envisager son débouché dans l'alimentation animale, d'autant plus qu'il n'a pas été en contact avec le moindre solvant, mais aussi comme base de matériaux composites comme dans le cas des tourteaux industriels.

Mené dans le même extrudeur bi-vis, le procédé d'expression des graines entières de tournesol et d'extraction aqueuse des tourteaux gras permet donc essentiellement la production d'une huile de pression. Cependant, les protéines sont fortement dénaturées et peu extraites lors de l'extraction aqueuse.

L'extraction aqueuse directe des graines entières en extrudeur bi-vis pourrait permettre de mieux préserver les protéines et d'en extraire une fraction significative avec l'émulsion huile/eau.

III.2. EXTRACTION AQUEUSE DIRECTE DES GRAINES ENTIÈRES DE TOURNESOL EN EXTRUDEUR BI-VIS

L'extraction aqueuse est réalisée à partir de graines entières de tournesol de variété classique (lot n° 1), dans un extrudeur bi-vis de type Clextral BC 45, constitué de sept modules (**Figure III - 12**). Le filtrat est traité comme précédemment décrit pour l'extraction aqueuse du tourteau gras.

La configuration et le profil de vis de l'extrudeur (Figure III - 13) sont choisis de façon à définir :

■ à partir d'une zone d'alimentation en graines introduites par le doseur volumétrique à vis Clextral 40 (module 1), une zone de broyage (ou trituration) équipée de disques malaxeurs monolobes et bilobes (modules 2 et 3).

■ une zone d'extraction liquide/solide dans laquelle l'eau est injectée par l'intermédiaire de la pompe volumétrique à piston DKM K20-2-P32 (module 4). En aval des disques malaxeurs bilobes, les fibres de paille de blé sont introduites à l'aide du doseur volumétrique à vis K-Tron Soder KCL-KT20 (module 5).

■ une zone de séparation liquide/solide, constituée du module de filtration (module 6) et de deux séries de contre-filets CF1C de pas - 25 mm, séparés par des vis à pas direct, qui assurent le pressage de la matière (module 7). Le tourteau aqueux est recueilli en sortie libre du module 7 et caractérisé.



 Q_G , Q_E , Q_{RLC} , Q_F et Q_T sont les débits massiques d'alimentation en graines, en eau et en résidu ligno-cellulosique, de filtrat d'extraction aqueuse et de tourteau (en kg/h). – T_P , T_C , T_F et T_F sont les teneurs en pied, en culot de centrifugation, en phase hydrophobe et en phase hydrophile du filtrat (en %). – H_i , L_i et P_i sont les teneurs en eau et en matières volatiles, en lipides et en protéines de la fraction i (en %); pour i, G désigne les graines de tournesol, RLC le résidu ligno-cellulosique, P le pied du filtrat, C le culot de centrifugation du filtrat, F la phase hydrophobe du filtrat, F' la phase hydrophile du filtrat et T le tourteau.

Figure III - 12 :

Représentation schématique du procédé d'extraction aqueuse directe des graines entières de tournesol classique (lot n° 1) en extrudeur bi-vis.

N° module		1	2	2		3			4 5			5	6			7		
Chauffage à induction	N	on	No	Non		Oui			Oui		Non		N	Non		Oui		
Température	\geq	<	\land	<		80°C		80°C		\sum	<	$>\!\!<$		80°C		°C		
Type de vis	T2F	C2F	C2F	DM	C2F	BB	C2F	C1F	C1F	BB	C1F	C1F	C1F	C1F	CF1C	C1F	CFIC	C1F
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	33 mm	45°	25 mm	- 45°	45° 🛍 33 mm		25 mm	90°	33 mm	33 mm	33 mm	25 mm	- 25 mm	25 mm	- 25 mm	25 mm
Graines						Eau						Paill	e	→ F	filtra	at		

Figure III - 13 :

Configuration et profil de vis $\mathbf{8}$ utilisé en extrusion bi-vis pour l'extraction aqueuse directe des graines entières de tournesol classique (lot n° 1).

La température de consigne du fourreau est fixée à 80°C. Les débits d'eau et de paille sont choisis à partir des conditions limites de fonctionnement assurant une séparation liquide/solide (de 0,5 à 2,0 kg/h de paille pour $Q_G = 14$ kg/h environ, Q_E compris entre 20 et 40 kg/h et $S_S = 48$ rpm).

Les essais réalisés dans ce domaine de conditions opératoires (**Tableau III - 17**) conduisent à plusieurs observations :

• L'obtention d'un rendement d'extraction des lipides sous forme d'émulsion huile/eau (37,3 % pour R_L dans le cas de la manipulation n° 15) équivalent à celui obtenu à partir des graines entières dans le mixeur Waring Blendor (38,1 % pour une teneur massique en graines de 15 % dans le mélange et un temps de contact graines/eau de 5 minutes) est possible, mais pour un rapport eau/graines quatre fois plus faible (1,4) et des temps de séjour dans l'extrudeur bi-vis du même ordre de grandeur (entre 3 et 4 minutes).

• L'augmentation du débit d'eau, et donc du rapport eau/graines, permet d'améliorer le rendement (47,7 % pour R_L dans le cas de la manipulation n° 16 correspondant à un rapport eau/graines de 2,6), comme observé dans le cas du mixeur Waring Blendor (**Paragraphe II.4.3**). L'efficacité de pressage, traduite par la teneur en eau du tourteau (46,6 % pour la manipulation n° 15 et 47,5 % pour la manipulation n° 16), n'est pas sensiblement affectée par l'augmentation du débit d'eau.

Par contre, pour un rapport eau/graines élevé, si l'augmentation du débit de paille et donc du rapport fibres/graines n'agit pas sur l'efficacité du pressage ($H_T = 47,9$ % pour la manipulation n° 17 correspondant à un rapport eau/graines de 2,5 et un rapport fibres/graines de 0,13) et sur le rendement en lipides (47,1 % pour R_L), il n'en est pas de même pour une diminution de la vitesse de rotation des vis ($S_S = 30$ rpm pour la manipulation n° 18), pourtant censée augmenter le temps de séjour et le coefficient de remplissage : le pressage apparaît

moins efficace (52,6 % pour H_T), tout comme la mise en contact dans la zone d'extraction aqueuse où se forme l'émulsion huile/eau (36,8 % pour R_L).

Ces résultats semblent indiquer que, dès lors que la quantité de fibres introduites est suffisante pour former un bouchon dynamique permettant le pressage du mélange eau/graines, c'est dans la zone d'extraction liquide/solide de l'extrudeur bi-vis, où se forme l'émulsion huile/eau, que se détermine le rendement de l'opération.

N° de manipulation	15	16	17	18
S _S (rpm)	48	48	48	30
$\overline{\mathbf{Q}_{\mathbf{G}}\left(\mathbf{kg/h}\right)}$	14,0	13,9	14,0	13,1
Q _E (kg/h)	19,9	36,0	34,7	36,9
Q _{RLC} (kg/h)	1,0	1,0	1,8	0,9
$Q_{\rm F}$ (kg/h)	16,9	34,8	32,6	32,0
Q _T (kg/h)	18,0	16,1	17,8	19,0
T _P (%)	21,4	13,3	12,6	13,8
T _C (%)	2,8	1,1	1,2	1,6
$T_{P} + T_{C} (\%)$	24,2	14,4	13,8	15,4
H _P (%)	$69,\!37\pm0,\!08$	$73,88 \pm 0,12$	$70,86 \pm 0,21$	$81,52 \pm 0,15$
L _P (% MS)	$53,\!46 \pm 0,\!07$	$54,\!15 \pm 0,\!09$	$53,55 \pm 0,10$	$49,57 \pm 0,06$
T _F (%)	24,3	13,6	14,3	10,4
H _F (%)	$32,\!47 \pm 0,\!23$	$30,15 \pm 0,27$	$29,27 \pm 0,29$	$28,\!79\pm0,\!19$
L _F (% MS)	$86,76 \pm 1,07$	$92,\!48 \pm 0,\!92$	$91,63 \pm 0,44$	$94,34 \pm 0,71$
P _F (% MS)	$13,24 \pm 1,41^1$	$7,53 \pm 1,31^{1}$	$8{,}99 \pm 0{,}08$	$5,66 \pm 0,98^{1}$
T _F , (%)	51,6	72,0	71,9	74,2
H _F , (%)	$97,16 \pm 0,01$	$97,35 \pm 0,02$	$97,\!00\pm0,\!02$	$96,97 \pm 0,03$
$H_{T}(\%)$	$46,\!60 \pm 0,\!28$	$47,\!45 \pm 0,\!10$	$47,91 \pm 0,41$	$52,57 \pm 0,40$
L _T (% MS)	$36,00 \pm 0,09$	$31,84 \pm 0,16$	$28,99 \pm 0,01$	$36,82 \pm 0,19$
R _G (%)	17,1	21,9	21,7	16,9
R _L (%)	37,3	47,7	47,1	36,8
R _T (%)	46,3	57,7	58,1	45,0
I (A)	11,0	12,0	14,0	20,0
EMS (W.h/kg)	25,7	28,3	31,1	31,1
P _C (kW)	1,81	1,86	1,96	2,53
ETS (W.h/kg)	120,4	125,4	124,3	180,3
E _t (W.h/kg)	146,1	153,7	155,4	211,5

 S_s est la vitesse de rotation des vis. – R_G est le rendement en huile extraite, calculé par rapport à la graine. R_L est le rendement en huile extraite, calculé par rapport à l'huile que la graine contient. R_T est le rendement en huile extraite, calculé par rapport à l'huile résiduelle contenue dans le tourteau. – I est l'ampérage du courant consommé par le moteur. EMS est l'énergie mécanique spécifique transmise à la matière pour assurer sa transformation. – P_C est la puissance de chauffage relevée pendant l'essai. ETS est l'énergie thermique spécifique apportée par le système de chauffage par induction. – E_t est l'énergie totale consommée pour assurer la transformation de la matière.

¹ La teneur en protéines de la phase hydrophobe est estimée par simple différence, selon la formule suivante : $P_F = 100 - H_F - L_F$

Tableau III - 17 :

Résultats expérimentaux obtenus pour l'extraction aqueuse directe des graines entières de tournesol classique (lot n° 1) en extrudeur bi-vis.

Pour la manipulation n° 17, l'analyse de la composition des phases liquides hydrophobe et hydrophile, et des phases solides (**Tableau III - 18, Tableau III - 19** et **Tableau III - 20**), montre que :

■ d'une part, une partie non négligeable des lipides (10,9 %) est entraînée avec le pied. La teneur élevée en lipides (53,5 % de la matière sèche) des fines particules entraînées à travers le filtre pourrait indiquer que l'extraction aqueuse n'y a pas été efficace, ou plus probablement que les lipides se réadsorbent sur le solide (teneur en lipides proche de celle de l'amande, égale à 66,6 % de la matière sèche).

■ et, d'autre part, que les protéines sont extraites simultanément aux lipides et qu'elles se répartissent de façon presque égale entre la phase hydrophobe et la phase hydrophile, comme déjà observé dans le cas de l'extraction aqueuse menée au mixeur Waring Blendor (**Paragraphe II.2.2**).

		Filtrat		
	Phase hydrophobe	Phase hydrophile	Pied	Tourteau
Humidité (%)	$29,27 \pm 0,29$	$97,00 \pm 0,02$	$70,86 \pm 0,21$	$47,91 \pm 0,41$
Lipides (% MS)	$91,63 \pm 0,44$	$14,\!29 \pm 0,\!46$	$53,55 \pm 0,10$	$28,99 \pm 0,01$
Protéines (% MS)	$8,99 \pm 0,08$	$35,83 \pm 0,02$	$18,32 \pm 0,03$	$13,03 \pm 0,01$

Tableau III - 18 :

Composition chimique des fractions produites lors de la manipulation n° 17 (profil 8, $Q_G = 14,0 \text{ kg/h}, Q_E = 34,7 \text{ kg/h}, Q_{RLC} = 1,8 \text{ kg/h}$ et $S_S = 48 \text{ rpm}$).

	Filtrat (Q _F	= 32,6 kg/h)			
	Phase hydrophobe	Phase hydrophile	Pied	Tourteau	_
Débits massiques (kg/h)	4,7 (9,3 %)	23,5 (46,6 %)	4,5 (8,9 %)	17,8 (35,3 %)	Écart à 100 %
Eau (kg/h)	$1,36 \pm 0,01$	$22,76 \pm 0,01$	$3,18 \pm 0,01$	$8,52 \pm 0,07$	0,0 %
Lipides (kg/h)	$3,02 \pm 0,01$	$0,\!10 \pm 0,\!00$	$0,70\pm0,00$	$2,69 \pm 0,00$	+ 1,1 %
Protéines (kg/h)	$0,30 \pm 0,00$	$0,25 \pm 0,00$	$0,24 \pm 0,00$	$1,21 \pm 0,00$	- 3,4 %

Tableau III - 19:

Bilan de matière pour l'eau, les lipides et les protéines pour la manipulation n° 17 (profil 8, $Q_G = 14,0 \text{ kg/h}, Q_E = 34,7 \text{ kg/h}, Q_{RLC} = 1,8 \text{ kg/h}$ et $S_S = 48 \text{ rpm}$).

		Filtrat		
	Phase hydrophobe	Phase hydrophile	Pied	Tourteau
Lipides (%)	$47,1\pm0,\!6$	$1,6 \pm 0,1$	$10,9 \pm 0,2$	$41,9 \pm 0,1$
Protéines (%)	$14,6 \pm 0,3$	$12,5 \pm 0,2$	$11,8 \pm 0,2$	$59,6 \pm 0,1$

Tableau III - 20:

Part des lipides et des protéines contenus dans les fractions produites lors de la manipulation n° 17 (profil 8, $Q_G = 14,0$ kg/h, $Q_E = 34,7$ kg/h, $Q_{RLC} = 1,8$ kg/h et $S_S = 48$ rpm), par comparaison aux quantités présentes initialement dans la graine.

Les émulsions obtenues par extraction aqueuse en extrudeur bi-vis sont d'une qualité très proche de celle issue de l'extraction au mixeur Waring Blendor : très stables (concentration de surface en protéines à l'interface huile/eau évaluée à $43,4 \pm 24,8 \text{ mg/m}^2$ pour la phase hydrophobe produite lors de la manipulation n° 17), elles ne contiennent que 28,8 à 32,5 % d'eau, même si la taille des gouttelettes lipidiques apparaît un peu plus importante et la dispersion de taille un peu plus grande (2,87 ± 1,64 µm pour la phase hydrophobe produite lors de la manipulation n° 17 contre 1,54 ± 0,38 µm au mixeur Waring Blendor).

Comme pour l'émulsion huile/eau produite au mixeur Waring Blendor (**Paragraphe II.2.3.2**), la modélisation de leur comportement rhéologique est possible à l'aide du modèle de Herschel-Bulkley. Elle révèle là encore l'existence d'un seuil d'écoulement (τ_C), égal à 8,11 Pa pour l'émulsion produite lors de la manipulation n° 17, correspondant à la valeur de contrainte en-dessous de laquelle la viscosité est trop élevée pour que l'émulsion ne s'écoule. Puis, de nouveau, l'émulsion peut être considérée comme un fluide de Bingham au comportement pseudo-plastique, ou rhéofluidifiant (n = 0,3540 et k = 16,43 Pa.s^{0,3540} dans ce cas).

Ainsi, bien que le ratio eau/graines soit nettement plus faible que dans le système de contacteur précédemment étudié, le mécanisme d'extraction par formation d'une émulsion huile/eau stabilisée par les protéines hydrosolubles apparaît aussi comme prépondérant dans l'extrudeur bi-vis, et l'effet de la limitation diffusionnelle sur la cinétique d'extraction et sur les rendements à l'équilibre est minimisé grâce à la qualité de la mise en contact des phases liquide et solide, déjà observée pour la technologie bi-vis.

Cette efficacité de mise en contact peut être encore améliorée en agissant sur le profil de vis. Ainsi, la mise en place d'un ensemble original (**Figure III - 14**), constitué d'une vis de convoyage rainurée (C1Fr15) et d'un contre-filet rainuré (CF1Cr-15), en aval du module de filtration (**Figure III - 15**), à la place du couple de contre-filets CF1C de pas - 25 mm, nous a permis d'atteindre un rendement en lipides extraits sous forme d'émulsion dans la phase

hydrophobe de 54,5 % (manipulation n° 19, **Tableau III - 21**), plus élevé que le meilleur rendement obtenu avec le profil 8 (47,7 % pour R_L dans le cas de la manipulation n° 16 correspondant à des rapports eau/graines et fibres/graines équivalents), et du même ordre de grandeur que le rendement moyen en lipides extraits à l'aide de l'émulsificateur Silverson L4RT (54,2 %), au centre du domaine expérimental exploré (**Paragraphe II.4.3**).

Déjà mis en œuvre avec succès dans le cas de la déstructuration thermo-mécanique de la pulpe de betterave (Rouilly, 2002), l'élément rainuré à pas direct favorise l'augmentation de la pression au sein du mélange, s'expliquant par la valeur peu élevée (15 mm) de son pas de vis. Positionné immédiatement avant le contre-filet rainuré CF1Cr-15, il constitue à ce titre le début de la zone de séparation liquide/solide. En effet, lorsque l'extrudeur bi-vis est utilisé pour l'extraction aqueuse directe des graines entières de tournesol de variété oléique (lot n° 4) (manipulation n° 20, **Tableau III - 21**), l'ouverture du fourreau (**Annexe expérimentale 6**) montre qu'il s'agit de l'élément de convoyage le plus rempli du profil de vis alors utilisé (profil 10, **Figure III - 16**), la densité apparente du solide sec à cet endroit s'approchant même de celle mesurée dans les deux contre-filets CF1C de pas - 25 mm.



Figure III - 14 :

Vue de l'ensemble original constitué d'une vis de convoyage rainurée (C1Fr15) et d'un contre-filet rainuré (CF1Cr-15).

N° module		1	2	2	3				4		:	5		6	7	
Chauffage à induction	N	on	No	Non		Oui			Oui		Non		Non		0	ui
Température	>	<	>	<		80°C			80°C		>>		\triangleright	$>\!$		°C
Type de vis	T2F	C2F	C2F	DM	C2F	BB	C2F	C1F	C1F	C1F BB		C1F	C1F	C1F	C1Fr	C1F
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	33 mm	45°	25 mm	- 45°	33 mm	33 mr	mm 25 mm 90°		33 mm	33 mm	33 mm	25 mm	15 mm	- 15 mm 25 mm
Graines						Eau	L					Paill	e	→ I	Filtrat	

Figure III - 15 :

Configuration et profil de vis 9 utilisé en extrusion bi-vis pour l'extraction aqueuse directe des graines entières de tournesol classique (lot n° 1).

N° module		1		2		3		4		5				7		7			
Chauffage à induction	N	on	Ν	Non		Oui		Non		Non		Non			Oui		Oui		ui
Température	\sum	<	\geq	<			80°C		\land	<	\triangleright	<		80°C			80	°C	
Type de vis	T2F	C2F	DM	C2F	BB	C2F	C1F	BB	C1F	C1F	C1F	C1Fr	CF1 Cr	C1F	CFIC	C1F	CFIC	C1F	
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	45°	25 mm	- 45°	33 mm	33 mm	90°	33 mm	33 mm	25 mm	15 mm	- 15 mm	25 mm	- 25 mm	25 mm	- 25 mm	33 mm	
Graines			Eau	1				I	Paille			→ F	liltra	at					

Figure III - 16 :

Configuration et profil de vis 10 utilisé en extrusion bi-vis pour l'extraction aqueuse directe des graine entières de tournesol oléique (lot n° 4).

${f N}^{ m o}$ de manipulation	16 $(rappel)^1$	19 ¹	20 ²
N° du profil	8	9	10
S _S (rpm)	48	48	60
$Q_{G}(kg/h)$	13,9	14,7	13,7
$\overline{\mathbf{Q}_{\mathrm{E}}\left(\mathrm{kg/h}\right)}$	36,0	35,9	34,0
Q _{RLC} (kg/h)	1,0	1,0	1,7
$Q_{\rm F}$ (kg/h)	34,8	34,2	34,4
$\overline{\mathbf{Q}_{\mathrm{T}}\left(\mathbf{kg/h}\right)}$	16,1	17,3	15,0
T _P (%)	13,3	11,8	17,3
$T_{C}(\%)$	1,1	1,7	1,0
$\mathbf{T}_{\mathbf{P}} + \mathbf{T}_{\mathbf{C}} (\boldsymbol{\%})$	14,4	13,6	18,3
$\mathbf{H}_{\mathbf{P}}\left(\% ight)$	$73,\!88\pm0,\!12$	$74,13 \pm 0,16$	$74,\!86\pm0,\!02$
L _P (% MS)	$54,\!15 \pm 0,\!09$	$52,98 \pm 0,11$	$52,00 \pm 0,41$
T _F (%)	13,6	15,8	15,9
$\mathbf{H}_{\mathbf{F}}\left(\% ight)$	$30,15 \pm 0,27$	$25,83 \pm 0,16$	$40,\!17 \pm 0,\!16$
L _F (% MS)	$92,\!48 \pm 0,\!92$	$91,\!81 \pm 0,\!44$	$93,\!61 \pm 0,\!32$
P _F (% MS)	$7,53 \pm 1,31^3$	$8,18 \pm 0,66^3$	$4,30 \pm 0,03$
T _{F} [,] (%)	72,0	70,7	65,8
H _F , (%)	$97,35 \pm 0,02$	$97,34 \pm 0,01$	$96,55 \pm 0,01$
$H_{T}(\%)$	$47,\!45 \pm 0,\!10$	$49,89 \pm 0,28$	$43,\!70\pm0,\!05$
L _T (% MS)	$31,84 \pm 0,16$	$32,79 \pm 0,18$	$26,\!69 \pm 0,\!01$
$\mathbf{R}_{\mathbf{G}}(\%)$	21,9	25,0	22,3
\mathbf{R}_{L} (%)	47,7	54,5	49,7
\mathbf{R}_{T} (%)	57,7	57,8	63,5
I (A)	12,0	13,0	23,4
EMS (W.h/kg)	28,3	28,9	66,0
P _C (kW)	1,86	2,03	2,06
ETS (W.h/kg)	125,4	129,0	134,4
E_t (W.h/kg)	153,7	157,9	200,4

¹ Variété classique (lot n° 1) pour les manipulations n° 16 et 19. $-^{2}$ Variété oléique (lot n° 4) pour la manipulation n° 20. $-^{3}$ La teneur en protéines de la phase hydrophobe est estimée par simple différence, selon la formule suivante :

$$P_{\rm F} = 100 - H_{\rm F} - L_{\rm F}$$

Tableau III - 21 :

Résultats expérimentaux obtenus pour l'extraction aqueuse directe des graines entières de tournesol en extrudeur bi-vis.
L'humidité des fractions prélevées le long du réacteur est la plus importante dans la zone d'extraction liquide/solide, située entre le lieu d'introduction de l'eau et la zone de pressage. Elle passe par un maximum (73,4 %) au niveau de la vis C1F33, en aval immédiat de la deuxième série de disques malaxeurs bilobes, correspondant à l'humidité du mélange eau/graines initial (73,5 %). Puis, elle diminue rapidement et jusqu'au contre-filet rainuré CF1Cr-15 (41,5 %), du fait de l'évacuation du filtrat au niveau du module de filtration (module 5). Toutefois, le solide prélevé dans l'élément rainuré à pas direct (C1Fr15) est légèrement plus humide (45,0 %), s'expliquant vraisemblablement par la circulation à contre-courant d'une fraction résiduelle du filtrat dans ladite rainure. En plus de la séparation liquide/solide, la vis rainurée C1Fr15 pourrait donc également contribuer à l'extraction liquide/solide en raison de l'amélioration de la mise en contact de ces deux phases. Une intensification de l'action de ces trois effets contribuant au meilleur rendement en lipides extraits sous forme d'émulsion dans la phase hydrophobe ($R_L = 54,5$ % pour la manipulation n° 16).

III.3. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La mise en œuvre d'un extrudeur bi-vis de type Clextral BC 45 permet le fractionnement des graines entières de tournesol par extraction aqueuse. Le mélange se réorganise en trois fractions identiques à celles déjà obtenues en contacteur agité : le tourteau (phase insoluble), complété éventuellement du pied du filtrat, et les phases liquides hydrophobe et hydrophile, après traitement de ce même filtrat.

Toutefois, contrairement à l'utilisation du mixeur Waring Blendor, de l'émulsificateur Silverson L4RT ou du broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A, les trois premières opérations du procédé de fractionnement (broyage, extraction liquide/solide et séparation liquide/solide assistée par l'ajout de paille de blé) peuvent être réalisées en continu et dans le même appareillage. De plus, les rapports eau/graines nécessaires à une bonne efficacité du fractionnement, et des rendements en lipides extraits élevés, sont bien moindres, permettant de limiter le volume du contacteur et des effluents aqueux.

L'amélioration de la mise en contact des phases liquide et solide et, par conséquent, du rendement en lipides extraits, est rendue possible par l'aménagement du profil de vis, équipé alors d'un ensemble original constitué d'une vis de convoyage rainurée (C1Fr15) et d'un contre-filet rainuré (CF1Cr-15) en aval du module de filtration.

■ Le tourteau, représentant de 59,4 à 69,3 % du solide sec introduit, contient les lipides non extraits ainsi qu'une forte proportion de protéines, peu solubles et partiellement dénaturées. Outre la mise en œuvre d'un étage supplémentaire d'extraction aqueuse qui permettrait un meilleur appauvrissement en lipides, ce raffinat, qui n'a pas vu de solvant, pourrait être utilisé pour l'alimentation animale. Il présente également une forte teneur en fibres et pourrait donc aussi trouver une valeur comme base de matériaux.

■ La phase hydrophile est une fraction riche en protéines hydrosolubles. Cet extrait aqueux pourra donc être valorisé comme tel, ou bien être recyclé comme eau de lavage pour les étages supérieurs du procédé.

■ La phase hydrophobe contient l'huile extraite, avec un rendement de près de 55 %, et se présente comme une émulsion huile/eau, stabilisée par la présence à l'interface de tensioactifs naturels co-extraits lors du procédé d'extraction aqueuse, les protéines et les phospholipides.

À la différence des émulsions obtenues par extraction aqueuse des tourteaux gras, celles obtenues directement à partir des graines présentent d'ailleurs une très bonne stabilité dans le temps, s'expliquant par un rapport protéines/lipides plus élevé et par une taille réduite des gouttelettes lipidiques dispersées dans l'eau. La valorisation de ces phases hydrophobes est donc envisageable en l'état. La récupération de l'huile par inactivation de l'effet stabilisateur des protéines et des phospholipides n'en demeure pas moins toujours possible.

En effet, appliqué à l'émulsion produite lors de la manipulation n° 17, la répétition d'un protocole de démixtion, par ajout d'éthanol absolu dans un rapport phase hydrophobe/éthanol de 4/10 (m/v) (**Paragraphe PE.1.7.1**), montre que près de 85 % de l'huile est extraite dans la phase éthanolique dès le cinquième étage (**Figure III - 17**), un sixième étage étant nécessaire pour une démixtion totale de la phase hydrophobe.

Il est possible d'améliorer l'efficacité de la démixtion par utilisation d'un mélange d'éthanol absolu et d'éther diéthylique (3/1) (**Paragraphe PE.1.7.2**), s'expliquant par une meilleure action solvatante de l'éther diéthylique sur les lipides que l'éthanol (Johnson et Lusas, 1983). En effet, dès le premier étage, la quantité de lipides extraits est plus de dix fois plus importante qu'avec l'éthanol absolu, et la totalité de la fraction lipidique peut être considérée comme extraite dès le troisième étage (**Figure III - 17**). Le mélange éthanol/éther (3/1) permet donc une combinaison de l'action de dénaturation des protéines par l'éthanol, et de l'action solvatante de l'éther diéthylique sur les lipides.



B – <u>Cumul</u>

Figure III - 17 :

Comparaison de l'efficacité de la démixtion de la phase hydrophobe produite lors de la manipulation n° 17 selon le solvant d'extraction utilisé¹.

¹ La ligne pointillée apparaissant sur le second graphique correspond à la teneur en matières sèches de la phase hydrophobe traitée (70,73 \pm 0,29 %).

L'huile, dans son solvant ou récupérée par évaporation du solvant d'extraction, pourra alors être valorisée comme base oléochimique ou pour la production d'énergie. De son côté, le culot de démixtion pourra être valorisé pour les protéines aux propriétés tensioactives qu'il contient en forte proportion. Son analyse enthalpique différentielle permet de mettre en évidence un pic endothermique net, à une température de transition de 156°C, indiquant que l'extraction aqueuse ne dénature pas totalement ces protéines, même lorsqu'elle est pratiquée en extrudeur bi-vis.

Enfin, l'introduction d'écorce de tige de tournesol à la place de la paille de blé, en amont du module de filtration, permet également la séparation liquide/solide et donc la

production	simultanée	d'un	extrait	et	d'un	raffinat	en	une	seule	étape	continue
(Tableau II	I - 22).										

N° de manipulation	21	22
$Q_{G}(kg/h)$	15,1	14,8
$\overline{Q_{\rm E}({\rm kg/h})}$	35,9	35,4
Q _{RLC} (kg/h)	1,2	2,0
$Q_{\rm F}$ (kg/h)	34,5	34,1
$Q_{\rm T} ({\rm kg/h})$	17,8	18,1
$T_{P}(\%)$	16,9	17,0
$T_{C}(\%)$	0,7	0,8
$T_{P}+T_{C}(\%)$	17,6	17,8
$\mathbf{H}_{\mathbf{P}}(\boldsymbol{\%})$	$57,\!97\pm0,\!17$	$58,\!82\pm0,\!09$
L _P (% MS)	$57,11 \pm 0,04$	$58,96 \pm 0,12$
T_{F} (%)	11,7	10,4
H _F (%)	$33,\!47 \pm 0,\!50$	$27,73 \pm 0,25$
L _F (% MS)	$96,43 \pm 0,04$	$93,94 \pm 1,17$
$\mathbf{P}_{\mathbf{F}} (\mathbf{\%} \mathbf{MS})^{1}$	$3,58 \pm 0,79$	$6,06 \pm 1,52$
T _F , (%)	70,8	71,8
H _F , (%)	$97,33 \pm 0,02$	$96{,}87 \pm 0{,}02$
H_{T} (%)	$48,33 \pm 0,20$	$46,\!69 \pm 0,\!20$
L _T (% MS)	$24,00 \pm 0,15$	$20,19 \pm 0,21$
R _G (%)	17,1	16,4
R _L (%)	37,3	35,7
$\mathbf{R}_{\mathbf{T}}$ (%)	68,2	71,3
I (A)	13,5	18,5
EMS (W.h/kg)	28,3	37,7
$\mathbf{P}_{\mathbf{C}}(\mathbf{kW})$	2,07	2,27
ETS (W.h/kg)	126,7	135,1
E_t (W.h/kg)	155,0	172,8

¹ La teneur en protéines de la phase hydrophobe est estimée par simple différence, selon la formule suivante :

 $P_{\rm F} = 100 - H_{\rm F} - L_{\rm F}$

Tableau III - 22 :

Résultats expérimentaux obtenus pour l'extraction aqueuse directe des graines entières de tournesol classique (lot n° 1) en extrudeur bi-vis (profil 8), dans le cas où la séparation liquide/solide est assistée par l'ajout d'écorce de tige de tournesol.

L'écorce utilisée pour ces deux essais a été préparée par démoellage de tiges entières (écorce et moelle), fournies par La Toulousaine de Céréales et provenant de plantes matures issues de la récolte d'Août 2004. La tige est d'abord broyée à l'aide du broyeur à marteaux Electra VS 1, équipé d'une grille de 15 mm. Puis, l'écorce est séparée par tamisage à l'aide d'un tamis ayant une ouverture de 2,5 mm. Plus de la moitié de la moelle contenue initialement dans la tige est ainsi éliminée. La fraction enrichie en écorce subit alors un second broyage à l'aide du broyeur à marteaux Electra VS 1, équipé cette fois d'une grille de 6 mm. Sa teneur en eau et en matières volatiles est de 9,76 \pm 0,05 %. De plus, elle contient

naturellement une forte proportion de fibres, évaluée à près de 82 % de sa matière sèche (**Tableau III - 23**). L'écorce de la tige de tournesol constitue donc un résidu ligno-cellulosique alternatif à la paille de blé.

Cendres minérales (% MS)	$4,\!91 \pm 0,\!04$
Lipides (% MS)	$0,91\pm0,02$
Protéines (% MS)	$2,\!14\pm0,\!09$
Constituants pariétaux (% MS)	$81,75 \pm 1,22$
Cellulose (% MS)	46,13 ± 0,35
Hémicelluloses (% MS)	18,72 ± 0,01
Lignines (% MS)	<i>16,90</i> ± <i>0,86</i>

Tableau III - 23 :

Composition chimique de l'écorce de tige de tournesol utilisée afin de faciliter la formation d'un bouchon dynamique dans l'extrudeur bi-vis.

Fort de ces résultats, il semblerait judicieux d'envisager le fractionnement du tournesol plante entière par extraction aqueuse en extrudeur bi-vis, l'écorce de la tige apportant les fibres nécessaires à un essorage satisfaisant du mélange et donc à une bonne séparation liquide/solide.

IV. Étude du fractionnement du tournesol plante entière par extraction aqueuse en extrudeur bi-vis

Dans le chapitre précédent, la faisabilité du fractionnement des graines de tournesol, par extraction aqueuse et en extrudeur bi-vis, a été confirmée. Nous allons maintenant nous attacher à vérifier si ce même procédé serait applicable à la plante entière. Le fractionnement par voie humide pourrait alors être vu comme une bioraffinerie du tournesol, ouvrant de nouvelles voies de valorisation pour les différents constituants de la plante, en particulier les co-produits de sa culture, la tige et le capitule.

Avant d'étudier cette possibilité, nous allons tout d'abord caractériser le tournesol plante entière. Puis, des essais seront pratiqués en contacteur agité afin d'évaluer l'influence de la présence des tiges et des capitules sur l'efficacité de l'extraction aqueuse des lipides. La procédure de traitement du mélange obtenu en fin de fractionnement sera adaptée, de façon à caractériser les phases produites, et à identifier la provenance de leurs constituants dans la plante.

Le fractionnement de la plante entière sera ensuite étudié en extrudeur bi-vis, jusqu'aux limites de ses capacités de fonctionnement. Cette étude visera tout d'abord à s'assurer de la faisabilité d'une telle opération, en particulier la possibilité d'essorer le mélange en amont de la zone de pressage. L'influence du profil de vis et des conditions opératoires sur le remplissage de l'appareil et sur l'efficacité globale du procédé sera également étudiée, de même que la réorganisation de l'extrait produit et la composition chimique des fractions qu'il contient. Pour finir, des perspectives de valorisation seront proposées pour ces différentes fractions.

IV.1. CARACTÉRISATION DU TOURNESOL PLANTE ENTIÈRE (PARTIE AÉRIENNE)

Les parties aériennes du tournesol plante entière ont été fournies par la coopérative La Toulousaine de Céréales. Cultivé sur la commune d'Escalquens (Haute-Garonne, France), il s'agit d'un tournesol de variété oléique, de type Aurasol. Les lots ont été prélevés au moment des récoltes 2004, 2005 et 2006, à maturité des graines.

Étudié sur dix exemplaires du lot de la récolte 2004, les caractéristiques moyennes de la partie aérienne des plantes sont rassemblées dans le **Tableau IV - 1**.

Partie de la plante	Dimensions	Répartition pondérale (% MS)	Humidité à la récolte (%)
Capitule	 Diamètre moyen : 13 cm. Épaisseur au centre : 1,5 cm. 	15,2	40.45
Tige	 Hauteur moyenne : 155 cm. <u>Diamètre moyen :</u> 2,5 cm à la base. 1 cm en haut. 	33,3	(variable selon le niveau de pluviométrie des journées ayant précédées
Moelle		4,0	la recone)
Écorce	■ Épaisseur moyenne : 0,1 cm.	29,3	
Graines	 Longueur moyenne : 10 mm. Épaisseur moyenne : entre 3 et 3,5 mm. 	51,5	6,5

Tableau IV - 1 :

Caractéristiques moyennes d'un lot de partie aérienne de tournesol (10 plantes, récolte 2004).

Les lots de parties aériennes de tournesol sont séchés à 50°C à l'étuve ventilée pendant 48 heures, puis broyés au broyeur à marteaux Electra VS 1 équipé d'une grille de 15 mm et conditionnés en sacs pour leur stockage.

L'analyse de la répartition des principaux constituants dans les différents lots ainsi conditionnés (**Tableau IV - 2**) met en évidence les points suivants :

-				
	Lot n° 1 (2004)	Lot n° 2 (2005)	Lot n° 3 (2005)	Lot n° 4 (2006)
Humidité (%)	$7,75 \pm 0,01$	$5,01 \pm 0,57$	$5{,}99 \pm 0{,}14$	$4,70 \pm 0,01$
Cendres minérales (% MS)	$5,60 \pm 0,48$	$6{,}46 \pm 0{,}19$	$6,\!41 \pm 0,\!12$	$7,21 \pm 0,01$
Lipides (% MS)	$25,07 \pm 0,47$	$26{,}83 \pm 0{,}43$	$25,\!40 \pm 0,\!06$	$25,55 \pm 0,37$
Protéines (% MS)	$8{,}59 \pm 0{,}00$	$10,\!65 \pm 0,\!17$	$10,79 \pm 0,12$	$13,35 \pm 0,20$
Const. pariétaux (% MS)	$46,38 \pm 0,62$	$40,\!89\pm0,\!67$	$41,\!08 \pm 0,\!74$	$45,23 \pm 1,37$
Cellulose (% MS)	24,87 ± 0,34	23,93 ± 0,55	<i>23,16</i> ± <i>0,07</i>	26,43 ± 1,10
Hémicelluloses (% MS)	$10,94 \pm 0,24$	7,83 ± 0,09	7,49 ± 0,49	8,69 ± 0,12
Lignines (% MS)	$10,57 \pm 0,04$	9,13 ± 0,03	$10,43 \pm 0,18$	$10,11 \pm 0,15$
Non déterminés (% MS) ¹	$14,36 \pm 1,57$	$15,\!17 \pm 1,\!46$	$16,32 \pm 1,04$	$8,66 \pm 1,95$
LOGD > 100.0/				

¹ QSP à 100 %.

Tableau IV - 2 :

Répartition des principaux constituants de la partie aérienne des plantes entières de tournesol (récoltes 2004, 2005 et 2006).

■ Les lipides, provenant essentiellement des graines (moins de 7 % dans le capitule sec et 0,5 % dans la tige sèche), représentent le quart du poids sec du mélange.

■ Les protéines, provenant aussi pour la plus grande partie des graines (moins de 6 % dans le capitule sec et moins de 2 % dans la tige sèche), représentent entre 8 et 13 % du mélange.

■ Les fibres, définies comme la somme de la cellulose, des hémicelluloses et des lignines, et dosées par la méthode NDF-ADF-KMnO₄ (**Paragraphe PE.1.11**), représentent entre 41 et 46 % de la matière sèche du mélange.

La provenance et les caractéristiques de composition des fibres sont plus diverses, comme le montrent les analyses effectuées sur les différentes parties et organes de la plante (**Tableau IV - 3**).

Partie de la plante	Cellulose (% MS)	Hémicelluloses (% MS)	Lignines (% MS)
Graine entière (rappel)	$12,\!49 \pm 0,\!66$	$6,88 \pm 0,15$	$4,66 \pm 0,10$
Amande (rappel)	$1,\!70\pm0,\!08$	$1,\!47 \pm 0,\!05$	$0,60 \pm 0,03$
Coque (rappel)	$42,60 \pm 0,29$	$16,10 \pm 0,19$	$21,50 \pm 0,23$
Capitule (Vandenbossche-Maréchal, 1998)	19,6	11,0	6,3
Tige entière (écorce + moelle)	$46,62 \pm 0,03$	$17,98 \pm 0,29$	$18,\!37\pm0,\!37$
Tige partiellement démoellée (rappel) ¹	$46,13 \pm 0,35$	$18,72 \pm 0,01$	$16,\!90 \pm 0,\!86$
Écorce	$44,63 \pm 0,08$	$17,10 \pm 0,12$	$19,29 \pm 0,28$
Moelle	$28,09 \pm 0,13$	$1,29 \pm 0,01$	$11,85 \pm 0,05$

¹ La tige partiellement démoellée est le résidu ligno-cellulosique ayant été utilisé pour faciliter la séparation liquide/solide lors de l'extraction aqueuse directe des graines entières de tournesol (lot n° 1) en extrudeur bi-vis (**Paragraphe III.3**).

Tableau IV - 3:

Répartition entre la cellulose, les hémicelluloses et les lignines dans les différents organes de la plante entière de tournesol.

En fait, seules les fibres de l'écorce de la tige, qui représentent 23,7 % du mélange, peuvent, par leur composition, être comparées aux fibres de paille de blé ajoutées lors de l'étude de l'extraction aqueuse directe des graines entières de tournesol en extrudeur bi-vis (**Tableau III - 9**, **Paragraphe III.1.1.2**). Mais, même en ne considérant que cette catégorie de fibres, le rapport fibres/graines dans le mélange (0,46) sera nettement plus élevé que lors de l'ajout de paille de blé aux graines dans l'extrudeur bi-vis (de 0,06 à 0,11).

Par ailleurs, la somme des constituants dosés dans le mélange issu des plantes entières fait apparaître un déficit de près de 15 % par rapport à la matière sèche totale. Il pourrait avoir comme origine principale la fraction pectique, non dosée lors de ces analyses, et qui a été estimée à 10,0 % dans l'écorce des tiges, à 17,6 % dans la moelle des tiges et à 21,7 % dans les capitules (Vandenbossche-Maréchal, 1998), ce qui représenterait 6,9 % de la matière sèche du mélange issu des plantes entières. Or, une partie de ces substances pectiques sont aussi extractibles à l'eau.

Ces différences de répartition des constituants (rapport entre la quantité de lipides et de protéines et la quantité de fibres ligno-cellulosiques) et de composition vont modifier le comportement du mélange vis-à-vis de l'extraction aqueuse.

IV.2. ÉTUDE DE L'EXTRACTION AQUEUSE DU TOURNESOL PLANTE ENTIÈRE EN CONTACTEUR AGITÉ DISCONTINU

L'étude de l'extraction aqueuse des parties aériennes de la plante entière de tournesol est menée dans un premier temps en contacteur agité discontinu selon le protocole décrit précédemment pour les graines (**Paragraphe II.1**), en vu d'évaluer l'impact de la présence des fibres sur les rendements d'extraction ainsi que sur les caractéristiques des extraits obtenus. Plusieurs adaptations du protocole se sont avérées nécessaires.

IV.2.1. Extraction aqueuse au mixeur Waring Blendor

Le mélange issu du lot de plante entière récolté en 2004 (lot n° 1), pré-broyé au broyeur à marteaux Electra VS 1 équipé d'une grille de 15 mm, est broyé au broyeur à couteaux Fritsch 15.302.436 équipé d'une grille de 10 mm, puis d'une grille de 2 mm. L'extraction aqueuse est réalisée dans le mixeur Waring Blendor. Les phases obtenues sont séparées par centrifugation, à froid (10.000 g, à 10°C et pendant 10 minutes au lieu de 2.000 g, à 20°C et pendant 10 minutes dans le cas des graines). Le surnageant, qui contient encore des particules solides en suspension, est filtré sur une toile en nylon de mailles carrées de 100 µm de côté, et le gâteau de filtration est réincorporé à la phase insoluble issue de la centrifugation pour son dosage.

Les résultats obtenus pour le mélange broyé avec une grille de 10 mm et avec une grille de 2 mm, et pour différentes teneurs massiques en plante entière broyée dans le mélange avec l'eau (**Tableau IV - 4** et **Tableau IV - 5**), montrent clairement les limites de l'efficacité du contacteur du type du mixeur Waring Blendor :

Pour une teneur massique en plante entière de 5 % dans le mélange, correspondant à une teneur massique en graines de 2,6 %, l'efficacité d'extraction des lipides est très limitée par la taille des particules ($R_T = 24,2$ % pour un broyage avec la grille de 10 mm). Elle devient quasi-inopérante lorsque la teneur en plante entière augmente ($R_T = 9,3$ % pour une teneur massique de 7,5 %). Le second broyage de la plante entière avec une grille de 2 mm permet cependant de retrouver des valeurs de rendement d'extraction équivalentes à celles obtenues avec les graines seules ($R_T = 57,7$ % pour une teneur massique de 5 % en plante entière broyée avec une grille de 2 mm).

■ L'augmentation de la teneur massique en plante entière dans le mélange, même broyée plus finement (grille de 2 mm), se traduit par une chute drastique de l'extraction des lipides (moins de 3 % de rendement en huile extraite du solide dès 10 % de teneur massique en plante entière). Pour une teneur de 15 %, l'homogénéisation du mélange devient impossible dans le mixeur Waring Blendor.

Teneur massique (%)	5,0		7,5	10,0		12,5
Maille de la grille (mm)	10	2	10	2	2	2
$T_{fin brovage}$ (°C)	40,1	45,2	36,0	45,8	53,0	56,0
Surnageant (g)	389,10	378,42	329,73	346,13	299,06	275,22
Sur nageant (g)	(77,8%)	(75,7%)	(65,9 %)	(69,2 %)	(59,8%)	(55,0 %)
Câteau de filtration (g)	1,63	4,70	2,31	4,34	2,41	2,93
Gateau de Intration (g)	(0,3 %)	(0,9 %)	(0,5 %)	(0,9 %)	(0,5 %)	(0,6 %)
Phase insoluble (a)	109,27	116,88	167,96	149,53	198,53	221,85
T hase misoluble (g)	(21,9 %)	(23,4 %)	(33,6 %)	(29,9 %)	(39,7 %)	(44,4 %)
Mélange traité (g)	500.00	500.00	500.00	500.00	500.00	500.00

<u>Conditions opératoires :</u> temps de contact tournesol plante entière/eau de 5 minutes ; lot n° 1 de tournesol plante entière ; broyage à sec préalable du tournesol plante entière à l'aide du broyeur à couteaux Fritsch 15.302.436 équipé d'une grille de 10 mm, puis éventuellement d'une grille de 2 mm ; séparation de la phase insoluble par centrifugation (10.000 g, à 10°C et pendant 10 minutes) du mélange obtenu en fin d'extraction aqueuse ; filtration du surnageant sur une toile en nylon de mailles carrées de 100 μ m de côté pour éliminer le gâteau de filtration des phases liquides d'extraction ; réincorporation du gâteau de filtration à la phase insoluble issue de la centrifugation.

Tableau IV - 4 :

Influence du broyage à sec préalable de la plante entière et de sa teneur massique dans le mélange sur les quantités de gâteau de filtration et de phase insoluble obtenues en fin d'extraction aqueuse au mixeur Waring Blendor.

Teneur massique (%)	5,0		7,5	10,0		12,5
Maille de la grille (mm)	10	2	10	2	2	2
Humidité (%)	$83,01 \pm 0,12$	$84,74 \pm 0,01$	$82,30 \pm 0,60$	$80,26 \pm 0,05$	$78,\!68\pm0,\!37$	$75,33 \pm 0,12$
Lipides (% MS)	$23,\!25\pm0,\!08$	$13{,}20\pm0{,}01$	$26,09 \pm 0,40$	$16,03 \pm 0,16$	$26,24 \pm 0,20$	$25,\!96 \pm 0,\!08$
R _T (%)	24,2	57,7	9,3	43,9	2,8	0,4

Tableau IV - 5 :

Influence du broyage à sec préalable de la plante entière et de sa teneur massique dans le mélange sur la composition chimique de la phase insoluble produite et sur le rendement en lipides extraits (R_T) au mixeur Waring Blendor.

La présence des fibres des tiges et des capitules du tournesol, qui diminue considérablement la densité tapée du mélange broyé par comparaison aux graines seules broyées, et qui augmente son taux de gonflement et surtout son taux d'absorption (**Tableau IV - 6**), limite considérablement l'efficacité des échanges entre le liquide et le solide. Une partie importante de l'eau est mobilisée par absorption dans les fibres, et ce n'est que pour des

teneurs en plante entière dans le mélange faibles, et donc pour des rapports eau/graines et eau/huile très élevés (de 23,9 à 36,9 et de 53,7 à 82,5), que l'extraction redevient efficace.

	Graines de tournesol	Tournesol plante entière
	oléique (lot n° 4)	(lot n° 3)
Densité tapée	0,42	0,23
Taux de gonflement	1,02	1,04
Taux d'absorption	1.14	3.42

<u>Conditions opératoires :</u> broyage de la matière à l'aide du broyeur à couteaux Fritsch 15.302.436 équipé d'une grille de 2 mm.

Tableau IV - 6:

Densité tapée et caractéristiques d'absorption d'eau des graines de tournesol oléique (lot n° 4) et du tournesol plante entière (lot n° 3).

Par ailleurs, les fibres sont responsables d'une rétention des phases liquides dans le solide, même pour des conditions de centrifugation plus poussées que dans le cas des graines seules. Le pressage de la phase insoluble issue de cette centrifugation (pressage manuel dans une toile en nylon de mailles carrées de 50 µm de côté) permet de séparer à nouveau une phase liquide qui contient des lipides extraits sous forme d'émulsion (**Tableau IV - 7**) et d'améliorer significativement le rendement en lipides extraits (**Tableau IV - 8**), pour une plante entière broyée moins finement (broyage avec une grille de 10 mm).

Pressage de la phase insoluble	Non	Oui
T _{fin broyage} (°C)	40	0,1
Surnageant (g)	389,10 (77,8 %)	389,10 (77,8 %)
Filtrat de pressage (g)	-	37,72 (7,5 %)
Gâteau de filtration (g)	1,63 (0,3 %)	72 18 (14 6 9())
Phase insoluble (g)	109,27 (21,9 %)	/3,18 (14,6%)
Mélange traité (g)	500,00	500,00

<u>Conditions opératoires :</u> temps de contact tournesol plante entière/eau de 5 minutes ; lot n° 1 de tournesol plante entière ; broyage à sec préalable du tournesol plante entière à l'aide du broyeur à couteaux Fritsch 15.302.436 équipé d'une grille de 10 mm ; teneur massique du broyat de tournesol plante entière de 5 % dans le mélange de 500 g ; pour la seconde situation étudiée, pressage manuel dans une toile en nylon de mailles carrées de 50 µm de côté de la phase insoluble issue de la centrifugation (10.000 g, à 10°C et pendant 10 minutes) du mélange obtenu en fin d'extraction aqueuse, et complétée du gâteau issu de la filtration du surnageant sur une toile en nylon de mailles carrées de 100 µm de côté.

Tableau IV - 7 :

Effet du pressage de la phase insoluble issue de l'extraction aqueuse de la plante entière au mixeur Waring Blendor sur la répartition des fractions obtenues.

Pressage de la phase insoluble	Non	Oui
Humidité (%)	$83,01 \pm 0,12$	$75,66 \pm 0,03$
Lipides (% MS)	$23,25 \pm 0,08$	$20,69 \pm 0,05$
$\mathbf{R}_{\mathrm{T}}(\mathbf{\%})$	24,2	36,3

Tableau IV - 8 :

Effet du pressage de la phase insoluble issue de l'extraction aqueuse de la plante entière au mixeur Waring Blendor sur sa composition chimique et sur le rendement en lipides extraits (R_T) .

La répétition de l'extraction aqueuse de la phase insoluble centrifugée et pressée permet alors d'atteindre un rendement en lipides extraits de plus de 60 % (**Tableau IV - 9** et **Tableau IV - 10**).

N° de l'étage]	L	2		
Pressage de la phase insoluble	Non	Oui	Non	Oui	
T _{fin brovage} (°C)	49,3		39	,4	
Surnageant (g)	771,96 (77,2%)	771,96 (77,2 %)	800,06 (80,0 %)	800,06 (80,0 %)	
Filtrat de pressage (g)	-	83,25 (8,3 %)	-	55,54 (5,6 %)	
Gâteau de filtration (g)	3,54 (0,4 %)	144 70 (145 0)	0,30 (0,0 %)	144 40 (14 4 %)	
Phase insoluble (g)	224,50 (22,4 %)	144,79 (14,5 %)	199,64 (20,0 %)	144,40 (14,4 %)	
Mélange traité (g)	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	

<u>Conditions opératoires :</u> temps de contact solide/eau de 5 minutes pour les deux étages ; lot n° 1 de tournesol plante entière ; broyage à sec préalable du tournesol plante entière à l'aide du broyeur à couteaux Fritsch 15.302.436 équipé d'une grille de 10 mm ; teneur massique du broyat de tournesol plante entière de 5 % dans le mélange initial de 1000 g (étage n° 1) ; pour le premier étage, pressage manuel dans une toile en nylon de mailles carrées de 50 µm de côté de la phase insoluble issue de la centrifugation (10.000 g, à 10°C et pendant 10 minutes) du mélange obtenu en fin d'extraction aqueuse, et complétée du gâteau issu de la filtration du surnageant sur une toile en nylon de mailles carrées de 100 µm de côté ; pour le second étage, ajout d'eau « neuve » à la phase insoluble issue du premier étage jusqu'à l'obtention d'un mélange de 1000 g ; séparation de la phase insoluble produite en fin de second étage selon le même protocole que celui déjà mis en œuvre pour le premier étage (centrifugation, filtration puis pressage manuel).

Tableau IV - 9:

Extraction répétée du tournesol plante entière par l'eau au mixeur Waring Blendor : évolution de la quantité de phase insoluble produite pour chacun des deux étages, avant et après son pressage.

N° de l'étage	1	2
Humidité (%)	$74,93 \pm 0,11$	$79,25 \pm 0,13$
Lipides (% MS)	$20,\!64 \pm 0,\!16$	$15,30 \pm 0,06$
R _T (%), pour l'étage	35,2	38,8
R _T (%), cumulé	35,2	60,3

Tableau IV - 10 :

Extraction répétée du tournesol plante entière par l'eau au mixeur Waring Blendor : évolution de la composition chimique de la phase insoluble produite pour chacun des deux étages, et du rendement en lipides extraits (R_T) correspondant.

IV.2.2. Extraction aqueuse à l'émulsificateur Silverson L4RT

Comme nous l'avons vu dans le cas de l'extraction aqueuse de la graine (**Paragraphe II.4.1.3**), l'émulsificateur Silverson L4RT permet de combiner l'effet d'une agitation efficace du mélange constitué du solide et du liquide à un effet de broyage.

Ainsi, lorsque ce contacteur est muni de l'équipement standard avec une grille de maille de 2 mm de côté et qu'il est mis en œuvre sur le lot n° 1 de plante entière, broyé au broyeur à marteaux Electra VS 1 équipé d'une grille de 15 mm puis au broyeur à couteaux Fritsch 15.302.436 équipé d'une grille de 10 mm, avec une teneur massique de 7,5 % dans le mélange aqueux, le rendement en lipides extraits atteint plus de 51 % (**Tableau IV - 11**) alors qu'il n'était que de 9,3 % avec le mixeur Waring Blendor (**Tableau IV - 4** et **Tableau IV - 5**).

Surnageant (g)	303,10 (60,6 %)
Gâteau de filtration (g)	4,47 (0,9 %)
Phase insoluble (g)	192,43 (38,5 %)
Mélange traité (g)	500,00
Humidité (%)	$83,\!49 \pm 0,\!06$
Lipides (% MS)	$12,99 \pm 0,04$
\mathbf{R}_{T} (%)	51,3

<u>Conditions opératoires :</u> temps de contact tournesol plante entière/eau de 5 minutes dans l'émulsificateur Silverson LART muni de l'équipement standard avec la grille de maille de 2 mm de côté ; lot n° 1 de tournesol plante entière ; broyage à sec préalable du tournesol plante entière à l'aide du broyeur à couteaux Fritsch 15.302.436 équipé d'une grille de 10 mm ; teneur massique du broyat de tournesol plante entière de 7,5 % dans le mélange de 3000 g¹ ; séparation de la phase insoluble par centrifugation (10.000 g, à 10°C et pendant 10 minutes) du mélange obtenu en fin d'extraction aqueuse ; filtration du surnageant sur une toile en nylon de mailles carrées de 100 µm de côté pour éliminer le gâteau de filtration des phases liquides d'extraction ; réincorporation du gâteau de filtration à la phase insoluble issue de la centrifugation. $-^1$ Le mélange traité a été rapporté à 500 grammes pour faciliter la comparaison.

Tableau IV - 11:

Extraction aqueuse du tournesol plante entière à l'aide de l'émulsificateur Silverson L4RT : répartition des fractions obtenues, composition chimique de la phase insoluble produite et rendement en lipides extraits (R_T).

Le broyage fin de la plante entière (lot n° 2, second broyage au broyeur à couteaux Fritsch 15.302.436 équipé de la grille de 2 mm), associé à deux séquences d'extraction à l'émulsificateur Silverson L4RT, muni de l'équipement duplex (10 minutes) puis de l'équipement standard avec la grille de maille de 2 mm de côté (10 minutes), pour une teneur massique de 5 % dans le mélange aqueux, permet d'améliorer encore ce rendement, après pressage de la phase insoluble ($R_T = 57,4$ %) (**Tableau IV - 12** et **Tableau IV - 13**).

T _{fin broyage} (°C)	$36,2^1$ puis $48,1^2$
Surnageant (g)	2511,33 (83,7 %)
Gâteau de filtration (g)	188 67 (16.2.91)
Phase insoluble (g)	400,07 (10,5 %)
Mélange traité (g)	3000,00

<u>Conditions opératoires :</u> temps de contact tournesol plante entière/eau de 10 minutes dans l'émulsificateur Silverson L4RT muni de l'équipement duplex, puis de 10 minutes dans ce même contacteur agité muni de l'équipement standard avec la grille de maille de 2 mm de côté ; lot n° 2 de tournesol plante entière ; broyage à sec préalable du tournesol plante entière à l'aide du broyeur à couteaux Fritsch 15.302.436 équipé d'une grille de 10 mm, puis d'une grille de 2 mm ; teneur massique du broyat de tournesol plante entière de 5 % dans le mélange de 3000 g ; pressage manuel dans une toile en nylon de mailles carrées de 50 µm de côté de la phase insoluble issue de la centrifugation (10.000 g, à 10°C et pendant 10 minutes) du mélange obtenu en fin d'extraction aqueuse, et complétée du gâteau issu de la filtration du surnageant sur une toile en nylon de mailles carrées de 100 µm de côté. – ¹ Après 10 minutes de broyage à l'aide de l'équipement duplex. – ² Après 10 minutes de broyage à l'aide de l'équipement standard avec la grille de maille de 2 mm de côté.

Tableau IV - 12 :

Amélioration de l'extraction aqueuse du tournesol plante entière à l'aide de l'émulsificateur Silverson L4RT : répartition des fractions obtenues.

Humidité (%)	$78,02 \pm 0,05$
Cendres minérales (% MS)	$4,33 \pm 0,05$
Lipides (% MS)	$15,\!17\pm0,\!01$
Protéines (% MS)	$5,83 \pm 0,06$
Constituants pariétaux (% MS)	$60,98 \pm 1,05$
Cellulose (% MS)	35,11 ± 0,18
Hémicelluloses (% MS)	<i>12,11</i> ± <i>0,46</i>
Lignines (% MS)	$13,76 \pm 0,42$
$\mathbf{R}_{\mathbf{T}}$ (%)	57,4

Tableau IV - 13 :

Amélioration de l'extraction aqueuse du tournesol plante entière à l'aide de l'émulsificateur Silverson L4RT : composition chimique de la phase insoluble produite et rendement en lipides extraits (R_T).

IV.2.3. Caractérisation des phases obtenues par extraction aqueuse de la plante entière en contacteur agité discontinu

La caractérisation des phases hydrophobe, hydrophile et insoluble obtenues par extraction aqueuse de la plante entière est menée dans le cas du lot n° 2 broyé finement (grille de maille de 2 mm de côté), avec l'émulsificateur Silverson L4RT et dans les conditions que nous venons de décrire (**Tableau IV - 12**).

Après homogénéisation à haute pression (homogénéisateur APV 1000, 300 bars, deux cycles) des phases surnageantes issues de la centrifugation et du filtrat issu du pressage de la phase insoluble, le traitement par centrifugation (3.000 g, à 10°C et pendant 10 minutes) ne conduit pas à une séparation nette entre phase hydrophobe et phase hydrophile, du fait du volume trop important de cette dernière. La concentration du mélange par évaporation de

l'eau sous pression réduite (20 mm Hg, 50°C) jusqu'à un facteur de réduction du volume de 6,3 permet de pallier cette difficulté de séparation. La centrifugation du mélange concentré et traité à l'homogénéisateur à haute pression fait alors apparaître trois phases (**Tableau IV - 14**) :

Eau évaporée (g)	2111,61 (70,4 %)
Phase hydrophobe supérieure (g)	38,10 (1,3 %)
Phase hydrophile (g)	314,17 (10,5 %)
Phase inférieure (g)	47,45 (1,6 %)
Surnageant (g)	2511,33 (83,7 %)

Tableau IV - 14 :

Répartition des phases issues de l'extraction aqueuse du tournesol plante entière à l'aide de l'émulsificateur Silverson L4RT.

■ Une phase hydrophobe supérieure, constituée par une émulsion de gouttelettes d'huile dans l'eau, comparable à celles obtenues dans le cas du traitement des graines (**Figure IV - 1**).



La taille moyenne des gouttelettes d'huile de la phase hydrophobe supérieure est égale à $1,12 \pm 0,45 \mu m$ (valeur moyenne déterminée par mesure manuelle des diamètres moyens de 350 gouttelettes présentes sur le cliché).

Figure IV - 1 :

Vue microscopique ($\times 1.000$, objectif à immersion dans l'huile) montrant l'aspect de la phase hydrophobe supérieure produite lors de l'extraction aqueuse pratiquée sur la plante entière (lot n° 2), à l'aide de l'émulsificateur Silverson L4RT.

■ Une phase hydrophile, largement majoritaire en dépit de la concentration du milieu préalablement effectuée avant la séparation. Comme les phases aqueuses hydrophiles issues du traitement des graines, elle est limpide, sans turbidité apparente.

■ Une phase inférieure, plus dense que la phase hydrophile, qui forme le culot de centrifugation et dont la proportion est équivalente à la phase hydrophobe supérieure. L'observation au microscope optique de cette nouvelle phase montre qu'il s'agit d'une émulsion de gouttelettes dans l'eau (**Figure IV - 2**), d'une taille équivalente à celles observées dans la phase hydrophobe supérieure.



La taille moyenne des gouttelettes de la phase inférieure est égale à $1,29 \pm 0,29 \mu m$ (valeur moyenne déterminée par mesure manuelle des diamètres moyens de 275 gouttelettes présentes sur le cliché).

Figure IV - 2 :

Vue microscopique (×1.000, objectif à immersion dans l'huile) montrant l'aspect de la phase inférieure produite lors de l'extraction aqueuse pratiquée sur la plante entière (lot n° 2), à l'aide de l'émulsificateur Silverson L4RT.

L'analyse de la composition chimique de ces trois phases (**Tableau IV - 15**) révèle les points suivants :

	Phase hydrophobe supérieure	Phase hydrophile	Phase inférieure
Humidité (%)	$72,54 \pm 0,31$	$93,11 \pm 0,01$	$81,\!18\pm0,\!04$
Cendres minérales (% MS)	$4,11 \pm 0,13$	$17,05 \pm 0,15$	$9,36 \pm 0,12$
Lipides (% MS)	$79,41 \pm 1,43$	$34,91 \pm 1,63$	$67,\!89 \pm 0,\!14$
Protéines (% MS)	$9,12 \pm 0,05$	$27{,}57 \pm 0{,}08$	$13,94 \pm 0,03$
Sucres totaux (% MS)	$1,59 \pm 0,24$	$10,39 \pm 0,20$	$3,13 \pm 0,15$
Substances pectiques (% MS)	$3,13 \pm 0,00$	$10,55 \pm 0,17$	$7,15 \pm 0,11$

Tableau IV - 15 :

Composition chimique des trois phases issues de l'extraction aqueuse du tournesol plante entière à l'aide de l'émulsificateur Silverson L4RT.

■ La matière sèche de la phase inférieure contient en majorité des lipides (67,9 %), en proportion un peu plus faible que ceux de la phase hydrophobe supérieure (79,4 %). Il s'agit

donc bien aussi d'une émulsion huile/eau. Remarquons que ces proportions restent un peu plus faibles que celles obtenues dans le cas de l'extraction aqueuse de la graine seule, avec l'émulsificateur Silverson L4RT (de 85,8 à 86,9 % dans les conditions comparables du plan d'expériences).

■ Comme dans le cas de la graine seule, l'extraction des lipides s'accompagne de celle d'une fraction des protéines. La teneur en protéines dans la matière sèche de la phase hydrophobe supérieure (9,1 %) est un peu plus faible que dans la phase hydrophobe inférieure (13,9 %), mais reste voisine de celles observées lors de l'extraction aqueuse de la graine seule (de 7,5 à 11,8 % dans les conditions comparables du plan d'expériences). Ceci indique que le rôle joué par les protéines dans l'extraction des lipides reste le même dans le cas de l'extraction aqueuse de la plante entière.

■ La composition en lipides et en protéines de la matière sèche de la phase hydrophile obtenue à partir de la plante entière (respectivement 34,9 % et 27,6 %) est proche de celle issue du traitement de la graine entière. La présence des lipides dans la phase hydrophile peut s'expliquer comme précédemment par une mauvaise séparation de la phase hydrophobe supérieure et de la phase hydrophile, mais aussi par l'association des triglycérides avec les protéines, majoritairement extraites dans la phase hydrophile.

■ Mais, à la différence de l'extraction aqueuse des graines seules, l'analyse de la composition chimique des trois phases liquides issues du traitement de la plante entière révèle une proportion significative et non négligeable de sucres totaux et de substances pectiques. Leur somme représente en particulier plus de 20 % de la matière sèche extraite dans la phase hydrophobe inférieure, elle est de plus de 10 %, alors qu'elle est inférieure à 5 % dans la phase hydrophobe supérieure.

Bien que la structure des substances pectiques ainsi extraites de la plante entière n'ait pas été déterminée, il est raisonnable de supposer qu'il s'agit de pectines issues du capitule et de la tige du tournesol, dont l'extraction à l'eau et à l'oxalate d'ammonium a été étudiée par Vandenbossche-Maréchal (Vandenbossche-Maréchal, 1998). Ces pectines sont riches en acide polygalacturonique (près de 70 %), faiblement méthylé. Ce point expliquerait d'ailleurs les teneurs en matières minérales des matières sèches de la phase hydrophile, de la phase hydrophobe inférieure et de la phase hydrophobe supérieure (respectivement 17,0 %, 9,4 % et 4,1 %), nettement plus élevées que celles observées dans le cas du traitement de la graine seule : l'extraction des pectines se traduit par l'entraînement de matière minérale sous la forme de cations associés aux acides galacturoniques. La fraction de sucres totaux présente dans les phases extraites correspond alors en partie à la part de sucres substituants sur les chaînes d'acide galacturonique. Ceci n'écarte pas totalement l'hypothèse de la présence d'autres types de polysaccharides solubilisés comme des fractions hémicellulosiques, ni bien sûr celle de sucres libres ou d'oligosaccharides qui contribueraient au dosage des sucres totaux.

La présence de ces pectines peut expliquer l'apparition des deux phases hydrophobes observées dans le cas de l'extraction aqueuse du tournesol plante entière. En effet, l'ajout de pectines de *Citrus*, qui sont des pectines commerciales provenant d'écorces d'agrumes, à l'eau d'extraction de graines entières au mixeur Waring Blendor (1,5 % de pectines dans la solution aqueuse) s'est traduit par l'apparition d'une seconde phase hydrophobe après centrifugation du milieu. Cette phase hydrophobe, plus dense que la phase hydrophile, se présente sous la forme d'une émulsion de gouttelettes d'huile dans l'eau.

Sans écarter l'hypothèse d'une participation directe des pectines hydrosolubles à l'extraction des gouttelettes lipidiques à travers leur caractère polyanionique chargé qui pourrait contribuer à la tensioactivité du mélange aqueux avec les protéines, ce sont surtout leurs propriétés viscosifiantes, voire gélifiantes sous certaines conditions (Rees, 1972; Vandenbossche-Maréchal, 1998; Maréchal et Rigal, 1999), qui seraient à l'origine de la séparation en deux phases hydrophobes, la formation d'un réseau polysaccharidique dans la phase aqueuse de l'émulsion, en interaction probable avec les protéines, conduisant à une augmentation de la densité globale de la phase hydrophobe inférieure. La quantité de seconde phase hydrophobe formée est alors dépendante de la concentration en substances pectiques dans l'eau d'extraction, la viscosité des solutions pectiques pouvant aussi être responsable de la taille un peu plus élevée des gouttelettes lipidiques observée dans la phase hydrophobe inférieure.

Le rôle stabilisant des pectines par augmentation de la viscosité semble être confirmé par le fait que les polysaccharides hémicellulosiques du type des arabinoxylanes extraits du son de blé (Maréchal, 2001), qui ont aussi de fortes propriétés viscosifiantes et épaississantes, conduisent aussi à la formation d'une seconde phase hydrophobe lorsqu'ils sont ajoutés à l'eau d'extraction de graines entières au mixeur Waring Blendor (2,5 % d'hémicelluloses dans la solution aqueuse).

Au bilan (**Tableau IV - 16**), 57,4 % des lipides de la plante entière sont extraits dont 37,6 % sous la forme d'émulsions séparées dans la phase hydrophobe supérieure (21,7 %) et dans la phase hydrophobe inférieure (15,9 %). De même, 53,8 % des protéines de la plante entière sont extraites, la majeure partie sous forme diluée dans la phase hydrophile (39,3 %), et, dans une moindre proportion, sous forme concentrée dans les émulsions hydrophobes (14,5 %). Les polysaccharides pectiques sont majoritairement dans la phase hydrophile, sous forme très diluée (23,2 % des substances pectiques de la plante entière sur la base d'une teneur estimée de 6,9 % de sa matière sèche), et sous forme cette fois plus concentrée dans la phase hydrophobe supérieure (3,3 %) et dans la phase hydrophobe inférieure (6,5 %).

	Milieu (30	000,00 g)		Phas	Phases séparées (3000,00 g)						
	Plante entière	Eau	Eau éva- porée	Phase hydrophobe supérieure	Phase hydrophile	Phase hydrophobe inférieure	Phase insoluble	Écart à 100 %			
Eau (g)	$7,5 \pm 0,9$	2850,0	2111,6	$27,6\pm0,1$	$292{,}5\pm0{,}0$	$38,5 \pm 0,0$	$381,3\pm0,2$	- 0,2 %			
Lipides (g)	$38,2\pm0,2$	-	-	$8,3 \pm 0,1$ (21,7 ± 0,5 %)	$\begin{array}{c} 7,6\pm 0,4 \\ (19,8\pm 1,1\ \%) \end{array}$	6,1 ± 0,0 (15,9 ± 0,1 %)	$\begin{array}{c} 16,3\pm0,0\\(57,4\pm1,0~\%^1)\end{array}$	0,0 %			
Protéines (g)	$15,2\pm0,1$	-	-	$1,0 \pm 0,0$ (6,3 ± 0,1 %)	$6,0 \pm 0,0$ (39,3 ± 0,3 %)	$1,2 \pm 0,0$ (8,2 ± 0,1 %)	$6,3 \pm 0,1$ (58,8 ± 1,3 % ²)	- 4,9 %			

¹ Rendement en lipides extraits (R_T), calculé par rapport à la phase insoluble. – ² Rendement en protéines extraites (R_{PT}), calculé par rapport à la phase insoluble.

Tableau IV - 16 :

Bilan de la répartition de l'eau, des lipides et des protéines dans les quatre phases issues de l'extraction aqueuse du tournesol plante entière à l'aide de l'émulsificateur Silverson L4RT, et rendements en lipides extraits et en protéines extraites.

IV.3. ÉTUDE DE L'EXTRACTION AQUEUSE DU TOURNESOL PLANTE ENTIÈRE EN EXTRUDEUR BI-VIS

L'étude de l'extraction aqueuse de la plante entière de tournesol (lot n° 2) en extrudeur bi-vis est menée avec une configuration et un profil de vis (**Figure IV - 3**) proches de ceux mis en œuvre pour l'extraction aqueuse directe des graines entières (**Figure III - 15**, **Paragraphe III.2**). Les seules différences sont l'absence d'introduction de résidu lignocellulosique en amont de la zone de pressage, les fibres étant déjà présentes dans les tiges du tournesol plante entière, et l'angle de montage de la première série de disques malaxeurs bilobes, positionnés en quinconce (90°) alors qu'ils sont montés selon un pas inverse (- 45°) pour le traitement de la graine entière. Ce choix vise à limiter les risques d'engorgement de l'extrudeur du fait d'une forte proportion de fibres, avant l'introduction d'eau.

L'introduction de la plante entière par la trémie d'alimentation nécessite de surveiller la ségrégation dans le mélange qui a tendance à se produire, les plus longues fibres provenant de l'écorce de la tige ayant tendance à s'accumuler en surface. Par ailleurs, au démarrage de l'appareil, il est indispensable de ne lancer l'introduction de la plante entière qu'après celle de l'eau sous peine de bloquer l'extrudeur.

N° module		1	2	2		3		4		4		4 5		4 5 6		6	7																																	
Chauffage à induction	N	on	No	on	Oui		Oui		Oui		Oui		Oui		Oui		Oui		Oui		Oui		Oui		Oui		Oui		Oui		Oui		Oui		Oui		Oui		Oui			Oui		0	ui	N	on	0	ui	
Température	\geq	<	\geq	<	80°C		80°C		80°C		80°C		80°C		80°C		80°C		80°C		80°C		C 80°C		°C	\geq	<	80	°C																					
Type de vis	T2F	C2F	C2F	DM	C2F	BB	C2F	C1F	F	C1F	BB	C1F	C1F	C1F	C1F	C1Fr	CF1 Cr	C1F																																
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	33 mm	45°	25 mm	90°	33 mm	33 m	m	25 mm	90°	33 mm	33 mm	33 mm	25 mm	15 mm	- 15 mm	25 mm																																
Plante entière						Eau									→ F	Filtrat																																		

Figure IV - 3 :

Configuration et profil de vis 11 utilisé en extrusion bi-vis pour l'extraction aqueuse du tournesol plante entière (lot n° 2).

Les conditions opératoires (débit de solide, débit d'eau, vitesse de rotation des vis) sont fixées dans la gamme permettant d'obtenir une séparation liquide/solide efficace :

■ Comme dans le cas des graines, la température de consigne du fourreau est fixée à 80°C.

■ Comme dans le cas des graines, la vitesse de rotation des vis doit être supérieure à une valeur limite en deçà de laquelle l'extrudeur s'engorge. Pour des débits de 5,8 kg/h en solide et de 20,5 kg/h en eau, cette valeur minimum est de 20 rpm. L'augmentation de la vitesse de rotation des vis agit sur la teneur en eau du tourteau extrudé ainsi que sur sa teneur en huile résiduelle (**Tableau IV - 17**).

S _S (rpm)	34	43	49	54	58
$\mathbf{H}_{\mathrm{T}}\left(\% ight)$	$64{,}22\pm0{,}08$	$65,85 \pm 0,11$	$65{,}69\pm0{,}05$	$65,03 \pm 0,06$	$66,44 \pm 0,14$
L _T (% MS)	$14,\!87 \pm 0,\!06$	$13,\!28 \pm 0,\!12$	$13,25 \pm 0,15$	$13,27 \pm 0,06$	$12,95 \pm 0,08$
I (A)	23,3	18,5	17,0	16,0	15,5
EMS (W.h/kg)	97,5	99,6	104,3	108,1	112,5

 Q_{PE} et Q_E sont les débits massiques d'alimentation en plante entière et en eau. – S_S est la vitesse de rotation des vis. – H_T et L_T sont les teneurs en eau et en matières volatiles, et en lipides du tourteau. – I est l'ampérage du courant consommé par le moteur. EMS est l'énergie mécanique spécifique transmise à la matière pour assurer sa transformation.

Tableau IV - 17:

Influence de la vitesse de rotation des vis sur les teneurs en eau et en huile résiduelle du tourteau extrudé lors de l'extraction aqueuse du tournesol plante entière en extrudeur bi-vis (lot n° 2, profil 11, $Q_{PE} = 5.8$ kg/h et $Q_E = 20.5$ kg/h).

■ Le débit d'eau doit être supérieur à une valeur limite inférieure, dépendant du débit de plante entière, en deçà de laquelle aucun filtrat ne peut être obtenu, toute l'eau étant absorbée par la matière. Elle correspond à une valeur de l'ordre de 60 à 65 % dans le tourteau extrudé, soit un rapport liquide/solide à l'introduction d'environ 1,5. L'augmentation du débit d'eau favorise l'appauvrissement en huile du tourteau extrudé (**Tableau IV - 18**). Cependant,

au-delà d'une valeur limite, le bouchon dynamique formé dans les contre-filets devient moins compact et moins stable, et la séparation liquide/solide devient inefficace. Pour un débit de solide d'environ 7,0 kg/h et une vitesse de rotation des vis de 32 rpm, la limite supérieure du débit d'eau est de 48,0 kg/h, soit un rapport liquide/solide de 6,9.

Q _E (kg/h)	26,2	42,6
$H_{T}(\%)$	$62,09 \pm 0,15$	$65,70 \pm 0,07$
L _T (% MS)	$18,\!99 \pm 0,\!05$	$16,\!41 \pm 0,\!21$

Tableau IV - 18:

Influence du débit d'alimentation en eau sur les teneurs en eau et en huile résiduelle du tourteau extrudé lors de l'extraction aqueuse du tournesol plante entière en extrudeur bi-vis (lot n° 2, profil 11, $S_S = 32$ rpm et $Q_{PE} = 7,0$ kg/h).

■ Le débit de solide maximum permettant une bonne séparation liquide/solide est dépendant du rapport liquide/solide à l'introduction et de la vitesse de rotation des vis. À valeurs fixées du débit d'eau et de la vitesse de rotation des vis, son augmentation tend à augmenter la teneur en huile résiduelle du tourteau extrudé (**Tableau IV - 19**).

N° de manipulation	23	24	25
S _S (rpm)	32	39	39
Q _{PE} (kg/h)	6,1	6,5	8,2
$Q_E (kg/h)$	25,0	25,2	24,9
$Q_F(kg/h)$	19,3	19,0	16,5
$\mathbf{Q}_{\mathrm{T}}\left(\mathbf{kg/h}\right)$	11,8	12,7	16,6
H _T (%)	$62,30 \pm 0,26$	$63,38 \pm 0,13$	$63,\!43 \pm 0,\!01$
L _T (% MS)	$18,93 \pm 0,00$	$19,53 \pm 0,09$	$20,33 \pm 0,05$
P _T (% MS)	$7,34 \pm 0,01$	$7,14 \pm 0,01$	$7,84 \pm 0,02$
R _T (%)	44,8	43,8	39,6
R _{PT} (%)	46,1	48,3	41,3
I (A)	28,9	24,1	29,3
EMS (W.h/kg)	109,6	106,2	100,2
$P_{C}(kW)$	1,70	1,70	1,90
ETS (W.h/kg)	277,5	261,8	232,0
E_t (W.h/kg)	387,1	367,9	332,2

 Q_F et Q_T sont les débits massiques de filtrat d'extraction aqueuse et de tourteau. – P_T est la teneur en protéines du tourteau. – R_T est le rendement total en huile extraite, calculé par rapport à l'huile résiduelle contenue dans le tourteau. R_{PT} est le rendement total en protéines extraites, calculé par rapport à la teneur résiduelle en protéines du tourteau. – P_C est la puissance de chauffage relevée pendant l'essai. ETS est l'énergie thermique spécifique apportée par le système de chauffage par induction. – E_t est l'énergie totale consommée pour assurer la transformation de la matière.

Tableau IV - 19:

Résultats expérimentaux obtenus pour l'extraction aqueuse du tournesol plante entière en extrudeur bi-vis (lot n° 2, profil 11).

Un essai réalisé à faible vitesse de rotation des vis (34 rpm) et pour un rapport liquide/solide de 3,5 (20,5 kg/h d'eau pour 5,8 kg/h de plante entière) montre que l'extraction aqueuse du tournesol plante entière en extrudeur bi-vis s'avère très efficace (**Tableau IV - 20**) : la séparation liquide/solide ne conduit qu'à l'entraînement de 4,4 % du solide sec dans le filtrat, et le rendement en huile extraite, calculé par rapport au tourteau extrudé et au pied séparé du filtrat par centrifugation, est de 56,6 %, équivalent à celui obtenu avec l'émulsificateur Silverson L4RT (57,4 %) (**Paragraphe IV.2.2** et **Paragraphe IV.2.3**). Ce résultat est obtenu en continu, pour des temps de contact près de trois fois plus faibles (7,5 minutes environ dans l'extrudeur bi-vis au lieu de 20 minutes dans l'émulsificateur Silverson L4RT), à partir d'une matière non broyée, et surtout pour un rapport liquide/solide plus de cinq fois plus faible (3,5 dans le cas de l'extrudeur bi-vis au lieu de 19 dans le cas de l'émulsificateur Silverson L4RT). Le rendement d'extraction des protéines est un peu plus faible (43,6 %) que dans le contacteur discontinu (53,8 %).

N° de manipulation	26
S _S (rpm)	34
Q _{PE} (kg/h)	5,8
$Q_E(kg/h)$	20,5
$Q_{\rm F}$ (kg/h)	15,5
Q_{T} (kg/h)	10,8
T _P (%)	4,5
H _P (%)	$66,13 \pm 0,02$
L _P (% MS)	$22,63 \pm 0,54$
P _P (% MS)	$14,05 \pm 0,02$
H _T (%)	$62,\!60 \pm 0,\!16$
L _T (% MS)	$14,33 \pm 0,06$
P _T (% MS)	$7,25 \pm 0,02$
\mathbf{R}_{T} (%)	60,2
R _T ' (%)	56,6
R _{PT} (%)	49,3
R _{PT} ' (%)	43,6
I (A)	23,3
EMS (W.h/kg)	97,5
$P_{C}(kW)$	1,77
ETS (W.h/kg)	303,3
$E_t (W.h/kg)$	400,8

 T_P est la teneur en pied du filtrat. – H_P , L_P et P_P sont les teneurs en eau et en matières volatiles, en lipides et en protéines du pied du filtrat. – R_T ' est le rendement total en huile extraite, calculé par rapport à l'huile résiduelle contenue à la fois dans le tourteau obtenu en fin d'extraction aqueuse et dans le pied du filtrat d'extraction aqueuse. R_{PT} ' est le rendement total en protéines extraites, calculé par rapport aux teneurs résiduelles en protéines du tourteau obtenu en fin d'extraction aqueuse et du pied du filtrat d'extraction aqueuse.

Tableau IV - 20 :

Résultats expérimentaux obtenus pour l'extraction aqueuse du tournesol plante entière en extrudeur bi-vis (lot n° 2, profil 11).

Le traitement du filtrat obtenu dans ces conditions d'extrusion (Figure IV - 4) fait apparaître quatre phases :



Figure IV - 4 :

Schéma du traitement des filtrats obtenus par fractionnement du tournesol plante entière par extraction aqueuse en extrudeur bi-vis.

Le pied, constitué des particules fines entraînées par l'eau à travers le filtre, est analysé et ses teneurs en huile et en protéines résiduelles sont cumulées avec celles du tourteau. Une fois la phase hydrophobe inférieure isolée par centrifugation, la décantation du filtrat centrifugé permet d'obtenir une première séparation de la phase hydrophile, de 50 % au bout de 15 h (**Tableau IV - 21**).

Rendement de décantation (%)	10,0	20,0	50,0	80,0	90,0	100,0
t (h)	0,3	1,2	15,8	155,3	330,0	700,5

Tableau IV - 21 :

Valeurs théoriques du temps nécessaire à la décantation de 10, 20, 50, 80, 90 et 100 % de la phase hydrophile présente initialement dans le mélange constitué de la phase hydrophile et de la phase hydrophobe supérieure.

La seconde centrifugation, après décantation, permet encore de récupérer une petite fraction de phase hydrophobe inférieure sous forme de culot, et la phase hydrophobe supérieure est séparée de la seconde fraction de phase hydrophile qui est mélangée à la fraction de phase hydrophile séparée par décantation.

L'analyse de la composition chimique des différentes phases ainsi séparées (**Tableau IV - 22**) et du bilan de matière qui peut en être tiré (**Tableau IV - 23**) montre que :

_				
	Phase hydrophobe supérieure	Phase hydrophile	Phase hydrophobe inférieure	Culot de centrifugation
Répartition massique (%)	16,6	71,1	6,2	1,6
Densité	$0,\!974\pm0,\!000$	$1,009 \pm 0,000$	$1,026 \pm 0,001$	n.d.
Humidité (%)	$74,14 \pm 0,39$	$9\overline{7,26\pm0,02}$	$80,29 \pm 0,07$	$90,86 \pm 0,13$
Cendres minérales (% MS)	$2,58 \pm 0,11$	$27,66 \pm 1,79$	$6,72 \pm 0,27$	$10,77 \pm 0,12$
Lipides (% MS)	$78,\!48 \pm 1,\!30$	$30,60 \pm 0,45$	$58,45 \pm 1,71$	$48,43 \pm 0,41$
Protéines (% MS)	$17,04 \pm 0,19$	$22,16 \pm 0,18$	$15,85 \pm 0,08$	$25,84 \pm 0,28$
Sucres totaux (% MS)	$0,76 \pm 0,03$	$8,28 \pm 0,28$	$9,22 \pm 0,23$	n.d.
Substances pectiques (% MS)	$0,\!69\pm0,\!06$	$11,69 \pm 0,29$	$10,22 \pm 0,38$	n.d.
~				

<u>Conditions opératoires :</u> $S_S = 34$ rpm, $Q_{PE} = 5,8$ kg/h et $Q_E = 20,5$ kg/h.

Tableau IV - 22 :

Répartition massique, densité et composition chimique des phases du filtrat produit par extraction aqueuse du tournesol plante entière en extrudeur bi-vis (manipulation n° 26).

-	Débits massiques $(kg/h)^1$	Eau (kg/h)	Lipides (kg/h)	Protéines (kg/h)
Phase hydrophobe supérieure	2,6 (9,8 %)	$1,91 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,00$
Phase hydrophile	11,1 (42,0 %)	$10,75\pm0,00$	$0{,}09\pm0{,}00$	$0,\!07\pm0,\!00$
Phase hydrophobe inférieure	1,0 (3,6 %)	$0,\!77\pm0,\!00$	$0,11 \pm 0,00$	$0,\!03\pm0,\!00$
Culot de centrifugation	0,3 (1,0 %)	$0,23 \pm 0,00$	$0,01 \pm 0,00$	$0,01 \pm 0,00$
Pied	0,7 (2,7 %)	$0,\!46 \pm 0,\!00$	$0,\!05\pm0,\!00$	$0,\!03\pm0,\!00$
Tourteau	10,8 (40,9 %)	$6,74 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,00$	$0,29 \pm 0,00$
	Écart à 100 %	- 0,2 %	- 5,8 %	- 6,0 %

¹ <u>Débit de filtrat mesuré lors du prélèvement :</u> $Q_F = 15,5 \text{ kg/h.}$

Tableau IV - 23 :

Bilan de matière pour l'eau, les lipides et les protéines pour la manipulation n° 26 (profil 11, $Q_{PE} = 5.8 \text{ kg/h}$, $Q_E = 20.5 \text{ kg/h}$ et $S_S = 34 \text{ rpm}$).

■ La phase hydrophile, largement majoritaire en masse (71 %), présente une composition de la matière sèche extraite par l'eau assez proche de celle obtenue avec le contacteur discontinu (**Tableau IV - 15**). La teneur en lipides (30,6 %) et la teneur en protéines (22,2 %) y sont un peu plus faibles, alors que la teneur en sucres totaux et en substances pectiques (20,0 % au total) y est équivalente. Seule la teneur en minéraux est plus élevée (27,7 %).

■ La phase hydrophobe supérieure, séparée en plus forte proportion massique (17 %), contient autant de lipides (78,5 %) que celle obtenue par traitement à l'émulsificateur Silverson L4RT (79,4 %), mais avec une teneur en protéines plus élevée (17,0 % en extrudeur bi-vis et 9,1 % au Silverson L4RT). Par contre, la teneur en substances pectiques et en sucres totaux y est nettement plus faible.

▲ À l'inverse, la phase hydrophobe inférieure (6 %), un peu moins riche en lipides (58,5 %) et qui contient autant de protéines que la phase hydrophobe supérieure (15,9 %), est particulièrement riche en sucres totaux et en substances pectiques (respectivement 9,2 % et 10,2 %), en proportion très voisine de celles observées dans la phase hydrophile.

■ Le culot de centrifugation, qui contient encore 48,4 % de lipides, est aussi plus riche en protéines (25,8 %).

L'observation au microscope optique des différentes phases hydrophobes montre une croissance des tailles des gouttelettes lipidiques avec la teneur en lipides décroissante (**Tableau IV - 24**).

	Phase hydrophobe supérieure	Phase hydrophobe inférieure	Culot de centrifugation
Lipides (% MS)	$78,48 \pm 1,30$	$58,\!45 \pm 1,\!71$	$48,\!43 \pm 0,\!41$
Taille moyenne des gouttelettes lipidiques (µm)	$1,25 \pm 0,21$	$1{,}52\pm0{,}45$	$1,\!69\pm0,\!35$

Tableau IV - 24 :

Influence de la teneur en lipides dans les phases hydrophobes produites lors de la manipulation n° 26 (lot n° 2, profil 11) sur la taille moyenne des gouttelettes lipidiques dispersées dans l'eau (valeurs moyennes déterminées par mesure manuelle des diamètres moyens de 200 gouttelettes présentes sur les clichés).

Au bilan, sur les 50,8 % de lipides extraits (**Tableau IV - 25**), près de 45 % le sont dans les phases hydrophobes, majoritairement (36,0 %) sous la forme d'une émulsion huile/eau supérieure de caractéristique voisine de celles obtenues lors de l'extraction aqueuse de la graine seule, et sous forme d'une nouvelle émulsion plus dense (7,6 %), contenant aussi des polysaccharides pectiques. La perte en lipides dans la phase hydrophile est alors limitée à

6,4 %, une petite fraction (moins de 1 %) d'émulsion huile/eau pouvant encore être séparée. C'est aussi dans la fraction hydrophobe supérieure que sont récupérées la majeure partie des protéines extraites (près de 20 % sur les 37,6 % extraites), les phases hydrophobes inférieures n'en apportant que 6,2 %, alors que la phase hydrophile contient 11,6 % des protéines initialement présentes dans la plante entière.

	Lipides (%)	Protéines (%)
Phase hydrophobe supérieure	$36,0 \pm 0,6$	$19,7 \pm 0,2$
Phase hydrophile	$6,4 \pm 0,1$	$11,6 \pm 0,1$
Phase hydrophobe inférieure	$7,6 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,0$
Culot de centrifugation	$0,8 \pm 0,0$	$1,0 \pm 0,0$

Tableau IV - 25 :

Rendements d'extraction en lipides et en protéines pour la manipulation n° 26 (profil 11, $Q_{PE} = 5.8 \text{ kg/h}$, $Q_E = 20.5 \text{ kg/h}$ et $S_S = 34 \text{ rpm}$).

Il apparaît donc bien que l'extraction aqueuse de la plante entière est aussi efficace que celle de la graine : bien que nécessitant une adaptation des conditions opératoires, en particulier des rapports liquide/solide qui doivent être plus élevés du fait de l'absorption d'eau par les fibres des tiges et des capitules, les rendements en lipides extraits sous la forme d'une émulsion huile/eau moins dense que la phase hydrophile sont équivalents. L'extraction et la répartition des protéines dans les différentes phases séparées confirment leur rôle dans l'extraction et la stabilisation des gouttelettes lipidiques. La présence de polysaccharides pectiques dans le mélange constitué par le tournesol plante entière provoque l'apparition d'une seconde phase hydrophobe, sous la forme d'une émulsion huile/eau, plus dense que la phase hydrophile, en proportion moins importante que la phase hydrophobe supérieure.

Mise en œuvre dans un extrudeur bi-vis, l'extraction aqueuse de la plante entière s'avère aussi plus intéressante qu'en contacteur agité :

Il n'est pas nécessaire de broyer finement la matière première, la réduction de taille s'effectuant dans la première partie de l'extrudeur bi-vis.

■ La quantité d'eau peut être considérablement réduite par rapport au contacteur agité, une diffusion de l'eau et des gouttelettes lipidiques pouvant être réalisée efficacement dans une seconde partie de l'extrudeur bi-vis.

■ La séparation partielle de la phase liquide et de la phase solide peut enfin être réalisée dans une troisième partie de l'extrudeur bi-vis.

Comme dans le cas de l'expression ou de l'extraction aqueuse de l'huile des graines, la configuration et le profil de vis du fourreau de l'extrudeur bi-vis ont un effet déterminant sur les rendements du fractionnement. Nous nous attacherons donc dans un premier temps à décrire le fonctionnement de l'extrudeur bi-vis dans ses différentes fonctions (broyeur, extracteur liquide/solide et séparateur liquide/solide). Puis, nous caractériserons les extraits et raffinats obtenus dans des conditions de bons rendements de fractionnement.

IV.4. INFLUENCE DES PRINCIPAUX FACTEURS SUR L'EXTRACTION AQUEUSE DE LA PLANTE ENTIÈRE DE TOURNESOL EN EXTRUDEUR BI-VIS

La mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis pour l'extraction aqueuse du tournesol plante entière permet de réaliser, en continu et dans un seul appareillage, les trois premières étapes du procédé de fractionnement : le broyage, l'extraction liquide/solide et la séparation liquide/solide. Elle conduit à deux fractions :

■ Un extrait qui contient les phases hydrophobes et la phase hydrophile, mais aussi des particules solides entraînées à travers le module de filtration.

• Un extrudat solide qui contient, outre les constituants insolubles (fibres, protéines insolubles, lipides non entraînés), une partie non négligeable du milieu liquide d'extraction, non séparé lors du pressage dans la zone du fourreau permettant la séparation liquide/solide.

Les rendements d'extraction des lipides sous la forme d'émulsions huile/eau sont donc la résultante :

■ de l'efficacité de la mise en contact du solide et de l'eau dans la zone d'extraction et de formation des émulsions huile/eau, stabilisées par les protéines co-extraites. Dans le cas de l'extraction aqueuse des graines, le choix d'un profil de vis associant des éléments malaxeurs monolobes et bilobes dans la zone de broyage et dans la zone d'extraction liquide/solide, et une vis rainurée à pas direct (C1Fr15) en amont de contre-filets rainurés (CF1Cr-15) où s'exerce le pressage, minimise l'impact des limitations diffusionnelles sur l'extraction des lipides (profil de vis 9, **Figure III - 15**, **Paragraphe III.2**).

■ de l'efficacité du pressage du mélange et de la filtration dans la zone de séparation liquide/solide. Le rendement en lipides extraits et séparés dans les phases liquides est alors la résultante de l'efficacité de pressage, traduite par les taux d'humidité et de lipides résiduels du solide extrudé (tourteau), et de l'efficacité de la séparation liquide/solide sur le module de filtration, traduite par le taux de particules solides entraînées au filtrat (pied) et par la perte en lipides dans ce pied. Dans le cas de l'expression de l'huile des graines de tournesol, l'influence du profil de vis dans la zone de pressage a été étudiée (Amalia Kartika et al., 2004a, 2005 et 2006 ; Amalia Kartika, 2005).

IV.4.1. Influence du profil de vis sur la séparation liquide/solide

À partir du lot n° 2 de tournesol plante entière, pré-broyé au broyeur à marteaux Electra VS 1 (grille de 15 mm) et séché (humidité de 7,29 \pm 0,20 %), cinq profils de vis sont comparés (**Figure IV - 5**, **Figure IV - 6**, **Figure IV - 7**, **Figure IV - 8** et **Figure IV - 9**).

													-					
N° module		1		2			3		4	4	4	5		6			7	7
Chauffage à induction	N	on	N	on			Oui		N	on	N	on		Oui			0	ui
Température	>	<	>	<	$\langle \rangle$		80°C		>	<	>	<		80°C			80	°C
Type de vis	T2F	C2F	DM	C2F	BB	C2F	C1F	BB	C1F	C1F	C1F	C1Fr	CF1 Cr	C1F	CFIC	C1F	CFIC	C1F
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	45°	25 mm	45°	33 mm	33 mm	90°	33 mm	33 mm	25 mm	15 mm	- 15 mm	25 mm	- 25 mm	25 mm	- 25 mm	33 mm
Plante entière			Eau	ı								→ F	litra	at				

Figure IV - 5 :

Configuration et profil de vis 12 utilisé en extrusion bi-vis pour l'extraction aqueuse du tournesol plante entière (lot n° 2).

N° module		1	,	2			3		4		5		6		5			7	
Chauffage à induction	N	on	Ν	on		0	ui		Oui		Non			0	ui		0	ui	
Température	>	\sim	>	<	\leq	80	°C		80°C		$>\!$	$\langle \rangle$		80	°C		80	°C	
Type de vis	T2F	C2F	DM	C2F	BB	C1F	C1F	BB	C1F	C1F	C1F	C1	Fr	CF1Cr	C1F	CFIC	CFIC	C1F	C1F
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	45°	25 mm	45°	33 mm	33 mm	90°	33 mm	33 mm	25 mm	15 1	mm	- 15 mm	25 mm	- 25 mm	- 25 mm	25 mm	25 mm
Plante entière			Eau	1								F	litrat	t					

Figure IV - 6:

Configuration et profil de vis 13 utilisé en extrusion bi-vis pour l'extraction aqueuse du tournesol plante entière (lot n° 2).

N° module		1		2		3			4		5		6			7			
Chauffage à induction	N	on	N	on		0	ui		Oui		Non			0	ui		0	ui	
Température	>	<	>	<		80	°C	Γ	80°C		$>\!$	\leq		80	°C	[80	°C	
Type de vis	T2F	C2F	DM	C2F	BB	C1F	C1F	BB	C1F	C1F	C1F	Cl	lFr	CF1Cr	C1F	CFIC	C1F	CFIC	C1F
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	45°	25 mm	45°	33 mm	33 mm	90°	33 mm	33 mm	25 mm	15	mm	- 15 mm	25 mm	- 25 mm	25 mm	- 25 mm	25 mm
Plante entière			Eau	1								F	Filtrat						

Figure IV - 7:

Configuration et profil de vis 14 utilisé en extrusion bi-vis pour l'extraction aqueuse du tournesol plante entière (lot n° 2).

N° module		1		2			3			4		5		6			7	
Chauffage à induction	N	on	N	on			Oui		C	Dui	N	on	0)ui		(Dui	
Température	>	<	>	<	\leq	[80°C	ΞŢ	80)°C	>	<	80	°C		8	0°C	
Type de vis	T2F	C2F	DM	C2F	BB	C2F	C1F	C1F	BB	C1F	C1F	C1F	C1Fr	CFICr	C1I	CFI	C CFIC	C1F
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	45°	25 mm	45°	33 mm	33 mm	33 m	n 90°	33 mm	33 mm	25 mm	15 mm	- 15 mm	25 m	- 25 mm	- 25 mm	25 mm
Plante entière			Eau	1								→ F	litrat					

Figure IV - 8 :

Configuration et pofil de vis 15 utilisé en extrusion bi-vis pour l'extraction aqueuse du tournesol plante entière (lot n° 2).

N° module		1		2			3			4	:	5		5		7	7	
Chauffage à induction	N	on	N	on			Oui		C	Jui	N	on	0	ui		O	ui	
Température	\geq	<	\geq	<	\leq		80°C		80)°C	\triangleright	<	80	°C		80	°C	
Type de vis	T2F	C2F	DM	C2F	BB	C2F	C1F	C1F	BB	C1F	C1F	C1F	C1Fr	DIT C1E	CFIC	C1F	CFIC	C2F
Pas de vis ou angle entre éléments restrictifs	66 mm	50 mm	45°	25 mm	45°	33 mm	33 mm	33 m	m 90°	33 mm	33 mm	25 mm	15 mm	- 15 mm 25 mm	- 25 mm	25 mm	- 25 mm	25 mm
Plante entière			Eau	1								→ F	litrat					

Figure IV - 9:

Configuration et profil de vis 16 utilisé en extrusion bi-vis pour l'extraction aqueuse du tournesol plante entière (lot n° 2).

Ils diffèrent uniquement, dans la zone de pressage, par l'agencement de trois contrefilets destinés à augmenter l'effet de pressage, comme dans le cas de l'expression d'huile (Amalia Kartika et al., 2004a, 2005 et 2006 ; Amalia Kartika, 2005), et par la distance du premier contre-filet au filtre. Les essais sont réalisés dans les mêmes conditions opératoires (**Tableau IV - 26**). Dans chaque cas, la distribution des temps de séjour du liquide et du solide, et la répartition du solide dans les éléments de vis sont déterminés (**Annexes expérimentales 8 à 11**).

N° de manipulation	27	28	29	30
N° du profil	12	13	14	15
S _S (rpm)	60	61	60	60
Q _{PE} (kg/h)	6,3	5,9	5,5	5,8
$Q_E (kg/h)$	19,9	20,0	19,8	19,9
$Q_{\rm F}$ (kg/h)	16,3	13,1	13,9	14,5
Q _T (kg/h)	9,9	12,8	11,5	11,2
T _P (%)	18,3	10,5	9,4	8,2
H _P (%)	$65,\!49 \pm 0,\!17$	$65,56 \pm 0,02$	$65,87 \pm 0,12$	$64,74 \pm 0,10$
L _P (% MS)	$50,51 \pm 0,12$	$45,59 \pm 0,01$	$48,\!41 \pm 0,\!00$	$43,\!66 \pm 0,\!06$
P _P (% MS)	$15,30 \pm 0,01$	$14,26 \pm 0,01$	$13,71 \pm 0,01$	$14,62 \pm 0,01$
H _T (%)	$59{,}74\pm0{,}08$	$67,\!64 \pm 0,\!25$	$66,62 \pm 0,20$	$63,\!99 \pm 0,\!13$
L _T (% MS)	$15,\!49 \pm 0,\!13$	$19,\!89\pm0,\!05$	$16,\!45 \pm 0,\!05$	$18,\!60 \pm 0,\!01$
P _T (% MS)	$7,14 \pm 0,12$	$7,87 \pm 0,03$	$7,65 \pm 0,03$	$7,38 \pm 0,02$
R _T (%)	60,5	43,5	54,2	47,8
$R_{\rm T}^{2}(\%)$	27,0	28,7	38,6	35,0
R _{PT} (%)	54,1	43,7	46,4	47,8
R _{PT} ' (%)	28,5	32,0	35,2	37,0
I (A)	32,2	21,0	21,3	27,9
EMS (W.h/kg)	223,4	158,6	167,0	210,9
P _C (kW)	1,72	1,92	2,17	1,46
ETS (W.h/kg)	273,9	327,4	391,0	252,4
E _t (W.h/kg)	497,2	486,0	558,0	463,3
$\tau_{\rm L} ({\rm secondes})^1$	146	146	140	158
$\tau_{\rm S} ({\rm secondes})^1$	329	317	296	419

 τ_L et τ_S sont les temps de séjour moyens de la phase liquide et de la phase solide.

Tableau IV - 26 :

Résultats expérimentaux obtenus pour l'extraction aqueuse du tournesol plante entière en extrudeur bi-vis (lot n° 2, profils 12 à 15).

L'analyse de la répartition des taux d'humidité du solide recueilli dans chaque élément de vis après arrêt de l'appareil et ouverture du fourreau (**Figure IV - 10**) montre que, dans tous les cas, la matière est pressée dans l'élément de vis rainuré à pas direct (C1Fr15) et reste pratiquement au même taux d'humidité dans tous les éléments de vis situés en aval. Globalement, la quantité de matière sèche accumulée dans cette partie du profil reste voisine (de 185 à 225 grammes pour ces conditions opératoires), même si sa répartition varie en fonction de l'agencement des éléments de vis (**Figure IV - 11**).





$C - Manipulation n^{\circ} 29$



 $D - Manipulation n^{\circ} 30$

Figure IV - 10:

Évolution de l'humidité des fractions prélevées le long du réacteur pour les manipulations n° 27 à 30.



A – Manipulation n° 27



$B - Manipulation n^{\circ} 28$



$C - Manipulation n^{\circ} 29$



 $D - Manipulation n^{\circ} 30$

Figure IV - 11 :

Répartition de la masse de solide sec prélevée le long du réacteur pour les manipulations n° 27 à 30.

L'analyse des densités apparentes du solide sec, qui traduisent le taux de remplissage en matière sèche du volume libre de chaque élément de vis (**Annexes expérimentales 8 à 11**), montre que la matière, fortement comprimée dans la vis rainurée à pas direct (C1Fr15) et dans le premier contre-filet rainuré (CF1Cr-15), subit une détente dans l'élément de vis à pas direct (C1F25) qui les suit. Puis, elle est à nouveau comprimée et détendue dans les séquences suivantes de contre-filets (CF1C-25) et de vis à pas direct (C1F25 et C1F33), mais sans pour autant que sa teneur en eau ne varie significativement. La séparation des deux contre-filets CF1C-25 (profils 13 et 14), qui permet d'introduire une séquence supplémentaire de compression et de détente, ne se traduit que par une légère diminution du taux d'hydratation du tourteau en sortie d'extrudeur. Cette diminution est plus sensible dans le cas du profil 15 pour lequel les contre-filets sont plus éloignés de la zone de filtration, et qui correspond aux valeurs les plus élevées du taux de remplissage des vis rainurées à pas direct et des contrefilets rainurés. Mais, dans ce cas, le temps de séjour du solide augmente significativement, alors que celui du liquide reste voisin dans tous les cas (**Tableau IV - 26**).

De même, le taux de remplissage en solide dans la partie située en amont de la zone de pressage augmente. Pour le profil 16 (manipulation n° 31) dans lequel trois séquences de compression et de détente sont réalisées (séparation des contre-filets CF1C-25), ce phénomène se traduit par le fait que le fonctionnement stationnaire de l'extrudeur ne peut pas être atteint. La matière s'accumule dans les trois derniers modules et obstrue le filtre. Puis, l'absence d'écoulement de liquide par le filtre provoque la désagrégation des bouchons dynamiques et l'évacuation de l'ensemble par la sortie du fourreau.

L'agencement des vis dans la zone de pressage ne semble pas avoir d'influence sur la zone de broyage : les taux de remplissage en solide restent voisins dans les disques malaxeurs monolobes (DM) et dans la première série de disques malaxeurs bilobes (BB), montés à pas direct (45°) (**Annexes expérimentales 8 à 11**). La matière sera donc convoyée vers la zone d'extraction liquide/solide dans un état granulométrique assez voisin. Par contre, dans la zone d'extraction liquide/solide, la légère augmentation du taux de remplissage dans la seconde série de disques malaxeurs bilobes (BB), montés cette fois en quinconce (90°), dans le cas du profil 14, par comparaison aux profils 13 et 15, pourrait expliquer la plus faible teneur en lipides du tourteau extrudé (16,4 %). Mais, le cas du profil 12 semble contradictoire : les malaxeurs bilobes de la zone d'extraction liquide/solide sont très peu remplis, et pourtant le taux de lipides résiduels dans le tourteau y est le plus faible (15,5 %). Remarquons que le taux d'humidité de ce tourteau est aussi le plus faible (59,7 %). Ce résultat n'est pas seulement lié à l'efficacité du pressage. En effet, la vis rainurée à pas direct (C1Fr15), dont le taux de

remplissage est équivalent aux cas des profils 13 et 14 (Annexes expérimentales 8 à 10), est située en partie sur le filtre (Figure IV - 5).

Ceci se traduit par un débit de filtrat plus élevé (16,3 kg/h), et surtout par l'entraînement dans le filtrat d'une plus forte proportion de particules solides (18,3 % de pied dans le filtrat, avec un débit de 1,0 kg/h de matière sèche), représentant plus du double de celui des autres profils et près de 18 % de la matière sèche introduite (**Tableau IV - 27**). Au bilan, bien que l'épuisement en lipides du tourteau soit le meilleur, le rendement en lipides séparés du solide après centrifugation du pied est le plus faible.

d (cm)	- 5	0	0	5	5
N° de manipulation	27	28	29	30	31
N° du profil	12	13	14	15	16
Nombre de contre-filets	3	2 ¹	3	2^{1}	3
T _P , teneur en pied du filtrat (%)	18,3	10,5	9,4	8,2	_
Débit massique de matière sèche dans le pied (kg/h)	1,0	0,5	0,4	0,4	- 2
Part de la matière sèche introduite (%)	17,8	8,7	8,7	7,8	

¹ Pour le profil 13 et pour le profil 15, les contre-filets CF1C-25 sont tous les deux accolés l'un à l'autre. $-^2$ Prélèvement non effectué pour la manipulation n° 31 utilisant le profil 16 (fonctionnement stationnaire de l'extrudeur non atteint).

Tableau IV - 27 :

Influence de la distance (d) séparant les grilles du module de filtration de la vis rainurée à pas direct (C1Fr15) sur la teneur en pied du filtrat, sur son débit massique de matière sèche et sur la part correspondante de la matière sèche introduite.

En conclusion :

■ La mise en œuvre d'une seconde ou d'une troisième séquence de compression et de détente dans la zone de pressage de la matière n'améliore pas significativement la séparation liquide/solide.

■ Par contre, l'éloignement de la zone de pressage, et surtout de la vis rainurée à pas direct (C1Fr15) en amont du premier contre-filet, permet de limiter l'entraînement de particules solides au filtrat et d'améliorer l'efficacité de l'extraction liquide/solide.

Ces orientations sont validées par les résultats obtenus avec le profil de vis 11 que nous avons déjà présenté (**Figure IV - 3**), pour les mêmes conditions opératoires que celles mises en œuvre lors des manipulations n° 27 à 31 (manipulation n° 32, **Tableau IV - 28**).

N° de manipulation	32 ¹
S _S (rpm)	60
Q _{PE} (kg/h)	5,0
$Q_E(kg/h)$	20,3
$Q_{\rm F}$ (kg/h)	15,8
Q _T (kg/h)	9,6
T _P (%)	6,5
H _P (%)	$68,\!27\pm0,\!07$
L _P (% MS)	$44,33 \pm 0,08$
P _P (% MS)	$12,77 \pm 0,22$
H _T (%)	$65,75 \pm 0,11$
L _T (% MS)	$13,15 \pm 0,04$
P _T (% MS)	$6{,}72\pm0{,}08$
R _T (%)	64,9
R _T ' (%)	53,2
R _{PT} (%)	54,9
R _{PT} ' (%)	46,3
I (A)	14,8
EMS (W.h/kg)	128,5
P _C (kW)	1,79
ETS (W.h/kg)	355,9
$\overline{\mathbf{E}_{t}\left(\mathbf{W.h/kg}\right)}$	484,4
$\tau_{\rm L}$ (secondes)	147
$\tau_{\rm S}$ (secondes)	261

¹ Températures relevées en sortie d'extrudeur bi-vis pour le filtrat (θ_F) et pour le tourteau (θ_T) dans le cas de la manipulation n° 32 : $\theta_F = 40,0^{\circ}C$ et $\theta_T = 63,4^{\circ}C$.

Tableau IV - 28 :

Résultats expérimentaux obtenus pour l'extraction aqueuse du tournesol plante entière en extrudeur bi-vis (lot n° 2, profil 11).

Les taux de remplissage en solide sec de la vis rainurée à pas direct (C1Fr15) et du contre-filet rainuré (CF1Cr-15) (respectivement 0,45 et 0,50) (**Annexe expérimentale 12**) sont proches de ceux observés avec le profil 15 (**Annexe expérimentale 11**). Ils indiquent un bon pressage du mélange, illustré par une chute rapide de l'humidité du solide dans la vis rainurée C1Fr15 (de 80,4 à 58,9 %), par un temps de séjour moyen de la phase solide plutôt élevé (261 secondes) et par un taux d'humidité du tourteau de 65,8 %, du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues dans le cas des profils 13, 14 et 15 (**Tableau IV - 26**). L'éloignement de la zone de pressage des grilles du module de filtration permet également de limiter l'entraînement dans le filtrat des particules solides (6,5 % de pied dans le filtrat, avec un débit de 0,3 kg/h de matière sèche), représentant seulement 7,1 % de la matière sèche introduite. De plus, dans la zone d'extraction liquide/solide, le taux de remplissage dans la seconde série de disques malaxeurs bilobes, montés en quinconce (90°), est satisfaisant (0,22 pour d_{apparente} à cet endroit contre 0,26 en moyenne pour les profils 13, 14 et 15), indiquant

que le mélange entre le liquide et le solide est assuré correctement. L'extraction liquide/solide peut donc être considérée comme efficace.

Ainsi, une seule séquence de compression et de détente (profil 11, **Figure IV - 3**) suffit pour l'obtention de rendements élevés en lipides extraits (53,2 % pour R_T) et en protéines extraites (46,3 % pour R_{PT}) (**Tableau IV - 28**), du même ordre de grandeur que ceux observés avec ce même profil de vis pour les conditions opératoires de la manipulation n° 26 (56,6 % pour R_T) et 43,6 % pour R_{PT}) (**Tableau IV - 20**).

Pour une telle configuration, plusieurs variables opératoires sont susceptibles de modifier le remplissage de l'extrudeur bi-vis, et donc l'efficacité de l'extraction liquide/solide et de la séparation liquide/solide : la vitesse de rotation des vis (S_S), et les débits d'alimentation en plante entière (Q_{PE}) et en eau (Q_E). Nous allons donc maintenant nous attacher à évaluer leur impact sur l'efficacité du procédé de fractionnement du tournesol plante entière par extraction aqueuse.

IV.4.2. Influence des conditions opératoires de l'extraction aqueuse en extrudeur bi-vis

Étudié dans le cas de l'extraction des hémicelluloses de bois de peuplier par la soude en extrudeur bi-vis, Prat a développé un modèle permettant de représenter les phénomènes de transport d'un mélange diphasique liquide/solide dans le fourreau, à travers la distribution des temps de séjour de chaque phase dans les différents types d'éléments de vis (Prat, 1998 ; Prat et al., 2002).

Trois types d'éléments de vis sont ainsi distingués : les éléments non remplis, les éléments partiellement remplis et les éléments pleins, qui sont considérés comme indépendants les uns des autres. Les temps de séjour moyens de la phase liquide (τ_L) et de la phase solide (τ_S) s'expriment comme la somme des contributions de chaque élément du profil de vis, dans la direction de l'axe de l'extrudeur.

IV.4.2.1. Calcul des temps de séjour dans les éléments de vis IV.4.2.1.1. Les éléments non remplis

Les éléments non remplis sont les vis de convoyage, exceptions faites de la vis C2F25 située entre les disques malaxeurs monolobes et la première série de disques malaxeurs bilobes, de la fin de la vis C1F25 située dans le sixième module (sur une longueur x évaluée visuellement à l'ouverture du fourreau) et de la vis rainurée à pas direct C1Fr15, qui sont toutes les trois remplies (au moins partiellement).
Noté τ_S , le temps de séjour du solide dans ces éléments non remplis est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\tau_{\rm s} = \frac{\rm L}{\rm S_{\rm s} \times p \times (1-\alpha)} \qquad (\rm IV - 1),$$

où : - L et p sont la longueur et le pas de la vis de convoyage.

- Le coefficient α traduit l'existence de frottements entre la matière et les vis d'une part, entre la matière et le fourreau d'autre part. Ce coefficient peut aussi prendre en compte les phénomènes qui interviennent dans la zone de pénétration entre les deux vis. Bien entendu, il s'agit d'une représentation très simplifiée de ces phénomènes. Le coefficient α peut donc se définir comme le coefficient de glissement de la matière végétale sur les vis. Il s'agit d'un coefficient ajustable.

À l'ouverture du fourreau, la masse de solide prélevée dans l'élément non rempli se déduit de son temps de séjour et de son débit massique dans cet élément comme suit :

$$\mathbf{m} = \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{S}} \times \mathbf{m} \qquad (\mathbf{IV} - 2)$$

Dans certains éléments non remplis, seule la phase solide est présente, qu'elle soit imprégnée ou non de liquide. Il existe également des éléments non remplis où la phase liquide et la phase solide sont toutes les deux présentes. Pour ces trois cas, il est possible de relier la masse de solide sec (m_{sec}) prélevée à l'ouverture du fourreau au temps de séjour du solide :

■ Élément non rempli, avec la phase solide comme seule phase présente (phase non imprégnée de liquide) ¹ .	$\mathbf{m}_{sec} = \mathbf{\tau}_{S} \times \mathbf{Q}_{PE} \times \mathbf{MS}_{PE} (\mathbf{IV} - 3)^{4}$
■ Élément non rempli, avec la phase solide comme seule phase présente (phase imprégnée de liquide) ² .	$\mathbf{m}_{sec} = \mathbf{\tau}_{S} \times \mathbf{Q}_{T} \times \mathbf{MS}_{T} (\mathbf{IV} - 4)^{5}$
• Élément non rempli, avec deux phases présentes : la phase liquide et la phase solide $(\tau_s = \tau_L)^3$.	$\mathbf{m}_{sec} = \mathbf{\tau}_{S} \times \mathbf{Q}_{PE} \times \mathbf{MS}_{PE} (\mathbf{IV} - 5)^{4}$ (avant le module de filtration)
	$\mathbf{m}_{sec} = \mathbf{\tau}_{S} \times \mathbf{Q}_{T} \times \mathbf{MS}_{T} (\mathbf{IV} - 6)^{5}$
	(au-dessus des grilles du module de filtration)

¹ Vis de convoyage T2F66, C2F50 et C2F33. - ² Vis de convoyage C1F25 située dans le septième module. - ³ Avant le module de filtration : vis de convoyage C1F33 et C1F25 ; au-dessus des grilles du module de filtration : vis de convoyage C1F33 et C1F25 sur une longueur égale à (10 - x) cm. - ⁴ MS_{PE} est la teneur en matières sèches du tournesol plante entière (en %). - ⁵ MS_T est la teneur en matières sèches du tournesol plante (en %).

IV.4.2.1.2. Les éléments partiellement remplis

Les éléments partiellement remplis sont les disques malaxeurs monolobes, la première série de disques malaxeurs bilobes et la vis de convoyage C2F25 située entre ces deux séries d'éléments restrictifs.

Noté τ_S , le temps de séjour du solide dans ces éléments partiellement remplis, avec la phase solide comme seule phase présente (phase non imprégnée de liquide), est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\tau_{s} = \rho_{APP} \times \frac{V_{libre} \times (1 - \beta)}{Q_{PE}} \quad (IV - 7) \quad \text{avec } \rho_{APP} = \rho_{NET} \times (1 - \epsilon_{PE}) \quad (IV - 8),$$

où : - V_{libre} est le volume libre de l'élément de vis.

- Le coefficient β est le taux de vide de la matière végétale dans cet élément. Il s'agit d'un coefficient ajustable.

- ρ_{APP} et ρ_{NET} sont la masse volumique apparente et la masse volumique nette de la plante entière. Ces deux grandeurs sont reliées entre elles par la porosité du broyat de plante entière, notée ε_{PE} .

Pour ces éléments partiellement remplis, il est possible de relier la masse de solide sec (m_{sec}) prélevée à l'ouverture du fourreau au temps de séjour du solide :

$$\mathbf{m}_{sec} = \mathbf{\tau}_{S} \times \mathbf{Q}_{PE} \times \mathbf{MS}_{PE} \qquad (IV - 9)$$

IV.4.2.1.3. Les éléments pleins

La plupart des éléments pleins sont des éléments pour lesquels seule la phase solide est présente, le solide étant alors imprégné de liquide. C'est le cas de la fin de la vis C1F25 située dans le sixième module (sur une longueur x), de la vis rainurée à pas direct C1Fr15 et du contre-filet rainuré CF1Cr-15. Cette succession d'éléments constitue la zone de pressage. Noté τ_S , le temps de séjour du solide dans cette zone est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\tau_{\rm S} = \rho_{\rm NET} \times (1 - \varepsilon) \times \frac{V_{\rm libre}}{Q_{\rm T} \times MS_{\rm T}} \qquad (IV - 10),$$

où : - Le coefficient ϵ est la porosité locale du solide dans la zone de pressage ($\epsilon < \epsilon_{PE}$). Il s'agit d'un coefficient ajustable.

Pour ces éléments pleins où seul le solide imprégné de liquide est présent, il est possible de relier la masse de solide sec (m_{sec}) prélevée à l'ouverture du fourreau au temps de séjour du solide :

$$\mathbf{m}_{sec} = \mathbf{\tau}_{S} \times \mathbf{Q}_{T} \times \mathbf{MS}_{T} \quad (\mathbf{IV} - \mathbf{11})$$

Il existe également des éléments pleins où la phase solide et la phase liquide sont toutes les deux présentes. Il s'agit de la deuxième série de disques malaxeurs bilobes. Située en fin de quatrième module, elle est le siège de l'extraction liquide/solide. Défini comme le rapport de la masse de solide (m_S) sur la masse de liquide (m_L) au niveau de ces éléments malaxeurs, le coefficient γ est évalué par le biais des débits massiques de solide (Q_S) et de liquide (Q_L). De plus, il est supposé que l'extraction est réalisée à moitié à cet endroit. Ainsi, le coefficient γ s'exprime de façon simplifiée par la relation suivante :

$$\gamma = \frac{m_s}{m_L} \approx \frac{Q_s}{Q_L}$$
 (IV - 12) avec $Q_s = \frac{(Q_{PE} \times MS_{PE}) + (Q_T \times MS_T)}{2}$ (IV - 13)

Effectué localement au niveau de ces éléments pleins, le bilan de matière sur les débits permet également d'écrire :

$$Q_{PE} + Q_E = Q_S + Q_L$$
 (IV - 14) d'où $\gamma = \frac{Q_S}{Q_{PE} + Q_E - Q_S}$ (IV - 15)

Calculée de façon globale sur les deux phases en présence (phase solide et phase liquide), la masse volumique de matière dans les éléments malaxeurs s'exprime comme suit :

$$\rho = \frac{\mathbf{m}_{s} + \mathbf{m}_{L}}{\mathbf{V}_{libre}} \quad (IV - 16) \quad \text{avec } \mathbf{V}_{libre} = \mathbf{V}_{s} + \mathbf{V}_{L} \text{ (éléments pleins)} \quad (IV - 17)$$
$$d'où \ \rho = \frac{\mathbf{m}_{s} + \mathbf{m}_{L}}{\mathbf{V}_{s} + \mathbf{V}_{L}} \quad (IV - 18)$$

 V_S et V_L sont les volumes occupés dans les éléments malaxeurs par la phase solide et par la phase liquide :

$$V_{\rm S} = \frac{m_{\rm S}}{\rho_{\rm NET}} \quad (IV - 19) \quad \text{et } V_{\rm L} = \frac{m_{\rm L}}{\rho_{\rm L}} \quad (IV - 20) \quad \text{avec } \rho_{\rm L} \approx \rho_{\rm EAU} \quad (IV - 21)$$
$$\text{d'où } \rho = \frac{\gamma + 1}{\frac{\gamma}{\rho_{\rm NET}} + \frac{1}{\rho_{\rm EAU}}} \quad (IV - 22)$$

Par voie de conséquence, la masse de solide dans les éléments malaxeurs devient :

$$\mathbf{m}_{s} = \frac{\gamma}{\gamma + 1} \times \rho \times \mathbf{V}_{libre} \quad (\mathbf{IV} - 23) \quad \text{soit } \mathbf{m}_{s} = \frac{\gamma}{\frac{\gamma}{\rho_{NET}} + \frac{1}{\rho_{EAU}}} \times \mathbf{V}_{libre} \quad (\mathbf{IV} - 24)$$

Notés respectivement τ_S et τ_L , les temps de séjour du solide et du liquide dans ces éléments pleins sont reliés entre eux par le coefficient δ , qui se définit comme la vitesse de glissement du solide par rapport au liquide. Rapport de la vitesse de la phase solide (υ_S) sur celle de la phase liquide (υ_L), ce coefficient ajustable s'exprime donc bien également comme le rapport du temps de séjour du liquide sur celui du solide :

$$\delta = \frac{\upsilon_{s}}{\upsilon_{L}} = \frac{\dot{V}_{s} \times V_{L}}{\dot{V}_{L} \times V_{s}} = \frac{\tau_{L}}{\tau_{s}} \qquad (IV - 25)$$

Le temps de séjour du solide dans les éléments malaxeurs se définit également comme le rapport de la masse de solide dans ces éléments sur son débit massique au même endroit :

$$\tau_{\rm S} = \frac{\rm m_{\rm S}}{\rm m_{\rm S}} ~(\rm IV-26)$$

Ainsi, les temps de séjour du solide et du liquide peuvent être calculés à partir des équations suivantes :

$$\tau_{\rm S} = \frac{\gamma}{\frac{\gamma}{\rho_{\rm NET}} + \frac{1}{\rho_{\rm EAU}}} \times \frac{V_{\rm libre}}{Q_{\rm S}} \quad (IV - 27) \quad \text{et } \tau_{\rm L} = \delta \times \tau_{\rm S} \quad (IV - 28)$$

En conclusion, pour la deuxième série de disques malaxeurs bilobes pour laquelle la phase solide et la phase liquide sont toutes les deux présentes, il est possible de relier la masse de matière sèche (m_{sec}) prélevée à l'ouverture du fourreau, en provenance à la fois du solide et du liquide, aux temps de séjour du solide et du liquide :

$$\mathbf{m}_{sec} = [\mathbf{\tau}_{S} \times \mathbf{Q}_{S}] + [\mathbf{\tau}_{L} \times ((\mathbf{Q}_{PE} \times \mathbf{MS}_{PE}) - \mathbf{Q}_{S})] \quad (\mathbf{IV} - 29)$$

IV.4.2.2. Détermination expérimentale de la porosité du broyat de plante

entière

Pour le broyat de plante entière, la porosité se définit comme le rapport du volume vide (V_{vide}) sur le volume total (V_{total}), V_{PE} étant le volume réellement occupé par le broyat de plante entière :

$$\varepsilon_{\rm PE} = \frac{V_{\rm vide}}{V_{\rm total}} = \frac{V_{\rm vide}}{V_{\rm vide} + V_{\rm PE}} \quad (IV - 30) \quad \text{ou } V_{\rm vide} = \frac{\varepsilon_{\rm PE}}{1 - \varepsilon_{\rm PE}} \times V_{\rm PE} \quad (IV - 31)$$

La masse volumique du broyat de plante entière peut donc s'exprimer en tenant compte ou en ne tenant pas compte du vide interne dû à sa porosité (ϵ_{PE}). Il s'agit respectivement de la masse volumique apparente (ρ_{APP}) et de la masse volumique nette (ρ_{NET}). Ces deux grandeurs se définissent par les équations suivantes :

$$\rho_{APP} = \frac{m_{PE}}{V_{total}} = \frac{m_{PE}}{V_{vide} + V_{PE}} = \frac{m_{PE}}{V_{PE}} \times (1 - \varepsilon_{PE}) \quad (IV - 32) \quad \text{et } \rho_{NET} = \frac{m_{PE}}{V_{PE}} \quad (IV - 33)$$

Comme déjà mentionné dans le **Paragraphe IV.4.2.1.2**, la masse volumique apparente et la masse volumique nette sont donc bien deux grandeurs reliées entre elles par la porosité, donnée intrinsèque à la matière :

$$\rho_{APP} = \rho_{NET} \times (1 - \varepsilon_{PE}) \quad (IV - 8)$$

La masse volumique apparente du broyat de plante entière est déduite de la valeur de la densité tapée de ce broyat. Dans le cas de la plante entière, broyée au broyeur à marteaux Electra VS 1, équipé d'une grille de 15 mm, elle est mesurée à l'aide de l'appareil Densitap ETD-20 : $\rho_{APP} = 229.6 \text{ kg/m}^3$.

La détermination expérimentale de la porosité est réalisée selon le protocole suivant. Une masse connue d'eau (m_{EAU}) est introduite dans une éprouvette contenant déjà une masse (m_{PE}) connue du broyat de plante entière. L'eau est introduite en excès, par comparaison au volume de vide dans le broyat. L'éprouvette est alors fermée pour éviter toute évaporation, et l'ensemble est laissé au repos pendant 48 heures. Puis, le volume total occupé par le mélange du broyat de plante entière et de l'eau ($V_{mélange}$) est lu sur la graduation de l'éprouvette. Il est ainsi possible d'accéder à la porosité du broyat de plante entière dans le cas où celui-ci est saturé en eau :

$$\varepsilon_{PE} = \left[\frac{m_{EAU}}{\rho_{EAU}} - \left(V_{m \text{elange}} - \frac{m_{PE}}{\rho_{APP}}\right)\right] \times \frac{\rho_{APP}}{m_{PE}} \quad (IV - 34)$$

De cette relation, il est alors aisé de tirer ε_{PE} et ρ_{NET} : $\varepsilon_{PE} = 0,65$ et $\rho_{NET} = 650,0$ kg/m³. La porosité obtenue est celle accessible à l'eau. Elle prend également en compte les phénomènes d'absorption de l'eau par les fibres et de gonflement des fibres.

IV.4.2.3. Identification des coefficients ajustables du modèle

À partir du lot n° 3 de tournesol plante entière, pré-broyé au broyeur à marteaux Electra VS 1 (grille de 15 mm) et séché (humidité de 5,99 \pm 0,14 %), trois essais sont réalisés en extrudeur bi-vis, avec le profil de vis 11 (**Figure IV - 3**), pour des conditions opératoires

 (S_S, Q_{PE}, Q_E) différentes (**Tableau IV - 29**). Dans chaque cas, la répartition du solide dans les éléments de vis est déterminée et la distribution des temps de séjour du liquide et du solide est mesurée expérimentalement (**Annexes expérimentales 13 à 15**).

N° de manipulation	33	34	35
S _S (rpm)	75	60	75
Q _{PE} (kg/h)	7,4	7,1	8,7
Q _E (kg/h)	24,4	24,5	29,9
$Q_{\rm F}$ (kg/h)	17,6	18,6	22,4
$Q_{\rm T}$ (kg/h)	14,2	13,0	16,2
T _P (%)	9,6	11,0	9,5
$\mathbf{H}_{\mathbf{P}}\left(\% ight)$	$63,\!58 \pm 0,\!01$	$63,14 \pm 0,14$	$68,\!15 \pm 0,\!16$
L _P (% MS)	$49,74 \pm 0,04$	$54,\!50 \pm 0,\!10$	$50,\!80 \pm 0,\!11$
P _P (% MS)	$13,05 \pm 0,02$	$16,72 \pm 0,01$	$12,71 \pm 0,03$
$H_{T}(\%)$	$64,\!40 \pm 0,\!07$	$63,71 \pm 0,00$	$64,07 \pm 0,17$
L _T (% MS)	$16,\!18\pm0,\!05$	$14,\!46 \pm 0,\!00$	$15,\!40 \pm 0,\!02$
P _T (% MS)	$8,\!79\pm0,\!02$	$8,02 \pm 0,01$	8,19 ± 0,01
\mathbf{R}_{T} (%)	53,5	59,7	56,7
R _T ' (%)	36,2	35,4	40,1
R _{PT} (%)	40,6	47,4	45,9
R _{PT} ' (%)	29,9	29,9	36,1
I (A)	13,3	15,9	14,6
EMS (W.h/kg)	98,2	97,9	91,8
P _C (kW)	1,95	1,85	1,86
ETS (W.h/kg)	264,9	261,0	213,4
$E_t (W.h/kg)$	363,1	358,9	305,2
$\tau_{\rm L}$ (secondes)	98	121	100
$\tau_{\rm S}$ (secondes)	160	200	151

Tableau IV - 29 :

Résultats expérimentaux obtenus pour l'extraction aqueuse du tournesol plante entière en extrudeur bi-vis (lot n° 3, profil 11).

Les quatre coefficients ajustables du modèle (α , β , ε , δ) sont alors déterminés à partir de ces résultats, par minimisation du critère η à l'aide du logiciel Excel[©], pour le liquide et pour le solide :

$$\eta = \frac{1}{3} \times \sum_{i=1}^{3} \frac{2 \times \left| \tau_{i \exp} - \tau_{i \mod} \right|}{\left(\tau_{i \exp} + \tau_{i \mod} \right)} \quad (IV - 35)$$

Les deux critères (η_L pour le liquide et η_S pour le solide) permettent la comparaison des temps de séjour moyens expérimentaux ($\tau_{i exp}$) et calculés ($\tau_{i mod}$), pour la phase liquide et la phase solide (i prend les valeurs 1, 2 et 3 correspondant aux essais n° 33, 34 et 35). Leur minimisation donne les valeurs suivantes pour les coefficients ajustables : $\alpha = 0,46$, $\beta = 0,24$, $\epsilon = 0,28$ et $\delta = 5,79$, pour $\eta_L = 0,056$ et $\eta_S = 0,050$. La comparaison des temps de séjour

moyens expérimentaux et calculés de la phase liquide et de la phase solide (**Figure IV - 12**) montre que l'identification des coefficients ajustables est satisfaisante.



Figure IV - 12 :

Comparaison des temps de séjour moyens expérimentaux et modélisés de la phase liquide et de la phase solide, pour les manipulations n° 33, 34 et 35.

IV.4.2.4. Validation expérimentale du modèle pour le calcul du remplissage de l'extrudeur bi-vis

Le calcul des temps de séjour moyens de la phase liquide et de la phase solide permet de prévoir le remplissage de l'extrudeur bi-vis, dans chaque élément de vis. La prédiction de la répartition du solide sec le long du réacteur a ainsi été comparée aux résultats obtenus pour trois nouveaux essais (**Tableau IV - 30**), pour lesquels les manœuvres d'ouverture du fourreau ont été pratiquées, après arrêt de l'appareil (**Annexes expérimentales 16 à 18**). La correspondance entre les courbes expérimentales et celles issues du modèle apparaît satisfaisante (**Figure IV - 13, Figure IV - 14** et **Figure IV - 15**).

N° de manipulation	36	37	38
S _S (rpm)	75	91	75
Q _{PE} (kg/h)	7,5	6,9	8,5
$Q_E (kg/h)$	19,2	24,4	24,6
$Q_{\rm F}$ (kg/h)	11,5	17,3	16,3
Q _T (kg/h)	15,2	14,0	16,8
T _P (%)	14,5	9,3	12,7
H _P (%)	$63,\!23 \pm 0,\!08$	$66,\!61 \pm 0,\!05$	$65,\!14 \pm 0,\!00$
L _P (% MS)	$53,08 \pm 0,03$	$48,78 \pm 0,03$	$53,\!98 \pm 0,\!04$
P _P (% MS)	$13,36 \pm 0,02$	$11,52 \pm 0,00$	$12,46 \pm 0,00$
$\mathbf{H}_{\mathrm{T}}(\mathbf{\%})$	$64,\!15 \pm 0,\!12$	$66,14 \pm 0,09$	$64,71 \pm 0,04$
L _T (% MS)	$18,04 \pm 0,21$	$16,55 \pm 0,13$	$16,12 \pm 0,02$
P _T (% MS)	$9,54 \pm 0,07$	$8,93 \pm 0,01$	8,66 ± 0,01
\mathbf{R}_{T} (%)	45,2	52,2	53,0
R _T ' (%)	27,2	36,3	33,8
R _{PT} (%)	31,8	39,3	40,5
R _{PT} ' (%)	21,1	30,4	30,1
I (A)	12,1	10,9	13,5
EMS (W.h/kg)	87,4	104,1	86,8
P _C (kW)	1,70	1,99	1,53
ETS (W.h/kg)	225,4	289,3	180,3
$\overline{\mathbf{E}_{t}\left(\mathbf{W}.\mathbf{h}/\mathbf{kg}\right)}$	312,8	393,4	267,0

Tableau IV - 30 :

Résultats expérimentaux obtenus pour l'extraction aqueuse du tournesol plante entière en extrudeur bi-vis (lot n° 3, profil 11).



Figure IV - 13 :

Comparaison de la masse de solide sec prélevée le long du réacteur avec celle calculée par le modèle, pour la manipulation n° 36 ($Q_{PE} = 7,5 \text{ kg/h}$, $Q_E = 19,2 \text{ kg/h}$ et $S_S = 75 \text{ rpm}$).



Figure IV - 14 :

Comparaison de la masse de solide sec prélevée le long du réacteur avec celle calculée par le modèle, pour la manipulation n° 37 ($Q_{PE} = 6.9 \text{ kg/h}$, $Q_E = 24.4 \text{ kg/h}$ et $S_S = 91 \text{ rpm}$).



Figure IV - 15 :

Comparaison de la masse de solide sec prélevée le long du réacteur avec celle calculée par le modèle, pour la manipulation n° 38 ($Q_{PE} = 8,5 \text{ kg/h}$, $Q_E = 24,6 \text{ kg/h}$ et $S_S = 75 \text{ rpm}$).

IV.4.2.5. Conclusion sur l'influence des principaux facteurs sur la distribution des temps de séjour du liquide et du solide

Les résultats obtenus grâce à la modélisation du transport du mélange eau/plante entière, dans l'extrudeur bi-vis équipé du profil 11, montrent donc que :

■ Un phénomène de glissement de la matière végétale dans les éléments de convoyage non remplis existe bien, que la phase solide soit imprégnée ou non de liquide. Ce phénomène se traduit par le quasi-doublement du temps de séjour moyen du solide dans ces éléments de vis ($\alpha = 0,46$).

• Le taux de vide moyen du broyat de plante entière dans les disques malaxeurs monolobes et bilobes de la zone de trituration et dans la vis de convoyage C2F25 située entre ces deux séries d'éléments restrictifs est d'environ 24 % ($\beta = 0,24$).

• Située dans la zone d'extraction liquide/solide, la deuxième série de disques malaxeurs bilobes permet le mélange intime de la phase liquide et de la phase solide. Ce phénomène se traduit par une vitesse bien plus importante pour la phase solide. Ainsi, dans cet élément de vis, le temps de séjour moyen de la phase liquide est presque six fois plus élevé que celui de la phase solide ($\delta = 5,79$).

• La porosité du solide dans la zone de pressage est bien inférieure à celle mesurée pour le broyat de plante entière ($\varepsilon = 0,28$ contre 0,65 pour le broyat de plante entière). Ceci s'explique à la fois par la taille plus réduite des particules solides et par la forte compression de la phase solide imprégnée de liquide dans ces éléments de vis entièrement remplis.

Par ailleurs, l'analyse de la répartition des temps de séjour moyens de la phase liquide et de la phase solide, dans les différents éléments du profil de vis (**Tableau IV - 31**), fait apparaître clairement que :

N° de manipulation	3	3	3	4	3	5	3	6	3	7	3	8
Vis – Longueur	$ au_{ m L}$	$\tau_{\rm S}$	$ au_{\mathrm{L}}$	$\tau_{\rm S}$	$ au_{ m L}$	$\tau_{\rm S}$						
$T2F66 - 10 \text{ cm}^1$	2,2	2,2	2,8	2,8	2,2	2,2	2,3	2,3	1,9	1,9	2,2	2,2
$C2F50 - 10 \text{ cm}^1$	3,0	3,0	3,7	3,7	3,0	3,0	3,0	3,0	2,5	2,5	3,0	3,0
$C2F33 - 10 \text{ cm}^{1}$	4,5	4,5	5,6	5,6	4,5	4,5	4,5	4,5	3,7	3,7	4,5	4,5
DM (45°) –10 cm ⁴	11,0	11,0	11,4	11,4	9,3	9,3	10,8	10,8	11,8	11,8	9,5	9,5
$C2F25 - 5 cm^4$	6,2	6,2	6,4	6,4	5,2	5,2	6,0	6,0	6,6	6,6	5,3	5,3
BB (90°) – 5 cm ⁴	6,1	6,1	6,3	6,3	5,1	5,1	5,9	5,9	6,5	6,5	5,3	5,3
$C2F33 - 5 cm^{1}$	2,2	2,2	2,8	2,8	2,2	2,2	2,3	2,3	1,9	1,9	2,2	2,2
$C1F33 - 10 \text{ cm}^3$	4,5	4,5	5,6	5,6	4,5	4,5	4,5	4,5	3,7	3,7	4,5	4,5
$C1F25 - 10 \text{ cm}^3$	5,9	5,9	7,4	7,4	5,9	5,9	6,0	6,0	4,9	4,9	5,9	5,9
BB (90°) – 5 cm ⁶	42,5	7,3	42,9	7,4	35,0	6,1	49,4	8,5	43,3	7,5	40,4	7,0
$C1F33 - 10 \text{ cm}^3$	4,5	4,5	5,6	5,6	4,5	4,5	4,5	4,5	3,7	3,7	4,5	4,5
$C1F33 - 10 \text{ cm}^3$	4,5	4,5	5,6	5,6	4,5	4,5	4,5	4,5	3,7	3,7	4,5	4,5
$C1F33 - 10 \text{ cm}^3$	4,5	4,5	5,6	5,6	4,5	4,5	4,5	4,5	3,7	3,7	4,5	4,5
$C1F25 - (10 - x) cm^3$	3,6	3,6	4,4	4,4	4,7	4,7	3,6	3,6	3,9	3,9	3,0	3,0
$C1F25 - x cm^{5-7}$	0,0	19,3	0,0	20,6	0,0	8,3	0,0	17,8	0,0	10,2	0,0	20,5
C1Fr15 – 10 cm⁵	0,0	57,3	0,0	61,3	0,0	49,5	0,0	53,0	0,0	60,9	0,0	48,8
CF1Cr-15 – 5 cm ⁵	0,0	22,5	0,0	24,1	0,0	19,4	0,0	20,8	0,0	23,9	0,0	19,1
$\mathbf{C1F25} - 5 \ \mathbf{cm}^2$	0,0	3,0	0,0	3,7	0,0	3,0	0,0	3,0	0,0	2,5	0,0	3,0
Total	105,2	172,0	116,3	190,5	95,3	146,5	111,8	165,5	101,8	163,4	99,3	157,3

¹ Élément non rempli avec la phase solide comme seule phase présente (phase non imprégnée de liquide). – ² Élément non rempli avec la phase solide comme seule phase présente (phase imprégnée de liquide). – ³ Élément non rempli avec deux phases présentes, la phase liquide et la phase solide. – ⁴ Élément partiellement rempli avec la phase solide comme seule phase présente (phase non imprégnée de liquide). – ⁵ Élément plein avec la phase solide comme seule phase présente (phase non imprégnée de liquide). – ⁶ Élément plein avec la phase solide comme seule phase présente (phase imprégnée de liquide). – ⁶ Élément plein avec deux phases présentes, la phase liquide et la phase solide. – ⁷ En fin de vis, la vis C1F25 est considérée comme remplie par la phase solide imprégnée de liquide, sur une longueur x. Lors des manœuvres d'ouverture d'appareil pratiquées pour les manipulations n° 33 à 38, cette longueur a été évaluée visuellement à 4 cm, 4 cm, 2 cm, 4 cm, 2 cm et 5 cm, respectivement.

Tableau IV - 31 :

Prédiction par la méthode des contributions des temps de séjour (en secondes) du liquide et du solide dans chaque élément de vis du profil 11, pour les manipulations n° 33 à 38.

■ La contribution de la deuxième série de disques malaxeurs bilobes est forte pour ce qui concerne le temps de séjour moyen du liquide. Il s'agit du lieu où se produit l'extraction liquide/solide.

■ De même, la contribution de la zone de pressage au temps de séjour moyen du solide est élevée. Elle représente jusqu'à 60 % du temps passé par le solide dans l'appareil et s'explique par la présence dans cette zone du profil de vis de l'ensemble original rainuré, indispensable à la formation du bouchon dynamique et donc à la séparation liquide/solide.

Ainsi, dans le cas où l'extrudeur bi-vis est mis en œuvre pour le fractionnement du tournesol plante entière par extraction aqueuse, trois zones successives peuvent être définies le long du profil de vis :

• La zone de broyage, qui s'étend du module d'alimentation jusqu'à la vis C2F33 située dans le troisième module, en aval immédiat de la première série de disques malaxeurs bilobes.

• La zone d'extraction liquide/solide, qui s'étend de la première vis C1F33 (lieu d'introduction de l'eau) jusqu'au début de la vis C1F25 située dans le sixième module, sur une longueur égale à (10 - x) cm.

• La zone de séparation liquide/solide, qui comprend la fin de la vis C1F25 située dans le sixième module (sur une longueur x), la vis rainurée à pas direct C1Fr15, le contre-filet rainuré CF1Cr-15 et la vis C1F25 située en fin de profil de vis.

*

L'extrudeur bi-vis est alors considéré comme la succession de trois appareils : un broyeur, un mélangeur (extracteur) et un séparateur. Pour les trois zones ainsi définies (broyage, extraction liquide/solide et séparation liquide/solide), il est alors possible de tracer les courbes traduisant l'évolution des temps de séjour moyens du solide et du liquide en fonction de la vitesse de rotation de vis (S_S) (**Figure IV - 16** et **Figure IV - 17**), du débit de plante entière broyée (Q_{PE}) (**Figure IV - 18** et **Figure IV - 19**) et du débit d'eau injectée (Q_E) (**Figure IV - 20** et **Figure IV - 21**).



Figure IV - 16 :

Prédiction par la méthode des contributions de l'évolution du temps de séjour de la phase solide dans les trois zones de l'extrudeur bi-vis avec la vitesse de rotation des vis (S_S) (représentation faite pour $Q_{PE} = 7,1$ kg/h et pour $Q_E = 24,4$ kg/h).



Figure IV - 17 :

Prédiction par la méthode des contributions de l'évolution du temps de séjour de la phase liquide dans le mélangeur avec la vitesse de rotation des vis (S_S) (représentation faite pour $Q_{PE} = 7.1$ kg/h et pour $Q_E = 24.4$ kg/h).



Figure IV - 18 :

Prédiction par la méthode des contributions de l'évolution du temps de séjour de la phase solide dans les trois zones de l'extrudeur bi-vis avec le débit d'alimentation en plante entière (Q_{PE}) (représentation faite pour $S_S = 75$ rpm et pour $Q_E = 24,5$ kg/h).



Figure IV - 19:

Prédiction par la méthode des contributions de l'évolution du temps de séjour de la phase liquide dans le mélangeur avec le débit d'alimentation en plante entière (Q_{PE}) (représentation faite pour $S_S = 75$ rpm et pour $Q_E = 24,5$ kg/h).



Figure IV - 20 :

Prédiction par la méthode des contributions de l'évolution du temps de séjour de la phase solide dans les trois zones de l'extrudeur bi-vis avec le débit d'alimentation en eau (Q_E) (représentation faite pour $S_S = 75$ rpm et pour $Q_{PE} = 7.4$ kg/h).



Figure IV - 21 :

Prédiction par la méthode des contributions de l'évolution du temps de séjour de la phase liquide dans le mélangeur avec le débit d'alimentation en eau (Q_E) (représentation faite pour $S_S = 75$ rpm et pour $Q_{PE} = 7.4$ kg/h).

Il apparaît que :

■ Les débits de plante entière et d'eau ainsi que la vitesse de rotation des vis ont peu d'effet sur le temps de séjour moyen du solide dans la zone de broyage. Une légère augmentation, jusqu'à 29 secondes, peut être observée pour les faibles débits de solide et les faibles vitesses de rotation des vis.

■ Dans la zone d'extraction liquide/solide, le temps de séjour moyen du solide est aussi peu sensible aux variations des débits de plante entière et d'eau. Seule la diminution de la vitesse de rotation des vis, entre 60 et 25 rpm, semble logiquement l'augmenter, de 41 à 85 secondes. La diminution du temps de séjour du liquide avec l'augmentation des débits et surtout de la vitesse de rotation des vis est plus sensible. Ainsi, entre 25 et 60 rpm, à $Q_{PE} = 7,1$ kg/h et $Q_E = 24,4$ kg/h (rapport eau/plante ≈ 3,4), τ_L passe de 121 à 77 secondes. Remarquons que pour l'ensemble de ces conditions, dans la zone d'extraction liquide/solide, le temps de séjour du solide reste supérieur à 25 secondes, et celui du liquide est d'au moins 56 secondes.

• L'augmentation de la vitesse de rotation des vis diminue le temps de séjour du solide dans le séparateur, de façon quasi-linéaire, avec une pente assez faible. Par contre, le débit de plante entière et le débit d'eau ont un effet antagoniste et marqué sur ce temps de séjour : une forte diminution pour Q_{PE} variant de 4,5 à 7,5 kg/h, et une nette augmentation pour Q_E variant de 25,0 à 42,5 kg/h. Ces résultats sont à corréler avec la composition du mélange du solide et du liquide, dans le bouchon dynamique formé dans la zone de pressage : la masse totale de mélange à presser augmente avec le débit d'eau introduit, ce qui contribue à augmenter son temps de séjour, alors que l'augmentation du débit de solide, qui contribue à augmenter la poussée sur le bouchon dynamique, tend à diminuer le temps de séjour du mélange.

IV.4.2.6. Conclusion sur l'influence des principaux facteurs sur le rendement d'extraction et de séparation des lipides en extrudeur bi-vis

Dans le domaine de variation envisagé, les trois facteurs étudiés ont peu d'influence sur les temps de séjour moyens dans la zone de broyage. Pour un même profil de vis, les particules solides seront dans une même gamme de répartition granulométrique à l'entrée de la zone d'extraction liquide/solide. Pour l'ensemble des conditions opératoires, il est donc raisonnable de supposer que les rendements d'extraction ne seront pas affectés par cette étape de broyage menée dans l'extrudeur bi-vis.

Dans la zone d'extraction liquide/solide, le rendement d'extraction des lipides sera la résultante du temps de contact entre les deux phases (cinétique d'extraction) d'une part, et du

ratio liquide/solide (taux d'extraction à l'équilibre) d'autre part. Dans le domaine expérimental envisagé, les temps de séjour du solide et du liquide varient relativement peu en fonction des trois facteurs. Ainsi, pour l'ensemble des essais réalisés pour la modélisation, les temps de séjour du solide et du liquide dans la zone d'extraction varient respectivement de 31 à 42 secondes et de 64 à 77 secondes (**Tableau IV - 32**). Par contre, le ratio liquide/solide dans cette zone, exprimé par le rapport de ($\tau_L \times Q_E$) sur ($\tau_S \times Q_{PE}$), varie plus significativement (de 5,4 à 7,6). Ceci pourrait en partie expliquer les variations observées de la teneur résiduelle en lipides dans le tourteau extrudé, même si ces deux grandeurs ne peuvent pas être directement corrélées.

\mathbf{N}^{o} de manipulation	33	34	35	36	37	38
S _S (rpm)	75	60	75	75	91	75
Q _{PE} (kg/h)	7,4	7,1	8,7	7,5	6,9	8,5
$Q_{\rm E}({ m kg/h})$	24,4	24,5	29,9	19,2	24,4	24,6
$(\tau_{\rm S})_{\rm extracteur}$ (secondes)	34,8	41,7	34,7	36,2	31,2	33,8
$(\tau_{L})_{extracteur}$ (secondes)	69,9	77,2	63,7	77,0	67,1	67,2
$[(\tau_{L})_{extracteur} \times Q_{E}] / [(\tau_{S})_{extracteur} \times Q_{PE}]$	6,7	6,4	6,3	5,4	7,6	5,7
$(\tau_{s})_{séparateur}$ (secondes)	102,0	109,7	80,3	94,6	97,5	91,4
L _T (% MS)	16,2 %	14,5 %	15,4 %	18,0 %	16,5 %	16,1 %

Tableau IV - 32 :

Comparaison des temps de séjour dans les zones d'extraction et de séparation de l'extrudeur bi-vis, pour l'extraction aqueuse du tournesol plante entière (lot n° 3, profil 11).

Cependant, cette teneur résiduelle en lipides est aussi dépendante de l'efficacité de la séparation liquide/solide. Elle peut être reliée au temps de séjour dans la zone de pressage, qui varie très significativement en fonction des trois facteurs étudiés.

La contribution relative de l'effet des facteurs dans la zone d'extraction et dans la zone de séparation au rendement global en lipides extraits est difficile à établir au vu des résultats obtenus pour l'ensemble des essais. Néanmoins, une diminution de la vitesse de rotation des vis, associée à celle du débit de plante entière et à l'augmentation du débit d'eau, sera favorable au rendement en lipides extraits.

Ainsi, pour $S_S = 60$ rpm, $Q_{PE} = 5,0$ kg/h et $Q_E = 20,3$ kg/h, qui conduit à une teneur en lipides dans le tourteau de 13,1 % (manipulation n° 32, **Tableau IV - 28**), l'analyse de la distribution des temps de séjour et des masses de solide et de liquide dans l'extrudeur (**Annexe expérimentale 12** et **Figure IV - 22**) montre bien que ces conditions opératoires correspondent à des valeurs élevées du ratio liquide/solide dans la zone d'extraction et du temps de séjour dans la zone de pressage (**Tableau IV - 33**). Dans ces conditions, le

rendement en lipides extraits est équivalent à celui obtenu dans les meilleures conditions opératoires avec l'émulsificateur Silverson L4RT (**Tableau IV - 13**), mais pour un ratio liquide/solide 2,3 fois plus faible et un temps de contact 4,8 fois plus faible.



Figure IV - 22 :

Comparaison de la masse de solide sec prélevée le long du réacteur avec celle calculée par le modèle, pour la manipulation n° 32 ($Q_{PE} = 5,0 \text{ kg/h}$, $Q_E = 20,3 \text{ kg/h}$ et $S_S = 60 \text{ rpm}$).

			Zo	one d'extracti	Zone de séparation		
S _S (rpm)	Q _{PE} (kg/h)	Q _E (kg/h)	τ _s (secondes)	τ _L (secondes)	$(\tau_L \times Q_E)$ / $(\tau_S \times Q_{PE})$	τ _s (secondes)	L _T (% MS)
60	5,0	20,3	43,7	88,5	8,2	156,4	13,1 %

Tableau IV - 33 :

Temps de séjour dans les zones d'extraction et de séparation de l'extrudeur bi-vis, pour la manipulation n° 32 d'extraction aqueuse du tournesol plante entière (lot n° 2, profil 11).

Ces résultats sont toutefois obtenus pour une productivité de l'extrudeur limitée, liée au faible débit de plante entière introduite.

IV.4.3. Augmentation de la productivité de l'extrudeur bi-vis pour le fractionnement du tournesol plante entière par extraction aqueuse

L'augmentation du débit de plante entière est réalisée à rapport liquide/solide constant (**Tableau IV - 34**). Pour chaque vitesse de rotation des vis, l'augmentation des débits de solide et de liquide, conduite au-delà d'une limite de remplissage du fourreau, se traduit par un engorgement du filtre et par la remontée de matière et d'eau vers l'alimentation. L'augmentation de la vitesse de rotation des vis permet alors de revenir à un régime de séparation liquide/solide stable.

${f N}^{ m o}$ de manipulation	39	40	41	42	43	44
S _S (rpm)	75	74	74	106	106	106
Q _{PE} (kg/h)	7,2	9,0	10,9	10,9	13,0	14,9
$Q_{\rm E}({\rm kg/h})$	29,7	36,4	42,0	42,0	50,9	58,7
Rapport eau/plante (Q _E / Q _{PE})	4,1	4,0	3,9	3,9	3,9	3,9
N° de manipulation	45	46	47	48	49	
S _S (rpm)	148	148	148	208	208	
Q _{PE} (kg/h)	14,9	18,1	21,1	21,1	25,4	
$Q_{\rm E}$ (kg/h)	58,7	71,0	82,1	82,1	98,8	
Rapport eau/plante (Q _E / Q _{PE})	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	

Tableau IV - 34 :

Vitesse de rotation des vis (S_S) et débits d'alimentation en plante entière (Q_{PE}) et en eau (Q_E) , pour l'étude de l'augmentation de la productivité de l'extrudeur bi-vis mis en œuvre pour l'extraction aqueuse du tournesol plante entière (lot n° 3, profil 11).

Les résultats obtenus montrent que, pour chaque vitesse de rotation des vis, l'augmentation des débits, pour un ratio constant, se traduit par une augmentation de la teneur matières sèches des tourteaux (**Figure IV - 23**), indiquant une meilleure efficacité du pressage. Rappelons que dans la zone de débits considérée, si l'augmentation du débit de plante entière diminue le temps de séjour dans le séparateur, c'est surtout l'augmentation du débit d'eau qui contribue à augmenter ce temps de séjour (**Figure IV - 18** et **Figure IV - 20**).



Figure IV - 23 :

Évolution de la teneur en matières sèches (MS), pour les tourteaux issus des manipulations n° 39 à 49.

Chaque élévation de la vitesse de rotation des vis, qui contribue à la diminution du temps de séjour dans le séparateur, conduit à une diminution de la matière sèche du tourteau, c'est-à-dire à une moins bonne efficacité de pressage.

Globalement, le taux de lipides résiduels dans les tourteaux extrudés suit la même évolution que leur humidité : pour chaque vitesse de rotation des vis, l'augmentation des débits de plante entière et d'eau améliore l'épuisement en lipides (**Figure IV - 24**). Cependant, cette amélioration liée à une meilleure efficacité du pressage (augmentation du temps de séjour dans le séparateur) est pondérée par le fait que les augmentations du débit de liquide et, dans une moindre mesure, de la vitesse de rotation des vis, tendent à diminuer les temps de séjour du liquide dans la zone d'extraction (**Figure IV - 17** et **Figure IV - 21**), et donc le ratio liquide/solide dans cette zone. Ce qui contribuera à une moindre efficacité de l'extraction des lipides et limitera le gain de rendement apporté par un meilleur pressage.



Figure IV - 24 :

Évolution de la teneur en lipides, pour les tourteaux issus des manipulations n° 39 à 49.

Remarquons que le taux de protéines résiduelles dans les tourteaux extrudés varie peu (**Figure IV - 25**), mais suit la même tendance que le taux de lipides, le ratio lipides/protéines restant pratiquement constant (**Tableau IV - 35**), ce qui tend à confirmer une fois de plus le mécanisme associant protéines et lipides lors de l'extraction aqueuse.



Figure IV - 25 :

Évolution de la teneur en protéines, pour les tourteaux issus des manipulations n° 39 à 49.

N° de mani- pulation	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
L_T / P_T	1,8	1,7	1,7	1,8	1,8	1,8	1,9	1,9	1,9	2,0	1,9

Tableau IV - 35 :

Évolution du rapport lipides/protéines (L_T / P_T), pour les tourteaux issus des manipulations n° 39 à 49.

Si l'augmentation des débits de plante entière et d'eau se fait, à vitesse de rotation des vis constante, avec une augmentation de la puissance électrique fournie par le moteur (**Figure IV - 26**), l'énergie mécanique spécifique consommée par kg de solide introduit reste quasiment constante pour chaque vitesse de rotation des vis (**Figure IV - 27**), et tend même à diminuer malgré l'augmentation de ce facteur.



Figure IV - 26 :

Évolution de la puissance électrique fournie par le moteur, pour les manipulations n° 39 à 49 (en W).



Figure IV - 27 :



Au final, le débit de plante entière traitée peut donc être considérablement augmenté (multiplié par 3,5), pour une légère baisse de l'efficacité d'extraction des lipides (17,4 % de lipides résiduels dans le tourteau n° 49), mais pour une productivité de l'extrudeur nettement améliorée (entre 3,0 et 3,5 kg de lipides potentiellement extraits à l'heure). Cette valeur n'est pas pour autant la limite supérieure de la capacité de traitement de l'extrudeur bi-vis, l'augmentation du débit de plante entière étant limitée par le débit maximal de la pompe disponible pour l'injection de l'eau.

IV.5. BILAN DU FRACTIONNEMENT DU TOURNESOL PLANTE ENTIÈRE

Étudié aussi pour les graines de tournesol (**Chapitre 3**), le fractionnement thermomécanique de la plante entière par extraction aqueuse en extrudeur bi-vis est un nouveau procédé de bioraffinage, original et performant, rendu possible par l'enchaînement, en continu et dans le même appareillage, des trois opérations élémentaires indispensables à tout schéma de fractionnement des matières végétales :

- Le broyage.
- L'extraction liquide/solide.
- La séparation liquide/solide.

Sans qu'il soit nécessaire d'ajouter des fibres ligno-cellulosiques en amont de la zone de pressage, à la différence du cas des graines, le traitement de la plante entière produit un extrait et un raffinat, simultanément et de façon continue (**Figure IV - 28**).



Figure IV - 28 :

Schéma simplifié du fractionnement thermo-mécano-chimique du tournesol plante entière par extraction aqueuse en extrudeur bi-vis.

Le traitement de l'extrait, qui comprend successivement une filtration, une opération de filtration-pressage, une homogénéisation à haute pression, une centrifugation, une décantation puis une centrifugation à nouveau (**Figure IV - 4**), permet alors sa réorganisation en quatre phases.

Dans les conditions opératoires conduisant à une teneur en lipides du tourteau extrudé limitée à 13,1 % de sa matière sèche (<u>manipulation n° 32</u> : $S_S = 60$ rpm, $Q_{PE} = 5,0$ kg/h et $Q_E = 20,3$ kg/h), la séparation liquide/solide dans l'extrudeur bi-vis provoque l'entraînement dans le filtrat d'un pied représentant 7,1 % de la matière sèche introduite, dont 11,8 % des lipides et 8,5 % des protéines présents initialement dans la plante entière. L'analyse de la composition chimique des autres phases séparées (**Tableau IV - 36**) montre que :

-	Phase hydrophobe supérieure	Phase hydrophile	Phase hydrophobe inférieure	Culot de centrifugation
Répartition massique (%)	11,3	75,4	6,6	0,2
Densité	$0,972 \pm 0,000$	$1,008 \pm 0,000$	$1,030 \pm 0,000$	n.d.
Humidité (%)	$70,84 \pm 0,06$	$97,\!64 \pm 0,\!00$	$79,63 \pm 0,08$	$69,24 \pm 0,30$
Cendres minérales (% MS)	$1,92 \pm 0,13$	$20,\!64 \pm 0,\!09$	$6,51 \pm 0,08$	$5,\!45 \pm 0,\!21$
Lipides (% MS)	$77,31 \pm 0,06$	$5,33 \pm 0,48$	$60,16 \pm 0,40$	n.d.
Protéines (% MS)	$15,03 \pm 0,11$	$23,34 \pm 0,02$	$14,98 \pm 0,03$	n.d.

<u>Conditions opératoires :</u> $S_S = 60$ rpm, $Q_{PE} = 5.0$ kg/h et $Q_E = 20.3$ kg/h.

Tableau IV - 36 :

Répartition massique, densité et composition chimique des phases du filtrat produit par extraction aqueuse du tournesol plante entière en extrudeur bi-vis (manipulation n° 32).

■ La phase hydrophile est largement majoritaire en masse (75,4 %), mais elle est très nettement diminuée par comparaison au contacteur agité (96,6 %, **Tableau IV - 14**). En plus

des minéraux qui représentent 20,6 % de sa matière sèche, la teneur en protéines (23,3 % de la matière sèche) y est élevée. À l'inverse, sa teneur en lipides (5,3 %) est bien plus faible que celle observée dans le cas de l'émulsificateur Silverson L4RT (34,9 % de la matière sèche, **Tableau IV - 15**), ce qui traduit une meilleure séparation des phases hydrophobes et de la phase hydrophile.

■ La phase hydrophobe supérieure, qui représente 11,3 % du poids du filtrat, contient à peu près autant de lipides (77,3 %) et un peu plus de protéines (15,0 %) que celle obtenue par traitement à l'émulsificateur Silverson L4RT (**Tableau IV - 15**).

■ La phase hydrophobe inférieure (6,6 %) présente des compositions en lipides (60,2 %) et en protéines (15,0 %) comparables à celles observées dans le cas du contacteur discontinu.

■ Enfin, le culot de centrifugation ne représente qu'une très faible proportion massique (0,2 %).

*

Ainsi, sur les 44,5 % de lipides extraits, 43,2 % le sont dans les phases hydrophobes (32,8 % pour la phase hydrophobe supérieure et 10,5 % pour la phase hydrophobe inférieure). La perte en lipides dans la phase hydrophile est alors limitée à 1,2 %. C'est aussi dans l'émulsion huile/eau supérieure que se trouve la plus grande part des protéines extraites (16,0 % sur les 36,1 % de protéines extraites), la phase hydrophile contenant 13,4 % des protéines initialement présentes dans la plante entière (6,6 % pour la phase hydrophobe inférieure).

Un premier bilan de la transformation de la plante entière de tournesol par fractionnement aqueux en extrudeur bi-vis peut ainsi être dressé à partir de ces résultats (Figure IV - 29) :



Figure IV - 29 :

Bilan de matière du fractionnement du tournesol plante entière par extraction aqueuse en extrudeur bi-vis.

■ L'extrudat produit, qui représente 71,5 % de la matière sèche de plante entière traitée, est constitué à 58,7 % de fibres, à 6,7 % de protéines et à 13,1 % de lipides. Associé au pied (représentant 7,1 % de la matière sèche initiale, le pied est constitué à 12,8 % de protéines et à 44,3 % de lipides), il devra impérativement être séché afin de faciliter sa conservation, et pourra être granulé à destination de l'alimentation animale ou pour la production d'énergie en chaudière à granulés. Mais, il peut être aussi considéré comme une base d'agromatériaux, comme nous nous attacherons à le démontrer dans le chapitre suivant.

■ La phase hydrophile, qui représente 57,2 % de l'eau injectée, contient 6,1 % de la matière sèche de plante entière traitée, dont 13,4 % des protéines initiales et environ 11 % des substances pectiques introduites. Sa valorisation sera délicate car il s'agit d'une phase très diluée. Néanmoins, elle pourra être recyclée vers l'extraction dans l'extrudeur bi-vis, même si un tel recyclage peut en partie dégrader les paramètres d'extraction (**Paragraphe II.5.2**), et concentrée pour obtenir une mélasse protéique, ou un isolat protéique et un précipité pectique.

• La phase hydrophobe supérieure et la phase hydrophobe inférieure, qui ont la forme d'émulsions huile/eau, et dont les phases lipidiques représentent respectivement 32,8 % et 10,5 % des lipides de la plante entière, contiennent 16,0 % et 6,6 % des protéines de départ. Elles pourront être exploitées directement pour leurs propriétés d'émulsions, ou bien être fractionnées pour obtenir une huile et des isolats protéiques, même si leur déstabilisation apparaît comme peu évidente. L'observation au microscope optique des deux phases hydrophobes (**Figure IV - 30**) montre que ces émulsions sont constituées de gouttelettes lipidiques dans l'eau, de taille un peu plus petite dans la phase hydrophobe supérieure (**Tableau IV - 37**), ce que confirme l'analyse granulométrique laser. La courbe de distribution granulométrique en volume (**Figure IV - 31**) permet de mettre en évidence, pour les deux phases hydrophobes, l'existence d'une seconde population, d'un diamètre moyen de 10-15 μ m pour la phase hydrophobe supérieure et de 30-35 μ m pour la phase hydrophobe inférieure, représentant respectivement moins de 0,30 % et moins de 0,15 % du nombre de particules présentes dans le milieu. Il pourrait s'agir de débris cellulaires.



A – Phase hydrophobe supérieure



B – Phase hydrophobe inférieure

Figure IV - 30 :

Vues microscopiques ($\times 1.000$, objectif à immersion dans l'huile) montrant l'aspect des deux phases hydrophobes (phase hydrophobe supérieure et phase hydrophobe inférieure) produites lors de la manipulation n° 32.

	Microscope optique (Nikon	Granulomètre laser (Malvern
	Eclipse E 600, logiciel Lucia G) ¹	Mastersizer 2000)
Phase hydrophobe supérieure (µm)	$1,12 \pm 0,26$	$1,\!10\pm0,\!58$
Phase hydrophobe inférieure (µm)	$1,40 \pm 0,31$	$1,20 \pm 0,81$

¹ Valeurs moyennes déterminées par mesure manuelle des diamètres moyens de 200 gouttelettes présentes sur les clichés.

Tableau IV - 37 :

Taille moyenne des gouttelettes lipidiques dispersées dans l'eau pour les deux phases hydrophobes (phase hydrophobe supérieure et phase hydrophobe inférieure) produites lors de la manipulation n° 32.



A – Phase hydrophobe supérieure



B – Phase hydrophobe inférieure

Figure IV - 31 :

Distribution obtenue par granulométrie laser (granulomètre Malvern Mastersizer 2000) de la taille des gouttelettes lipidiques dispersées dans l'eau pour les deux phases hydrophobes (phase hydrophobe supérieure et phase hydrophobe inférieure) produites lors de la manipulation n° 32 (distribution granulométrique en nombre et en volume).

L'étude de l'écoulement sous contrainte de ces deux phases hydrophobes montre qu'elles sont remarquablement stables, comme déjà observé pour les émulsions huile/eau produites par extraction aqueuse directe des graines, en contacteur agité à l'aide du mixeur Waring Blendor (**Paragraphe II.2.3.2**) ou en extrudeur bi-vis (**Paragraphe III.2**). Le seuil d'écoulement de la phase hydrophobe inférieure est cependant moins élevé (entre 31 et 32 Pa) (**Tableau IV - 38**) que celui de la phase hydrophobe obtenue à l'aide du mixeur Waring Blendor (entre 76 et 77 Pa). Il est presque nul pour la phase hydrophobe supérieure, dont la viscosité est plus faible (**Figure IV - 32**).

	$ au_{ m C}$	k	n	Seuil d'écoulement ¹
Phase hydrophobe supérieure	2,06 Pa	0,24 Pa.s ^{0,6960}	0,6960	$\approx 0.5 \text{ Pa}^2$
Phase hydrophobe inférieure	36,65 Pa	2,47 Pa.s ^{0,4669}	0,4669	31-32 Pa

¹ Estimation du seuil d'écoulement sous faible contrainte. $-^{2}$ Non significatif.

Tableau IV - 38 :

Modélisation du comportement rhéologique des deux phases hydrophobes (phase hydrophobe supérieure et phase hydrophobe inférieure) produites lors de la manipulation n° 32 selon le modèle de Herschel-Bulkley.



Figure IV - 32 :

Évolution de la viscosité dynamique des deux phases hydrophobes (phase hydrophobe supérieure et phase hydrophobe inférieure) produites lors de la manipulation n° 32 en fonction de la contrainte de cisaillement appliquée (rhéomètre TA Instruments AR 2000ex, 25°C).

La résistance du film situé à l'interface huile/eau peut être évaluée par la concentration de surface en protéines (Γ). Pour la phase hydrophobe supérieure, cette grandeur est du même ordre que pour l'émulsion huile/eau produite par extraction aqueuse des graines au mixeur Waring Blendor (**Tableau IV - 39**). Elle est par contre plus importante pour la phase hydrophobe inférieure, s'élevant à près de 54 mg/m².

	$\mathbf{D} (\mathbf{\mu}\mathbf{m})^1$	H (%)	L (% MS)	P (% MS)	$\Gamma (mg/m^2)^2$	
Phase hydrophobe (mixeur	154 + 038	5575 + 045	83 83 + 0 67	10.85 ± 0.03	307+76	
Waring Blendor) (rappel)	1,51 ± 0,50	55,75 ± 0,15	05,05 ± 0,07	10,05 ± 0,05	50,7 = 7,0	
Phase hydrophobe supérieure	$1,12\pm0,26$	$70,84\pm0,06$	$77,31 \pm 0,06$	$15,03 \pm 0,11$	$33,6 \pm 7,8$	
Phase hydrophobe inférieure	$1,40 \pm 0,31$	$79,63 \pm 0,08$	$60,16 \pm 0,40$	$14,98 \pm 0,03$	53,7 ± 11,9	
1						

¹ Taille moyenne des gouttelettes lipidiques dispersées dans l'eau déterminée par mesure manuelle des diamètres moyens de gouttelettes présentes sur les clichés obtenus après observation des phases hydrophobes au microscope optique. $-^2$ Pour la détermination de la concentration de surface en protéines, les gouttelettes lipidiques sont supposées parfaitement sphériques et la masse volumique de l'huile est estimée à 925 kg/cm³.

Tableau IV - 39 :

Évaluation de la concentration de surface en protéines (Γ) à l'interface huile/eau de la phase hydrophobe produite par extraction aqueuse des graines au mixeur Waring Blendor et des deux phases hydrophobes (phase hydrophobe supérieure et phase hydrophobe inférieure) produites lors de la manipulation n° 32.

Ces propriétés pourraient être exploitées dans le domaine des lubrifiants, mais aussi en formulation pour le transport de principes actifs ou le traitement de surfaces de nature hydrophile.

Par ailleurs, la rupture du film interfacial peut être obtenue par traitement de ces deux émulsions à l'aide d'un mélange éthanol/éther (3/1). Les démixtions de la phase hydrophobe supérieure et de la phase hydrophobe inférieure permettent l'obtention d'un précipité, riche en protéines au caractère tensioactif, qui se présente sous la forme d'une poudre. Les protéines représentent les deux tiers de la masse sèche du culot de centrifugation pour la phase hydrophobe supérieure, contre 38 % pour la phase hydrophobe inférieure. L'analyse enthalpique différentielle des deux culots de démixtion révèle la présence d'un pic endothermique, à une température de transition de 155°C environ, également observé avec la plante entière (Tableau IV - 40). Nette pour la phase hydrophobe supérieure, cette transition est moins franche pour la phase hydrophobe inférieure, se traduisant par une valeur de l'enthalpie de la transition thermique, calculée par rapport à la teneur en protéines, bien plus faible. Ce qui indique que les protéines contenues dans la phase hydrophobe supérieure sont peu dénaturées lors du fractionnement thermo-mécano-chimique de la plante entière. À l'inverse, les protéines présentes dans la phase hydrophobe inférieure le sont presque totalement. Jusqu'à présent pénalisées par leur couleur (Leyris, 1998), l'obtention de protéines « blanches » de tournesol offre des perspectives d'application nouvelles.

	T_d (°C)	ΔH (J/g)	H (%)	P (% MS)	ΔH (J/g de protéines)
Plante entière	151,7	$0,658 \pm 0,021$	$7,09 \pm 0,03$	$10{,}79\pm0{,}12$	$6,564 \pm 0,210$
Phase hydrophobe supérieure (culot de démixtion)	153,2	$3,205 \pm 0,204$	Négligeable	$66,25 \pm 0,48^{1}$	4,838 ± 0,308
Phase hydrophobe inférieure (culot de démixtion)	155,1	0,260 ± 0,073	Négligeable	$37,61 \pm 0,08^1$	0,690 ± 0,195

¹ La teneur en protéines des culots de démixtion est évaluée par le calcul, à partir de la composition chimique de la phase hydrophobe brute correspondante (**Tableau IV - 36**).

Tableau IV - 40 :

Caractéristiques relatives à la dénaturation des protéines pour la plante entière (variété oléique, lot n° 3) et pour les culots de démixtion au mélange éthanol/éther (3/1) des deux phases hydrophobes (phase hydrophobe supérieure et phase hydrophobe inférieure) produites lors de la manipulation n° 32.

La phase liquide (mélange eau/éthanol/éther) du traitement de démixtion, qui contient la totalité des lipides, peut alors être totalement évaporée pour conduire à une huile de grande pureté, ou concentrée, conduisant à un milieu propice à la transformation chimique des triglycérides en esters éthyliques de tournesol, par transestérification. Cette alternative pourrait constituer une voie nouvelle et originale pour la production de biocarburant.

V. Mise en forme des tourteaux de plante entière en agromatériaux par thermomoulage

Les raffinats solides issus du fractionnement par extraction aqueuse des graines ou du tournesol plante entière en extrudeur bi-vis représentent la majeure partie de la matière sèche contenue initialement dans le substrat. Ces « tourteaux » contiennent une forte proportion de protéines et de fibres, ainsi que la part des lipides non extraits. Comme dans le cas des tourteaux issus de l'expression et de l'extraction de l'huile des graines (Geneau, 2006), ils peuvent être considérés comme une base d'agromatériaux composites.

La caractérisation de ces tourteaux et l'étude des propriétés physico-chimiques de leurs constituants va nous permettre de choisir la technique de plasturgie la plus adaptée à leur mise en forme. L'influence des conditions opératoires du formage sur les propriétés mécaniques du matériau obtenu sera étudiée, en relation avec leur composition et leur origine.

V.1. CARACTÉRISATION DES TOURTEAUX DE PLANTE ENTIÈRE

Le tamisage du tourteau issu des meilleurs conditions d'extraction aqueuse de la plante entière en extrudeur bi-vis (manipulation n° 32) permet d'isoler trois fractions (**Tableau V - 1** et **Figure V - 1**), de compositions différentes (**Tableau V - 2**) :

■ La fraction composée des plus petites particules (fraction T) contient plus de lipides (17,3 %) et de protéines (9,5 %) que les deux autres, traduisant la présence d'une plus forte proportion de résidus d'amande.

• Les deux autres fractions (F_1 et F_2) sont plus riches en fibres, principalement en provenance de l'écorce et, dans une moindre mesure, de la coque de la graine.

Fraction	Taille des particules (d)	Part (%)	Provenance de la fraction		
Т	d < 0,5 mm	20,4	Résidus d'amande (presque exclusivement)		
$\mathbf{F_1}$	$0,5 \le d < 1,0 mm$	30,9	Fibres (morceaux d'écorce) et résidus d'amande		
Б	1,0 mm ≤ d < 2,0 mm	42,0	Fibres (morceaux d'écorce de plus grosse taille)		
F ₂	$2,0 \text{ mm} \le d < 4,0 \text{ mm}$	6,8	sans résidu d'amande (ou presque)		

Tableau V - 1 :

Répartition massique des trois fractions obtenues après tamisage du tourteau n° 32.



A - Fraction T



 $B - Fraction F_1$



 $C - Fraction F_2$

Figure V - 1 :

Clichés des trois fractions obtenues après tamisage du tourteau n° 32.

	Tourteau n° 32	Fraction T	Fraction F ₁	Fraction F ₂
Cendres minérales (% MS)	$4,\!44 \pm 0,\!14$	$6,03 \pm 0,10$	$5{,}21\pm0{,}02$	$4,42 \pm 0,11$
Lipides (% MS)	$13,15 \pm 0,04$	$17,33 \pm 0,12$	$14{,}67\pm0{,}10$	$10,23 \pm 0,23$
Protéines (% MS)	$6{,}72\pm0{,}08$	$9{,}49 \pm 0{,}05$	$8,23 \pm 0,01$	$6,\!41 \pm 0,\!01$
Constituants pariétaux (% MS)	$58{,}69 \pm 0{,}89$	n.d.	n.d.	$64{,}67\pm0{,}86$
Cellulose (% MS)	33,09 ± 0,53	n.d.	n.d.	$36,06 \pm 0,34$
Hémicelluloses (% MS)	13,05 ± 0,19	n.d.	n.d.	15,16 ± 0,02
Lignines (% MS)	$12,55 \pm 0,17$	n.d.	n.d.	$13,45 \pm 0,50$

Tableau V - 2 :

Composition chimique du tourteau n° 32 et des trois fractions obtenues après son tamisage.

À l'échelle de l'assemblage cellulaire et de son contenu, l'observation au microscope optique des résidus d'amande contenus dans la fraction T, après coloration de l'échantillon à l'aide de quelques gouttes du réactif de Gazet, révèle encore la présence de cellules de cotylédon intactes, en plus de cellules déstructurées (cliché A, **Figure V - 2**). Le contenu cytoplasmique des cellules est toutefois moins bien structuré que dans la cellule native (**Figure II - 6, Paragraphe II.2.1.1**). Les contraintes de cisaillement élevées subies par la

matière solide dans l'ensemble original rainuré (vis de convoyage C1Fr15 et contre-filet CF1Cr-15) (clichés C et B, **Figure V - 2**) provoquent la libération des lipides et des protéines de leurs assemblages cytoplasmiques (gouttelettes lipidiques et corpuscules protéiques), et leur entraînement partiel par l'eau.



A – <u>Fraction T (tourteau n° 32)</u>



B – <u>Solide prélevé au niveau du</u> contre-filet rainuré (CF1Cr-15)



C – <u>Solide prélevé au niveau de la vis</u> <u>de convoyage rainurée (C1Fr15)</u>

Figure V - 2 :

Vues microscopiques des résidus d'amande contenus dans la fraction T du tourteau n° 32, et dans les solides prélevés dans le contre-filet rainuré (CF1Cr-15) et dans la vis de convoyage rainurée (C1Fr15), après arrêt de l'appareil et ouverture du fourreau (\times 1.000, objectif à immersion dans l'huile).

L'analyse enthalpique différentielle de la fraction T révèle la présence d'un faible pic endothermique, à 140°C (taux d'hydratation de la fraction T de 7,9 %), correspondant à la transition d'organisation structurale des protéines sous l'effet de la température, déjà observée dans le cas des graines et de certains tourteaux de pressage (**Tableau III - 5**, **Paragraphe III.1.1.1**). La valeur de l'enthalpie de la transition thermique, calculée par rapport à la teneur en protéines, est toutefois beaucoup plus faible (1,0 J/g de protéines) que pour la plante entière (6,6 J/g de protéines), pour laquelle les protéines sont dans leur état natif (**Tableau V - 3**). Les protéines résiduelles du tourteau sont donc presque totalement dénaturées, au sens du désassemblage de la structure native des corpuscules protéiques.

	T _d (°C)	ΔH (J/g)	H (%)	P (% MS)	ΔH (J/g de protéines)
Plante entière	151,7	$0,658 \pm 0,021$	$7,09 \pm 0,03$	$10,\!79\pm0,\!12$	$6,564 \pm 0,210$
Fraction T	140,4	$0{,}088 \pm 0{,}004$	$7{,}91\pm0{,}16$	$9{,}49 \pm 0{,}05$	$1,001 \pm 0,040$

Tableau V - 3 :

Caractéristiques relatives à la dénaturation des protéines pour la plante entière (variété oléique, lot n° 3) et pour la fraction T du tourteau obtenu par extraction aqueuse en extrudeur bi-vis (manipulation n° 32).

L'observation au microscope électronique à balayage de la fraction T vient confirmer cette hypothèse. En effet, l'organisation supramoléculaire des protéines, sous la forme de corpuscules sphériques, observée dans les cotylédons de tournesol mais aussi dans le tourteau industriel issu de la trituration des graines et de l'extraction de l'huile à l'hexane (Rouilly, 2002 ; Rouilly et al., 2006b), a totalement disparu (**Figure V - 3**).



Figure V - 3 :

Observation au microscope électronique à balayage de la fraction T du tourteau n° 32 (analyse faite sur la fraction délipidée par extraction au solvant).

Plus difficile à quantifier, l'organisation structurale des fibres, qui représentent 65 % de la matière sèche dans le cas de la fraction F_2 (**Tableau V - 2**), est aussi partiellement atteinte par le traitement d'extrusion. Ainsi, bien visible sur les clichés (**Figure V - 4**), la structure en microfibrilles de la cellulose paraît globalement intacte, malgré l'existence de

quelques fractures le long de certaines fibres. Mais, des fibres individualisées sont également observables, longues et bien lisses en surface, et certaines fibrilles apparaissent dédoublées localement (**Figure V - 5**).





Figure V - 4 :

Observation au microscope électronique à balayage de la fraction F_2 du tourteau n° 32.



Figure V - 5 :

Observation au microscope électronique à balayage de fibres individualisées en provenance de la fraction F_2 du tourteau n° 32.

Les spectres d'analyse thermique mécanique dynamique des trois fractions T, F_1 et F_2 , pour des poudres finement broyées, déshydratées et conditionnées en pochettes métalliques, et pour une fréquence d'analyse égale à 1 Hz (**Figure V - 6** et **Figure V - 7**), montrent que :

■ Dans les trois cas, le module de conservation (E'), qui traduit la déformation réversible du matériau, diminue nettement avec l'augmentation de la température. Il est bien plus élevé pour la fraction T que pour les fractions F_1 et F_2 , traduisant le fait que les résidus d'amande disposent d'un caractère élastique plus marqué que les fibres issues de l'écorce.

■ Le module de perte (E''), qui traduit la part non réversible de la déformation du matériau, présente deux maxima pour la fraction T, à 115-125°C et 175-200°C. Ces deux maxima sont également présents dans le cas des fractions F_1 et F_2 .

■ De façon un peu plus nette que pour le module de perte, le facteur de perte (tan δ), qui permet d'évaluer la perte d'énergie par rapport à celle restituée (tan $\delta = E''/E'$), passe par un maximum supplémentaire pour les fractions F₁ et F₂, à plus faible température (respectivement à 35-45°C et 50-60°C).



Figure V - 6 :

Spectres mécaniques dynamiques (DMA) obtenus sur des poudres conditionnées en pochettes métalliques pour les fractions T, F_1 et F_2 du tourteau n° 32 : évolution des modules de conservation (E') et des modules de perte (E'') avec la température pour une fréquence d'analyse égale à 1 Hz.


Figure V - 7 :

Spectres mécaniques dynamiques (DMA) obtenus sur des poudres conditionnées en pochettes métalliques pour les fractions T, F_1 et F_2 du tourteau n° 32 : évolution des modules de conservation (E') et des facteurs de perte (tan δ) avec la température pour une fréquence d'analyse égale à 1 Hz.

Associé à un changement de pente de la diminution du module de conservation, le maximum du module de perte et du facteur de perte traduit pour le matériau le passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique, décrit comme étant une zone de transition vitreuse. Comme dans le cas des tourteaux industriels de tournesol (Geneau, 2006), le pic d'oscillation vibratoire le plus net, observé à la température la plus élevée (entre 175 et 200°C), pourrait traduire une transition vitreuse des protéines de l'amande, liée vraisemblablement à leur organisation supramoléculaire. Intervenant à de plus faibles températures (entre 35 et 60°C, puis entre 115 et 125°C), les deux autres pics d'oscillation vibratoire pourraient correspondre à des phénomènes de transition thermique des constituants des fibres (pectines, hémicelluloses, lignines) en provenance de l'amande, de la coque et des tiges.

Pour les trois fractions étudiées (T, F_1 et F_2), ces transitions modifient les caractéristiques viscoélastiques du matériau en fonction de la température. Une déformation plastique du matériau sec serait donc possible dans une gamme de température, de 35 à 60°C pour F_1 et F_2 , puis de 115 à 125°C et surtout de 175 à 200°C pour T, F_1 et F_2 , inférieure aux limites provoquant sa dégradation (au-delà de 250°C).

Ainsi, la présence simultanée de protéines et de fibres dans les tourteaux de plante entière laisse entrevoir la possibilité de les mettre en forme :

• Le caractère thermoplastique des protéines de tournesol a déjà été exploité pour l'obtention de films et d'agromatériaux, par extrusion, par thermopressage et par injection-moulage d'extraits et de tourteaux industriels (Rouilly et al., 2000, 2003 et 2006b ; Silvestre et al., 2000 ; Rouilly, 2002 ; Geneau et al., 2004 ; Geneau, 2006). La température de transition vitreuse (T_g) des protéines, évaluée par analyse enthalpique différentielle d'extraits alcalins de tourteau industriel (Rouilly et al., 2001), est voisine de 180°C en l'absence d'eau, et diminue rapidement lorsque la teneur en eau augmente (34°C pour une teneur en eau inférieure à une mole pour 100 grammes de protéines, ést donc possible à une température supérieure à la température de transition vitreuse des protéines, dès lors que la proportion d'eau est maintenue dans les conditions d'application de la contrainte thermomécanique autorisant l'écoulement de la matière. Cependant, les fibres, en forte proportion dans les tourteaux de plante entière, rendent difficile leur écoulement dans une vis de plastification. Par contre, leur présence pourrait contribuer au renfort du matériau.

• Outre leur caractère thermoplastique, les protéines de tournesol peuvent également être considérées comme des biopolymères thermodurcissables, comme observé lors de la mise en forme par thermopressage d'un tourteau industriel, préalablement déstructuré par extrusion bi-vis (Geneau, 2006). Dans le cas des éprouvettes moulées à une température de 200°C, l'absence de pic endothermique en analyse enthalpique différentielle indique alors que la transformation de la fraction protéique va au-delà d'une transition permettant uniquement son écoulement. L'évaporation de l'eau au cours du pressage, simultanément à l'abaissement de la température en fin de cycle, provoque une réticulation des protéines, par formation de liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires, voire de ponts disulfures (liaisons covalentes), conduisant à un thermodurcissement du tourteau et à une augmentation de la rigidité du matériau ainsi mis en forme.

Dès lors, le choix technologique pour la mise en forme des tourteaux de plante entière est le moulage par compression (ou thermopressage), les protéines pouvant jouer le rôle de liant thermoplastique et/ou de résine thermodurcissable au sein d'une matrice fibreuse.

V.2. ÉTUDE DES CONDITIONS OPÉRATOIRES POUR LA MISE EN FORME PAR THERMOPRESSAGE

V.2.1. Choix des températures et des pressions

La modification de l'organisation supramoléculaire des fractions protéique et fibreuse sous contrainte thermique et mécanique peut être observée grâce à l'analyse des diagrammes PVT (**Paragraphe PE.5.8**) des tourteaux, comme déjà effectué dans le cas de plastiques biodégradables à base d'isolat protéique de soja et d'amidon de maïs (Otaigbe et Jane, 1997). Préalablement réduit sous forme de poudre au broyeur à couteaux Ika Werke MF 10 basic équipé d'une grille de 2 mm, le tourteau choisi, issu de la manipulation n° 34, présente une densité tapée de 0,3254.

■ Pour une pression de consigne de 150 bars, le volume spécifique occupé par la poudre est stable lorsque la contrainte de température appliquée reste inférieure à 120°C (**Figure V - 8**) : voisin de 0,83 cm³/g, il correspond à une densité apparente moyenne de 1,20. L'augmentation de la pression de consigne se traduit par une diminution du volume spécifique, qui s'amplifie entre 50 et 80°C (**Figure V - 9**). Ce phénomène pourrait traduire un effondrement de la structure microporeuse des fibres, d'autant plus sensible que la pression est élevée (de 250 à 350 bars), dont l'origine serait la transition de constituants pariétaux, observée en DMA dans cette gamme de température.

■ Pour chaque pression, l'élévation de la température au-delà de 120°C se traduit par une augmentation lente, puis rapide, du volume spécifique (pour une pression de consigne de 150 bars, 0,86 cm³/g à 160°C puis 1,00 cm³/g à 200°C) et une diminution de la densité apparente (pour une pression de consigne de 150 bars, 1,16 à 160°C puis 1,00 à 200°C). Elle serait liée aux transitions vitreuses des biopolymères du tourteau qui passeraient de l'état solide à l'état caoutchoutique, l'augmentation du volume spécifique de la poudre s'expliquant alors par une plus forte mobilité des chaînes.

L'extrapolation des pentes des courbes donnant l'évolution du volume spécifique en fonction de la température permet d'identifier deux zones de température correspondant à ces transitions : une première, entre 138°C à 150 bars et 145°C à 350 bars, et une seconde située autour de 180°C. L'attribution de ces transitions aux différents biopolymères présents dans les tourteaux de plante entière est délicate. En effet, conformément aux observations effectuées en analyse thermique mécanique dynamique, et par comparaison au cas des tourteaux industriels de tournesol (Geneau, 2006), la seconde transition, observée à plus haute température, pourrait correspondre à celle des protéines sèches, qu'elles soient dénaturées ou

non. Mais, leur température de transition diminue très rapidement lorsque leur teneur en eau augmente : de 180,8°C pour les protéines sèches d'un isolat protéique à 129,5°C pour une teneur en humidité légèrement supérieure à 3 % (Rouilly et al., 2001). La première transition, observée autour de 140°C, pourrait donc aussi être attribuée aux protéines.



Figure V - 8 :

Analyse PVT du tourteau n° 34 (broyat à 2 mm) : évolution du volume spécifique (en cm³/g) et de la densité apparente du tourteau avec la contrainte de température appliquée dans la chambre d'analyse (de 50 à 200°C), pour une pression de consigne de 150 bars.



Figure V - 9 :

Analyse PVT du tourteau n° 34 (broyat à 2 mm) : évolution du volume spécifique (en cm³/g) du tourteau avec les contraintes de pression et de température appliquées dans la chambre d'analyse (de 150 à 350 bars et de 50 à 160° C).

Rappelons cependant que la présence de pectines et d'hémicelluloses dans les fibres de tournesol, qui se comportent aussi comme des polymères thermoplastifiables par l'eau (Maréchal, 2001; Rouilly, 2002; Jorda, 2003; Rouilly et al., 2006c et 2006d), pourrait également contribuer aux phénomènes de transition observés.

V.2.2. Description du protocole opératoire de thermopressage et résultats du thermopressage

Au regard de ces résultats, le thermopressage des tourteaux de plante entière est envisagé pour trois gammes de températures supérieures aux températures de transition observées (100°C pour la première, 160°C pour la seconde et 180-200°C pour la troisième), et différentes pressions sont appliquées entre les deux plateaux de la presse hydraulique (**Tableau V - 4**). Les trois valeurs de la pression appliquée sont choisies dans la gamme des pressions accessibles par la presse hydraulique de 50 tonnes, de type MAPA 50, utilisée pour l'étude, la pression de 320 kg/cm² correspondant aux limites technologiques de l'appareil pour l'obtention de plaques carrées de 130 mm de côté. Après une montée en pression à une vitesse de 10 bars/seconde, le temps de pressage est fixé à trente ou soixante secondes, et la détente est effectuée à une vitesse de 2 bars/seconde (**Figure V - 10** et **Paragraphe PE.3.1.1**). La masse de tourteau introduite dans le moule carré est de 85,0 ± 0,1 grammes.

	Plaque I	Plaque II	Plaque III	Plaque IV	Plaque V
Température du moule	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C
Pression appliquée	107 kg/cm ²	213 kg/cm ²	213 kg/cm ²	320 kg/cm ²	320 kg/cm ²
Temps de pressage	30 secondes	30 secondes	60 secondes	30 secondes	60 secondes
	Plaque VI	Plaque VII	Plaque VIII	Plaque IX	Plaque X
Température du moule	160°C	160°C	160°C	180°C	200°C
Pression appliquée	107 kg/cm^2	320 kg/cm^2	320 kg/cm^2	320 kg/cm^2	320 kg/cm^2
Temps de pressage	30 secondes	30 secondes	60 secondes	60 secondes	60 secondes

Tableau V - 4 :

Conditions mises en œuvre lors du thermopressage des tourteaux de plante entière : température du moule, pression appliquée et temps de pressage.



Figure V - 10 :

Diagramme montrant l'évolution de la pression appliquée au cours du temps lors du cycle de mise en forme par thermopressage des tourteaux de plante entière (cas des plaques I à X)¹. ¹ Le cycle complet comprend la fermeture du moule, le maintien de la pression de consigne (pendant une durée de trente ou soixante secondes) et l'ouverture du moule.

Les essais de thermopressage sont menés sur trois tourteaux de plante entière issus du fractionnement aqueux en extrudeur bi-vis Clextral BC 45 (manipulations n° 34, 33 et 36), et sur un tourteau de plante entière issu d'un essai mené en extrudeur bi-vis Clextral Evolum HT 53, le tourteau n° 50 (**Annexe expérimentale 19**). Ils correspondent à quatre niveaux différents d'appauvrissement en lipides.

Pour comparaison, quatre autres substrats sont envisagés :

■ La plante entière (lot n° 4).

■ Le tourteau n° 20, obtenu après extraction aqueuse directe de ce même lot de graines en extrudeur bi-vis Clextral BC 45 (manipulation n° 20).

■ Le tourteau gras V, obtenu après expression des graines entières de tournesol oléique (lot n° 4) en extrudeur bi-vis Clextral BC 45. La composition de ces huit substrats, classés par ordre croissant de leurs teneurs en protéines, est rassemblée dans le **Tableau V - 5** :

		Humidité	Lipides	Protéines	Cell. & lignines
		résiduelle (%)	(% MS)	(% MS)	(% MS)
1	Tourteau n° 34 ¹	$4{,}39\pm0{,}14$	$14,\!46 \pm 0,\!00$	$8,02 \pm 0,01$	$45{,}68 \pm 0{,}54$
\downarrow	Tourteau n° 33 ¹	$3,60 \pm 0,09$	$16,18 \pm 0,05$	$8,79 \pm 0,02$	$42,66 \pm 0,17$
Teneur en	Tourteau n° 36 ¹	$4,30 \pm 0,11$	$18,04 \pm 0,21$	$9,54 \pm 0,07$	$40,31 \pm 0,26$
protéines	Tourteau n° 50 ²	$2,59 \pm 0,04$	$21,52 \pm 0,12$	$9,43 \pm 0,10$	n.d.
croissante	Plante entière ³	$6{,}38 \pm 0{,}05$	$25,55 \pm 0,37$	$13,35 \pm 0,20$	$36,54 \pm 1,25$
1	Tourteau n° 20 ⁴	$5{,}62\pm0{,}09$	$26,\!69 \pm 0,\!01$	$12,\!48 \pm 0,\!09$	n.d.
\checkmark	Tourteau gras V ⁵	$10,66 \pm 0,15$	$16,53 \pm 0,02$	$27,39 \pm 0,08$	$26,83 \pm 0,05$

¹ Tourteaux obtenus après fractionnement du tournesol plante entière (lot n° 3) par extraction aqueuse en extrudeur bi-vis Clextral BC 45. 2 Tourteau obtenu après fractionnement du tournesol plante entière (lot n° 4) par extraction aqueuse en extrudeur bi-vis Clextral Evolum HT 53. 3 Lot n° 4. 4 Tourteau obtenu après extraction aqueuse directe des graines entières de tournesol oléique (lot n° 4) en extrudeur bi-vis Clextral BC 45. 5 Tourteau gras obtenu après expression des graines entières de tournesol oléique (lot n° 4) en extrudeur bi-vis Clextral BC 45.

Tableau V - 5 :

Composition chimique des substrats pour les essais de mise en forme par thermopressage.

Pour chaque plaque formée, l'épaisseur (t) des plaques est mesurée au Vernier (**Tableau V - 6**), après leur équilibrage dans l'atmosphère ambiante de la halle de transfert (humidité relative moyenne de 55 %), et la densité (d) du matériau est calculée après pesée (**Tableau V - 7**).

	Plaque I	Plaque II	Plaque III	Plaque IV	Plaque V
Tourteau n° 34	$7{,}25\pm0{,}61$	$6{,}24\pm0{,}62$	$5,\!41 \pm 0,\!51$	$5{,}59\pm0{,}50$	$4,\!83\pm0,\!49$
	Plaque VI	Plaque VII	Plaque VIII	Plaque IX	Plaque X
Tourteau n° 34	$6,01 \pm 0,39$	$3{,}97 \pm 0{,}19$	$3,\!82\pm0,\!12$	$3,\!88\pm0,\!18$	$3,\!89\pm0,\!15$
Tourteau n° 33	$5,65 \pm 0,39$	$3,89 \pm 0,15$	3,81 ± 0,21	$3,78 \pm 0,18$	$4,02 \pm 0,14$
Tourteau n° 36	$5,15 \pm 0,12$	$3,70 \pm 0,15$	$3,84 \pm 0,12$	$3,77 \pm 0,18$	$3,98 \pm 0,09$
Tourteau n° 50	$5,76 \pm 0,13$	$3,77 \pm 0,09$	$3,74 \pm 0,08$	$3,\!49 \pm 0,\!16$	$3,41 \pm 0,19$
Plante entière	-	-	-	-	$3,65 \pm 0,13$
Tourteau n° 20	$4{,}63\pm0{,}15$	$4{,}01\pm0{,}18$	$4,06 \pm 0,36$	-	-
Tourteau gras V	3,81 ± 0,30	-	-	_	-

L'épaisseur des plaques est mesurée au Vernier, après leur équilibrage dans l'atmosphère ambiante de la halle de transfert (humidité relative moyenne de 55 %) pendant trois semaines et avant leur conditionnement en enceinte climatique (60 % HR ou 85 % HR). Notée également t_{55} , cette épaisseur est celle utilisée pour le calcul de la densité des plaques.

Tableau V - 6 :

Épaisseur (t) des plaques obtenues par thermopressage (en mm).

-	Plaque I	Plaque II	Plaque III	Plaque IV	Plaque V
Tourteau n° 34	$0{,}62\pm0{,}05$	$0{,}74\pm0{,}07$	$0,\!84\pm0,\!08$	$0{,}80\pm0{,}07$	$0,\!89\pm0,\!09$
	Plaque VI	Plaque VII	Plaque VIII	Plaque IX	Plaque X
Tourteau n° 34	$0,\!74\pm0,\!05$	$1,\!09\pm0,\!05$	$1,13 \pm 0,04$	$1,\!09\pm0,\!05$	$1,\!04\pm0,\!04$
Tourteau n° 33	$0,\!79\pm0,\!05$	$1,08 \pm 0,04$	$1,13 \pm 0,06$	$1,05 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,03$
Tourteau n° 36	$0,\!88\pm0,\!02$	$1,11\pm0,05$	$1,07 \pm 0,03$	$1,06 \pm 0,05$	$0,97\pm0,02$
Tourteau n° 50	$0,77 \pm 0,02$	$1,09 \pm 0,03$	$1,08 \pm 0,02$	$1,11 \pm 0,05$	$1,13 \pm 0,06$
Plante entière	-	-	-	-	$0,94 \pm 0,03$
Tourteau n° 20	$0,\!93\pm0,\!03$	$0{,}95 \pm 0{,}04$	$0,\!94\pm0,\!08$	-	-
Tourteau gras V	$1,17 \pm 0,09$	-	-	-	-

Tableau V - 7 :

Densité (d) des plaques obtenues par thermopressage.

La résistance mécanique des plaques (**Tableau V - 8** pour E_f et **Tableau V - 9** pour σ_{rf}) est déterminée selon la norme française NF EN 310 (**Paragraphe PE.3.1.2**) :

	Plaque I	Plaque II	Plaque III	Plaque IV	Plaque V
Tourteau n° 34	$19,7 \pm 3,7$	$35,0 \pm 11,7$	$69,2\pm27,6$	$49,9 \pm 19,3$	$128,1\pm18,6$
	Plaque VI	Plaque VII	Plaque VIII	Plaque IX	Plaque X
Tourteau n° 34	$99,8\pm29,6$	$1071,0 \pm 146,4$	$1277,7 \pm 194,6$	$2106,0 \pm 159,6$	$2221,3 \pm 168,2$
Tourteau n° 33	$158,6 \pm 10,3$	$1570,5 \pm 176,9$	1539,6 ± 226,6	$2082,1 \pm 112,2$	2294,1 ± 198,2
Tourteau n° 36	391,4 ± 56,6	$1612,6 \pm 149,7$	$2405,7 \pm 229,5$	2478,2 ± 135,6	$2642,8 \pm 54,2$
Tourteau n° 50	87,3 ± 10,6	643,0 ± 75,6	$1117,0 \pm 48,1$	$2450,0 \pm 60,8$	2702,0 ± 123,6
Plante entière	-	-	-	-	$2069,7 \pm 82,0$
Tourteau n° 20	$829,6 \pm 89,3$	$2066,9 \pm 247,6$	$1777,7 \pm 105,5$	-	-
Tourteau gras V	$1667,4 \pm 205,3$	-	-	-	-

Tableau V - 8 :

Module d'élasticité en flexion (E_f) des plaques obtenues par thermopressage (en MPa).

	Plaque I	Plaque II	Plaque III	Plaque IV	Plaque V
Tourteau n° 34	$0,1\pm0,0$	$0,2\pm0,0$	$0,3 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,0$	$0,5 \pm 0,1$
-	Plaque VI	Plaque VII	Plaque VIII	Plaque IX	Plaque X
Tourteau n° 34	$0,\!4 \pm 0,\!1$	$5,0 \pm 0,2$	$6,0 \pm 1,0$	$11,3 \pm 0,9$	$11,5 \pm 0,5$
Tourteau n° 33	$0,7\pm0,0$	$5,9\pm0,7$	8,9 ± 1,3	$9,8 \pm 1,0$	$14,4 \pm 0,7$
Tourteau n° 36	$1,3 \pm 0,3$	$6,1 \pm 0,5$	$11,8 \pm 1,3$	$12,4 \pm 0,4$	$12,6 \pm 1,4$
Tourteau n° 50	$0,3 \pm 0,0$	$2,2\pm0,2$	$3,4 \pm 0,2$	$9,6 \pm 1,2$	$11,2 \pm 0,6$
Plante entière	-	-	-	-	$11,7 \pm 0,7$
Tourteau n° 20	$4,3 \pm 0,4$	$12,9\pm0,6$	$12,0 \pm 1,2$	-	-
Tourteau gras V	$10,7 \pm 1,3$	-	-	-	-

Tableau V - 9:

Résistance à la rupture en flexion (σ_{rf}) des plaques obtenues par thermopressage (en MPa).

V.2.3. Influence des conditions de thermopressage

Bien que des plaques cohérentes puissent effectivement être formées par thermopressage des tourteaux de plante entière à 100°C, leur résistance mécanique est faible (**Figure V - 11**). En dépit d'une augmentation de la pression appliquée et de la durée de maintien de cette pression, qui provoquent une densification du matériau, les biopolymères susceptibles de subir une transition en-dessous de 100°C n'apportent pas une cohésion suffisante à l'édifice fibreux compressé. Tout au plus (100°C et 320 kg/cm² pendant soixante secondes), le module de flexion est un peu augmenté mais reste à des valeurs faibles (128,1 MPa), pour une résistance à la rupture limitée à 0,5 MPa.



	Plaque I	Plaque II	Plaque III	Plaque IV	Plaque V
Température du moule	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C
Pression appliquée	107 kg/cm ²	213 kg/cm ²	213 kg/cm ²	320 kg/cm ²	320 kg/cm^2
Temps de pressage	30 secondes	30 secondes	60 secondes	30 secondes	60 secondes

Figure V - 11 :

Évolution des caractéristiques mécaniques et dimensionnelles des plaques thermopressées à partir du tourteau de plante entière issu de la manipulation n° 34, pour une température du moule fixée à 100° C (cas des plaques I à V).

Par contre, dès 160°C, les plaques obtenues sont nettement plus résistantes, dès lors que la pression est suffisamment élevée (**Figure V - 12**) :



	Plaque VI	Plaque VII	Plaque VIII	Plaque IX	Plaque X
Température du moule	160°C	160°C	160°C	180°C	200°C
Pression appliquée	107 kg/cm ²	320 kg/cm ²	320 kg/cm^2	320 kg/cm^2	320 kg/cm ²
Temps de pressage	30 secondes	30 secondes	60 secondes	60 secondes	60 secondes

Figure V - 12 :

Évolution des caractéristiques mécaniques et dimensionnelles des plaques thermopressées à partir du tourteau de plante entière issu de la manipulation n° 34, pour une température du moule d'au moins 160°C (cas des plaques VI à X).

■ À 160°C, une pression de 107 kg/cm² est insuffisante pour conduire à une densification du matériau, ne permettant pas aux protéines de jouer leur rôle de liant et conduisant à une résistance mécanique limitée (**Figure V - 13**).



Figure V - 13 :

Évolution des caractéristiques mécaniques et dimensionnelles des plaques thermopressées à partir des tourteaux de plante entière issus des manipulations n° 34, 33, 36 et 50, pour les conditions de mise en forme de la plaque VI (160°C et 107 kg/cm² pendant trente secondes).

■ Par contre, à 320 kg/cm², la densification est nette (**Figure V - 14**), et la température de 160°C est suffisante pour permettre la transition des protéines (cas de la transition située à 143°C par l'étude PVT, pour une pression de 306 kg/cm²) et leur rôle de liant des fibres.



Figure V - 14 :

Évolution des caractéristiques mécaniques et dimensionnelles des plaques thermopressées à partir des tourteaux de plante entière issus des manipulations n° 34, 33, 36 et 50, pour les conditions de mise en forme de la plaque VII (160°C et 320 kg/cm² pendant trente secondes).

▲ À pression et durée de maintien élevées (320 kg/cm² pendant soixante secondes), l'augmentation de la température de 160 à 200°C montre encore une amélioration nette des résistances mécaniques (**Figure V - 15**), qui pourrait traduire d'une part la transition des protéines et d'autres biopolymères, et d'autre part leur thermodurcissement.



Figure V - 15 :

Évolution des caractéristiques mécaniques et dimensionnelles des plaques thermopressées à partir du tourteau de plante entière issu de la manipulation n° 34, pour une température du moule d'au moins 160°C et une pression de 320 kg/cm² appliquée pendant soixante secondes (cas des plaques VIII à X).

■ Dans les conditions de thermopressage les plus contraignantes (200°C et 320 kg/cm² pendant soixante secondes), la résistance mécanique des plaques est élevée (11,2 MPa au minimum, pour des modules supérieurs à 2200 MPa), et semble peu dépendante de la teneur en protéines et en lipides des tourteaux (**Figure V - 16**). Il est d'ailleurs remarquable de constater que le thermopressage direct, dans les mêmes conditions, de la plante entière broyée conduit à des plaques de résistance mécanique équivalente (11,7 MPa pour la résistance à la rupture).



Figure V - 16 :

Évolution des caractéristiques mécaniques et dimensionnelles des plaques thermopressées à partir des tourteaux de plante entière issus des manipulations n° 34, 33, 36 et 50, pour les conditions de mise en forme de la plaque X (200° C et 320 kg/cm^2 pendant soixante secondes).

En fait, sous l'effet de la pression exercée par les plateaux de la presse de thermoformage, les lipides contenus dans la matière sont exprimés, et leur teneur dans les plaques formées diminue en même temps que la température du moule, la pression appliquée et le temps de pressage augmentent (**Tableau V - 10**).

	Tourteau n° 33 (rappel)	Plaque VI	Plaque VII
Cendres minérales (% MS)	$6,00 \pm 0,11$	$5,\!68 \pm 0,\!04$	$5{,}76 \pm 0{,}08$
Lipides (% MS)	$16{,}18\pm0{,}05$	$15,92 \pm 0,03$	$12,21 \pm 0,03$
	Plaque VIII	Plaque IX	Plaque X
Cendres minérales (% MS)	$5,86 \pm 0,04$	$6,03 \pm 0,00$	$6,13 \pm 0,01$
Lipides (% MS)	12.08 ± 0.00	9.99 ± 0.02	7.78 ± 0.00

Analyse faite après broyage des plaques à l'aide du broyeur à couteaux Ika Werke MF 10 basic équipé d'une grille de 2 mm.

Tableau V - 10 :

Évolution des teneurs en cendres minérales et en lipides des plaques thermopressées à partir du tourteau de plante entière issu de la manipulation n° 33.

Au final, le thermopressage des tourteaux de plante entière conduit aussi à une augmentation des rendements en lipides extraits (**Tableau V - 11**). L'expression de l'huile, qui peut être recueillie, est proportionnelle à la quantité de lipides résiduels du tourteau (**Tableau V - 12**). Elle augmente la teneur en protéines et permet d'obtenir des plaques résistantes. Remarquons cependant que les variations de la résistance à la rupture et du module de flexion ne sont pas directement corrélables à la teneur en protéines. L'état de ces dernières, consécutivement aux conditions de l'extraction aqueuse en extrudeur bi-vis, doit aussi être pris en compte.

						_
N° de la plaque	VI	VII	VIII	IX	X	
Perte de masse lors du thermonressage $(a)^1$	10,0	14,0	12,0	17,8	17,4	
Terte de masse fors du thermopressage (g)	(11,8 %)	(16,5 %)	(14,2 %)	(21,0%)	(20,5 %)	
Rendement d'expression sur l'étage (%) ²	1,9	27,9	28,8	42,5	56,3	
Rendement d'expression sur le procédé (%)	0,9	13,0	13,4	19,8	26,2	
Rendement total (%)	54.4	66.5	66.9	73.3	79.7	

¹ Perte de masse mesurée expérimentalement lors de la fabrication de la plaque thermopressée à partir de 85 grammes de tourteau brut environ (elle ne provient pas uniquement de l'expression d'une partie des lipides résiduels lors du thermopressage mais également des éventuelles pertes de matière le long des bords de la plaque lors du démoulage). $-^2$ Rendement d'expression estimé de façon théorique par le calcul.

Tableau V - 11 :

Évaluation du rendement cumulé en lipides extraits sur l'ensemble du procédé, comprenant l'extraction aqueuse en extrudeur bi-vis (manipulation n° 33) et l'expression des lipides résiduels du tourteau lors du thermopressage (plaques VI à X).

Nature du substrat	Tourteau n° 34	Tourteau n° 33	Tourteau n° 36	Tourteau n° 50	Plante entière
Perte de masse lors du	16,8	17,4	20,0	19,8	27,0
thermopressage (g)	(19,8 %)	(20,5 %)	(23,5 %)	(23,3 %)	(31,7 %)

Tableau V - 12 :

Perte de masse mesurée expérimentalement lors de la fabrication de la plaque X (200° C et 320 kg/cm^2 pendant soixante secondes) par thermopressage des tourteaux de plante entière et de la plante entière.

V.2.4. Caractérisation des agromatériaux thermopressés

V.2.4.1. Comportement thermomécanique du matériau

L'analyse enthalpique différentielle des plaques montre que les protéines, qui sont partiellement dénaturées par le traitement d'extraction aqueuse en extrudeur bi-vis, le sont totalement après thermopressage (**Tableau V - 13**).

	T _d (°C)	ΔH (J/g)	H (%)	P (% MS)	ΔH (J/g de protéines)
Plante entière	151,7	$0,658 \pm 0,021$	$7{,}09 \pm 0{,}03$	$10,\!79\pm0,\!12$	$6,564 \pm 0,210$
Tourteau n° 33	154,9	$0,078 \pm 0,003$	$5{,}86 \pm 0{,}05$	$8,\!79\pm0,\!02$	$0,937 \pm 0,030$
Plaque VI ¹	Pas de pic	0	$6{,}98 \pm 0{,}01$	$8,\!81\pm0,\!00$	0
Plaque VII ¹	Pas de pic	0	6,49 ± 0,03	$9,20 \pm 0,00$	0
Plaque VIII ¹	Pas de pic	0	6,33 ± 0,07	$9,22 \pm 0,00$	0
Plaque IX ¹	Pas de pic	0	6,39 ± 0,02	$9,44 \pm 0,00$	0
Plaque \mathbf{X}^{I}	Pas de pic	0	5.89 ± 0.07	9.67 ± 0.00	0

¹ Analyse faite après broyage des plaques à l'aide du broyeur à couteaux Ika Werke MF 10 basic équipé d'une grille de 2 mm.

Tableau V - 13 :

Caractéristiques relatives à la dénaturation des protéines pour la plante entière (variété oléique, lot n° 3), pour le tourteau n° 33 et pour les plaques obtenues par thermopressage de ce tourteau.

L'étude du comportement viscoélastique des plaques permet de mettre en évidence le rôle joué par les protéines dans ce matériau composite fibreux. En effet, les spectres d'analyse thermique mécanique dynamique obtenus pour les éprouvettes découpées dans les plaques thermopressées (30 mm \times 10 mm), et pour trois fréquences d'analyse (1 Hz, 5 Hz et 10 Hz) (**Figure V - 17** et **Figure V - 18**), montrent que :

■ Le module de conservation (E') diminue nettement avec l'augmentation de la température. Les valeurs du module de conservation sont relativement élevées (2,2 GPa à - 52,9°C et 1,3 GPa à 20,0°C) et indépendantes de la fréquence de sollicitation mécanique (les trois courbes, qui correspondent aux trois fréquences imposées à l'échantillon lors de son analyse, se superposent de façon quasi-parfaite). Les plaques obtenues par thermopressage des tourteaux de plante entière sont des matériaux rigides.

■ Le module de perte (E'') augmente pour les faibles températures et passe par un maximum pour une température comprise entre - 19,6°C et - 15,6°C, selon la fréquence de sollicitation mécanique, les valeurs du module de perte diminuant avec l'augmentation de leur fréquence. Le matériau présente donc un caractère pseudo-plastique, avec un comportement légèrement rhéofluidifiant.

■ Le facteur de perte (tan δ), qui passe également par des maxima pour des températures proches de celles observées pour le module de perte (entre - 15,9°C et - 13,6°C), augmente aussi rapidement entre 200°C et 250°C, alors que la diminution du module de conservation fait apparaître un changement de pente dans cette même zone.



Figure V - 17 :

Spectres mécaniques dynamiques (DMA) obtenus sur une éprouvette découpée dans la plaque X fabriquée à partir du tourteau n° 34 : évolution du module de conservation (E') et du module de perte (E'') avec la température pour les trois fréquences d'analyse (1 Hz, 5 Hz et 10 Hz).



Figure V - 18 :

Spectres mécaniques dynamiques (DMA) obtenus sur une éprouvette découpée dans la plaque X fabriquée à partir du tourteau n° 34 : évolution du module de conservation (E') et du facteur de perte (tan δ) avec la température pour les trois fréquences d'analyse (1 Hz, 5 Hz et 10 Hz).

Ces résultats, par comparaison à ceux obtenus dans le cas de films d'isolats protéiques de tournesol (Rouilly et al., 2006a), montrent que le comportement thermomécanique du matériau composite est directement lié à celui des protéines :

■ La première transition, qui correspond aux maxima du module de perte et du facteur de perte simultanément à un changement de pente de la diminution du module de conservation, observée à faible température (entre - 20°C et - 14°C), pourrait être attribuée à la transition de type β, associée à la transition vitreuse des chaînes latérales des protéines (Rouilly et al., 2006a). Au-dessus de 0°C, et jusqu'à 200°C, le composite se comporte comme un matériau dont la composante visqueuse reste quasiment constante, mais dont la rigidité diminue avec l'augmentation de température, sans présenter de transition significative. Les protéines assurent la cohésion de l'édifice fibreux, sans changement de phase dans cette gamme de température. Remarquons que la cohésion de l'assemblage est d'autant meilleure que la température du thermopressage et le temps de pressage ont été élevés (**Figure V - 19**).



Figure V - 19 :

Spectres mécaniques dynamiques (DMA) obtenus sur des éprouvettes découpées dans les plaques VII à X fabriquées à partir du tourteau n° 34 : évolution des modules de conservation (E') et des facteurs de perte (tan δ) avec la température pour une fréquence d'analyse égale à 10 Hz.

Dans tous les cas, la transition β des protéines, à faible température, est observée, traduisant bien le fait que la phase protéique est dans le même état structural à température ambiante dans le matériau. Mais, l'association de cette phase avec les fibres n'est complète que lorsque la température du thermopressage a atteint des valeurs comprises entre 180 et 200°C, assurant une résistance mécanique à l'ensemble nettement plus élevée.

■ Autour de 200°C, la composante visqueuse du matériau augmente très rapidement alors que sa rigidité continue à s'effondrer : les protéines, au-delà de leur transition vitreuse située dans cette gamme de température, s'écoulent et la cohésion du matériau n'est plus assurée. Remarquons que pour une température supérieure à 200°C, des phénomènes de dégradation peuvent intervenir et interférer avec le comportement viscoélastique du matériau.

V.2.4.2. Structure macroscopique du matériau

L'observation à la loupe binoculaire des plaques thermopressées à partir des tourteaux de plante entière confirme bien le mode d'assemblage du composite (**Figure V - 20**) :

■ À la surface des plaques, des fissures et de nombreuses porosités peuvent être observées, quelles que soient les conditions opératoires de la mise en forme. Néanmoins, elles sont d'autant plus nombreuses que les conditions du thermopressage sont douces, et que la teneur résiduelle en protéines du tourteau est faible.

■ À l'intérieur, la tranche des éprouvettes, après rupture en flexion, révèle une organisation en strates.



A – <u>Surface de la plaque</u> (\times 80)



B – <u>Cassure de l'éprouvette</u> (× 18)

Figure V - 20 :

Observation à la loupe binoculaire de la surface de la plaque X fabriquée à partir du tourteau n° 34 et de la cassure obtenue en fin de test mécanique sur l'une des éprouvettes de flexion découpées dans cette plaque.

Les fissures semblent se situer principalement à la jonction des morceaux de fibres (en clair sur le cliché) et des résidus d'amande, qui contiennent les protéines (en sombre sur le cliché, du fait du phénomène de plastification).

Globalement, le matériau s'apparente donc à un assemblage fibreux, densifié, et collé par la phase protéique thermoplastifiée. Lorsque la proportion des protéines résiduelles est élevée et que celle des fibres est faible, un phénomène de peau, déjà observé dans le cas des tourteaux industriels de tournesol, apparaît. Il est responsable de la formation de cloques à la surface des plaques, voire de leur éclatement à l'ouverture de la presse.

En effet, si les plaques thermopressées à partir des tourteaux d'extraction aqueuse (tourteau issu de la manipulation n° 20) et d'expression (tourteau gras V) de la graine seule conduisent bien à des résistances mécaniques satisfaisantes dans des conditions de pression ou de température plus faibles (**Tableau V - 8** et **Tableau V - 9**), la formation de cloques à la surface et de poches de vapeur contenues par le film protéique à l'intérieur se traduisent par l'éclatement des plaques dès 180°C.

Ainsi, la présence des fibres de la tige et du capitule dans les tourteaux de plante entière assure une meilleure évacuation de la vapeur d'eau lors du thermopressage et limite la formation des cloques, permettant ainsi de travailler à des températures et des pressions plus élevées, favorables à la densification du matériau fibreux et à l'interpénétration avec les protéines plastifiées. Ces conditions sont aussi favorables à une meilleure définition de l'état de surface des plaques, qui conditionne leur sensibilité à l'eau.

V.2.4.3. Comportement des matériaux vis-à-vis de l'eau

L'étude des cinétiques de pénétration d'une goutte d'eau par la mesure de l'évolution de l'angle de goutte à la surface des plaques thermopressées (**Paragraphe PE.5.5**) met en évidence le rôle prépondérant de la température du thermopressage.

En effet, bien qu'à 160°C, l'augmentation de la pression (de 107 à 320 kg/cm²) et de la durée de son maintien (de 30 à 60 secondes) permette d'améliorer significativement la résistance mécanique des plaques (**Tableau V - 9**), l'adsorption de la goutte d'eau à la surface des plaques reste très rapide (inférieure à vingt secondes) (**Figure V - 21**). Par contre, l'élévation de la température du moule à 180°C, et plus encore à 200°C, ralentit considérablement la pénétration de l'eau (soixante secondes à 180°C, et plus de trois minutes à 200°C).



	Plaque VI	Plaque VII	Plaque VIII	Plaque IX	Plaque X
Température du moule	160°C	160°C	160°C	180°C	200°C
Pression appliquée	107 kg/cm ²	320 kg/cm ²	320 kg/cm^2	320 kg/cm ²	320 kg/cm ²
Temps de pressage	30 secondes	30 secondes	60 secondes	60 secondes	60 secondes

Figure V - 21 :

Évolution de l'angle de goutte au cours du temps pour les plaques VI à X obtenues par thermopressage du tourteau n° 36.

Si, comme pour la résistance mécanique, la teneur en protéines du tourteau semble avoir une influence lorsque le thermopressage est réalisé à 180°C (**Figure V - 22**), plus aucune différence n'apparaît à 200°C (**Figure V - 23**).



Figure V - 22 :

Évolution de l'angle de goutte au cours du temps pour la plaque IX obtenue par thermopressage des tourteaux n° 34, 33 et 36 ($180^{\circ}C$ et 320 kg/cm² pendant soixante secondes).



Figure V - 23 :

Évolution de l'angle de goutte au cours du temps pour la plaque X obtenue par thermopressage des tourteaux n° 34, 33 et 36 (200° C et 320 kg/cm² pendant soixante secondes).

Ainsi, si l'augmentation de la pression assure la densification du matériau et qu'une température de 160°C s'avère suffisante pour permettre la plastification des protéines, assurant la cohésion des plaques, l'élévation de la température à 200°C permettrait la plastification de l'ensemble des biopolymères, favoriserait les interactions protéines/fibres, voire permettrait leur réticulation, se traduisant après refroidissement par une meilleure résistance à la pénétration de l'eau.

Remarquons que l'affinité du matériau pour l'eau est aussi sensible à la présence des lipides exprimés en surface, comme le montrent les résultats obtenus dans le cas d'une ré-enduction des plaques par un film d'huile de tournesol ou de la phase hydrophobe supérieure séparée lors de l'extraction aqueuse des lipides, de 75 μ m d'épaisseur (**Figure V - 24**).



Figure V - 24 :

Évolution de l'angle de goutte au cours du temps pour la plaque X obtenue par thermopressage du tourteau n° 36 (200°C et 320 kg/cm² pendant soixante secondes), et enduite par une huile de tournesol ou par la phase hydrophobe supérieure issue de la manipulation n° 32^{1-2} .

¹ Le traitement de la surface est effectué à l'aide d'un applicateur permettant la dépose d'une épaisseur de 75 μ m de matière à la surface de la plaque à traiter. – ² L'huile de tournesol utilisée pour l'enduction est celle ayant été produite en même temps que le tourteau gras III, lors du pressage direct des graines (variété oléique, lot n° 4) en extrudeur bi-vis Clextral BC 45.

La comparaison des masses d'eau adsorbées par les plaques thermopressées à l'équilibre dans une atmosphère à 60 % ou à 85 % d'humidité relative (**Tableau V - 14**), et surtout de l'augmentation de l'épaisseur des plaques (**Tableau V - 15**), en particulier à 85 % d'humidité relative, confirme cet effet de la température. Dès lors qu'elle est supérieure ou égale à 180°C, et bien qu'elles adsorbent une quantité d'eau significative (de 6,4 à 7,3 % et de 14,7 à 15,5 % pour 60 % et 85 % d'humidité relative, respectivement), le gonflement des plaques reste limité (de 11 à 17 % d'augmentation d'épaisseur pour une température d'au moins 180°C et une humidité relative de 85 % au lieu de 20 à 43 % pour une température de 160°C). Après séchage à l'étuve (douze heures à 103°C), les plaques thermopressées à 180°C et 200°C retrouvent quasiment leur épaisseur initiale, ce qui n'est pas le cas des plaques thermopressées à 160°C.

		Plaque VII	Plaque VIII	Plaque IX	Plaque X
	Tourteau n° 34	$7,52 \pm 0,33$	$7,\!43 \pm 0,\!06$	$7,34 \pm 0,04$	$6{,}87 \pm 0{,}13$
$a_{W} = 0,60$	Tourteau n° 33	$7,11 \pm 0,03$	$7,12 \pm 0,03$	$6,99 \pm 0,06$	$6,\!42 \pm 0,\!06$
	Tourteau n° 36	$6,83 \pm 0,07$	6,83 ± 0,03	$6,54 \pm 0,04$	$6{,}68 \pm 0{,}08$
	Tourteau n° 34	$16,03 \pm 0,44$	$16{,}80 \pm 0{,}67$	$15,\!48 \pm 0,\!77$	$14{,}99 \pm 1{,}05$
$a_{W} = 0,85$	Tourteau n° 33	$15,05 \pm 0,65$	$15,55 \pm 1,22$	$14{,}79\pm0{,}70$	$14{,}89\pm0{,}65$
	Tourteau n° 36	$14,99 \pm 0,79$	$14,96 \pm 0,97$	$15,15 \pm 0,74$	$14,70 \pm 1,52$

Tableau V - 14 :

Masse d'eau adsorbée par les plaques obtenues par thermopressage, et équilibrées en atmosphères à 60 % d'humidité relative ($a_W = 0,60$) et à 85 % d'humidité relative ($a_W = 0,85$) (en % de matière sèche).

	-	Plaque VII	Plaque VIII	Plaque IX	Plaque X
	Tourteau n° 34	+ 9	+ 7	+ 6	+ 6
t ₆₀ /t ₅₅	Tourteau n° 33	+ 6	+ 6	+ 5	+ 4
	Tourteau n° 36	+ 7	+ 5	+ 3	+ 5
	Tourteau n° 34	+ 43	+ 42	+ 16	+ 15
t ₈₅ /t ₅₅	Tourteau n° 33	+ 31	+ 32	+ 17	+ 11
	Tourteau n° 36	+ 30	+ 20	+ 14	+ 14
	Tourteau n° 34	+ 30	+ 32	+ 6	+ 5
t_0/t_{55}	Tourteau n° 33	+ 23	+ 25	+ 6	+ 1
	Tourteau n° 36	+ 22	+ 12	+ 6	+ 5

¹ t_{55} est l'épaisseur des plaques, mesurée au Vernier, après leur équilibrage dans l'atmosphère ambiante de la halle de transfert (humidité relative de 55 %) pendant trois semaines ; t_{60} est l'épaisseur des plaques, mesurée au Vernier, après leur équilibrage en enceinte climatique pendant trois semaines, pour $a_W = 0,60$; t_{85} est l'épaisseur des plaques, mesurée au Vernier, après leur équilibrage en enceinte climatique pendant trois semaines, pour $a_W = 0,60$; t_{85} est l'épaisseur des plaques, mesurée au Vernier, après leur équilibrage en enceinte climatique pendant trois semaines, pour $a_W = 0,85$; t_0 est l'épaisseur des plaques, mesurée au Vernier, après une nuit à l'étuve à $103 \pm 2^{\circ}C$ (fin de cycle d'adsorption d'eau).

Tableau V - 15 :

Évolution de l'épaisseur des plaques obtenues par thermopressage, et équilibrées en atmosphères à 55 %, à 60 % et à 85 % d'humidité relative (en %).

*

En conclusion, l'extraction des lipides de la plante entière de tournesol en extrudeur bi-vis conduit à un extrudat associant une fraction fibreuse issue du défibrage thermomécanique des tiges, des feuilles, des capitules et des coques de la graine, à une fraction de granulats issue de l'extraction partielle des lipides et des protéines de l'amande. Bien que ces protéines soient fortement dénaturées et qu'elles ne représentent plus que moins de 10 % de la matière sèche totale, leur thermoplastification sous pression permet de les mobiliser pour jouer le rôle de résine liante de l'assemblage fibreux, densifié par la pression exercée lors du thermopressage. La résistance mécanique des plaques thermopressées sera alors la résultante de la pression exercée pour assurer une bonne densification du réseau fibreux et de la température imposée pour obtenir un écoulement de la phase protéique et son interpénétration avec les fibres. Mais, l'étape de détente des contraintes mécaniques et thermiques lors de l'ouverture de la presse, qui assure le durcissement du matériau, s'avère dans la pratique aussi déterminante sur ses caractéristiques.

V.3. THERMOPRESSAGE DES TOURTEAUX DE PLANTE ENTIÈRE POUR LA PRODUCTION DE PANNEAUX

Le tourteau utilisé est produit par fractionnement aqueux de la plante entière (lot n° 3) en extrudeur bi-vis Clextral BC 45 (**Tableau V - 16**).

Humidité résiduelle (%)	$2{,}78\pm0{,}03$
Cendres minérales (% MS)	$5,23 \pm 0,03$
Lipides (% MS)	$16,\!47 \pm 0,\!04$
Protéines (% MS)	$8,99 \pm 0,01$
Cellulose & lignines (% MS)	$45,81 \pm 0,22$

Tableau V - 16 :

Composition chimique du tourteau de plante entière utilisé pour la production de panneaux.

La presse mise en œuvre est une presse pilote de 400 tonnes, fabriquée par la société Pinette Emidecau Industries (**Paragraphe PE.3.1.1**). Les premiers essais de thermopressage, pour des panneaux de 40 cm de côtés, réalisés selon le même protocole que pour la presse MAPA 50 (température du moule de 200°C, montée en pression à une vitesse de 10 bars/seconde, temps de pressage fixé à soixante secondes et détente à une vitesse de 2 bars/seconde), mais pour une pression appliquée de 250 kg/cm², n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants : bien que le panneau soit effectivement formé, il présente des irrégularités et de nombreuses cloques en surface. Pour limiter les effets liés à la relaxation des contraintes et à l'échappement des gaz à l'ouverture des plaques, le protocole de thermopressage des panneaux a été adapté par la mise en place d'un palier de détente au début du cycle de pressage (**Figure V - 25**).



Figure V - 25 :

Diagramme montrant l'évolution de la pression appliquée au cours du temps lors du cycle de mise en forme par thermopressage du tourteau de plante entière à l'aide de la presse pilote de 400 tonnes.

Grâce à cette étape de pré-pressage, qui assure une première mise en forme du mat et surtout un premier dégazage du matériau, les panneaux obtenus (**Tableau V - 17**) sont homogènes et ne présentent presque plus de cloques visibles en surface lorsque l'ouverture de la presse est lente. La résistance mécanique des panneaux obtenus à 175° C et pour une pression limitée à 118 kg/cm² est équivalente à celle des plaques précédemment obtenues à 160° C, mais pour des pressions appliquées nettement plus élevées (**Tableau V - 9**). L'augmentation de la température à 200° C et, dans une moindre mesure, de la pression (185 kg/cm²) permet alors de retrouver les valeurs de résistance à la rupture et de module de flexion atteintes dans les meilleures conditions d'obtention des plaques.

L'aptitude au thermopressage des tourteaux de plante entière, associée aux résistances mécaniques des panneaux rigides obtenus (de 10 à 15 MPa de résistance à la rupture en flexion, pour des modules de 2000 à 2500 MPa), permet d'envisager des applications pour l'assemblage de conteneurs comme par exemple des composteurs ou des bacs horticoles intermédiaires, pour le montage de présentoirs et de supports de décoration éphémères, pour la stabilisation de sols...

L'obtention de formes plus complexes par thermomoulage permettrait d'élargir le champ d'applications.

		Panneau n° 1	Panneau n° 2	Panneau n° 3
	Masse de tourteau ¹	1200 g	1200 g	700 g
	Dimensions du panneau	$50 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$	$50 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$	$40 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$
	Surface du panneau	2500 cm^2	2500 cm^2	1600 cm^2
	Température du moule	175°C	175°C	200°C
	Montée en pression	5 bars/seconde	5 bars/seconde	10 bars/seconde
Étape n° 1	Pression appliquée	30 kg/cm^2	30 kg/cm^2	46 kg/cm ²
	Temps de pressage	30 secondes	30 secondes	30 secondes
Détente	Nature du dégazage	10 mm – 30 secondes	10 mm – 30 secondes	10 mm - 30 secondes
	Montée en pression	5 bars/seconde	5 bars/seconde	10 bars/seconde
Étana nº 7	Pression appliquée	118 kg/cm ²	118 kg/cm ²	185 kg/cm ²
	Temps de pressage	60 secondes	60 secondes	60 secondes
	Détente	20 bars/seconde	1 bar/seconde	2 bars/seconde
	t (mm)	$4,55 \pm 0,16$	$4,\!42 \pm 0,\!30$	$3,04 \pm 0,21$
	d	$1,14 \pm 0,02$	1,13 ± 0,02	$1,12 \pm 0,03$
	E _f (MPa)	$1086,3 \pm 39,1$	$1164,7 \pm 111,1$	$2352,8 \pm 170,6$
	σ _{rf} (MPa)	$6,6 \pm 1,0$	$7,7 \pm 0,6$	$14,3 \pm 1,7$

¹ La masse de tourteau ici indiquée est celle ayant été placée dans le moule lors de son remplissage, avant le cycle de thermopressage.

Tableau V - 17 :

Conditions de thermopressage pour la fabrication des panneaux, et caractéristiques dimensionnelles et mécaniques.

V.4. THERMOMOULAGE DES TOURTEAUX DE PLANTE ENTIÈRE

À la différence des tourteaux industriels issus de la trituration des graines de tournesol pour lesquels la faisabilité du moulage par injection a été démontrée (Rouilly, 2002 ; Geneau, 2006), les tourteaux de plante entière issus de l'extraction aqueuse des lipides en extrudeur bi-vis contiennent une forte proportion de fibres (jusqu'à 58,7 % de leur matière sèche), pour une teneur en protéines faible (jusqu'à 6,7 % de leur matière sèche).

Bien que la thermoplastification de ces protéines soit possible comme nous venons de le voir, la charge fibreuse de ce composite rend impossible son écoulement dans la vis de plastification d'une extrudeuse mono-vis ou d'une presse à injecter. Par contre, l'écoulement du composite dans un moule adapté pour le moulage par compression devrait être possible dès lors que la température du moule et la pression appliquée seront suffisamment élevées pour assurer la plastification des protéines.

Le moule choisi pour cette étude est un moule fermé définissant une écuelle conique à fond plat et collerette (**Figure V - 26**). La presse mise en œuvre est la presse hydraulique de 50 tonnes, de type MAPA 50. Les tourteaux de plante entière sont issus des manipulations n° 36, 33 et 35 d'extraction aqueuse en extrudeur bi-vis (**Tableau V - 18**).





Figure V - 26 :

Représentation schématique du moule utilisé pour la fabrication des écuelles coniques par thermomoulage des tourteaux de plante entière, et cliché d'une écuelle après sa mise en forme.

Pour fabriquer des écuelles à bords complets, il est nécessaire d'adapter la masse à disposer dans le moule : elle doit augmenter en même temps que la densité tapée du tourteau broyé diminue, c'est-à-dire en même temps que la teneur en fibres augmente (**Tableau V - 18**).

_			
	Tourteau n° 36	Tourteau n° 33	Tourteau n° 35
Humidité résiduelle (%)	$4,30 \pm 0,11$	$3,60 \pm 0,09$	$3,38 \pm 0,13$
Lipides (% MS)	$18,04 \pm 0,21$	$16,18 \pm 0,05$	$15,\!40 \pm 0,\!02$
Protéines (% MS)	$9,54 \pm 0,07$	$8,\!79\pm0,\!02$	$8,\!19\pm0,\!01$
Cellulose & lignines (% MS)	40,31 ± 0,26	$42,66 \pm 0,17$	n.d.
Densité tapée ¹	0,2838	0,2682	0,2685
Masse de matière $(g)^2$	100 (25-75)	115 (25-90)	120 (25-95)

¹La densité tapée des tourteaux est déterminée après broyage à l'aide du broyeur à couteaux Fritsch 15.302.436 (grille de 2 mm). $-^{2}$ La masse totale de matière nécessaire à l'obtention d'une écuelle complète se décompose en deux masses distinctes : une masse d'environ 25 grammes pour le fond de l'écuelle, et le reste pour les bords.

Tableau V - 18 :

Masse de matière à disposer en forme de puits au fond du moule afin d'obtenir des écuelles à bords complets par thermomoulage.

Lors du thermomoulage en moule fermé, les gaz ne peuvent pas s'évacuer. Afin de limiter la formation de cloques au fond de l'écuelle, la vitesse d'ouverture du moule est fixée au minimum (1 bar/seconde).

Bien que l'angle de la partie conique du moule ait été limité à 50°, lorsqu'elle est simplement disposée à plat au fond du moule inférieur, la matière s'écoule difficilement sur les côtés de l'écuelle lors du thermomoulage, et les bords de l'objet obtenu sont le plus souvent incomplets, le fond étant alors très épais. Pour remédier à cet inconvénient, trois solutions ont été envisagées :

■ Lors du remplissage du moule, disposer la matière en forme de puits, le fond représentant de 25 à 30 % du volume de l'écuelle.

■ Broyer le tourteau, de manière à diminuer la taille des fibres et favoriser ainsi son écoulement.

■ Ajouter au tourteau de plante entière une part de tourteau industriel de tournesol afin d'augmenter la teneur en protéines du mélange et améliorer ainsi l'écoulement.

Pour l'obtention d'une écuelle complète et d'épaisseur homogène, la mise en œuvre simultanée des deux premières solutions s'avère le plus souvent suffisante (**Tableau V - 19**). À température du moule et temps de pressage identiques, la tendance à la formation de cloques au fond de l'écuelle est d'autant plus forte que le tourteau traité est riche en protéines. C'est en particulier le cas pour l'essai n° 2, pour lequel la matière traitée contient 75 % du tourteau n° 36 et 25 % d'un tourteau industriel de tournesol : la teneur globale en protéines monte alors à 14,9 % de la matière sèche du solide à mettre en forme. Bien que cette composition permette un meilleur écoulement du mélange, elle défavorise également l'évacuation des gaz et les cloques sont plus nombreuses.

La disparition totale des cloques est obtenue en augmentant la température du moule (de 160 à 200°C) et le temps de pressage (de une à trois minutes), à pression élevée (253 kg/cm²) (essais n° 5 à 8). Comme nous l'avons déjà vu (**Paragraphe V.2.2** et **Paragraphe V.2.3**), de telles conditions permettent une meilleure thermoplastification des protéines et un meilleur thermodurcissement du matériau, comme le montre la couleur de plus en plus sombre des écuelles produites. Le séchage des tourteaux avant leur thermomoulage (essais n° 9 et 10) fait réapparaître les cloques, et la thermoplastification des protéines ainsi que le thermodurcissement du matériau sont moins efficaces, ce que traduit la couleur moins sombre des écuelles.

N° d'essai	N° du tourteau	Conditions opératoires	Masse de matière (g)	Masse de l'écuelle (g)	Commentaires
1	36	160°C 253 kg/cm ² 60 secondes	100 (25-75)	95,7	Bords solides.Cloques au fond ().
2 ¹	36	$\frac{160^{\circ}\text{C}}{253 \text{ kg/cm}^2}$ 60 secondes	100 (25-75)	95,6	Bords solides.Cloques au fond ().
3	33	160°C 253 kg/cm ² 60 secondes	110 (25-85)	103,6	 Bords solides. Manque de matière. Cloques au fond ().
4	33	$\frac{160^{\circ}\text{C}}{253 \text{ kg/cm}^2}$ 60 secondes	115 (25-90)	110,9	Bords solides.Cloques au fond ().
5	35	160°C 253 kg/cm ² 60 secondes	120 (25-95)	116,0	Bords solides.Cloques au fond ().
6	35	$\frac{180^{\circ}\text{C}}{253 \text{ kg/cm}^2}$ 60 secondes	120 (25-95)	110,6	 Bords solides. Cloques au fond (-). Écuelle plus sombre (+).
7	35	$\begin{array}{c} 200^{\circ}\mathrm{C}\\ 253 \mathrm{~kg/cm}^{2}\\ 60 \mathrm{~secondes} \end{array}$	120 (25-95)	104,8	 Bords solides. Plus une seule cloque. Écuelle plus sombre (++)
8	35	200°C 253 kg/cm ² 180 secondes	120 (25-95)	101,0	 Bords solides. Plus une seule cloque. Écuelle très sombre (+++)
9 ²	35	200°C 253 kg/cm ² 60 secondes	116 (24,2-91,8)	108,8	 Bords solides. Cloques au fond (-). Écuelle moins sombre (+).
10 ²	35	$\frac{200^{\circ}\text{C}}{253 \text{ kg/cm}^2}$ 180 secondes	116 (24,2-91,8)	108,4	 Bords solides. Cloques au fond (-). Écuelle moins sombre (++).

Le tableau mentionne uniquement les essais ayant permis la fabrication d'écuelles à bords complets (après optimisation de la masse de matière à placer en forme de puits au fond du moule). – Les signes « - » indiquent l'importance relative des cloques au fond de l'écuelle (nombre, grosseur...). – Les signes « + » indiquent le niveau relatif de thermoplastification des protéines et de thermodurcissement du matériau (corrélation faite à partir de la coloration plus ou moins sombre des écuelles).

¹ Essai réalisé après incorporation de 25 % en masse d'un tourteau industriel de tournesol dans le tourteau n° 36. $-^2$ Essais réalisés à partir d'une matière préalablement séchée (séchage en étuve, à 103 ± 2°C pendant une nuit) : la masse de matière introduite dans le moule correspond alors à la même masse de matière sèche que pour les essais n° 5, 6, 7 et 8.

Tableau V - 19:

Essais de fabrication d'écuelles par thermomoulage des tourteaux n° 36, 33 et 35 préalablement broyés à 2 mm.

Comme dans le cas des plaques et des panneaux, la sensibilité des objets thermoformés reste élevée. Lorsqu'ils sont immergés dans l'eau, leur désagrégation est rapide et constitue une garantie de leur biodégradabilité. Mais, elle pourra cependant être limitée par un traitement d'enduction avec un composé hydrophobe, ou par traitement thermique comme dans le cas des pots de repiquage moulés par injection des tourteaux industriels (Geneau, 2006).

L'aptitude au thermomoulage en objets d'usage renouvelable élargit donc les perspectives d'application des tourteaux de plante entière. Une caractéristique originale de ces agromatériaux pourrait encore renforcer ces perspectives. En effet, en dépit des conditions de température élevée requises pour une mise en forme satisfaisante, le matériau conserve une odeur agréable. Elle pourrait être liée à la présence rémanente d'une huile essentielle, principalement présente dans les capitules de tournesol (Vandenbossche-Maréchal, 1998; Maréchal et Rigal, 1999). Extraite et caractérisée à partir des capitules de la plante entière (lot n° 2), récoltée à maturité, sa présence est confirmée dans le tourteau issu de l'extraction aqueuse en extrudeur bi-vis (**Annexe expérimentale 20, Tableau V - 20** et **Tableau V - 21**). Caractéristique, son odeur agréable et épicée, qui rappelle celle du cuir, est effectivement identifiable dans les matériaux thermopressés.

Avant bullage d'air (huile essentielle non aérée)		Après b	oullage d'air (h	uile essentielle oxydée)	
t _R (minutes)	Abondance (%)	Composés identifiés	t _R (minutes)	Abondance (%)	Composés identifiés
21,98	10,23	calarène	21,89	1,63	calarène
29,05	3,60	caryophyllène oxyde	29,03	4,32	caryophyllène oxyde
29,70	3,05	n.i.	29,67	4,10	n.i.
30,57	4,13	2-quinolinone	30,55	5,44	2-quinolinone
31,99	3,04	trans-caryophyllène	31,96	4,37	trans-caryophyllène
34,32	3,25	cyclohexen-1-one	34,30	5,16	cyclohexen-1-one
38,75	2,10	cétal	38,72	4,38	cétal
43,65	2,28	2-méthyl-6-méthylène- 2,7-octadiénal	43,62	4,42	2-méthyl-6-méthylène- 2,7-octadiénal
49,00	14,91	kaur-16-ène	-	-	-
49,12	6,64	artémiséole	49,17	8,46	artémiséole
49,53	5,14	sandaracopimar-15-ène	49,55	8,46	sandaracopimar-15-ène
50,10	3,37	méthyl arachidonate	50,10	5,16	méthyl arachidonate

Tableau V - 20 :

Composition de l'huile essentielle extraite des capitules secs de la plante entière de tournesol (lot n° 2) par entraînement à la vapeur d'eau, avant et après bullage d'air (seuls les constituants majoritaires sont mentionnés dans les deux cas).

t _R (minutes)	Abondance (%)	Composés identifiés
45,54	0,63	Kaur-16-ène
51,02	4,22	Rimuène
51,15	1,96	16-β-H-kauran-16-ol
51,57	1,74	Sandaracopimaradiène
54,82	4,28	Pimpinelline
56,41	2,29	Acide kaur-16-èn-18-oïque

Tableau V - 21 :

Composition de l'huile essentielle extraite du tourteau n° 32 par entraînement à la vapeur d'eau, après bullage d'air (ne sont mentionnées que les sept principales molécules présentant un intérêt olfactif).

V.5. CONCLUSION

Qu'ils soient issus de la graine ou de la plante entière, les tourteaux produits en extrudeur bi-vis disposent tous d'une teneur significative en protéines. Leur teneur en fibres est également importante, surtout pour les tourteaux de plante entière. À ce titre, et même si aucun test de digestibilité n'a pu être effectué au cours de ce travail, l'alimentation animale pourrait être un axe de valorisation important pour ces raffinats. Leur mise en forme en agromatériaux, par thermopressage ou par thermomoulage, est également une voie originale pour leur utilisation :

■ Le thermopressage, qui consiste en un pressage à chaud de la matière entre les deux plateaux d'une presse hydraulique, et qui ne nécessite pas de pression élevée, permet de mettre en forme les tourteaux, pour la fabrication de plaques ou de panneaux.

• Sous l'effet conjugué de la température et de la pression, les protéines subissent des transformations, s'expliquant par leurs propriétés thermoplastiques et thermodurcissables. Leur réorganisation engendre des modifications de structure qui permettent d'assurer la tenue du matériau final, notamment par réticulation des chaînes protéiques.

• Les tourteaux de plante entière disposent également d'une forte teneur en fibres. En raison de leur répartition aléatoire et de leur enchevêtrement lors de la préparation du mat, celles-ci agissent comme un renfort mécanique supplémentaire pour le matériau final.

• Selon les conditions opératoires mises en œuvre lors de la mise en forme (température du moule, pression appliquée et temps de pressage), une large gamme de densités peut être obtenue pour les objets thermopressés. La tenue du matériau peut être évaluée par sa résistance à la rupture en flexion, une augmentation simultanée de la température du moule, de la pression appliquée et du temps de pressage permettant d'atteindre les valeurs les plus élevées pour cette grandeur :

- 10,7 MPa dans le cas d'une plaque fabriquée à partir d'un tourteau gras, obtenu par pressage des graines.

- 12,9 MPa dans le cas d'une plaque fabriquée à partir d'un tourteau obtenu par extraction aqueuse directe des graines.

- Jusqu'à 14,4 MPa dans le cas des plaques fabriquées à partir des tourteaux de plante entière.

• L'humidité naturelle des tourteaux peut également être favorable à leur mise en forme, l'eau étant un plastifiant externe de la plupart des biopolymères, les protéines en particulier. L'augmentation du taux d'humidité de la matière, qui permet une meilleure mobilité des chaînes, se traduit par une diminution de leur température de transition vitreuse, qui correspond au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La mise en forme est ainsi facilitée. Néanmoins, l'eau pose des problèmes de décompression et de cloquage puisqu'elle génère la production de vapeur lors de la cuisson des plaques et des panneaux. La peau formée à la surface du matériau, du fait de la réorganisation structurale des protéines, rend plus difficile son évacuation. Sans précaution particulière, la présence de ces poches de vapeur au sein du matériau peut générer l'éclatement de la plaque à l'ouverture de la presse, se traduisant par une altération plus ou moins importante de ses propriétés mécaniques. Une étape de pré-pressage et l'ouverture contrôlée et lente des plateaux en fin de cycle permet de limiter ces problèmes, même si cette solution s'accompagne d'une augmentation du temps de cycle, et donc d'une diminution de la cadence de production.

• Les plaques disposent d'une nette sensibilité à l'eau, qui s'explique par leur porosité de surface et par l'affinité naturelle des fibres pour l'eau. Cette sensibilité limitera les conditions de leur usage, une hygrométrie trop importante (supérieure à 85 % HR) pouvant se traduire par une chute de leur résistance mécanique. L'évaluation des propriétés de mouillage de la surface des plaques montre également que la cinétique de pénétration d'une goutte d'eau à l'intérieur du matériau est élevée, y compris pour les plaques produites à partir des tourteaux de plante entière et dans les conditions les plus dures (200°C et 320 kg/cm² pendant soixante secondes). Un traitement de la surface de ces matériaux permet le renforcement de leur caractère hydrophobe. Deux substances sont préconisées pour un tel traitement : l'huile brute, obtenue par pressage des graines en extrudeur bi-vis, et la phase hydrophobe supérieure, obtenue par fractionnement de la plante entière par extraction aqueuse en extrudeur bi-vis.

■ Lorsque le thermopressage est effectué dans un moule, l'objet prend la forme de l'empreinte : on parle alors de thermomoulage. Cette technique nous a permis de mettre en forme les tourteaux de plante entière, pour la fabrication d'écuelles.

Conclusion générale

Ces dernières décennies, les outils industriels permettant la trituration des graines de tournesol ont été profondément restructurés afin d'augmenter leur productivité, par optimisation des rendements en huile, qui apporte plus de 80 % de la valeur ajoutée à la graine. Cohérente avec la production d'une huile standard de qualité définie et très peu variable pour des tailles de marché très importantes comme l'huile de table ou la production de biocarburants, cette évolution s'est traduite par une concentration des unités de traitement, dont le dimensionnement permet de minimiser les coûts de fonctionnement en énergie et en main d'œuvre, et d'améliorer l'amortissement des installations.

Le schéma traditionnel du fractionnement du tournesol pour la production industrielle d'huile et de tourteau n'est pourtant pas sans poser de problèmes, en particulier en raison de l'utilisation de l'hexane comme solvant d'extraction de l'huile résiduelle.

De nombreux travaux de recherche ont visé à la substitution de l'hexane par d'autres solvants organiques, y compris des bio-solvants. Parmi les solvants alternatifs, signalons en particulier le cas de l'isohexane, largement utilisé par les huileries d'Amérique du Nord, et qui leur permettrait d'être en accord avec les nouvelles législations sur les émissions atmosphériques. Mais, du fait de son origine pétrolière, l'isohexane n'en demeure pas moins une utilité non renouvelable et les contraintes liées à sa mise en œuvre restent très importantes. L'utilisation de l'eau a également fait l'objet de nombreuses recherches.

Les travaux que nous avons réalisés s'inscrivent dans le droit fil de ces études précédentes. Mais, ils visent aussi à élaborer un nouveau procédé de fractionnement et de transformation de la plante entière de tournesol, intégré au concept de bioraffinerie.

*
*
*

• Le fractionnement des graines de tournesol par extraction aqueuse a d'abord été étudié dans un contacteur agité, le mixeur Waring Blendor. La centrifugation du mélange, associée au traitement d'homogénéisation des phases liquides, permet sa réorganisation en trois phases : ■ La phase insoluble contient les débris cellulaires de l'amande et les débris de coques, ainsi que l'huile non extraite. Il s'agit de la phase la plus dense.

La phase hydrophile est une suspension aqueuse, riche en protéines hydrosolubles.
 Elle est majoritaire en masse.

Plus légère, la phase hydrophobe se présente sous la forme d'une émulsion huile/eau. Elle contient l'huile extraite, et sa stabilité est assurée par la présence à l'interface de tensioactifs co-extraits lors de l'extraction aqueuse, les phospholipides et les protéines. L'ajout d'éthanol absolu permet sa démixtion et assure l'isolement de l'huile extraite.

L'étude et la modélisation des cinétiques d'extraction aqueuse en contacteur agité nous a permis de proposer un mécanisme associant la solubilisation des protéines hydrosolubles, puis l'entraînement des gouttelettes lipidiques hors du solide grâce au rôle tensioactif joué par les protéines. Néanmoins, l'extraction aqueuse de l'huile est limitée, s'expliquant à la fois par l'action limitante de la diffusion intraparticulaire et par le fait que certaines cellules de cotylédon résistent au traitement mécanique de broyage. Ainsi, seulement 47 % des lipides de la graine sont entraînés. Dans le même temps, 34 % des protéines sont extraites. Elles se répartissent équitablement dans les deux phases liquides, sous forme concentrée pour la phase hydrophobe et sous forme diluée pour la phase hydrophile.

La mise en œuvre de deux nouveaux contacteurs, l'émulsificateur Silverson L4RT et le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A, qui combinent les actions de broyage du solide et de mélange du liquide et du solide entre eux, permet une intensification du travail mécanique, qui agit directement sur la taille des particules d'amande.

De même, si le pH de la solution extractante est peu influent, une diminution de la teneur massique en graines dans le mélange permet le déplacement de l'équilibre diffusionnel et favorise la libération de l'huile. Ainsi, avec l'émulsificateur Silverson L4RT et pour une teneur massique en graines inférieure à 7,5 %, plus de 60 % des lipides sont entraînés hors de la graine.

Le déplacement de l'équilibre diffusionnel d'extraction des lipides par l'eau est obtenu en réalisant le contact solide/liquide de façon étagée. Avec le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A, 96 % des lipides peuvent ainsi être entraînés après cinq étages de contacteur, la teneur résiduelle en lipides de la phase insoluble n'étant alors plus que de 5 % de sa matière sèche. Mais, l'appauvrissement de la phase insoluble en lipides n'est pas aussi efficace lorsque l'extraction étagée est pratiquée avec recyclage de la phase hydrophile, car son enrichissement progressif en protéines provoque un ralentissement de la cinétique d'entraînement des lipides.

Le procédé d'extraction aqueuse est également applicable aux tourteaux obtenus après pressage des graines en extrudeur bi-vis. Ainsi, avec le broyeur colloïdal Fryma Koruma MZ-50/A, plus de 80 % des lipides résiduels du tourteau gras testé sont extraits dès le troisième étage. Néanmoins, les protéines du tourteau sont peu disponibles, s'expliquant par leur niveau de dénaturation, conséquence des contraintes mécaniques de cisaillement élevées imposées à la matière lors du pressage des graines dans l'extrudeur bi-vis. Elles n'interviendraient alors que très peu dans le mécanisme d'extraction des lipides. L'extraction aqueuse des tourteaux gras apparaît donc plutôt comme un simple lavage de la matière, et les émulsions obtenues ne sont pas stables.



■ en deux étapes, d'expression des graines pour produire une huile puis d'extraction aqueuse des lipides résiduels des tourteaux d'expression, réalisées séparément dans deux extrudeurs puis combinées en deux zones d'un même extrudeur. Les valeurs élevées du rendement d'expression des huiles (jusqu'à 76 %) confirment les résultats obtenus précédemment (Amalia Kartika, 2005), mais l'extraction aqueuse des lipides résiduels s'avère peu efficace (moins de 5 %).

■ en une seule étape d'extraction aqueuse des graines. Dans ce cas, les trois premières opérations du procédé de fractionnement sont alors réalisées dans le même appareillage :

• La première zone de l'extrudeur permet de réaliser, à partir des graines entières, leur trituration. L'agencement d'une série de disques malaxeurs monolobes et d'une série de disques malaxeurs bilobes assure une bonne préparation des graines, et permet d'atteindre une granulométrie des particules solides favorable à l'extraction liquide/solide.

• La seconde zone de l'extrudeur, qui commence dès le lieu d'injection de l'eau dans l'appareil, est le siège de l'extraction liquide/solide. Le mélange intime de l'eau et des graines broyées, favorable à une meilleure efficacité de l'extraction, est obtenu par le positionnement d'une seconde série de disques malaxeurs bilobes le long du profil de vis.

• La séparation liquide/solide a lieu dans la troisième zone de l'extrudeur. Elle permet la production simultanée d'un extrait, le filtrat, et d'un raffinat, le tourteau. Le pressage du mélange est rendu possible par la mise en place de contre-filets, en aval immédiat du module de filtration. L'ajout de paille de blé ou d'écorce de tige de tournesol, dans un ratio de 0,1 à 0,2 kg de fibres par kg de graine, en amont de ce même module est toutefois nécessaire afin de réaliser un essorage satisfaisant du mélange.

Le traitement du filtrat permet d'isoler un pied, constitué de fines particules solides entraînées à travers les pores du module de filtration, qui sera réincorporé au tourteau, et les deux mêmes phases liquides d'extraction (phase hydrophile et phase hydrophobe) que celles obtenues en contacteur agité. Mais, à la différence des trois contacteurs discontinus précédemment cités, les rapports eau/graines nécessaires à l'obtention de rendements en lipides extraits élevés sont bien moindres (de 1,4 à 2,8), limitant ainsi le volume d'effluent aqueux, avec des temps de contact inférieurs à quatre minutes.

La mise en œuvre d'un profil de vis équipé d'un ensemble original constitué d'une vis de convoyage rainurée (C1Fr15) et d'un contre-filet rainuré (CF1Cr-15), en aval du module de filtration, contribue à améliorer la mise en contact des phases liquide et solide, et assure un bon pressage du mélange. Le rendement en huile extraite et contenue dans la phase hydrophobe est alors proche de 55 %.

Ainsi, l'intensification du traitement thermomécanique des graines en extrudeur bi-vis limite l'influence de la diffusion lors du transfert de matière pour l'entraînement des lipides, et permet la séparation en trois fractions : ■ Le tourteau représente jusqu'à 69 % de la matière sèche introduite. Outre les lipides non séparés (29 % de sa matière sèche), il contient une forte teneur en protéines (13 % de sa matière sèche) et des fibres.

■ La phase hydrophile, qui pourra être recyclée vers l'extraction, contient des protéines hydrosolubles (36 % de sa matière sèche), représentant 12,5 % des protéines de départ.

■ La phase hydrophobe, sous la forme d'une émulsion huile/eau, présente une stabilité dans le temps remarquable, qui permet d'envisager des applications directes. Sa démixtion à l'aide d'éthanol ou à l'aide d'un mélange éthanol/éther (3/1), qui provoque la précipitation des protéines tensioactives non dénaturées (14,6 % des protéines de la graine), permet également de collecter l'huile entraînée lors du fractionnement. Avec le mélange éthanol/éther, trois étages de démixtion suffisent pour extraire la totalité de la fraction lipidique de l'émulsion huile/eau, contre cinq avec l'éthanol absolu.

* * * *

• Le procédé de fractionnement aqueux en extrudeur bi-vis est étendu à la transformation de la plante entière de tournesol :

• L'étude de l'extraction aqueuse en contacteur agité (mixeur Waring Blendor et émulsificateur Silverson L4RT) de la plante entière broyée (grille de 2 mm) montre que la présence de sucres extractibles et de pectines dans les tiges et les capitules de tournesol provoque l'apparition d'une seconde phase hydrophobe, minoritaire, plus dense que la phase hydrophile, qui est aussi sous forme d'émulsion huile/eau, stabilisée par une fraction des protéines extraites (8,2 % des protéines introduites). Elle contient 6,5 % des pectines de la plante entière et des sucres extraits, alors que la phase hydrophobe supérieure n'en contient pratiquement pas. Au total, 57,4 % des lipides contenus dans la plante entière peuvent être extraits à l'émulsificateur Silverson L4RT, mais avec un ratio liquide/solide nettement plus élevé que pour la graine.

■ Le traitement direct de la plante entière de tournesol, pré-broyée au broyeur à marteaux Electra VS 1 (grille de 15 mm), évite un apport externe de fibres pour l'extraction aqueuse en extrudeur bi-vis et simplifie sa configuration par rapport au cas des graines.
L'étude de l'agencement du profil de vis permet de définir trois zones le long du fourreau, dans lesquelles sont réalisées les trois étapes élémentaires du procédé d'extraction aqueuse :

• une première zone mettant en jeu une série de disques malaxeurs monolobes puis une série de disques malaxeurs bilobes, qui assure un broyage de la matière.

• une seconde zone où l'eau est injectée, et où la mise en contact liquide/solide est assurée par une seconde série de disques malaxeurs bilobes.

• une troisième zone où le pressage du mélange et la filtration sont réalisés. La comparaison de séquences de compression et de détente, grâce à l'agencement de contre-filets, montre que l'ensemble original rainuré, constitué d'une vis de convoyage C1Fr15 et du contre-filet CF1Cr-15, suffit à assurer un pressage efficace et que son éloignement du filtre limite l'entraînement de particules solides au filtrat (seulement 7 % de la matière sèche introduite).

• La représentation des phénomènes de transport du mélange diphasique liquide/solide dans le fourreau, grâce à l'étude du remplissage des éléments de vis et des caractéristiques de la phase solide qu'ils contiennent, et à la modélisation de la contribution de chaque élément de vis à la distribution des temps de séjour de la phase solide et de la phase liquide, permet alors de décrire le fonctionnement de l'extrudeur bi-vis comme l'association continue et interactive d'un broyeur, d'un extracteur liquide/solide et d'un séparateur liquide/solide, dans lequel les échanges de matière sont intensifiés :

• Globalement, un phénomène de glissement de la matière végétale se produit dans les éléments de convoyage non remplis, se traduisant par le quasi-doublement du temps de séjour moyen du solide dans ces éléments de vis.

• Dans la première zone, le broyat de plante entière occupe les trois-quarts du volume libre du fourreau dans les disques malaxeurs monolobes et bilobes, et dans la vis de convoyage située entre ces deux séries d'éléments restrictifs. Le débit de plante entière et la vitesse de rotation des vis ont peu d'influence sur le temps de séjour du solide dans cette zone, de sorte que la taille moyenne des particules varie peu à l'entrée de la zone d'extraction liquide/solide.

• Dans cette seconde zone, le temps de séjour moyen du solide (de 31 à 42 secondes) est en moyenne deux fois plus faible que celui du liquide (de 64 à 77 secondes), et la seconde série de disques malaxeurs bilobes assure un mélange intime des deux phases.

• Le temps de séjour du solide dans la zone de séparation liquide/solide peut représenter jusqu'à 60 % du temps passé par le solide dans l'extrudeur. La porosité du solide dans la zone de pressage (0,28) est bien plus faible que celle du broyat de plante entière (0,65), traduisant l'état de compression de la matière dans l'ensemble original rainuré (vis C1Fr15 et contre-filet CF1Cr-15).

■ La diminution de la vitesse de rotation des vis, associée à celle du débit de plante entière et à l'augmentation du débit d'eau, permet une augmentation du ratio liquide/solide dans la zone d'extraction et du temps de séjour du solide dans la zone de pressage.

Ainsi, dans ces conditions opératoires (60 rpm pour la vitesse de rotation des vis, 5,0 kg/h de plante entière et 20,3 kg/h d'eau), favorables à une bonne efficacité de contact liquide/solide (ratio liquide/solide égal à 8,2) et de séparation liquide/solide (156 secondes pour le temps de séjour du solide dans le séparateur), près de 55 % des lipides sont extraits et la teneur en lipides du tourteau se limite à 13 % de sa matière sèche. Le rendement en lipides est alors équivalent à celui obtenu dans les meilleures conditions opératoires avec l'émulsificateur Silverson L4RT, mais pour un ratio liquide/solide 2,3 fois plus faible et un temps de contact 4,8 fois plus faible. Ces rendements d'extraction sont conservés jusqu'à des débits de plante entière de 25,4 kg/h, pour un ratio liquide/solide constant.

Le traitement de l'extrait associé permet de le séparer en quatre phases distinctes :

■ Le pied, qui se compose des particules solides entraînées à travers le module filtrant, représente 7 % de la matière séche introduite et pourra être réincorporé dans le raffinat.

■ La phase hydrophile, qui représente plus de 75 % de la masse de l'extrait, correspondant à près de 60 % de l'eau injectée, pourra être recyclée vers l'extraction. Elle contient 13,4 % des protéines de la plante entière et environ 11 % des pectines introduites.

■ La phase hydrophobe supérieure, qui a la forme d'une émulsion huile/eau, contient la plus grande part des lipides entraînés (32,8 % des lipides de la plante entière) et des protéines extraites (16,0 % des protéines de départ).

■ La phase hydrophobe inférieure contient 10,5 % des lipides et 6,6 % des protéines de la plante entière, ainsi que des pectines.

Ces deux phases hydrophobes, dont la taille moyenne des gouttelettes lipidiques dispersées dans l'eau est inférieure à 1,5 µm, sont remarquablement stables, en raison de la

présence de protéines à l'interface huile/eau. Elles présentent un comportement rhéofluidifiant avec seuil d'écoulement, plus prononcé et plus visqueux dans le cas de la phase hydrophobe inférieure, du fait de sa teneur en polysaccharides.

Ces propriétés originales pourraient être exploitées dans le domaine des lubrifiants, mais aussi en formulation pour le transport de principes actifs ou le traitement de surfaces de nature hydrophile. Comme dans le cas de l'extraction aqueuse des graines, leur traitement à l'aide d'un mélange éthanol/éther (3/1) permet la rupture du film interfacial, la démixtion et la la récupération des lipides après évaporation, sous forme d'une huile de très grande qualité. Simultanément, la démixtion des phases hydrophobes génère une poudre solide, riche en protéines au caractère tensioactif. L'obtention de protéines « blanches » laisse entrevoir des applications nouvelles pour les protéines de tournesol.



• Le fractionnement aqueux de la plante entière de tournesol conduit aussi à un raffinat solide, essentiellement fibreux (près de 60 % de la matière sèche) mais contenant encore de 7 à 10 % de protéines. L'étude du comportement thermomécanique de ce raffinat révèle l'existence de plusieurs transitions secondaires des biopolymères constitutifs, en particulier les protéines. L'analyse des diagrammes PVT permet de définir les conditions de température et de pression autorisant leur mise en forme par thermopressage et par thermomoulage. Ainsi, des plaques de résistance à la rupture en flexion supérieure à 14 MPa, pour des modules de 2300 MPa, sont obtenues pour une température de 200°C, et une pression de 320 kg/cm² maintenue pendant soixante secondes. L'adaptation des conditions de compression et de détente permet aussi d'obtenir des objets thermomoulés.

* *

Ainsi, le fractionnement aqueux du tournesol plante entière en extrudeur bi-vis laisse entrevoir la valorisation de tous ses constituants, grâce à un procédé original et performant, respectueux de l'environnement, compact et économe. Outre la phase hydrophile, cette bioraffinerie du tournesol génère trois nouveaux produits :

■ La phase hydrophobe supérieure et la phase hydrophobe inférieure, qui ont la forme d'émulsions huile/eau, contiennent les lipides entraînés lors du procédé. Même si leurs propriétés originales devraient permettre leur utilisation en l'état, il est également possible de procéder à leur démixtion afin de collecter une huile de très grande qualité, de même qu'une poudre protéique. Non dénaturées, ces protéines « blanches » pourront être valorisées pour leur caractère tensioactif.

■ Considéré comme une base d'agromatériaux composites, le raffinat peut être mis en forme, par thermopressage pour l'obtention de plaques et de panneaux ou par thermomoulage pour la fabrication d'écuelles. Les protéines jouent alors le rôle de liant thermoplastique et/ou de résine thermodurcissable au sein d'une matrice fibreuse, qui provient majoritairement des co-produits de la culture du tournesol que sont la tige et le capitule.

Au regard de ces travaux préliminaires, plusieurs points devront faire l'objet d'investigations ultérieures afin d'envisager plus sereinement le transfert à l'échelle industrielle de ce nouveau procédé de bioraffinage du tournesol plante entière. Cinq axes de poursuite des recherches pourraient ainsi être privilégiés :

■ Une limitation du volume d'effluent aqueux généré lors du fractionnement de la plante entière est souhaitable. Elle sera notamment rendue possible par diminution du ratio liquide/solide dans l'extrudeur bi-vis.

■ Une amélioration de la procédure de traitement de l'extrait (**Figure IV - 4**), qui permet de le séparer en quatre phases distinctes (la phase hydrophobe supérieure, la phase hydrophile, la phase hydrophobe inférieure et le pied), semble nécessaire en raison de sa relative complexité dans l'enchaînement des opérations.

■ Les voies de valorisation envisagées pour les deux phases hydrophobes ainsi que pour la phase hydrophile, en particulier son recyclage vers l'extraction, devront être validées.

■ La procédure de démixtion des deux phases hydrophobes, qui nécessite l'utilisation de grandes quantités d'éthanol absolu et, dans une moindre mesure, d'éther diéthylique, devra être adaptée en prévision de sa mise en œuvre à l'échelle industrielle.

■ En raison de leur forte sensibilité à l'eau, une amélioration de la durabilité des agromatériaux mis en forme apparaît comme indispensable. Même si leur enduction par un film d'huile de tournesol permet le renforcement de leur caractère hydrophobe, de nouveaux post-traitements (traitement thermique, traitement dans un bain d'huile chaude, enduction par

immersion dans des huiles siccatives comme l'huile de lin...) pourraient être envisagés afin d'améliorer leur imperméabilité de surface.

Outre le présent manuscrit, ce travail de thèse a également fait l'objet d'autres productions scientifiques :

<u>Publication dans une revue internationale, avec comité de lecture :</u>

Evon, Ph., Vandenbossche, V., Pontalier, P.Y., Rigal, L., Direct extraction of oil from sunflower seeds by twin-screw extruder according to an aqueous extraction process: feasibility study and influence of operating conditions. *Ind. Crops Prod.*, **26** (3), 351-359 (2007).

Communication internationale par voie d'affichage, avec comité de lecture et acte publié :

Evon, **Ph.**, **Vandenbossche**, **V.**, **Pontalier**, **P.Y.**, **Rigal**, **L.**, Transformation of sunflower whole plant by twin-screw extrusion technology according to an aqueous process: direct applications of the fractions obtained as bases for industrial products. *Proceedings of the 15th European Biomass Conference & Exhibition*, Berlin, Germany (2007).

• Communication internationale par voie d'affichage et par oral, avec comité de

lecture :

Evon, **Ph.**, **Vandenbossche**, **V.**, **Pontalier**, **P.Y.**, **Rigal**, **L.**, Aqueous extraction of sunflower oil by twin-screw extruder: feasibility study, influence of screw configuration and operating conditions. *First Symposium on Sunflower Industrial Uses*, International Sunflower Association, Faculty of Agriculture, Udine, Italy (2006).

• <u>Communications internationales par voie d'affichage, avec comité de lecture :</u>

Evon, **Ph.**, **Vandenbossche**, **V.**, **Pontalier**, **P.Y.**, **Rigal**, **L.**, Aqueous extraction of oleic sunflower oil from whole plant by twin-screw extruder: feasibility study, influence of screw configuration and operating conditions. *First International Congress on Green Process Engineering*, LGC, INP-ENSIACET, Toulouse, France (2007).

Evon, **Ph.**, **Vandenbossche**, **V.**, **Pontalier**, **P.Y.**, **Rigal**, **L.**, Aqueous extraction of oil from sunflower seeds in batch reactor: reorganization of the mixing in three formulated fractions. 98^{th} AOCS Annual Meeting & Expo, AOCS, Québec City, QC, Canada (2007).

Partie expérimentale

PE.1. DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES

PE.1.1. Teneur en impuretés des lots de graines de tournesol

La teneur en impuretés est déterminée selon la norme française NF V 03-904. Elle consiste à séparer les impuretés oléagineuses (graines d'autres types) et non oléagineuses (morceaux de tiges et de capitules, cailloux...) des graines préalablement séchées. La quantité d'impuretés séparées et séchées à $103 \pm 2^{\circ}$ C permet de calculer le taux d'impuretés dans le lot de graines traité. Noté I, ce dernier est exprimé en pourcentage en masse et est égal à :

$$\mathbf{I} = \frac{\mathbf{m}_2}{\mathbf{m}_1} \times 100$$

m₁ est la masse de l'échantillon sec traité (en g).
m₂ est la masse d'impuretés séparées et séchées (en g).

PE.1.2. Broyage de la matière végétale solide en prévision de son analyse

Avant toute analyse, un broyage fin de la matière végétale solide est pratiqué à l'aide du broyeur à couteaux Ika Werke MF 10 basic. Selon la taille de particule préconisée pour les manipulations ultérieures, le broyeur à couteaux est muni d'une grille dont les trous ont une taille égale à 0,5 mm, à 1 mm ou à 2 mm.

PE.1.3. Teneur en eau et en matières volatiles

La teneur en eau et en matières volatiles (ou humidité) est déterminée selon la norme française NF V 03-903. Elle correspond à la perte de masse subie par l'échantillon après chauffage dans une étuve à $103 \pm 2^{\circ}$ C jusqu'à poids constant. Notée H, la teneur en eau et en matières volatiles est exprimée en pourcentage en masse et est égale à :

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100$$

m₀ est la tare du creuset (en g).

 m_1 est la masse du creuset et de la prise d'essai avant chauffage (en g).

 m_2 est la masse du creuset et du résidu après chauffage jusqu'à poids constant (en g).

Exprimée elle aussi en pourcentage en masse, la teneur en matières sèches de l'échantillon est notée MS et se déduit de la valeur de H :

$$MS = 100 - H = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \times 100$$

PE.1.4. Teneur en matières minérales et en matières organiques

La teneur en matières minérales (ou cendres minérales) est déterminée selon la norme française NF V 03-322. L'échantillon subit une calcination dans un four à 550°C jusqu'à poids constant. Pesé, le résidu calciné obtenu est une poudre grise, claire et légère. Notée MM, la teneur en matières minérales est exprimée en pourcentage en masse et est égale à :

$$MM = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100$$

m₀ est la tare du creuset (en g).

 m_1 est la masse du creuset et de la prise d'essai avant chauffage (en g). m_2 est la masse du creuset et du résidu après calcination jusqu'à poids constant (en g).

La différence pondérale entre la masse de matières sèches et la masse de matières minérales correspond à la masse de matières organiques. Notée MO et exprimée elle aussi en pourcentage en masse, la teneur en matières organiques de l'échantillon peut donc être donnée par la différence :

MO = MS - MM

PE.1.5. Teneur en lipides des solides et des phases hydrophobes

La teneur en lipides est déterminée selon la norme française NF V 03-908. Pour les solides, la prise d'essai est d'abord broyée et pesée (de 10 à 15 grammes). Pour les phases hydrophobes, elle est préalablement mélangée à du sable de Fontainebleau. Puis, les lipides sont extraits dans un appareil d'extraction continue (Soxhlet) de 125 mL à l'aide du cyclohexane. Après cinq heures d'extraction à un rythme d'un siphonage toutes les dix minutes, le solvant est éliminé par évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif. Les dernières traces d'hexane sont chassées en plaçant le ballon de l'appareil dans une étuve à $103 \pm 2^{\circ}$ C

jusqu'à poids constant. L'extrait obtenu est pesé. Notée L, la teneur en lipides est exprimée en pourcentage en masse et est égale à :

$$\mathbf{L} = \frac{\mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_0}{\mathbf{m}_1} \times 100$$

 \mathbf{m}_0 est la tare du ballon et du régularisateur d'ébullition (pierre ponce) (en g). \mathbf{m}_1 est la masse de la prise d'essai (en g). \mathbf{m}_2 est la masse du ballon, du régularisateur d'ébullition (pierre ponce) et de l'extrait lipidique après séchage (en g).

La matière végétale présentant généralement un caractère hygroscopique, les poudres solides disposent d'une humidité résiduelle ($H_{résiduelle}$) tout au long de leur stockage et malgré leur séchage préalable. La teneur en lipides par rapport à la matière sèche s'exprime donc de la façon suivante :

$$\mathbf{L} = \frac{\mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_0}{\mathbf{m}_1} \times \frac{1}{1 - \mathbf{H}_{\text{résiduelle}}} \times 100$$

Pour les solides uniquement, il est également possible de procéder à une extraction accélérée au cyclohexane à l'aide d'un appareil de type Dionex ASE 200 Accelerated Solvent Extractor. Celui-ci utilise des conditions opératoires préalablement optimisées :

- 105°C pour la température du four.
- 70 bars pour la pression au sein de la cartouche.
- Quatre cycles d'extraction de dix minutes.
- Réintroduction automatique de solvant propre dans la cartouche avant chaque cycle.

Plus rapide, cette technique d'analyse nécessite surtout une prise d'essai moindre. Elle est donc préconisée lorsque la quantité de matière disponible n'est pas suffisante pour procéder à une extraction au Soxhlet. C'est notamment le cas des phases insolubles produites par extraction aqueuse de l'huile de tournesol en contacteur agité. Toutefois, afin d'éviter tout risque de détérioration de l'appareillage, il est impératif de sécher au préalable l'échantillon à analyser jusqu'à une teneur en eau et en matières volatiles inférieure à 5 % environ.

Enfin, la teneur en lipides des amandes obtenues après décorticage semi-industriel des graines entières est déterminée selon la norme française NF V 03-907 (analyse effectuée à l'atelier pilote du CRÉOL). Il s'agit d'une méthode rapide de détermination de la teneur en

lipides des graines oléagineuses par spectrométrie de résonnance magnétique nucléaire (RMN) à basse résolution et à onde continue.

PE.1.6. Teneur en lipides des phases hydrophiles

La teneur en lipides des phases hydrophiles est déterminée par extraction liquide/liquide à l'aide d'un mélange de chloroforme et de méthanol (1/2) (Bligh et Dyer, 1959). Après agitation à l'aide d'un vortex pendant quinze minutes, le mélange est centrifugé à 20°C, sous 3.000 g et pendant cinq minutes (centrifugeuse Sigma 6K15). La phase aqueuse (phase supérieure) est éliminée et la phase lipidique (phase inférieure) est alors collectée à l'aide d'une pipette Pasteur à travers le disque protéique formé. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif. Les dernières traces de chloroforme et de méthanol sont chassées en plaçant le ballon de l'appareil dans une étuve à $103 \pm 2^{\circ}$ C jusqu'à poids constant. L'extrait obtenu est pesé.

PE.1.7. Teneur en lipides des phases hydrophobes par démixtion PE.1.7.1. Démixtion à l'aide d'éthanol absolu

La teneur en lipides des phases hydrophobes peut être estimée après démixtion de celles-ci à l'aide d'éthanol absolu. Environ quatre grammes de l'échantillon à analyser sont exactement pesés dans un tube de centrifugation. Un volume de 10 mL d'éthanol absolu y est ensuite ajouté. Le tout est alors mélangé vigoureusement pendant deux minutes à l'aide d'un vortex puis centrifugé à 3.000 *g* pendant 5 minutes (centrifugeuse Sigma 6K15). Le surnageant liquide issu de la centrifugation est prélevé, filtré à l'aide d'un filtre en PTFE de 0,45 μ m puis transféré dans un ballon à col rôdé de 100 mL préalablement taré. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif. Les dernières traces d'éthanol sont chassées en plaçant le ballon de l'appareil dans une étuve à 103 ± 2°C jusqu'à poids constant. Puis, après refroidissement du ballon au dessiccateur, sa masse est à nouveau mesurée afin d'obtenir la masse de lipides extraits par différence avec la tare. Les essais sont réalisés en dupliquat et de manière totalement indépendante afin d'évaluer l'erreur expérimentale. Cinq étages successifs de démixtion sont effectués pour chaque échantillon de phase hydrophobe.

PE.1.7.2. Démixtion à l'aide d'un mélange d'éthanol et d'éther (3/1)

La teneur en lipides des phases hydrophobes peut aussi être estimée après démixtion de celles-ci à l'aide d'un mélange d'éthanol absolu et d'éther diéthylique (3/1). Le mode opératoire est alors identique en tous points à celui décrit dans le **Paragraphe PE.1.7.1**.

PE.1.8. Composition des huiles

PE.1.8.1. Composition en acides gras

La détermination du profil en acides gras des huiles de tournesol se fait dans un solvant spécifique, le TBME, après méthylation à l'aide du TMSH (norme française NF T 60-233). Les esters méthyliques d'acides gras ainsi obtenus lors de la transestérification sont alors analysés par chromatographie en phase gazeuses (CPG) en utilisant les paramètres suivants (norme française NF T 60-23) :

■ Colonne DB FFAP (J & W Scientific), 30 m × 0,32 mm, film de 25 µm d'épaisseur.

■ Température du four : maintien à 100°C pendant 1 minute, puis montée de 100 à 160°C à une vitesse de 10°C par minute, de 160 à 200°C à une vitesse de 1°C par minute et de 200 à 230°C à une vitesse de 10°C par minute, puis maintien à 230°C pendant 10 min.

- Gaz vecteur : hélium (débit de 1,5 mL/min).
- Détecteur FID, 300°C.
- Injecteur Split 100, 280°C.

L'identification des pics chromatographiques se fait par comparaison avec des mélanges standardisés (Sigma).

PE.1.8.2. Teneur en phosphore et en phospholipides

Les teneurs en phosphore et en phospholipides sont déterminées selon la norme française NF T 60-227. Après incinération de l'échantillon et attaque des cendres formées lors de la minéralisation par l'acide nitrique, l'ajout de réactif vanadomolybdique permet la formation d'un complexe phosphovanadomolybdique de couleur jaune entre les ions phosphoriques, vanadiques et molybdiques. Mesurée par spectroscopie UV à 460 nm et sur un appareil Hewlett Packard 8542 A, l'intensité de la coloration est rapportée à une courbe d'étalonnage préalablement établie à l'aide d'une solution étalon d'hydrogénophosphate de sodium (Na₂HPO₄). Elle permet de déterminer la quantité d'ions phosphates présents et donc la teneur en phospholipides est alors obtenue conventionnellement en multipliant le pourcentage en masse de phosphore par le coefficient 30 (cas de l'huile de tournesol).

PE.1.9. Teneur en protéines

La teneur en protéines est déterminée par la méthode du Kjeldhal selon la norme française NF V 18-100. Cette méthode consiste en la transformation par minéralisation de l'azote organique contenu dans l'échantillon traité en azote minéral (ammoniac) puis en le dosage acido-basique de cet ammoniac.

La minéralisation de la prise d'essai (de 0,5 à 1,5 gramme d'échantillon selon la teneur estimée en protéines) est effectuée par l'acide sulfurique concentré (12,5 mL à 95 %) en présence de deux pastilles de catalyseur (CuSO₄). Menée à 400°C à l'aide d'un appareil Tecator Digestor 2020, elle dure environ deux heures. Les produits de la réaction sont alors alcalinisés par une solution de soude à 40 %.

 $\begin{array}{l} CHON_{(protéines)} + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + H_20 + CO_2\\ \underline{Minéralisation \ avec \ l'acide \ sulfurique}\\ (NH_4)_2SO_4 + 2\ NaOH \rightarrow 2\ NH_3 + Na_2SO_4 + 2\ H_20\\ Réaction \ d'alcalinisation \ par \ la \ soude \end{array}$

Après refroidissement, l'ammoniac produit est entraîné de façon automatique par distillation à la vapeur à l'aide d'un appareil Tecator Kjeltec 2200. Afin de déterminer la teneur en azote total de la matière organique, l'ammoniac est ensuite titré par une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 N grâce au virage d'un mélange d'indicateurs colorés en solution dans de l'acide borique à 4 %, le vert de bromocrésol et le rouge de méthyle. Par convention, la teneur en protéines de l'échantillon est alors obtenue en multipliant la teneur en azote total par un facteur de conversion empirique. Ce coefficient prend en compte la masse molaire moyenne des acides aminés composant les protéines à quantifier. Il est fixé à 6,25 dans le cas du tournesol et à 5,7 pour la paille de blé. Notée P, la teneur en protéines est exprimée en pourcentage en masse et est égale à :

$$\mathbf{P} = 6,25 \times \frac{\mathbf{M}_{N} \times \mathbf{c} \times (\mathbf{V}_{1} - \mathbf{V}_{0})}{\mathbf{m}} \times 100$$

 M_N est la masse molaire de l'azote ($M_N = 14,007$ g/mol). c est la concentration de la solution d'acide chlorhydrique (en mol/L). V_0 est le volume utilisé de la solution d'acide chlorhydrique sur un échantillon blanc (en mL). V_1 est le volume utilisé de la solution d'acide chlorhydrique (en mL). m est la masse de la prise d'essai (en mg).

PE.1.10. Extraction sélective des protéines

La classification d'Osborne permet de distinguer les protéines végétales en quatre familles selon leur solubilité (Osborne, 1984). Dans le cas des protéines de tournesol, l'extraction sélective des protéines est réalisée sur une matière solide préalablement délipidée à l'aide du cyclohexane et broyée sous forme de poudre.

La poudre est ensuite mise en contact avec le solvant d'extraction sélective selon un ratio solvant/poudre égal à 20 (**Tableau PE - 1**). L'extraction liquide/solide s'effectue sous agitation magnétique, pendant trente minutes et à température ambiante (entre 20 et 25°C). Elle est suivie de la séparation liquide/solide qui se déroule en deux étapes. Le milieu est d'abord centrifugé durant quinze minutes à l'aide de la centrifugeuse Sigma 6K15, sous une accélération de 7.500 g et à une température de 20°C. Puis, le centrifugat est filtré sous vide et sur papier filtre Whatman GF/A. Ce papier présente l'avantage de ne pas adsorber les protéines.

La teneur en protéines des extraits est ensuite déterminée par la méthode du Kjeldhal (norme française NF V 18-100), méthode déjà décrite dans le **Paragraphe PE.1.9**.

Solvant	Eau déminéralisée	Solution de NaCl	Éthanol aqueux	Solution de soude
	(pH = 6,5)	(1 M)	(70 %)	(NaOH, pH = 11,0)
Fraction protéique	Albumines	Globulines	Prolamines	Glutélines

Tableau PE - 1:

Nature de la fraction protéique extraite selon le solvant d'extraction utilisé.

PE.1.11. Teneur en constituants pariétaux des solides

La teneur en constituants pariétaux (hémicelluloses, lignines et cellulose) est estimée par la méthode de Van Soest et Wine (Van Soest, 1963 ; Van Soest et Wine, 1967 et 1968). Basée sur la différence de solubilité des constituants dans deux types de détergents, cette méthode gravimétrique se pratique à partir d'échantillons préalablement séchés ($MS \ge 85 \%$), déshuilés et réduits sous forme de poudre afin de rendre le milieu le plus homogène possible (de 0,8 à 1,0 gramme par prise d'essai). Les réactions d'attaque de la matière végétale sont alors effectuées dans des frittés spéciaux, de porosité 2 et prévus pour s'adapter sur un système Fibertec M2. Ce dernier est équipé d'un dispositif de chauffage et de reflux permettant de faire l'ensemble des manipulations sans avoir à transvaser l'échantillon.

Lors de l'attaque NDF (Neutral Detergent Fiber), le détergent neutre utilisé est à base d'EDTA et solubilise l'ensemble des constituants non pariétaux (protéines, pectines...). La fraction organique du résidu insoluble représente alors la somme des constituants suivants : hémicelluloses, lignines et cellulose. Lors de la première attaque ADF (Acid Detergent Fiber), le détergent acide utilisé est à base de CTAB et d'acide sulfurique dilué. Il solubilise l'ensemble des composés non pariétaux ainsi que les hémicelluloses. La fraction organique du résidu insoluble correspondant est donc constituée de lignines et de cellulose. Une seconde attaque ADF permet ensuite de solubiliser les lignines. Elle est permise grâce à l'action d'un

oxydant puissant, le permanganate de potassium. Il en résulte alors un nouveau résidu contenant uniquement la cellulose dans sa fraction organique.

Notées respectivement H_c , L_i et C, les teneurs en hémicelluloses, lignines et cellulose sont exprimées en pourcentage en masse et se déterminent donc selon les deux schémas de principe suivants :

Matière \rightarrow H _c + L _i + C	Matière $\rightarrow L_i + C \rightarrow C$
Attaque NDF et calcination	Attaques ADF et calcination

PE.1.11.1. Réalisation de l'attaque NDF

Réalisée à l'aide de l'appareil Fibertec system M-Hot extractor, l'attaque NDF se fait par ajout à l'échantillon à analyser de 100 mL d'une solution composée de sodium lauryl sulfate, d'EDTA, de phosphate disodique, de borate de sodium décahydrate et d'éthylène glycol monoéthyl éther. Après une heure à ébullition, les réactifs sont éliminés par aspiration et le résidu est abondamment rincé à l'eau bouillante jusqu'à disparition de la mousse. Puis, il est séché à l'étuve à $103 \pm 2^{\circ}$ C pendant douze heures et calciné dans un four à 550°C pendant 3 heures. La pesée du fritté après séchage et calcination permet la détermination de la teneur globale en constituants pariétaux :

 $H_{c} + L_{i} + C = \frac{m_{2} - m_{3}}{m_{1} - m_{0}} \times 100$

m₀ est la tare du fritté (en g).

 m_1 est la masse du fritté et de la prise d'essai avant l'attaque NDF (en g). m_2 est la masse du fritté et du résidu après l'attaque NDF et séchage (en g). m_3 est la masse du fritté et du résidu après calcination (en g).

PE.1.11.2. Réalisation des deux attaques ADF

Également réalisée à l'aide de l'appareil Fibertec system M-Hot extractor, la première attaque ADF se fait par ajout à l'échantillon à analyser de 100 mL d'une solution composée de CTAB et d'acide sulfurique dilué. Après une heure à ébullition, les réactifs sont éliminés par aspiration et le résidu est abondamment rincé à l'eau bouillante jusqu'à disparition de la mousse. Il est ensuite séché à l'étuve à $103 \pm 2^{\circ}$ C pendant douze heures avant de subir une seconde attaque ADF permettant l'élimination de la lignine.

Celle-ci se fait à l'aide de l'appareil Fibertec system M-Cold extractor par ajout au résidu de 25 mL d'un mélange d'une solution saturée de permanganate de potassium (50 g/L) et d'une solution tampon composée de nitrate de fer, de nitrate d'argent, d'acide acétique glacial, d'acétate de potassium et d'alcool butylique tertiaire (2/1). Après 90 minutes de mise en contact, les réactifs sont éliminés par aspiration et le résidu est rincé à l'aide d'une solution déminéralisante faite d'acide oxalique dihydrate, d'éthanol et d'acide chlorhydrique. Une fois l'obtention de fibres de couleur blanche (rinçage pendant 30 minutes au maximum), deux lavages à l'éthanol et deux rinçages à l'acétone sont encore nécessaires avant le séchage du résidu cellulosique à l'étuve à $103 \pm 2^{\circ}$ C pendant douze heures puis sa calcination dans un four à 550°C pendant 3 heures. La pesée du fritté après chaque séchage et calcination permet la détermination des teneurs en lignines et cellulose :

$$L_i + C = \frac{m_2 - m_4}{m_1 - m_0} \times 100$$
 et $C = \frac{m_3 - m_4}{m_1 - m_0} \times 100$ soit $L_i = \frac{m_2 - m_3}{m_1 - m_0} \times 100$

m₀ est la tare du fritté (en g).

 m_1 est la masse du fritté et de la prise d'essai avant la première attaque ADF (en g). m_2 est la masse du fritté et du résidu après la première attaque ADF et séchage (en g). m_3 est la masse du fritté et du résidu après la seconde attaque ADF et séchage (en g). m_4 est la masse du fritté et du résidu après calcination (en g).

PE.1.12. Teneur en sucres totaux

La teneur en sucres totaux est déterminée par la méthode du phénol sulfurique de Dubois et al. (1956). 0,6 mL de chaque échantillon à analyser (de l'eau déminéralisée dans le cas du blanc) sont introduits dans des tubes à essai auxquels on rajoute 0,6 mL d'une solution de phénol à 5 % (m/m) dans l'eau et 3,0 mL d'acide sulfurique concentré. Après homogénéisation vigoureuse à l'aide d'un vortex, les tubes sont placés dans un bain-marie à 20°C pendant 30 minutes. Mesurée par spectroscopie UV à 480 nm et sur un appareil Hewlett Packard 8542 A, l'intensité de la coloration est rapportée à une courbe d'étalonnage préalablement établie à l'aide d'une solution de D(+)-xylose, dans une gamme de concentration de 0 à 100 mg/L.

PE.1.13. Teneur en acide galacturonique

La teneur en acide galacturonique est déterminée selon la méthode de Blumenkrantz et Asboe-Hansen (1973). Le dosage repose sur la formation d'un complexe chromophore de couleur rose (**Figure PE - 1**) qui est dosé par spectroscopie d'absorption UV.



Figure PE - 1 :

Principe du dosage de l'acide galacturonique par la méthode de Blumenkrantz et Asboe-Hansen (1973).

Les échantillons à analyser sont solubilisés dans l'eau afin d'obtenir des solutions de concentration voisine de 100 mg/L. Parallèlement, des étalons externes sont préparés à l'aide d'une solution mère d'acide D(+)-galacturonique, dans une gamme de concentration de 0 à 100 mg/L.

Dans des tubes de volume proche de 10 mL, on introduit 0,5 mL de la solution à analyser (échantillon, étalon ou eau déminéralisée pour le blanc) et 3,0 mL d'une solution de tétraborate de sodium à 0,0125 M dans l'acide sulfurique concentré.

Bouchés, les tubes sont ensuite plongés pendant 15 minutes dans un bain-marie à 100°C puis refroidis dans un bain de glace. Ils sont analysés l'un après l'autre selon la procédure suivante :

■ Ajout de 50 µL d'une solution à 0,15 % (m/v) de m-hydroxydiphényl dans la soude à 0,5 % (réactif).

■ Homogénéisation vigoureuse à l'aide d'un vortex.

■ Mesure de l'absorption par spectroscopie UV à 520 nm, sur un appareil Hewlett Packard 8542 A et pendant 6 minutes.

La valeur d'absorption retenue est la valeur maximale atteinte durant la cinétique. Le calcul du taux d'acide galacturonique, présent sous forme de polymère dans l'échantillon, doit également tenir compte de l'ajout de molécules d'eau lors de l'hydrolyse des liaisons glycosidiques.

PE.1.14. Teneur en composés hydrosolubles

La teneur en composés hydrosolubles est déterminée selon une méthode gravimétrique. Une masse d'environ un gramme de matière préalablement séchée est introduite dans un fritté spécial (porosité 2). Celui-ci est placé sur l'appareil Fibertec Tecator M1017. En immersion dans 100 mL d'eau déminéralisée, la matière est portée à ébullition pendant une heure. Puis, l'eau est éliminée par aspiration et le résidu est séché dans une étuve

à $103 \pm 2^{\circ}$ C pendant douze heures. La pesée du fritté après séchage permet la détermination de la teneur globale en composés hydrosolubles :

$$CH = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100$$

m₀ est la tare du fritté (en g).

 m_1 est la masse du fritté et de la prise d'essai préalablement séchée avant ébullition (en g). m_2 est la masse du fritté et du résidu après ébullition et séchage (en g).

PE.1.15. Teneur en huile essentielle

PE.1.15.1. Mode d'extraction

Broyés grossièrement, les échantillons sont hydrodistillés dans un ballon de 6 litres durant huit heures selon la méthode préconisée par la pharmacopée française.

PE.1.15.2. Analyse de l'huile essentielle

Les composés aromatiques des huiles essentielles sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à la spectrométrie de masse (SM). Le système utilisé est un appareil Hewlett Packard composé d'un chromatographe à gaz (modèle 5890) couplé à un détecteur quadripôle SM (modèle 5971). Les paramètres utilisés pour l'analyse sont les suivants :

• Colonne capillaire en silice fondue revêtue d'une phase stationnaire apolaire OV 101 (0,22 mm \times 50 m).

■ Température du four : maintien à 60°C pendant 1 minute, puis montée de 60 à 220°C à une vitesse de 3°C par minute.

- Gaz vecteur : hélium.
- Spectromètre : 70eV.

L'identification des différents constituants est permise grâce à l'utilisation de bases de données contenant les spectres de masse de très nombreuses molécules odorantes. Elle s'accompagne pour chacun d'eux d'un niveau de fiabilité de l'identification (NFI).

PE.2. MISE EN ŒUVRE DE L'EXTRUDEUR BI-VIS

Fabriqué par la société Clextral, l'extrudeur bi-vis utilisé est de type BC 45. Il s'agit d'un extrudeur bi-vis à vis co-rotatives et co-pénétrantes.

PE.2.1. Description de la machine

Constitué d'un fourreau entièrement modulable, l'extrudeur bi-vis Clextral BC 45 se compose de 7 modules de 20 cm de long, assemblés entre eux par des colliers. Ces modules peuvent être ouverts pour l'introduction de matière solide, fermés ou équipés de grilles de filtration. Semi-cylindriques, celles-ci sont montées sous un module dont elles occupent les trois quarts de la longueur. Elles sont percées de trous coniques de 1 mm de diamètre intérieur et 2 mm de diamètre extérieur, au nombre de huit par cm². Tous les modules sont équipés d'une circulation d'eau de refroidissement. Les modules fermés peuvent être chauffés par induction avec des fours à induthermes de 5 kW. La régulation thermique est assurée individuellement sur chaque module par contrôle du chauffage et du débit d'eau de refroidissement. De plus, chaque module dispose de deux ouvertures permettant l'introduction de liquides ou l'installation de pipes de dégazage.

Les vis sont entraînées par un moteur à vitesse variable par l'intermédiaire d'un boîtier de réduction. Le moteur est alimenté par un courant continu dont l'intensité est mesurée en permanence. Elle permet de calculer l'énergie mécanique spécifique (EMS) fournie à la matière dans l'extrudeur. Afin de protéger le moteur et le boîtier de transmission de contraintes mécaniques trop fortes, l'alimentation électrique est coupée dès que l'intensité dépasse une certaine valeur, notée I_n (I_n \approx 100 A selon le constructeur).

Le pilotage de l'installation est effectué directement à partir d'une armoire de commande où sont donc également lus les paramètres de fonctionnement de l'extrudeur bi-vis (ampérage, vitesses de rotation des vis) et les températures des différents modules constituant le fourreau.

PE.2.2. Description des périphériques de la machine

PE.2.2.1. Le doseur utilisé pour l'introduction du solide

- Fabricant : Clextral.
- <u>Type :</u> 40 (trémie équipée de deux vis sans fin parallèles).
- <u>Volume de la trémie d'alimentation :</u> 40 L.
- <u>Vitesse maximale des vis :</u> 227 rpm.
- <u>Puissance :</u> 0,75 kW.

PE.2.2.2. Le doseur utilisé pour l'introduction des fibres

- <u>Fabricant</u> : K-Tron Soder.
- <u>Type:</u> KCL-KT20 (trémie équipée de deux vis sans fin parallèles).
- <u>Volume de la trémie d'alimentation :</u> 12 L.

■ <u>Fréquence maximale (rotation des vis)</u>: 87 Hz soit un débit maximal d'introduction des fibres égal à 4,0 kg/h pour la paille de blé (broyage à 6 mm), et à 7,4 kg/h pour l'écorce de tige de tournesol (broyage à 6 mm).

PE.2.2.3. La pompe utilisée pour l'introduction de l'eau

■ <u>Type de pompe :</u> pompe volumétrique à piston DKM K20-2-P32 (débit maximal d'introduction d'eau de 87 L/h).

Introduction de liquide : possible sur chacun des éléments de fourreau grâce à des orifices prévus à cet effet.

PE.2.3. Mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis

PE.2.3.1. Expression de l'huile par trituration des graines entières

La trituration des graines de tournesol en extrudeur bi-vis permet l'expression de l'huile. Elle se fait selon la procédure suivante :

■ Fixer les températures de consigne du fourreau.

Attendre la stabilité des températures mesurées et s'assurer que ces températures sont bien égales aux consignes.

- Faire tourner lentement les vis.
- Alimenter doucement en graines.

• Augmenter progressivement et jusqu'aux valeurs souhaitées la vitesse de rotation des vis et le débit d'alimentation en graines.

• Afin de ne pas bloquer l'appareil, l'intensité du courant consommé par le moteur doit toujours rester inférieure à la valeur limite (I_n) .

■ S'assurer que le(s) filtrat(s) d'expression s'écoule(nt) librement par les pores du (des) module(s) de filtration.

■ Laisser le temps à l'appareil d'atteindre son régime de fonctionnement stable (entre 20 et 25 minutes).

Prélever le tourteau gras et le(s) filtrat(s). Le temps de prise des échantillons est fixé à vingt minutes pour chaque essai.

PE.2.3.2. Extraction aqueuse de l'huile

Pour l'extraction aqueuse pratiquée à partir des graines, l'injection d'eau déminéralisée ne commence qu'après l'introduction des graines et l'obtention d'un filtrat d'expression. Le résidu ligno-cellulosique est introduit dans un troisième temps.

Pour l'extraction aqueuse pratiquée à partir des tourteaux gras, l'eau déminéralisée est injectée en premier et l'alimentation en tourteau gras ne débute que lorsque le liquide commence à s'écouler librement au niveau du filtre. Le résidu ligno-cellulosique est introduit dans un troisième temps.

Pour l'extraction aqueuse pratiquée à partir de la plante entière de tournesol, l'eau déminéralisée doit impérativement être injectée en premier. En effet, sans ajout préalable de ce tiers solvant, la forte teneur en fibres de la plante entière conduirait à un blocage irréversible de l'appareil. L'alimentation en plante entière ne débute que lorsque le liquide commence à s'écouler librement au niveau du filtre.

Puis, la vitesse de rotation des vis et les débits d'introduction du solide et du liquide sont augmentés progressivement jusqu'aux valeurs souhaitées. Après l'obtention d'un régime de fonctionnement stable de l'appareil, les prélèvements du tourteau et du filtrat d'extraction sont effectués. Le temps de prise des échantillons est fixé à vingt minutes pour chaque essai.

PE.2.4. Détermination de la distribution des temps de séjour

PE.2.4.1. Choix du traceur

Les temps de séjour sont déterminés par injection d'érythrosine (colorant E127), sel disodique de la tétraiodofluorescine. Ce traceur a été choisi pour ses caractéristiques neutres vis-à-vis du procédé et parce qu'il permet une bonne coloration de nombreuses matières végétales, elles-mêmes souvent fortement colorées ou sombres.

PE.2.4.2. Protocole pour la détermination des DTS PE.2.4.2.1. DTS en phase solide

Pour la détermination des DTS en phase solide, un échantillon de graines est préalablement imbibé d'érythrosine. Pour ce faire, 250 grammes de graines broyées sont laissées en contact avec 500 mL d'une solution d'érythrosine à 1 % (m/v) dans l'eau pendant 24 heures. Puis, l'échantillon est séché jusqu'aux conditions d'entrée du solide. En quelques secondes, une masse de quinze grammes de cet échantillon coloré est introduite à la main au niveau de l'entrée solide du réacteur. L'introduction du traceur dans le réacteur est considérée comme une impulsion de Dirac. Elle est donc supposée ne pas perturber le régime permanent.

À partir du temps initial, le solide est prélevé à la sortie toutes les dix secondes sur une durée d'au moins six minutes. Les échantillons sont ensuite stockés en chambre froide à 3°C. Puis, ils sont séchés à l'étuve à 103 ± 2 °C pendant 12 heures. En prévision de leur analyse, ils sont ensuite broyés finement pendant trente secondes à l'aide d'un moulin à café de type Krups KM 75.

PE.2.4.2.2. DTS en phase liquide

La détermination des DTS en phase liquide se fait en même temps que pour le solide. À partir du temps initial, le filtrat est donc lui aussi prélevé toutes les dix secondes à la sortie. Puis, les échantillons sont stockés en chambre froide à 3°C avant leur analyse.

Les DTS obtenues pour la phase liquide caractérisent non seulement le transport du liquide libre (celui qui n'est pas dans le solide) mais aussi celui du liquide transporté par le solide jusqu'aux contre-filets au niveau desquels il en est expulsé. Les DTS de la phase liquide sont donc la résultante de ces deux effets qui ne peuvent être séparés dans l'appareil.

PE.2.4.3. Conditions de mesure de la coloration

La détermination de la concentration (C) en traceur dans les différents échantillons prélevés fait méthode colorimétrique. L'appareil se par d'analyse est un spectrophotocolorimètre de type Data Color ACS ICS, piloté par le logiciel Chroma QC. L'illumant utilisé est de type D 65. Normalisée par la Commission Internationale à l'Éclairage (CIE), cette source lumineuse correspond à la lumière du jour avec UV. L'observateur mis en œuvre est l'observateur 10°, défini lui aussi par la CIE. Les cônes et les bâtonnets y reçoivent tous les deux l'information : vision colorée et intensité lumineuse.

La couleur peut être caractérisée par trois grandeurs visualisables en trois dimensions et qui sont à la base de la colorimétrie. Plusieurs types de référentiels existent. Pour cette étude, le référentiel choisi est le référentiel CIE L*a*b* 1986, recommandé par la CIE pour l'étude des surfaces.

La géométrie de mesure est un système 45/0 (illumination à 45° , lecture à 0°). La surface de l'échantillon est éclairée sous un angle de 45° et seule la lumière réfléchie perpendiculairement à la surface de l'échantillon est prise en compte pour la mesure.

PE.2.4.4. Principe de mesure de la coloration

Les matières à analyser sont placées dans une boîte de Pétri pour les solides et les liquides obtenus par extraction aqueuse ou dans une cuve en plastique pour les filtrats d'expression. Puis, l'appareil fait un balayage du spectre de 400 à 700 nm, pour un pas fixé à 10 nm. Pour chaque échantillon, les mesures sont répétées cinq fois consécutivement. Les données mesurées sont ensuite traitées sur ordinateur. Les valeurs des composantes trichromatiques sont converties en coordonnées L, a et b. Dans l'espace couleur L*a*b*, L* indique la clarté tandis que a* et b* sont les coordonnées de chromaticité : +a* va vers le rouge alors que -a* va vers le vert et +b* va vers le jaune alors que -b* va vers le bleu.

Le rapport a* est utilisé pour évaluer la proportion de rouge provenant de l'érythrosine. Il est ainsi possible de tracer des courbes montrant l'évolution de la valeur de a* et donc de la coloration en fonction du temps. Normées par la surface, ces courbes correspondent aux DTS des solides et des liquides.

PE.2.4.5. Détermination des grandeurs caractéristiques

La détermination des moments d'ordre 1 et 2 est réalisée à partir des mesures issues du spectrophotocolorimètre selon le protocole suivant :

■ Calcul de la ligne de base (moyenne du signal sur les points précédant le pic).

■ Correction des valeurs C(t) (concentration en traceur) par soustraction de la valeur de la ligne de base.

Intégration numérique de la fonction C(t) par la méthode des trapèzes et détermination de la fonction de distribution du temps de séjour E(t).

$$\mathbf{E}(t) = \frac{\mathbf{C}(t)}{\sum \mathbf{C}(t) \times \Delta t}$$

avec
$$\sum C(t) \times \Delta t = C(t_0) \times \frac{t_1 - t_0}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} C(t_i) \times \frac{t_{i+1} - t_{i-1}}{2} + C(t_n) \times \frac{t_n - t_{n-1}}{2}$$

C(t) est la concentration en traceur dans l'échantillon prélevé à l'instant t. Δt est la période d'échantillonnage.

PE.2.5. Détermination de la répartition massique de solide sec

Le volume libre des éléments de vis constituant le profil mis en oeuvre a été déterminé par la relation suivante :

$$V_{\text{libre}} = V_{\text{fourreau}} - (2 \times V_{\text{vis}}) \text{ avec } V_{\text{fourreau}} = S_{\text{fourreau}} \times L_{\text{fourreau}}$$

 $V_{fourreau}$ est le volume du fourreau pour chaque élément de vis considéré. $S_{fourreau}$, section transversale du fourreau (4606 mm² pour l'extrudeur bi-vis Clextral BC 45). $L_{fourreau}$ est la longueur du fourreau pour chaque élément de vis considéré.

Compte tenu de l'usure importante des éléments de vis utilisés au cours de ce travail, le volume V_{vis} a été déterminé par différence de niveau après immersion dans l'eau de l'élément de vis considéré (**Tableau PE - 2**). Pour tenir compte du volume des arbres de l'extrudeur, les orifices de passage des arbres ont été bouchés à l'aide de ruban adhésif.

	Notation	Pas (mm)	Longueur (cm)	V _{vis} (cm ³)	V _{fourreau} (cm ³)	V _{libre} (cm ³)	V _{libre} (%)
Vis de - convoyage - à double filet -	T2F66	66	10	132,8	460,6	195,0	42,3
	C2F50	50	10	150,5	460,6	159,6	34,7
	C2F33	33	10	146,5	460,6	167,6	36,4
			5	78,9	230,3	72,5	31,5
	C2F25	25	5	79,1	230,3	72,1	31,3
Vis de convoyage à simple filet	C1F33	33	10	161,1	460,6	138,4	30,0
	C1F25	25	10	158,1	460,6	144,4	31,4
			5	88,0	230,3	54,3	23,6
	C1Fr15 (rainurées)	15	10	144,5	460,6	171,6	37,3
Contre- filets	CF1C-25	- 25	5	83,0	230,3	64,3	27,9
	CF1Cr-15 (rainurés)	- 15	5	81,5	230,3	67,3	29,2
Éléments _ restrictifs	MAL 0 ou DM	-	1	16,6	46,1	12,9	28,0
	MAL 2 ou BB	-	1	15,9	46,1	14,3	31,0

Tableau PE - 2 :

Volume libre des éléments de vis utilisés lors des manipulations effectuées avec l'extrudeur bi-vis Clextral BC 45 (détermination réalisée après immersion dans l'eau de l'élément de vis considéré).

Le niveau de remplissage de chaque zone du profil de vis est ensuite évalué par le calcul de la densité apparente du solide sec $(d_{apparente})$ qui se définit comme le rapport de sa masse (m_{sec}) par le volume libre des éléments de vis associés :

$$d_{apparente} = \frac{m_{sec}}{V_{libre}}$$

PE.2.6. Traitement des échantillons issus de l'extrudeur bi-vis PE.2.6.1. Élimination du pied solide des filtrats par centrifugation

PE.2.6.1.1. Cas du traitement des graines entières et des tourteaux gras

Les filtrats sont centrifugés dans la centrifugeuse Sigma 6K15 afin de séparer le pied de l'huile exprimée. La teneur en pied du filtrat est notée T_P . Elle est exprimée en pourcentage en masse et est égale à :

$$T_{P} = \frac{m_{3}}{m_{1}} \times 100 = \frac{m_{3}}{m_{2} + m_{3}} \times 100 \text{ avec } m_{1} = m_{2} + m_{3}$$

 m_1 est la masse de filtrat traité par centrifugation (en g). m_2 est la masse de surnageant obtenu en fin de centrifugation (en g). m_3 est la masse de pied séparé du surnageant en fin de centrifugation (en g). Les conditions de centrifugation sont différentes selon la nature du filtrat à traiter :

■ Les filtrats d'expression obtenus par trituration des graines entières sont traités sous 8.000 g, pendant 30 minutes et à une température de 20°C.

• Les filtrats d'extraction aqueuse obtenus à partir des graines entières ou des tourteaux gras sont traités sous 2.000 g, pendant 10 minutes et à une température de 20°C.

PE.2.6.1.2. Cas du traitement de la plante entière

Les filtrats d'extraction aqueuse obtenus à partir de la plante entière de tournesol peuvent être traités par centrifugation sous 10.000 g, pendant 10 minutes et à une température de 10°C. Néanmoins, afin de faciliter l'isolement ultérieur de la phase hydrophobe inférieure, il est préférable de séparer le pied par deux opérations successives :

- Filtration sur une toile métallique de mailles carrées de 100 µm de côté.
- Pressage manuel sur une toile en nylon de mailles carrées de 50 µm de côté.

PE.2.6.2. Traitement des surnageants des filtrats d'extraction aqueuse

PE.2.6.2.1. Cas du traitement des graines entières et des tourteaux gras

Le surnageant est traité à l'aide de l'homogénéisateur à haute pression APV 1000. Inspirées des travaux de Mechling (2002), les conditions de traitement du surnageant alors mises en œuvre comportent deux cycles d'homogénéisation successifs sous une pression de 300 bars.

Une étape de centrifugation est alors nécessaire afin de faciliter la séparation des deux phases ultimes. Elle est effectuée dans les mêmes conditions que pour l'élimination du pied : 2.000 g pendant 10 minutes et à une température de 20°C. Elle permet également d'éliminer les particules solides résiduelles du mélange (culot de centrifugation). La phase hydrophobe est alors isolée par filtration sur une toile en nylon de mailles carrées de 50 µm de côté. Elle est retenue sur la toile alors que le passant constitue la phase hydrophile.

Notées respectivement T_F , $T_{F'}$ et T_C , les teneurs en phase hydrophobe, en phase hydrophile et en culot de centrifugation sont exprimées en pourcentage en masse et sont égales à :

$$T_{\rm F} = \frac{m_2}{m_1} \times (100 - T_{\rm P}) = \frac{m_2}{m_2 + m_3 + m_4} \times (100 - T_{\rm P}),$$
$$T_{\rm F'} = \frac{m_3}{m_1} \times (100 - T_{\rm P}) = \frac{m_3}{m_2 + m_3 + m_4} \times (100 - T_{\rm P})$$

$$T_{\rm C} = \frac{m_4}{m_1} \times (100 - T_{\rm P}) = \frac{m_4}{m_2 + m_3 + m_4} \times (100 - T_{\rm P}),$$

avec
$$m_1 = m_2 + m_3 + m_4$$
 et $T_F + T_{F'} + T_C + T_P = 100$

 m_1 est la masse de surnageant traité par centrifugation (en g). m_2 est la masse de phase hydrophobe obtenue après filtration sur la toile en nylon (en g). m_3 est la masse de phase hydrophile obtenue après filtration sur la toile en nylon (en g). m_4 est la masse de culot de centrifugation séparé du surnageant en fin de centrifugation (en g).

PE.2.6.2.2. Cas du traitement de la plante entière

Dans le cas particulier de la plante entière de tournesol, le surnageant est composé de trois phases ultimes : la phase hydrophobe supérieure, la phase hydrophile et la phase hydrophobe inférieure. Avant toute tentative de séparation de ces trois phases, le surnageant est d'abord traité à l'aide de l'homogénéisateur à haute pression APV 1000, toujours en deux cycles d'homogénéisation successifs et sous une pression de 300 bars. Plus dense que les deux autres phases constituant le surnageant, la phase hydrophobe inférieure peut alors être séparée par centrifugation, avec les conditions suivantes : 2.000 *g* pendant 10 minutes et à une température de 20° C.

Le mélange restant n'est alors plus constitué que de la phase hydrophobe supérieure et de la phase hydrophile. Une simple décantation par gravité pendant une nuit permet dans un premier temps d'isoler environ 60 % de la phase hydrophile. Puis, une seconde centrifugation est effectuée dans les mêmes conditions que la précédente. Elle permet de séparer plus efficacement la phase hydrophobe supérieure du reste de la phase hydrophile. La phase hydrophobe supérieure est alors isolée par filtration sur une toile en nylon de mailles carrées de 50 µm de côté. Elle est retenue sur la toile alors que le passant constitue le reste de la phase hydrophile.

Lors de la seconde centrifugation, un culot de centrifugation est également obtenu en faible proportion. Son aspect ainsi que sa composition chimique rappellent ceux de la phase hydrophobe inférieure, isolée lors de la première centrifugation.

Notées respectivement T_F , $T_{F'}$, $T_{F''}$ et T_C , les teneurs en phase hydrophobe supérieure, en phase hydrophile, en phase hydrophobe inférieure et en culot de centrifugation sont exprimées en pourcentage en masse et sont égales à :

$$T_{\rm F} = \frac{m_2}{m_1} \times (100 - T_{\rm P}) = \frac{m_2}{m_2 + m_3 + m_4 + m_5} \times (100 - T_{\rm P}),$$

$$T_{F'} = \frac{m_3}{m_1} \times (100 - T_P) = \frac{m_3}{m_2 + m_3 + m_4 + m_5} \times (100 - T_P)$$
$$T_{F''} = \frac{m_4}{m_1} \times (100 - T_P) = \frac{m_4}{m_2 + m_3 + m_4 + m_5} \times (100 - T_P)$$
$$T_C = \frac{m_5}{m_1} \times (100 - T_P) = \frac{m_5}{m_2 + m_3 + m_4 + m_5} \times (100 - T_P),$$
avec $m_1 = m_2 + m_3 + m_4 + m_5$ et $T_F + T_{F'} + T_{F''} + T_C + T_P = 100$

m₁ est la masse de surnageant traité par centrifugation et décantation (en g).

 m_2 est la masse de phase hydrophobe supérieure obtenue après filtration sur la toile en nylon (en g).

 m_3 est la masse de phase hydrophile obtenue après décantation et filtration sur la toile en nylon (en g).

 \mathbf{m}_4 est la masse de phase hydrophobe inférieure obtenue après la première centrifugation (en g).

 m_5 est la masse de culot de centrifugation (phase hydrophobe inférieure résiduelle) obtenue après la seconde centrifugation (en g).

PE.2.6.3. Calcul des rendements d'extraction

PE.2.6.3.1. Extraction aqueuse directe des graines entières

Trois rendements d'extraction en huile sont calculés :

 \blacksquare R_G est le rendement en huile extraite sous forme de phase hydrophobe, calculé par rapport à la graine (en %).

 \blacksquare R_L est le rendement en huile extraite sous forme de phase hydrophobe, calculé par rapport à l'huile que la graine contient (en %).

 \blacksquare R_T est le rendement en huile extraite, calculé par rapport à l'huile résiduelle contenue dans le tourteau (en %).

Les rendements R_G, R_L et R_T se définissent de la façon suivante :

$$\mathbf{R}_{G} = \frac{\mathbf{Q}_{F} \times \mathbf{T}_{F} \times \mathbf{L}_{F}}{\mathbf{Q}_{G}} \times 100, \ \mathbf{R}_{L} = \frac{\mathbf{Q}_{F} \times \mathbf{T}_{F} \times \mathbf{L}_{F}}{\mathbf{Q}_{G} \times \mathbf{L}_{G}} \times 100$$

et
$$\mathbf{R}_{T} = \frac{(\mathbf{Q}_{G} \times \mathbf{L}_{G}) - (\mathbf{Q}_{T} \times \mathbf{L}_{T})}{\mathbf{Q}_{G} \times \mathbf{L}_{G}} \times 100$$

 Q_G est le débit massique d'alimentation en graines (en kg/h). Q_F est le débit massique de filtrat (en kg/h). Q_T est le débit massique de tourteau (en kg/h). L_G est la teneur massique en lipides des graines (en %).

 L_F est la teneur massique en lipides de la phase hydrophobe (en %).

 L_T est la teneur massique en lipides résiduels du tourteau (en %).

PE.2.6.3.2. Expression des graines entières et extraction aqueuse des tourteaux gras dans le même extrudeur bi-vis

Les rendements d'extraction en huile calculés sont de trois types : R_{G1} , R_{G2} et R_{TG} dans un premier temps, R_{L1} , R_{L2} et R_{TL} dans un second temps, R_{TT} dans un troisième temps.

 \blacksquare R_{G1} et R_{G2} sont les rendements calculés par rapport à la graine, respectivement en huile exprimée et en huile extraite (en %).

■ R_{TG} est le rendement total en huile exprimée et extraite, calculé par rapport à la graine (en %).

 \blacksquare R_{L1} et R_{L2} sont les rendements calculés par rapport à l'huile que la graine contient, respectivement en huile exprimée et en huile extraite (en %).

■ R_{TL} est le rendement total en huile exprimée et extraite, calculé par rapport à l'huile que la graine contient (en %).

■ R_{TT} est le rendement total en huile exprimée et extraite, calculé par rapport à l'huile résiduelle contenue dans le tourteau (en %).

Les rendements R_{G1} , R_{G2} , R_{TG} , R_{L1} , R_{L2} , R_{TL} et R_{TT} se définissent de la façon suivante :

$$R_{G1} = \frac{Q_{F1} \times T_{F1}}{Q_G} \times 100, R_{G2} = \frac{Q_{F2} \times T_{F2} \times L_{F2}}{Q_G} \times 100, R_{TG} = R_{G1} + R_{G2},$$

$$R_{L1} = \frac{Q_{F1} \times T_{F1}}{Q_G \times L_G} \times 100, \ R_{L2} = \frac{Q_{F2} \times T_{F2} \times L_{F2}}{Q_G \times L_G} \times 100, \ R_{TL} = R_{L1} + R_{L2}$$

et
$$\mathbf{R}_{TT} = \frac{(\mathbf{Q}_{G} \times \mathbf{L}_{G}) - (\mathbf{Q}_{T} \times \mathbf{L}_{T})}{\mathbf{Q}_{G} \times \mathbf{L}_{G}} \times 100$$

Q_{F1} est le débit massique de filtrat d'expression (en kg/h).

 \mathbf{Q}_{F2} est le débit massique de filtrat d'extraction aqueuse (en kg/h).

 T_{F1} est la teneur massique en huile exprimée du filtrat d'expression, après séparation du pied par centrifugation (en %).

 T_{F2} est la teneur massique en phase hydrophobe du filtrat d'extraction aqueuse (en %).

 L_{F2} est la teneur massique en lipides de la phase hydrophobe contenue dans le filtrat d'extraction aqueuse (en %).

PE.2.6.3.3. Expression des graines entières et extraction aqueuse des tourteaux gras dans deux extrudeurs bi-vis successifs

Lorsque les étages d'expression et d'extraction aqueuse sont pratiqués dans deux extrudeurs bi-vis successifs, les rendements en huile extraite au niveau du second étage (étage d'extraction aqueuse) sont d'abord calculés :

- par rapport au tourteau gras (ou tourteau d'expression) (R_{G2}).
- \blacksquare par rapport à l'huile que le tourteau gras contient (R_{L2}).

Pour rapporter ces rendements à la graine et à l'huile que la graine contient, il est nécessaire d'appliquer un facteur correctif (α_G pour R_{G2} , α_L pour R_{L2}), rapport entre la sortie solide et l'entrée solide pour l'étage d'expression. Le même facteur correctif α_L est également utilisé pour le calcul du rendement R_{TT} , rendement total en huile exprimée et extraite, calculé par rapport à l'huile résiduelle contenue dans le tourteau obtenu en fin d'extraction aqueuse.

$$\mathbf{R}_{\mathrm{TG}} = \mathbf{R}_{\mathrm{G1}} + (\boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{G}} \times \mathbf{R}_{\mathrm{G2}}) \text{ avec } \boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{G}} = \frac{\mathbf{Q}_{\mathrm{T1}}}{\mathbf{Q}_{\mathrm{G}}}$$

 \mathbf{R}_{TG} est le rendement total en huile exprimée et extraite, calculé par rapport à la graine (en %). \mathbf{R}_{G1} est le rendement en huile exprimée (étage d'expression), calculé par rapport à la graine (en %).

 \mathbf{R}_{G2} est le rendement en huile extraite (étage d'extraction aqueuse), calculé par rapport au tourteau gras (en %).

 $\mathbf{Q}_{\mathbf{G}}$ est le débit massique d'alimentation en graines pour l'étage d'expression (en kg/h).

 Q_{T1} est le débit massique de production de tourteau gras pour l'étage d'expression (en kg/h).

$$\mathbf{R}_{\mathrm{TL}} = \mathbf{R}_{\mathrm{L1}} + (\boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{L}} \times \mathbf{R}_{\mathrm{L2}}) \text{ avec } \boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{L}} = \frac{\mathbf{Q}_{\mathrm{T1}} \times \mathbf{L}_{\mathrm{T1}}}{\mathbf{Q}_{\mathrm{G}} \times \mathbf{L}_{\mathrm{G}}}$$

 \mathbf{R}_{TL} est le rendement total en huile exprimée et extraite, calculé par rapport à l'huile que la graine contient (en %).

 \mathbf{R}_{L1} est le rendement en huile exprimée (étage d'expression), calculé par rapport à l'huile que la graine contient (en %).

 \mathbf{R}_{L2} est le rendement en huile extraite (étage d'extraction aqueuse), calculé par rapport à l'huile que le tourteau gras contient (en %).

L_{T1} est la teneur massique en lipides résiduels du tourteau gras (en %).

$$\mathbf{R}_{\mathrm{TT}} = \mathbf{R}_{\mathrm{T1}} + (\boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{L}} \times \mathbf{R}_{\mathrm{T2}})$$

 \mathbf{R}_{TT} est le rendement total en huile exprimée et extraite, calculé par rapport à l'huile résiduelle contenue dans le tourteau obtenu en fin d'extraction aqueuse (en %).

 \mathbf{R}_{T1} est le rendement en huile exprimée, calculé par rapport à l'huile résiduelle contenue dans le tourteau gras (en %).

 \mathbf{R}_{T2} est le rendement en huile extraite, calculé par rapport à l'huile résiduelle contenue dans le tourteau obtenu en fin d'extraction aqueuse (en %).

PE.2.6.3.4. Extraction aqueuse de la plante entière

Les rendements d'extraction en huile calculés sont de trois types : R_{PEF} , $R_{PEF''}$ et R_{PE} dans un premier temps, R_{LF} , $R_{LF''}$ et R_L dans un deuxième temps, R_T dans un troisième temps.

■ R_{PEF} et $R_{PEF'}$ sont les rendements en huile extraite calculés par rapport à la plante entière, respectivement sous forme de phase hydrophobe supérieure et sous forme de phase hydrophobe inférieure (en %).

 $\blacksquare R_{PE} \text{ est le rendement total en huile extraite, calculé par rapport à la plante entière (en %).}$

■ R_{LF} et $R_{LF''}$ sont les rendements en huile extraite calculés par rapport à l'huile que la plante entière contient, respectivement sous forme de phase hydrophobe supérieure et sous forme de phase hydrophobe inférieure (en %).

■ R_L est le rendement total en huile extraite, calculé par rapport à l'huile que la plante entière contient (en %).

 \blacksquare R_T est le rendement total en huile extraite, calculé par rapport à l'huile résiduelle contenue dans le tourteau (en %).

Les rendements R_{PEF} , R_{PEF} , R_{PE} , R_{LF} , R_{LF} , R_{L} et R_{T} se définissent de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{\text{PEF}} &= \frac{\mathbf{Q}_{\text{F}} \times \mathbf{T}_{\text{F}} \times \mathbf{L}_{\text{F}}}{\mathbf{Q}_{\text{PE}}} \times 100 , \ \mathbf{R}_{\text{PEF''}} = \frac{\mathbf{Q}_{\text{F}} \times \mathbf{T}_{\text{F''}} \times \mathbf{L}_{\text{F''}}}{\mathbf{Q}_{\text{PE}}} \times 100 , \ \mathbf{R}_{\text{PE}} = \mathbf{R}_{\text{PEF}} + \mathbf{R}_{\text{PEF''}} \\ \mathbf{R}_{\text{LF}} &= \frac{\mathbf{Q}_{\text{F}} \times \mathbf{T}_{\text{F}} \times \mathbf{L}_{\text{F}}}{\mathbf{Q}_{\text{PE}} \times \mathbf{L}_{\text{PE}}} \times 100 , \ \mathbf{R}_{\text{LF''}} = \frac{\mathbf{Q}_{\text{F}} \times \mathbf{T}_{\text{F''}} \times \mathbf{L}_{\text{F''}}}{\mathbf{Q}_{\text{PE}} \times \mathbf{L}_{\text{PE}}} \times 100 , \ \mathbf{R}_{\text{L}} = \mathbf{R}_{\text{LF}} + \mathbf{R}_{\text{LF''}} \\ \text{et } \mathbf{R}_{\text{T}} &= \frac{\left(\mathbf{Q}_{\text{PE}} \times \mathbf{L}_{\text{PE}}\right) - \left(\mathbf{Q}_{\text{T}} \times \mathbf{L}_{\text{T}}\right)}{\mathbf{Q}_{\text{PE}} \times \mathbf{L}_{\text{PE}}} \times 100 \end{aligned}$$

 Q_{PE} est le débit massique d'alimentation en plante entière (en kg/h).

 $\mathbf{Q}_{\mathbf{F}}$ est le débit massique de filtrat (en kg/h).

 \mathbf{Q}_{T} est le débit massique de tourteau (en kg/h).

L_{PE} est la teneur massique en lipides de la plante entière (en %).

 L_F est la teneur massique en lipides de la phase hydrophobe supérieure (en %).

 $L_{F''}$ est la teneur massique en lipides de la phase hydrophobe inférieure (en %).

 L_T est la teneur massique en lipides résiduels du tourteau (en %).

De plus, le rendement total en huile extraite peut non seulement être calculé par rapport à la seule huile résiduelle contenue dans le tourteau (R_T) mais il peut aussi prendre en compte l'huile résiduelle également contenue dans le pied du filtrat et considérée comme non extraite car toujours liée à la matrice végétale. Noté R_T ', ce second rendement d'extraction en huile se définit de la façon suivante :

$$\mathbf{R}_{\mathrm{T}}' = \frac{(\mathbf{Q}_{\mathrm{PE}} \times \mathbf{L}_{\mathrm{PE}}) - (\mathbf{Q}_{\mathrm{T}} \times \mathbf{L}_{\mathrm{T}}) - (\mathbf{Q}_{\mathrm{F}} \times \mathbf{T}_{\mathrm{P}} \times \mathbf{L}_{\mathrm{P}})}{\mathbf{Q}_{\mathrm{PE}} \times \mathbf{L}_{\mathrm{PE}}} \times 100$$

 L_P est la teneur massique en lipides du pied du filtrat (en %).

Enfin, en plus des lipides, le procédé d'extraction aqueuse se traduit également par l'extraction d'une partie des protéines contenues initialement dans la plante entière. Les rendements totaux en protéines extraites sont ainsi notés R_{PT} et R_{PT} '.

■ Noté R_{PT}, le premier rendement d'extraction en protéines est calculé en prenant seulement en compte la teneur résiduelle en protéines du tourteau.

• Noté R_{PT} ', le second rendement d'extraction en protéines prend également en compte la teneur résiduelle en protéines du pied du filtrat, celles-ci étant également considérées comme non extraites car toujours liées à la matrice végétale.

PE.2.6.4. Évaluation des consommations énergétiques

PE.2.6.4.1. Extraction aqueuse directe des graines entières

EMS est l'énergie mécanique spécifique transmise à la matière pour assurer sa transformation. Directement liée à la puissance électrique fournie par le moteur (P), cette grandeur s'exprime en W.h/kg :

$$EMS = \frac{Couple \times Vitesse}{Débit} = \frac{P}{Q_G + Q_{RLC}} \text{ avec } P = U \times I \times \cos \varphi \times \frac{S_S}{S_{max}}$$

P est la puissance électrique fournie par le moteur (en W).

U est la tension de fonctionnement ou d'alimentation du moteur (U = 460 V).

I est l'ampérage du courant consommé par le moteur (lecture faite sur l'armoire de commande) (en A).

 $\cos \phi$ est le rendement théorique du moteur de l'extrudeur : cos $\phi = 0.95$ (donnée du constructeur).

 S_S est la vitesse de rotation des vis (en rpm).

 S_{max} est la vitesse maximale de rotation des vis ($S_{max} = 600$ rpm).

Q_{RLC} est le débit massique d'alimentation en résidu ligno-cellulosique (en kg/h).

ETS est l'énergie thermique spécifique apportée par le système de chauffage par induction. Directement liée à la puissance de chauffage (P_C), cette grandeur s'exprime également en W.h/kg :

$$ETS = \frac{P_{C}}{Q_{G} + Q_{RLC}}$$

P_C est la puissance de chauffage relevée pendant l'essai (en W).

L'énergie totale consommée pour assurer la transformation de la matière est la somme de l'énergie mécanique spécifique (EMS) et de l'énergie thermique spécifique (ETS). Notée E_t, cette grandeur s'exprime également en W.h/kg :

$E_t = EMS + ETS$

PE.2.6.4.2. Expression des graines entières et extraction aqueuse des tourteaux gras dans le même extrudeur bi-vis

L'énergie mécanique spécifique transmise à la matière pour assurer sa transformation (EMS), l'énergie thermique spécifique apportée par le système de chauffage par induction (ETS) et l'énergie totale consommée pour assurer la transformation de la matière (E_t) se définissent de le même façon que dans le cas de l'extraction aqueuse directe des graines (**Paragraphe PE.2.6.4.1**).

PE.2.6.4.3. Extraction aqueuse de la plante entière

EMS est l'énergie mécanique spécifique transmise à la matière pour assurer sa transformation. Directement liée à la puissance électrique fournie par le moteur (P), cette grandeur s'exprime en W.h/kg :

$$EMS = \frac{Couple \times Vitesse}{Débit} = \frac{P}{Q_{PE}}$$

ETS est l'énergie thermique spécifique apportée par le système de chauffage par induction. Directement liée à la puissance de chauffage (P_C), cette grandeur s'exprime également en W.h/kg :

$$ETS = \frac{P_C}{Q_{PE}}$$

L'énergie totale consommée pour assurer la transformation de la matière est la somme de l'énergie mécanique spécifique (EMS) et de l'énergie thermique spécifique (ETS). Notée E_t, cette grandeur s'exprime également en W.h/kg :

$\mathbf{E}_{t} = \mathbf{EMS} + \mathbf{ETS}$

PE.2.7. Description et mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis Clextral Evolum HT 53

Des essais d'extraction aqueuse sur la plante entière de tournesol ont également été réalisés dans la halle technologique AGROMAT (site de l'ENI de Tarbes) à l'aide de l'extrudeur bi-vis Clextral Evolum HT 53. Il s'agit là encore d'un extrudeur bi-vis à vis co-rotatives et co-pénétrantes. Entièrement modulable, le fourreau dispose d'un diamètre intérieur égal à 53,15 mm exactement (52,45 mm pour le diamètre des vis). Il se compose de neuf modules ayant chacun une longueur quatre fois plus importante que le diamètre intérieur du fourreau (L/D = 4). La longueur de chaque module est donc égale à 212,6 mm soit une longueur utile de 1913,4 mm pour l'ensemble du fourreau.

L'introduction du solide est effectuée à l'aide du doseur pondéral à bande K-Tron SWB-300-N permettant un débit maximal d'introduction de solide de 200 kg/h. Elle est facilitée par l'action de la trémie gaveuse Kreyenborg KSW 100, située exactement sous le doseur à bande. Il s'agit plus précisément d'un densifieur équipé d'une vis de gavage qui force l'entrée du solide dans le premier module de l'extrudeur bi-vis. De son côté, l'eau est introduite à l'aide de la pompe volumétrique à piston DKM Super MD-PP-63 permettant un débit maximal d'introduction d'eau de 1150 L/h. En sortie d'extrudeur bi-vis, le tourteau produit est séché de façon continue à l'aide du sécheur Clextral Evolum 600.

L'énergie mécanique spécifique transmise à la matière pour assurer sa transformation (EMS) se définit toujours par la relation suivante (**Paragraphe PE.2.6.4.3**) :

$$EMS = \frac{Couple \times Vitesse}{Débit} = \frac{P}{Q_{PE}} \text{ avec } P = U \times I \times \cos \varphi \times \frac{S_s}{S_{max}}$$

Directement liée à la puissance électrique fournie par le moteur (P), l'énergie mécanique spécifique s'exprime en W.h/kg. Dans le cas de l'extrudeur bi-vis Clextral Evolum

HT 53, la tension de fonctionnement ou d'alimentation du moteur (U) est égale à 454 V, le rendement théorique du moteur de l'extrudeur ($\cos \varphi$) est égal à 0,90 (donnée du constructeur) et la vitesse maximale de rotation des vis (S_{max}) est égale à 800 rpm.

PE.3. TRANSFORMATIONS THERMOMÉCANIQUES ET MISE EN FORME DES SOLIDES

PE.3.1. Thermopressage

PE.3.1.1. Mode opératoire de fabrication des plaques thermopressées

Les plaques thermopressées sont préparées à l'aide d'une presse hydraulique de laboratoire. Fabriquée par la société Pinette Emidecau Industries, cette presse est du type MAPA 50. Commandée à l'aide du logiciel Nemrodw, elle dispose des caractéristiques techniques suivantes :

- <u>Force</u> : 500 kN (50 tonnes).
- **Tension** : 3×400 V.
- <u>Puissance installée :</u> 21 kW.
- <u>Pression maximale :</u> 297 bars.

La mise en forme des plaques thermopressées s'effectue en plusieurs étapes : mise en température du moule par conduction des plateaux de la thermopresse au moule, remplissage du moule, fermeture du moule, montée en pression à une vitesse de 10 bars/seconde, maintien de la pression de consigne pendant un temps donné, détente à une vitesse de 2 bars/seconde, ouverture du moule et démoulage.

De forme carrée, les plaques mesurent 130 mm de côté. Leur épaisseur varie selon les conditions opératoires mises en œuvre lors du thermopressage : température du moule, pression appliquée et temps de pressage.

Des essais de thermopressage ont également été réalisés à l'aide d'une presse hydraulique de 400 tonnes (force de 4000 kN), fabriquée elle aussi par la société Pinette Emidecau Industries et située dans la halle technologique AGROMAT (site de l'ENI de Tarbes). La production de plaques thermopressées de plus grande taille est ainsi envisageable : 40 cm \times 40 cm (soit 1600 cm²) ou 50 cm \times 50 cm (soit 2500 cm²).

PE.3.1.2. Résistance à la rupture en flexion des plaques thermopressées

La résistance à la rupture en flexion est déterminée selon la norme française NF EN 310 à l'aide de l'appareil d'essai JFC H5KT. L'essai de flexion permet par la même occasion d'accéder au module d'élasticité en flexion. La méthode utilisée met en œuvre un dispositif de flexion en trois points. Elle consiste à déformer à l'aide d'un poinçon une éprouvette reposant sur deux appuis. Le poinçon se déplace à la vitesse de 6 mm/min et la force F est appliquée à égale distance des appuis (écartement de 50 mm entre le poinçon et chaque appui). Les éprouvettes sont découpées dans les plaques thermopressées et disposent d'une largeur d'environ 30 mm (découpe de trois éprouvettes de flexion par plaque). Avant toute analyse, elles sont équilibrées en enceinte climatique (60 % d'humidité relative à 25°C) pendant trois semaines.

La courbe enregistrée expérimentalement (courbe charge-déformation) permet d'observer l'évolution de la force F appliquée (en N) en fonction du déplacement d (en mm). Exprimé en MPa, le module d'élasticité en flexion (E_f) est calculé à l'aide de la tangente à l'origine de la courbe :

$$\mathbf{E}_{\mathrm{f}} = \frac{\mathbf{l}^{3}}{4\mathbf{b}\mathbf{t}^{3}} \times \frac{\mathbf{F}_{2} - \mathbf{F}_{1}}{\mathbf{d}_{2} - \mathbf{d}_{1}}$$

l est la distance entre les centres des appuis (l = 100 mm).

b est la largeur de l'éprouvette mesurée au Vernier au centre de l'éprouvette (b \approx 30 mm). **t** est l'épaisseur de l'éprouvette mesurée au Vernier au centre de l'éprouvette (épaisseur comprise entre 4 mm et 8 mm).

 $\mathbf{F_1}$ doit être approximativement égale à 10 % de la charge de rupture et $\mathbf{F_2}$ à 40 % de la charge de rupture ; $\mathbf{d_1}$ et $\mathbf{d_2}$ sont les déplacements correspondants.

S'exprimant également en MPa, la résistance à la rupture en flexion (σ_{rf}) s'exprime par la relation suivante :

$$\sigma_{\rm rf} = \frac{3F_{\rm rupture}l}{2bt^2}$$

 $\mathbf{F}_{rupture}$ est la force à la rupture (ou force maximale, charge de rupture) (en N).

PE.3.2. Thermomoulage

La presse MAPA 50 peut également être mise en œuvre pour une action de thermomoulage. Elle est alors équipée d'un moule en forme de bol. Lors du pressage, le moule définit ainsi la forme de l'objet thermomoulé obtenu.

PE.4. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES

PE.4.1. Microscopie électronique à balayage des solides

L'observation des solides se fait à l'aide du microscope électronique à balayage LEO 435 VP. Avant toute observation, les échantillons sont préalablement déshydratés (deux à trois jours à 60° C, sous vide et en présence de P₂O₅). Puis, ils sont métallisés à l'argent, sous plasma d'argon (métallisation sputtering). Les images sont enregistrées via le logiciel LEO 32.

PE.4.2. Microscopie optique des solides

Les échantillons solides (poudres) sont observés à leur humidité d'équilibre à l'aide du microscope optique Nikon Eclipse E 600 muni d'oculaires grossissants ×10 et d'un objectif ×100 (objectif à immersion dans l'huile). Le microscope est équipé d'une caméra numérique Nikon DMX 1200, elle-même reliée à un ordinateur. Le logiciel Lucia G (version 5.3) permet la récupération des clichés.

Observés dans le glycérol, les échantillons solides sont préalablement colorés à l'aide de quelques gouttes du réactif de Gazet. Celui-ci permet une coloration des parties grasses en jaune clair et des fibres en jaune brun.

PE.4.3. Observation à la loupe binoculaire des solides

Les échantillons solides (poudres et éprouvettes) sont observés à leur humidité d'équilibre à l'aide d'une loupe binoculaire Nikon SMZ 1500. Celle-ci est équipée de la caméra numérique Nikon DMX 1200, elle-même reliée à un ordinateur. Le logiciel Lucia G (version 5.3) permet la récupération des clichés.

PE.4.4. Répartition granulométrique des échantillons solides

La répartition granulométrique des particules dans les échantillons solides est évaluée sur un tamis vibrant de la société Retsch à l'aide de tamis Prüfsieb normalisés (ASTM). Les échantillons de 100 grammes sont tamisés 10 minutes à 70 % de l'intensité maximale de vibration du tamis. Les mesures sont répétées trois fois.

PE.4.5. Évaluation de la taille moyenne des particules solides

La taille moyenne des particules dans les échantillons solides (poudres) est évaluée à l'aide du logiciel d'analyse d'image Powdershape. La distribution du diamètre des particules est représentée selon le critère de leurs surfaces latérales respectives.

PE.4.6. Microscopie optique des phases hydrophobes

Déposées au préalable entre lame et lamelle, les phases hydrophobes sont observées à l'aide du microscope optique Nikon Eclipse E 600 muni d'oculaires grossissants $\times 10$ et d'un objectif $\times 100$ (objectif à immersion dans l'huile). Le microscope est équipé de la caméra numérique Nikon DMX 1200, elle-même reliée à un ordinateur. Le logiciel Lucia G (version 5.3) permet la récupération des clichés.

Les clichés ainsi obtenus permettent l'observation précise des gouttelettes composant la fraction grasse des phases hydrophobes. Une barre d'échelle donne également une idée approximative de la taille moyenne des gouttelettes d'huile.

La répartition de la taille des gouttelettes d'huile peut être évaluée plus précisément à l'aide du logiciel Lucia G par mesure manuelle des diamètres moyens des gouttelettes d'huile présentes sur l'image. La distribution des mesures est alors présentée sous forme d'histogramme.

PE.4.7. Granulométrie laser sur les phases hydrophobes

L'analyse granulométrique des phases hydrophobes est réalisée à l'aide du granulomètre à diffraction laser Malvern Mastersizer 2000. Cet appareil utilise la théorie de la diffraction de la lumière comme principe de mesure.

Après avoir dilué dix fois la phase hydrophobe à analyser dans de l'eau déminéralisée, celle-ci est placée dans une cuve de circulation. Puis, elle est traversée par une source lumineuse (laser rouge He-Ne à 632 nm). Les indices de réfraction des gouttelettes d'huile et de l'eau n'étant pas les mêmes, un jeu de 52 détecteurs, judicieusement positionnés, permet l'analyse granulométrique du milieu. En effet, l'angle de diffraction de la lumière par les gouttelettes d'huile est inversement proportionnel à leur taille. De plus, la quantité de lumière diffractée est d'autant plus importante que ces particules sont grosses.

PE.5. CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET MÉ-CANIQUES

PE.5.1. Densité des solides

PE.5.1.1. Densité tapée

La densité tapée des poudres solides est déterminée à l'aide de l'appareil Granuloshop Densitap ETD-20. Celui-ci permet de compacter de façon reproductive les poudres dans une éprouvette. L'échantillon est d'abord pesé puis tassé (quatre cycles de 1000 coups, à une vitesse de 250 coups/minute pour chaque cycle). Le volume occupé après tassement est lu à l'aide de la graduation de l'éprouvette. La densité tapée de l'échantillon est ainsi calculée.

PE.5.1.2. Densité mesurée des éprouvettes de flexion

Une fois équilibrées, la densité des éprouvettes de flexion est déterminée en mesurant leurs dimensions au Vernier et en les pesant. Pour chaque série d'éprouvettes, la densité mesurée est moyennée sur trois valeurs.

PE.5.2. Densité des phases hydrophiles et des phases hydrophobes

La mesure de la densité se fait par la pesée à 20°C d'un volume déterminé de phase hydrophile ou de phase hydrophobe. Pour les phases hydrophiles, le contenant utilisé est une fiole jaugée de 200 mL. Pour les phases hydrophobes, il s'agit d'un pot en plastique, de forme cylindrique et disposant de bords verticaux. Ses dimensions ont été mesurées précisément à l'aide d'un pied à coulisse : 27,7 mm pour son diamètre intérieur et 69,8 mm pour la hauteur. Le volume de remplissage de phase hydrophobe est donc égal à 42,1 mL.

PE.5.3. Affinité des matières premières et des tourteaux extrudés pour l'eau PE.5.3.1. Taux de gonflement

Le taux de gonflement est calculé par mise en contact dans une éprouvette graduée de 500 mL d'une masse déterminée de solide (m_s) et d'un excès d'eau déminéralisée. Le rapport massique entre eau et solide est égal à 3 pour les tourteaux obtenus par pressage direct des graines de tournesol en extrudeur bi-vis. Pour que l'eau déminéralisée demeure en excès, ce même rapport est porté à 6 pour les mesures faites à partir de la plante entière.

Après une nuit, le volume total occupé par le mélange est lu sur la graduation de l'éprouvette (V_t). Puis, le mélange est égoutté sur une passoire jusqu'à la dernière goutte (trente minutes environ). Le volume de l'extrait aqueux ainsi obtenu est mesuré (V_a). Il permet d'accéder par différence au volume réellement occupé par le solide imprégné d'eau ($V_t - V_a$). Le taux de gonflement du solide dans l'eau est alors déduit de la valeur de sa densité tapée, préalablement mesurée au Densitap ETD-20. Cette grandeur traduit l'augmentation relative du volume de solide lorsque celui-ci est saturé en eau.

$$T_{gonflement} = \frac{d}{m_s} \times (V_t - V_a) = \frac{V_t - V_a}{V_s}$$

d est la densité tapée du solide.

m_s est la masse de la prise d'essai (en g).

 V_s est le volume occupé par la prise d'essai avant l'ajout de l'eau déminéralisée (en mL). V_t est le volume total occupé par le mélange après une nuit de mise en contact (en mL).
V_a est le volume d'extrait aqueux obtenu après égouttage sur une passoire (en mL).

PE.5.3.2. Taux d'absorption

Le taux d'absorption se déduit des observations et des mesures faites pour la détermination du taux de gonflement. Cette grandeur traduit le nombre de fois que le solide est capable d'absorber son poids en eau lorsqu'il en est saturé.

$$T_{absorption} = \frac{m_s + m_e - m_a}{m_s} - 1 = \frac{m_e - m_a}{m_s}$$

 $\mathbf{m}_{\mathbf{e}}$ est la masse d'eau déminéralisée introduite dans l'éprouvette (en g). $\mathbf{m}_{\mathbf{a}}$ est la masse d'extrait aqueux obtenu après égouttage sur une passoire (en g).

PE.5.4. Isothermes d'adsorption

Cette analyse est pratiquée de façon manuelle selon la norme française NF X 15-014. Elle permet de mesurer la masse d'eau atmosphérique adsorbée par les échantillons à analyser jusqu'à leur équilibre.

Les échantillons sont découpés dans des plaques thermopressées ayant été préalablement équilibrées en enceinte climatique (60 % d'humidité relative à 25°C) pendant trois semaines. Ils disposent d'une longueur de 30 mm environ et d'une largeur de 10 mm environ. La masse et la teneur en matières sèches de chaque échantillon sont connues.

La reprise en eau est évaluée en triplicat par conditionnement des échantillons pendant trois semaines dans une enceinte climatique contenant une solution saline saturée de chlorure de potassium qui confère une humidité relative de 85 % à 25°C dans l'espace libre de l'enceinte (norme française NF X 15-014). Afin d'éviter la prolifération de micro-organismes, une petite quantité de thymol cristallisé est également placée dans l'enceinte.

Lorsque les échantillons sont enfin équilibrés (environ trois semaines), ils sont pesés de nouveau. La masse d'eau adsorbée est alors calculée en fonction de l'activité de l'eau (a_W) , à l'isotherme 25°C : $a_W = 0,60$ pour une humidité relative de 60 % puis $a_W = 0,85$ pour une humidité relative de 85 %. La reprise en eau est exprimée en pourcentage de matière sèche.

PE.5.5. Propriétés de mouillage (angle de contact ou angle de goutte)

Le mouillage ou l'affinité d'une surface solide vis-à-vis d'un liquide est un phénomène interfacial solide/liquide. L'angle de contact (ou angle de goutte) mesuré à l'intérieur du liquide est un marqueur de cette affinité. Quand il est inférieur à 90°, la surface du solide est dite hydrophile. Lorsqu'il est compris entre 90° et 180°, elle est dite hydrophobe.

L'appareil utilisé pour cette mesure est le goniomètre GBX Digidrop. Il permet de déposer de façon automatique une goutte d'eau ultrapure sur la surface étudiée. La dépose est réalisée à l'aide d'une microseringue fixée à un support et équipée d'un système de vis qui régule le dépôt de la goutte (3 μ L pour chaque goutte). Une caméra reliée à un logiciel d'analyse d'image permet de suivre l'évolution de l'état de la goutte dans le temps. Ainsi, la mesure de l'angle de contact par la méthode des contours devient possible à tout instant, au moment du dépôt de la goutte de même qu'à intervalles réguliers (cinétique).

Les propriétés de mouillage de la surface des plaques obtenues par thermopressage sont évaluées après équilibrage de ces plaques en enceinte climatique (60 % d'humidité relative à 25°C) pendant trois semaines.

PE.5.6. Analyse enthalpique différentielle

La technique d'analyse enthalpique différentielle (DSC) permet d'évaluer l'état de dénaturation des protéines de tournesol dans les solides (phases insolubles, tourteaux, plaques produites à partir des tourteaux par thermopressage et réduites sous forme de poudres par broyage, culots de démixtion des phases hydrophobes). L'appareil mis en oeuvre est un calorimètre Perkin Elmer Pyris 1. Il est constitué de deux fours en platine. Situés dans une enceinte hermétique soumise à un balayage continu par un courant d'azote sec (gaz de purge utilisé à un débit de 20 mL/min), les fours sont donc placés dans le même environnement isotherme. Le calorimètre est également équipé d'un système de refroidissement Perkin Elmer Intracooler permettant d'atteindre une température minimale dans les fours de - 65°C. La calibration en température et en énergie (chaleur molaire) est effectuée avant chaque campagne d'analyses à l'aide d'échantillons d'eau et d'Indium (respectivement 0,0°C et 156,6°C pour les températures de fusion).

Avant toute analyse, l'échantillon solide est équilibré en enceinte climatique (60 % d'humidité relative à 25°C) pendant trois semaines. Puis, sa teneur en eau et en matières volatiles (H) est déterminée avant l'analyse. En raison de l'hydratation des solides et afin d'éviter toute perte d'eau pendant la mesure, la prise d'essai (10 mg environ) est conditionnée dans des capsules hermétiques en acier de 60 μ L et serties avec un joint torique en caoutchouc autorisant une pression interne de 40 bars.

Étudié en triplicat, l'échantillon est positionné dans l'un des fours, l'autre four accueillant une capsule vide. Les deux fours sont chauffés à la même vitesse et suivant une rampe de température linéaire de 10°C/min, de 50 à 200°C. La différence de puissance (Δ W) à fournir aux deux fours pour les maintenir à la même température (T) est le signal collecté.

Une ligne de base est également soustraite aux spectres. Elle est obtenue en réalisant un balayage du domaine de température avec une capsule de mesure vide dans chaque four.

Le logiciel Pyris permet l'acquisition des grandeurs expérimentales mesurées et le traitement des thermogrammes (courbe de résultat d'une séquence d'analyse). Sont ainsi déterminées les températures de dénaturation (T_d) des protéines de tournesol et les énergies nécessaires à cette transformation (enthalpies de dénaturation) (Δ H).

PE.5.7. Analyse thermique mécanique dynamique des solides

Les analyses thermiques mécaniques dynamiques (DMA) se font à l'aide de l'appareil Triton Technology Dynamic Mechanical Analysis, piloté par le logiciel DMA Triton. Le logiciel permet également le traitement des spectres mécaniques dynamiques (températures de relaxation, superposition de spectres pour comparaison...).

Cette technique permet à la fois d'étudier le comportement thermique et le comportement mécanique dynamique, aussi bien pour des poudres que pour des éprouvettes. Dans les deux cas, le matériau à analyser est d'abord déshydraté par dessiccation sous vide à 60° C, pendant deux à trois jours et en présence de P₂O₅.

Les poudres sont placées dans des réceptacles en métal, inertes du point de vue des relaxations. Il s'agit de petites pochettes métalliques disposant des dimensions suivantes : $30,0 \text{ mm} \times 7,0 \text{ mm} \times 1,3 \text{ mm}.$

Pour leur part, les éprouvettes sont découpées dans les plaques obtenues par thermopressage à l'aide de la tronçonneuse Struers Accutom 50, munie des meules Struers 365CA prévues pour les métaux durs et très durs. Bien que les plaques obtenues par thermopressage ressemblent plus à des polymères qu'à des métaux, le choix s'est porté sur ces meules car les éprouvettes sont découpées en l'absence de lubrifiant. En effet, les agromatériaux souffriraient d'une découpe sous eau. La longueur et la largeur des éprouvettes ainsi découpées sont de 30 mm environ et de 10 mm environ. Leur épaisseur est identique à celle de la plaque dont elles sont issues.

L'étude du comportement thermique mécanique dynamique du matériau est réalisée selon le principe de la flexion en deux points. Les deux mors sont distants de 10 mm. L'un d'eux reste fixe tandis que l'autre oscille (oscillation vibratoire), le déplacement étant fixé à 100 μ m. L'analyse est effectuée pour trois fréquences différentes (1 Hz, 5 Hz et 10 Hz). La plage de température étudiée est comprise entre - 50°C et 250°C. Elle est balayée à une vitesse de 3°C/minute. Avant chaque analyse, le four est porté à la température de - 50°C à l'aide d'azote liquide.

PE.5.8. Analyse PVT des solides

L'analyse PVT des solides est effectuée à l'aide de l'appareil Thermo electron corporation Haake pvT100. Le solide à analyser est d'abord broyé sous forme de poudre à l'aide du broyeur à couteaux Ika Werke MF 10 basic équipé d'une grille de 2 mm. Puis, il est placé entre deux joints en Téflon dans une chambre cylindrique, disposée verticalement et fermée par le dessous. La masse de poudre à introduire est fonction de la valeur de sa densité tapée, préalablement mesurée au Densitap ETD-20.

Un piston vient alors appliquer sur la prise d'essai une pression de consigne définie au préalable. Le volume occupé par la poudre est mesuré pour différentes températures, l'intérieur de la chambre étant chauffé selon un gradient de température choisi par l'opérateur. L'analyse PVT permet ainsi de suivre l'évolution du volume spécifique (en cm^3/g) et de la densité apparente de la poudre analysée en fonction des contraintes de pression et de température appliquées.

PE.5.9. Tension superficielle des phases hydrophobes

La mesure de la tension superficielle des phases hydrophobes se fait à l'aide du tensiomètre GBX 3S et selon la méthode utilisant la lame de Wilhelmy. Suspendue au capteur du tensiomètre, une lame de platine est plongée dans la phase hydrophobe à analyser. La lame utilisée dispose d'une longueur de 24,7 mm et d'une épaisseur de 0,27 mm. En mesurant la force qui s'exerce à sa surface, la tension superficielle est déduite du bilan de force suivant :

$$\mathbf{F} = \mathbf{p} \times \boldsymbol{\gamma}_{\mathrm{LV}} \times \cos \boldsymbol{\theta} \text{ ou } \boldsymbol{\gamma}_{\mathrm{LV}} = \frac{\mathbf{F}}{\mathbf{p}}$$

F est la force exercée sur la lame et mesurée par une balance de pesée (le logiciel de la balance permet l'acquisition de la mesure de cette force) (en mN). **p** est le périmètre de la lame de platine (en m).

 γ_{LV} est la tension superficielle de la phase hydrophobe (en mN/m).

 θ est l'angle de contact entre la lame de platine et la phase hydrophobe ($\theta = 0^{\circ}$).

PE.5.10. Résistance à l'écoulement des phases hydrophobes

Le comportement rhéologique des phases hydrophobes est étudié à l'aide de trois modèles distincts de rhéomètre : le rhéomètre Carri-med CSL 2500, le rhéomètre TA Instruments AR 2000ex et le rhéomètre Carri-med CSL 100. La géométrie disponible est le système cône tronqué/plan. Le cône utilisé emprisonne un certain volume de fluide qui est fonction de son diamètre d'une part (40 mm pour les modèles Carri-med CSL 2500 et TA Instruments AR 2000ex, 20 mm pour le modèle Carri-med CSL 100), de son angle

d'autre part (3°59 pour les modèles Carri-med CSL 2500 et TA Instruments AR 2000ex, 0°81 pour le modèle Carri-med CSL 100).

Lors de leur écoulement, les phases hydrophobes subissent un mouvement laminaire de cisaillement, exprimé par la contrainte de cisaillement τ (en Pa). En réalité, τ se définit par le rapport entre la force de cisaillement (dF) s'exerçant tangentiellement à une couche de fluide et l'unité de surface (dS) sur laquelle cette force s'exerce.

La courbe d'écoulement de la phase hydrophobe étudiée représente l'évolution de la contrainte de cisaillement (en Pa) en fonction de la vitesse de déformation (en s⁻¹). Elle est la traduction de son comportement rhéologique. Définie comme le rapport entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de déformation, la viscosité dynamique η (en Pa.s) traduit la résistance à l'écoulement de la phase hydrophobe. Elle diminue en même temps que la contrainte de cisaillement appliquée augmente.

Annexes

Annexe 1:

Le tournesol et son contexte économique.

■ <u>La production mondiale de graines de tournesol :</u>

Depuis 1973, la production mondiale de graines oléagineuses a progressé régulièrement. Elle atteignait environ 260 millions de tonnes en 1996 et plus de 370 millions de tonnes en 2004 (**Figure A - 1**). Depuis 1981, c'est le colza qui a connu la plus forte progression. Sa récolte a presque quadruplé, grâce notamment à l'augmentation de la production communautaire. La production mondiale de graines de tournesol a progressé quant à elle de près de 70 %, celle de coton de plus de 60 % et celle de soja a plus que doublé.





Avec plus de 25 millions de tonnes de graines produites chaque année, le tournesol ne représente tout de même que 6,9 % de la production mondiale. Il occupe ainsi la quatrième place après le soja qui domine très largement la production (57,0 %), le colza (12,4 %) et le coton (12,2 %), juste devant l'arachide (6,2 %) (**Figure A - 2**). La part de chacune de ces graines dans la production mondiale d'oléagineux reste assez stable au cours des années.

La majeure partie de la production mondiale de graines oléagineuses est réalisée sur le continent américain (26 % pour les États-Unis, 14 % pour le Brésil, 12 % pour l'Argentine) et sur le continent asiatique (15 % pour la Chine, 7 % pour l'Inde). Pour sa part, le tournesol est

essentiellement produit en Europe. Les cinq principaux pays producteurs de graines de tournesol sont l'ancienne URSS, l'Union Européenne, l'Argentine, la Chine et les États-Unis (**Figure A - 3**).

La production de graines de tournesol croit en moyenne de 3 % chaque année et devrait donc atteindre tout de même près de 50 millions de tonnes par an à l'horizon 2020. Cela représenterait alors 10 % de la production globale de graines oléagineuses (Gunstone, 2002).



Figure A - 2 :

Répartition de la production mondiale de graines oléagineuses en 2004/2005 (PROLÉA, 2007).



Figure A - 3 :

Principaux pays producteurs de graines de tournesol dans le monde en 2004/2005, en millions de tonnes (PROLÉA, 2007).

■ <u>La production mondiale d'huiles de tournesol :</u>

Depuis 1981, la production mondiale d'huiles végétales progresse régulièrement. En cinq années, de 1999 à 2004, elle a même progressé de plus de 23 %, essentiellement sous forme d'huile de soja et d'huile de palme, majoritairement produites aux États-Unis et au

Brésil d'une part, en Malaisie et en Indonésie d'autre part. En 2004, elle s'élevait à plus de 108 millions de tonnes (**Figure A - 4**).



Figure A - 4 :

Évolution de la production mondiale d'huiles végétales, en millions de tonnes (PROLÉA, 2007).

Le soja occupe toujours la première place des huiles produites dans le monde avec près de 31 millions de tonnes en 2004, soit 28,3 % de la production mondiale (contre 32,3 % en 1981). Depuis 1981, la production mondiale d'huile de palme a été multipliée par plus de six et rattrape en 2004 la production de soja avec près de 31 millions de tonnes, soit 28,3 % de la production mondiale (contre 11,8 % en 1981). L'huile de colza a également connu une bonne progression puisqu'elle a largement triplé depuis 1981. À présent, elle se place en troisième position avec 13,7 % de la production mondiale (10,7 % en 1981), soit près de 15 millions de tonnes. Entre 2000 et 2002, la production mondiale d'huile de tournesol a diminué de 21,4 %. Elle a de nouveau augmenté les deux années suivantes pour pratiquement revenir en 2004 à son niveau de l'année 2000. Avec près de 10 millions de tonnes d'huile produite en 2004, le tournesol représente 8,7 % de la production mondiale. Il occupe ainsi la quatrième place, juste devant l'arachide (4,4 %) (**Figure A - 5**).

Depuis 2001, la Chine est devenue le premier producteur de corps gras (13 % de la production mondiale en 2004), devançant l'Union Européenne (13 %), la Malaisie, les États-Unis et l'Indonésie. Quant à l'huile de tournesol, elle est essentiellement produite en Europe. Les trois principaux pays producteurs d'huile de tournesol sont l'ancienne URSS, l'Union Européenne (spécialement la France et l'Espagne) et l'Argentine (**Figure A - 6**). Suivent l'Europe Centrale, la Turquie, les États-Unis et l'Afrique du Sud.



Figure A - 5 :

Répartition de la production mondiale d'huiles et graisses végétales en 2004 (PROLÉA, 2007).



Figure A - 6 :

Principaux pays producteurs d'huile de tournesol dans le monde en 2004, en millions de tonnes (PROLÉA, 2007).

Les échanges de graines de tournesol dans le monde :

Près de 21 % des graines oléagineuses produites dans le monde font l'objet d'échanges commerciaux dont 78 % pour le soja et seulement 4 % pour le tournesol. L'Union Européenne et la Chine sont les principaux importateurs de graines oléagineuses, fournis principalement par les États-Unis, le Brésil et l'Argentine (Gunstone, 2002).

Pour le tournesol, les échanges ne représentaient pourtant en 2000/2001 que 12 % de la production mondiale, soit 2,80 millions de tonnes par an. En effet, la quasi-totalité des graines produites (93 % ou 21,69 millions de tonnes) est triturée directement par les pays producteurs. L'exportation et l'importation de graines de tournesol sont respectivement assurées essentiellement par l'ancienne URSS (68,7 %) et par l'Union Européenne (69,5 %) (**Figure A - 7**) (Gunstone, 2002).



Figure A - 7 :

Exportation et importation de graines de tournesol dans le monde en 2000/2001, en millions de tonnes (Gunstone, 2002).

Les échanges d'huiles de tournesol dans le monde :

Les principaux pays exportateurs d'huiles oléagineuses sont la Malaisie et l'Indonésie. L'huile de palme domine le marché et représentait 52 % du total des échanges effectués en 2001/2002 (17 millions de tonnes) contre seulement 6 % pour le tournesol (2 millions de tonnes). Pour cette même période, le principal importateur était l'Inde, suivi de l'Union Européenne (Gunstone, 2002).

Pour l'huile de tournesol, l'exportation est essentiellement assurée par l'Argentine (49,8 %) alors que l'importation est dispersée dans beaucoup de pays (**Figure A - 8**) (Gunstone, 2002).



Figure A - 8 :

Exportation et importation des huiles de tournesol dans le monde en 2000/2001, en millions de tonnes (Gunstone, 2002).

■ <u>La consommation d'huile de tournesol dans le monde :</u>

La majorité de l'huile de tournesol produite (9,455 millions de tonnes en 2004) est transformée. Cette consommation est principalement réalisée dans l'ancienne URSS (26,8 %) et dans l'Union Européenne (25,4 %) (**Figure A - 9**) (PROLÉA, 2007). En 2020, la transformation de l'huile de tournesol devrait même atteindre 16,55 millions de tonnes (Gunstone, 2002).



Figure A - 9 :

Consommation des huiles de tournesol dans le monde en 2004, en millions de tonnes (PROLÉA, 2007).

Annexe 2 :

L'huile raffinée de tournesol et ses qualités nutritives.

Devenue propre à la consommation humaine en fin de raffinage, l'huile de tournesol est refroidie sous vide avant d'être conditionnée, stockée puis expédiée. Utilisée comme huile domestique (huile de salade, huile de cuisine ou huile de friture), elle est le plus souvent consommée pure. Bien entendu, l'industrie agroalimentaire est également une grande consommatrice d'huile de tournesol pour la fabrication de margarines, de sauces et d'assaisonnements (Campbell, 1983).

■ <u>Cas de l'huile de tournesol classique :</u>

L'huile de tournesol classique est composée de 95 à 99 % de triglycérides mais contient également des composés lipidiques mineurs. Il s'agit des phospholipides, des cires et des substances insaponifiables (stérols, tocophérols, hydrocarbures, pigments...). En effet, seulement une partie de la fraction insaponifiable disparaît au cours du raffinage (surtout lors de l'étape de désodorisation). Elle représente près de 2 % de l'huile brute et moins de 1 % de l'huile raffinée (**Tableau A - 3**). Ce sont sa richesse en acide linoléique (**Tableau A - 1**) et sa flaveur assez neutre qui font de l'huile de tournesol classique une huile attrayante pour l'utilisation alimentaire. Supportant bien la cuisson, l'huile de tournesol classique est ainsi de bonne qualité nutritionnelle et a progressivement remplacé l'huile d'arachide dans les années 1980.

C'est pourtant en mélange que l'huile de tournesol classique présente le plus d'intérêt pour l'alimentation humaine. Apparues dans les années 1990, les huiles combinées permettent d'associer plusieurs huiles ayant des propriétés nutritionnelles différentes mais surtout complémentaires. Ainsi, un mélange d'huile de tournesol et d'huile de colza renferme des teneurs importantes en deux acides gras polyinsaturés essentiels et que seule l'alimentation peut fournir : l'acide linoléique pour le tournesol et l'acide linolénique pour le colza.

Cas de l'huile de tournesol oléique :

Outre le tournesol classique, il se développe également depuis quelques années la variété oléique, obtenue par mutagenèse chimique (Gunstone, 2002). Elle fait l'objet d'un intérêt croissant puisqu'elle permet l'obtention d'une huile ayant une faible teneur en acide gras saturés et pouvant contenir jusqu'à 85 % du triglycéride de l'acide oléique, l'oléine (Lacaze-Dufaure, 1998) (**Tableau A - 2**). Nécessitant moins d'eau lors de sa croissance, le

tournesol oléique permet la production d'une huile recherchée par l'industrie agroalimentaire (assaisonnement des salades, margarine, mayonnaise) pour ses qualités diététiques comparables à celles de l'huile d'olive.

L'acide oléique possède effectivement des qualités physiologiques qui contribuent au bon équilibre des acides gras dans la nutrition (de la Taille, 1997). La consommation d'acides gras mono-insaturés est d'ailleurs aujourd'hui recommandée afin de limiter le cholestérol et de prévenir le risque de maladies cardio-vasculaires. De plus, la résistance naturelle à l'oxydation de l'huile de tournesol oléique ainsi que sa grande stabilité vis-à-vis de la chaleur la rendent également plus adaptée à la cuisson et à la friture (Dobarganes et al., 1993 ; Flagella et al., 2002). Enfin, la résistance au rancissement de l'acide oléique rend cette huile intéressante pour les secteurs de la conserverie et du démoulage en pâtisserie.

Ainsi, environ 300000 tonnes d'huile de tournesol oléique (jusqu'à 85 % d'oléine) sont produites chaque année dans le monde, la moitié de cette production provenant des États-Unis et de la France. Des travaux plus récents ont même été dédiés au développement d'une variété à haute teneur en acide oléique, supérieure à 90 % (Cole et al., 1998 ; Baldini et al., 2000 ; Lagravère et al., 2000a et 2000b). Les huiles ainsi obtenues peuvent alors intervenir dans la formulation d'huile de table à base de mélange d'huiles.

Laurique	C _{12:0}	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-
Myristique	C _{14:0}	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-
Palmitique	C _{16:0}	6,3-7,1	5,6-6,9	5,7-6,9	6,8	6,4	5-7	6	7	4,4-5,7	6,4
Palmitoléique	$C_{16:1} \Delta_9$	-	-	-	-	-	< 0,4	-	-	-	-
Heptadécanoïque	C _{17:0}	-	-	-	-	-	< 0,1	-	-	-	-
Stéarique	C _{18:0}	4,2-5,6	3,1-5,4	3,0-6,3	4,7	3,7	4-6	5	4	5,6-7,5	5,0
Oléique	$C_{18:1} \Delta_9$	16,3-22,4	13,6-32,4	14,0-34,4	18,6	23,8	15-25	20	20	17,3-41,3	29,3
Linoléique	$C_{18:2} \Delta_{9-12}$	64,9-70,3	55,0-72,1	55,5-73,2	68,2	65,0	62-70	68	68	46,0-68,2	58,3
Linolénique	$C_{18:3} \Delta_{9-12-15}$	0,06-0,08	0,04-0,10	< 0,1	0,5	0,3	< 0,2	1	< 1	-	-
Arachidique	C _{20:0}	0,29-0,31	0,03	0,2-0,3	0,4	-	< 1	-	-	-	0,3
Gadoléique	$C_{20:1} \Delta_9$	0,12-0,17	0,1-0,2	0,1-0,2	-	-	< 0,5	-	-	-	-
Béhènique	C _{22:0}	0,57-0,77	0,7-0,9	0,6-0,9	-	-	< 1	-	-	-	0,7
Érucique	$C_{22:1} \Delta_9$	-	-	0,05-0,15	-	-	-	-	-	-	-
Lignocérique	C _{24:0}	-	0,1-0,3	0,2-0,3	-	-	-	-	-	-	-
Références bibli	ographiques	Arnaud, 1986	Prévost, 1987	Veldstra et Klere, 1990	Kirk- Othmer, 1992	Bonjean, 1993	Karleskind, 1992	Gunstone, 2000	Gunstone, 2002	Izquierdo et al., 2002	Guinda et al., 2003

Tableau A - 1 :

Teneurs en acides gras d'huiles de tournesol classique (en %).

		Tou demi-	Tournesol demi-oléique			Tou	rnesol olé	éique			r	Tournesol hautement oléique			
Palmitique	C _{16:0}	< 4-5	3,1-4,1	3,2	3,3	3	6	2,5-4,0	4,7	3,07	3,0-3,5	3	-	2,76-4,10	3,5-4,0
Stéarique	C _{18:0}	3-4	4,3-4,8	4,9	4,8	5	4	3,5-4,1	3,8	3,74	2,7-3,6	4	-	2,09-3,16	1,0-1,5
Oléique	$C_{18:1} \Delta_9$	60-65	59,4-66,9	85,4	81,9	83	83	84,8-88,7	80,2	85,42	90,5-91,6	90	90,3-90,6	91,3-93,9	90,5-91,0
Linoléique	$C_{18:2} \Delta_{9-12}$	25-30	23,0-29,7	3,8	7,6	9	5	2,7-5,7	9,5	5,42	1,6-3,3	3	1,48-1,54	0,98-3,25	2,8-3,0
Linolénique	$C_{18:3} \Delta_{9-12-15}$	< 1	-	0,3	0,4	Traces	< 1	-	0,3	0,02	-	-	-	0,07-0,15	0,5-0,8
Autres	-	-	-	1,2	2,0	-	-	-	1,5	2,33	-	-	7,88-8,24	0,06-0,21	-
Références bib	liographiques	Gunstone, 2002	Izquierdo et al., 2002	Veldstra et Klere, 1990	Kirk-Othmer, 1992	Karleskind, 1992	Gunstone, 2002	Izquierdo et al., 2002	Guinda et al., 2003	Amalia Kartika, 2005	Cole et al., 1998	Baldini et al., 2000	Lagravère et al., 2000a	Lagravère et al., 2000b	Gunstone, 2002

Tableau A - 2 :

Teneurs en acides gras d'huiles de tournesol demi-oléique, oléique et hautement oléique (en %).

Composés mineurs					Huiles	brutes					Huiles I	raffinées
Phospholipides	500-1000	2000	-	-	-	20-1500	1000	500-1000	1500	475-2865	-	-
Phosphatidyl-cholines (%)	52,0	-	-	-	-	-	-	-	49	-	-	-
Phosphatidyl-éthanolamines (%)	19,7	-	-	-	-	-	-	-	21	-	-	-
Phosphatidyl-inositols (%)	26,0	-	-	-	-	-	-	-	28	-	-	-
Acides phosphatiques (%)	2,2	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-
Stérols	-	325-495	-	400	-	325-515	-	250-400	240-450	-	400	-
Tocophérols	68,2	44-86	27-124	70	27-124	40-120	-	50-80	54,6	73-99	70	27-90
α-tocophérols (%)	91,3	-	-	-	-	91-97	-	-	89,2	96,7	-	-
β -tocophérols (%)	-	-	-	-	-	3-6	-	-	-	2,8	-	-
γ-tocophérols (%)	-	-	-	-	-	< 2	-	-	9,3	0,5	-	-
δ -tocophérols (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	-	-
Hydrocarbures	-	-	-	-	-	15-20	-	8-19	-	-	-	-
Cires	30,0-50,0	-	-	-	< 300	-	-	-	-	-	-	-
Références bibliographiques	Campbell, 1983	Prévost, 1987	Veldstra et Klere, 1990	Bonjean, 1993	Morrison et al., 1995	Karleskind, 1992	Picot, 1996	Bockisch, 1998	Gunstone, 2000	Amalia Kartika, 2005	Évrard et al., 1986	Veldstra et Klere, 1990

Tableau A - 3 :

Teneurs en composés mineurs des huiles de tournesol, brute et raffinée (en mg pour 100 g d'huile).

Annexe 3 :

Le tourteau industriel de tournesol : sa production, sa composition et ses valeurs nutritives pour l'alimentation animale.

■ <u>La production mondiale de tourteaux de tournesol :</u>

La graine déshuilée constitue le tourteau de tournesol. Son prix de vente permet bien souvent de compenser le coût engendré par le raffinage de l'huile, étape indispensable avant son utilisation dans le domaine alimentaire. Issu de la trituration industrielle des graines, le tourteau de tournesol occupe la troisième position (4,9 %) de la production mondiale de tourteaux (221 millions de tonnes en 2004), production largement dominée par les farines de soja (59,6 %) (**Figure A - 10**).

En France, la production de tourteaux a augmenté de façon constante jusqu'en 1992, tout particulièrement en tournesol (55 % de la production totale en 1992 contre 13 % en 1981) et parallèlement à une baisse de celle des tourteaux de soja (13 % de la production totale en 1992 contre 43 % en 1981). Puis, la production de tourteaux s'est stabilisée autour de 1,7 million de tonnes entre 1995 et 2000 avant de repartir à la hausse à partir de 2001 à la suite de l'interdiction des farines de viande dans l'alimentation des animaux. En 2004, la production française de tourteaux s'élevait à 1,899 million de tonnes dont 632 milliers de tonnes pour le tourteau de tournesol (33,3 % de la production nationale) (PROLÉA, 2007).



Figure A - 10 :

Répartition de la production mondiale de tourteaux en 2004 (PROLÉA, 2007).

■ <u>La consommation et les importations de tourteaux de tournesol en France :</u>

La France demeure fortement importatrice de tourteaux (plus de 5,0 millions de tonnes en 2004 dont 84,7 % pour les tourteaux de soja, 5,9 % pour les tourteaux de colza et 3,6 % pour les tourteaux de tournesol). En effet, la production nationale de tourteaux ne couvrait que 28 % de la demande globale en 2004. Proche de 40 % entre 1965 et 1975, ce taux était inférieur à 30 % dès 1980. Tout comme le colza, la part du tournesol dans la consommation apparente de tourteaux s'est d'ailleurs développée entre 1981 (4,270 millions de tonnes de tourteaux dont 143 milliers pour le tournesol) et 2004 (6,675 millions de tonnes de tourteaux dont 757 milliers pour le tournesol), passant de 3,3 à 11,3 % (PROLÉA, 2007).

■ <u>La composition du tourteau industriel de tournesol et ses valeurs nutritives :</u>

Le tourteau industriel de tournesol contient encore de 10 à 12 % d'humidité après lavage, séchage et conditionnement. Il est traditionnellement valorisé pour l'alimentation animale (bovins, porcins, animaux domestiques...) car il s'agit d'une matière végétale riche en fibres mais ayant surtout un fort potentiel protéique (**Tableau A - 4**). Relativement bien pourvu en acides aminés, le tourteau ne contient pas non plus de facteurs antinutritionnels. En revanche, il est déficient en lysine, acide aminé pourtant essentiel. De plus, sa forte teneur en cellulose lui confère une faible valeur énergétique (Évrard et al., 1986). Sa teneur en lipides ne doit pas être trop élevée car un excès de gras peut causer des troubles digestifs chez les ruminants, entraînant une baisse de la prise alimentaire. Elle y représente le plus souvent de 1 à 3 % de la matière fraîche.

Obtenu à partir de graines entières, le tourteau pailleux est celui qu'on rencontre le plus souvent dans l'industrie. Encore plus riches en protéines, le tourteau semi-décortiqué et le tourteau décortiqué (ou tourteau d'amandes) sont pour leurs parts obtenus à partir de graines décortiquées, partiellement ou totalement.

Contenus dans le tourteau ou les farines de tournesol, les acides phénoliques sont par contre largement responsables de la faible utilisation des protéines de tournesol en alimentation humaine (Rossi, 1988). En effet, des interactions peuvent se produire entre les acides phénoliques et les protéines. Il peut s'agir de liaisons non covalentes mais aussi de liaisons covalentes se formant au niveau des résidus de lysine et de méthionine des protéines contenues dans le tourteau (Sosulski, 1979). Bien que non toxiques, les composés phénoliques confèrent toutefois une coloration sombre à la fraction protéique. Ils engendrent également une baisse des qualités nutritives et organoleptiques des protéines de tournesol (González-Pérez et al., 2002 ; Leyris, 1998).

	Tourteaux pailleux (tourteaux de graines entières)						Tourteau semi- décortiqué	Tou (tou	rteaux décortio rteaux d'aman	qués des)
Humidité	11,8	3,6	-	-	9,8-10,0	9,9-11,0	-	-	-	-
Minéraux	7,6	-	-	6,7-7,2	7,2-7,6	7,0-7,4	7,9	-	8	-
Protéines	33,2	34,0	23-43	41,5-45,0	35,6-35,9	31,5-35,0	37,8	40-55	63	35,7-47,8
Lipides	1,4	1,6	-	1,3-1,4	0,75-1,0	1,5-3,2	3,0	-	1	-
Cellulose	28,3	25,1	23-30	16,0-17,3	22,3	18,3-25,1	23,9	6-9	9	8,0-18,5
Lignines	11,0	-	-	-	5,2-6,1	8,0-9,1	7,3	-	-	-
Hémicelluloses	-	-	-	-	9,8-9,9	9,7-12,5	-	-	-	-
Composés phénoliques	-	6,07	-	-	3,1-5,7	4,4-4,9	-	-	-	-
Références	Évrard et	Raymond,	Burghart et	Bonjean,	Louris 1009	Geneau,	Évrard et	Burghart et	Veldstra et	Bonjean,
bibliographiques	al., 1986	1986	al., 1987	1993	Leyns, 1998	2006	al., 1986	al., 1987	Klere, 1990	1993

Tableau A - 4 :

Composition chimique de tourteaux industriels (en %).

Annexe 4 :

Quelques données bibliographiques sur la physiologie des trois parties issues du fractionnement du tournesol plante entière au stade de la récolte : la graine (amande et coque), le capitule et la tige (moelle et écorce).

■ <u>La graine :</u>

De forme allongée et légèrement aplatie, la graine de tournesol est constituée d'une coque et d'une amande. Riche en huile, elle contient également des protéines en quantité significative. Selon les variétés, elle mesure de 5 à 25 mm de longueur, de 4 à 13 mm de largeur et de 1,3 à 1,8 mm d'épaisseur. Son poids est compris entre 30 grammes et 80 grammes pour 1000 graines.

• L'amande est le lieu de stockage des réserves de la graine. Elle se compose d'un embryon comprenant deux cotylédons et un germe. Des variations de la composition de l'amande peuvent être constatées suivant les variétés considérées, le génotype et les conditions agri-environnementales mises en œuvre lors de la culture (Roche, 2005). Néanmoins, l'amande accumule essentiellement deux types de substances de réserve : les lipides et les protéines dans une moindre proportion (Briffaud et Melcion, 1986 ; Brisson, 1996 ; Canibe et al., 1999). Au niveau des cellules de cotylédon, les lipides et les protéines se concentrent respectivement dans les gouttelettes lipidiques et dans les corpuscules protéiques. À l'inverse, les teneurs en fibres de l'amande sont faibles.

• La coque a la forme d'un péricarpe non soudé avec tégumen séminal. Situé entre 21,6 % et 31,5 % par rapport à la matière sèche, le taux de coque dans la graine dépend des variétés (Briffaud et Melcion, 1986). La proportion de coque est notamment plus faible dans la graine riche en huile que dans la graine pauvre en huile. La coque possède une épaisseur qui varie de 150 à 350 µm selon les variétés (Beauguillaume, 1994). Les variétés dites « de bouche » sont les plus épaisses. De l'extérieur vers l'intérieur, on distingue une couche de cellules épidermiques (ou épiderme), une assise secondaire (ou hypoderme), une couche pigmentée contenant des phytomélanoïdines, le sclérenchyme et le parenchyme. Lors de la maturation de l'akène, les parois des cellules du sclérenchyme s'épaississent et leur taille s'accroît. Il y a alors apparition d'une limite nette entre le sclérenchyme et le parenchyme. À la fin de leur croissance, les cellules du sclérenchyme possèdent une paroi constituée de fibres de cellulose très serrées et qui s'imprègnent progressivement de lignines. Le sclérenchyme est donc un tissu fortement lignifié.

■ <u>Le capitule :</u>

Le capitule atteint son diamètre maximal (de 15 à 30 cm) lors du remplissage des graines. Il se compose d'un réceptacle charnu sur lequel s'insèrent au centre les fleurs tubulées (ou fleurons) qui donnent les graines et à la périphérie des fleurs ligulées stériles. Le bord du capitule est cerné de bractées foliaires implantées sur deux à cinq cercles concentriques et qui se chevauchent. De plus, le capitule est vascularisé par des faisceaux libéro-ligneux qui irriguent en sève les bractées et les akènes périphériques puis les akènes centraux en se ramifiant. Riche en cellulose, le capitule est également une source non négligeable de substances pectiques et de cendres minérales (Stoikoff, 1948; Vandenbossche-Maréchal, 1998).

■ <u>La tige :</u>

Ayant une hauteur moyenne de 1,50 m en fin de maturation, la tige contient en son centre une moelle. L'écorce constitue quant à elle la partie externe de la tige.

• Verte et aqueuse pendant la phase de croissance, la moelle devient blanche et spongieuse à maturité. Elle représente alors 12 % de la masse de la tige. Plus ou moins élastique, la moelle est très volumineuse. Elle est également poreuse du fait de son organisation en un assemblage d'alvéoles. En conséquence, elle dispose d'une densité peu élevée (35 kg/m³) (Vandenbossche-Maréchal, 1998). Sa composition révèle une forte proportion de cellulose et, dans une moindre mesure, de substances pectiques et de cendres minérales (Stoikoff, 1948; Sanchez, 1990; Vandenbossche-Maréchal, 1998).

• Au stade de la récolte, l'écorce représente 88 % de la masse de la tige. Alors sèche et cassante, elle se décolle facilement de la moelle et dispose d'une densité bien plus élevée (430 kg/m³) (Vandenbossche-Maréchal, 1998). Sa composition est essentiellement pariétale puisque la cellulose, les hémicelluloses et les lignines représentent plus de 80 % de sa matière sèche (Sanchez, 1990; Vandenbossche-Maréchal, 1998).

Annexe 5 :

L'amande de la graine, principale source de protéines du tournesol plante entière.

Les protéines sont omniprésentes dans l'amande. Leur teneur y est voisine de 20 % de la masse sèche totale (Briffaud et Melcion, 1986; Brisson, 1996; Canibe et al., 1999). Comme dans toutes les cellules végétales, il existe deux familles de protéines :

■ Les protéines de structure participent à l'architecture des systèmes membranaires.

• Les protéines de réserve s'accumulent dans les corpuscules protéiques durant le développement de l'akène. Elles constituent une source d'azote, d'acides aminés et d'énergie pour la germination du futur embryon. De forme sphérique, les corpuscules protéiques sont des organites cytoplasmiques ayant un diamètre compris entre 0,5 μ m et 10 μ m (diamètre moyen de 2 μ m).

Disposant de quatre niveaux d'organisation structurale, les protéines sont des macromolécules composées d'enchaînements plus ou moins longs d'acides aminés, reliés entre eux par des liaisons peptidiques. Les acides aminés diffèrent selon la chaîne latérale qui les compose. Hydrophobes, polaires ou chargés, tous ont un carbone asymétrique ayant naturellement la configuration lévogyre.

Les quatre niveaux d'organisation structurale des protéines :

La structure complexe des protéines végétales s'organise en quatre niveaux successifs :

• La structure primaire traduit l'enchaînement des acides aminés le long de la chaîne protéique. La nature chimique des groupements latéraux intervient directement dans l'organisation de la structure macromoléculaire et supramoléculaire des protéines.

• Premier niveau d'organisation macromoléculaire, la structure secondaire s'explique par l'existence de liaisons hydrogène entre les groupements -C=O et -N-H des fonctions amide. Il en résulte deux conformations idéales : la conformation hélicoïdale (hélice α) et la conformation en feuillet (feuillet β). Le plus souvent, ces deux conformations cohabitent d'ailleurs dans une même chaîne protéique.

• Second niveau d'organisation macromoléculaire, la structure tertiaire se caractérise par des repliements intrachaînes visant à maximiser la stabilité thermodynamique de la protéine. De multiples liaisons intrachaînes peuvent ainsi intervenir : liaisons hydrogène, interactions de Van der Waals, effets hydrophobes,

liaisons ioniques, ponts disulfures (liaisons covalentes) (Campbell, 1995). En raison de ce niveau d'organisation structurale, il est possible de distinguer les protéines de type fibrillaire des protéines de type globulaire (albumines, globulines, prolamines...). De plus, les protéines globulaires ne sont pas constituées uniquement de zones organisées en hélice α et en feuillet β . Elles peuvent également comporter des zones non ordonnées et donc considérées comme amorphes. Enfin, certaines protéines peuvent être à la fois de type fibrillaire et de type globulaire. C'est notamment le cas des glutélines.

• La structure quaternaire concerne l'organisation supramoléculaire des protéines qui s'associent entre elles par des liaisons interchaînes de même nature que celles mises en jeu dans la structure tertiaire (liaisons hydrogène, interactions de Van der Waals, ponts disulfures...). Elle se poursuit jusqu'au stade ultime d'organisation supramoléculaire des protéines, l'obtention d'agrégats protéiques.

■ <u>La classification des protéines végétales :</u>

Une classification des protéines végétales permet de les distinguer en quatre familles selon leur solubilité dans différents solvants (Osborne, 1984) : les albumines, les globulines, les prolamines et les glutélines.

Une répartition des protéines de tournesol dans ces quatre familles a déjà été proposée (**Tableau A - 5**). Peu connues au même titre que les prolamines, les glutélines sont considérées comme des globulines liées au résidu insoluble. Les albumines et les globulines sont les protéines solubles du tournesol. Elles représentent environ 70 % de la fraction protéique, les globulines constituant la fraction majoritaire.

Famille protéique	Solvant	Répartition massique (% MS)
Albumines	Eau déminéralisée ($pH = 6,5$)	11,7-23,0
Globulines	Solutions salines (NaCl, 1 M)	36,6-60,0
Prolamines	Solutions alcooliques (éthanol aqueux, 70 %)	1,3-5,1
Glutélines	Solutions faiblement basiques (NaOH, $pH = 11,0$)	11,0-24,3

Tableau A - 5 :

Valeurs extrêmes de la fraction protéique des graines matures de tournesol (Gheyasuddin et al., 1970 ; Bauchot et Merrien, 1988 ; Prasad, 1988 ; Bonjean, 1993 ; Leyris, 1998).

Les albumines :

Les albumines de la graine de tournesol ont pour la plupart une activité biologique (enzymes, inhibiteurs d'enzymes...). De ce fait, elles sont relativement riches en acides

aminés soufrés (cystéine et méthionine) et, dans une moindre mesure, en lysine (**Tableau A - 6**). Les albumines de tournesol se composent de polypeptides très divers. Leurs masses sont comprises entre 10 kDa et 18 kDa. De plus, leurs points isoélectriques ainsi que leurs compositions en acides aminés sont très variables. Ces polypeptides sont pourtant tous basiques (pI < 7) et globulaires à l'état natif. Ils sont associés ou non en unités polymériques car la structure quaternaire des molécules est fragile (Decherf-Hamey et al., 1990). Cette hétérogénéité rend difficile l'isolement de la fraction albumine. Autre critère de classement des protéines, le coefficient de sédimentation des albumines est compris entre 1,7 S et 2 S. Les albumines de tournesol se définissent donc souvent comme des protéines « 2 S ».

■ <u>Les globulines :</u>

Isolées pour la première fois dès 1880, les globulines sont les protéines de réserve de la graine. Elles sont donc riches en acide aspartique, en acide glutamique et en arginine. À l'opposé, leur teneur en acides aminés soufrés est faible et leur teneur globale en lysine est limitée (**Tableau A - 6**). La présence de composés phénoliques, qui interagiraient avec les protéines, en réduit leur solubilité (Sosulski, 1979).

	Acides aminés	Albumines	Globulines
Acide aminé sans chaîne latérale	Glycine (Gly-G)	60	85
	Alanine (Ala-A)	43	70
	Valine (Val-V)	46	68
Acides	Leucine (Leu-L)	62	74
aminés	Isoleucine (Ile-I)	43	52
hydrophobes	Phénylalanine (Phe-F)	19	49
	Méthionine (Met-M)	36	15
	Proline (Pro-P)	59	47
	Sérine (Ser-S)	40	51
Acides	Thréonine (Thr-T)	32	39
aminés	Tyrosine (Tyr-Y)	15	23
polaires	Cystéine (Cys-C)	60	13
	Histidine (His-H)	11	22
A	Acide aspartique (Asp-D)	79	119
Acides	Acide glutamique (Glu-E)	278	184
chargés	Lysine (Lys-K)	35	27
chiaiges	Arginine (Arg-R)	82	61

Tableau A - 6 :

Aminogrammes des albumines et des globulines de tournesol, exprimés en résidus pour 1000 résidus (Baudet et Mossé, 1977).

Annexe 6 :

Quelques données bibliographiques complémentaires sur la structure des substances pectiques du capitule.

La chaîne principale des pectines du capitule se définit tout d'abord par l'enchaînement de maillons unitaires d'acide α -D-galacturonique (**Figure A - 11**), le degré de polymérisation des zones homogalacturoniques ayant été évalué à 25 (Powell et al., 1982). Ces zones sont interrompues par des unités de α -L-rhamnopyranose qui sont liées d'un côté par leur C1 au C4 d'un motif d'acide α -D-galacturonique et de l'autre côté par leur C2 au C1 d'un autre motif d'acide α -D-galacturonique (Neukom et al., 1980 ; McNeil et al., 1984). L'inversion de l'unité de α -L-rhamnopyranose provoque une déviation de la chaîne principale et forme un « coude pectique » dont l'angle de déviation est d'environ 62° (Lau et al., 1985 ; Schols et al., 1990).



Figure A - 11 :

Structure chimique simplifiée de l'acide polygalacturonique (ou acide pectique), motif constitutif des substances pectiques.

Toutefois, les substances pectiques du capitule ont une structure beaucoup plus complexe que ces simples enchaînements rhamnogalacturoniques puisque la substitution de chaînes latérales sur la chaîne principale est également observée. Dans la majorité des cas, les ramifications se font sur le C3 et/ou sur le C4 de l'unité de α -L-rhamnopyranose. Les oses principaux des ramifications, le D-galactose et le L-arabinose, sont combinés dans des chaînes généralement longues et complexes. Leur structure est proche des arabinanes, des galactanes et des arabino-galactanes. Quant aux oses mineurs, ils apparaissent liés aux unités d'acide α -D-galacturonique sous la forme de courtes chaînes.

La chaîne des substances pectiques est donc constituée par une alternance de zones lisses (zones homogalacturoniques peu ramifiées) et de zones hérissées (ou chevelues) (zones rhamnogalacturoniques fortement ramifiées) (Voragen et al., 1995) (**Figure A - 12**). Les chaînes latérales des substances pectiques assurent la liaison avec les hémicelluloses également contenues dans le capitule. Elles permettent ainsi la cohésion des fibres cellulosiques.



« Smooth Region » = zone lisse. « Hairy Region » = zone hérissée (ou chevelue).

Figure A - 12 :

Représentation schématique des substances pectiques (Voragen et al., 1995).

Les substances pectiques existent sous trois formes différentes selon les substitutions de la fonction acide portée par le C6 des unités d'acide α -D-galacturonique :

■ Lorsque cette fonction est présente sous sa forme acide, les substances pectiques sont des acides pectiques.

■ Lorsqu'elle est neutralisée par un sel (K⁺, Na⁺, Ca²⁺...), il s'agit de pectates (ou sels de pectines).

■ La fonction acide peut également être estérifiée par le méthanol, pour toutes ou seulement une partie des unités. On parle alors de pectines.

■ Le degré de méthylation (DM), base de classification des pectines :

Le degré de méthylation (DM) traduit le nombre de fonctions carboxyliques estérifiées par le méthanol pour cent motifs d'acide α -D-galacturonique. Avec le poids moléculaires, DM détermine l'aptitude technologique des substances pectiques et sert donc de base à la classification des pectines.

• Lorsque DM est inférieur à 5 %, les pectines sont considérées comme des acides pectiques.

• Lorsque DM est compris entre 5 % et 50 %, les pectines sont faiblement méthylées (FM).

• Lorsque DM est supérieur à 50 %, les pectines sont hautement méthylées (HM).

■ Le degré d'acétylation (DA), autre grandeur caractéristique des pectines :

Les unités d'acide α -D-galacturonique peuvent également être acétylées en C2 et/ou en C3. La grandeur traduisant ce phénomène est le degré d'acétylation (DA).

Annexes expérimentales

Annexe expérimentale 1 :

Étude de la cinétique d'entraînement des lipides par extraction aqueuse : résultats expérimentaux pour les particules ayant un diamètre moyen de 1,850 mm.

t (minutes)	0,5	5,0	10,0	15,0
T _{fin broyage} (°C)	-	19,7	18,7	18,7
Surnageant (g)	234,00 (86,7 %)	235,00 (87,0 %)	236,31 (87,5 %)	236,43 (87,6 %)
Phase insoluble (g)	36,05 (13,3 %)	35,05 (13,0 %)	33,74 (12,5 %)	33,62 (12,4 %)
Mélange traité (g)	270,05	270,05	270,05	270,05
t (minutes)	20,0	30,0	37,5	45,0
T _{fin broyage} (°C)	17,8	17,1	16,9	16,9
Surnageant (g)	236,48 (87,6 %)	236,57 (87,6 %)	236,68 (87,6 %)	236,66 (87,6 %)
Phase insoluble (g)	33,57 (12,4 %)	33,48 (12,4 %)	33,37 (12,4 %)	33,39 (12,4 %)
Mélange traité (g)	270,05	270,05	270,05	270,05
t (minutes)	52,5	60,0	120,0	
T _{fin broyage} (°C)	14,8	17,3	20,4	
Surnageant (g)	236,66 (87,6 %)	236,72 (87,7 %)	236,73 (87,7 %)	
Phase insoluble (g)	33,39 (12,4 %)	33,33 (12,3 %)	33,32 (12,3 %)	
Mélange traité (g)	270,05	270,05	270,05	

Tableau AE - 1 :

Répartition des deux fractions obtenues après extraction aqueuse et filtration sur tamis, pour les particules ayant un diamètre moyen de 1,850 mm.

t (minutes)	0,5	5,0	10,0	15,0
Humidité (%)	$32{,}99\pm0{,}55$	$35,51 \pm 0,41$	$36,63 \pm 0,06$	$39,06 \pm 0,19$
MM (% MS)	$2,88 \pm 0,66$	$3,\!10\pm0,\!08$	$2,86 \pm 0,01$	$2,84 \pm 0,00$
MO (% MS)	$97,12 \pm 0,66$	$96,\!90 \pm 0,\!08$	$97,14 \pm 0,01$	$97,16 \pm 0,00$
L (% MS)	$62,16 \pm 0,15$	$62,\!47 \pm 0,\!02$	$61,32 \pm 0,02$	$60,14 \pm 0,03$
MO* (% MS)	$34,96 \pm 0,81$	$34,43 \pm 0,10$	$35,82 \pm 0,03$	$37,02 \pm 0,03$
t (minutes)	20,0	30,0	37,5	45,0
Humidité (%)	$40{,}32\pm0{,}17$	$41,\!14 \pm 0,\!38$	$41,15 \pm 0,12$	$41,\!43 \pm 0,\!09$
MM (% MS)	$2,91 \pm 0,02$	$2{,}99 \pm 0{,}02$	$2,88 \pm 0,01$	$2{,}87 \pm 0{,}04$
MO (% MS)	$97,09 \pm 0,02$	97,01 ± 0,02	97,12 ± 0,01	97,13 ± 0,04
L (% MS)	$60,52 \pm 0,06$	$61,16 \pm 0,14$	$60,33 \pm 0,09$	$61,63 \pm 0,13$
MO* (% MS)	$36,\!57 \pm 0,\!08$	$35,85 \pm 0,16$	$36,79 \pm 0,10$	$35,50 \pm 0,17$

Tableau AE - 2 :

Composition chimique de la phase insoluble produite après extraction aqueuse et filtration sur tamis, pour les particules ayant un diamètre moyen de 1,850 mm.

Annexe expérimentale 1 (suite) :

Étude de la cinétique d'entraînement des lipides par extraction aqueuse : résultats expérimentaux pour les particules ayant un diamètre moyen de 1,850 mm.

t (minutes)	52,5	60,0	120,0
Humidité (%)	$42,01 \pm 0,03$	$43,09 \pm 0,19$	$44,15 \pm 0,10$
MM (% MS)	$3,06 \pm 0,09$	$2{,}72\pm0{,}05$	$2,\!88\pm0,\!02$
MO (% MS)	$96,94 \pm 0,09$	$97,28 \pm 0,05$	$97,12 \pm 0,02$
L (% MS)	$60,54 \pm 0,01$	$62,64 \pm 0,34$	$60,92 \pm 0,46$
MO* (% MS)	$36,40 \pm 0,10$	34,64 ± 0,39	$36,20 \pm 0,48$

Tableau AE - 2 (suite) :

Composition chimique de la phase insoluble produite après extraction aqueuse et filtration sur tamis, pour les particules ayant un diamètre moyen de 1,850 mm.

-	t (minutes)	0,5	5,0	10,0	15,0	20,0	30,0
	Extrait (g)	0,42	1,97	3,19	4,09	4,54	4,87
MS	R (%)	1,7	8,0	13,0	16,6	18,5	19,8
	Y (mg/mL)	1,698	8,043	13,023	16,676	18,529	19,859
	Extrait (g)	0,07	0,07	0,16	0,19	0,19	0,18
MM	R (%)	9,5	8,9	20,6	24,5	24,3	23,4
	Y (mg/mL)	0,299	0,278	0,647	0,769	0,763	0,735
	Extrait (g)	0,34	1,90	3,03	3,90	4,35	4,69
MO	R (%)	1,4	8,0	12,7	16,4	18,3	19,7
	Y (mg/mL)	1,399	7,765	12,376	15,907	17,766	19,124
	Extrait (g)	0,27	1,16	2,17	2,96	3,16	3,23
L	R (%)	1,8	7,6	14,2	19,4	20,7	21,1
	Y (mg/mL)	1,093	4,750	8,871	12,098	12,900	13,192
	Extrait (g)	0,08	0,74	0,86	0,93	1,19	1,45
MO*	R (%)	0,9	8,7	10,1	11,0	14,0	17,1
	Y (mg/mL)	0,306	3,015	3,505	3,809	4,866	5,932
-	t (minutes)	37,5	45,0	52,5	60,0	120,0	
	Extrait (g)	4,94	5,02	5,21	5,61	5,97	
MS	R (%)	20,1	20,4	21,2	22,8	24,3	•
	Y (mg/mL)	20,143	20,477	21,265	22,879	24,343	•
	Extrait (g)	0,20	0,21	0,18	0,25	0,23	
MM	R (%)	26,5	27,1	22,9	32,9	30,4	•
	Y (mg/mL)	0,834	0,850	0,720	1,033	0,956	•
	Extrait (g)	4,73	4,81	5,03	5,35	5,73	
MO	R (%)	19,9	20,2	21,1	22,5	24,1	•
	Y (mg/mL)	19,309	19,627	20,545	21,846	23,387	
	Extrait (g)	3,44	3,23	3,56	3,40	3,95	
L	R (%)	22,5	21,1	23,3	22,3	25,8	
	Y (mg/mL)	14.026	13,190	14.539	13.890	16.117	

Tableau AE - 3 :

MO*

Extrait (g)

R (%)

Y (mg/mL)

Masses extraites, rendements d'extraction (R) et concentrations (Y) des composés extraits dans le surnageant après extraction aqueuse et filtration sur tamis, pour les particules ayant un diamètre moyen de 1,850 mm.

1,47

17,3

6,006

1,95

22,9

7,957

1,78

20,9

7,270

1,58

18,5

6,438

1,29

15,2

5,283

Annexe expérimentale 2 :

Étude de la cinétique d'entraînement des lipides par extraction aqueuse : résultats expérimentaux pour les particules ayant un diamètre moyen de 1,125 mm.

t (minutes)	0,5	15,0	60,0	120,0
T _{fin broyage} (°C)	-	20,2	17,3	21,0
Surnageant (g)	230,16 (85,0 %)	237,44 (87,7 %)	239,19 (88,3 %)	239,40 (88,4 %)
Phase insoluble (g)	40,68 (15,0 %)	33,40 (12,3 %)	31,65 (11,7 %)	31,44 (11,6 %)
Mélange traité (g)	270,84	270,84	270,84	270,84

Tableau AE - 4 :

Répartition des deux fractions obtenues après extraction aqueuse et filtration sur tamis, pour les particules ayant un diamètre moyen de 1,125 mm.

t (minutes)	0,5	15,0	60,0	120,0
Humidité (%)	$42,65 \pm 0,31$	$50,\!77\pm0,\!04$	$57,16 \pm 0,15$	$59,14 \pm 0,52$
MM (% MS)	$2,95 \pm 0,07$	$2,88 \pm 0,00$	$3,14 \pm 0,02$	$2{,}90\pm0{,}02$
MO (% MS)	$97,05 \pm 0,07$	97,12 ± 0,00	$96,86 \pm 0,02$	$97,10 \pm 0,02$
L (% MS)	$64,38 \pm 0,03$	$64,89 \pm 0,14$	$62,33 \pm 0,10$	$62,45 \pm 0,23$
MO* (% MS)	$32,67 \pm 0,10$	$32,23 \pm 0,14$	$34,53 \pm 0,12$	$34,65 \pm 0,25$

Tableau AE - 5 :

Composition chimique de la phase insoluble produite après extraction aqueuse et filtration sur tamis, pour les particules ayant un diamètre moyen de 1,125 mm.

-	t (minutes)	0,5	15,0	60,0	120,0
	Extrait (g)	1,32	8,20	11,09	11,80
MS	R (%)	5,3	33,3	45,0	47,9
	Y (mg/mL)	5,361	33,364	45,095	47,995
	Extrait (g)	0,09	0,30	0,35	0,40
MM	R (%)	11,3	38,9	45,0	52,0
	Y (mg/mL)	0,355	1,227	1,420	1,640
	Extrait (g)	1,23	7,90	10,74	11,40
MO	R (%)	5,2	33,1	45,0	47,7
	Y (mg/mL)	5,006	32,137	43,675	46,355
	Extrait (g)	0,31	4,66	6,88	7,31
L	R (%)	2,0	30,4	44,9	47,7
	Y (mg/mL)	1,268	18,956	27,976	29,722
	Extrait (g)	0,92	3,24	3,86	4,09
MO*	R (%)	10,8	37,9	45,2	47,9
	Y (mg/mL)	3,738	13,181	15,700	16,633

Tableau AE - 6 :

Masses extraites, rendements d'extraction (R) et concentrations (Y) des composés extraits dans le surnageant après extraction aqueuse et filtration sur tamis, pour les particules ayant un diamètre moyen de 1,125 mm.

Annexe expérimentale 3 :

Étude de la cinétique d'entraînement des lipides par extraction aqueuse : résultats expérimentaux pour les particules ayant un diamètre moyen de 0,650 mm.

t (minutes)	0,5	15,0	60,0	120,0
T _{fin broyage} (°C)	-	21,1	19,2	20,5
Surnageant (g)	230,53 (85,0 %)	241,76 (89,2 %)	243,51 (89,8 %)	246,73 (91,0 %)
Phase insoluble (g)	40,53 (15,0 %)	29,30 (10,8 %)	27,55 (10,2 %)	24,33 (9,0 %)
Mélange traité (g)	271,06	271,06	271,06	271,06

Tableau AE - 7 :

Répartition des deux fractions obtenues après extraction aqueuse et filtration sur tamis, pour les particules ayant un diamètre moyen de 0,650 mm.

t (minutes)	0,5	15,0	60,0	120,0
Humidité (%)	$45,02 \pm 0,16$	$47{,}50\pm0{,}06$	$56,21 \pm 0,12$	$65,83 \pm 0,31$
MM (% MS)	$3{,}02\pm0{,}05$	$2,86 \pm 0,01$	$3,02 \pm 0,01$	$2{,}69 \pm 0{,}07$
MO (% MS)	$96,98 \pm 0,05$	97,14 ± 0,01	$96,98 \pm 0,01$	$97,31 \pm 0,07$
L (% MS)	$67,28 \pm 0,03$	$68,30 \pm 0,07$	$70,14 \pm 0,03$	$68,42 \pm 0,37$
MO* (% MS)	$29,70 \pm 0,08$	$28,84 \pm 0,08$	$26,84 \pm 0,04$	$28,89 \pm 0,44$

Tableau AE - 8 :

Composition chimique de la phase insoluble produite après extraction aqueuse et filtration sur tamis, pour les particules ayant un diamètre moyen de 0,650 mm.

-	t (minutes)	0,5	15,0	60,0	120,0
	Extrait (g)	2,38	9,28	12,60	16,35
MS	R (%)	9,7	37,6	51,1	66,3
	Y (mg/mL)	9,690	37,724	51,208	66,456
	Extrait (g)	0,10	0,34	0,41	0,55
MM	R (%)	13,2	43,3	53,1	71,2
	Y (mg/mL)	0,415	1,367	1,675	2,246
	Extrait (g)	2,28	8,95	12,19	15,80
MO	R (%)	9,6	37,4	51,0	66,1
	Y (mg/mL)	9,275	36,357	49,533	64,210
	Extrait (g)	0,35	4,84	6,88	9,65
L	R (%)	2,3	31,5	44,8	62,9
	Y (mg/mL)	1,431	19,652	27,957	39,234
	Extrait (g)	1,93	4,11	5,31	6,15
MO*	R (%)	22,6	48,1	62,1	71,9
	Y (mg/mL)	7,843	16,705	21,576	24,976

Tableau AE - 9 :

Masses extraites, rendements d'extraction (R) et concentrations (Y) des composés extraits dans le surnageant après extraction aqueuse et filtration sur tamis, pour les particules ayant un diamètre moyen de 0,650 mm.

Annexe expérimentale 4 :

Étude de l'influence des principaux facteurs sur l'extraction aqueuse des graines de tournesol : résultats expérimentaux du plan d'expériences.

N° de l'essai	1	2	3	4
T _{fin broyage} (°C)	20,6	23,0	25,8	21,5
Phase hydrophobe (g)	298,49 (9,9 %)	320,76 (10,7 %)	488,13 (16,3 %)	85,00 (2,8 %)
Phase hydrophile (g)	2113,21 (70,4 %)	2135,43 (71,2%)	1555,00 (51,8%)	2632,00 (87,7 %)
Phase insoluble (g)	588,30 (19,6 %)	543,81 (18,1 %)	956,87 (31,9%)	283,00 (9,4 %)
Gâteau de filtration (g)	544,74 (18,2 %)	504,29 (16,8 %)	881,32 (29,4 %)	262,00 (8,7 %)
Culot de centrifugation (g)	43,56 (1,5 %)	39,52 (1,3 %)	75,55 (2,5 %)	21,00 (0,7 %)
Mélange traité (g)	3000,00	3000,00	3000,00	3000,00
N° de l'essai	5	6	7	8
T _{fin broyage} (°C)	19,1	25,2	21,5	21,6
Phase hydrophobe (g)	73,86 (2,5 %)	514,97 (17,2 %)	348,72 (11,6 %)	220,41 (7,3 %)
Phase hydrophile (g)	2652,64 (88,4 %)	1583,21 (52,8%)	2007,94 (66,9 %)	2266,96 (75,6 %)
Phase insoluble (g)	273,50 (9,1 %)	901,82 (30,1 %)	643,34 (21,4 %)	512,63 (17,1 %)
Gâteau de filtration (g)	250,60 (8,4 %)	831,57 (27,7 %)	584,49 (19,5 %)	483,12 (16,1 %)
<i>Culot de centrifugation (g)</i>	22,90 (0,8 %)	70,25 (2,3 %)	58,85 (2,0 %)	29,51 (1,0 %)
Mélange traité (g)	3000,00	3000,00	3000,00	3000,00
\mathbf{N}° de l'essai	9	10	11	12
T _{fin broyage} (°C)	21,8	23,6	25,5	23,2
Phase hydrophobe (g)	222,45 (7,4 %)	298,53 (10,0 %)	341,46 (11,4 %)	155,12 (5,2 %)
Phase hydrophile (g)	2269,84 (75,7 %)	1882,24 (62,7 %)	2004,00 (66,8 %)	2456,35 (81,9%)
Phase insoluble (g)	507,71 (16,9 %)	819,23 (27,3 %)	654,54 (21,8 %)	388,53 (13,0 %)
Gâteau de filtration (g)	478,73 (16,0 %)	771,41 (25,7 %)	608,55 (20,3 %)	355,79 (11,9 %)
Culot de centrifugation (g)	28,98 (1,0 %)	47,82 (1,6 %)	45,99 (1,5 %)	32,74 (1,1 %)
Mélange traité	3000,00	3000,00	3000,00	3000,00
N° de l'essai	13	14	15	16
T _{fin broyage} (°C)	25,4	25,2	25,4	25,5
Phase hydrophobe (g)	271,83 (9,1 %)	296,24 (9,9 %)	321,80 (10,7 %)	285,46 (9,5 %)
Phase hydrophile (g)	2151,03 (71,7 %)	2075,27 (69,2 %)	2128,14 (70,9 %)	2132,16 (71,1 %)
Phase insoluble (g)	577,14 (19,2 %)	628,49 (20,9 %)	550,06 (18,3 %)	582,38 (19,4 %)
Gâteau de filtration (g)	521,61 (17,4 %)	592,38 (19,7 %)	521,32 (17,4 %)	536,72 (17,9 %)
Culot de centrifugation (g)	55,53 (1,9 %)	36,11 (1,2 %)	28,74 (1,0 %)	45,66 (1,5 %)
Mélange traité (g)	3000,00	3000,00	3000,00	3000,00

Tableau AE - 10 :

Répartition des trois grandes fractions obtenues pour les seize expériences étudiées.

Annexe expérimentale 4 (suite) :

Étude de l'influence des principaux facteurs sur l'extraction aqueuse des graines de tournesol : résultats expérimentaux du plan d'expériences.

N° de l'essai	1	2	3	4
Humidité (%)	$60,33 \pm 0,13$	$60,83 \pm 0,15$	$63,16 \pm 0,34$	$65,\!12 \pm 0,\!07$
Cendres minérales (% MS)	$2{,}40\pm0{,}02$	$2,29 \pm 0,01$	$2,40 \pm 0,02$	$2,32 \pm 0,01$
Lipides (% MS)	$29,23 \pm 0,25$	$32,69 \pm 1,67$	$35,76 \pm 0,56$	$20{,}89\pm0{,}49$
Protéines (% MS)	$14,52 \pm 0,27$	$14,23 \pm 0,11$	$10,97 \pm 0,15$	$14,76 \pm 0,38$
N° de l'essai	5	6	7	8
Humidité (%)	$65,06 \pm 0,32$	$60,\!41 \pm 0,\!32$	$61,\!35\pm0,\!05$	$60,\!44 \pm 0,\!06$
Cendres minérales (% MS)	$2,24 \pm 0,02$	$2,39 \pm 0,01$	$2,\!29 \pm 0,\!01$	$2,\!47 \pm 0,\!00$
Lipides (% MS)	$27,30 \pm 0,53$	$34,47 \pm 0,62$	$28,65 \pm 0,20$	$34,18 \pm 0,23$
Protéines (% MS)	$14,97 \pm 0,27$	$13,51 \pm 0,03$	$14,\!29\pm0,\!10$	$14{,}81\pm0{,}44$
N° de l'essai	9	10	11	12
Humidité (%)	$61,55 \pm 0,19$	$59,02 \pm 0,49$	$60,70 \pm 0,01$	$61,\!64 \pm 0,\!17$
Cendres minérales (% MS)	$2,\!43 \pm 0,\!02$	$2,\!46 \pm 0,\!01$	$2,\!41 \pm 0,\!00$	$2,28 \pm 0,03$
Lipides (% MS)	$34,18 \pm 0,15$	$35,86 \pm 0,07$	$31,71 \pm 0,11$	$31,25 \pm 0,11$
Protéines (% MS)	$14,16 \pm 0,29$	$14,52 \pm 0,09$	$14,21 \pm 0,10$	$14,81 \pm 0,34$
N° de l'essai	13	14	15	16
Humidité (%)	$59,57 \pm 0,59$	$61,97 \pm 0,51$	$61,\!78\pm0,\!28$	$62,04 \pm 0,10$
Cendres minérales (% MS)	$2,39 \pm 0,10$	$2,36 \pm 0,03$	$2,39 \pm 0,07$	$2,38 \pm 0,02$
Lipides (% MS)	$31,\!44 \pm 0,\!80$	$31,33 \pm 0,07$	$31,70 \pm 0,11$	$31,51 \pm 0,08$
Protéines (% MS)	$15,28 \pm 0,09$	$15,33 \pm 0,39$	$15,59 \pm 0,50$	$15,37 \pm 0,09$

Tableau AE - 11 :

Composition chimique du gâteau de filtration produit pour les seize extractions aqueuses étudiées.

Annexe expérimentale 4 (suite) :

Étude de l'influence des principaux facteurs sur l'extraction aqueuse des graines de tournesol : résultats expérimentaux du plan d'expériences.

N° de l'essai	1	2	3	4
Humidité (%)	$61,24 \pm 0,01$	$60,86 \pm 0,03$	$59,71 \pm 0,07$	$60,\!60 \pm 0,\!13$
Cendres minérales (% MS)	$2{,}80\pm0{,}12$	$2{,}78 \pm 0{,}12$	$2{,}59\pm0{,}77$	$3,94 \pm 0,15$
Lipides (% MS)	$72,\!47 \pm 1,\!52$	$75,44 \pm 0,21$	$68,53 \pm 0,61$	$46,53 \pm 0,03$
Protéines (% MS)	$26,06 \pm 0,26$	$26,31 \pm 0,14$	$27,54 \pm 0,73$	$50,90 \pm 1,10$
N° de l'essai	5	6	7	8
Humidité (%)	$57,\!44 \pm 0,\!70$	$61,\!63 \pm 0,\!31$	$53,\!27\pm0,\!05$	$64,12 \pm 0,13$
Cendres minérales (% MS)	$4,\!64\pm0,\!55$	$2,\!85\pm0,\!08$	$1,\!17\pm0,\!04$	$2,96 \pm 0,16$
Lipides (% MS)	$47,51 \pm 0,47$	$69,96 \pm 1,28$	$64,02 \pm 0,51$	$61,\!60 \pm 0,\!70$
Protéines (% MS)	$48,\!28\pm0,\!38$	$27,\!14 \pm 0,\!77$	$35,91 \pm 1,97$	$29,\!87\pm0,\!60$
N° de l'essai	9	10	11	12
Humidité (%)	$60,\!49\pm0,\!09$	$54{,}87 \pm 0{,}06$	$56,37 \pm 1,61$	$56,22 \pm 0,00$
Cendres minérales (% MS)	$2{,}72\pm0{,}57$	$3,65 \pm 0,12$	$3,75 \pm 0,21$	$3,86 \pm 0,13$
Lipides (% MS)	$67,06 \pm 0,16$	$67,\!98 \pm 2,\!38$	$68,52 \pm 2,85$	$58,\!40 \pm 0,\!15$
Protéines (% MS)	$27,\!69 \pm 0,\!13$	$27,\!47 \pm 0,\!11$	$27,40 \pm 0,39$	$36,\!68 \pm 0,\!03$
N° de l'essai	13	14	15	16
Humidité (%)	$58{,}52\pm0{,}45$	$54,\!33\pm0,\!56$	$54,\!25 \pm 0,\!47$	$52,\!28 \pm 0,\!10$
Cendres minérales (% MS)	$3,45 \pm 0,12$	$3,37 \pm 0,40$	$4,\!27\pm0,\!07$	$4,75 \pm 0,04$
Lipides (% MS)	$70,52 \pm 1,19$	$68,76 \pm 1,35$	$68,64 \pm 1,35$	$70,32 \pm 1,55$
Protéines (% MS)	$32,55 \pm 0,52$	$31,02 \pm 0,38$	$30,97 \pm 0,38$	$31,09 \pm 0,28$

Tableau AE - 12 :

Composition chimique du culot de centrifugation produit pour les seize extractions aqueuses étudiées.

Annexe expérimentale 5 :

Caractérisation des quatre lots de graines de tournesol utilisés au cours de l'étude.

_	Va	pel)	Variété oléique	
N° du lot	1	2	3	4
Humidité (%)	$7{,}49 \pm 0{,}03$	$4,21 \pm 0,28$	$3{,}50\pm0{,}28$	$7,\!85\pm0,\!03$
Cendres minérales (% MS)	$3,11 \pm 0,01$	n.d.	n.d.	$3,31 \pm 0,01$
Lipides (% MS)	$49,70 \pm 0,18$	$44,86 \pm 0,11$	$43,\!76\pm0,\!55$	$48,\!78\pm0,\!26$
Protéines (% MS)	$15,70 \pm 0,09$	n.d.	n.d.	$16,31 \pm 0,04$
Const. pariétaux (% MS)	$24,03 \pm 0,91$	n.d.	n.d.	$21,\!94\pm0,\!89$
Cellulose (% MS)	$12,49 \pm 0,66$	n.d.	n.d.	10,16 ± 0,51
Hémicelluloses (% MS)	6,88 ± 0,15	n.d.	n.d.	6,24 ± 0,01
Lignines (% MS)	4,66 ± 0,10	n.d.	n.d.	5,54 ± 0,37

Tableau AE - 13 :

Composition chimique des graines de tournesol classique (lots n° 1 à 3) et des graines de tournesol oléique (lot n° 4).

Nom commun	Nombre de carbones	Nombre d'insa- turations	Écriture simplifiée	Lot n° 1 (variété classique) (rappel)	Lot n° 4 (variété oléique)
Acide caprique	10	0	C _{10:0}	1,4	1,3
Acide myristique	14	0	C _{14:0}	1,3	1,0
Acide myristoléique	14	1	$C_{14:1} \Delta_9$	-	0,4
Acide palmitique	16	0	C _{16:0}	6,1	3,7
Acide heptadécanoïque	17	0	C _{17:0}	0,1	0,3
Acide stéarique	18	0	C _{18:0}	3,5	2,7
Acide oléique	18	1	$C_{18:1} \Delta_9$	29,4	80,5
Acide linoléique	18	2	$C_{18:2} \Delta_{9-12}$	56,9	8,8
Acide arachidique	20	0	C _{20:0}	0,3	0,2
Acide gadoléique	20	1	$C_{20:1} \Delta_9$	0,3	0,3
Acide béhènique	22	0	C _{22:0}	0,7	0,8
			Total	100,0	100,0

Tableau AE - 14 :

Composition en acides gras de la fraction lipidique contenue dans les graines de tournesol classique provenant du lot n° 1 et dans les graines de tournesol oléique provenant du lot n° 4 (en %).

Annexe expérimentale 6 :

Ouverture de fourreau et mesure de la distribution des temps de séjour pour la manipulation n° 20 : graines entières de tournesol oléique (lot n° 4), profil 10, $Q_G = 13,7$ kg/h, $Q_E = 34,0$ kg/h, $Q_{RLC} = 1,7$ kg/h et $S_S = 60$ rpm.



Figure AE - 1:

Répartition de la masse de solide sec et évolution de l'humidité des fractions prélevées le long du réacteur pour la manipulation n° 20 (500 grammes de solide sec sur l'ensemble du profil).



Figure AE - 2:

Densité apparente du solide sec le long du réacteur pour la manipulation n° 20.



Figure AE - 3 :

Distribution des temps de séjour du solide et du liquide pour la manipulation n° 20 (temps de séjour moyen égal à 100 secondes pour le liquide et à 217 secondes pour le solide).

Annexe expérimentale 7 :

Composition chimique des fractions produites lors de l'extraction aqueuse de l'huile contenue dans la plante entière de tournesol oléique en extrusion bi-vis.

N° de manipulation	23	24	25	26
Humidité (%)	$62,30 \pm 0,26$	$63,38 \pm 0,13$	$63,\!43 \pm 0,\!01$	$62,\!60 \pm 0,\!16$
Cendres minérales (% MS)	$4,51 \pm 0,05$	$4,62 \pm 0,02$	$4{,}99\pm0{,}07$	$5{,}90\pm0{,}09$
Lipides (% MS)	$18,93 \pm 0,00$	$19,53 \pm 0,09$	$20,33 \pm 0,05$	$14,33 \pm 0,06$
Protéines (% MS)	$7,34 \pm 0,01$	$7,\!14 \pm 0,\!01$	$7{,}84 \pm 0{,}02$	$7{,}25\pm0{,}02$
Const. pariétaux (% MS)	n.d.	n.d.	n.d.	$57,53 \pm 0,53$
Cellulose (% MS)	n.d.	n.d.	n.d.	<i>32,00</i> ± <i>0,37</i>
Hémicelluloses (% MS)	n.d.	n.d.	n.d.	14,83 ± 0,03
Lignines (% MS)	n.d.	n.d.	n.d.	10,71 ± 0,14
${f N}^\circ$ de manipulation	27	28	29	30
Humidité (%)	$59{,}74 \pm 0{,}08$	$67,\!64 \pm 0,\!25$	$66,62 \pm 0,20$	$63,99 \pm 0,13$
Cendres minérales (% MS)	$4,\!57\pm0,\!10$	$4,23 \pm 0,10$	$5,53 \pm 0,18$	$4,\!80\pm0,\!02$
Lipides (% MS)	$15,\!49 \pm 0,\!13$	$19{,}89\pm0{,}05$	$16,\!45 \pm 0,\!05$	$18,\!60 \pm 0,\!01$
Protéines (% MS)	$7,14 \pm 0,12$	$7,87 \pm 0,03$	$7,65 \pm 0,03$	$7,38 \pm 0,02$
N° de manipulation	32			
Humidité (%)	$65,75 \pm 0,11$			
Cendres minérales (% MS)	$4,\!44 \pm 0,\!14$			
Lipides (% MS)	$13,15 \pm 0,04$			
Protéines (% MS)	$6{,}72\pm0{,}08$			
Const. pariétaux (% MS)	$58{,}69 \pm 0{,}89$	_		
Cellulose (% MS)	33,09 ± 0,53			
Hémicelluloses (% MS)	13,05 ± 0,19	•		
Lignines (% MS)	$12,55 \pm 0,17$			
${f N}^\circ$ de manipulation	33	34	35	36
Humidité (%)	$64,40 \pm 0,07$	$63,71 \pm 0,00$	$64,07 \pm 0,17$	$6\overline{4,15 \pm 0,12}$
Cendres minérales (% MS)	$6,00 \pm 0,11$	$6,01 \pm 0,00$	$5{,}82\pm0{,}05$	$6,32 \pm 0,10$
Lipides (% MS)	$16,\!18\pm0,\!05$	$14,\!46 \pm 0,\!00$	$15,40 \pm 0,02$	$18,04 \pm 0,21$
Protéines (% MS)	$8,\!79\pm0,\!02$	$8,02 \pm 0,01$	$8,\!19\pm0,\!01$	$9,54 \pm 0,07$

Densité tapée10,26820,26060,26850,2838¹ La densité tapée des tourteaux est déterminée après leur broyage à l'aide du broyeur à couteaux Fritsch15.302.436 équipé d'une grille de 2 mm.

 $45,68 \pm 0,54$

n.d.

 $40,31 \pm 0,26$

${f N}^{\circ}$ de manipulation	37	38
Humidité (%)	$66,14\pm0,09$	$64,71 \pm 0,04$
Cendres minérales (% MS)	$5{,}75 \pm 0{,}09$	$5,\!37\pm0,\!19$
Lipides (% MS)	$16,55 \pm 0,13$	$16,12 \pm 0,02$
Protéines (% MS)	8,93 ± 0,01	8,66 ± 0,01

 $42,66 \pm 0,17$

Tableau AE - 15 :

Cell. & lignines (% MS)

Composition chimique et densité tapée des tourteaux produits lors de l'extraction aqueuse de l'huile contenue dans la plante entière de tournesol oléique en extrusion bi-vis.

Annexe expérimentale 7 (suite) :

Composition chimique des fractions produites lors de l'extraction aqueuse de l'huile contenue dans la plante entière de tournesol oléique en extrusion bi-vis.

N° de manipulation	39	40	41	42
Humidité (%)	$64,79 \pm 0,14$	$62,84 \pm 0,06$	$62,92 \pm 0,04$	$64,77 \pm 0,24$
Cendres minérales (% MS)	$4{,}58\pm0{,}07$	$4,36 \pm 0,16$	$4,35 \pm 0,03$	$4,65 \pm 0,10$
Lipides (% MS)	$16,24 \pm 0,12$	$14,84 \pm 0,04$	$14,91 \pm 0,05$	$15,78 \pm 0,15$
Protéines (% MS)	9,10 ± 0,02	$8,\!68\pm0,\!09$	8,61 ± 0,06	$8,74\pm0,08$
\mathbf{N}° de manipulation	43	44	45	46
Humidité (%)	$62,93 \pm 0,16$	$62,\!48 \pm 0,\!08$	$65,61 \pm 0,17$	$64,08 \pm 0,33$
Cendres minérales (% MS)	$4,26 \pm 0,03$	$4,56 \pm 0,03$	$4,93 \pm 0,10$	$4,75 \pm 0,00$
Lipides (% MS)	$15,70 \pm 0,01$	$15,63 \pm 0,12$	$17,57 \pm 0,10$	$16,10 \pm 0,03$
Protéines (% MS)	8,63 ± 0,01	$8,74 \pm 0,01$	9,21 ± 0,07	$8,70\pm0,09$
\mathbf{N}^{o} de manipulation	47	48	49	•
Humidité (%)	$63,30 \pm 0,15$	$64,91 \pm 0,14$	$64,19 \pm 0,51$	
Cendres minérales (% MS)	$4,24 \pm 0,01$	$4,35 \pm 0,11$	$4,88 \pm 0,02$	•
Lipides (% MS)	$15,79 \pm 0,11$	$18,26 \pm 0,22$	$17,43 \pm 0,21$	

Tableau AE - 15 (suite) :

Protéines (% MS)

Composition chimique des tourteaux produits lors de l'extraction aqueuse de l'huile contenue dans la plante entière de tournesol oléique en extrusion bi-vis.

9,33 ± 0,04

 $8{,}98 \pm 0{,}09$

 $8,50 \pm 0,04$

${f N}^\circ$ de manipulation	26	27	28	29
Humidité (%)	$66,13 \pm 0,02$	$65,\!49 \pm 0,\!17$	$65{,}56\pm0{,}02$	$65,\!87 \pm 0,\!12$
Cendres minérales (% MS)	$5{,}10\pm0{,}03$	$3,90 \pm 0,02$	$5,38 \pm 0,11$	$5,\!49\pm0,\!05$
Lipides (% MS)	$22,63 \pm 0,54$	$50,51 \pm 0,12$	$45,59 \pm 0,01$	$48,\!41 \pm 0,\!00$
Protéines (% MS)	$14,05 \pm 0,02$	$15,30 \pm 0,01$	$14,26 \pm 0,01$	$13,71 \pm 0,01$
N° de manipulation	30	32	33	34
Humidité (%)	$64,74 \pm 0,10$	$68,\!27\pm0,\!07$	$63,58 \pm 0,01$	$63,14 \pm 0,14$
Cendres minérales (% MS)	$5{,}70\pm0{,}04$	$3,\!78\pm0,\!08$	$4,90 \pm 0,14$	$3,60 \pm 0,17$
Lipides (% MS)	$43,66 \pm 0,06$	$44,33 \pm 0,08$	$49,74 \pm 0,04$	$54,50 \pm 0,10$
Protéines (% MS)	$14,62 \pm 0,01$	$12,77 \pm 0,22$	$13,05 \pm 0,02$	$16,72 \pm 0,01$
${f N}^\circ$ de manipulation	35	36	37	38
Humidité (%)	$68,15 \pm 0,16$	$63,23 \pm 0,08$	$66,61 \pm 0,05$	$65,14 \pm 0,00$
Cendres minérales (% MS)	$4,93 \pm 0,15$	$5,21 \pm 0,14$	$4,85 \pm 0,04$	$4,85 \pm 0,02$
Lipides (% MS)	$50,\!80\pm0,\!11$	$53,08 \pm 0,03$	$48,78 \pm 0,03$	$53,98 \pm 0,04$
Protéines (% MS)	$12,71 \pm 0,03$	$13,36 \pm 0,02$	$1\overline{1,52 \pm 0,00}$	$12,46 \pm 0,00$

Tableau AE - 16 :

Composition chimique des pieds des filtrats produits lors de l'extraction aqueuse de l'huile contenue dans la plante entière de tournesol oléique en extrusion bi-vis.
Annexe expérimentale 8 :

Ouverture de fourreau et mesure de la distribution des temps de séjour pour la manipulation n° 27 : plante entière (lot n° 2), profil 12, $Q_{PE} = 6,3 \text{ kg/h}$, $Q_E = 19,9 \text{ kg/h}$ et $S_S = 60 \text{ rpm}$.



Figure AE - 4 :

Répartition de la masse de solide sec et évolution de l'humidité des fractions prélevées le long du réacteur pour la manipulation n° 27 (329 grammes de solide sec sur l'ensemble du profil).



Figure AE - 5 :

Densité apparente du solide sec le long du réacteur pour la manipulation n° 27.



Figure AE - 6 :

Distribution des temps de séjour du solide et du liquide pour la manipulation n° 27 (temps de séjour moyen égal à 146 secondes pour le liquide et à 329 secondes pour le solide).

Annexe expérimentale 9 :

Ouverture de fourreau et mesure de la distribution des temps de séjour pour la manipulation n° 28 : plante entière (lot n° 2), profil 13, $Q_{PE} = 5.9 \text{ kg/h}$, $Q_E = 20.0 \text{ kg/h}$ et $S_S = 61 \text{ rpm}$.



Figure AE - 7:

Répartition de la masse de solide sec et évolution de l'humidité des fractions prélevées le long du réacteur pour la manipulation n° 28 (378 grammes de solide sec sur l'ensemble du profil).



Figure AE - 8 :

Densité apparente du solide sec le long du réacteur pour la manipulation n° 28.



Figure AE - 9:

Distribution des temps de séjour du solide et du liquide pour la manipulation n° 28 (temps de séjour moyen égal à 146 secondes pour le liquide et à 317 secondes pour le solide).

Annexe expérimentale 10 :

Ouverture de fourreau et mesure de la distribution des temps de séjour pour la manipulation n° 29 : plante entière (lot n° 2), profil 14, $Q_{PE} = 5,5 \text{ kg/h}$, $Q_E = 19,8 \text{ kg/h}$ et $S_S = 60 \text{ rpm}$.



Figure AE - 10 :

Répartition de la masse de solide sec et évolution de l'humidité des fractions prélevées le long du réacteur pour la manipulation n° 29 (372 grammes de solide sec sur l'ensemble du profil).



Figure AE - 11 :

Densité apparente du solide sec le long du réacteur pour la manipulation n° 29.



Figure AE - 12 :

Distribution des temps de séjour du solide et du liquide pour la manipulation n° 29 (temps de séjour moyen égal à 140 secondes pour le liquide et à 296 secondes pour le solide).

Annexe expérimentale 11 :

Ouverture de fourreau et mesure de la distribution des temps de séjour pour la manipulation n° 30 : plante entière (lot n° 2), profil 15, $Q_{PE} = 5.8 \text{ kg/h}$, $Q_E = 19.9 \text{ kg/h}$ et $S_S = 60 \text{ rpm}$.



Figure AE - 13 :

Répartition de la masse de solide sec et évolution de l'humidité des fractions prélevées le long du réacteur pour la manipulation n° 30 (442 grammes de solide sec sur l'ensemble du profil).



Figure AE - 14 :

Densité apparente du solide sec le long du réacteur pour la manipulation n° 30.



Figure AE - 15 :

Distribution des temps de séjour du solide et du liquide pour la manipulation n° 30 (temps de séjour moyen égal à 158 secondes pour le liquide et à 419 secondes pour le solide).

Annexe expérimentale 12 :

Ouverture de fourreau et mesure de la distribution des temps de séjour pour la manipulation n° 32 : plante entière (lot n° 2), profil 11, $Q_{PE} = 5,0 \text{ kg/h}$, $Q_E = 20,3 \text{ kg/h}$ et $S_S = 60 \text{ rpm}$.



Figure AE - 16 :

Répartition de la masse de solide sec et évolution de l'humidité des fractions prélevées le long du réacteur pour la manipulation n° 32 (251 grammes de solide sec sur l'ensemble du profil).



Figure AE - 17 :

Densité apparente du solide sec le long du réacteur pour la manipulation n° 32.



Figure AE - 18 :

Distribution des temps de séjour du solide et du liquide pour la manipulation n° 32 (temps de séjour moyen égal à 147 secondes pour le liquide et à 261 secondes pour le solide).

Annexe expérimentale 13 :

Ouverture de fourreau et mesure de la distribution des temps de séjour pour la manipulation n° 33 : plante entière (lot n° 3), profil 11, $Q_{PE} = 7,4$ kg/h, $Q_E = 24,4$ kg/h et $S_S = 75$ rpm.



Figure AE - 19:

Répartition de la masse de solide sec et évolution de l'humidité des fractions prélevées le long du réacteur pour la manipulation n° 33 (261 grammes de solide sec sur l'ensemble du profil).



Figure AE - 20 :

Densité apparente du solide le long du réacteur pour la manipulation n° 33.



Figure AE - 21 :

Distribution des temps de séjour du solide et du liquide pour la manipulation n° 33 (temps de séjour moyen égal à 98 secondes pour le liquide et à 160 secondes pour le solide).

Annexe expérimentale 14 :

Ouverture de fourreau et mesure de la distribution des temps de séjour pour la manipulation n° 34 : plante entière (lot n° 3), profil 11, $Q_{PE} = 7,1 \text{ kg/h}$, $Q_E = 24,5 \text{ kg/h}$ et $S_S = 60 \text{ rpm}$.



Figure AE - 22 :

Répartition de la masse de solide sec et évolution de l'humidité des fractions prélevées le long du réacteur pour la manipulation n° 34 (298 grammes de solide sec sur l'ensemble du profil).



Figure AE - 23 :

Densité apparente du solide le long du réacteur pour la manipulation n° 34.



Figure AE - 24 :

Distribution des temps de séjour du solide et du liquide pour la manipulation n° 34 (temps de séjour moyen égal à 121 secondes pour le liquide et à 200 secondes pour le solide).

Annexe expérimentale 15 :

Ouverture de fourreau et mesure de la distribution des temps de séjour pour la manipulation n° 35 : plante entière (lot n° 3), profil 11, $Q_{PE} = 8,7 \text{ kg/h}$, $Q_E = 29,9 \text{ kg/h}$ et $S_S = 75 \text{ rpm}$.



Figure AE - 25 :

Répartition de la masse de solide sec et évolution de l'humidité des fractions prélevées le long du réacteur pour la manipulation n° 35 (287 grammes de solide sec sur l'ensemble du profil).



Figure AE - 26 :

Densité apparente du solide le long du réacteur pour la manipulation n° 35.



Figure AE - 27 :

Distribution des temps de séjour du solide et du liquide pour la manipulation n° 35 (temps de séjour moyen égal à 100 secondes pour le liquide et à 151 secondes pour le solide).

Annexe expérimentale 16 :

Ouverture de fourreau pour la manipulation n° 36 : plante entière (lot n° 3), profil 11, $Q_{PE} = 7,5 \text{ kg/h}, Q_E = 19,2 \text{ kg/h}$ et $S_S = 75 \text{ rpm}$.



Figure AE - 28 :

Répartition de la masse de solide sec et évolution de l'humidité des fractions prélevées le long du réacteur pour la manipulation n° 36 (263 grammes de solide sec sur l'ensemble du profil).



Figure AE - 29 :

Densité apparente du solide sec le long du réacteur pour la manipulation n° 36.

Annexe expérimentale 17 :

Ouverture de fourreau pour la manipulation n° 37 : plante entière (lot n° 3), profil 11, $Q_{PE} = 6.9 \text{ kg/h}, Q_E = 24.4 \text{ kg/h}$ et $S_S = 91 \text{ rpm}$.



Figure AE - 30 :

Répartition de la masse de solide sec et évolution de l'humidité des fractions prélevées le long du réacteur pour la manipulation n° 37 (228 grammes de solide sec sur l'ensemble du profil).



Figure AE - 31 :

Densité apparente du solide le long du réacteur pour la manipulation n° 37.

Annexe expérimentale 18 :

Ouverture de fourreau pour la manipulation n° 38 : plante entière (lot n° 3), profil 11, $Q_{PE} = 8,5 \text{ kg/h}, Q_E = 24,6 \text{ kg/h}$ et $S_S = 75 \text{ rpm}$.



Figure AE - 32 :

Répartition de la masse de solide sec et évolution de l'humidité des fractions prélevées le long du réacteur pour la manipulation n° 38 (281 grammes de solide sec sur l'ensemble du profil).



Figure AE - 33 :

Densité apparente du solide le long du réacteur pour la manipulation n° 38.

Annexe expérimentale 19 :

Description du mode de préparation du tourteau n° 50, obtenu par fractionnement aqueux du tournesol plante entière (lot n° 4) en extrudeur bi-vis Clextral Evolum HT 53.

Le tourteau n° 50 est obtenu à partir du lot n° 4 de tournesol plante entière, pré-broyé au broyeur à marteaux Electra VS 1 (grille de 15 mm) et séché (humidité de 4,70 \pm 0,01 %). L'extrudeur bi-vis mis en œuvre pour son obtention est du type Clextral Evolum HT 53, équipé d'un ensemble fourreau-vis de 1,9 m, et divisé en neuf modules de même longueur (**Paragraphe PE.2.7**). Constitué de six coquilles demi-sphériques, percées par des orifices coniques de 1 mm de diamètre d'entrée et 2 mm de diamètre de sortie, le module de filtration est en septième position le long du fourreau. La sortie du fourreau n'est pas équipée d'un dispositif du type d'une filière à entrefer réglable. Le raffinat sort donc librement à pression atmosphérique. Le profil de vis utilisé (profil 17, **Figure AE - 34**) est construit selon le même principe que le profil 11 (**Figure IV - 3, Paragraphe IV.3**) :



Figure AE - 34 :

Configuration et profil de vis **17** utilisé en extrusion bi-vis (extrudeur Clextral Evolum HT 53) pour l'extraction aqueuse du tournesol plante entière (lot n° 4)¹. ¹ <u>Chauffage du fourreau :</u> $\theta_c = 80^{\circ}C$ pour les modules 2, 3, 4, 5, 6, 8 et 9.

L'introduction de la plante entière se fait au niveau du premier module de l'appareil.

■ Le solide est ensuite trituré dans les deuxième et troisième modules, grâce à la succession d'une série de disques malaxeurs monolobes (BL20-BL02), montés à pas direct (45°), et d'une série de disques malaxeurs bilobes (BL22), montés en quinconce (90°).

■ Puis, l'eau déminéralisée est ajoutée en fin de quatrième module, le mélange intime du liquide et du solide étant facilité par le positionnement d'une deuxième série de disques malaxeurs bilobes (BL22), montés en quinconce (90°), et situés en fin de cinquième module et en début de sixième module.

L'extrait est collecté au niveau du module de filtration, en septième position.

■ La zone de filtration est suivie de la zone de pressage (contre-filets CF2C 1S), en huitième position, et d'une zone de convoyage, en neuvième position, qui permet l'évacuation du raffinat hors de l'extrudeur.

Les conditions opératoires mises en œuvre ($S_S = 249$ rpm, $Q_{PE} = 51,4$ kg/h et $Q_E = 133,4$ kg/h) conduisent à l'entraînement d'une forte proportion de particules solides à travers le module filtrant, correspondant à une teneur massique en pied de plus de 30 % dans le filtrat (**Tableau AE - 17**). De plus, l'appauvrissement du tourteau en lipides est peu élevé (21,5 % de sa matière sèche contre 25,5 % pour la plante entière), se traduisant par un rendement d'extraction limité (38,1 % pour R_T).

N° de manipulation	50
S _S (rpm)	249
Q _{PE} (kg/h)	51,4
$Q_{\rm E}({\rm kg/h})$	133,4
$Q_{\rm F}$ (kg/h)	82,4
$Q_{\rm T}$ (kg/h)	102,5
T _P (%)	30,4
H _T (%)	$64,85 \pm 0,15$
L _T (% MS)	$21,52 \pm 0,12$
P _T (% MS)	9,43 ± 0,10
R _T (%)	38,1
R _{PT} (%)	48,1
I (A)	43,5
EMS (W.h/kg)	107,5

 S_s est la vitesse de rotation des vis. – Q_{PE} , Q_E , Q_F et Q_T sont les débits massiques d'alimentation en plante entière et en eau, de filtrat d'extraction aqueuse et de tourteau. – T_P est la teneur en pied du filtrat. – H_T , L_T et P_T sont les teneurs en eau et en matières volatiles, en lipides et en protéines du tourteau. – R_T est le rendement total en huile extraite, calculé par rapport à l'huile résiduelle contenue dans le tourteau. R_{PT} est le rendement total en protéines extraites, calculé par rapport à la teneur résiduelle en protéines du tourteau. – I est l'ampérage du courant consommé par le moteur. EMS est l'énergie mécanique spécifique transmise à la matière pour assurer sa transformation.

Tableau AE - 17 :

Résultats expérimentaux obtenus pour l'extraction aqueuse du tournesol plante entière (lot n° 4, extrudeur bi-vis Clextral Evolum HT 53, profil 17).

Annexe expérimentale 20 :

Hydrodistillation des capitules secs de tournesol (plante entière, lot n° 2) et du tourteau produit lors de la manipulation n° 32.



Figure AE - 35 :

Chromatogramme de l'huile essentielle extraite des capitules secs de tournesol (plante entière, lot n° 2), avant bullage d'air.



Figure AE - 36 :

Chromatogramme de l'huile essentielle extraite des capitules secs de tournesol (plante entière, lot n° 2), après bullage d'air.



Figure AE - 37 :

Chromatogramme de l'huile essentielle extraite du tourteau produit lors de la manipulation n° 32, après bullage d'air.

Références bibliographiques

Aguilera, J.M., Gerngross, M.F., Lusas, E.W., Aqueous processing of lupin seed. J. Food Technol., 18, 327-333 (1983).

Al-Shamrani, A.A., James, A., Xiao, H., Separation of oil from water by dissolved air flotation. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **209**, 15-26 (2002).

Amalia Kartika, **I.**, **Pontalier**, **P.Y.**, **Rigal**, **L.**, Extraction of sunflower oil by twin screw extruder: screw configuration and operating conditions effects. *Proceedings of the 16th International Sunflower Conference*, Fargo, ND, USA (2004a).

Amalia Kartika, I., Geneau, C., Pontalier, P.Y., Silvestre, F., Rigal, L., Twin screw extrusion: a single step for three treatments of sunflower seeds. *Proceedings of the 16th International Sunflower Conference*, Fargo, ND, USA (2004b).

Amalia Kartika, I., Nouveau procédé de fractionnement des graines de tournesol : expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (2005).

Amalia Kartika, I., Pontalier, P.Y., Rigal, L., Oil extraction of oleic sunflower seeds by twin screw extruder: influence of screw configuration and operating conditions. *Ind. Crops Prod.*, **22** (3), 207-222 (2005).

Amalia Kartika, I., Pontalier, P.Y., Rigal, L., Extraction of sunflower oil by twin screw extruder: screw configuration and operating conditions effects. *Bioresour. Technol.*, **97** (18), 2302-2310 (2006).

Antolin, G., Tinaut, F.V., Briceno, Y., Castano, V., Perez, C., Ramirez, A.I., Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresour. Technol.*, 83, 111-114 (2002).

Arnaud, F., Tournesol : la plante, sa sélection. Cahier Technique, CETIOM, 7 (1986).

Bair, C.W., Snyder, H.E., Electron microscopy of soybean lipid bodies. J. Am. Oil Chem. Soc., 279-282 (1980).

Baker, E.C., Sullivan, D.A., Development of a pilot-plant process for the extraction of soy flakes with aqueous isopropyl alcohol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 1271-1276 (1983).

Baldini, M., Giovanardi, R., Vannozzi, G., Effects of different water availability on fatty acid composition of the oil in standard and high oleic sunflower hybrids. *Proceedings of the 15th International Sunflower Conference*, Toulouse, France (2000).

Barrios, V.A., Olmos, D.A., Noyola, R.A., Lopez-Munguia, C.A., Optimization of an enzymatic process for coconut oil extraction. *Oléagineux*, **45**, 35-42 (1990).

Barskaya, **A.V.**, **Kuretz**, **B.I.**, **Lobanova**, **G.L.**, Extraction of water soluble matters from vegetative raw material by electrical pulsed discharges. *Proceedings of the 1st International Congress on Radiation Physics*, *High Current Electronics, and Modification of Materials*, Tomsk, Russia, 533-535 (2000).

Bau, H.M., Mohtadi-Nia, D.J., Mejean, L., Debry, G. J. Am. Oil Chem. Soc., 60 (6), 1141-1148 (1983).

Bauchot, **A.D.**, **Merrien**, **A.**, Teneur en protéines des graines de tournesol et état protéique foliaire : revue bibliographique. *Informations Techniques*, CETIOM, **101**, 18-28 (1988).

Baudet, J., Mossé, J., Fractionation of sunflower seed proteins. J. Am. Oil Chem. Soc., 54, 82-86 (1977).

Bazus, **A.**, Raffinage des agroressources : extraction et caractérisation des glucuronoxylanes des coques de tournesol. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (1991).

Bazus, A., Rigal, L., Fontaine, T., Fournet, B., Gosselin, M., Debeire, P., Enzymic studies of the distribution pattern of 4-O-methylglucuronic acid residues in glucuronoxylans from sunflower hulls. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 56 (3), 508-509 (1992).

Beauguillaume, **A.**, Structure de l'akène de tournesol : influence sur l'aptitude au décorticage. *Thèse de Doctorat*, Université Paul Sabatier, Toulouse (1994).

Bhatnagar, S., Johari, B.N., Microbial enzymes in the processing of oilseeds. Curr. Sci., 56 (15), 775-776 (1987).

Binks, B.P., Cho, W.G., Fletcher, P.D.I., Petsev, D.N., Stability of oil-in-water emulsions in a low interfacial tension system. *Langmuir*, **16**, 1025-1034 (2000).

Bishop, C.T., Carbohydrates of sunflower heads. Can. J. Chem., 33, 1521-1529 (1955).

Bligh, E.G., Dyer, W.J., A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, **37** (8), 911-917 (1959).

Blumenkrantz, N., Asboe-Hansen, G., New method for quantitative determination of uronic acids. *Anal. Biochem.*, **54** (2), 484-489 (1973).

Bockisch, M., Fats and Oils Handbook. AOCS Press, Champaign (1998).

Bonjean, A., Le tournesol: économie, origine, histoire, écologie, sélection. Les Éditions de l'Environnement, 242 (1993).

Bouvier, **F.**, **Entressangles**, **B.**, Utilization of cellulases and pectinases in the extraction of palm oil. *Revue Française des Corps Gras*, **39**, 245-252 (1992).

Bouvier, **J.M.**, **Guyomard**, **P.**, Method and installation for continuous extraction of a liquid contained in a raw material. *PCT/WO97/43113* (1997).

Briffaud, J., Melcion, J.P., Aptitude variétale du tournesol au décorticage. *Revue Française des Corps Gras*, 33 (1), 11-17 (1986).

Brisson, S., Procédé pilote de fractionnement des coques de tournesol : étude rhéologique de la fraction hémicellulosique et de ses applications en formulation. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (1996).

Brummett, B.J., Burns, E.E., Pigment and chromogen characteristics of sunflower seed (*Helianthus annuus L.*). J. Food Sci., **37**, 1-3 (1972).

Buenrostro, M., Lopez-Munguia, C.A., Enzymatic extraction of avocado oil. *Biotechnol. Lett.*, **8** (7), 505-506 (1986).

Burghart, P., Lagarde, F., Merrien, A., Nouat, E., Prévot, A., Ribaillier, D., Wolff, J.P., L'analyse des graines oléagineuses : guide pratique. CETIOM, 24-28 (1987).

Campbell, E.J., Sunflower oil. J. Am. Oil Chem. Soc., 60, 387-392 (1983).

Campbell, N. A., Biologie. Bruxelles (1995).

Cancalon, P. J. Am. Oil Chem. Soc., 48, 629-632 (1971).

Canella, M., Castriotta, G., Bernardi, A., Boni, R., Functional properties of individual sunflower albumin and globulin. *Lebensm.-Wiss. U. Technol.*, **18**, 288-292 (1985).

Canibe, N., Pedrosa, M.M., Robredo, L.M., Knudsen, K.E.B., Chemical composition, digestibility and protein quality of twelve sunflower (*Helianthus annuus L.*) cultivars. *J. Sci. Food Agr.*, **79**, 1775-1782 (1999).

Chayamizu, H., Kikuchi, H., Dewaxing of sunflower oil by Microza TP-113. *Proceedings of Session Lectures and Scientific Presentations*, ISF, AOCS, World Congress, **1** (1988).

Cheah, S.C., Augustin, M.A., Ooi, L.C.L., Enzymatic extraction of palm oil. *Palm Oil Res. Bull*, Malaysia Bull, **20**, 30-36 (1990).

Cheryan, M., Raman, L.P., Rajagopalan, N., Refining vegetable oils by membrane technology. *Developments in food engineering*, Blakie Academic and Professional, 677-679 (1994).

Choudhury, G.S., Gogoi, B.K., Oswalt, A.J., Twin screw extrusion of pink salmon muscle and rice flour blends: effects of kneading elements. J. Aquat. Food Prod. Technol., 7, 69-91 (1998).

Cmolik, J., Pokorny, J., Physical refining of edible oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **102**, 472-486 (2000).

Cocero, M.J., Calvo, L., Diez, J.M., Oxidative stability of sunflower oil with supercritical carbon dioxide. J. Am. Oil Chem. Soc., 71, 1251-1254 (1994).

Cole, G., Coughlan, S., Frey, N., Hazebroek, J., Jenning, C., New sunflower and soybean cultivars for novel vegetable oil types. *Fett Lipid*, **100**, 177-181 (1998).

Decherf-Hamey, S., Mimouni, B., Raymond, J., Azanza, J.L., Partial characterization of polypeptide components of sunflower (*Helianthus annuus L.*) seed albumin fraction. *Nahrung*, **34**, 387-398 (1990).

Dekker, R.F.H., Wallis, A.F.A., Autohydrolysis-explosion as pre-treatment for the enzymic saccharification of sunflower seed hulls. *Biotechnol. Lett.*, **5** (**5**), 311-316 (1983).

Deng, Y., Pyle, D.L., Niranjan, K., Studies of aqueous enzymatic extraction of oil from rapeseed. *Agri. Eng. Rural Dev. Conf. Proc.*, International Academic Publishers, Beijing, **1**, 190-195 (1992).

Denise, J., Recent trends in oilseed proceeding. Oléagineux, Corps Gras, Lipides, 5 (5), 354-355 (1998).

de Choudens, C., Perrin, J.L., L'extrusion dans la fabrication des pâtes papetières : données techniques et économiques pour un transfert de technologie réussi. 40 ans d'extrusion bi-vis chez Clextral, Firminy, France (1996).

de la Taille, G., L'avenir du tournesol oléique. Oléoscope, 42, 27 (1997).

Dijkstra, A.J., Degumming revisited. Oléagineux, Corps Gras, Lipides, 5, 367-370 (1998).

Dobarganes, M.C., Marquez-Ruiz, G., Perez-Camino, M., Thermal stability and frying performance of genetically modified sunflower seed (*Helianthus annuus L.*) oils. *J. Agr. Food Chem.*, **41**, 678-681 (1993).

Dolde, **D.**, **Vlahakis**, **C.**, **Hazebroek**, **J.**, Tocopherols in breeding lines and effects of planting location, fatty acid composition and temperature during development. *J. Agr. Crop Sci.*, **76**, 349-355 (1999).

Domínguez, **H.**, **Nuñez**, **M.J.**, **Lema**, **J.M.**, Oil extractability from enzymatically treated soybean and sunflower: range of operational variables. *Food Chem.*, **46**, 277-284 (1993a).

Domínguez, **H.**, **Nuñez**, **M.J.**, **Lema**, **J.M.**, Enzymatic treatment of soybean simultaneous with the hexane extraction. *Proceedings of the* 6^{th} *European Congress on Biotechnology Processes*, **1**, MO 153 (1993b).

Domínguez, H., Núñez, M.J., Lema, J.M., Aqueous processing of sunflower kernels with enzymatic technology. *Food Chem.*, **53**, 427-434 (1995a).

Domínguez, H., Nuñez, M.J., Lema, J.M., Enzyme-assisted hexane extraction of soya bean oil. *Food Chem.*, **54**, 223-231 (1995b).

Dousse, **R.**, L'extraction solide-liquide dans l'industrie alimentaire : aperçu théorique et pratique. *Brauerei-Rundschau.*, **89**, 60-66 (1978).

Droste, P.D., Fatty acids. Oils and Fats Manual, 2, 1046-1062 (1996).

Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, F., Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, 28, 350-356 (1956).

Dufaure, C., Leyris, J., Rigal, L., Mouloungui, Z., A twin-screw extruder for oil extraction: I. Direct expression of oleic sunflower seeds. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76** (9), 1073-1079 (1999a).

Dufaure, C., Mouloungui, Z., Rigal, L., A twin-screw extruder for oil extraction: II. Alcohol extraction of oleic sunflower seeds. J. Am. Oil Chem. Soc., **76** (**9**), 1081-1086 (1999b).

Düsterhöft, E.M., Bonte, A.W., Venekamp, J.C., Voragen, A.G.J., The role of fungal polysaccharidases in the hydrolysis of cell wall materials from sunflower and palm-kernel meals. *World J. Microb. Biot.*, **9**, 544-554 (1993).

Embong, M.B., Jelen, P., Technical feasability of aqueous extraction of rapeseed oil: a laboratory study. J. Inst. Can. Sci. Technol. Aliment., 10 (4), 239-243 (1977).

Étievant, P.X., Azar, M., Pham-Delègue, M.H., Masson J., Isolation and identification of volatile constituents of sunflowers (*Helianthus annuus L.*). *J. Agr. Food Chem.*, **32**, 503-509 (1984).

Évrard, J., Baudet, J.J., Burghart, P., Conditionnement et transformation de produits. *Cahiers Techniques du Tournesol*, CETIOM, 34 (1986).

Évrard, J., Développement d'un cuiseur-extrudeur bi-vis adapté à la transformation des oléagineux nouveaux spécialement développés pour des usages non alimentaires. *Rapport AGRICE*, Convention ADEME 9801028 (2000).

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., Volatile organic compounds: ozone formation, alternative fuels, and toxics. *Chem. Ind.*, **20**, 796-800 (1993).

Flagella, Z., Rotunno, T., Tarantino, E., di Caterina, R., de Caro, A., Changes in seed yield and oil fatty acid composition of high oleic sunflower (*Helianthus annuus L.*) hybrids in relation to the sowing date and the water regime. *Eur. J. Agron.*, **17**, 221-230 (2002).

Folmer, B.M., Sterol surfactant: from synthesis to applications. *Adv. Colloid Interfac.*, **103**, 99-119 (2003).

Fontes, S.R., Quieroz, V.M., Longo, E., Antunes, M.V., Tubular microporous alumina structure for demulsifying vegetable oil/water emulsions and concentrating macromolecular suspensions. *Sep. Purif. Technol.*, **44** (3), 235-241 (2005).

Fréga, N., Mozzon, M., Lercker, G., Effects of free fatty acids on oxydative stability of vegetable oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76 (3)**, 325-329 (1999).

Friedrich, **J.P.**, **Pryde**, **E.H.**, Supercritical CO₂ extraction of lipid-bearing materials and characteristics of the products. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 223 (1984).

Fullbrook, P.D., The use of enzymes in the processing of oilseeds. J. Am. Oil Chem. Soc., 60, 428-430 (1983).

Galazka, V.B., Dickinson, E., Ledward, D.A., Influence of high pressure processing on protein solutions and emulsions. *Curr. Opin. Colloid In.*, 5, 182-187 (2000).

Galvin, J.B., Toxicity data for commercial hexane and hexane isomers. *Technology and solvents for* extracting oilseeds and nonpetroleum oils, AOCS Press, 75-85 (1997).

Gandini, A., Belgacem, M.N., Les produits lignocellulosiques. L'Actualité Chimique, Novembre-Décembre 2002, 17-22 (2002).

García-Risco, M.R., Ramos, M., López-Fandiño, R., Modifications in milk proteins induced by heat treatment and homogenization and their influence on susceptibility to proteolysis. *Int. Dairy J.*, **12** (8), 679-688 (2002).

Gautam, A., Choudhury, G.S., Screw configuration effect on residence time distribution and mixing in twin-screw extruder during extrusion of rice flour. *J. Food Process Eng.*, **22**, 263-285 (1999a).

Gautam, A., Choudhury, G.S., Screw configuration effect on starch breakdown during twin screw extrusion of rice flour. *J. Food Process. Pres.*, 23, 355-375 (1999b).

Geneau, C., Rouilly, A., Silvestre, F., Rigal, L., Manufacturing process of injection-molded agromaterial from sunflower oil cake. *Proceedings of the 16th International Sunflower Conference*, Fargo, ND, USA, 799-804 (2004).

Geneau, C., Procédé d'élaboration d'agromatériau composite naturel par extrusion bi-vis et injectionmoulage de tourteau de tournesol. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (2006).

Genie, G.V., Évaluation de la diffusibilité des cossettes de betteraves. *Industr. Alim. Agr.*, 1021-1025 (1972).

Gheyasuddin, S., Cater, C.M., Mattil, K.F., Effect of several variables on the extractability of sunflower seed proteins. *J. Food Sci.*, 35 (4), 453-456 (1970).

Gibon, V., Tirtiaux, A., Un raffinage SOFT. Oléagineux, Corps Gras, Lipides, 5, 371-377 (1998).

Gogoi, B.K., Choudhury, G.S., Oswalt, A.J., Effects of location and spacing of reversed screw and kneading element combination during twin-screw extrusion of starchy and proteinaceous blends. *Food Res. Int.*, **29**, 505-512 (1996).

González-Pérez, S., Merck, K.B., Vereijken, J.M., Van Koningsveld, G.A., Gruppen, H., Voragen, A.G.J., Isolation and characterization of undenatured chlorogenic acid free sunflower (*Helianthus annuus L.*) proteins. J. Agr. Food Chem., **50**, 1713-1719 (2002).

Gregory, S., Horman, M., Who needs alternative solvents and criteria for their selection? *Technology* and solvents for extracting oilseeds and nonpetroleum oils, AOCS Press, 1-3 (1997).

Gros, **C.**, Extraction aqueuse et athermique de l'huile de lin assistée par decharges électriques de haute tension. *Thèse de Doctorat*, Université Technologique de Compiègne, Génie des Procédés Industriels (2005).

Guillemin, **S.**, Extraction aqueuse d'huile de colza assistée par hydrolyse enzymatique : optimisation de la réaction, caractérisation de l'émulsion et étude des procédés de déstabilisation. *Thèse de Doctorat*, INP, Nancy (2006).

Guinda, A., Dobarganes, M.C., Ruiz-Mendez, M.V., Mancha, M., Chemical and physical properties of a sunflower oil with high levels of oleic and palmitic acids. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **105**, 130-137 (2003).

Gunetileke, **K.G.**, **Laurentius**, **S.F.**, Conditions for the separation of oil and protein from coconut skim emulsion. *J. Food Sci.*, **39**, 230-233 (1974).

Gunstone, F.D., Lipids technologies and applications. AOCS Press, Illinois (2000).

Gunstone, F.D., Sunflower seed and its product. Inform, 13, 159-163 (2002).

Guyomard, **P.**, Étude de faisabilité d'un extrudeur bi-vis en pressage-extrusion de graines oléagineuses. *Thèse de Doctorat*, Université Technologique de Compiègne, Génie des Procédés Industriels (1994).

Hagenmaier, R.D., Cater, C.M., Mattil, K.F., Critical unit operations of the aqueous processing of fresh coconuts. J. Am. Oil Chem. Soc., 49, 178-181 (1972).

Hagenmaier, R.D., Aqueous processing of full-fat sunflower seeds: yields of oil and protein. J. Am. Oil Chem. Soc., 51, 470-471 (1974).

Hagenmaier, R.D., Cater, C.M., Mattil, K.F., Aqueous processing of coconuts: economic analysis. J. Am. Oil Chem. Soc., 52 (1), 5-9 (1975).

Hancock, R.A., Leeves, N.J., Studies in autoxidation: the volatile by-products resulting from the autoxidation of unsaturated fatty acid methyl esters. *Prog. Org. Coat.*, **17**, 321-336 (1989).

Hanmoungjai, P., Pyle, D.L., Niranjan, K., Extraction of rice bran oil using aqueous media. J. Chem. Technol. Biot., **75**, 348-352 (2000).

Hanmoungjai, P., Pyle, D.L., Niranjan, K., Enzymatic process for extracting oil and protein from rice bran. J. Am. Oil Chem. Soc., 78 (8), 817-821 (2001).

Harrington, K.J., d'Arcy-Evans, C., A comparison of conventional and in situ methods of transesterification of seed oil from a series of sunflower cultivars. J. Am. Oil Chem. Soc., 62 (6), 1009-1013 (1985).

Head, S., Swetman, T., Efficiency of coconut oil extraction using the aqueous process. *Inform*, 10, 1148-1158 (1999).

Hensarling, T.P., Jacks, T.J., Solvent extraction of lipids from soybeans with acidic hexane. J. Am. Oil Chem. Soc., 60 (4), 783-784 (1983).

Hillion, G., Proriol, D., Synthesis of high-grade lubricant from sunflower oil methyl esters. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, 10, 370-372 (2003).

Hlavacek, M., Break-up of oil-in-water emulsions induced by permeation through a microfiltration membrane. J. Membrane Sci., 102, 1-7 (1995).

Hoang, J., Parmentier, J., Ballerini, D., Hillion, G., Wozniak, E., Mages, R., Ducos, J., Bewa, H., Évaluation des esters méthyliques de tournesol isomérisés comme substituts de solvants (COV) dans le domaine des peintures, vernis et assimilés. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, **10**, 387-391 (2003).

Hron, R.J., Koltun, S.P., Graci, A.V., Biorenewable solvents for vegetable oil extraction. J. Am. Oil Chem. Soc., 59, 674 (1982).

Hron, R.J., Abraham, G., Kuk, M.S., Fisher, G.S., Acidic ethanol extraction of cottonseed. J. Am. Oil Chem. Soc., 69, 951-952 (1992).

Hron, R.J., Kuk, M.S., Abraham, G., Wan, P.J., Ethanol extraction of oil, gossypol and aflatoxin from cottonseed. J. Am. Oil Chem. Soc., 71 (4), 417-421 (1994).

Hron, R.J., Acetone. *Technology and solvents for extracting oilseeds and nonpetroleum oils*, AOCS Press, 186-191 (1997).

Hruschka, S., Frische, R., A new oil extraction process: FRIOLEX[®]. Oléagineux, Corps Gras, Lipides, 5 (5), 356-360 (1998).

IAPWS, Revised release on the IAPS formulation 1985 for the viscosity of ordinary water substance. *International Association for the Properties of Water and Steam*, Erlangen, Germany, **15** (1997).

Ichikawa, T., Itoh, K., Yamamoto, S., Sumita, M., Rapid demulsification of dense oil-in-water emulsion by low external electric field: I. Experimental evidence. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 242 (1-3), 21-26 (2004).

Ichikawa, T., Nakajima, Y., Rapid demulsification of dense oil-in-water emulsion by low external electric field: II. Theory. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 242 (1-3), 27-37 (2004).

Isobe, S., Zuber, F., Uemura, K., Noguchi, A., A new twin-screw press design for oil extraction of dehulled sunflower seed. J. Am. Oil Chem. Soc., 69 (9), 884-889 (1992).

Izquierdo, N., Aguirrezabal, L., Andrade, F., Pereyra, V., Night temperature affects fatty acid composition in sunflower oil depending on the hybrid and the phenological stage. *Field Crop. Res.*, **77**, 115-126 (2002).

Johnson, L.A., Lusas, E.W., Comparison of alternative solvents for oils extraction. J. Am. Oil Chem. Soc., 60 (2), 229-242 (1983).

Johnson, L.A., Farnsworth, J.T., Sadek, N.Z., Chamkasem, N., Lusas, E.W., Reid, B.L., Pilot plant studies in extracting cottonseed with methylene chloride. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 647 (1986).

Johnson, L.A., Theorical, comparative and historical analysis of alternative technologies for oilseed extraction. *Technology and solvents for extracting oilseeds and nonpetroleum oils*, AOCS Press, 4-47 (1997).

Johnson, R.W., Fritze, E., Fatty acids in industry. *Processes, properties, derivatives, applications,* Dekker M. Inc. Ed., New York (1989).

Jorda, **J.**, Étude du procédé d'extraction alcaline et de purification de pectines de pulpe de betterave : étude des propriétés chimiques et physico-chimiques. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (2003).

Karleskind, A., Le Manuel des Corps Gras. Éditions Techniques, Documentation, Lavoisier, Paris (1992).

Kashyap, M.C., Agrawal, Y.C., Sarkar, B.C., Singh, B.P.N., Response surface analysis of enzyme aided extraction of soybean. J. Food Sci., 34 (5), 386-390 (1997).

Kim, H.J., Decker, E.A., McClements, D.J., Role of post-adsorption conformation changes of beta-lactoglobulin on its ability to stabilize oil droplets against flocculation during heating at neutral pH. *Langmuir*, **18**, 7577-7583 (2002).

King, J.W., Critical fluids for oil extraction. *Technology and solvents for oil extracting oilseeds and nonpetroleum oils*, AOCS Press, 283-310 (1997).

Kiriamiti, H.K., Rascol, E., Marty, A., Condoret, J.S., Extraction rates of oil from high oleic sunflower seeds with supercritical carbon dioxide. *Chem. Eng. Process.*, **41**, 711-718 (2001).

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley and Sons, New York, 10 (1992).

Kofod, L.V., Aqueous enzymatic extraction of rapeseed oil. *M. Sc. Thesis*, Institute of Biotechnology, Technical University of Denmark (1988).

Kumar, K.N.S., Bhowmick, D.N., Separation of fatty acids triacylglycerol by membrane. J. Am. Oil Chem. Soc., 73 (3), 399-401 (1996).

Laane, C., Boeren, S., Vos, K., Veeger, C., Rules for optimization of biocatalysis in organic solvents. *Biotechnol. Bioeng.*, **30**, 81-87 (1987).

Lacaze-Dufaure, C., Mouloungui, Z., Leyris, J., Rigal, L., Gaset, A., Silvestre, F., Procédé et dispositif pour la fabrication d'ester d'acides gras à partir de graines oléagineuses. *Brevet Français FR 2 747 128* (1996).

Lacaze-Dufaure, C., Fractionnement du tournesol oléique : expression et transformations chimiques des triglycérides de graines en esters lubrifiants et adjuvants en réacteur conventionnel et réacteur bi-vis. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (1998).

Lagravère, T., Champolivier, L., Lacombe, S., Kleiber, D., Berville, A., Dayde, J., Effects of temperature variations on fatty acid composition in oleic sunflower oil (*Helianthus annuus L.*) hybrids. *Proceedings of the 15th International Sunflower Conference*, Toulouse, France (2000a).

Lagravère, T., Lacombe, S., Surel, O., Kleiber, D., Berville, A., Dayde, J., Oil composition and accumulation of fatty acids in new oleic sunflower (*Helianthus annuus L.*) hybrids. *Proceedings of the 15th International Sunflower Conference*, Toulouse, France (2000b).

Lalou, **A.**, Mise au point d'un procédé d'extraction des hemicelluloses à partir d'un substrat végétal ligno-cellulosique : application au cas des coques de tournesol. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (1995).

Lanzani, A., Petrini, M.C., Cozzoli, O., Gallavresi, P., Carola, C., Jacini, G., On the use of enzymes for vegetable-oil extraction. A preliminary report. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **52**, 226-229 (1975).

Lau, J.M., McNeil, M., Darvill, A.G., Albersheim, P., Structure of the backbone of rhamnogalacturonan, a pectic polysaccharide in the primary cell walls of plants. *Carbohyd. Res.*, **137**, 111-125 (1985).

Law, M.R., Wald, N.J., Thompson, S.G., By how much and how quickly does reduction in serum cholesterol concentration lower risk of ischaemic hearth disease? *Brit. Med. J.*, **308**, 367-372 (1994).

Lawhon, J.T., Rhee, K.C., Lusas, E.W., Soy protein ingredients prepared by new processes, aqueous processing and industrial membrane isolation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 377-384 (1981a).

Lawhon, J.T., Manak, L.J., Rhee, K.C., Lusas, E.W., Production of oil and protein food products from raw peanuts by aqueous extraction and ultrafiltration. *J. Food Sci.*, **46**, 391-395 (1981b).

Lawhon, J.T., Manak, L.J., Rhee, K.C., Rhee, K.S., Lusas, E.W., Combining aqueous extraction and membrane isolation techniques to recover protein and oil from soybeans. *J. Food Sci.*, **46**, 912-916 (1981c).

Léger, C.L., La vitamine E : état actuel des connaissances, rôle dans la prévention cardiovasculaire, biodisponibilité. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, **7** (**3**), 258-265 (2000).

Lemarié, J., Protéines des oléagineux : quels usages industriels ? Oléoscope, 44, 11-13 (1996).

Leyris, **J.**, Valorisation du tourteau de tournesol : étude, procédé et modélisation de l'extraction des protéines et exploitation de leurs propriétés fonctionnelles en vue de l'obtention d'agromatériaux. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (1998).

Leyris, J., Silvestre, F., Rigal, L., Gaset, A., Procédé de fabrication d'objets à partir de matière première végétale par formage ou thermoformage. *Brevet Français FR 2 784 047* (1998).

Li, Y., Sarkanen, S., Biodegradable Kraft lignin-based thermoplastics. 7th World Conference on Biodegradable Polymers and Plastics, Tirrenia, Italy (2002).

Lin, M.J.Y., Sosulski, F.W., Humbert, E.S., Downey, R.K., Distribution and composition of pectins in sunflower plants. *Can. J. Plant Sci.*, **55**, 507-513 (1975).

List, G.R., Friedrich, J.P., Processing characterisation and oxidative stability of soybean oil extracted with supercritical carbon dioxide. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 82 (1985).

Luque-García, J.L., Luque de Castro, M., Ultrasound: a powerful tool for leaching. *Trends Anal. Chem.*, **22** (1), 41-47 (2003).

Lusas, E.W., Watkins, L.R., Koseoglu, S., Isopropyl alcohol to be tested as solvent. *Inform*, 2 (11), 970-976 (1991).

Lusas, E.W., Hernandez, E., Isopropyl alcohol. *Technology and solvents for extracting oilseeds and nonpetroleum oils*, AOCS Press, 199-266 (1997).

Manolas, C., Fractionnement du sorgho à fibres : extraction et caractérisation des hémicelluloses de la moelle, étude des matériaux composites. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (1993).

Manolas, C., Gaset, A., Jamet, J.P., Rigal, L., N'Diaye, S., Process for depithing pith containing plants, in particular sorghum. *Brevet Européen EP 0,698,681* (1995).

Mantha, K.S., Subrammayan, V.V.R.. J. Oil Technol. Ass. India, 5 (1), 11-34 (1983).

Maréchal, **P.**, Analyse des principaux facteurs impliqués dans le fractionnement combiné de pailles et de sons de blé en extrudeur bi-vis : obtention d'agromatériaux. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (2001).

Maréchal, V., Rigal, L., Characterization of by-products of sunflower culture: commercial applications for stalks and heads. *Ind. Crops Prod.*, **10**, 185-200 (1999).

Markessini, E., Mouratidis, P., Roffael, E., Rigal, L., Method for production of lignocellulosic composite materials. *WO97/38833* (1997).

Marlowe, I.T., Giddings, T.J., Richardson, S.J., Stentiford, A., UK industry and ozone pollution from volatile organic compounds emissions. Warres Spring Laboratory, The Environmental Technology Executive Agency of the Department of Trade and Industry, 878 (1991).

Martelli, F.G., Twin-screw extruders: a basic understanding. Vans Nostrand Reinhold Company, New York (1983).

Mazoyer, M., Le monde paysan du XXI^{ème} siècle. Larousse Agricole, Montréal, QC, Canada (2002).

McClements, D.J., Protein-stabilized emulsions. Curr. Opin. Colloid In., 9, 305-313 (2004).

McNeil, M., Darvill, A.G., Fry, S.C., Albersheim, P., Structure and function of the primary cell walls of plants. *Ann. Rev. Biochem.*, **53**, 625 (1984).

Mechling, É., Mise au point d'un réacteur multitâches adapté à la production des composés oléophiles à partir des milieux réactionnels issus des graines oléagineuses. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (2002).

Merrien, A., Le tournesol et sa physiologie. *Cahier Technique*, Éditions CETIOM (1992).

Miettinen, **T.A.**, **Gylling**, **H.**, New technologies for healthy foods and nutraceuticals. Ed. Shrewbury M.A., M. Yalpini, ATL Press, 71-90 (1997).

Mohanty, A.K., Misra, M., Hinrichsen, G., Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromol. Mater. Eng.*, 276/277, 1-24 (2000).

Molina, M.I., Petruccelli, S., Añón, M.C., Effect of pH and ionic strength modifications on thermal denaturation of the 11 S globulin of sunflower (*Helianthus annuus L.*). J. Agr. Food Chem., **52**, 6023-6029 (2004).

Morales, R., Glatz, C.E., Protease demulsification of oil from the aqueous extraction of soy flour. *Proceedings of the 98th AOCS Annual Meeting and Expo*, Québec City, QC, Canada (2007).

Moreau, R.A., Whitaker, B.D., Hicks, K.B., Phytosterols, phytostanols and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis and health-promoting uses. *Prog. Lipid Res.*, **41**, 457-500 (2002).

Morrison, W.H., Hamilton, R.J., Kalu, C., Sunflower seed oil. *Developments in Oils and Fats*, Ed. Blackie Academic and Professional, Chapman, Hall, 133-152 (1995).

Mouloungui, Z., Lacaze-Dufaure, C., Gaset, A., Rigal, L., Procédé de fabrication d'esters alkyles par transestérification ou alcoolyse. *Brevet Français FR 2 780 399* (1998).

Moulton, K.J., Mounts, T.L., Continuous ultrasonic degumming of crude soybean oil. J. Am. Oil Chem. Soc., 67 (1), 33-38 (1990).

Muller, S., NSI's new sunflower oil plant. J. Am. Oil Chem. Soc., 60 (2), 393 (1983).

Neukom, H., Pectic substances. *Encyclopedia of Chemical Technology*, J. Wiley and sons, New York, 14 (1967).

Neukom, H., Amado, R., Pfister, M., Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiete der Pektinstoffe. Lebensm.-Wiss. U. Technol., 13, 1 (1980).

Ngarkodou, **H.**, Application de différents traitements physicochimiques à un substrat cellulosique complexe. *Thèse de Doctorat*, Université de Dijon (1984).

N'Diaye, S., Fractionnement de la matière végétale : mise au point d'un procédé thermo-mécanochimique et modélisation du fonctionnement du réacteur bi-vis. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (1996).

N'Diaye, S., Rigal, L., Factors influencing the alkaline extraction of poplar hemicelluloses in a twinscrew reactor: correlation with specific mechanical energy and residence time distribution of the liquid phase. *Bioresour. Technol.*, **75**, 13-18 (2000).

Oliomobile, Réseau des Utilisateurs d'Huile Végétale Carburant. www.oliomobile.org (2006).

Olsen, **H.S.**, Aqueous enzymatic extraction of oil from seeds. *Asian Food Conference Proceedings*, A-06041a (1988).

Orliac, **O.**, Valorisation des protéines de tournesol : étude de leur comportement thermique, rhéologique et de leur réactivité chimique ; application à la fabrication de nouveaux matériaux biodégradables. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (2002).

Orliac, O., Rouilly, A., Silvestre, F., Rigal, L., Effects of additives on the mechanical properties, hydrophobicity and water uptake of thermo-moulded films produced from sunflower protein isolate. *Polymer*, **43**, 5417-5425 (2002).

Orliac, O., Rouilly, A., Silvestre, F., Rigal, L., Effects of various plasticizers on the mechanical properties, water resistance and aging of thermo-moulded films made from sunflower proteins. *Ind. Crops Prod.*, **18**, 91-100 (2003).

Osborne, T.B., The vegetable proteins. 2nd Ed., Ed. Longmans, Green and Co, London, 56-67 (1984).

Otaigbe, J.U., Jane, J., Pressure-Volume-Temperature relationships of soy protein isolate/starch plastic, J. Environ. Polym. Degrad., 5 (2), 75-80 (1997).

Pan, L.G., Noli, A., Campana, A., Barrera, M., Thomas, M.C., Anon, M.C., Influence of the operating conditions on acid degumming process in sunflower seed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **78**, 553-554 (2001).

Parant, B., Utilisation des oléagineux de nature oléique (colza, tournesol) dans l'industrie des tensioactifs. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, 6, 393-395 (1999).

Perrut, M., Le fractionnement des corps gras par fluide supercritique. Oléagineux, Corps Gras, Lipides, 6 (3), 208-211 (1999).

Peyrat, **E.**, Nouveau composite biodégradable obtenu à partir de maïs plante entière : étude du procédé de transformation thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis et de la mise en forme par injection-moulage. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (2000).

Peyrat, E., Rigal, L., Pluquet, V., Gaset, A., Vegetable material from cereal plants and process for making the same. *Brevet Européen EP 0,989,228* (2000).

Picot, A., La toxicomanie : une stratégie préventive pour le remplacement de quelques solvants organiques dangereux. 6^{emes} Journées du CNAM, 7-21 (1996).

Picuric-Jovanovic, K., Vrbaski, Z., Milanovic, M., Aqueous enzymatic extraction of palm kernel oil. *Fett Lipid*, **99** (**12**), 433-435 (1997).

Piironen, V., Lindsay, D.G., Miettinen, T.A., Toivo, J., Lampi, A.M., Review, plant sterols: biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition. *J. Sci. Food Agr.*, **80**, 939-966 (2000).

Popescu, H., Fagarasan, E., Pop, L., Cercetari fizico-chimice asupra uleiului volatil din flori de floarea-soarelui (*Helianthus annuus L.*). *Clujul Medical*, **52** (2), 171-176 (1979).

Popescu, H., Les fleurs de l'Helianthus annuus L., possible source d'essence à menthol. Clujul Medical, 55 (3), 199-203 (1982).

Powell, D.A., Morris, E.R., Gidley, M.J., Rees, D.A., Conformations and interactions of pectins: influence of residue sequences on chain association in calcium pectate gels. *J. Mol. Biol.*, **155**, 516 (1982).

Prasad, D.T., Studies on the interaction of sunflower albumins with chlorogenic acid. J. Agr. Food Chem., 36, 450-452 (1988).

Prat, L., Modélisation d'un réacteur thermo-mécano-chimique bi-vis utilisé en fractionnement de la matière végétale. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (1998).

Prat, L., Guiraud, P., Rigal, L., Gourdon, C., Solid-liquid reactive extraction with raw plant substrate. *Proceedings of the* 2^{nd} *European Congress of Chemical Engineering (ECCE2)*, Montpellier, France (1999).

Prat, L., Guiraud, P., Rigal, L., Gourdon, C., A one dimensional model for the prediction of extraction yields in a two phases modified twin-screw extruder. *Chem. Eng. Process.*, **41**, 743-751 (2002).

Prévost, A., L'huile de tournesol aujourd'hui. Revue Française des Corps Gras, 34, 183-192 (1987).

Proctor, A., Bowen, D.J., Ambient-temperature extraction of rice bran oil with hexane and isopropanol. J. Am. Oil Chem. Soc., 73, 811-813 (1996).

PROLÉA, Filière Française des Huiles et Protéines Végétales. <u>www.prolea.com</u> (2007).

Pyatt, L.P., Srichainont, M., Walker, J., Liquefied-gas extraction of oils for application in the food industry. *Technology and solvents for extracting oilseeds and nonpetroleum oils*, AOCS Press, 267-274 (1997).

Quelenis, N., Les bio-lubrifiants. Fiche Technique, CCI Agroindustrie, 1-6 (2005).

Rajeasekharan, N., Sreenivasan, A., The use of coconut preparations as a protein supplement in child feedings. *J. Fat Sci. Technol.*, **4**, 59 (1967).

Raymond, **J.**, Les protéines de la graine de tournesol : fractionnement et composition, technologie d'obtention d'isolats et étude de quelques propriétés fonctionnelles. *Thèse de Doctorat*, Université de Bordeaux I (1986).

Rees, D.A., Polysaccharide gels: a molecular view. *Chemistry and Industry*, London, 16, 630-636 (1972).

Reguand, **J.**, **Rinaudo**, **M.**, Rapport final de l'étude bibliographique sur les agromatériaux. *Rapport AGRICE*, CNRS, Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales, Grenoble (1999).

Rentsch, **F.**, Formmasse auf Basis von pflanzlichen Fasern, Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, Vorrichtung zum Pressen von Formmassen sowie Formteil. *Brevet Européen EP 0,753,541* (1997).

Rhee, K.C., Cater, C.M., Mattil, K.F., Simultaneous recovery of protein and oil from raw peanuts in an aqueous system. *J. Food Sci.*, **37**, 90-93 (1972).

Riaz, S., Uddin, M., Polysaccharide components of sunflower heads: the pectins. *Pakistan J. Sci. Ind. Res.*, **15** (3), 167-170 (1972).

Rigal, L., Technologie d'extrusion bi-vis et fractionnement de la matière végétale. 40 ans d'extrusion bi-vis chez Clextral, Firminy, France, 26-33 (1997).

Rigal, L., Peyrat, E., Pluquet, V., Gaset, A., Matériau à base de matière issue de plantes céréalières et procédé d'obtention. *Brevet Européen EP 0,989,228* (1999).

Rigal, L., Twin-screw technology, a new tool for fractionation and thermo-mechano-chemical conversion of the agroressources. *Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry*, Sevilla, Spain (2000).

Rigal, L., Les matériaux issus du végétal. *Journées Techniques AGRICE-ADEME « Biomasse et Environnement »*, Angers (2005).

Ringers, H.J., Segers, J.C.. Brevet Américain U.S. 4,049,686 (1977).

Roche, **J.**, Composition de la graine de tournesol (*Helianthus annuus L.*) sous l'effet conjugué des contraintes agri-environnementales et des potentiels variétaux. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (2005).

Rosenthal, A., Pyle, D.L., Niranjan, K., Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction. *Enzyme Microb. Technol.*, **19**, 402-420 (1996).

Rosenthal, A., Pyle, D.L., Niranjan, K., Gilmour, S., Trinca, L., Combined effect of operational variables and enzyme activity in aqueous enzymatic extraction of oil and protein from soybean. *Enzyme Microb. Technol.*, **28** (6), 499-509 (2001).

Rossi, M., Textured sunflower protein for use as a meat extander. *Lebensm.-Wiss. U. Technol.*, 21, 267-270 (1988).

Rouilly, A., Silvestre, F., Rigal, L., Caruel, H., Paux, E., Silvestre, J., Morard, P., Utilisation de tourteau de tournesol pour la fabrication de pots de repiquage biodégradables. *Proceedings of the 15th International Sunflower Conference*, Toulouse, France, 58-63 (2000).

Rouilly, A., Orliac, O., Silvestre, F., Rigal, L., DSC study on the thermal properties of sunflower proteins according to their water content. *Polymer*, **42**, 10111-10117 (2001).

Rouilly, **A.**, Nouveaux agromatériaux composites à matrice protéique et polysaccharidique : étude du fractionnement, de la transformation et de la mise en forme par extrusion et par injection-moulage de la pulpe de betterave et du tourteau de tournesol. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (2002).

Rouilly, A., Rigal, L., Agro-materials: a bibliographic review. J. Macromol. Sci. Pol. R., 42 (4), 441-479 (2002).

Rouilly, A., Orliac, O., Silvestre, F., Rigal, L., Thermal denaturation of sunflower globulins in low moisture conditions. *Thermochim. Acta*, **398**, 195-201 (2003).

Rouilly, A., Mériaux, A., Geneau, C., Silvestre, F., Rigal, L., Film extrusion of sunflower protein isolate. *Polym. Eng. Sci.*, 46 (11), 1635-1640 (2006a).

Rouilly, A., Orliac, O., Silvestre, F., Rigal, L., New natural injection-moldable composite material from sunflower oil cake. *Bioresour. Technol.*, **97** (4), 553-561 (2006b).

Rouilly, A., Jorda, J., Rigal, L., Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp: I. Twin-screw extrusion process. *Carbohyd. Polym.*, 66 (1), 81-87 (2006c).

Rouilly, A., Jorda, J., Rigal, L., Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp: II. Thermal and rheological properties of thermoplastic SBP. *Carbohyd. Polym.*, **66** (1), 117-125 (2006d).

Rowell, R.M., Paper and composites from agro-based resources. Lewis, Boca Raton, FL, 351-375 (1997).

Roxas, P.G., Recovering oils from oleaginous meats of nuts, beans and seeds. *Brevet Américain U.S.* 3,083,365 (1963).

Sanchez, P., Procédé de production de sirop de xylose par hydrolyse acide de sorgho. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (1990).

Sarker, B.C., Singh, B.P.N., Agrawal, Y.C., Gupta, D.K., Optimisation of enzyme pre-treatment of rapeseed for enhanced oil recovery. *J. Fat Sci. Technol.*, **35** (2), 183-186 (1998).

Satgé de Caro, P., Gaset, A., Valorisation non alimentaire de l'huile de tournesol oléique : quelles opportunités ? *L'Actualité Chimique*, 3-7 (2000).

Satoh, A., Utamura, H., Ishizuka, M., Endo, N., Tsuji, M., Nishimura, H., Antimicrobial benzopyrans from the receptacle of sunflower. *Biosci. Biotech. Biochem.*, **60** (4), 664-665 (1996).

Saura Calixto, F., Canellas, J., Garcia Raso, J.. Z. Lebensm. Unters. Forsch., 177 (3), 200-202 (1983).

Schols, H.A., Posthumus, M.A., Voragen, A.G.J., Hairy (ramified) regions of pectins: structural features of hairy regions of pectins isolated from apple juice produced by the liquefaction process. *Carbohyd. Res.*, 206 (1), 117-129 (1990).

Segers, J.C., Van de Sande, R.L.K.M., Degumming of rapeseed oil. *Proceedings of the 83rd AOCS* Annual Meeting, Toronto, Canada (1992).

Sérieys, H., Les voyages du tournesol. La garance voyageuse, 29, 13-17 (1993).

Sharma, A., Khare, S.K., Gupta, M.N, Enzyme-assisted aqueous extraction of rice bran oil. J. Am. Oil Chem. Soc., 78 (9), 949-951 (2001).

Sherba, S.E., Steigerwalt, R.B., Faith, W.T., Smythe, C.V., Soybean fractionation employing a protease. *Brevet Américain U.S.*, **3**, 640-725 (1972).

Silva, J.L., Weber, G., Pressure stability of proteins. Annu. Rev. Phys. Chem., 44, 89-113 (1993).

Silvestre, F., Rigal, L., Leyris, J., Gaset, A., Colle à l'eau à base d'extrait protéique végétal et procédé de préparation. *Brevet Européen EP 0,997,513* (1999).

Silvestre, F., Gaset, A., Rigal, L., Leyris, J., Method for making shaped objects from a vegetable raw material by pressing. *Brevet Européen EP 0,987,089* (2000).

Sineiro, J., Domínguez, H., Núñez, M.J., Lema, J.M., Optimization of the enzymatic treatment during aqueous oil extraction from sunflower seeds. *Food Chem.*, **61** (4), 467-474 (1998).

Smith, D.D., Agrawal, Y.C., Sarkar, B.C., Singh, B.N.P., Enzymatic hydrolysis pretreatment for mechanical expelling of soybeans. J. Am. Oil Chem. Soc., 70, 885-890 (1993).

Snape, J.B., Nakajima, M., Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. J. Food Eng., 30 (1-2), 1-41 (1996).

Soltner, **D.**, Les grandes productions végétales. *Sciences et Techniques Agricoles* (14^{ème} édition), 301 (1986).

Sosulski, F.W., Organoleptic and nutritional effects of phenolic compounds on oilseed protein products. J. Am. Oil Chem. Soc., 56, 711-715 (1979).

Sosulski, K., Sosulski, F.W., Coxworth, E., Carbohydrase hydrolysis of canola to enhance oil extraction with hexane. J. Am. Oil Chem. Soc., 65, 357-361 (1988).

Soto, M.L., Domínguez, H., Nuñez, M.J., Lema, J.M., Enzymatic saccharification of alkali-treated sunflower hulls. *Bioresour. Technol.*, **49**, 53-59 (1994).

Southwell, K.H., Harris, R.V., Extraction of oil from oilseeds using the hot water flotation method. *Trop. Sci.*, **32** (**3**), 251-262 (1992).

Sovova, H., Kugera, J., Jez, J., Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂: extraction of grape. *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 415-420 (1994).

Spiro, M., Selwood, R.M., The kinetics and mecanism of caffeine infusion coffee: the effect of particle size. *J. Sci. Food Agr.*, **35**, 915-924 (1984).

Sripad, G., Narasinga-Rao, M.S., Effect of alkaline pH on sunflower 11S protein. J. Biosciences, 11, 351-360 (1987).

Staron, T., Guillaumon, R., Une méthode d'extraction des protéines et de l'huile de colza par l'eau. *Revue Française des Corps Gras*, **26**, 441-446 (1979).

Stoikoff, S., Uber sonnenblumenpektin. Mitt. Geb. Lebensm. U. Hyg., 39, 292-299 (1948).

Subramanian, J., Bhatia, D.S., Kalbag, S.S., Subramanian, N., Integrated processing of peanut for the separation of major constituents. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **36**, 66-70 (1959).

Thibault, J.F., Crépeau, M.J.C., Quemener, B., Composition glucidique des graines de colza et de tournesol. *Sciences des Aliments*, 9, 405-412 (1989).

Thompson, D., Sutherland, G., Ultrasonic insonation effect on liquid-solid extraction. J. Ind. Eng. Chem., 47 (6), 1167-1169 (1955).

Trotignon, J.P., Verdu, J., Dobracginsky, A., Piperaud, M., Précis des matières plastiques : structures, propriétés et mise en œuvre. *Normalisation*, Nathan (1996).

Tzen, J.T.C., Huang, A.H.C., Surface structure and properties of plant seed oil bodies. *Encyclopedia* of Biological Chemistry, 117 (2), 327-335 (1992).

Utsumi, S., Plant food protein engineering. *Advances in food and nutrition research*, Kinsella J.E. Ed., Academic Press, San Diego, CA, 89-208 (1992).

Valentin, F.H.H., Volatile organic compounds and odors. *Environ. Health*, Aug., 224-227 (1992).

Vandenbossche-Maréchal, **V.**, Fractionnement des tiges et capitules de tournesol : hydrodistillation d'une huile essentielle odorante, extraction et modification chimique de pectines et mise en forme d'agromatériaux biodégradables. *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse (1998).

Van Soest, P.J., Use of detergents in the analysis of fibrious feeds: a rapid method for the determination of fiber and lignin. J. Am. Oil Chem. Soc., 46, 829-835 (1963).

Van Soest, P.J., Wine, R.H., Use of detergents in the analysis of fibrious feeds: determination of plant cell wall constituents. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 50-55 (1967).

Van Soest, P.J., Wine, R.H., Determination of lignin and cellulose in acid detergent fiber with permanganate. J. Am. Oil Chem. Soc., 51 (4), 780-784 (1968).

Veldstra, **J.**, **Klere**, **J.**, Sunflower seed oil. *Proceedings of the World Conference on Edible Fats and Oils Processing: basic principles and modern practices*, Erickson D.R., AOCS, 284-288 (1990).

Venktech, A., Prakash, V., Sunflower seed total proteins: effect of dry and wet heating. J. Agr. Food Chem., 41, 1577-1582 (1993).

Vigh, L., Simándi, B., Deak, A., Kemeny, S., Tömösközi, S., Optimization of supercritical fluid extraction of corn germ oil in a multipurpose extractor. *Proceedings of the World Conference on Oilseed Technology and Utilization*, AOCS Press, 433-437 (1992).

Vilarem, G., Dumont, V., Gaset, A., Extraction assistée par les ultrasons. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, **4** (1), 42-45 (1997).

Voragen, A.G.J., Pilnik, W., Thibault, J.F., Axelos, M.A.V., Renard, M.G.C., Pectins. Food polysaccharides and their applications, Stephen A.M. Ed., 287-339 (1995).

Wakelyn, **P.J.**, Regulatory considerations for extraction solvents for oilseeds and other nonpetroleum oils. *Technology and solvents for extracting oilseeds and nonpetroleum oils*, AOCS Press (1997).

Wakelyn, P.J., Hron, R.J., Flider, F.J., Wan, P.J., Acetone: an environmentally preferable choice for oilseed extraction? *Inform*, **12** (9), 887-893 (2001).

Wan, P.J., Baker, G.N., Clarck, P., Warlocks, W.. Cereal Chem., 56 (4), 352-355 (1979).

Wäsche, **A.**, **Luck**, **T.**, **Holley**, **W.**, Influence of technological parameters and protein properties on the aqueous extraction and demulsification of oil from rapeseed. *Food proteins: structure and functionality developed from 4th symposium on food*, Schwenke K.D., Weinheim, 198-200 (1993).

Whistler, R.L., Gaillard, B.D.E., Comparison of xylans from several annual plants. Arch. Biochem. Biophys., 93, 332-334 (1961).

Wongkittipong, R., Prat, L., Damronglerd, S., Gourdon, C., Solid-liquid extraction of andrographolide from plants: experimental study, kinetic reaction and model. *Sep. Purif. Technol.*, **40**, 147-154 (2004).

Wu, J., Johnson, L.A., Jung, S., Methods for de-emulsification of soycream obtained during enzymeassisted aqueous extraction of soybean oil. *Proceedings of the 98th AOCS Annual Meeting and Expo*, Québec City, QC, Canada (2007). Yoon, S.H., Kim, L.H., Kim, S.H., Kwon, T.W., Effects of enzyme treatments and ultrasonification on extraction yields of lipids and proteins from soybean by aqueous process. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 23, 673-676 (1991).

Zhao, W., Shishikura, A., Fujimoto, K., Arai, K., Saito, S., Fractional extraction of rice bran oil with supercritical carbon dioxide. *Agr. Biol. Chem.*, **51**, 1773 (1987).

Zwijnenberg, H.J., Krosse, A.M., Eberg, K., Peinemann, K.V., Cuperus, F.P., Acetone stable nanofiltration membranes in deacidifying vegetable oil. J. Am. Oil Chem. Soc., 76 (1), 83-87 (1999).

Liste des abréviations

ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie.

ADF : Acid Detergent Fiber.

ADN : Acide DésoxyriboNucléique.

AGA : teneur en Acide GAlacturonique.

ASTM : American Society for Testing and Materials.

C : teneur en Cellulose.

CETIOM : CEntre Technique Interprofessionnel des Oléagineux Métropolitains.

CH : teneur en Composés Hydrosolubles.

CIE : Commission Internationale à l'Éclairage.

COV : Composé Organique Volatil.

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse.

CRÉOL : Centre de Recherche et d'Étude des OLéagineux.

CTAB : Cétyl Triméthyl Ammonium Bromure.

d : densité (ou densité tapée).

D : Diamètre moyen (ou taille moyenne).

DA : Degré d'Acétylation.

DEHT : Décharges Électriques de Haute Tension.

DM : Degré de Méthylation.

DMA : Dynamic Mechanical Analysis (analyse thermique mécanique dynamique).

DSC : Differential Scanning Calorimetry (analyse enthalpique différentielle).

DTS : Distribution des Temps de Séjour.

 Δ **H** : enthalpie de dénaturation (des protéines de tournesol), mesurée par analyse enthalpique différentielle (DSC).

EDTA : Éthylène Diamine TétraAcétate de sodium.

EEHV : Esters Éthyliques d'Huiles Végétales.

EMHV : Esters Méthyliques d'Huiles Végétales.

EMS : Énergie Mécanique Spécifique.

E_t : Énergie totale.

ETS : Énergie Thermique Spécifique.

FM : (pectines) Faiblement Méthylées.

H : teneur en Humidité (ou teneur en eau et en matières volatiles).

H_c : teneur en Hémicelluloses.

HM : (pectines) Hautement Méthylées.

HPLC : High Pressure Liquid Chromatography.

HR : Humidité Relative.

I : taux d'Impuretés (ou teneur en Impuretés).

 I_A : Indice d'Acide (d'une huile).

IAPWS : International Association for the Properties of Water and Steam.

 I_I : Indice d'Iode (d'une huile).

L : teneur en Lipides.

L_i : teneur en Lignines.

MEB : Microscope Électronique à Balayage.

MF : Matière Fraîche.

MM : teneur en Matières Minérales.

MO : teneur en Matières Organiques.

MO* : teneur en Matières Organiques autres que les lipides.

MO** : teneur en Matières Organiques non lipidiques et non fibreuses.

MS : teneur en Matières Sèches.

n.d. : non déterminé.

NDF : Neutral Detergent Fiber.

NF : Norme Française.

NFI : Niveau de Fiabilité de l'Identification.

n.i. : non identifié.

P : teneur en Protéines.

 $\mathbf{P}_{\mathbf{h}}$: teneur en Phospholipides.

pH : potentiel Hydrogène.

pI : point Isoélectrique.

PROLÉA : Filière Française des Huiles et Protéines Végétales.

PTFE : PolyTétraFluoroÉthylène.

PVT : Pression – Volume – Température.

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

SM : Spectrométrie de Masse.

TBME : TertioButylMéthylÉther.

T_d : température de dénaturation.

T_{fin broyage} : température de fin de broyage.

 T_g : température de transition vitreuse.

TMC : Thermo-Mécano-Chimique.

TMSH : Hydroxyde de TriMéthylSulfonium.

t_{**R**} : temps de Rétention.

TSM : Temps de Séjour Moyen.

UV : UltraViolet.

NOUVEAU PROCÉDÉ DE BIORAFFINAGE DU TOURNESOL PLANTE ENTIÈRE PAR FRACTIONNEMENT THERMO-MÉCANO-CHIMIQUE EN EXTRUDEUR BI-VIS : ÉTUDE DE L'EXTRACTION AQUEUSE DES LIPIDES ET DE LA MISE EN FORME DU RAFFINAT EN AGROMATÉRIAUX PAR THERMOMOULAGE

Doctorat de l'Université de Toulouse délivré par l'Institut National Polytechnique de Toulouse 28 Avril 2008 – M. Philippe EVON

<u>Résumé :</u>

L'extraction aqueuse des lipides de la graine de tournesol est étudiée en contacteur agité. La diffusion à l'intérieur des particules est le facteur limitant de l'échange de matière. Les protéines sont impliquées dans l'entraînement et la stabilisation des lipides par l'eau. Le fractionnement de la plante entière est également étudié avec l'eau en extrusion bi-vis. Un extrait et un raffinat sont obtenus séparément et en une seule étape continue. Des rendements d'extraction en huile de 55 % peuvent être obtenus sous forme d'émulsions huile/eau. Leur stabilité est assurée par la présence à l'interface de tensioactifs : les phospholipides et les protéines voire les pectines. Les extraits se composent aussi d'une phase hydrophile. Prépondérante, elle contient des composés hydrosolubles (protéines, pectines...). Riches en fibres, les raffinats présentent une teneur significative en protéines au comportement thermoplastique. Ils peuvent être transformés en agromatériaux par thermomoulage.

<u>Mots-clés :</u> Tournesol plante entière, bioraffinage, procédé d'extraction aqueuse, extrusion bi-vis, émulsions huile/eau, démixtion, thermopressage, thermomoulage.

NEW PROCESS FOR THE BIOREFINERY OF SUNFLOWER WHOLE PLANT BY THERMO-MECHANO-CHEMICAL FRACTIONATION IN TWIN-SCREW EXTRUDER: STUDY OF THE AQUEOUS EXTRACTION OF LIPIDS AND MANUFACTURING OF THE RAFFINATE INTO AGROMATERIALS BY COMPRESSION MOULDING

Abstract:

Aqueous extraction of lipids from sunflower seed is studied in batch reactor. Diffusion inside particles is the limiting factor for the matter exchange. Proteins are involved in the release and the stabilization of lipids by water. Fractionation of the whole plant is also studied with water in twinscrew extrusion. An extract and a raffinate are produced separately and in a single continuous step. The oil is extracted in the form of oil-in-water emulsions and highest yield is 55%. The emulsion stability is ensured at interface by surface-active agents: phospholipids and proteins or even pectins. Extracts are also made up of a hydrophilic phase. This major fraction contains water-soluble components (proteins, pectins...). Raffinates are rich in fibers and also have a significant content of proteins with thermoplastic behaviour. They can be manufactured into agromaterials by compression moulding.

<u>Keywords:</u> Sunflower whole plant, biorefinery, aqueous extraction process, twin-screw extrusion, oil-in-water emulsions, demulsification, thermopressing, compression moulding.

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle – UMR 1010 INRA / INP-ENSIACET 118, route de Narbonne – 31077 Toulouse Cedex 04