



**HAL**  
open science

# Maîtrise de l'aptitude technologique des oléagineux par modification structurelle : applications aux opérations d'extraction et de transestérification in-situ

Cuong Nguyen Van Nguyen Van

## ► To cite this version:

Cuong Nguyen Van Nguyen Van. Maîtrise de l'aptitude technologique des oléagineux par modification structurelle : applications aux opérations d'extraction et de transestérification in-situ. Autre. Université de La Rochelle, 2010. Français. NNT : 2010LAROS308 . tel-00597795

**HAL Id: tel-00597795**

**<https://theses.hal.science/tel-00597795>**

Submitted on 2 Jun 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE DE LA ROCHELLE  
UFR Pôle Sciences et Technologie

Année : 2010

Numéro attribué par la Bibliothèque :

--	--	--	--	--	--	--	--

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE

Discipline : Génie des Procédés Industriels

Soutenue par

NGUYEN VAN Cuong

Le 8 novembre 2010 à La Rochelle

Maîtrise de l'aptitude technologique des oléagineux par  
modification structurelle ; applications aux opérations  
d'extraction et de transestérification in-situ.

Directeur de thèse : Professeur Karim ALLAF

### Jury :

<b><i>Karim ALLAF</i></b>	Professeur, Génie des Procédés - <b>Université de La Rochelle, France</b>
<b><i>Omar BARKAT</i></b>	Professeur, Génie des Procédés - <b>Mc Neese State University, USA</b>
<b><i>Abdelhamid BELGHIT</i></b>	Professeur, Génie des Procédés - <b>Université de La Rochelle, France</b>
<b><i>Farid CHEMAT</i></b>	Professeur, Génie des Procédés - <b>Université d'Avignon, France</b>
<b><i>Isaac PILATOWSKI</i></b>	Professeur, Génie des Procédés - <b>Université Nationale Autonome de Mexico, Mexique</b>
<b><i>Vaclav SOBOLIK</i></b>	Professeur, Génie des Procédés - <b>Université de La Rochelle, France</b>



À ma chère et tendre épouse NGUYEN Kim Nhi  
Et à mes enfants Kim Ngoc et Thu Hien



## REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Maîtrise des Technologies Agro-Industrielles (LMTAI) et Laboratoire d'Etude des phénomènes de Transfert et de l'Instantanéité : Agro-Industrie et Bâtiment (LEPTIAB), de l'Université de La Rochelle. Il a été financé par la Communauté d'Agglomération de La Rochelle (CDA).*

*Je voudrais tout d'abord remercier Monsieur le Professeur Karim ALLAF pour avoir accepté de m'accueillir au sein du laboratoire LMTAI en vue d'y accomplir mes travaux de thèse.*

*Je voudrais remercier Monsieur DUONG THAI Cong, Professeur à l'Université de Cantho - Vietnam, qui m'a présenté au laboratoire LMTAI de l'Université de La Rochelle où j'ai eu la chance de faire ma thèse.*

*Je voudrais également remercier la Communauté d'Agglomération de La Rochelle (CDA) et l'Université de La Rochelle qui ont financé mon travail.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur le Professeur Karim ALLAF d'avoir accepté de diriger cette thèse. Je lui exprime ma profonde gratitude pour ses conseils, son soutien et son aide scientifique et technologique qui m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Monsieur Farid CHEMAT, Professeur à l'Université d'Avignon et Monsieur Isaac PILATOWSKI, Professeur à l'Université National Autonome de Mexico qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de mon mémoire de thèse et de participer au jury de ma soutenance. Je tiens également à remercier Monsieur Vaclav SOBOLIK, Professeur à l'Université de La Rochelle, Monsieur Abdelhamid BELGHIT, Professeur à l'Université de La Rochelle, Monsieur Omar BARKAT, Professeur de Mc Neese State University – USA, d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à tous les doctorantes et doctorants qui m'ont accueilli à mon arrivée au laboratoire LMTAI, et qui ont partagé, au même moment que moi, les difficultés de l'expérimentation : Mazen, Sabah, Magdalena, Bouthaina, Hamid, Kristina, Nsren, Baya, Harun, Ismaël et particulièrement Colette pour son aide précieuse.*

*Je remercie les différents techniciens du laboratoire et du département : Philippe, Christophe, Antony et Armelle, ainsi que les personnels administratifs, les assistants ingénieurs, les secrétaires du laboratoire LMTAI et LEPTIAB, du département GEPI et de l'école doctorale de l'Université de La Rochelle : Sandrine, Martine, Brigitte et Jennifer. Enfin, j'ai eu la chance de bénéficier des compétences professionnelles de Madame Dominique BORDES du Centre Commun d'Analyses de La Rochelle, grâce à qui j'ai obtenu des images par microscopie électronique à balayage.*

*Je souhaite adresser mes remerciements à l'ensemble du personnel de la société « ABCAR-DIC Process », pour les bons moments et discussions partagés. Je remercie spécialement Madame Vicenta BLASCO-ALLAF, PDG de la société ABCAR, qui m'a beaucoup conseillé avec patience. Je tiens à remercier également Monsieur Laurent LEFEVRE pour ses conseils techniques.*

*Je tiens à remercier mes collègues et les personnels de l'Université de CANTHO, à tous celles et ceux qui ont participé, de près ou de loin à l'accomplissement de cet ouvrage.*

*Je voudrais remercier très sincèrement Madame Jacqueline LEMAIRE PRISA pour m'avoir accueilli chez elle comme un membre de sa famille pendant mon séjour à La Rochelle. J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Pierre LEMAIRE et à tous les amis de La Rochelle qui m'ont toujours encouragé et conseillé quand j'ai rencontré des problèmes.*

*Avec mes profonds sentiments, je voudrais remercier ma chère épouse, Madame NGUYEN Kim Nhi, sans qui, mon travail et mon rêve ne pouvaient pas se réaliser, toujours très enthousiaste pour m'encourager, m'aider et faire tout pour moi malgré les difficultés. Mes enfants, Kim Ngoc et Thu Hien, n'ont pas toujours compris et apprécié mon absence physique et affective. J'espère qu'elles prendront conscience qu'elles ont toujours été des actrices essentielles de l'ensemble de ce projet. Je les remercie de m'avoir accompagné à leur manière.*

*Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux personnes chères qui comptent énormément pour moi. Je pense tout particulièrement à ma mère qui voulait tant me voir réussir. Je pense également à mes sœurs, mes frères et plus généralement à tous mes amis qui me soutiennent depuis toujours. Je suis très fier de les avoir à mes côtés.*

# Sommaire

---

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>V</b>
<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>VII</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>XIII</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>XV</b>
<b>NOMENCLATURE</b> .....	<b>XIX</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>PARTIE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>3</b>
<hr/>	
<b>CHAPITRE I-1. LIPIDES ET STRUCTURE VEGETALE</b> .....	<b>5</b>
<i>I-1.1. Principales familles de lipides</i> .....	<i>5</i>
I-1.1.a. Composition chimique.....	5
<i>I-1.1.a.i. Principales familles</i> .....	<i>5</i>
<i>I-1.1.a.ii. Biosynthèse et présence dans les plantes</i> .....	<i>9</i>
I-1.1.b. Principaux comportements chimiques.....	10
<i>I-1.1.b.i. Stabilité thermique</i> .....	<i>10</i>
<i>I-1.1.b.ii. Transformation de lipides</i> .....	<i>10</i>
I-1.1.c. Principaux comportements physiques des lipides (acides gras) .....	12
<i>I-1.1.c.i. Densité</i> .....	<i>12</i>
<i>I-1.1.c.ii. Solubilité des lipides</i> .....	<i>12</i>
<i>I-1.1.c.iii. Point de fusion des acides gras</i> .....	<i>12</i>
<i>I-1.2. Principaux constituants de la Cellule végétale</i> .....	<i>13</i>
I-1.2.a. Structure de la cellule végétale.....	13
I-1.2.b. Paroi cellulaire.....	14
<i>I-1.2.b.i. Lamelle moyenne</i> .....	<i>14</i>
<i>I-1.2.b.ii. Paroi primaire</i> .....	<i>15</i>
<i>I-1.2.b.iii. Paroi secondaire</i> .....	<i>15</i>
I-1.2.c. Membrane cellulaire : Structure et composition phospholipidique.....	15
<i>I-1.2.c.i. Les protéines traversant de part en part la membrane plasmique</i> .....	<i>15</i>
<i>I-1.2.c.ii. Les protéines ne traversant pas, accolées à la membrane plasmique</i> .....	<i>16</i>
I-1.2.d. Vacuole.....	16
<i>I-1.3. Conclusion</i> .....	<i>16</i>
<b>CHAPITRE I-2. EXTRACTION DES LIPIDES</b> .....	<b>17</b>
<i>I-2.1. Interactions solide-liquide : Procédés mécaniques</i> .....	<i>17</i>
<i>I-2.2. Extraction des molécules et composés non volatils par solvant :</i> <i>Interactions solide/liquide et liquide/liquide</i> .....	<i>18</i>
I-2.2.a. Principales familles de solvants .....	19
<i>I-2.2.a.i. Pouvoir de solubilisation</i> .....	<i>19</i>
<i>I-2.2.a.ii. Pouvoir extractant</i> .....	<i>20</i>
I-2.2.b. Principales règles et méthodes de l'extraction .....	20
<i>I-2.2.b.i. Mécanisme de l'extraction</i> .....	<i>20</i>
<i>I-2.2.b.ii. Extraction par Soxhlet</i> .....	<i>21</i>

---

I-2.2.b.iii.	Les méthodes alternatives d'extraction.....	22
I-2.2.c.	Facteurs influençant les performances de l'extraction.....	27
I-2.2.c.i.	Nature et composition du solvant .....	27
I-2.2.c.ii.	Taille des particules .....	28
I-2.2.c.iii.	Capacité de pénétration .....	29
I-2.2.c.iv.	Capacité de diffusion .....	29
I-2.2.c.v.	Température .....	30
I-2.2.c.vi.	Temps d'extraction .....	30
I-2.2.c.vii.	Degré d'agitation.....	31
I-2.3.	Opérations de prétraitement.....	31
I-2.3.a.	Traitement enzymatique.....	31
I-2.3.b.	Traitement par champ électrique.....	31
I-2.4.	Conclusion.....	32
<b>CHAPITRE I-3. ANALYSE FONDAMENTALE DES PROCESSUS .....</b>		<b>33</b>
I-3.1.	Identification et intensification du processus limitant.....	33
I-3.1.a.	Solubilisation des molécules à extraire dans le solvant liquide.....	33
I-3.1.b.	Transfert du soluté dissous de la surface vers l'extérieur.....	34
I-3.1.c.	Transferts intérieurs par diffusion .....	34
I-3.1.c.i.	Transfert Fickéen du soluté dans le solvant au sein de la matrice solide ...	34
I-3.1.c.ii.	Diffusion par la loi de Fick du solvant liquide dans la structure solide de la matrice poreuse alvéolée.....	35
I-3.2.	Phénomène limitant .....	36
I-3.2.a.	Synthèse de la modélisation .....	37
I-3.2.b.	Deuxième Loi de Fick.....	38
I-3.2.c.	Solution de Crank .....	39
I-3.3.	Conclusion.....	40
<b>CHAPITRE I-4. CARACTERISATION PAR CHROMATOGRAPHIE PHASE GAZEUSE.....</b>		<b>41</b>
I-4.1.	Généralités.....	41
I-4.2.	Chromatographie en phase gazeuse .....	41
I-4.2.a.	Gaz Vecteur .....	42
I-4.2.b.	Four .....	42
I-4.2.c.	Systèmes d'injection.....	42
I-4.2.c.i.	Injecteurs pour colonnes à remplissage.....	43
I-4.2.c.ii.	Injecteurs pour colonnes capillaires.....	43
I-4.2.c.iii.	Injection dans la colonne .....	43
I-4.2.d.	Colonnes.....	44
I-4.2.e.	Détecteurs.....	44
I-4.2.e.i.	Détecteur à Ionisation de Flamme (FID).....	44
I-4.2.e.ii.	Détection par spectrométrie de masse : GC-MS.....	45
<b>CHAPITRE I-5. TRANSFORMATION DES HUILES EN BIODIESELS.....</b>		<b>47</b>
I-5.1.	Introduction.....	47
I-5.2.	Réactions de transestérification.....	49
I-5.2.a.	Principes et principales matières premières .....	50
I-5.2.b.	Principales familles de catalyseurs .....	50
I-5.2.c.	Mécanismes de la transestérification.....	50
I-5.2.d.	Les facteurs influençants de la réaction de transestérification.....	50
I-5.3.	Principe de la Détente Instantanée Contrôlée.....	51
I-5.3.a.	L'Installation de la DIC .....	51
I-5.3.b.	Principe de DIC.....	52

I-5.4. Les domaines d'application .....	53
<b>CHAPITRE I-6. MATIERE PREMIERE : COLZA ET JATROPHA.....</b>	<b>55</b>
I-6.1. Colza .....	55
I-6.1.a. Histoire .....	55
I-6.1.b. Botaniques.....	55
I-6.1.c. Graines de colza .....	56
I-6.1.d. Huile de colza .....	56
I-6.1.e. Tourteau de colza .....	57
I-6.1.e.i. Utilisations .....	57
I-6.1.e.ii. Santé .....	57
I-6.1.e.iii. Alimentation humaine .....	57
I-6.1.e.iv. Alimentation animale .....	58
I-6.1.e.v. Biocarburant .....	58
I-6.2. Fèves de <i>Jatropha Curcas</i> .....	59
I-6.2.a. Introduction.....	59
I-6.2.b. Botanique de plante de <i>Jatropha</i> .....	60
I-6.2.b.i. Plante de <i>jatropha</i> .....	60
I-6.2.b.ii. Feuilles .....	61
I-6.2.b.iii. Fèves de <i>Jatropha</i> .....	61
I-6.2.c. Huile de <i>jatropha</i> .....	62
I-6.2.d. Tourteaux de <i>jatropha</i> .....	63
I-6.2.e. Domaines d'applications .....	63
I-6.2.f. Procédés de production de l'huile de <i>jatropha</i> .....	64
I-6.2.f.i. Extraction.....	64
I-6.2.f.ii. Transestérification .....	65
I-6.2.g. Conclusion .....	66
<hr/>	
<b>PARTIE II . MATERIEL ET METHODES.....</b>	<b>67</b>
<hr/>	
<b>CHAPITRE II-1. MATERIEL, PROTOCOLES DE TRAITEMENT ET D'ANALYSE .....</b>	<b>69</b>
II-1.1. <i>Matières premières</i> .....	69
II-1.1.a. Graines de colza .....	69
II-1.1.b. Graines de <i>jatropha curcas</i> .....	69
II-1.2. <i>Pretraitements</i> .....	69
II-1.2.a. Réhumidification .....	70
II-1.2.b. Traitement DIC .....	70
II-1.2.c. Protocole de traitement DIC .....	70
II-1.2.d. Opération de broyage .....	71
II-1.2.e. Mesure de la taille moyenne des particules .....	71
II-1.3. <i>Opération d'extraction</i> .....	71
II-1.4. <i>Opération de transestérification in-situ</i> .....	71
II-1.4.a. Transestérification in-situ de colza.....	72
II-1.4.b. Transestérification in-situ de <i>jatropha</i> .....	73
II-1.5. <i>Mesure de l'humidité</i> .....	73
II-1.6. <i>Analyse par GC-FID</i> .....	73
II-1.6.a. Conditions de GC-FID.....	73
II-1.6.b. Gamme d'étalonnage.....	74
II-1.7. <i>Exploitation des résultats</i> .....	74
II-1.8. <i>Microscopie électronique à balayage</i> .....	75
<b>CHAPITRE II-2. APPROCHE STATISTIQUE.....</b>	<b>77</b>
II-2.1. <i>Méthodologie des plans d'expériences</i> .....	77

II-2.2. Analyses statistiques .....	78
II-2.3. Plan d'expériences dans la traitement DIC.....	79
II-2.3.a. Cas du colza.....	80
II-2.3.b. Cas de jatropha.....	80
<hr/>	
<b>PARTIE III . RESULTATS ET DISCUSSIONS : EXTRACTION D'HUILE</b>	
<b>VEGETALE PAR SOLVANT .....</b>	<b>81</b>
<hr/>	
<b>CHAPITRE III-1. EFFETS DE LA TEXTURATION PAR DIC SUR L'EXTRACTION DE L'HUILE DE</b>	
<b>COLZA .....</b>	<b>83</b>
<i>III-1.1. Résumé de l'article 1 .....</i>	<i>83</i>
III-1.1.a. Rendement d'huile extraite.....	83
III-1.1.b. Présentation logarithmique de la cinétique .....	83
III-1.1.c. Diffusivité effective et accessibilité initiale .....	84
III-1.1.d. L'observation de texturation.....	84
<i>III-1.2. L'article 1 : impact of texturing by dic on solvent extraction of rapeseed .....</i>	<i>84</i>
III-1.2.a. Abstract .....	84
III-1.2.b. Introduction.....	85
III-1.2.c. Materials and Methods.....	86
III-1.2.c.i. Raw materials and chemicals .....	86
III-1.2.c.ii. Measurement of moisture content.....	86
III-1.2.c.iii. DIC process.....	86
III-1.2.c.iv. Extraction of solvent .....	87
III-1.2.c.v. Scanning electron microscopy (SEM).....	87
III-1.2.c.vi. Experimental design .....	88
III-1.2.c.vii. Kinetic modeling .....	88
III-1.2.d. Results and Discussion.....	89
III-1.2.d.i. Experimental results .....	89
III-1.2.d.ii. Statistical responses: .....	91
III-1.2.d.iii. Scanning electron microscopy observation .....	92
III-1.2.e. Conclusion.....	92
<i>III-1.3. Analyses complémentaires des paramètres opératoires de la DIC sur</i>	
<i>l'extraction de l'huile de colza.....</i>	<i>93</i>
III-1.3.a. Effet du temps de traitement et du nombre de détentes .....	93
III-1.3.b. Effet de la teneur en eau .....	94
<b>CHAPITRE III-2. EFFETS DE LA TEXTURATION PAR DIC SUR L'EXTRACTION DE L'HUILE DE</b>	
<b>JATROPHA .....</b>	<b>97</b>
<i>III-2.1. Résumé de l'article 2 .....</i>	<i>97</i>
III-2.1.a. Rendement de l'huile extraite .....	97
III-2.1.b. Présentation logarithmique de la cinétique .....	98
III-2.1.c. Diffusivité effective .....	98
III-2.1.d. L'accessibilité initiale.....	99
III-2.1.e. Observation de texturation.....	99
<i>III-2.2. Article 2: Impact of texturing by Instant Controlled Pressure Drop on</i>	
<i>solvent extraction of jatropha curcas oil.....</i>	<i>99</i>
III-2.2.a. Introduction.....	99
III-2.2.b. Materials and Methods.....	100
III-2.2.b.i. Raw materials.....	100
III-2.2.b.ii. Measurement of moisture content.....	101
III-2.2.b.iii. DIC process.....	101
III-2.2.b.iv. Extraction of solvent .....	101
III-2.2.b.v. Scanning electron microscopy observation (SEM).....	102

III-2.2.b.vi.	Experimental design .....	102
III-2.2.b.vii.	Analysis method.....	102
III-2.2.c.	Results and Discussion.....	103
III-2.2.c.i.	Experimental results .....	103
III-2.2.c.ii.	Statistical study.....	105
III-2.2.c.iii.	Scanning electron microscopy observation .....	107
III-2.2.d.	Conclusion .....	108

---

## **PARTIE IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS : TRANSESTERIFICATION IN-SITU ..... 109**

---

### **CHAPITRE IV-1. EFFETS DE LA TEXTURATION PAR DIC SUR LA TRANSESTERIFICATION IN-SITU DE COLZA..... 111**

IV-1.1.	Introduction .....	111
IV-1.2.	Effets de la pression et du temps de traitement dic sur la Cinétique de transestérification in-situ de colza .....	112
IV-1.2.a.	Cinétique de transesterification in-situ de « FAME » total de colza.....	112
IV-1.2.b.	Cinétique de transesterification in-situ de chaque composé d'ester méthylique d'acide gras.....	114
IV-1.2.b.i.	Cinétique du composé C16:0.....	114
IV-1.2.b.ii.	Cinétique du composé heptadécanoate de méthyle C17:0 .....	116
IV-1.2.b.iii.	Cinétique du composé stéarate de méthyle C18:0 .....	117
IV-1.2.b.iv.	Cinétique du composé oléate de méthyle C18:1.....	118
IV-1.2.b.v.	Cinétique du composé linoléate de méthyle C18:2.....	120
IV-1.2.b.vi.	Cinétique du composé linoléate de méthyle C18:3.....	121
IV-1.2.b.vii.	Cinétique du composé méthyle eicosénoate C20:1 .....	123
IV-1.2.b.viii.	Cinétique du composé méthyle béhénate C22:0 .....	124
IV-1.2.b.ix.	Cinétique du composé Érucate de méthyle C22:1.....	126
IV-1.2.c.	Conclusion .....	127
IV-1.2.d.	Réponses de rendement des esters méthyliques d'acides gras de colza....	128
IV-1.2.e.	Éléments d'optimisation.....	129

### **CHAPITRE IV-2. EFFETS DE LA TEXTURATION PAR DIC SUR LA TRANSESTERIFICATION IN-SITU DE JATROPHA..... 133**

IV-2.1.	Introduction .....	133
IV-2.2.	Effets de la pression et du temps de traitement dic sur la Cinétique de transestérification in-situ de jatropha .....	134
IV-2.2.a.	Cinétique de transesterification in-situ de « FAME » total de jatropha.....	134
IV-2.2.b.	Cinétique de transesterification in-situ de chaque composé d'ester méthylique d'acide gras de jatropha .....	136
IV-2.2.b.i.	Cinétique du composé myristate de méthyle C14:0 .....	136
IV-2.2.b.ii.	Cinétique du composé Palmitate de méthyle C16:0 .....	138
IV-2.2.b.iii.	Cinétique du composé Palmitoléate de méthyle C16:1 .....	139
IV-2.2.b.iv.	Cinétique du composé heptadécanoate de méthyle C17:0 .....	140
IV-2.2.b.v.	Cinétique du composé Stéarate de méthyle C18:0 .....	142
IV-2.2.b.vi.	Cinétique du composé oléate de méthyle C18:1.....	143
IV-2.2.b.vii.	Cinétique du composé linoléate de méthyle C18:2.....	144
IV-2.2.b.viii.	Cinétique du composé méthylique du linoléate C18:3.....	146
IV-2.2.b.ix.	Cinétique du composé méthyle eicosénoate C20:1 .....	147
IV-2.2.b.x.	Cinétique du composé méthyl béhénate C22:0 .....	149
IV-2.2.b.xi.	Cinétique du composé Érucate de méthyle C22:1.....	150
IV-2.2.c.	Conclusion .....	152

IV-2.2.d.	Réponses de rendement des esters méthyliques d'acides gras de jatropha .....	152
IV-2.2.e.	Eléments d'optimisation.....	154
<hr/> <b>PARTIE V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b> .....		<b>157</b>
<hr/> <b>CHAPITRE V-1. CONCLUSION</b> .....		<b>159</b>
<b>CHAPITRE V-2. PERSPECTIVES</b> .....		<b>161</b>
<hr/> <b>RÉFÉRENCES</b> .....		<b>163</b>
<hr/>		

# Liste des Tableaux

Tableau I-1-1. Composition des corps gras .....	8
Tableau I-1-2. Masse molaire et formules des acides gras.....	9
Tableau I-1-3. Valeurs des points de fusion de quelques acides gras . ....	13
Tableau I-2-1. Propriétés de différents fluides supercritiques .....	25
Tableau I-2-2. Propriétés physiques des solvants les plus usuels.....	27
Tableau I-3-1. Valeurs expérimentales de $D_{s-m}$ dans des opérations de diffusion de liquides dans la matrice végétale. ....	37
Tableau I-3-2. Valeurs « expérimentales » de $D_{eff}$ dans les opérations d'extraction à partir d'une matrice végétale. ....	37
Tableau I-3-3. Détermination des coefficients $A_i$ et $q_i$ pour différentes géométries de solide dans le cas d'un nombre de Biot infini et d'une extraction en batch.....	40
Tableau I-3-4. Valeur de la diffusivité dans l'extraction de la caféine en fonction du solvant et de la température.....	40
Tableau I-5-1. La sélectivité des produits craqués en fonction de la température de pyrolyse. ....	49
Tableau I-5-2. Propriétés de $C_1$ - $C_4$ alcools.....	50
Tableau I-5-3. Conditions de transestérification avec les différentes matières. ....	51
Tableau I-6-1. Certaines propriétés de la graine de colza en fonction du taux d'humidité. ....	56
Tableau I-6-2. Propriétés physiques et chimiques de l'huile de colza . ....	57
Tableau I-6-3. Composition d'acides gras de l'huile de colza. ....	57
Tableau I-6-4. Compositions de la graine de jatropha curcas .....	61
Tableau I-6-5. Composition de graines de jatropha (matière sèche) au Sénégal.....	62
Tableau I-6-6. Composition et caractéristiques de l'huile de jatropha.....	62
Tableau I-6-7. Composition d'acides gras de l'huile de jatropha curcas .....	62
Tableau I-6-8. Différentes méthodes d'extraction de jatropha.....	65
Tableau I-6-9. Résumé des réactions de transestérification. ....	66
Tableau I-6-10. Les caractères de l'huile de jatropha, jatropha biodiesel et diesel.....	66
Tableau II-1-1. Méthode de la réhumidification. ....	70
Tableau II-1-2. Méthode de transestérification .....	72
Tableau II-1-3. Composés et courbes de calibration d'étalon : concentration de 0,05 à 10 mg/ml. ....	74
Tableau II-2-1. Plan 1 d'expériences de colza .....	80
Tableau II-2-2. Plan 2 d'expériences de colza .....	80
Tableau II-2-3. Plan d'expériences de jatropha.....	80
Tableau III-1-1. Independent variable and levels used in treatment experimental process.....	88
Tableau III-1-2. Kinetics of rapeseed oil extraction.....	89
Tableau III-1-3. Experimental data of the composite central design and the results of rapeseed oil yield after 2 hours extraction. ....	90

Tableau III-1-4. Paramètres opératoires et limites de variation adoptés dans le plan d'expériences DIC P = 0,63MPa, une humidité des graines de W = 5% MS. ....	93
Tableau III-1-5. Rendement d'extrait de colza après 2 heures avec les différents points de traitement par DIC et le produit non traité (MP) (P = 0,63 MPa ; W= 5% MS).....	93
Tableau III-1-6. Extraction de colza par l'hexane (T° = 90 °C, temps d'extraction t = 2 h) à la suite d'un traitement DIC sur du colza à diverses teneurs en humidité. ....	95
Tableau III-2-1. Independent variables and coded and real values used in treatment experimental process.....	102
Tableau III-2-2. Kinetic of jatropha extraction by hexane. ....	104
Tableau III-2-3. Experimental data of the composite central design and the results of oil yields after 2 h extraction. ....	104
Tableau IV-1-1. Domaine de variation des paramètres opératoires du plan d'expériences .....	111
Tableau IV-1-2. Points de traitement expérimental du plan d'expériences. ....	111
Tableau IV-1-3. Composés d'ester méthylique détectés par GC-FID pour le colza. ....	112
Tableau IV-1-4. Cinétique de formation d'ester méthylique par transestérification d'acides gras de colza. ....	112
Tableau IV-1-5. Expression du modèle empirique de transestérification pour les 9 composés d'ester méthylique et l'ester total obtenue par analyse statistique du plan d'expériences .....	128
Tableau IV-1-6. Valeurs de R <sup>2</sup> pour les 9 composés d'ester méthylique et l'ester total dans le plan d'expériences.....	129
Tableau IV-1-7. Valeurs des paramètres opératoires optimisés après 2 heures de transestérification. ....	130
Tableau IV-1-8. Rendement des esters méthyliques obtenus après 2 heures de réaction de C16:0 à C18:2. ....	130
Tableau IV-1-9. Rendement des esters méthyliques obtenus après 2 heures de réaction de C18:3 à C22:1 et le FAME Total.....	130
Tableau IV-2-1. Domaine de variation des paramètres opératoires du plan d'expériences .....	133
Tableau IV-2-2. Points de traitement expérimental du plan d'expériences. ....	133
Tableau IV-2-3. Composés d'ester méthylique détectés par GC-FID pour le jatropha. ....	134
Tableau IV-2-4. Cinétique de formation d'ester méthylique par transestérification d'acides gras de jatropha.....	135
Tableau IV-2-5. Expression du modèle empirique de transestérification pour les 11 composés d'ester méthylique et l'ester total obtenue par analyse statistique du plan d'expériences .....	152
Tableau IV-2-6. Valeurs de R <sup>2</sup> pour les 11 composés d'ester méthylique et l'ester total dans le plan d'expériences.....	153
Tableau IV-2-7. Valeurs des paramètres opératoires optimisés après 2 heures de transestérification in-situ de jatropha.....	154
Tableau IV-2-8. Rendement des esters méthyliques obtenus après 2 heures de réaction de C14:0 à C18:1.....	154
Tableau IV-2-9. Rendement des esters méthyliques obtenus après 2 heures de réaction de C18:2 à C22:1 et le FAME Total.....	155

# Liste des Figures

Figure I-1-1. Les différentes structures de lipides.....	5
Figure I-1-2. Structure d'un triacylglycérol simple.....	7
Figure I-1-3. Configuration absolue triacylglycérols (configuration R et S). ....	7
Figure I-1-4. Hydrolyse enzymatique des triacylglycérols. ....	10
Figure I-1-5. Réactions de la liaison ester.....	11
Figure I-1-6. Structure typique d'une cellule végétale.....	13
Figure I-1-7. Structure typique d'une cellule végétale.....	14
Figure I-1-8. Structure de la paroi cellulaire .....	15
Figure I-2-1. Principe de l'extraction par pression.....	17
Figure I-2-2. Extracteur soxhlet. ....	21
Figure I-2-3. Extracteur assisté par ultrason.....	23
Figure I-2-4. Système d'extraction assistée par micro-ondes.....	24
Figure I-2-5. Système d'extraction par fluide supercritique (EFS). ....	26
Figure I-4-1. Principe de l'analyse par chromatographie .....	41
Figure I-4-2. Principe de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.....	41
Figure I-4-3. Relation entre la nature de l'isotherme et la forme du pic .....	42
Figure I-4-4. Utilisation d'une seringue de 1 et 10 $\mu\text{L}$ .....	43
Figure I-4-5. Injecteur on colonne.....	44
Figure I-4-6. Détecteur à ionisation de flamme (FID).....	44
Figure I-5-1. Les activités de production de biodiesel. ....	47
Figure I-5-2. Réaction générale de la transestérification.....	49
Figure I-5-3. Principe de la DIC.....	52
Figure I-6-1. Fleurs de colza .....	55
Figure I-6-2. Graine de colza .....	56
Figure I-6-3. Modalités d'utilisation de l'huile de colza carburant .....	58
Figure I-6-4. La production de l'huile végétale pur à la ferme. ....	59
Figure I-6-5. Parties importantes de jatropha : .....	60
Figure I-6-6. Graines oléagineuses de Jatropha .....	61
Figure I-6-7. Exploitations de jatropha. ....	64
Figure II-1-1. Réacteur de traitement DIC (MP).....	70
Figure II-1-2. Protocole expérimental général. ....	72
Figure II-1-3. Equipement de transestérification.....	72
Figure II-2-1. Plan composite centré à 2 facteurs.....	78
Figure II-2-2. Protocole d'analyse la réponse de plan d'expérience. ....	80

Figure III-1-1. Schematic diagram of DIC system.....	87
Figure III-1-2. n-hexan extraction kinetics of rapeseed oil. ....	89
Figure III-1-3. Logarithmic presentation of rapeseed oil extracted by n-hexane: raw material (control) and DIC treated samples. ....	89
Figure III-1-4. Effect of DIC treatment on total oil yield of rapeseed extraction. ....	91
Figure III-1-5. Diagram of Pareto of DIC effect for the effective diffusivity (left) and for starting accessibility (right) of rapeseed extraction.....	92
Figure III-1-6. Microstructure of untreated seed (A) and DIC treated rapeseed seeds (B). ....	92
Figure III-1-7. Internal microstructure of untreated seed (A) and DIC treated rapeseed seeds (B). ....	92
Figure III-1-8. Les effets de traitement DIC sur le rendement total de l'huile extraite.....	94
Figure III-1-9. L'effet de la DIC sur l'amélioration du rendement en huile extraite par extraction par solvant. ....	95
Figure III-2-1. Schematic diagram of DIC system.....	101
Figure III-2-2. Kinetics of jatropha oil extraction. ....	103
Figure III-2-3. Logarithmic presentation of jatropha oil extracted by hexane: raw material (control) and DIC treated samples ....	104
Figure III-2-4. Effect of DIC treatment on total extraction yields: Standardized Pareto chart, main effects, and response surface of steam pressure and treatment time. ....	105
Figure III-2-5. Effect of DIC treatment on total extraction yield: the effective diffusivity of jatropha oil extraction. ....	106
Figure III-2-6. Effect of DIC treatment on total extraction yield: the starting accessibility of jatropha oil extraction. ....	107
Figure IV-1-1. Cinétique de FAME total de transestérification in-situ de Colza.....	113
Figure IV-1-2. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement DIC sur le rendement total de transestérification in-situ en ester méthylique d'acides gras. ....	114
Figure IV-1-3. Surface de réponse de rendement de transestérification in-situ en FAME total de Colza. ....	114
Figure IV-1-4. Cinétique d'ester méthylique d'acide palmitique (methyl palmitate) C16:0. ....	115
Figure IV-1-5. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthylique d'acide palmitique C16:0. ....	115
Figure IV-1-6. Surface de réponse de rendement en d'ester méthylique d'acide palmitique C16:0. ....	115
Figure IV-1-7. Cinétique de heptadécanoate de méthyle C17:0. ....	116
Figure IV-1-8. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthylique d'acide heptadécanoïque C17:0. ....	116
Figure IV-1-9. Surface de réponse de rendement de transestérification en heptadécanoate de méthyle C17:0. ....	117
Figure IV-1-10. Cinétique d'ester méthylique d'acide stéarique C18:0. ....	118
Figure IV-1-11. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthylique d'acide Stéarique C18:0. ....	118
Figure IV-1-12. Surface de réponse de rendement de transestérification en ester Stéarate de méthyle C18:0. ....	118

Figure IV-1-13. Cinétique d'ester méthylique d'acide oléique C18:1 .....	119
Figure IV-1-14. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester oléate de méthyle C18:1 .....	119
Figure IV-1-15. Surface de réponse de rendement de transestérification in-situ en ester oléate de méthyle C18:1 .....	120
Figure IV-1-16. Cinétique de linoléate de méthyle C18:2 .....	120
Figure IV-1-17. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester linoléate de méthyle C18:2 .....	121
Figure IV-1-18. Surface de réponse de rendement de transestérification en ester linoléate de méthyle C18:2 .....	121
Figure IV-1-19. Cinétique du linoléate de méthyle C18:3 .....	122
Figure IV-1-20. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthylique du linoléate C18:3 .....	122
Figure IV-1-21. Surface de réponse de rendement de transestérification en C18:3 .....	123
Figure IV-1-22. Cinétique du méthyle eicosénoate C20:1 .....	123
Figure IV-1-23. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthylique eicosénoate C20:1 .....	124
Figure IV-1-24. Surface de réponse de rendement de transestérification en C20:1 .....	124
Figure IV-1-25. Cinétique du méthyle béhénate C22:0 .....	125
Figure IV-1-26. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthylique béhénate C22:0 .....	125
Figure IV-1-27. Surface de réponse de rendement de transestérification en ester méthyle béhénate C22:0 .....	126
Figure IV-1-28. Cinétique du Érucate de méthyle C22:1 .....	127
Figure IV-1-29. Diagramme de Pareto de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester Érucate de méthyle C22:1 .....	127
Figure IV-1-30. Surface de réponse de rendement de transestérification en ester Érucate de méthyle C22:1 .....	127
Figure IV-2-1. Cinétique de FAME total de transestérification in-situ de Jatropha .....	135
Figure IV-2-2. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement DIC sur le rendement total de transestérification in-situ en ester méthylique d'acides gras de Jatropha .....	136
Figure IV-2-3. Surface de réponse de rendement de transestérification in-situ en FAME total de Jatropha .....	136
Figure IV-2-4. Cinétique d'ester myristate de méthyle C14:0 .....	137
Figure IV-2-5. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthylique myristate C14:0 .....	137
Figure IV-2-6. Surface de réponse de rendement en d'ester méthylique myristate C14:0 .....	138
Figure IV-2-7. Cinétique d'ester méthylique d'acide palmitique (methyl Palmitate) C16:0 .....	138
Figure IV-2-8. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthylique d'acide palmitique C16:0 .....	139
Figure IV-2-9. Surface de réponse de rendement en d'ester méthylique d'acide palmitique C16:0 .....	139

Figure IV-2-10. Cinétique d'ester Palmitoléate de méthyle (methyl palmitoleate) C16:1.....	140
Figure IV-2-11. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester Palmitoléate de méthyle C16:1.....	140
Figure IV-2-12. Surface de réponse de rendement en d'ester Palmitoléate de méthyle C16:1.....	140
Figure IV-2-13. Cinétique d'ester méthylique d'acide heptadécanoïque C17:0.....	141
Figure IV-2-14. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester heptadécanoate méthylique C17:0.....	141
Figure IV-2-15. Surface de réponse de rendement en d'ester heptadécanoate méthylique C17:0.....	142
Figure IV-2-16. Cinétique d'ester Stéarate méthylique C18:0.....	142
Figure IV-2-17. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthylique d'acide Stéarique C18:0.....	143
Figure IV-2-18. Surface de réponse de rendement en d'ester méthylique d'acide Stéarique C18:0.....	143
Figure IV-2-19. Cinétique d'ester oléate de méthyle C18:1.....	144
Figure IV-2-20. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester oléate de méthyle C18:1.....	144
Figure IV-2-21. Surface de réponse de rendement en d'ester oléate de méthyle C18:1.....	144
Figure IV-2-22. Cinétique d'ester linoléate de méthyle C18:2.....	145
Figure IV-2-23. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester linoléate de méthyle C18:2.....	145
Figure IV-2-24. Surface de réponse de rendement en d'ester linoléate de méthyle C18:2.....	146
Figure IV-2-25. Cinétique d'ester méthylique du linolenate C18:3.....	146
Figure IV-2-26. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester linolénate de méthyle C18:3.....	147
Figure IV-2-27. Surface de réponse de rendement en d'ester linolénate de méthyle C18:3.....	147
Figure IV-2-28. Cinétique d'ester méthyle eicosénoate C20:1.....	148
Figure IV-2-29. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthyle eicosénoate C20:1.....	148
Figure IV-2-30. Surface de réponse de rendement en d'ester méthyle eicosénoate C20:1.....	149
Figure IV-2-31. Cinétique d'ester méthyle béhénate C22:0.....	149
Figure IV-2-32. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthyle béhénate C22:0.....	150
Figure IV-2-33. Surface de réponse de rendement en d'ester méthyle béhénate C22:0.....	150
Figure IV-2-34. Cinétique d'ester Érucate de méthyle C22:1.....	151
Figure IV-2-35. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de P et t de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester Érucate de méthyle C22:1.....	151
Figure IV-2-36. Surface de réponse de rendement en d'ester Érucate de méthyle C22:1.....	152

# NOMENCLATURE

A	Facteur pré-exponentiel	$m^2.s^{-1}$
$B_i$	Nombre de Biot	
$C_p$	Chaleur massique de la matière	$kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
$C_{ps}$	Chaleur massique de la matière sèche	$kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
$C_{pw}$	Chaleur massique de l'eau	$kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
$d_p$	Longueur caractéristique dépendant de la forme du produit (rayon dans le cas de sphère ou de cylindre infini, moitié de l'épaisseur dans le cas d'une plaque)	m
$D_{eff}$	Diffusivité effective	$m^2.s^{-1}$
$D_{e-s}$	Diffusivité de l'extrait au sein du solvant	$m^2.s^{-1}$
$D_s$	Diffusivité du solute	$m^2.s^{-1}$
$D_{s-m}$	Diffusivité du solvant dans la matrice solide du milieu poreux	$m^2.s^{-1}$
DIC	Détente Instantanée Contrôlée, « Instant - controlled pressure drop »	
DDS	Déshydratation par Détentes Successives	
EAM	Extraction assistée par Micro-ondes	
EFS	Extraction par fluide supercritique	
ESA	Extraction par solvant accélérée	
$E_a$	Energie d'activation	$kJ.mol^{-1}$
$E_{\infty}$	Rendement d'esters méthyliques d'acides gras	mg/g
$E_{\infty i} (DIC)$	Rendement d'ester méthylique obtenu par réaction pour le produit traité par DIC	mg/g
$E_{\infty i} (RM)$	Rendement d'ester méthylique obtenu par réaction pour le produit non traité par DIC	mg/g
FAME	Ester méthylique d'acide gras, « Fatty Acid Methyl Ester »	
FID	Détecteur à ionisation de flamme, « Flamme Ionisation Detector »	
GC-FID	Chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme, « Gaz Chromatography - Flamme Ionisation Detector »	
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse	
IAA	Industrie Agro-alimentaire	
k	La pente de diffusivité	$m.s^{-1}$
$m_f$	Masse de la prise d'essai après séchage	G
$m_i$	Masse de la prise d'essai avant séchage	G
MS	Matière sèche	
$N_A$	Nombre d'Avogadro	$mol^{-1}$
P	Pression absolue de vapeur d'eau saturée à chambre de traitement DIC	MPa
R	Constante des gaz parfaits	8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$
t	Temps (pour le traitement DIC, l'extraction, la transestérification)	s
T	Température absolue	K
TR	Taux de rendement d'ester méthylique d'acide gras	%
$\vec{v}_e$	Vitesse moyenne absolue de l'ensemble des molécules solubles dans le solvant	$m.s^{-1}$

$\vec{v}_m$	Vitesse moyenne absolue de la matrice solide	$m.s^{-1}$
$\vec{v}_s$	Vitesse moyenne absolue du solvant dans la matrice solide	$m.s^{-1}$
W	Teneur en eau	kg/kg de MS
X	Quantité de soluté	g/g de MS
Y	Quantité d'huile extraite par solvant normalisée par rapport à l'unité de masse de la matière sèche à instant t	g/g de MS
$Y_0$	Teneur en huile extraite « initialement »	g/g de MS
$Y_\infty$	Teneur en huile extraite au bout d'un temps $t \rightarrow \infty$	g/g de MS
$\alpha$	Diffusivité thermique	$m^2.s^{-1}$
$\gamma_A$	Rayon d'une molécule de soluté A	M
$\delta E_s$	Accessibilité initiale de l'huile transestérifiée à la surface	mg/g
$\delta Y_s$	Accessibilité initiale de l'huile extraite à la surface	g/g de MS
$\epsilon'$	Constante diélectrique	
$\epsilon''$	Perte du diélectrique	
$\lambda$	Conductivité thermique de matériau	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$\lambda_r$	Conductivité thermique de la matière sèche proprement dite	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$\lambda_e$	Conductivité thermique du produit expansé	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$\rho$	Masse volumique apparente du matériau	$kg.m^{-3}$
$\rho_e$	Masse par unité de volume de l'ensemble des molécules solubles dans le solvant	$kg.m^{-3}$
$\rho_m$	Masse volumique de la matrice solide du milieu poreux	$kg.m^{-3}$
$\rho_o$	Masse volumique de la matière sèche initiale	$kg.m^{-3}$
$\rho_r$	Masse volumique intrinsèque de la matière sèche	$kg.m^{-3}$
$\rho_s$	Masse par unité de volume du solvant	$kg.m^{-3}$
$\epsilon_a$	Taux d'expansion absolu de la matière sèche à la suite de sa texturation	%
$\epsilon_{ao}$	Taux d'expansion absolu de la matière sèche initiale	%
$\mu$	Viscosité dynamique du solvant	$kg.m^{-1}.s^{-1}$
$\tau$	Nombre de Fick	

# INTRODUCTION

Dans les opérations de séparation de composés naturels, l'extraction par solvant reste le procédé le plus largement employé et qui semble être appelé à se maintenir voire se renforcer. Pourtant, la structure interstitielle et la nature des parois et des membranes cellulaires des végétaux présentent souvent la principale résistance au transfert de matière qui intervient lors de l'extraction. La diffusion du solvant et du soluté dans le solvant à travers la structure végétale est entravée par cette structure pour devenir le processus limitant de l'ensemble de l'opération. Pour contourner cette difficulté, plusieurs solutions sont adoptées : soit des prétraitements tels que la réduction de la taille des particules par broyage, des prétraitements enzymatiques visant la destruction spécifique desdites parois et/ou membranes cellulaires, etc. ; soit des améliorations dans le procédé classique d'extraction par solvant telles que l'utilisation des ultrasons, des micro-ondes, des solvants accélérés, l'utilisation de solvants spécifiques (fluides supercritiques, subcritiques, etc.).

Malgré leur grand intérêt et les améliorations qu'il a été possible de générer, ces différentes solutions n'ont pas répondu de façon définitive à la problématique d'intensification et d'amélioration de ces procédés au plan industriel. L'extraction des lipides est un exemple intéressant de cette problématique.

La fabrication de biocarburants est une problématique dont l'intérêt ne doit cesser de croître en raison de la raréfaction inévitable des ressources pétrolières et autres énergies fossiles. Ces biocarburants sont, en bonne partie, généralement fabriqués par transestérification d'huiles végétales ou de graisses animales ; il s'agit d'estérifier l'huile à l'aide d'un alcool pour obtenir des esters d'acide gras. La transestérification classique implique souvent une première étape d'extraction de l'huile ce qui rend l'ensemble de l'opération plus consommatrice en temps et en coût. La transestérification « in-situ » a alors été proposée ; elle a l'avantage de ne pas nécessiter l'étape d'extraction d'huile et procède à l'estérification directe de l'huile au sein de la matière première. Là, également, la structure propre de la matière (graines et autres produits oléagineux) peut gêner la réaction de transestérification en raison de la faible diffusivité ainsi induite. Les mêmes solutions que pour l'extraction par solvant sont alors proposées ; il s'agit de broyage en fines particules, de traitements enzymatiques...

L'analyse fondamentale de ces deux opérations d'extraction et de transestérification in-situ permet d'indiquer le transfert de matière (solvant ou alcool) normalement par diffusion comme processus limitant de ces deux ensembles d'opérations. La réduction de la taille des particules par broyage ne permet qu'un certain niveau limité d'intensification ; cette dernière ne doit être accessible qu'à travers une modification structurelle permettant de réduire considérablement la résistance induite par la structure naturelle. La dégradation des parois cellulaires par traitement enzymatique (ou quelquefois chimique) est une possibilité œuvrant en ce sens. Pour remédier à cette même problématique, on se propose dans ce travail d'étudier l'intérêt de la modification de la microstructure de la matière, par l'application d'un traitement de texturation par Détente Instantanée Contrôlée (DIC), en vue d'analyser la capacité éventuelle d'une bonne texturation d'améliorer les aptitudes technologiques vis-à-vis de l'extraction solide-liquide et de transestérification « in-situ ».

Une étude phénoménologique de la cinétique de l'opération doit permettre de traduire l'intensification en des paramètres quantifiables capables de mieux appréhender les éléments d'intensification.

L'étude de l'effet des paramètres opératoires de la DIC sur les deux opérations d'extraction d'huile et de transestérification « in-situ » a été réalisée de façons distinctes sur les graines de colza et fèves de jatropha curcas.

Ce rapport est composé des 5 parties suivantes :

- La première partie est consacrée à l'étude de l'état de l'art à travers une synthèse bibliographique. Elle comprend 6 chapitres qui présentent les fondements généraux de traitement des lipides, la structure de la cellule végétale, les opérations d'extraction de lipide, la réaction de transestérification, la méthode d'analyse fondamentale, la technique DIC, ainsi que les matières premières (colza et jatropha) utilisées dans ce travail. En plus, cette partie présente les principes d'analyse et de caractérisation chromatographique GC.
- Une deuxième partie expose les démarches expérimentales ; elle comporte les moyens technologiques de traitement et les méthodes et protocoles d'analyses que nous avons été amenés à adopter pour mener à bien l'ensemble de cette étude.
- Une troisième partie est consacrée aux résultats expérimentaux par extraction de l'huile à partir de graines de colza et fèves de jatropha. Elle regroupe, sous forme de deux publications, les résultats de l'effet des paramètres opératoires de la DIC sur l'extraction de l'huile à partir de graines de colza dans un premier chapitre, et à partir de fèves de jatropha dans le second chapitre. Cette partie du travail a pour objectif de dresser les conditions d'optimisation du traitement par DIC pour aboutir à la meilleure intensification possible de l'opération d'extraction.
- La quatrième partie présente les résultats des cinétiques de transestérification « in-situ » des esters méthyliques d'acides gras obtenus ; une analyse statistique par la méthode des plans d'expériences a été adoptée. Cette partie comporte deux chapitres résumant les résultats expérimentaux de transestérification « in-situ » le premier avec les graines de colza et le deuxième avec les fèves de jatropha.
- La dernière partie se présente sous forme d'une conclusion générale sur les différents travaux réalisés et les perspectives des actions à mener.

---

PARTIE I  
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---



---

# CHAPITRE I-1.

## LIPIDES ET STRUCTURE VÉGÉTALE

---

Les lipides sont des produits naturels largement répandus dans le règne animal et végétal. Ils forment une famille hétérogène au point de vue de la structure ou des groupements fonctionnels mais possèdent des propriétés communes concernant leur densité (inférieure à celle de l'eau) et leur solubilité. Peu polaires, les lipides sont généralement insolubles dans les solvants polaires (comme l'eau) mais très solubles dans les solvants non polaires ou faiblement polaires (comme l'éther, le chloroforme, l'acétone, l'hexane, etc.). Les lipides développent une large gamme de propriétés fonctionnelles : réserve énergétique (triglycérides), transport de molécules liposolubles (vitamines, colorants), molécules structurales (élaboration des membranes cellulaires), régulateurs métaboliques (hormones stéroïdes), émulsifiants, texture.

### I-1.1. PRINCIPALES FAMILLES DE LIPIDES

Les lipides pourront se trouver sous la forme de lipides simples (alcool associé avec un acide gras) ou sous la forme de lipides complexes (alcool associé avec un acide gras et d'autres molécules). La Figure I-1-1 présente les différentes structures de lipides.

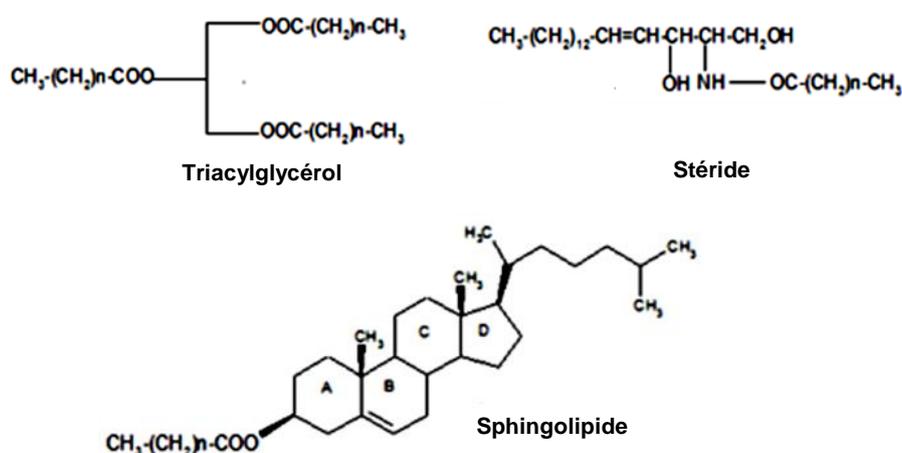


Figure I-1-1. Les différentes structures de lipides (Alais et al., 2008).

#### I-1.1.a. COMPOSITION CHIMIQUE

##### I-1.1.a.i. Principales familles

Les lipides comprennent deux principaux types principal : lipides simples et lipides complexes, qui diffèrent par leur composition atomique.

##### a. Les lipides simples

Les lipides simples sont constitués d'atomes de carbone, hydrogène et d'oxygène. Cette catégorie recouvre les acides gras, les glycérides, les stérides et les cérides (Masson, 2007).

##### b. Les acides gras

Les acides gras sont des acides carboxyliques à chaîne aliphatique hydrophobe. Il s'agit d'acides organiques faibles qui ne possèdent qu'une seule fonction acide par molécule (-

COOH) et sont formés d'un nombre de carbone presque toujours pair, généralement compris entre 4 et 30 (Alais et al., 2008), ou entre 4 et 36 (Guillotot and Quintard, 2003). L'autre extrémité de la chaîne se termine par un groupement méthyle CH<sub>3</sub>. Ils représentent 90 à 96% de la masse molaire des triacylglycérols (triglycérides). Les acides gras existent rarement à l'état libre dans la cellule, mais le plus souvent ils sont liés à un alcool pour former un lipide (Guillotot and Quintard, 2003).

Les différents acides gras se différencient d'une part, par le nombre de carbones, d'autre part, par le niveau d'insaturation (Pellon, 1994). Concernant les acides gras insaturés essentiels sur le plan biologique, deux aspects structuraux sont à considérer :

1. la distance entre les carbones porteurs de doubles liaisons ;
2. la configuration des doubles liaisons cis- (les hydrogènes se trouvant du même côté par rapport aux carbones) ou trans- (les hydrogènes se trouvant de part et d'autre de la double liaison par rapport aux carbones).

En biochimie, les acides gras sont une catégorie de lipides qui comprend entre autres les acides gras et leurs dérivés (acides gras méthyles, hydroxylés, hydroperoxylés, etc.) et les éicosanoïdes.

Dans l'industrie, les acides gras sont fabriqués par l'hydrolyse des liaisons ester de triglycérides (lipides constitués de glycérol et de trois acides gras). Les triglycérides peuvent être saturés, mono-insaturés ou polyinsaturés. Ces termes désignent la saturation en hydrogène des acides gras.

#### b.1. Acides gras volatils

Ce sont des acides particuliers car ils sont très courts (2 à 4 carbones). De ce fait, ils passent facilement à l'état gazeux, d'où leur nom générique. Cette singularité est encore renforcée par leur hydro solubilité.

#### b.2. Acides gras saturés

Ce sont des acides gras ayant des atomes de carbone totalement saturés en hydrogène (les chaînes ne présentent pas de double liaison). Consommés en excès, les acides gras saturés augmentent la cholestérolémie. Les acides gras saturés les plus fréquents sont : l'acide laurique (C12:0), l'acide myristique (C14:0), l'acide palmitique (C16:0), l'acide stéarique (C18:0), l'acide arachidique (C20:0), etc.

#### b.3. Acides gras insaturés

Ce sont des acides gras qui comportent une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone au niveau de la chaîne carbonée. L'acide gras est qualifié de mono-insaturé lorsqu'il n'y a qu'une seule double liaison carbone-carbone et de polyinsaturé lorsqu'il y en a plusieurs. Les acides gras polyinsaturés sont notamment d'origine végétale.

Les plus fréquemment rencontrés sont l'acide palmitoléique (C16:1) dans certaines graisses animales, l'acide oléique (C18:1) très abondant dans les huiles végétales, l'acide linoléique (C18:2) dans le lin et les huiles végétales, l'acide  $\alpha$ -linoléique (C18:3) dans les huiles végétales, l'acide arachidonique (C20:4) dans les viandes, l'acide eicosapentaénoïque (C20:5) dans les graisses de poissons, l'acide docosahexaénoïque (C22:6), etc.

L'huile est un acide gras d'extrait végétal (olives, colza, tournesol, soya, maïs, etc.). Elle est essentiellement constituée de triglycérides qui sont des triesters du propane-1,2,3-triol

(glycérol) et d'acides à longues chaînes carbonées (de 4 à 22 de carbone) non ramifiées comportant un nombre pair d'atomes de carbone ayant de nombreuses possibilités d'isomérisation.

### c. Les triglycérides

Appelés aussi acylglycérols, ce sont les lipides les plus simples, composés d'un alcool à trois carbones, le glycérol, dont les fonctions alcool sont estérifiées par des acides gras. Autrement dit, les triglycérides sont des esters d'acides gras et de glycérol (Figure I-1-2). L'association d'un ou plusieurs acides gras avec le glycérol donnera soit un monoacylglycérol, un diacylglycérol, ou un triacylglycérol. Cette appellation doit être préférée à monoglycéride, diglycéride et triglycéride bien que ces termes soient

encore utilisés très fréquemment en industrie agroalimentaire ou en médecine.

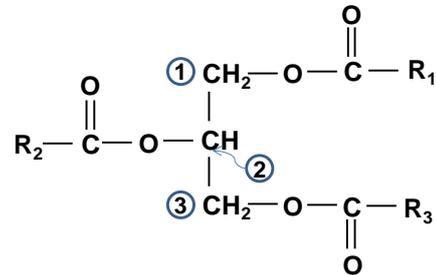


Figure I-1-2. Structure d'un triacylglycérol simple (Alais et al., 2008).

Les triacylglycérols simples contiennent le même type d'acide gras dans les trois positions, on leur donne le nom correspondant à celui de l'acide gras. Les triacylglycérols mixtes comportent deux ou trois acides gras différents, la désignation d'un tel lipide nécessite que l'on précise la position des acides gras sur les carbones du glycérol.

### d. Les éthéroglycérides

Les éthers de glycérol, appelés alkylglycérols, ont une origine essentiellement hépatique et se retrouvent dans la fraction insaponifiable des extraits lipidiques. Ces composés présents exclusivement chez les animaux existent en très grande quantité chez des organismes tels que le requin ou la raie.

### e. Les cérides

Ce sont des esters d'acides gras et d'alcools aliphatiques à longue chaîne (alcool gras). Il s'agit en général d'alcools primaires, à nombre pair de carbone, saturés et non ramifiés. La longueur des chaînes carbonées varie de 14 à 30 atomes de carbone pour l'acide gras et de 16 à 36 atomes de carbone pour l'alcool gras.

Il existe des cires d'origine bactérienne (paroi des bacilles comme dans *Mycobacterium tuberculosis*) végétale (revêtement des feuilles) et d'origine animale comme le spermaceti (blanc de baleine) qui est constitué à 92% de palmitate de cétyle (alcool cétylique  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2\text{OH}$  estérifié par l'acide palmitique) ou la cire d'abeille qui est de composition beaucoup plus complexe. L'ester dominant est constitué par de l'acide palmitique et de l'alcool myricylique ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2\text{OH}$ ) suivi par l'hypogéate de myricyle.

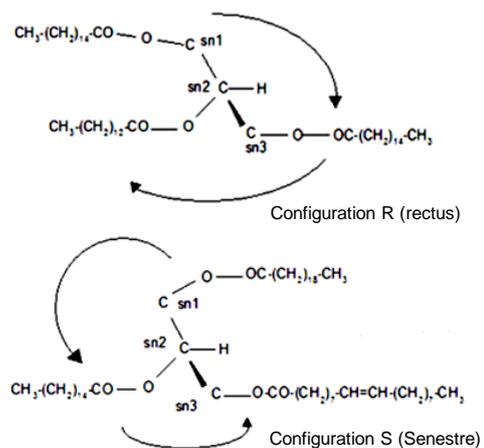


Figure I-1-3. Configuration absolue triacylglycérols (configuration R et S) (Alais et al., 2008).

### f. Les stérides

Ce sont des composés qui sont uniquement d'origine animale. Un stéride résulte de l'estérification d'un acide gras avec un alcool complexe : le cholestérol estérifié par du palmitate, du stéarate et de l'oléate.

### g. Les étholides

Ils sont formés à partir d'acides-alcools qui se polymériseront entre eux par réaction d'estérification.

### h. Les Lipides complexes

Dans les lipides complexes, à la composition atomique précédente s'ajoute le phosphore, l'azote ou le soufre (glycérophospholipides et sphingolipides) (Masson, 2007).

#### h.1. Les glycérophospholipides

Ils sont constitués d'une molécule de glycérol sur laquelle sont estérifiés deux acides gras ; la troisième fonction alcool est estérifiée par une molécule d'acide phosphorique. Cet ensemble forme l'acide phosphatidique, molécule commune aux différents glycérophospholipides.

Tableau I-1-1. Composition des corps gras (valeurs moyennes en % des principaux acides gras totaux – 1% et plus) (Alais et al., 2008).

Acides gras	Corps gras d'origine végétale									Corps gras origine animale				
	Huiles						Graisses			Beurre de vache	Graisse corporelle		Huiles marines	
	Olive	Arachide	Soya	Colza classique	Colza nouveau (canola)	Luzerne	Palmiste	Coprah	Cacao		Bœuf	Porc	Homme	Huile de baleine
<b>1. Acides gras saturés</b>														
C4 à C10	-	-	-	-	-	-	8	15	-	9	-	-	-	-
C12 laurique	-	-	-	-	-	-	50	46	-	3	-	12	-	-
C14 myristique	1	-	-	-	-	2	15	18	-	10	-	14	3	5
C16 palmitique	10	9	10	3,5	5	22	8	9	24	3	13	6	24	15
C18 stéarique	2	4	3	1,5	2	1	2	3	34	10	65	10	8	1
Divers	1	6	-	-	-	2	-	-	2	2	1	2	-	1
<b>Total des acides gras saturés</b>	<b>14</b>	<b>19</b>	<b>13</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>27</b>	<b>83</b>	<b>91</b>	<b>60</b>	<b>64</b>	<b>79</b>	<b>44</b>	<b>35</b>	<b>22</b>
<b>2. Acides gras insaturés</b>														
C16:1 Δ9 palmitoléique	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	2	-	-	5	15
C18:1 Δ9 oléique	75	50	22	12	60	5	15	8	38	30	20	43	47	36
C18:2 Δ9,12 linoléique	8	30	56	13	23	20	1	1	-	2	-	10	10	-
C18:3 Δ9,12,15 α-linolénique	-	-	6,5	9	9	48	-	-	-	-	-	-	-	-
C20:4 Δ5,8,11,14 arachidonique	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14
Divers	3	-	2	42	1,5	-	-	-	2	2	1	3	3	13
<b>Total des acides gras insaturés</b>	<b>86</b>	<b>80</b>	<b>87</b>	<b>95</b>	<b>93</b>	<b>73</b>	<b>16</b>	<b>9</b>	<b>40</b>	<b>36</b>	<b>21</b>	<b>56</b>	<b>65</b>	<b>78</b>

## h.2. *Sphingolipides*

Ces lipides complexes résultent de la condensation d'un acide gras avec un alcool aminé. Ce sont des phospholipides constitués d'un acide gras, de choline et d'un alcool aminé, la phingosine qui possède 2 fonctions alcool l'une secondaire qui n'est jamais substituée et une fonction alcool primaire qui pourra être soit estérifiée soit glycosylée.

### I-1.1.a.ii. Biosynthèse et présence dans les plantes

La proportion des acides gras dans les produits alimentaires peut beaucoup varier. Le Tableau I-1-1 présente la composition moyenne de 8 corps gras végétaux et 6 corps gras animaux. Le Tableau I-1-2 présente les propriétés physiques et les formules des acides gras fréquents dans les corps gras végétaux ainsi que les masses molaires et la température de fusion.

Tableau I-1-2. Masse molaire et formules des acides gras

Nom courant	Formule brute	Formule topologique
<b>Acide caprylique</b> Masse molaire (g/mol) : 144	$C_8H_{16}O_2$ C8:0	
<b>Acide caprique</b> Masse molaire (g/mol) : 172	$C_{10}H_{20}O_2$ C10:0	
<b>Acide myristique</b> Masse molaire (g/mol) : 228	$C_{14}H_{28}O_2$ C14:0	
<b>Acide palmitique</b> Masse molaire (g/mol) : 256	$C_{16}H_{32}O_2$ C16:0	
<b>Acide stéarique</b> Masse molaire (g/mol) : 284	$C_{18}H_{36}O_2$ C18:0	
<b>Acide arachidique</b> Masse molaire (g/mol) : 312,5	$C_{20}H_{40}O_2$ C20:0	
<b>Acide béhénique</b> Masse molaire (g/mol) : 341	$C_{22}H_{44}O_2$ C22:0	
<b>Acide lignocérique</b> Masse molaire (g/mol) : 369	$C_{24}H_{48}O_2$ C24:0	
<b>Acide palmitoléique</b> Masse molaire (g/mol) : 254	$C_{16}H_{30}O_2$ C16:1(9) $\omega$ -7	
<b>Acide oléique</b> Masse molaire (g/mol) : 282	$C_{18}H_{34}O_2$ C18:1(9) $\omega$ -9	
<b>Acide gadoléique</b>	$C_{20}H_{38}O_2$ C20:1 $\omega$ -9	
<b>Acide érucique</b> Masse molaire (g/mol) : 338,58	$C_{22}H_{42}O_2$ C22:1(13) $\omega$ -9	
<b>Acide brassidique</b> Masse molaire (g/mol) : 338,58	$C_{22}H_{42}O_2$ C22:1(13) $\omega$ -9	
<b>Acide linoléique</b> Masse molaire (g/mol) : 280	$C_{18}H_{32}O_2$ C18:2(9,12) $\omega$ -6	
<b>Acide linoléique</b> Masse molaire (g/mol) : 278	$C_{18}H_{30}O_2$ C18:3(9,12,15) $\omega$ -3	

### I-1.1.b. PRINCIPAUX COMPORTEMENTS CHIMIQUES

#### I-1.1.b.i. Stabilité thermique

Sous l'action de la température, les lipides vont se comporter différemment en fonction de leur structure et, plus particulièrement, s'il y a présence ou non d'acides gras insaturés, ainsi qu'en fonction de la présence ou de l'absence d'une phase oxydative (ou oxydante à vérifier). A partir d'une certaine température les lipides vont se dégrader, ainsi le beurre peut être chauffé jusqu'à 130 °C, la margarine 135 °C et les huiles végétales entre 180 et 220 °C (l'huile d'arachide peut être chauffée jusqu'à 190 °C), sauf s'il y a présence de polyinsaturés, qui sont responsables d'un abaissement de cette température de dégradation.

##### a. Comportement des acides gras saturés en phase non oxydative

Il faut atteindre de très hautes températures, entre 200 et 700 °C, pour que les acides gras se décomposent et donnent des mélanges très complexes, constitués par des hydrocarbures comme des alcanes et des alcènes, des acides et des cétones comme l'acroléine (CH<sub>2</sub>=CH-CH=O), du gaz carbonique.

##### b. Comportement des acides gras saturés en phase oxydative

En présence d'oxygène et à des températures supérieures à 150 °C, les acides gras vont donner des acides carboxyliques, des cétones linéaires (fonction carbonylée en position 2), des aldéhydes, des lactones, des alcanes et des alcènes. Les cétones sont en concentrations supérieures à celles des aldéhydes.

##### c. Comportement des acides gras insaturés en phase non oxydative

Il y a apparition de composés dimériques si la température est supérieure à 250 °C. En effet il y a coupure de la liaison carbone-carbone au voisinage de la double liaison. Ainsi cette dégradation fait apparaître un radical libre en α du double liaison, ce qui rend la dimérisation possible.

##### d. Comportement des acides gras insaturés en phase oxydative

L'état d'insaturation (la présence d'insaturation) rend ces catégories de lipides moins stables que les lipides renfermant des acides gras saturés. Les produits obtenus sont les mêmes que ceux obtenus par oxydation à température ambiante avec cependant des vitesses de réaction plus importantes.

#### I-1.1.b.ii. Transformation de lipides

##### a. Lipolyse

La lipolyse dans les organismes résulte de l'hydrolyse par une lipase. Comme on l'observe sur la Figure I-1-4, les triglycérides sont hydrolysés chez les mammifères en acides gras et en 2-monoacylglycérol, qui peuvent pénétrer dans les cellules de la muqueuse intestinale, et c'est la lipase pancréatique qui intervient.

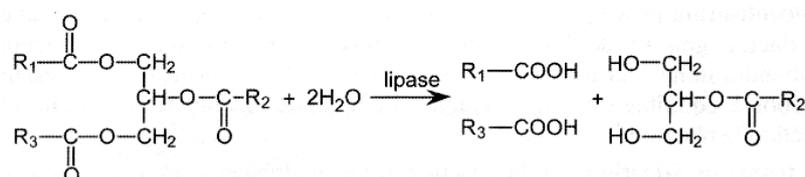


Figure I-1-4. Hydrolyse enzymatique des triacylglycérols (Alais et al., 2008).

La lipase est une carboxylestérase, mais elle est pratiquement inactive en milieu aqueux. Elle devient active à l'interface huile/eau, dans une émulsion de micelles (Alais et al., 2008).

La lipolyse enzymatique est réalisée par le biais d'estérases. Ces estérases font partie de la classe des hydrolases. Il faut remarquer que cette réaction met en jeu et, plus particulièrement pour les triacylglycérols, un substrat insoluble ou peu soluble dans un milieu aqueux avec une enzyme soluble. Il est donc nécessaire que la réaction s'effectue en présence d'agents émulsifiants qui permettront la fabrication de micelles. La réactivité des lipases va dépendre de la nature du substrat (mono-, di- ou triacylglycérol), de la nature des acides gras et de la stéréochimie du substrat.

### b. Les réactions de la liaison ester

Les réactions de la liaison ester sont présentées par la Figure I-1-5. Il y a trois réactions, appelées saponification, alcoolisation et transestérification (Alais et al., 2008).

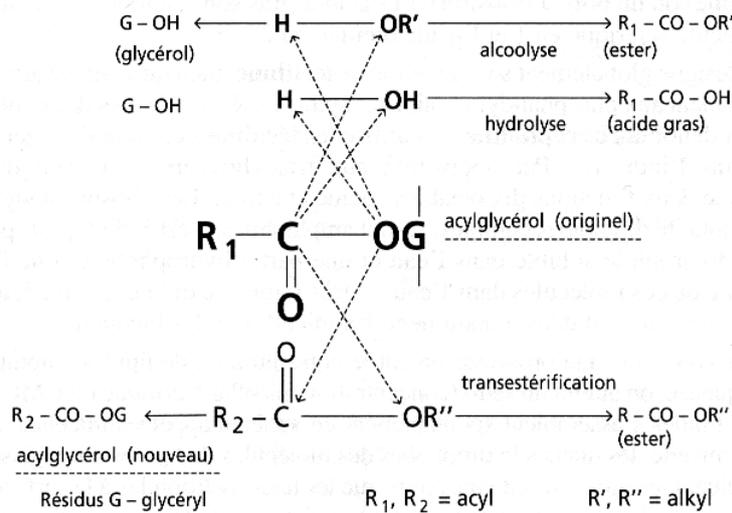


Figure I-1-5. Réactions de la liaison ester (Alais et al., 2008).

#### b.1. La saponification

L'hydrolyse par l'eau est lente et incomplète, même par la vapeur sous pression. La neutralisation de l'acide gras libéré accélère cette réaction. Les lipides peuvent être hydrolysés en milieu acide (acide sulfurique) mais la façon la plus utilisée est celle qui consiste à traiter à chaud (80 à 100 °C) et en milieu alcalin (en présence de potasse ou de soude) pour donner l'alcool et l'acide gras qui se retrouve alors sous la forme de sel (ou savon).

#### b.2. L'alcoolisation

Elle provoque également l'hydrolyse, mais avec formation d'un ester d'acide gras et de l'alcool utilisé : R-CO-OR'. Le mélange réactionnel contiendra donc à la fois des esters du glycérol et des esters de l'alcool. L'équilibre est lent à s'établir. On utilise de l'alcoolate alcalin (R'-ONa) afin d'accélérer la réaction.

#### b.3. La transestérification

Il s'agit de la réaction d'un acylglycérol avec un autre ester simple. En présence d'un catalyseur approprié, il se produit un réarrangement au hasard des résidus acyle et alkyl. Cette partie va être discutée dans la partie transestérification suivante.

La coupure des liaisons esters est obtenue soit par voie chimique soit par voie enzymatique, elle se développe surtout sous l'action de la chaleur, de l'humidité et plus particulièrement au cours de la cuisson. Les graisses alimentaires sont à 98% des triglycérides qui généreront du glycérol et des acides gras libres. Les huiles végétales renferment toujours des acides gras libres qui seront neutralisés après extraction. Par contre, les graisses animales ne présentent jamais d'acides gras libres sauf si les graisses ne sont pas fondues rapidement après la mort de l'animal.

*Il faut rappeler que les acides gras trans- sont des isomères géométriques d'acides gras insaturés naturels, qui sont habituellement de configuration cis. Ils se comportent dans notre organisme de la même manière que des acides gras saturés car les liaisons trans- donnent une forme linéaire aux chaînes carbonées. Au niveau membranaire, ils se retrouvent donc rangés en série dans les membranes et serrés les uns contre les autres. La membrane est dans ce cas rigide et les échanges sont figés.*

*Par contre les acides gras cis permettent la fluidité membranaire. Ainsi, seuls les acides gras cis-cis présentent une activité biologique tandis que les cis-trans et les trans-trans sont inactifs.*

### I-1.1.c. PRINCIPAUX COMPORTEMENTS PHYSIQUES DES LIPIDES (ACIDES GRAS)

#### I-1.1.c.i. Densité

Les acides gras ont une densité inférieure à celle de l'eau (densité de référence), ce qui explique pourquoi l'huile remonte à la surface de l'eau (ou de vinaigre) quand l'émulsion n'est pas stabilisée.

#### I-1.1.c.ii. Solubilité des lipides

La solubilité des lipides va dépendre de la classe de ces molécules : lipides simples ou complexes. Dans le cas des triglycérides on est en présence de molécules insolubles dans l'eau ; dans le cas des lipides complexes la solubilité, plus ou moins grande, va dépendre de la balance entre partie hydrophile et partie hydrophobe. La dispersion de la matière grasse sera fonction des émulsifiants présents dans le milieu réactionnel.

Les acides gras étant bipolaires (c'est-à-dire qu'ils présentent un pôle hydrophile et un pôle hydrophobe), le comportement global de la molécule dépend de la taille de la chaîne aliphatique. Si elle est petite, c'est le comportement hydrophile qui l'emporte : la molécule est donc soluble en milieu aqueux, c'est le cas des acides gras courts (ayant moins de 6 carbones). Cela concerne également les acides gras dits à chaîne moyenne (6 à 10 carbones). A partir de 12 carbones, l'acide gras est considéré comme long et devient totalement insoluble en milieu aqueux (Masson, 2007).

Les lipides sont insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques (éther éthylique, essence, tétrachlorure de carbone, trichloréthylène, chloroforme, hexane, etc.) (Graille, 2003), propriété employée pour l'extraction totale des lipides dans la fabrication des huiles.

#### I-1.1.c.iii. Point de fusion des acides gras

Le point de fusion est la température à laquelle l'acide gras change d'état, c'est-à-dire passe de l'état solide à l'état liquide. Il est difficile à saisir car les corps gras passent par un état pâteux avant d'être liquides. Le point de fusion des lipides va se confondre généralement avec celui de ou des acides gras constituant le lipide. Pour une forme donnée, la température de fusion (de l'acide gras) s'élève avec la longueur de la chaîne carbonée. L'augmentation est de l'ordre de 6,5 °C à 9,5 °C pour un accroissement de 2 atomes de carbone (Alais et al., 2008). Pour une longueur de chaîne donnée, la température de fusion diminue avec le nombre de double liaison (le degré d'insaturation). L'abaissement est plus grand pour les « isomères-cis » par rapport aux « isomères-trans ». Le positionnement de la

ou des doubles liaisons influence le point de fusion et d'autant plus grandement que la double liaison se trouve au milieu de la chaîne (ou proche de cette position). Les acides gras à nombre impair d'atomes de carbone présentent des températures de fusion inférieures aux acides gras à nombre pair d'atomes de carbone.

Tableau I-1-3. Valeurs des points de fusion de quelques acides gras (Alais et al., 2008).

Nature de l'acide gras saturé	Point de fusion ( °C)	Nature de l'acide gras insaturé	Point de fusion ( °C)
C4:0	- 6,5	C18:1 Δ9c	16,3
C6:0	- 3	C18:1 Δ9t	45
C8:0	16 - 17	C18:2 Δ9c,12c	- 5
C10:0	31,5	C18:2 Δ10c,12c	56 - 57
C12:0	44,3	C18:3 Δ9c,12c,15c	- 11
C14:0	53,9	C22:1 Δ13c	33 - 34
C16:0	63,1	C22:1 Δ13t	61,5
C18:0	70	C24:4 Δ5c,8c,11c,14c	- 49,5
C20:0	76,5	C24:0	86

## I-1.2. PRINCIPAUX CONSTITUANTS DE LA CELLULE VÉGÉTALE

### I-1.2.a. STRUCTURE DE LA CELLULE VÉGÉTALE

La cellule végétale est l'élément unitaire de toutes les plantes. Elle possède deux caractéristiques principales, qui la différencient d'une cellule animale : la présence d'un cadre rigide qui est la paroi cellulosique et la présence de chloroplastes.

Une structure typique de cellule végétale est représentée dans Figure I-1-6 et Figure I-1-7 ci-dessous.

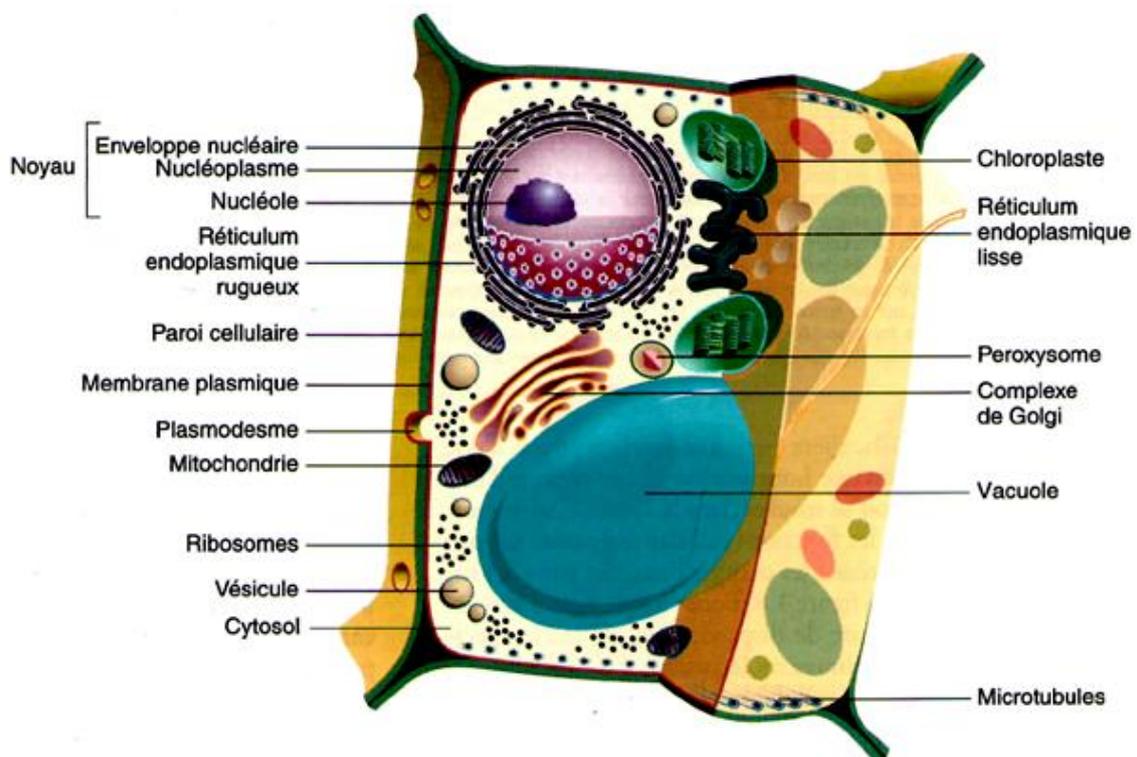


Figure I-1-6. Structure typique d'une cellule végétale (Karp, 2004)

Une cellule est une solution aqueuse de substances chimiques nommée protoplasme, entourée par une membrane plasmique. La membrane et le protoplasme qu'elle englobe forment un protoplaste. Bien évidemment le protoplasme et tous les composés qui le constituent jouent un rôle important dans la vie de la cellule, mais la **membrane plasmique** est particulièrement importante puisqu'elle délimite la frontière entre le monde vivant et le « monde extérieur » (Hopkins, 2003).

Les organites cellulaires ont pour rôle de compartimer les principales activités métaboliques. L'un de ces organites, **le noyau**, contient l'information génétique et constitue le centre de contrôle de toutes les activités de la cellule. Le noyau mis à part, la partie de protoplasme contenant les autres organites est nommée **cytoplasme**. Les différents organites cytoplasmiques sont les sièges de la respiration cellulaire, de la photosynthèse, de la synthèse protéique, de la sécrétion, etc.

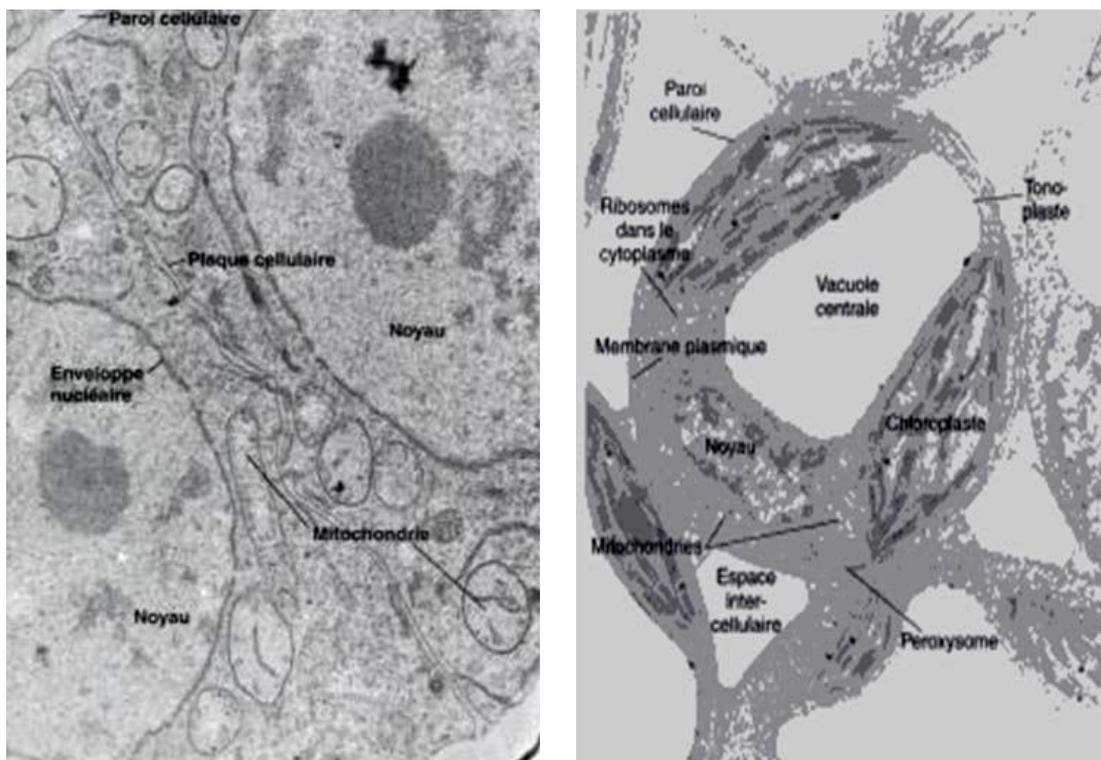


Figure I-1-7. Structure typique d'une cellule végétale (Hopkins, 2003).

#### I-1.2.b. PAROI CELLULAIRE

Située à l'extérieur de la membrane cellulaire, la paroi cellulaire est l'enveloppe la plus externe de la cellule végétale (Figure I-1-8). Elle est essentiellement composée de polymères glucidiques, cellulose et pectine, de protéines pariétales et éventuellement d'autres composés de nature phénolique (lignine et subérine). La paroi est composée de trois parties :

##### I-1.2.b.i. Lamelle moyenne

C'est la partie la plus externe de la paroi. Elle est commune à deux cellules contiguës. C'est elle qui se forme la première et est constituée de matières pectiques. Elle aide à l'adhésion de l'ensemble des cellules végétales.

### I-1.2.b.ii. Paroi primaire

Dans la nature pecto-cellulosique, la paroi primaire n'existe seule (à vérifier) que dans les cellules juvéniles. Elle est extensible, ce qui permet la croissance cellulaire (élongation).

### I-1.2.b.iii. Paroi secondaire

Elle apparaît lors de la différenciation de la cellule. Elle est constituée de cellulose et d'hémicellulose et est enrichie en composés phénoliques : lignine (pour renforcer la rigidité), cutine et subérine (pour l'imperméabiliser). Cette différenciation s'observe pour les cellules conductrices de sève du xylème (le bois) et pour différents tissus de soutien (sclérenchyme) ou de protection (liège).

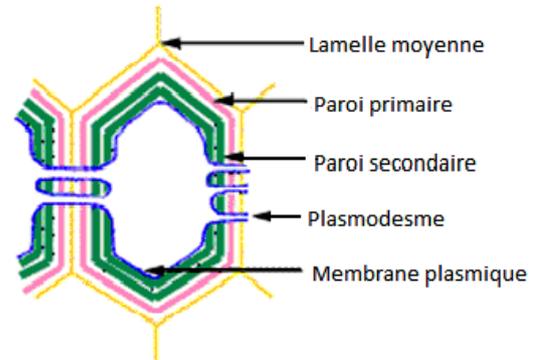


Figure I-1-8. Structure de la paroi cellulaire

Les plasmodesmes sont des points qui permettent les échanges entre les cellules.

À l'intérieur de la cellule, se trouve le cytoplasme, entouré d'une membrane de phospholipides appelée membrane plasmique. Dans le cytoplasme, plusieurs éléments sont présents :

- Le noyau entouré de la membrane nucléaire renferme l'information génétique.
- Les chloroplastes sont les organites où se produit la photosynthèse. Ils sont présents dans les organes aériens de la plante et sont eux aussi spécifiques du monde végétal. C'est le lieu où l'énergie lumineuse est transformée en énergie chimique, puis stockée dans des molécules organiques : les sucres.
- Les mitochondries : elles transforment l'énergie contenue dans les molécules organiques en énergie utilisable par la cellule pour toutes ses fonctions. Cette forme d'énergie, l'adénosine triphosphate (ATP), est universelle au sein des organismes vivants.
- Les ribosomes associés au réticulum endoplasmique sont le lieu de la synthèse des protéines.

### I-1.2.c. MEMBRANE CELLULAIRE : STRUCTURE ET COMPOSITION PHOSPHOLIPIDIQUE

La membrane est semi perméable, elle ne se laisse traverser que par de l'eau et quelques solutés et espèces ioniques de petite taille et empêche le libre passage des macromolécules. Elle joue à la fois le rôle d'un filtre et d'un moyen de transport de soluté (Aguillera and Stanley, 1999). Les membranes sont composées principalement de phospholipides et de protéines. Les phospholipides sont formés d'une partie hydrophobe (les 2 chaînes d'acides gras) et une partie hydrophile. Les protéines sont essentiellement de deux classes :

#### I-1.2.c.i. Les protéines traversant de part en part la membrane plasmique

Les protéines intrinsèques ou intégrales. Elles jouent un rôle dans la réception/transmission de signaux à travers la membrane, le modelage et la fusion des membranes mais essentiellement en tant que transporteurs membranaires qui gèrent le passage de

métabolites. Elles sont sélectives et sont contrôlées de façon très fine. Il existe deux types de transporteurs :

- a. Les protéines canaux assurent un transport passif de molécules à travers la membrane. Elles jouent un rôle important dans la définition du potentiel de membrane, la sensibilité de certaines cellules à certains signaux extérieurs.
- b. Les protéines pompes se différencient des canaux par le fait que ce n'est plus le gradient électrochimique des molécules qui assure le mouvement ionique, mais le couplage du transport à une réaction enzymatique exergonique. Le transport est ici actif et non passif comme pour les canaux.

I-1.2.c.ii. Les protéines ne traversant pas, accolées à la membrane plasmique

Les protéines périphériques (associées soit à la bicouche lipidique soit à une protéine intrinsèque), elles sont situées dans le cytoplasme.

I-1.2.d. VACUOLE

Une caractéristique propre à la plupart de cellules de végétaux supérieures est la présence d'une grande vacuole centrale. Les vacuoles sont spécifiques à la cellule végétale et permettent le stockage de l'eau, d'ions, de sucres, de dérivés azotés et de produits de dégradation. La vacuole constitue l'essentiel du volume cellulaire, soit 80% et parfois même 90% du volume cellulaire. Les vacuoles sont entourées d'une membrane appelée membrane vacuolaire ou tonoplaste. La vacuole renferme une multitude d'ions inorganiques, d'acides organiques, de glucides, d'enzymes ainsi que de métabolites secondaires dont les pigments. A ce titre, la vacuole joue un rôle majeur dans la régulation des grandes fonctions physiologiques de la cellule végétale (pH, pression osmotique, concentrations ioniques, etc.). La forte teneur en solutés de la vacuole permet d'absorber l'eau qui est nécessaire à l'accroissement cellulaire. Les cellules jeunes qui présentent une intense activité de division possèdent de nombreuses petites vacuoles. Lors de la maturation des cellules, ces petites vacuoles fusionnent formant une vacuole unique qui s'agrandit et qui caractérise la cellule différenciée (Hopkins, 2003).

### I-1.3. CONCLUSION

Les lipides, principaux composés présents dans les corps gras végétaux et animaux, sont d'une grande importance. Avec la transformation des lipides, on peut obtenir les produits indispensables pour la présence et l'amélioration de la vie (santé, biocarburant, etc.). En plus, la structure naturelle des graines des oléagineux et la présence de membranes et parois cellulaires végétales forment un facteur très important dans la résistance au transfert de matière et, donc, dans la mauvaise aptitude technologique de ces matériaux vis-à-vis des opérations d'extraction qui, généralement, impliquent un transfert de matière comme processus limitant. Un intérêt particulier doit donc être accordé à la recherche de procédés de modification de la structure (broyage, texturation...) en vue d'améliorer l'extraction des lipides végétaux ainsi que d'intensifier les réactions de transformation chimique des lipides au sein de la matière.

---

## CHAPITRE I-2.

### EXTRACTION DES LIPIDES

---

L'extraction est une opération ancienne utilisée pour retirer, des plantes et de certains organes d'animaux, des produits alimentaires, pharmaceutiques ou odoriférants, sous formes de breuvages, drogues ou parfums. L'extraction par solvant fait généralement appel, dans le cas des produits végétaux, à l'eau, aux alcools, aux solvants chlorés et/ou organiques dont l'hexane ou le mélange chloroforme-méthanol (Rosenthal et al., 1996).

De nombreuses autres méthodes d'extraction sont spécifiquement utilisées dans le cas des lipides des matières végétales. On en cite, en tout premier lieu le pressage à plaque ou à vis. L'extraction par Soxhlet, l'extraction assistée par micro-ondes et/ou ultra-son, l'extraction par fluide supercritique, etc. doivent également être considérées comme des opérations d'extraction par solvant.

Dans cette partie, seront exposés :

- la théorie de l'extraction,
- les mécanismes d'extraction,
- quelques méthodes d'extraction
- et les facteurs influençant les performances de l'extraction.

#### I-2.1. INTERACTIONS SOLIDE-LIQUIDE : PROCEDES MECANIQUES

##### PRINCIPES DE PRESSAGE

A partir d'un produit composé de solides et de liquides, l'extraction par pression (ou pressage) permet de séparer les liquides en leur appliquant une pression extérieure. Le produit est supporté par une paroi ou une toile permettant le passage du liquide. Cette opération est relativement répandue et est utilisée pour extraire du jus (raisins, tomates, etc.), de l'huile (olives, graines oléagineuses), concentrer en matière sèche (pulpes de sucrerie de betterave, divers déchets et boues, etc.). Cependant le pressage a des limites mécaniques évidentes à partir desquelles, l'augmentation de la pression appliquée n'engendre pratiquement plus d'extraction notable ; on atteint ainsi une limite technique ou économique.

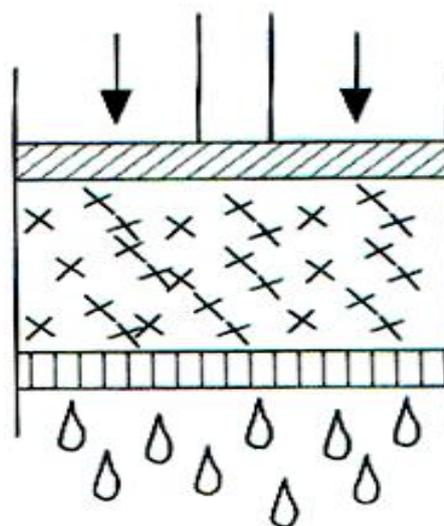


Figure I-2-1. Principe de l'extraction par pression (Bimbenet et al., 2007).

Cependant, dans la plupart des cas, le pressage est moins coûteux que d'autres solutions alternatives. Il est, en particulier, considérablement plus efficace sur le plan énergétique, que le séchage et que l'extraction par solvant. Le pressage est donc souvent utilisé comme une première étape avant de solliciter différemment la matière résiduelle en vue de poursuivre l'opération. Ainsi, la déshydratation des pulpes de sucrerie peut être complétée

par séchage thermique ; l'extraction des huiles des oléagineux peut s'effectuer par pressage suivi d'une séparation solide-liquide (par solvant).

Les problèmes techniques du pressage sont dus à la résistance mécanique du milieu et à la trop faible perméabilité du milieu des produits ; la composition et donc, la qualité du liquide extrait peut cependant être supérieure (Bimbenet et al., 2007).

Dans le cas des graines oléagineuses, il est à noter que les opérations alternatives au pressage ne lui sont pas tout à fait équivalentes. Le liquide extrait n'a notamment pas la même composition (en solutés, composés volatils) quand il provient d'un pressage, d'un essorage centrifuge, d'une extraction solide-liquide ou d'un séchage thermique (Bimbenet et al., 2007).

## I-2.2. EXTRACTION DES MOLECULES ET COMPOSES NON VOLATILS PAR SOLVANT : INTERACTIONS SOLIDE/LIQUIDE ET LIQUIDE/LIQUIDE

Dans le cas de processus d'extraction par solvant et de séparation de l'huile (ou de molécules spécifiques) présentes dans un milieu solide, l'opération fait souvent appel, d'un point de vue technologique, à la diffusion au sein du solide d'un fluide (liquide) porteur, appelé solvant d'extraction ; l'extraction se présente ainsi comme une interaction solide – liquide.

Les opérations d'extraction solide-liquide regroupent plusieurs méthodes différentes consistant toutes à faire interagir le solvant sur le matériau solide afin de dissoudre ses composants solubles :

**La percolation** : consiste à laisser couler un solvant (généralement très chaud) sur un lit de solides finement divisés. La préparation du café relève de cette opération (Leybros and Frémeaux, 1990).

**La décoction** : est l'opération dans laquelle le solide est plongé dans le solvant liquide mis en ébullition. Il s'agit d'une opération brutale qui doit être réservée à l'extraction de principes actifs non thermolabiles. Elle est cependant très rapide et parfois indispensable (Leybros and Frémeaux, 1990).

**L'infusion** : est une décoction durant laquelle le solvant est chauffé sans être mis en ébullition, suivie du refroidissement du mélange. La préparation du thé est l'exemple type de cette opération (Groubert, 1984; Leybros and Frémeaux, 1990).

**La macération** : est une infusion dans un solvant à froid. L'opération bien que généralement longue et à rendement souvent médiocre, est la seule méthode utilisable dans le cas de l'extraction d'un ensemble de molécules fragiles. Pour être efficace, une macération, peut durer de 4 à 10 jours environ ; ceci peut présenter quelques inconvénients, en termes de fermentation, ou de contamination bactérienne notamment si le solvant utilisé est l'eau. Ces phénomènes peuvent entraîner une dégradation rapide des molécules actives. En vue d'éviter ou de réduire ces inconvénients, la macération peut être opérée dans un récipient couvert, le tout à l'abri de la lumière et, dans certains cas, maintenue dans un réfrigérateur (Groubert, 1984; Leybros and Frémeaux, 1990).

**La digestion** : est une macération à chaud. Cette opération et la macération sont utilisées particulièrement en pharmacie et en parfumerie. Il s'agit là d'une opération plus rapide que la précédente, ne posant généralement aucun problème de conservation ni de contamination bactérienne (Groubert, 1984; Leybros and Frémeaux, 1990).

**L'éluotion** : consiste à enlever un soluté fixé à la surface d'un solide par simple contact avec un solvant. Elle est fréquemment utilisée dans les méthodes d'analyse (Leybros and Frémeaux, 1990).

#### I-2.2.a. PRINCIPALES FAMILLES DE SOLVANTS

L'extraction par solvant des huiles et graisses est essentiellement réalisée industriellement en mettant en contact la matière oléagineuse à traiter avec un solvant approprié. Parmi les solvants utilisables, nous pouvons citer plusieurs types : les dérivés du pétrole, les solvants chlorés et les alcools.

**Les dérivés du pétrole** : le solvant le plus utilisé est l'hexane, molécule apolaire. Cette extraction repose sur le principe suivant : les composés apolaires comme les corps gras sont insolubles dans les composés polaires comme l'eau, mais solubles dans les solvants apolaires tels que l'hexane. Le point d'évaporation de l'hexane étant inférieur à celui des matières grasses à extraire, il est donc très facile de séparer ces deux composés en chauffant leur mélange.

**Les solvants chlorés** : divers solvants chlorés ininflammables sont utilisés pour l'extraction de certaines graines ou tourteaux, comme le chloroforme, le trichloréthylène, etc.

**Les alcools** : l'alcool éthylique a été utilisé industriellement surtout pour extraction de l'huile de soja mais, malgré les avantages considérables présentés par ce solvant, il demeure peu employé à cause des contraintes administratives et fiscales. L'isopropanol peut également être utilisé mais son prix relativement élevé par rapport aux autres solvants comme l'hexane limite son utilisation.

##### I-2.2.a.i. Pouvoir de solubilisation

Le pouvoir de solubilisation d'un solvant est rattaché à ses caractéristiques moléculaires, définissant notamment sa polarité et son hydrophilie, utilisées en tant qu'indicateurs de l'affinité chimique. Les caractéristiques de polarité et d'hydrophilie sont notamment révélées par :

- la présence de groupes fonctionnels dissociant,
- le potentiel de liaison hydrogène et la faculté de mise en commun d'électrons,

Cette approche sur la capacité extractive des solvants se justifie d'autant plus qu'elle concerne des substrats végétaux dont la teneur en eau peut atteindre 80% pour les matières fraîches. L'affinité eau/solvant conditionne la diffusion dans les tissus riches en eau interstitielle et dans les cellules où l'eau libre est abondante. En outre, la solubilisation peut atteindre le milieu interstitiel qui participe à l'intégrité des tissus. Cette action prime sur les facteurs intervenant sur le pouvoir d'extraction, notamment à travers la diffusion en relation avec les propriétés physiques du solvant. Par sa qualité destructurante, elle a pour incidence d'assurer la diffusion du solvant dans les tissus végétaux (Cu et al., 1989). Indicateur de l'affinité vis-à-vis de l'eau, une forte polarité se traduit soit par une action directe du solvant sur les constituants polaires du contenu cellulaire, soit par une solubilisation de certains de ces constituants ou encore par une rupture des interactions. Un exemple de cette interaction et cette rupture concerne l'éthanol, qui a une grande affinité pour l'eau. Il déstabilise les interactions hydrophobes responsables de la structure tertiaire des molécules protéiques ou lipoprotéiques présentes dans les membranes cellulaires. De plus, l'action alcoolisée de l'éthanol, provoque certaines dégradations au sein des matières végétales portant notamment sur la rupture des ponts éther des molécules phénoliques, en particulier

des motifs de lignine (Brauns, 1952; Schulz and Albroscheit, 1989). L'éthanol modifie donc la structure des tissus ligneux ainsi que le contenu cellulaire des matières traitées. Quelles que soient ses propriétés physiques déterminant sa diffusion, l'éthanol bénéficie d'un fort pouvoir extractif dès lors que la majorité des tissus, dont les tissus structuraux et de soutien de la matière végétale, est d'origine ligno-cellulosique. En ce qui concerne l'affinité vis-à-vis de l'eau, deux facteurs sont à prendre en compte : *la solubilité du solvant dans l'eau et la solubilité de l'eau dans le solvant*. Ces facteurs interviendront vraisemblablement sur la diffusion des produits à l'intérieur du contenu cellulaire, notamment la solubilité dans l'eau pour la circulation du solvant dans les milieux hydratés. La solubilité de l'eau et sa polarité seront plus particulièrement déterminantes pour prévoir le pouvoir du solvant vis-à-vis des composés hydrophiles dans un milieu hydrophile. Cependant, on ne peut pas établir la capacité extractive d'un solvant vis-à-vis d'un soluté donné en se basant sur la seule solubilité (ou l'insolubilité) des corps purs dans le solvant. La solubilité d'un corps peut être complètement modifiée par la présence des diverses substances dans la plante : une substance insoluble dans l'eau à l'état pur pourra se trouver en abondance dans un soluté aqueux végétal. Les principes existent en effet le plus souvent sous forme de complexes et ceci est particulièrement vrai pour la plante fraîche. C'est ainsi que les alcaloïdes se présentent sous forme de sels minéraux ou organiques, que les anthocyanosides peuvent être acétylés, que les acides-phénols complexes sont majoritaires, qu'il est souvent fait mention de complexes-tannoïdes, que les glucosides se trouvent à l'état colloïdal dans le cytoplasme, que la chlorophylle contracte des liaisons avec les caroténoïdes-protéines-phospholipides (Ollier, 1991).

#### I-2.2.a.ii. Pouvoir extractant

L'estimation de l'efficacité d'un solvant ne peut être réduite aux seules propriétés chimiques de polarité et d'affinité vis à vis de l'eau. On doit également tenir compte des propriétés physiques déterminant la capacité du solvant à pénétrer dans une matrice poreuse ; nous parlons alors du « pouvoir extractant » qui est défini par la capacité du solvant à pénétrer et à diffuser dans la structure végétale de telle sorte qu'il rencontre et entraîne les molécules cibles. Evidemment ce dernier processus suggère la solubilisation de ces molécules par le solvant. Il est clair que ces notions de pouvoir solvant et extractant, ainsi que de sélectivité chimique, sont liées les unes aux autres par les caractéristiques chimiques et physiques du solvant (Bouthaina, 2008).

#### I-2.2.b. PRINCIPALES REGLES ET METHODES DE L'EXTRACTION

Les techniques classiques pour l'extraction par solvants de molécules actives à partir des matrices végétales sont basées sur le choix du solvant couplé à la température et/ou à l'agitation. Les techniques classiques existantes permettant d'extraire ces principes actifs incluent l'extraction de type Soxhlet, l'hydro-distillation et la macération avec un mélange alcool-eau ou une graisse chaude.

##### I-2.2.b.i. Mécanisme de l'extraction

L'extraction solide/liquide est réalisée par contact intime entre le solide et le solvant. Au cours de l'extraction, la concentration du soluté dans le solide varie sans interruption, ce qui explique un état non stationnaire de transfert de matière. Une série de processus successifs a lieu traduisant l'interaction entre le solide contenant initialement le soluté et le solvant effectuant la séparation ; ces processus concernent :

- la diffusion du solvant au sein de la matrice solide,
- la dissolution du soluté dans le solvant,
- la diffusion du soluté dissous dans le solvant de la matrice solide vers la surface,
- le transfert par convection ou diffusion du soluté contenu dans la solution près du solide vers la masse restant du solvant.

L'extraction, souvent étudiée au plan phénoménologique comme une opération unifiée, peut être analysée en termes de cinétique et de rendement total. La cinétique est généralement exprimée en termes de concentration du soluté dans le solide par unité de temps ( $dx/dt$ ). La nature séquentielle de ces quatre processus fait que l'opération globale d'extraction se déroule à la vitesse du processus le plus lent, qualifiée alors de processus limitant du procédé.

Dans le cas de la plupart des végétaux, c'est l'étape du transfert du solvant à travers la matrice solide qui constitue l'étape limitante. En effet, la microstructure naturelle des végétaux génère une mauvaise aptitude quant à la diffusion interne des liquides. Une relation étroite existe alors entre la vitesse d'extraction et la structure de la matière. Pour mieux analyser cet aspect, il faudrait commencer par aborder les notions théoriques du transfert de masse (Mafart and Beliard, 1992; Bouthaina, 2008).

#### I-2.2.b.ii. Extraction par Soxhlet

L'extraction par soxhlet a été employée pendant longtemps, est une technique standard et la référence principale pour évaluer la performance d'autres méthodes d'extraction solide-liquide. La conception de cette technique d'extraction a été décrétée pour la première fois par Franz von Soxhlet en 1879 pour la détermination de la teneur lipidique du lait (Luque de Castro and Priego-Capote; F.Soxhlet, 1879; Virot et al., 2008). L'extraction par Soxhlet est une technique générale et bien établie, et qui dépasse en performance les autres techniques conventionnelles d'extraction, excepté dans le cas de l'extraction des composés thermolabiles (Luque de Castro and García-Ayuso, 1998). Un système conventionnel de Soxhlet comme montré dans la Figure I-2-2.

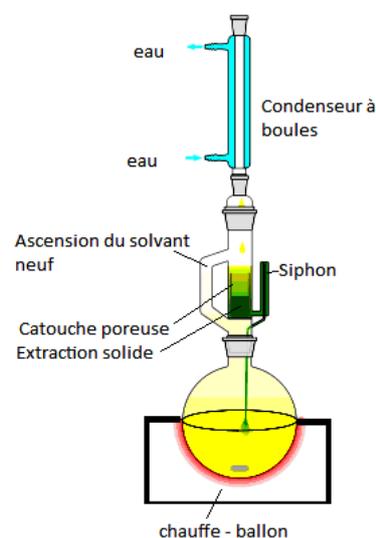


Figure I-2-2. Extracteur soxhlet.

L'extraction par Soxhlet dépend fortement des caractéristiques de la matrice solide et de la dimension des particules car la diffusion interne est souvent l'étape limitante pendant l'extraction.

Les avantages de l'extraction par Soxhlet incluent :

- le déplacement de l'équilibre de transfert en mettant à plusieurs reprises le solvant frais en contact avec la matrice solide,
- le maintien d'une température relativement élevée d'extraction avec la chaleur du ballon à distiller,
- aucune nécessité de filtration après l'extraction. En outre, la méthode de Soxhlet est très simple et bon marché.

Cependant, cette méthode présente des inconvénients :

- le temps d'extraction est long,
- une grande quantité de solvant est nécessaire,
- il est impossible d'accélérer le processus par agitation,
- la grande quantité de solvant utilisée exige une étape d'évaporation/ concentration
- la possibilité de dégradation thermique des composés cible ne peut pas être ignorée vu que l'extraction s'opère habituellement au point d'ébullition du solvant pendant un temps assez long.
- la grande quantité de solvant ainsi que la longue durée de l'opération ont conduit à de larges critiques de cette méthode.

#### I-2.2.b.iii. Les méthodes alternatives d'extraction

Comme présentée dans la partie ci-dessus, l'extraction de type Soxhlet est une technique généralement bien établie. Les diverses applications, la bonne reproductibilité, l'efficacité et l'aisance avec laquelle les extraits sont manipulés, sont les avantages spécifiques de l'extraction par cette technique; la simplicité de l'équipement nécessaire à cette méthode lui permet de se maintenir par rapport aux nouvelles techniques telles que les extractions assistées par ultrasons, assistées par micro-ondes, par fluide supercritique ou par solvants accélérées, malgré une meilleure cinétique d'extraction pour ces dernières. L'extraction de type Soxhlet souffre également de sa forte consommation de solvant dont quelques uns ont récemment été remis en cause en raison de leur toxicité.

Quelques opérations sont envisagées en vue d'améliorer le fonctionnement de l'extraction par solvant :

##### *a. Extraction assistée par Ultrason*

Au-delà de 20 kHz, les ondes sonores génèrent des vibrations mécaniques dans un solide, un liquide ou un gaz. À la différence des ondes électromagnétiques, les ondes sonores peuvent se propager dans une matière et elles impliquent des cycles d'expansion et de compression lors de leur propagation dans le milieu. L'expansion peut créer des bulles qui se forment, se développent et s'effondrent dans un liquide. Près d'une surface solide, l'effondrement de cavité est asymétrique et produit un jet de liquide à grande vitesse. Le jet liquide a un fort impact sur la surface solide (Luque-García and Luque de Castro, 2004).

Il existe deux conceptions générales des extracteurs assistés par ultrason : les bains ultrasoniques ou les extracteurs fermés équipés d'un capteur ultrasonique. Les effets mécaniques des ultrasons induisent une plus grande pénétration du solvant dans les matériaux cellulaires et améliorent le transfert de masse. Les ultrasons dans l'extraction peuvent également perturber les parois cellulaires, facilitant la libération de leur contenu. Par conséquent, l'efficacité de rupture des cellules et du transfert de masse sont cités en tant que deux facteurs principaux menant aux bonnes performances de l'extraction avec la puissance ultrasonique (Mason et al., 1996).

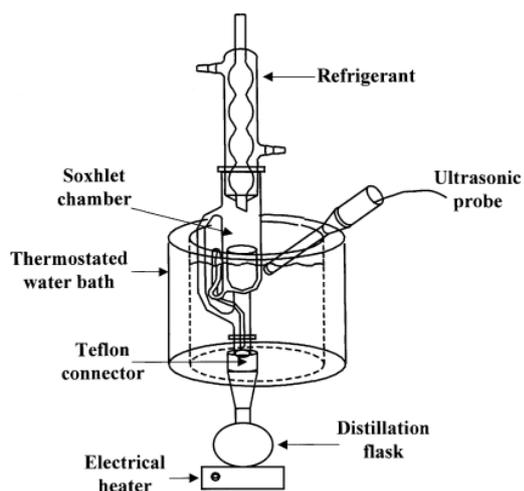


Figure I-2-3. Extracteur assisté par ultrason (Luque-García and Luque de Castro, 2004).

Il est nécessaire de tenir compte des caractéristiques de la matière végétale telles que le taux d'humidité, la dimension des particules et du solvant employé afin d'obtenir une extraction efficace par ultrason. En outre, beaucoup de facteurs régissent l'action des ultrasons à savoir la fréquence, la pression, la température et le temps d'application des ultrasons. La fréquence des ultrasons a un grand effet sur le rendement et la cinétique d'extraction, mais qui est lui-même fortement dépendant de la nature de la matière végétale à extraire (Romdhane and Gourdon, 2002).

L'utilisation des ultrasons permet des modifications des conditions opératoires telles qu'une diminution de la température et de la pression utilisées dans les extractions sans ultrasons (Romdhane et al., 1995).

L'extraction par ultrason est une alternative peu coûteuse, simple et efficace aux techniques conventionnelles d'extraction. Les principaux avantages de l'utilisation des ultrasons dans l'extraction de solide-liquide incluent :

- l'augmentation de la cinétique et du rendement d'extraction,
- la réduction de la température de fonctionnement permettant l'extraction des composés thermolabiles,
- un faible coût de l'appareillage et une simplicité de l'opération par comparaison à d'autres nouvelles techniques d'extraction telles que l'extraction assistée par micro-ondes,
- la possibilité d'utilisation de n'importe quel solvant ce qui permet d'intervenir dans l'extraction d'une large variété de composés naturels.

Cette méthode a été employée pour extraire, à partir des plantes et des graines oléagineuses, des molécules actives telles que des huiles essentielles et des lipides (Chemat et al., 2004); le rendement d'huile extraite à partir du soja a augmenté de manière significative en utilisant les ultrasons par rapport à celui d'extraction par solvant (Li et al., 2004; Luque-García and Luque de Castro, 2004). Elle a été considérée comme méthode efficace pour extraire les principes actifs à partir des *Salvia officinalis* (Salisová et al., 1997).

#### *b. Extraction assistée par micro-ondes*

Les micro-ondes sont des rayonnements électromagnétiques de fréquence allant de 0,3 à 300 GHz. Les micro-ondes domestiques et industrielles fonctionnent généralement à 2,45 GHz, mais sont également utilisées à 0,915 GHz aux Etats-Unis et à 0,896 GHz en Europe. Les micro-ondes peuvent pénétrer les matières biologiques et agir sur les molécules polaires telles que l'eau pour leur communiquer un mouvement de fluctuation ce qui se traduit donc par une augmentation de la température de la matière en question à la profondeur de pénétration. L'extraction assistée par Micro-ondes a été développée la première fois par Ganzler et al. (Ganzler et al., 1986). La capacité d'absorber l'énergie micro-onde et de la transformer sous forme d'énergie thermique va dépendre d'un facteur de dissipation ( $\tan\delta$ ). Le facteur «  $\tan\delta$  »

est donné par l'équation (Jassie et al., 1997; Kingston and Jassie, 1998; Sparr Eskilsson and Björklund, 2000) :

$$\text{Éq. I-2-1.} \quad \tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

Où :

- $\varepsilon''$  : la perte du diélectrique (mesure de l'efficacité de la transformation de l'énergie en chaleur),
- $\varepsilon'$  : la constante diélectrique (mesure de polarisabilité de la molécule dans le champ électrique).

L'extraction assistée par Micro-ondes (EAM) offre un transfert rapide d'énergie et un chauffage simultané de l'ensemble « solvant et matrice végétale solide ». En absorbant l'énergie des micro-ondes, l'eau présente dans la matrice végétale favorise la rupture des cellules facilitant ainsi la libération des produits chimiques de la matrice et améliorant leur extraction (Kaufmann et al., 2001; Kaufmann and Christen, 2002; Kratchanova et al., 2004).

Il existe deux types de systèmes disponibles d'EAM dans le commerce : les enceintes d'extraction fermées (closed vessel) sous pression et température contrôlées et les fours à micro-ondes à pression atmosphérique (open vessel) (Kaufmann and Christen, 2002).

- Les enceintes fermées sont généralement utilisées pour l'extraction dans des conditions spécifiques telles que des températures élevées d'extraction. La pression dans l'enceinte dépend essentiellement du volume et du point d'ébullition du solvant.
- Le four à micro ondes à pression atmosphérique est actionné à pression atmosphérique et la température maximale déterminée par le point d'ébullition du solvant.

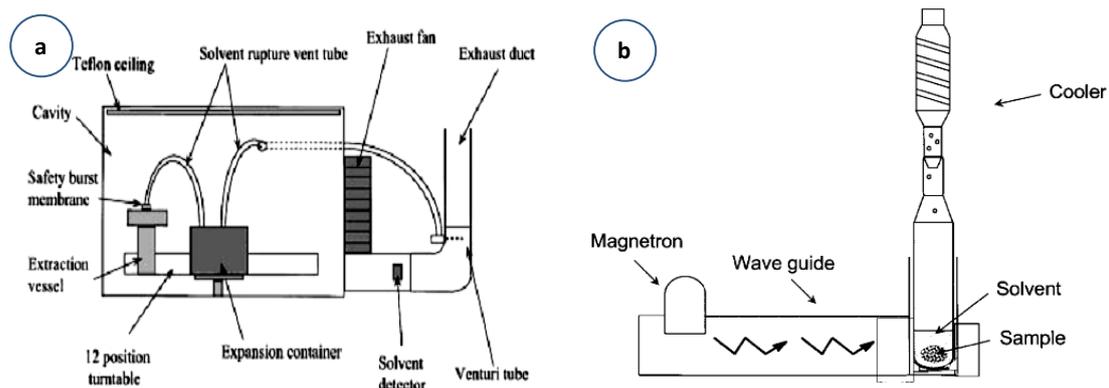


Figure I-2-4. Système d'extraction assistée par micro-ondes : a. avec l'enceinte fermée (Matthews, NC, USA), b. micro-ondes à pression atmosphérique (Kaufmann and Christen, 2002).

L'EAM dépend de la propriété diélectrique du solvant et de la matrice, Le chauffage par micro-ondes mène à l'expansion et à la rupture des parois cellulaires et est suivi de la libération des molécules à extraire dans le solvant (Sparr Eskilsson and Björklund, 2000).

La taille et la distribution de taille des particules ont habituellement une influence significative sur l'efficacité de l'EAM. Habituellement, plus la poudre est fine, plus l'extraction est facilitée par l'amélioration de la diffusion des produits à extraire hors de la matrice végétale et l'augmentation de la surface spécifique ce qui assure un meilleur contact entre la matrice solide et le solvant (Sparr Eskilsson and Björklund, 2000).

Le choix du solvant pour l'EAM est fonction de la solubilité des extraits d'intérêt, par l'interaction entre le solvant et la matrice végétale et, finalement, par les propriétés du solvant d'absorber les micro-ondes, déterminées par sa constante diélectrique (Csiktusnádi Kiss et al., 2000). La température est un autre facteur important contribuant à l'amélioration du rendement. Des solvants comme l'éthanol, le méthanol ou l'eau sont suffisamment polaires pour être chauffés par micro-ondes.

L'EAM a été considérée en tant qu'alternative à l'extraction solide-liquide traditionnelle des lipides pour plusieurs raisons : la diminution du temps d'extraction, la réduction de la quantité de solvant utilisée, l'amélioration du rendement d'extraction et la sécurité et le moindre coût.

L'EAM a été utilisée pour l'extraction d'huile et de graisse à partir de différents produits tels que les graines oléagineuses, la viande, etc. (Virot et al., 2008). Cette méthode est aussi appliquée pour l'extraction de nombreux produits : les composés thermosensibles tels que les huiles essentielles (Brachet and Christen, 2002), les lipides à partir de micro-algues (Lee et al., 2010), l'huile végétale (Cravotto et al., 2008), l'huile d'olive (García-Ayuso and Luque de Castro, 1999), etc.

### c. *Extraction par fluide supercritique*

L'extraction par fluide supercritique (EFS) est de plus en plus utilisée. En principe, l'état supercritique d'un fluide est obtenu en menant le gaz au-dessus de sa température critique ou en comprimant le liquide au-delà de sa pression critique. La température critique est la température au-delà de laquelle la phase liquide de la substance ne peut pas exister, quelle que soit la pression ; la pression de vapeur à la température critique est la pression critique.

En comparaison avec les solvants liquides, les fluides supercritiques ont plusieurs principaux avantages : (a) la puissance de dissolution d'un solvant liquide supercritique dépend de sa densité, qui est fortement réglable en changeant la pression ou/et la température ; (b) le fluide supercritique a un coefficient de diffusion plus élevé et une tension superficielle plus faible ainsi qu'une viscosité inférieure à celle d'un solvant liquide, menant à un transfert de masse plus favorable. Les principales caractéristiques des solvants utilisés dans l'EFS sont leurs densité, viscosité, diffusivité, capacité et conductivité thermiques (Sahena et al., 2009).

Tableau I-2-1. Propriétés de différents fluides supercritiques (Skoog et al., 2003).

Fluide	Température critique (°C)	Pression critique (*10 <sup>5</sup> Pa)	Masse volumique au point critique (g.ml <sup>-1</sup> )	Masse volumique à 400 atm (g.ml <sup>-1</sup> )
CO <sub>2</sub>	31,3	72,9	0,47	0,96
N <sub>2</sub> O	36,5	71,7	0,45	0,94
NH <sub>3</sub>	132,5	112,5	0,24	0,40
n-Butane	152,0	37,5	0,23	0,50
Ethylène	10,1	50,5	0,20	-
Sulfure hexafluoride	45,8	37,7	0,73	-
Eau	101,1	217,6	0,32	-

La Figure I-2-5 montre un système d'EFS. Pendant l'EFS, la matière végétale est chargée dans un extracteur, équipé de capteurs de température et de soupapes de pression, à l'entrée et à la sortie de l'extracteur, pour contrôler les paramètres d'extraction. Le réacteur d'extraction est pressurisé avec le fluide par une pompe. Le fluide et les composés extraits sont transportés vers les séparateurs, où le pouvoir solvant du fluide est diminué en diminuant sa pression ou en augmentant sa température. Le produit est alors récupéré par l'intermédiaire d'une valve située dans la partie la plus inférieure des séparateurs. Le fluide, quant à lui, est régénéré et recyclé (Sihvonen and Jarvenpaa, 1999).

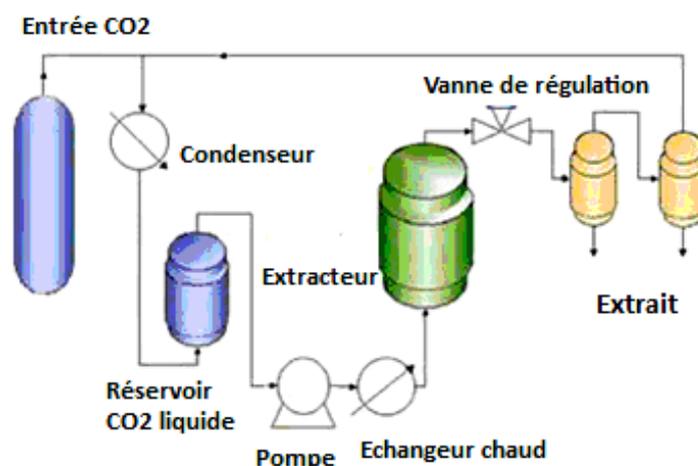


Figure I-2-5. Système d'extraction par fluide supercritique (EFS) (Wang and Weller, 2006).

Pour développer une EFS réussie, plusieurs facteurs doivent être pris en compte. Ces facteurs incluent :

- le choix du fluide,
- la préparation de la matière végétale
- la définition des conditions d'extraction.

Le choix des fluides supercritiques est très important pour le développement d'un processus d'EFS. Le dioxyde de carbone supercritique est le plus communément utilisé en raison de son domaine de température et pression critiques (31 °C et 7.3 MPa), de ses propriétés de composé inerte et ininflammable, de sa faible toxicité et forte réactivité, de sa haute pureté à faible coût et enfin des restrictions dans l'utilisation d'autres solvants organiques (Hurren, 1999). Pourtant, le CO<sub>2</sub> supercritique n'est efficace que pour l'extraction des molécules apolaires telles que les hydrocarbures et par conséquent ne convient pas pour les molécules polaires. Pour extraire les composés polaires, certains fluides supercritiques polaires tels que le Fréon-22, le protoxyde d'azote et l'hexane ont été utilisés. Cependant, leurs applications sont limitées à cause des questions de sécurité et des considérations environnementales. Bien que l'eau supercritique et l'eau surchauffée aient certains avantages, tels que les grandes capacités d'extraction des composés polaires, elles ne sont pas appropriées aux composés thermolabiles (Lang and Wai, 2001).

L'EFS pourrait être une alternative potentielle aux méthodes conventionnelles d'extraction pour extraire les composants biologiques lipidiques à partir des plantes. Cette technique a été utilisée pour extraction de l'huile des graines de colza, tournesol, soja, canola et carthame (Eller and King, 1998). Elle a été employée pour extraire divers métabolites végétaux, particulièrement les lipides (Taylor et al., 1993; Bernardo-Gil and Grenha, 2002; Bernardo-Gil and Lopes, 2004), l'huile de palmier (Bisunadan, 1993), l'huile de colza et tournesol (Boutin and Badens, 2009), les huiles essentielles et les arômes (Wang and Weller, 2006), les lipides de sorghum (Wang et al., 2007b), etc.

#### *d. Extraction par solvant accélérée*

Comme l'EFS, l'extraction par solvant accélérée (ESA) est un processus d'extraction solide-liquide effectué à température élevée, habituellement entre 50 et 200 °C et aux pressions entre 10 et 15 MPa. Le procédé d'extraction est effectué sous pression afin de maintenir le solvant dans son état liquide à température élevée. Le solvant est toujours au-dessous de son état

critique pendant l'ESA. La température élevée accélère la cinétique d'extraction et la pression élevée maintient le solvant à l'état liquide, réalisant ainsi une extraction efficace et rapide. En outre, la pression permet à la cellule d'extraction d'être remplie plus rapidement et aide à forcer le liquide dans la matrice solide. Bien que le solvant utilisé dans l'ESA soit habituellement un solvant organique, l'eau chaude pressurisée (ou l'eau sous-critique) peut également être employée dans un appareillage d'ESA. Les solvants non-toxiques, tels que l'eau et le dioxyde de carbone, sont généralement utilisés dans cette méthode. L'ESA est considérée comme une technique alternative à l'EFS pour l'extraction des composés polaires (Brachet and Rudaz, 2001).

#### I-2.2.c. FACTEURS INFLUENÇANT LES PERFORMANCES DE L'EXTRACTION

Il existe un certain nombre de facteurs qui interviennent et agissent plus ou moins directement sur la vitesse d'extraction, la concentration de l'extrait et le rendement.

##### I-2.2.c.i. Nature et composition du solvant

Un solvant est, par définition, un fluide qui a le pouvoir de solubiliser d'autres substances menant à une solution homogène (Gerin, 2002). Un solvant d'extraction est choisi versus :

- ses propriétés physiques : densité, viscosité, point d'ébullition, chaleur spécifique, etc. déterminant les conditions de l'épuisement, vitesse d'écoulement et de filtration, conditions de distillation et de concentration, pertes par volatilisation (Vigneron, 1954),
- la nature des principes à dissoudre,
- ses caractéristiques économiques et son prix de revient.

Le solvant doit être sélectif, posséder une grande capacité de dissolution, une température d'ébullition peu élevée, une faible viscosité et être, si possible, non toxique, ininflammable, et non explosif. Un choix correct du solvant va donner l'optimum d'extraction et les conditions opératoires optimales. Les propriétés physiques des solvants les plus usuels sont présentés dans le Tableau I-2-2.

Tableau I-2-2. Propriétés physiques des solvants les plus usuels (Vigneron, 1954).

	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Solubilité à 15 °C dans 100 cm <sup>3</sup> d'eau	Polarité (moment dipolaire * 10 <sup>18</sup> )	Tension superficielle (N.m <sup>-1</sup> )	Point d'ébullition (°C)	Chaleur spécifique (kcal.kg <sup>-1</sup> .°C)
<b>Non ou peu polaires, utilisés pour l'extraction de molécules non ou peu polaires (huile, essences, stéroïdes)</b>						
Heptane	679	0,005	0		98	0,507
Trichloréthylène	1455	0,01			152	0,223
Hexane	655	0,014	0	18,4	69	0,527
Toluène	862	0,047	0	28,4	110	0,364
Benzène	873	0,073				
Tétrachlorure de carbone	1580	0,08	0	26,8	76,7	0,198
Sulfure de carbone	1260	0,218	0	33	46,2	
<b>Doué d'une faible polarité</b>						
Chloroforme	1479	0,621	1,05	27,3	61	0,232
Ether	707	7,42	1,14	17	34	0,521
Acétate d'éthyle	894	8,4	1,86	24,3	77	0,457
<b>Doué d'une forte polarité, pouvant être modifiée par mélanges</b>						
Méthylal	853				42,3	0,521
Acétone	788		2,8	23,7	56	0,514
Alcool méthylique	796		1,68	22,6	64,5	0,59
Alcool éthylique	785		1,7	22,2	78	0,505
Eau	1000	-	1,8	71	100	1

Le solvant le plus convenable et très généralement utilisé en Industrie Agro-alimentaire - IAA est l'eau. Les corps gras sont insolubles dans l'eau et l'huilerie se distingue des autres industries alimentaires en utilisant des solvants organiques. Parmi ces solvants, nous avons : l'hexane dont le prix de revient est relativement bas, mais qui a l'inconvénient d'être inflammable; le trichloréthylène qui assure de très bons rendements d'extraction mais qui est peu sélectif et dissout des composés indésirables (Mafart and Béliard, 2004). Pour l'extraction des lipides, certains auteurs (Montanari et al., 1996; Montanari et al., 1999) ont rapporté que le mélange de solvants (co-solvant) peut être utilisé tel que le méthanol, l'éthanol ou l'eau avec l'extraction par fluide supercritique (CO<sub>2</sub>). Ils ont aussi observé que la solubilité des lipides a été considérablement augmentée lors de l'extraction par CO<sub>2</sub> supercritique par l'addition d'éthanol.

Le volume de solvant peut avoir un rôle important sur l'efficacité d'extraction. Le volume de solvant doit être assez important afin d'assurer l'immersion totale du solide mais aussi des produits extraits pendant le processus d'extraction (Sparr Eskilsson and Björklund, 2000).

#### I-2.2.c.ii. Taille des particules

Tous les auteurs s'accordent sur l'effet généralement positif du broyage sur les opérations d'extraction. Le broyage du solide permet d'intensifier les phénomènes de transfert du solvant à travers l'augmentation de la surface spécifique (surface d'échange entre le solvant et le solide), mais également par la réduction de la distance de pénétration dans le matériel. En effet, à taux de solide donné, la surface de contact entre le solide et le liquide augmente lorsque la taille de la particule diminue à travers l'augmentation de la surface spécifique (Sovová et al., 1994). D'autre part, dans les opérations de transfert de matière par diffusion, le gradient de concentration augmente directement avec la diminution de la taille de la particule et le temps de traversée nécessaire intervient généralement proportionnellement au carré de la distance traversée. L'opération doit donc être nettement mieux intensifiée à la suite d'un bon broyage (Mafart and Béliard, 1993). Certains ont observé que les rendements d'extraction de composés phénoliques et d'anthocyanes déterminés étaient d'autant plus élevés que la taille des particules de tournesol (Pifferi and Vaccari, 1983; Gao and Mazza, 1996), ou celle des résidus de pression de jus de cassis étaient petites (Landbo and Meyer, 2001). Salgin et al. (2006) ont rapporté que le rendement de l'huile de tournesol tend à augmenter lorsque la taille des particules diminue. Par exemple, les rendements de l'huile totale sont de 26.9%, 31.9%, 57.2% et 91.7% pour des tailles de particules respectives de 2.18mm, 1.09mm, 0.55mm et 0.23mm. D'autres auteurs ont noté qu'une augmentation de la taille de particule va aussi augmenter le temps d'extraction (Marrone et al., 1998; Luque-García and Luque de Castro, 2004; Wang et al., 2007a). De plus, une diminution de la taille de particule va améliorer et augmenter l'efficacité de l'extraction (Nagy and Simándi, 2008).

Cependant il ne faut pas dépasser une certaine limite en ce qui concerne la finesse des particules : la présence de fines induit une exagération dans ce sens et implique une réduction notable de la perméabilité du lit de solides au solvant, ce qui entraîne l'établissement de courants préférentiels bloquant ainsi le processus d'extraction dans certains endroits où le solvant ne circule plus (Dibert, 1989; Leybros and Frémeaux, 1990). D'autre part, suite à cette extraction par solvant il est toujours nécessaire de prévoir une phase de clarification (séparation du jus et du résidu insoluble) : celle-ci est d'autant plus difficile, quelle que soit la technique employée, que la taille des particules à séparer est réduite (Mafart and Béliard, 2004).

### I-2.2.c.iii. Capacité de pénétration

Plus la tension superficielle d'un liquide, dans lequel on immerge un solide poreux tel qu'un substrat végétal, est faible, mieux est assuré le mouillage des pores et ce d'autant plus que ces pores sont de petite dimension ; c'est ainsi qu'est assurée une efficacité de la pénétration du liquide, notamment dans le cas d'une matière à organisation. Plus la viscosité est faible, plus le liquide s'écoule facilement dans les pores et plus il circule aisément dans les espaces intercellulaires (Cu et al., 1989).

### I-2.2.c.iv. Capacité de diffusion

La capacité de diffusion du solvant dans le solide et celle des lipides dans le solvant sont importantes pendant le procédé d'extraction. Le choix d'un solvant à faible viscosité et à masse volumique peu élevée est recommandé pour accélérer sa diffusion, faciliter son agitation et améliorer la séparation mécanique (Dibert, 1989; Leybros and Frémeaux, 1990). La diffusion d'un composé « A » dans un système binaire « A-B » a généralement lieu grâce au gradient de concentration de « A ». Ce phénomène est appelé «diffusion ordinaire», par opposition à la diffusion sous pression où le mouvement de « A » est dû à un gradient de pression, ou la diffusion thermique (la progression de « A » découle d'un gradient thermique), ou la diffusion forcée (la dispersion de « A » résulte d'un apport énergétique externe quelconque).

La diffusion dans un système multiphasique est plus complexe car elle n'est pas régie par un simple équilibre de la viscosité au sein du milieu. Certaines utilisent l'équation de Stokes Einstein pour calculer le *coefficient de diffusion* de A dans B ( $D_{AB}$ ) en phase liquide (Bird and Steward, 1976; Liley and Reide, 1984) :

Éq. I-2-2. 
$$D_{AB} = \frac{R T}{6 \pi \mu_B \gamma_A N_A}$$

Où :

- R : Constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).
- T : Température (K),
- $\mu_B$  : Viscosité dynamique du solvant B ( $\text{Pa.s}$  ou  $\text{kg. m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ),
- $\gamma_A$  : Rayon d'une molécule de soluté A (m),
- $N_A$  : Nombre d'Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ ).

Le coefficient de diffusion des solvants dans les matières végétales (solides) est impossible à déterminer selon ce modèle mathématique, car les matières végétales sont des corps complexes hétérogènes pour lesquels on ne dispose pas des constantes physico-chimiques. Cependant, Liley et Reide (1984) montrent que le coefficient de diffusion des solvants est lié à leur viscosité. En ce qui concerne la diffusivité d'un solvant dans une matière végétale, Krasuk et Lombardi (1967) rapportent qu'elle dépend de certains facteurs internes tels que l'épaisseur et la taille des particules, les teneurs en eau et en huile. La taille de particules élevée va abaisser le rendement d'huile extrait lors du processus d'extraction (Salgin et al., 2006). La teneur en eau agit comme une barrière, qui entrave la diffusion des solvants dans les matières végétales et inversement (Dunford and Temelli, 1997).

Dans notre cas, nous avons utilisé l'hexane comme solvant dans toutes les activités d'extraction (de graines de colza, jatropha) afin d'extraire des lipides.

### I-2.2.c.v. Température

La température d'extraction est un facteur qui influence l'efficacité d'extraction. A température élevée, le solvant voit augmenter sa capacité de diffusion élevée alors que sa tension de surface et sa viscosité diminuent (Sparr Eskilsson and Björklund, 2000). Il est difficile de cerner de façon simple l'influence de la température sur l'extraction. Dans la plupart des cas, les gammes élevées de température sont favorables au rendement d'extraction, car la chaleur a quatre conséquences principales, elle :

- facilite l'extraction en perméabilisant les parois cellulaires par dénaturation,
- augmente la solubilité des matières à extraire, du moins dans les gammes de hautes températures usuelles,
- augmente les coefficients de diffusion,
- diminue la viscosité des solvants d'extraction, ce qui facilite non seulement le passage du solvant à travers la masse de substrat solide, mais aussi les opérations ultérieures de séparation.

La limite supérieure de température est imposée par le point d'ébullition du solvant, par les risques de dégradation thermique du soluté et d'extraction des composés nuisibles (Leybros and Frémeaux, 1990; Bimbenet et al., 2007).

La viscosité diminue généralement avec la température ce qui permet une nette augmentation de la diffusivité vis-à-vis de la température. De nombreux auteurs ont montré que le coefficient de vitesse (de diffusion)  $k_1$ , est relié à la température absolue  $T$ , suivant une relation comparable à la loi d'Arrhenius décrite par l'équation suivante :

$$\text{Éq. I-2-3.} \quad k_1 = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Avec :

- A : facteur pré-exponentiel (*appelé aussi facteur de fréquence*) tenant compte de la fréquence des collisions et des effets stériques ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),
- $E_a$  : énergie d'activation ( $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$ ),
- R : la constante universelle ( $R = 8,314 \text{ J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),
- T : la température absolue(K).

Plusieurs travaux ont conclu à l'effet positif de l'augmentation de la température sur la cinétique d'extraction et sur la diffusivité des composés concernés (Cacace and Mazza, 2003a, 2003b), (Türker et al., 2005), (Chambers and Exaudi-Larsen, 1996)). L'extraction de lipides (huiles) a abouti à des résultats similaires avec les grains de tournesol (Hagenmaier, 1974; Boutin and Badens, 2009), de colza (Embong and Jelen, 1977; Rosenthal et al., 1996; Boutin and Badens, 2009), de soja (Rhee et al., 1972), de coco (Hagenmaier et al., 1972), de graines de lin (Zhang et al., 2008), de palmier (Zaidul et al., 2007).

### I-2.2.c.vi. Temps d'extraction

Le temps d'extraction a un rôle très important dans le processus d'extraction. Les quantités de substances extraites sont fonction du temps de séjour du matériel au sein du solvant (temps nécessaire à la pénétration du solvant à l'intérieur des vacuoles, dissolution du composé etc.). Généralement, une élévation de la température traduisant l'agitation moléculaire permet de diminuer les temps de contact et ce, sans diminution notable du rendement (Bouthaina, 2008).

Nombreux auteurs ont rapporté que : plus le temps d'extraction est long, plus le rendement d'extrait est élevé. Une méthode comme la macération dure environ 8 à 10 jours, par contre des méthodes comme la décoction ne nécessitent que des temps de contact courts, de l'ordre d'une dizaine de minutes (Groubert, 1984). Ce paramètre est aussi important à fixer pour déterminer l'influence de la quantité d'huile d'extrait en fonction de la quantité de solvant utilisé (Boutin and Badens, 2009).

#### I-2.2.c.vii. Degré d'agitation

L'agitation mécanique des particules dans le solvant, qui permet leur maintien en suspension et l'homogénéisation du milieu, a un effet toujours favorable sur l'opération. Dans le cas de l'extraction aqueuse, l'agitation permet de réduire la résistance au transfert de solutés au niveau de l'interface solide liquide (couche limite) et d'augmenter le coefficient de transfert. Si l'agitation est maintenue durant une longue période, elle va favoriser les chocs entre les différentes particules et permettre ainsi l'éclatement de certaines cellules qui vont libérer leur contenu cellulaire dans le milieu (Dibert, 1989; Leybros and Frémeaux, 1990).

### I-2.3. OPÉRATIONS DE PRÉTRAITEMENT

En dehors du broyage visant à augmenter la surface spécifique et de réduire la distance qu'a à parcourir le solvant au sein de la matière, quelques autres opérations de prétraitement sont envisagées et proposées par quelques auteurs.

#### I-2.3.a. TRAITEMENT ENZYMATIQUE

Une enzyme est une protéine permettant de catalyser une réaction chimique. Comme tout catalyseur, elle n'intervient pas dans le processus réactionnel et se retrouve intacte à la fin de la réaction. Chaque réaction a sa propre enzyme spécifique qui catalyse toujours la même transformation sur les mêmes corps chimiques.

La réaction des enzymes (patinasse, cellulase) est souvent considérée comme une alternative à la destruction thermomécanique des parois cellulaires ; elle est souvent réalisée à une température modérée voire ambiante. Cette technique a été utilisée pour faciliter l'extraction du jus de pomme, l'huile de soja (Rosenthal and Pyle, 2001), l'huile d'arachide (Sharma and Khare, 2002), l'huile de jatropha (Shah et al., 2004), et dans plusieurs autres applications (Rosenthal et al., 1996). Ce traitement présente des inconvénients tels que le temps de traitement assez long, la dégradation de la qualité de l'extrait et la faible disponibilité sur le marché de certaines enzymes dont le coût est alors élevé.

#### I-2.3.b. TRAITEMENT PAR CHAMP ÉLECTRIQUE

Toujours dans le même objectif de dénaturer la paroi cellulaire, le traitement par champ électrique a été proposé. Au début le traitement a consisté en un chauffage ohmique dont la plupart des applications se sont orientées vers le domaine agroalimentaire.

L'amélioration de la diffusion du contenu du protoplasme sous l'effet d'un champ électrique est l'une de ces applications (El-belghiti, 2005). Les principales applications de ce traitement ont concerné le domaine d'extraction des sucres à partir des cossettes de betterave (Bazhal and Kupshik, 1983; El-belghiti, 2005). Le jus ainsi extrait par chauffage ohmique est de qualité supérieure à celui issu d'un traitement thermique.

La technique de traitement par champ électrique pulsée, qui est une variante de ce type de traitement, a été appliquée au départ en génie génétique afin de perforer les membranes

cellulaires de certains microorganismes, et s'est, par la suite, élargie au domaine agroalimentaire (El-belghiti, 2005).

#### I-2.4. CONCLUSION

Le choix de la méthode d'extraction des huiles ou des graisses dépend de la matière première. Pour les huiles, les procédés mettant en œuvre un traitement par pression suivi d'une extraction par solvant sont les plus largement employés. Bien souvent, l'huile brute ainsi obtenue n'est pas commercialisable en l'état et doit être raffinée, c'est-à-dire épurée de sa fraction non triglycérique. Les graisses animales sont quant à elles obtenues par des opérations de fonte à partir de coproduit d'abattage, de boucherie et d'équarrissage. Par ailleurs, certaines huiles peuvent être directement extraites par solvant sans extraction préalable par pression.

---

## CHAPITRE I-3.

### ANALYSE FONDAMENTALE DES PROCESSUS

---

#### I-3.1. IDENTIFICATION ET INTENSIFICATION DU PROCESSUS LIMITANT

À partir des études de la cinétique d'extraction par solvant, l'objectif que nous nous sommes proposé et fixé dans notre travail, est principalement de type comparatif : obtenir, à partir de l'analyse de cette cinétique, une compréhension fondamentale éventuellement simplifiée des phénomènes intervenant au cours des diverses étapes du procédé. Afin de définir une opération d'intensification, nous devons, dans un premier temps, analyser les principaux processus intervenant au cours de l'opération, en établir l'ordre successif et en identifier celui réellement limitant. Dans notre cas, quatre processus successifs interviennent :

- Mise en solution des solutés, intervenant à la fois à la surface (*processus extérieur*) et au sein de la matrice végétale solide (*processus intérieur*)
- Transport dans le milieu *extérieur* du soluté à partir de la surface de la matrice solide,
- Diffusion *intérieure* du solvant liquide au sein de la matrice végétale solide,
- Diffusion *intérieure* des molécules extraites (soluté) dans le solvant du cœur vers la surface.

##### I-3.1.a. SOLUBILISATION DES MOLECULES A EXTRAIRE DANS LE SOLVANT LIQUIDE

La mise en solution est une opération qui vise l'équilibre thermodynamique en terme de concentration à travers la dissolution dans le solvant d'un ou de plusieurs composés du tissu végétal. L'équilibre est décrit par la constante ou le coefficient « m » de distribution ou de partage à l'équilibre, qui est une fonction de la capacité maximale de solubilisation induisant ainsi une concentration à l'équilibre entre extrait et matière sèche (Schwartzberg and Chao, 1982; Gertenbach and Bilkei, 2001). Plus la valeur de « m » est grande, plus est facile la mise en solution du composé indiqué dans le solvant. La valeur de « m » est fonction des caractéristiques du solvant, du composé à extraire ainsi que de la température. Dans l'opération d'extraction, la mise en solution des molécules à extraire (soluté) peut facilement être le processus limitant ; il suffit d'avoir un solvant inadapté et une mauvaise température de l'opération. Dans une telle situation, caractérisée par une très faible solubilisation du soluté dans le solvant liquide, le solvant entre relativement aisément dans la matrice solide, le gradient de concentration en soluté dans la matrice solide et dans le milieu extérieur finit par tendre vers zéro et le processus d'extraction devient donc complètement gouverné par la solubilisation du soluté dans le solvant. L'intensification d'une telle situation consiste « tout simplement » à réaliser un choix « convenable » du couple solvant/température ; cette dernière devrait souvent être la plus élevée possible tout en étant en dessous de la température d'ébullition du solvant et du domaine de dégradation des molécules à extraire. Le choix du solvant et de la température de l'extraction est généralement effectué en vue d'aboutir à une bonne mise en solution, en termes de cinétique et de quantité dissoute ; il est généralement réalisé en fonction des solutés visés et de la nature de la plante et des variétés. Il est ainsi systématiquement possible d'avoir une bonne cinétique de ce processus qu'il ne soit pas le processus limitant. Le processus de « solubilisation » du principe actif recherché n'est généralement pas limitant, bien au contraire, il pourra souvent être pratiquement considéré en tant que processus instantané.

### I-3.1.b. TRANSFERT DU SOLUTE DISSOUS DE LA SURFACE VERS L'EXTERIEUR

Pendant la réaction d'extraction, dans le *milieu extérieur*, le transfert du soluté peut autant avoir lieu par diffusion que par convection. En l'absence de tout phénomène d'agitation par exemple, il se peut que le processus limitant de l'opération d'extraction soit le transfert du soluté de la surface du solide vers le solvant extérieur. Dans une telle situation, le solvant aurait rapidement pénétré la matrice solide et dissout le soluté ; la concentration du soluté à l'intérieur du solide serait homogène. Dans ce cas, l'opération d'extraction s'opérerait à la vitesse de la diffusion du soluté de la surface externe du solide dans le solvant environnant. Pour palier à ce « problème » et opérer une intensification adéquate, il faudrait modifier la nature du transfert du soluté dans le milieu extérieur pour qu'il ne soit plus de type diffusion mais plutôt convectif ; il suffit alors de réaliser une « bonne » agitation du « milieu-solvant » extérieur. La résistance externe au transfert devient ainsi négligeable. La quantification de l'impact de l'agitation est traduite par le nombre de Biot dont la valeur donne une idée sur l'état d'homogénéité du système :

$$\text{Éq. I-3-1.} \quad B_i = \frac{k_2 l}{D_s}$$

Où :

- $k_2$  : Coefficient de transfert ( $\text{ms}^{-1}$ ),
- $l$  : Taille caractéristique des particules ( $l = \text{épaisseur}/2$ ) (m),
- $D_s$  : Coefficient de diffusion du soluté ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ).

En pratique, le nombre de Biot est le plus souvent supérieur à 200 ; on peut donc ainsi négliger la résistance au transfert à l'interface par rapport à celle à l'intérieur du solide. C'est pour cette raison que l'extraction est souvent effectuée en présence d'agitation (Schwartzberg and Chao, 1982).

### I-3.1.c. TRANSFERTS INTÉRIEURS PAR DIFFUSION

Nous avons signalé la présence de deux types de transfert diffusionnel et leur importance dans toute étude cinétique concernant l'extraction par solvant : interaction solide/liquide (gradient du solvant dans le solide) et interaction liquide/liquide (gradient de soluté dans le solvant). Une analyse de la diffusion Fickéenne sous sa forme la plus générale semble alors indispensable. En effet, le transfert de masse peut généralement être effectué soit par convection, soit par diffusion. Lors de l'opération de diffusion, c'est le mouvement aléatoire des molécules qui assure le transfert avec, pour élément moteur, le gradient de concentration. Ces processus, ayant lieu au sein de la matrice solide, ne peuvent pas être intensifiés à travers une quelconque modification thermique ou mécanique externe. En effet, dans les phénomènes de lixiviation, l'intérieur du solide ne peut pas être agité, et les phénomènes de turbulence ont peu de chance de se produire dans les petits capillaires ou pores, ce qui explique les raisons pour lesquelles la diffusion (de type Fickéen ou similaire) se présente comme le phénomène majeur de transport au sein de la matrice solide (Aguillera and Stanley, 1999). Les phénomènes diffusionnels interviennent donc dans le transfert des solutés extraits (solubilisés) au sein du solvant présent dans la matrice solide et dans le transfert du solvant vers l'intérieur de la matrice solide (interaction solide/liquide). Les deux processus dépendent de la porosité du matériel.

#### I-3.1.c.i. Transfert Fickéen du soluté dans le solvant au sein de la matrice solide

Au sein de la matrice solide, les molécules que le solvant a solubilisées doivent leur « mouvement » dans le solvant à une diffusion de type Fickéen dont l'élément moteur est le

gradient de concentration de chacune de ces molécules. La première loi de Fick fait alors intervenir la diffusivité propre de chacune de ces molécules dans le solvant. La formulation d'Allaf, qui a l'avantage de simplifier l'insertion du mouvement du solvant au sein de la matrice solide souvent supposée immobile, permet d'écrire :

$$\text{Éq. I-3-2.} \quad \frac{\rho_e}{\rho_s} (\vec{v}_e - \vec{v}_s) = -D_{e-s} \cdot \vec{\nabla} \left( \frac{\rho_e}{\rho_s} \right)$$

Où :

- $\rho_e$  : masse par unité de volume des molécules solubles dans le solvant ( $\text{kgm}^{-3}$ ),
- $\rho_s$  : masse par unité de volume du solvant ( $\text{kgm}^{-3}$ ),
- $\vec{v}_e$  : vitesse moyenne absolue de l'ensemble des molécules solubles dans le solvant ( $\text{ms}^{-1}$ ),
- $\vec{v}_s$  : vitesse moyenne absolue du solvant dans la matrice solide ( $\text{ms}^{-1}$ ),
- $D_{e-s}$  : diffusivité de l'extrait au sein du solvant ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ).

### I-3.1.c.ii. Diffusion par la loi de Fick du solvant liquide dans la structure solide de la matrice poreuse alvéolée

Le processus de transfert du solvant au sein du milieu poreux et éventuellement alvéolé a lieu selon des processus divers de diffusion liquide-solide, capillarité, osmose, etc. Dans de nombreux cas, la matrice solide proprement dite peut être supposée homogène, mais rarement isotrope. Toutefois, la distribution statistique permet d'adopter une telle hypothèse.

La diffusion de Fick peut souvent être adoptée avec un coefficient, dit diffusivité du solvant dans la structure de la matrice solide  $D_{s-m}$ . La formulation d'Allaf permet alors d'écrire :

$$\text{Éq. I-3-3.} \quad \frac{\rho_s}{\rho_m} (\vec{v}_s - \vec{v}_m) = -D_{s-m} \cdot \vec{\nabla} \left( \frac{\rho_s}{\rho_m} \right)$$

Avec :

- $\rho_s$  : masse volumique du solvant ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),
- $\rho_m$  : masse volumique de la matrice solide du milieu poreux ( $\text{kgm}^{-3}$ ),
- $\vec{v}_s$  : vitesse moyenne absolue du solvant dans la matrice solide du milieu poreux ( $\text{ms}^{-1}$ ),
- $\vec{v}_m$  : vitesse moyenne absolue de la matrice solide ( $\text{ms}^{-1}$ ),
- $D_{s-m}$  : Diffusivité du solvant dans la matrice solide du milieu poreux ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ).

Or, il est aisément possible de justifier l'hypothèse simplificatrice d'un transfert intervenant dans une matrice solide supposée immobile. Il est aussi possible de négliger les phénomènes de gonflement ou de retrait par mouillage, ce qui permet de supposer négligeable l'évolution de la masse volumique de la matrice solide du milieu poreux ( $\text{kgm}^{-3}$ ) dans le temps malgré le phénomène d'extraction qui a cependant lieu :

$$\text{Éq. I-3-4.} \quad \rho_s \cdot \vec{v}_s = -D_{s-m} \vec{\nabla}(\rho_s)$$

En considérant le cas d'un flux unidirectionnel du solvant selon un axe Ox, il est possible d'établir :

$$\text{Éq. I-3-5.} \quad \rho_s \cdot v_s = -D_{s-m} \frac{d\rho_s}{dx}$$

La conservation de la masse et la continuité permettent d'établir alors une loi d'évolution de la concentration dite «deuxième loi de Fick» selon la forme suivante :

Éq. I-3-6. 
$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot [D_{s-m} \vec{\nabla}(\rho_s)]$$

Où  $t$  est le temps. L'hypothèse d'une diffusivité  $D_{s-m}$  constante n'est émise qu'en vertu d'une homogénéité à la fois structurelle et thermique. En effet,  $D_{s-m}$  varie considérablement en fonction de la température et de la porosité du système. Une approche physique quantifiée et une analyse expérimentale adéquate sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse. On pourra alors écrire la seconde loi de Fick :

Éq. I-3-7. 
$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = D_{s-m} * \vec{\nabla} \cdot [\vec{\nabla}(\rho_s)]$$

Dans le cas d'un flux unidirectionnel et dans l'hypothèse d'une diffusivité  $D_{s-m}$  constante :

Éq. I-3-8. 
$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \left[ D_{s-m} \frac{d^2 \rho_s}{dx^2} \right]$$

### I-3.2. PHÉNOMÈNE LIMITANT

Il découle de l'analyse des quatre processus régissant l'opération d'extraction, que les deux processus diffusionnels sont généralement les étapes limitantes. Cependant, il n'est pas aisé de quantifier séparément les deux phénomènes, en raison de leur intervention simultanée et de leur dépendance étroite vis-à-vis de la structure (porosité, etc.) et de la température. Nous notons cependant que dans le cas d'une matrice solide immobile, la diffusivité du solvant dans la matrice solide est, généralement, nettement plus faible que celle des solutés dans le solvant. Ainsi, malgré les similitudes dans le comportement des deux coefficients de diffusion en question, BenAmor et Allaf (2008) notent que dans la zone à forte teneur en humidité des produits biologiques structurés naturels,  $D_{s-m}$  varie de  $10^{-12}$  à  $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (Bouthaina, 2008); alors que, d'après les données bibliographiques, la diffusivité de nombreuses molécules à la suite de leur solubilisation dans les solvants est voisine de  $10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (Schwartzberg and Chao, 1982).

Les deux diffusivités en question évoluent en effet en fonction de la température avec des expressions distinctes  $D_{e-s} = f(T)$  et  $D_{s-m} = f(T)$  de type :

Éq. I-3-9. 
$$D = A. \exp\left(-\frac{B}{T}\right) = A. \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Ou :

A : facteur pré-exponentiel

E : énergie d'activation, dépendante de la nature de l'élément diffusant et de la nature de la matrice au sein duquel il diffuse ainsi que de son orientation (milieu éventuellement anisotrope).

Les auteurs proposent ainsi d'étudier systématiquement une diffusivité globale du phénomène, prenant en compte la diffusion du solvant à travers la matrice solide et la diffusion du soluté dans le solvant. Une modélisation empirique similaire à la formulation de Fick est alors adoptée avec une diffusivité équivalente, appelée diffusivité efficace, effective ou apparente ( $D_{\text{eff}}$ ). Plusieurs études expérimentales ont été réalisées afin de quantifier le coefficient  $D_{\text{eff}}$  de diverses opérations d'extraction pour différents solutés. Malgré un abus de langage attribuant cette diffusivité à la « diffusion du soluté dans le solvant », l'analyse précise des documents

montre aisément que  $D_{eff}$  tient systématiquement également compte de la diffusion du solvant dans la matrice.

Pour l'extraction des composés phénoliques dans le cassis, Cacace et Mazza (Pramanik and 2002. . 28 (2003)) ont trouvé des valeurs de  $D_{eff}$  variant de  $2,43 \cdot 10^{-10}$  à  $1,23 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  pour différentes concentrations d'éthanol et de sulfure (Cacace and Mazza, 2003a). Pour l'extraction des sucres à partir des cosses de caroube, Mulet et al. (1988) trouvent des valeurs de  $D_{eff}$  allant de  $0,87 \cdot 10^{-10}$  à  $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pour des températures variant entre  $20$  et  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Une analyse bibliographique montre que la diffusivité effective  $D_{eff}$  de l'ensemble de l'opération d'extraction et la diffusivité des liquides seuls  $D_{s-m}$  (eau dans les processus de réhydratation) dans les matrices végétales solides ont le même ordre de grandeur (Tableau I-3-1 et Tableau I-3-2), généralement voisin de  $10^{-11}$  à  $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Tableau I-3-1. Valeurs expérimentales de  $D_{s-m}$  dans des opérations de diffusion de liquides dans la matrice végétale (Doulia et al., 2000).

Matrice solide	Liquide	Conditions opératoires	$D_{s-m} (10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$
Riz	Eau	$T = 30 - 50 \text{ }^\circ\text{C}$	0,04 – 0,9
Pomme	Eau	$T = 30 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$	0,9 – 28
Banane	Sucrose	$X_{sr\%} = 47-72$ à $30/50 \text{ }^\circ\text{C}$	1,3 – 4,3
Pomme de terre épluchée	Acide citrique	-	4,3

Tableau I-3-2. Valeurs « expérimentales » de  $D_{eff}$  dans les opérations d'extraction à partir d'une matrice végétale.

Matrice solide	De soluté	Solvant	$D_{eff} (10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$	Auteurs
Cassis	Composés phénoliques	Ethanol/eau sulfurisée à $T=40 \text{ }^\circ\text{C}$	2,43 – 1,23	(Cacace and Mazza, 2003a)
Résidus de vinification	Antioxydants	Effet de la taille des particules	0,0013 – 0,0105	(Pinelo et al., 2006)
Feuilles de tabac	Tanins	Eau	0,45	Simeonov et al., 1999

Ces éléments confirment, d'une certaine façon, que la diffusion du solvant dans la matrice solide doit souvent être le processus le plus lent et apparaît alors comme étant le « principal » processus limitant l'ensemble de l'opération. L'intensification de l'opération résiderait alors en l'expansion de cette structure naturelle comme moyen réel d'amélioration de l'aptitude technologique de la plante vis-à-vis de l'extraction par solvant.

### I-3.2.a. SYNTHÈSE DE LA MODÉLISATION

La quantité de soluté présente initialement dans la matrice solide, désignée par  $m_m$ , se trouve en partie accessible à la surface  $m_o$  ; la part se trouvant dans le volume doit être  $(m_m - m_o)$  dont une certaine quantité  $m_r$  est peut être indisponible principalement en raison de sa localisation. Dans les conditions opératoires classiques d'extraction par solvant (choix d'un bon solvant, agitation du milieu extérieur, etc.), en plus de la diffusion multiple et complexe (sollicitant le soluté situé à l'intérieur du volume), l'opération doit également avoir lieu par convection (sollicitant le soluté présent en surface).

En termes de teneurs, on peut considérer :

- $X_o$  : qui correspond à la quantité de soluté  $m_o$  se trouvant initialement accessible à la surface ; elle sera éliminée d'une façon très rapide par convection ;
- $X_r$  : qui correspond à la quantité de soluté  $m_r$  indisponible au sein de la matière.
- $(X_m - X_o)$  : qui correspond à la quantité de soluté  $(m_m - m_o)$  se trouvant initialement (d'une façon supposée uniforme et homogène) à l'intérieur du volume. Elle évolue en fonction du temps à cause de la diffusion. Au temps  $t$ , elle est signalée par  $X$ .

### I-3.2.b. DEUXIÈME LOI DE FICK

Dans les conditions citées plus haut, l'extraction par solvant peut, dès la fin de l'épuisement du soluté présent à la surface, être supposée se déroulant avec la diffusion de la matière comme processus limitant ; elle peut alors être traduite à travers une relation exprimée par un modèle inspiré de la deuxième loi de Fick :

$$\text{Éq. I-3-10.} \quad \frac{\partial X}{\partial t} = -D_{eff} \nabla^2 X$$

Où X est la teneur en soluté du solide ( $\text{mg.g}^{-1}$  masse sèche).

L'équation (Éq. I-3-10) ci-dessus ne peut être valable que dans la limite d'un coefficient  $D_{eff}$  constant dans toute la structure solide, ce qui implique la nécessité d'adopter l'hypothèse d'une parfaite homogénéité de la matrice solide aux deux plans structurel et thermique.

Au plan structurel, qu'elles soient des feuilles, tiges, bois, racines, graines ou fleurs, chaque partie des plantes peut souvent être considérée avec une structure à la fois anisotrope et homogène impliquant ainsi une situation macroscopique identique en termes de diffusivité en tout point de la matrice solide.

Certains ont proposé une façon simple pour mesurer l'effet de la structure sur le coefficient de diffusion effective  $D_{eff}$ . Aguilera (2002) a déterminé une forme simple pour évaluer l'effet de la structure sur le transfert de masse pour comparer le coefficient de diffusion effective  $D_{eff}$  à la diffusivité  $D_{AB}$  d'une molécule A se déplaçant à travers un milieu B homogène à dilution infinie déterminée, à partir des résultats expérimentaux. Une première approximation est celle appliquée aux solides poreux pour lesquels la valeur de  $D_{AB}$  est corrigée par le rapport de la porosité à la tortuosité. Partant de ce concept, Aguilera (2002) a calculé le rapport de  $D_{eff}$  à  $D_{AB}$  pour des flocons de soja extraits par solvant en considérant la structure du produit comme étant un composite de murs imperméables arrangés perpendiculairement à l'écoulement et uniformément distribués selon une matrice continue et perméable, contenant l'huile (Aguilera, 2002).

Le modèle proposé dépend de la fraction de volume des murs ( $\phi$ ) et leur géométrie ( $\alpha =$  longueur/épaisseur). Ce modèle permet d'établir la variation de  $\frac{D_{eff}}{D_{AB}}$  à partir de 0 (quand la fraction de volume des murs imperméables et la géométrie sont élevées) à proche de 1 (quand les murs sont en grande partie absents) (Cussler, 1997).

$$\text{Éq. I-3-11.} \quad \frac{D_{eff}}{D_{AB}} = \frac{(1 - \phi)}{(1 + \alpha^2 \phi^2)}$$

La considération précédente montre que dans la plupart des cas où la diffusion est le mécanisme principal du transfert de masse, l'architecture et les propriétés des éléments intervenants peuvent expliquer l'importance pratique de  $D_{eff}$ , dans l'analyse et la conception des processus contrôlés par le mécanisme de diffusion (Walti-Chanes et al., 2005). Crossley and Aguilera (2001) ont étudié plusieurs cas d'extraction de composés alimentaires en appliquant la théorie de diffusion et la loi de Fick à différentes architectures microstructurales. Un algorithme mathématique a été développé et programmé par MATLAB pour un système hétérogène bidimensionnel. Les architectures examinées comprennent : (1) une structure avec des pores droits, (2) des flocons avec des plaquettes imperméables, (3) une matrice avec des particules dispersées imperméables et (4) du matériel cellulaire. Les résultats ont montré que la structure de la phase solide a un impact plus important et plus marqué que les autres paramètres utilisés

habituellement pour corriger l'effet de la structure (tortuosité, porosité, fraction volumique, etc.).

Ben Amor et Allaf (2008) ont proposé alors une expansion de la matrice solide par un traitement de DIC, comme élément d'une première intensification des opérations d'extraction par solvant à travers l'amélioration de ***l'aptitude technologique de la matière à subir le passage et la diffusion des solvants.***

### I-3.2.c. SOLUTION DE CRANK

Différentes solutions mathématiques de la deuxième loi de Fick peuvent être obtenues dépendant des conditions initiales et aux limites : des séries ou des fonctions d'erreur pour de faibles temps de diffusion, ou des séries trigonométriques ou des fonctions de Bessel pour de plus grands temps (Crank, 1975). En cherchant à trouver une solution de l'ensemble des processus d'extraction (en tant que phase liquide continue) au sein de la matrice solide, nous adoptons la solution de Crank (1975) en fonction de la géométrie de la matrice solide :

$$\text{Éq. I-3-12.} \quad \frac{X_m - X_o - X}{X_m - X_o - X_r} = 1 - \sum_1^{\infty} A_i e^{-q_i^2 \tau}$$

Ou :

$$\text{Éq. I-3-13.} \quad \frac{X - X_r}{X_m - X_o - X_r} = \sum_1^{\infty} A_i e^{-q_i^2 \tau}$$

Avec :

- X : teneur de soluté à l'instant t dans le solide (mg.g<sup>-1</sup> masse sèche),
- X<sub>m</sub> : teneur de soluté moyenne initiale (t = 0) dans le solide (mg.g<sup>-1</sup> masse sèche),
- X<sub>r</sub> : teneur de soluté résiduelle inaccessible dans le solide ; elle correspond à la valeur de X à l'équilibre final (t → ∞) (mg.g<sup>-1</sup> masse sèche),
- X<sub>o</sub> : teneur initiale de soluté correspondant à la quantité présente à la surface et extraite par convection (mg.g<sup>-1</sup> masse sèche),
- $\tau = \frac{D_{\text{eff}} t}{d_p^2}$  : nombre de Fick
- D<sub>eff</sub> : diffusivité effective (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>),
- d<sub>p</sub> : longueur caractéristique dépendant de la forme du produit (rayon dans le cas de sphère ou de cylindre infini ou la moitié de l'épaisseur dans le cas d'une plaque)
- A<sub>i</sub> et q<sub>i</sub> : coefficients qui dépendent de la géométrie du solide.

Il faut noter que de nombreux auteurs considèrent la teneur X<sub>r</sub> généralement égale à zéro. Cette hypothèse ne peut être adoptée dans notre étude du fait de la modification du degré de « disponibilité » du soluté dans la matière en fonction des conditions opératoires DIC et du degré de texturation qui en découle. Nous nous sommes donc accordé la valeur X<sub>r</sub> = 0 au seul point correspondant au maximum d'extraction. Ainsi, en développant ces deux expressions, nous obtenons dans le cas :

- d'une plaque infinie :

$$\text{Éq. I-3-14.} \quad \frac{X_m - X_r}{X_m - X_o - X_r} = \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D_{\text{eff}} t}{4d_p^2}} + \frac{8}{9\pi^2} e^{-\frac{9\pi^2 D_{\text{eff}} t}{4d_p^2}} + \frac{8}{25\pi^2} e^{-\frac{25\pi^2 D_{\text{eff}} t}{4d_p^2}} + \frac{8}{49\pi^2} e^{-\frac{49\pi^2 D_{\text{eff}} t}{4d_p^2}} + \dots$$

- d'une sphère :

$$\text{Éq. I-3-15.} \quad \frac{X_m - X_r}{X_m - X_o - X_r} = \frac{6}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D_{\text{eff}} t}{d_p^2}} + \frac{6}{4\pi^2} e^{-\frac{4\pi^2 D_{\text{eff}} t}{d_p^2}} + \frac{6}{9\pi^2} e^{-\frac{9\pi^2 D_{\text{eff}} t}{d_p^2}} + \frac{6}{16\pi^2} e^{-\frac{16\pi^2 D_{\text{eff}} t}{d_p^2}} + \dots$$

Tableau I-3-3. Détermination des coefficients  $A_i$  et  $q_i$  pour différentes géométries de solide dans le cas d'un nombre de Biot infini et d'une extraction en batch (Schwartzberg and Chao, 1982).

Géométrie	n = liquide/solide	$A_i$	$q_i$
Plaque infinie	Fini	$\frac{2n(n+1)}{(n+1) + (nq_i)^2}$	$-\frac{\tan q_i}{n}$
	Infini	$\frac{8}{(2i-1)^2\pi^2}$	$\frac{(2i-1)\pi}{2}$
Sphère	Fini	$\frac{6n(n+1)}{9(n+1) + (nq_i)^2}$	$\frac{(3 + nq_i^2) \tan q_i}{3}$
	Infini	$\frac{6}{(i\pi)^2}$	$(i\pi)$
Cylindre infini	Fini	$\frac{4n(n+1)}{4(n+1) + (n)^2}$	$\frac{2J_i(q_i)}{nJ_o(q_i)}$
	Infini	$\frac{6}{q_i}$	$J_o(q_i) = 0$

Ces expressions sont souvent utilisées pour le calcul de  $D_{\text{eff}}$ . Le choix du nombre de termes de la série à utiliser dépend du degré de précision visé et des ordres de grandeur du temps, de la diffusivité et de la longueur caractéristique. En effet, des outils de calculs, tels que Matlab, peuvent résoudre cette équation en allant jusqu'à des valeurs très importantes ( $i > 1000$ ), sans se soucier nécessairement de la pertinence du développement. Toutefois, surtout quand les moyens de calcul mathématique l'imposent, il faut pouvoir identifier l'indice  $i$  à partir duquel on peut supposer négligeables les termes de la série qui suivent. Une certaine itération est quelquefois nécessaire. (Schwartzberg and Chao, 1982) ont limité, pour un temps d'extraction suffisamment long, cette équation à son premier terme.

La diffusion de caféine dans un processus de décaféination des grains de café a été étudiée à l'aide d'une solution analytique de la 2<sup>ème</sup> loi de Fick avec des grains supposés sphériques et une concentration limite constante (Udayasankar et al., 1983; Spiro and Selwood, 1984; Hulbert et al., 1998). Or, les grains de café ne sont pas sphériques et la concentration du solvant en caféine dépend du temps ; c'est-à-dire, qu'il n'y a pas d'état constant aux limites. (Espinoza-Pérez et al., 2007) ont alors proposé une description mathématique de l'opération en se basant sur le transfert de masse interne et externe. Les différentes valeurs des coefficients de diffusion de la caféine sont résumées dans le Tableau I-3-4.

Tableau I-3-4. Valeur de la diffusivité dans l'extraction de la caféine en fonction du solvant et de la température.

Diffusivité ( $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Température (°C)	Solvant	Auteur
1,35	50	CHCl <sub>3</sub>	(Bichsel, 1979)
0,72	37	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(Bichsel, 1979)
1,73	84	Eau	(Spiro and Selwood, 1984)
0,81	non défini	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(Udayasankar et al., 1983)
0,95	30	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(Hulbert et al., 1998)
3,209	90	Eau	(Espinoza-Pérez et al., 2007)

### I-3.3. CONCLUSION

À partir des études de cette approche théorique ou plutôt phénoménologique, il est noté que la sollicitation de la surface par le solvant est très importante au démarrage de l'opération. L'extraction suit par la suite la loi de Fick et la solution de Crank permet de déterminer la diffusivité ainsi que le rendement final.

---

# CHAPITRE I-4.

## CARACTÉRISATION PAR CHROMATOGRAPHIE PHASE GAZEUSE

---

### I-4.1. GÉNÉRALITÉS

La chromatographie est un procédé physico-chimique de séparation des constituants d'un mélange homogène liquide au gazeux, au même titre que la distillation, la cristallisation ou l'extraction fractionnée (Rouessac and Rouessac, 2009). Son principe de base peut être décrit comme suit (Figure I-4-1) :

- Fixer dans une *colonne*, un solide finement divisé appelé *phase stationnaire*,
- Injecter en tête de colonne, une petite quantité de l'échantillon à séparer,
- Forcer cet échantillon à migrer à travers la colonne depuis son entrée vers sa sortie, au moyen de la phase mobile afin d'entraîner ses divers constituants. Si les composés présentes migrent selon des vitesses différentes, ils pourront alors être recueillis séparément en sortie de colonne, chacun en solution dans la phase mobile.

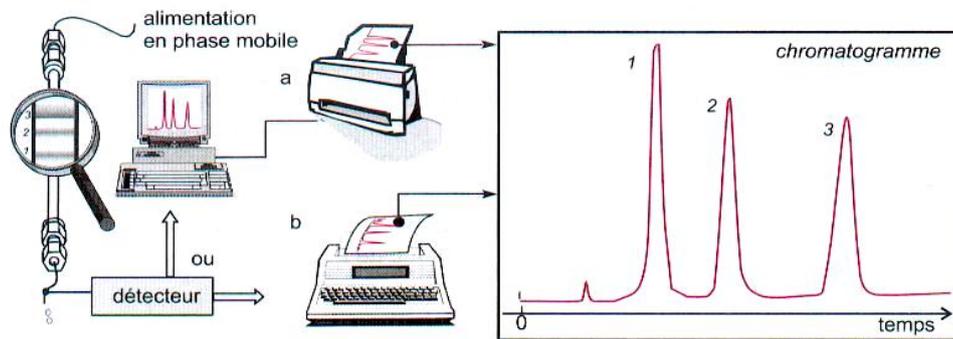


Figure I-4-1. Principe de l'analyse par chromatographie (Rouessac and Rouessac, 2009)

### I-4.2. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

La chromatographie en phase gazeuse est une chromatographie de partage dans laquelle la phase mobile est un gaz. Cette technique chromatographique permet d'analyser différents types d'échantillons (solides, liquides ou gazeux) à la seule condition que la molécule visée puisse être mise sous forme gazeuse. Elle permet donc de séparer un mélange gazeux complexe par une succession continue

d'équilibres entre phase mobile gazeuse et phase stationnaire.

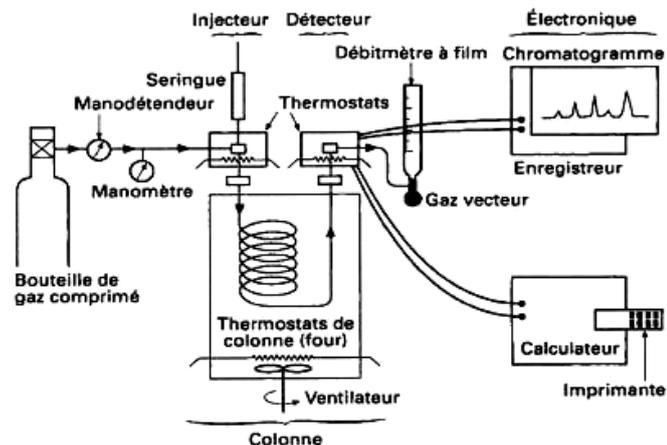


Figure I-4-2. Principe de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Les substances de l'échantillon ont une affinité plus ou moins grande avec la phase stationnaire ; elles sont donc retenues par cette phase stationnaire pendant un temps plus ou moins long. Nous avons un équilibre entre la concentration de ces substances dans phase fixe (phase stationnaire) et celle dans la phase mobile (gazeuse). Quand les conditions thermodynamiques sont remplies de façon idéale, nous avons une distribution gaussienne des molécules, ce qui se traduit, sur le chromatogramme, par un pic. Dès que ces conditions ne sont plus idéales, nous observons une déformation plus ou moins importante du pic.

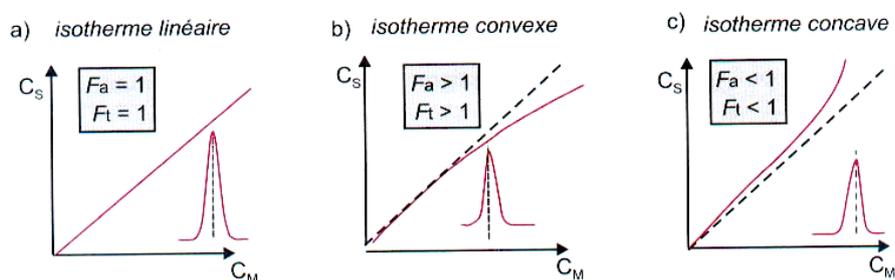


Figure I-4-3. Relation entre la nature de l'isotherme et la forme du pic (Rouessac and Rouessac, 2009)

La phase stationnaire est toujours constituée par des liquides lourds, c'est-à-dire des molécules à longue chaîne et des polymères. La nature chimique de la phase stationnaire détermine le type de colonne : polaire ou apolaire, à un degré plus ou moins élevé, indiqué dans la dénomination de la colonne.

#### I-4.2.a. GAZ VECTEUR

Pour faciliter la détection d'un soluté, le gaz vecteur doit posséder des caractéristiques chimiques différentes de celles du soluté. Le choix du gaz vecteur est fonction du détecteur utilisé. Le débit du gaz vecteur varie entre 30 et 40 ml/min pour les colonnes classiques et entre 0,2 et 2 ml/min pour les colonnes capillaires (Gwenola and Jean-Louis, 2002).

#### I-4.2.b. FOUR

Il doit posséder une parfaite stabilité thermique. L'homogénéité de la température est assurée par un système de ventilation sous le contrôle d'un programmeur de température permettant de définir les températures initiale et finale et les durées de chaque palier de température. Les analyses se font en mode isotherme ou en programmation de température (Gwenola and Jean-Louis, 2002). La régulation de cette dernière est assurée à l'aide d'un régulateur électronique, par l'intermédiaire d'un couple thermoélectrique, ou d'une sonde équivalente, autour duquel la variation n'excède pas  $\pm 0,2$  °C, pour un intervalle de fonctionnement allant de la température ambiante jusqu'à 500 °C. En fait, ce système n'empêche pas le développement d'un gradient thermique dans le four, qui peut être de quelques degrés vers 250 °C.

#### I-4.2.c. SYSTÈMES D'INJECTION

Le mélange à introduire dans un chromatographe, sans interrompre le flux gazeux, peut être sous forme d'un gaz, d'un liquide ou quelquefois même d'un solide, pourvu que, dans ces deux derniers cas, la vaporisation totale soit assurée de façon aussi instantanée que possible. Il existe plusieurs types des systèmes d'injection accomplissant toutes ces fonctions.

#### I-4.2.c.i. Injecteurs pour colonnes à remplissage

##### a. Injecteur pour mélange gazeux

Ils sont fréquemment appelés vannes d'injection. Il s'agit de systèmes de robinets à voies multiples qui permettent, par un simple mouvement de rotation, de faire passer un échantillon de gaz, soit d'une pipette à gaz, soit d'un circuit parallèle, dans le circuit gazeux du chromatographe. Le volume de la boucle d'échantillonnage est de quelques centimètres cubes au maximum. Il est aussi possible d'utiliser une seringue à gaz, en conjonction avec une chambre d'injection telle que celle décrite au paragraphe suivant.

##### b. Chambre d'injection pour liquides ou solutions

C'est le système le plus utilisé. La figure ci-dessus le décrit dans son principe essentiel : le gaz vecteur, de préférence préchauffé, entre dans une chambre chauffée, obturée par une pastille d'élastomère, le septum qui assure l'étanchéité. À l'aide d'une seringue hypodermique de petite capacité, on pique au travers de la membrane, de telle manière que l'extrémité de l'aiguille arrive au-dessous du niveau de l'arrivée du gaz porteur, puis on pousse le piston pour réaliser l'injection.

##### c. Seringues

Les seringues à liquide sont de différents types. Elles ont une capacité s'échelonnant de 10 à 0,5  $\mu\text{L}$ , les quantités injectées étant de l'ordre du microlitre ou même d'une fraction de microlitre (moins de 1 mg de substance).

Les seringues à gaz ont une capacité d'une centaine de microlitres. Leur piston est simplement muni d'un embout en Téflon qui assure une certaine étanchéité au gaz.

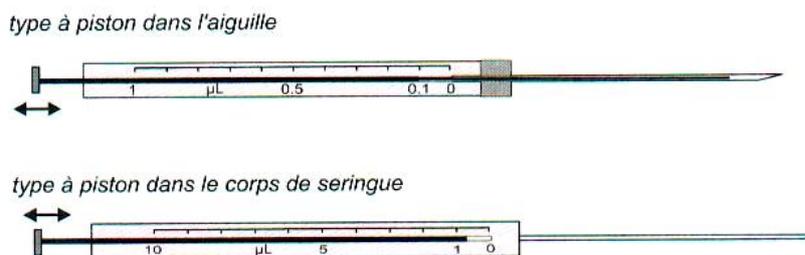


Figure I-4-4. Utilisation d'une seringue de 1 et 10  $\mu\text{L}$  (Rouessac and Rouessac, 2009).

#### I-4.2.c.ii. Injecteurs pour colonnes capillaires

Le film de phase stationnaire dans les colonnes capillaires classiques est très mince, son épaisseur est de l'ordre du micromètre. Il en résulte des échanges presque instantanés entre la phase mobile et la phase fixe, d'où des pics très étroits avec une efficacité unitaire élevée et des possibilités d'analyse très rapide.

La contrepartie est un facteur de capacité, c'est-à-dire la limite de saturation de la colonne, très petit. Les masses injectables, qui sont de l'ordre de 0,1 à 1 mg pour les colonnes à remplissage, ne sont plus ici que de 0,01 ou 0,001 mg. Il est évident qu'aucune seringue ne permet de telles injections de façon non aléatoire.

#### I-4.2.c.iii. Injection dans la colonne

Connus sous le nom d'injecteurs *on-column*, ce sont sans doute les plus populaires actuellement pour les colonnes capillaires classiques. La Figure I-4-5 donne une représentation schématique.

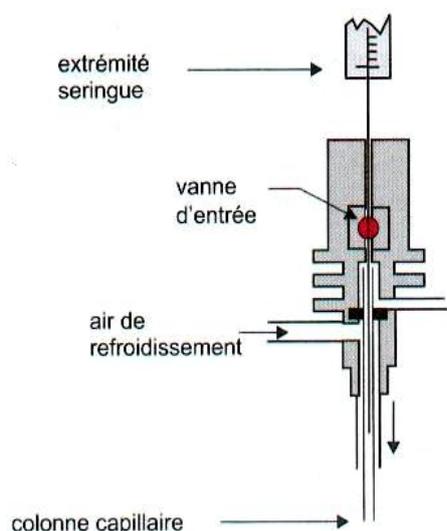


Figure I-4-5. Injecteur on colonne  
(Rouessac and Rouessac, 2009)

Grâce à une seringue dont le diamètre extérieur de l'aiguille métallique est de 0,23 mm, on injecte l'échantillon au travers de la vanne d'arrêt rotative dans une zone refroidie de la tête de colonne. On utilise environ 5  $\mu\text{L}$  de solution dans un solvant qui sera éliminé avant que le produit lui-même ne soit volatilisé dans la colonne. Des variantes permettent de s'adapter aux différents types de colonnes. Les avantages de cette méthode comprennent une bonne reproductibilité de l'injection, une moins grande exposition de l'échantillon à des températures élevées et la suppression des effets du septum, quelquefois indésirables.

#### I-4.2.d. COLONNES

La colonne chromatographique est le cœur du système, le lieu où se produit la migration différentielle des solutés, conduisant à leur séparation. Le substrat est un produit solide ou un produit liquide fixé sur un solide, introduit dans le tube appelé colonne. On distingue les *colonnes à remplissage*, constituées d'une tubulure en verre, acier ou autre métal (les plus fréquentes sont en acier inoxydable), de dimensions courantes (diamètre intérieur : 2 à 6 mm ; longueur : 1 à 10 m).

Par ailleurs, on utilise de plus en plus fréquemment des *colonnes capillaires* en métal, en verre ou, surtout, en silice fondue, généralement gainée de polyamide pour leur conférer une meilleure résistance mécanique.

#### I-4.2.e. DÉTECTEURS

Ils sont placés immédiatement à la suite de la colonne et sont traversés par la phase mobile contenant éventuellement les solutés. Ils doivent être linéaires, c'est-à-dire présenter une proportionnalité entre le signal et la quantité de soluté pour un détecteur intégral ou une proportionnalité entre le signal et la concentration instantanée dans l'éluant pour un détecteur différentiel.

##### I-4.2.e.i. Détecteur à Ionisation de Flamme (FID)

Le principe consiste à ioniser les molécules organiques éluées en les envoyant dans une flamme air/hydrogène. Le courant gazeux issu de la colonne pénètre dans la flamme d'un petit brûleur alimentée par un mélange de dihydrogène. Les ions formés sont collectés entre deux électrodes et provoquent un courant d'ionisation qui est ensuite amplifié. Lorsque la phase gazeuse mobile est le gaz vecteur pur, la flamme ne donne qu'un très petit nombre d'ions avec par conséquent la production d'un faible courant de base.

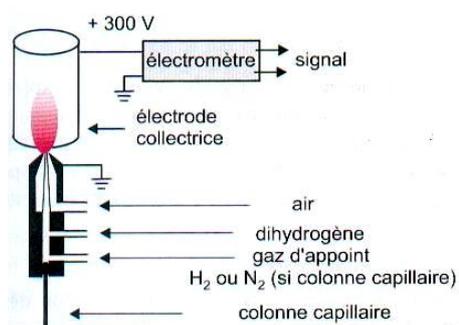


Figure I-4-6. Détecteur à ionisation de flamme (FID)(Rouessac and Rouessac, 2009).

Dès qu'une substance organique ou minérale est éluée avec le gaz vecteur, le nombre d'ion formés augmente. Le détecteur présente une sensibilité élevée mais n'est pas universel (Gwenola and Jean-Louis, 2002). Sur un enregistreur, on obtient un signal proportionnel au débit-masse de soluté dans le détecteur. En fait, il n'est pas exactement proportionnel au nombre d'atomes de carbone du composé concerné, car il y a une influence défavorable des atomes autres que C et H.

#### I-4.2.e.ii. Détection par spectrométrie de masse : GC-MS

La combinaison de la spectrométrie de masse et de la chromatographie en phase gazeuse offre de multiples possibilités analytiques. La spectrométrie de masse a connu un essor important ces dernières années avec la mise au point d'appareils de technologies variées dont le choix est adapté aux applications et aux techniques de séparation utilisées (Gwenola and Jean-Louis, 2002). Le principe consiste à provoquer par une méthode appropriée l'ionisation d'une molécule et sa dissociation éventuelle en fragments ionisés puis à déterminer la nature et l'abondance de l'ensemble des ions formés.

Dans le cas de notre travail, l'équipement employé se composait d'un chromatographe de modèle GC-3800, équipé d'un détecteur de type FID et d'un injecteur type 1177. L'ensemble est commercialisé par la société Varian Inc. - USA.



---

## CHAPITRE I-5.

### TRANSFORMATION DES HUILES EN BIODIESELS

---

#### I-5.1. INTRODUCTION

En général, le biodiesel, en tant que carburant renouvelable fabriqué à partir d'huiles végétales, de graisses (ou l'huile) de cuisson recyclé ou de graisses animales, est un alternatif de remplacement du diesel. La production de biodiesel à partir d'huiles végétales est présentée dans la Figure I-5-1. Le principal processus de fabrication de biodiesel consiste à convertir l'huile ou graisse en produits chimiques généralement appelés esters méthyliques (alcooliques) d'acide gras.

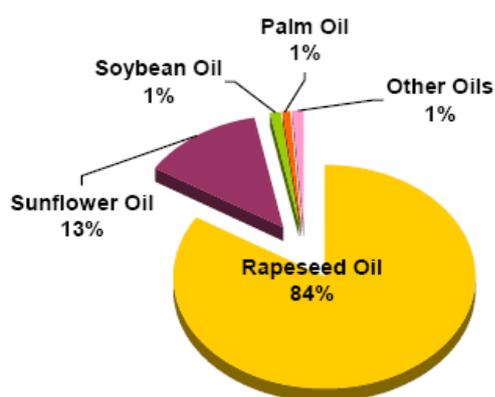


Figure I-5-1. Les activités de production de biodiesel (Werner, 2002).

L'huile végétale brute peut être utilisée comme biodiesel en la mélangeant avec le diesel, mais cette utilisation présente certains problèmes à cause de sa viscosité supérieure par rapport à celle de carburant (diesel). Il y a quelques méthodes pour éviter ces problèmes et pour diminuer la viscosité de l'huile végétale. Parmi elles, la dilution, la microémulsion, la pyrolyse et la transestérification sont les quatre principales techniques utilisées pour résoudre le problème de viscosité.

Ces quatre méthodes de production de biodiesel ont été largement étudiées par les chercheurs. La plus connue, la transestérification vise à réduire la viscosité de l'huile dans le biodiesel industriel (Demirbas, 2003).

#### **Utilisation directe des huiles végétales et des mélanges**

Il y a cent ans Rudolf Diesel teste l'huile végétale comme carburant pour son moteur (Shay, 1993). Dans les années 1930 et 1940, les huiles végétales ont été utilisées comme carburant diesel de temps en temps, mais généralement uniquement dans les situations d'urgence.

Au début des années 1980, il y avait beaucoup des recherches utilisant directement des huiles végétales comme carburant. La première conférence internationale sur les plantes et les huiles végétales comme carburant, s'est tenue à Fargo, Dakota du Nord en août 1982. Il s'est discuté les principales préoccupations tels que le prix du carburant, les effets de l'huile végétale comme carburant sur les performances du moteur, la durabilité et la préparation du carburant, les spécifications et les additifs (Ma and Hanna, 1999). Les recherches de l'huile comme biocarburant comprennent les diverses huiles de palme, colza, soja, tournesol, graines de coton, coco, ricin, jatropha (Goering et al., 1982; Pramanik, 2003; Forson et al., 2004), etc.

Les avantages des huiles végétales pour l'utilisation directe comme diesel sont : (1) la nature liquide-portabilité, (2) le contenu de chaleur (80 % de diesel), (3) la disponibilité et (4) la possibilité de renouvellement. Pourtant, il existe certains inconvénients, qui sont : (1) la

haute viscosité (environ 10 fois plus par rapport à celle de diesel), (2) la faible volatilité et (3) la réactivité des chaînes d'hydrocarbures non saturés. Ces problèmes, apparaissent uniquement après une longue durée d'opération du moteur sur les huiles végétales, en particulier avec les moteurs à injection directe. Ils consistent (1) à la formation de cokéfaction et trompette dans les injecteurs réduisant l'atomisation de carburant, (2) au dépôt de carbone, (3) et aux problèmes lubrifiants, etc. (Ma and Hanna, 1999).

En conclusion, il a été considéré que l'utilisation directe des huiles végétales (et/ou l'utilisation des mélanges des huiles avec diesel) est peu pratique et non satisfaisante pour les moteurs diesel à injections directes et indirectes en raison de la haute viscosité, la présence d'acide, la formation de gomme et le dépôt de carbone.

### **Microémulsion**

Pour résoudre le problème de la haute viscosité des huiles végétales, la microémulsion avec solvants comme le méthanol, l'éthanol et 1-alcool butylique a été étudiée. Une microémulsion est définie comme une dispersion équilibre colloïdal optiquement isotrope microstructures fluide avec dimensions généralement dans la gamme de 1 à 150 nm formées spontanément à partir de deux liquides non-miscibles et un (ou plusieurs) amphiphile ionique ou non-ionique (Schwab et al., 1987).

Ziejewski et al. (1984) ont préparé une émulsion de 53,3% (en volume) de l'huile de tournesol, avec 190-preuve éthanol de 13,3% (en volume) et 1-butanol 33,4% (en volume). Cette émulsion non-ionique avait une viscosité 6,31 cSt à 40 °C. La viscosité inférieure a été observée avec une augmentation de 1-butanol (Ziejewski et al., 1984).

Göring et Fry (1984) ont recherché et évalué dans le test de dépistage d'EMA (Engine Manufacturers'Association) 200 h avec le carburant « Shipp non-ionique » contenant le diesel No-2 de 50%, l'huile de soja dégomme et alcalins-raffiné de 25%, 5% de 190-preuve éthanol, et 20% de 1-butanol. Ce carburant a réussi le test EMA de 200 h, mais les dépôts de carbone et incolore des conseils injecteur, sectionnements en-prendre et plateaux de paquebots des bouteilles étaient des problèmes majeurs.

Les performances du moteur étaient les mêmes pour une microémulsion de l'huile de tournesol à 53% et un mélange de 25% d'huile de tournesol en diesel (Ziejewski et al., 1983). Une microémulsion préparée par la fusion d'huile de soja, méthanol, 2-octanol et cétane avec un ratio de 52,7:13,3:33,3:1,0 ont également passé le test EMA 200 h (Goering, 1984).

Schwab et al. (1987) ont utilisé le diagramme équilibré de phase ternaires et tracé la courbe de viscosité en fonction de fraction de solvant pour déterminer les formulations de carburant émulsionnés (Schwab et al., 1987). Toutes les microémulsions avec le butanol, l'hexanol et l'octanol ont rencontré l'exigence de viscosité maximale pour le Diesel No 2. Dans les procédés d'émulsion, le méthanol a souvent été utilisé en raison de son avantage économique (Ma and Hanna, 1999).

### **Pyrolyse (craquage thermique)**

La pyrolyse est une conversion thermique d'une substance en une autre éventuellement à l'aide d'un catalyseur (Sonntag and 1979). Il s'agit d'un chauffage en l'absence de l'oxygène menant à la séparation des liaisons chimiques pour produire des petites molécules (Weisz et al., 1979). La chimie pyrolytique est difficile à quantifier en raison de la diversité des chemins réactionnels et des produits finis. La pyrolyse de matières grasses a été étudiée depuis plus de 100 ans, en particulier dans des régions dépourvues de pétrole (Sonntag and 1979).

L'huile de colza a été craquée pour produire un mélange d'esters méthyliques (Tableau I-5-1).

Tableau I-5-1. La sélectivité des produits craqués en fonction de la température de pyrolyse (Billaud et al., 1995).

	Sélectivité (% moléculaire d'atomes de carbone craqués)						
	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C
C1-C4	10,0	18,6	28,2	38,7	35,1	45,1	66,1
C5-C9	36,0	19,6	17,6	13,2	17,5	12,6	3,6
C10-C14	3,0	3,5	3,5	2,7	1,7	1,0	0,3
C15-C18	0,9	0,7	0,3	1,1	0,3	0,2	0,3
Aromatiques	5,2	2,0	2,7	3,9	7,2	11,6	8,9
C3:1 – C8:1 esters	8,5	16,6	10,3	7,2	5,9	4,1	0,9
C9:1 – C16:1 esters	2,3	3,2	3,4	2,3	0,9	0,5	0,3
Esters saturés	2,0	1,2	1,6	2,4	3,7	3,1	2,6
CO	0,5	1,2	1,3	2,3	2,7	3,8	5,3
CO <sub>2</sub>	0,3	0,6	0,6	1,1	1,5	1,6	2,1
Coke	6,1	3,8	4,2	4,7	2,2	3,1	4,5
Autres	25,2	29,0	25,3	20,4	21,3	13,3	5,1
H <sub>2</sub>	0,3	0,9	1,7	2,7	3,6	4,6	5,9

Les coûts d'équipement de craquage thermique et de pyrolyse sont élevés. En outre, tandis que les produits sont chimiquement similaires à l'essence, la suppression de l'oxygène au cours du traitement thermique supprime également les avantages environnementaux de l'utilisation d'un carburant oxygéné. Ce processus a généré certains produits de valeur moindre, mais aussi parfois plus d'essence que le carburant (Ma and Hanna, 1999).

## I-5.2. RÉACTIONS DE TRANSESTÉRIFICATION

La réaction de transestérification (alcoolyse) est une transformation d'un ester en un autre ester. La transestérification est la technique classique de production de biodiesel. Il s'agit d'un procédé dans lequel les huiles végétales, les graisses animales ou les huiles à base de micro-algues sont mélangées à froid à un alcool (éthanol ou méthanol) en présence d'un catalyseur base (hydroxyde de sodium NaOH ou de potassium KOH) ou d'un catalyseur acide (acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La réaction de transestérification est présentée généralement par l'équation suivante :

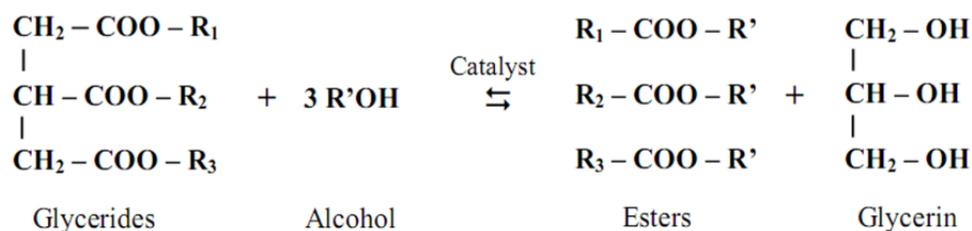


Figure I-5-2. Réaction générale de la transestérification.

La transformation des huiles ou des graisses en esters éthyliques (ou esters méthyliques) permet d'augmenter la volatilité de l'huile et permet de réduire :

- la masse moléculaire à un tiers de celle de l'huile,
- la viscosité d'un facteur huile,
- la densité de l'huile.

Les propriétés physiques des esters éthyliques (ou esters méthyliques) obtenus lors de la réaction de transestérification sont alors proches de celles du diesel.

L'étude de nouvelles solutions de rechange en matière de carburants acquiert une importance sans cesse croissante pour des raisons évidentes tant économiques qu'environnementales. Ces solutions devront être à faible coût de fabrication, ayant l'avantage d'être une source renouvelable d'énergie capable de lutter contre les changements climatiques et la pollution de l'air des centres urbains.

Dans cette partie, nous parlerons des transestérifications par le mécanisme, des méthodes de la création, des techniques de fabrication de biocarburant et des facteurs influençant la transestérification.

#### I-5.2.a. PRINCIPES ET PRINCIPALES MATIÈRES PREMIÈRES

Généralement, le méthanol et l'éthanol sont les deux alcools les plus utilisés pour transestérifier. Pourtant, l'ester le plus employé est l'ester méthylique car le prix de méthanol est moins coûteux que les autres alcools sauf dans quelques pays. Les esters de l'huile végétale et de graisse animale ayant une masse moléculaire basse sont étudiés pour la production potentielle de biodiesel. Les propriétés des alcools utilisés de C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> sont introduites dans le tableau suivant.

Tableau I-5-2. Propriétés de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alcools

Nom	Formules	Masse moléculaire (gram)	Point bout (°C)	Point de fusion (°C)	Densité (mg.L <sup>-1</sup> )
Méthanol	CH <sub>3</sub> OH	32,042	65	-93,9	0,7914
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,069	78,5	-117,3	0,7893
1-propanol	CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	60,096	97,4	-126,5	0,8035
2-iso-propanol	CH <sub>3</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub>	60,096	82,4	-89,5	0,7855
1-butanol	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	74,123	117,2	-89,5	0,8098
2-butanol	CH <sub>3</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	74,123	99,5	-	0,8080
2-Methyl-1-propanol	CH <sub>2</sub> OH-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	74,123	108	-	0,8018
2-Methyl-2-propanol	CH <sub>3</sub> -CHOH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub>	74,123	82,3	25,5	0,7887

#### I-5.2.b. PRINCIPALES FAMILLES DE CATALYSEURS

Les catalyseurs utilisés dans la réaction de transestérification sont généralement les bases (NaOH, KOH, etc.) ou les acides (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> normalement). En général, dans la transestérification avec bases catalyseurs, la vitesse de réaction est plus rapide qu'avec l'acide catalyseur. Le rendement d'esters méthyliques obtenu par la transestérification avec bases catalyseurs est également supérieur au rendement d'esters méthyliques obtenus par la réaction avec acide catalyseurs.

#### I-5.2.c. MÉCANISMES DE LA TRANSESTÉRIFICATION

Les mécanismes de transestérification, comprennent acide catalyseur et base catalyseur transestérifications, sont montrés dans l'article 2.

#### I-5.2.d. LES FACTEURS INFLUENÇANTS DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION

Le procédé de transestérification est influencé par les facteurs dépendant de la condition de la réaction utilisée. Quelques principaux facteurs sont discutés dans la partie suivante. Ce sont le taux molaire d'alcool et l'huile, la teneur en eau et l'acides gras libres dans l'huile, le type de catalyseurs, la concentration de catalyseur, la température, l'intensité de mélange, le durée de réaction, la taille particule de la graine dans la transestérification in-situ, etc. Le Tableau I-5-3 présente les conditions de transestérification avec les différentes matières et le rendement d'ester.

Tableau I-5-3. Conditions de transestérification avec les différentes matières. (Cuong et Allaf, 2010)

Matière	Conditions de Transestérification					Rend. d'ester (%)	Références
	Alcool	Taux molaire d'alcool/huile (graine)	Catalyseur	T (°C)	Temps (min)		
Huile de tournesol		100:1 à 300:1	16-100% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30 - 64.5	60 - 240	91 - 98	(Siler-Marinkovic and Tomasevic, 1998)
	Méthanol	600:1	4 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40	180 - 240	38	(Harrington and Catherine, 1985; Siler-Marinkovic and Tomasevic, 1998)
		3:1 à 18:1	0,25-1,5% wt NaOH	60	120	52 - 97	
Huile de coton	Méthanol	7:1	1-2%wt NaOH	60	60	90 - 95	(Georgogianni et al., 2008)
	Éthanol	7:1	1-2%wt NaOH	80	60	65 - 90	
Huile de colza	Méthanol	3:1 à 20:1	0,1-1,2%wt KOH/NaOH	30 - 65	10 - 60	60 - 99	(Jeong et al., 2004)
	Méthanol	4,5:1 à 9: 1	0,5-1% wt KOH	45	120 - 240	91 - 98	
	Éthanol	4,5:1 à 6: 1	0,5-1,5%wt KOH	60-65	180 - 300	84 - 98	
	Propanol	9:1	2,0% wt KOH	97	300	64	
	Propanol	9:1	1,5% wt H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	84/90	300/180	97/98	(Dragan Nimcevic et al., 2000)
	Butanol	6:1	2,0% wt KOH	117	300	15	
	Butanol	6:1 à 15:1	0,5-2% wt H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	117	180 - 300	83 - 97	
Huile de jatropha	Butanol	6:1 à 21:1	NaOH	75 - 115	60	60 - 80	(Jha et al., 2007)
	Méthanol	5:1	0.55% w/v KOH	60	20 - 40	94 - 100	(Tiwari et al., 2007)
	Méthanol	6:1	1.3% KOH	64	20	>98	(Lu et al., 2009)
Graine de coton	Méthanol	200 ml:20 g	2%wt NaOH	60	240	95 - 97	(Georgogianni et al., 2008)
	Éthanol	266 ml:20 g	2%wt NaOH	80	240	78 - 98	
Graine de soja	Méthanol	150 ml:50 g	6ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65	180	42	
	Éthanol	150 ml:50 g	6ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	78	180	59 - 81	(Kildiran et al., 1996)
	Propanol	150 ml:50 g	6ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	78	180	85	
	Butanol	150 ml:50 g	6ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	78	180	78	

### I-5.3. PRINCIPE DE LA DETENTE INSTANTANEE CONTROLEE

La technologie de Détente Instantanée Contrôlée (DIC) a été définie, brevetée et développée par Allaf et al. (1993) (Allaf et al., 1993). Cette technologie est réputée par l'étude fondamentale traitant de l'expansion par alvéolisation et vise plusieurs applications industrielles en réponse à des problématiques de maîtrise et d'amélioration de la qualité, couplées à la réduction des coûts énergétiques.

#### I-5.3.a. L'INSTALLATION DE LA DIC

La DIC comporte, tout naturellement, quatre parties principales (Figure III-1-1) :

**Une chambre de traitement** de haute pression (pratiquement jusqu'à 0,7 MPa) et/ou de haute température (de l'ambiante à 200 °C) de vapeur d'eau et/ou d'air comprimé.

**Un système de connexion** entre la chambre de traitement et le réservoir à vide, assurant la chute abrupte de pression (détente instantanée) grâce à une vanne de grand diamètre à très faible durée d'ouverture (*vanne de détente instantanée*). Il s'agit d'une vanne sphérique électropneumatique qui permet d'obtenir la chute de pression vers le vide en une durée inférieure à 100 ms.

**Un système à vide** formé d'une pompe à anneau liquide de 4,8 kW capable d'établir un niveau de vide voisin de 3 à 5 kPa dans un réservoir de volume de 1600 litres soit environ 130 fois supérieur à celui de la chambre de traitement. Ce réservoir est muni d'une double enveloppe, ce qui permet, par circulation d'un fluide de refroidissement, de contribuer à l'instauration d'un vide plus poussé dans ce réservoir (2,5 kPa).

**Un système d'acquisition et de commande automatique** comportant des capteurs et cartes électroniques ; un logiciel d'acquisition permet le stockage des données dans un ordinateur.

### I-5.3.b. PRINCIPE DE DIC

La DIC est fondée sur une chute abrupte de la pression vers le vide à la suite d'un traitement thermique de courte durée. La DIC est un traitement Haute Température - Courte Durée (HTST), formé de 4 étapes principales suivantes :

1. Instauration d'un vide préliminaire dans l'enceinte de traitement où est placé le produit :

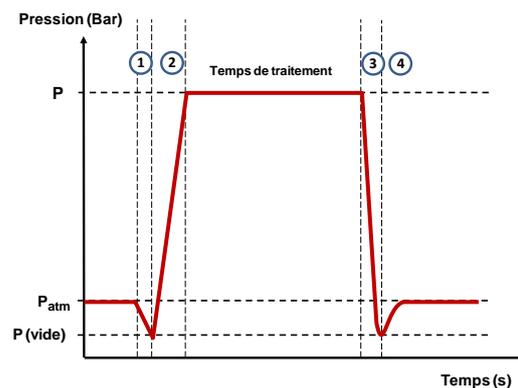


Figure I-5-3. Principe de la DIC

Cette étape permet d'assurer un contact très intime entre la surface du produit et la vapeur d'eau, d'augmenter ainsi le transfert thermique par convection ou par condensation entre la vapeur et le produit et d'améliorer la diffusion de la vapeur à travers la charge de matière première. Les résultats des travaux d>Allaf et al. (1993) ont montré que le vide initial permet une élévation de température à la surface et au centre de la charge concordante à celle de la vapeur dans la cellule de traitement. Ainsi, dans le cas d'opérations de texturation, le vide initial permet d'obtenir une meilleure homogénéisation de l'expansion.

2. Injection de la vapeur :

Il s'agit d'instaurer en une ou plusieurs étapes une pression P de vapeur d'eau généralement saturée ce qui permet une augmentation très rapide et le maintien, durant quelques (dizaines de) secondes, de la température du produit à un niveau pratiquement égale à celui de la vapeur à la pression considérée. Dans le cas de l'équipement utilisé au laboratoire, la pression absolue est limitée à 0,7 MPa et la température est comprise entre 75 °C et 160 °C.

3. Détente instantanées vers le vide :

A la suite du traitement thermique de courte durée (High Temperature-Short Time HTST), un vide de 5 kPa est imposé d'une façon très abrupte dans la chambre de traitement (<0,2 s). S'en suivent une autovaporisation partielle de l'eau (et des molécules volatiles), un refroidissement et une expansion éventuelle plus ou moins marquée du produit. La vapeur

est partiellement condensée dans le réservoir à vide, ou dans des condenseurs agissant également sous vide, grâce à des parois maintenues à basse température.

4. Remise à la pression atmosphérique, en vue de récupérer la matière ainsi traitée.

Ces quatre étapes constituent un cycle de traitement. Quand un traitement nécessite plusieurs cycles, les deux étapes 1 et 3 sont confondues pour deux cycles consécutifs et l'étape 4 de retour à la pression atmosphérique n'a lieu qu'à la suite du dernier cycle.

#### I-5.4. LES DOMAINES D'APPLICATION

En tant que technologie issue de la thermodynamique de l'instantanéité, la DIC a fait l'objet de nombreuses applications et plusieurs travaux de thèses de doctorat concernant le séchage/texturation (Louka, 1996), le séchage du poisson (Juhel, 2000), la débactérisation (Debs-Louka, 2000), le séchage de produits pharmaceutiques (Rakatozafy, 2001), le traitement du riz (Cong, 2003), l'extraction de l'huile de l'ylang ylang (Kristiawan et al., 2004), la définition d'un atomiseur à trois étages couplant la pulvérisation à l'expansion par DIC (Mounir, 2007), l'extraction de soja par supercritique CO<sub>2</sub> (Rochova, 2008), l'extraction/texturation des principes actifs de matière(s) végétale(s) (Bouthaina, 2008), la texturation/extraction de l'huile essentielle (Besombes, 2008) etc. Dans les différentes opérations étudiées, l'approche a systématiquement concerné l'insertion de phénomènes d'instantanéité en vue d'intensifier les processus élémentaires de transfert.

Notons tout particulièrement l'utilisation de la DIC comme **procédé d'extraction** et d'isolation de molécules volatiles (arômes, huiles essentielles...). Cette opération se distingue principalement des économies de temps, d'énergie, d'eau, etc. avec un rendement semblable sinon supérieur aux méthodes classiques et une qualité souvent supérieure. L'impact environnemental est particulièrement positif par rapport à l'extraction par solvant ou par entraînement à la vapeur en raison de l'état de la matière résiduelle solide qui pourrait également être utilisée par la suite (Rezzoug et al., 22-23 Mars 2000; Kristiawan et al., 2004; Besombes et al., 2007; Besombes, 2008; Mellouk et al., Décembre 2004).

Dans l'extraction des huiles à partir des oléagineux (Cuong and Allaf, 2009; Cuong et al., 2009), la DIC est utilisée en tant que **prétraitement** capable d'améliorer et d'intensifier l'opération ; les molécules d'huiles ne subissent pas d'évaporation significative.



---

## CHAPITRE I-6.

### MATIÈRE PREMIÈRE : COLZA ET JATROPHA

---

#### I-6.1. COLZA

##### I-6.1.a. HISTOIRE

Le colza (*Brassica napus* L.) {«rape » en anglais, « raps » en allemand, « colza » en espagnol, en portugais et en italien} est une plante herbacée annuelle de la famille des crucifères (*Brassicaceae*). Le colza est cultivé depuis l'Antiquité notamment en Chine. Il fut introduit en Europe au 18<sup>ème</sup> siècle : Russie, Scandinavie, Flandres, Allemagne. Le colza a la particularité d'avoir beaucoup voyagé à travers le monde et de s'adapter à chaque territoire. Son huile servait à la fois à l'alimentation et à d'autres usages : lubrification, éclairage et savonnerie. Aujourd'hui, le colza est largement cultivé sous les climats tempérés dans de très nombreux pays pour la production d'huile alimentaire et non-alimentaire (biodiesel et technique). Le colza est, avec le tournesol et l'olivier, l'une des trois principales sources d'huiles végétales en Europe. Le colza est donc, aujourd'hui, la première plante pour fabriquer l'huile alimentaire ainsi que le biocarburant en Union Européenne.

En France, la production d'huile de colza a pris une grande importance dans les années 1750-1850 dans les départements du nord de la France et notamment en Flandre. De nos jours, le colza est une culture dont le rendement fluctue autour de 35 quintaux/hectare (soit 3,5 tonnes) selon les conditions climatiques de l'année. Le colza est surtout cultivé dans la moitié nord de la France, sur 1,5 millions d'hectares au total : 960 000 hectares pour les usages alimentaires, et 514 000 hectares pour les usages non-alimentaires (biodiesel et technique) en 2008. La teneur en huile de la graine est d'environ 40%, mais elle peut monter, selon les variétés, jusqu'à 45% .

##### I-6.1.b. BOTANIQUES

La classification classique du colza est représentée comme suite :

- Règne : *Plantae*
- Division : Magnoliophyta
- Classe : Magnoliopsida
- Ordre : Capparales
- Sous-famille des *Brassicoidae*
- Famille : *Brassicacées* (Crucifères)
- Nom scientifique : *Brassica napus*  
L. var. *napus*



Figure I-6-1. Fleurs de colza

Il existe différents types de colza :

- Le colza oléagineux dont les variétés d'hiver sont les plus cultivées. Les graines sont récoltées les plus sèches possible.
- Le colza fourrager est beaucoup moins cultivé. On distingue les variétés d'hiver consommées au printemps et les variétés d'été.

Par ailleurs, la culture du colza connaît depuis quelques années un regain d'intérêt au niveau européen comme matière première pour l'huile carburant et le biodiesel. En Belgique, le colza a connu un essor prodigieux à la fin des années 80 pour atteindre 7 000 ha emblavés en 1991. Depuis, cette culture a connu un nouveau fléchissement. Une partie du colza est toutefois semée sur les terres mises en jachère à des fins énergétiques .

#### I-6.1.c. GRAINES DE COLZA

La graine de colza est arrachée à partir des siliques qui renferment les graines. Ayant une composition variée, elle contient de la matière grasse, des protéines, de l'eau, de la cellulose et des éléments minéraux. La composition de la graine de colza contient environ 42% d'huile, 22% de protéine, 9% d'eau, 7% de cellulose et 20% d'autres matières .



Figure I-6-2. Graine de colza

Çalisir et al. (2005) ont rapporté que toutes les graines de colza (en Turquie) avaient une masse entre de 0,03 g et 0,05 g, 91% des graines ont une longueur de 1,8 mm à 2,26 mm, 95% des graines ont un diamètre de 1,61 mm à 2,0 mm, à un taux d'humidité de 4,7%. Certaines propriétés de la graine de colza sont étudiées et présentées dans le Tableau I-6-1.

Tableau I-6-1. Certaines propriétés de la graine de colza en fonction du taux d'humidité (Çalisir et al., 2005).

Paramètres	Taux d'humidité de la graine de colza		
	4,70 %	13,14 %	23,96 %
Masse (g)	0,0040 ± 0,0001	0,0058 ± 0,0001	0,0065 ± 0,0001
Longueur (mm)	2,07 ± 0,016	2,19 ± 0,014	2,29 ± 0,015
Diamètre (mm)	1,84 ± 0,016	1,90 ± 0,013	1,99 ± 0,010
Diamètre moyenne (mm)	1,91 ± 0,015	1,99 ± 0,012	2,08 ± 0,001
Volume (mm <sup>3</sup> )	3,96 ± 0,085	5,04 ± 0,075	5,15 ± 0,075

#### I-6.1.d. HUILE DE COLZA

L'huile de colza est une huile végétale que l'on obtient par trituration de graines de colza, par extraction par la presse, ou par extraction par solvant. L'huile de colza a une couleur variant du jaune au jaune d'or. Elle est constituée de 98% de triesters d'acides gras. Les 2% restant sont riches en stérols et tocophérols. L'huile de colza est une huile végétale définie par la nomenclature combinée comme pouvant être "raffinée, mais non chimiquement modifiée". Elle est principalement composée de triglycérides, formés d'une molécule de glycérol et de trois acides gras ou chaînes carbonées. Sa formule chimique est  $C_3H_5(OOCR_i)_3$  (où R : groupement carboné ; i : nombre d'atomes de carbones dans la chaîne).

Les propriétés de l'huile de colza dépendent de la qualité des graines, des conditions de stockage, de la méthode de trituration, etc. La prénorme allemande DIN-51605 fixe la qualité que doit avoir l'huile de colza pour être utilisée comme carburant. Cette prénorme remplace le standard de qualité « RK – qualitätsstandard ». La principale différence entre l'huile de

colza et le diesel est la viscosité élevée de l'huile. Pour diminuer cette viscosité, un moyen est de chauffer l'huile jusqu'à 70 - 80 °C.

Tableau I-6-2. Propriétés physiques et chimiques de l'huile de colza .

Propriété / Contenus	Unité	Valeurs limites	
		Min	Max
<b>Propriétés caractéristiques de l'huile de colza</b>			
Densité (15 °C)	kg/m <sup>3</sup>	900,0	930,0
Point d'éclair	°C	220	-
Viscosité cinématique (40 °C)	mm <sup>2</sup> /s	-	36,0
Valeur calorifique	kJ/kg	36000	-
Indice de cétane	-	39	-
Carbone résiduel	% (m/m)	-	0,4
Indice d'iode	g iode/100g	95	125
Contenu en soufre	mg/g	-	10
<b>Propriétés variables</b>			
Teneur en particules	mg/kg	-	24
Indice d'acide	mg KOH/g	-	2,0
Stabilité à l'oxydation (110 °C)	h	6,0	-
Contenu en phosphore	mg/kg	-	12
Contenu en calcium et en magnésium	mg/kg	-	20
Contenu en cendres	% (m/m)	-	0,01
Contenu en eau	% (m/m)	-	0,075

La composition en acides gras de l'huile de colza utilisée pour l'alimentation humaine est bonne pour l'équilibre de l'ensemble des matières grasses que nous consommons quotidiennement. En effet, l'huile de colza contient, en plus de l'acide oléique, deux acides gras essentiels : l'acide  $\alpha$ -linoléique (famille des oméga-3) et l'acide linoléique (famille des oméga-6).

Tableau I-6-3. Composition d'acides gras de l'huile de colza.

No	Nom d'acide gras	Formule	Taux (%)
1	Acide palmitique	C16:0	6
2	Acide stéarique	C18:0	2
3	Acide oléique	C18:1	58
4	Acide linoléique	C18:2	22
5	Acide $\alpha$ -linoléique (ALA) $\omega$ -3 polyinsaturé	C18:3	9
6	Acide gadoléique	C20:1	3

#### I-6.1.e. TOURTEAU DE COLZA

Une fois la graine débarrassée de la plus grande partie de son huile, il reste des écailles de presse. Celles-ci contiennent encore de 12 % à 14 % d'huile qui est ensuite extraits à l'aide d'un solvant. Après dé-solvatation et mise sous forme de granulés (pelletisation), le tourteau de colza contient 1 à 2% d'huile résiduelle, 35% de protéines, 7% de minéraux, 12% de cellulose, et 10 à 12% d'humidité .

##### I-6.1.e.i. Utilisations

##### I-6.1.e.ii. Santé

L'huile de colza entre dans la composition de la margarine. L'utilisation d'huile de colza ou de margarine de colza, peut réduire de 70% le risque d'être victime de maladies coronariennes. Elle préviendrait le cancer et certaines pathologies de la peau et du cerveau.

##### I-6.1.e.iii. Alimentation humaine

L'huile de colza contient de l'acide oléique (60%), de l'acide linoléique (22%), et de l'acide  $\alpha$ -linoléique, ce qui en fait une importante source naturelle d'acides gras oméga-3. C'est en Europe l'huile végétale la plus consommée, devant l'huile de tournesol et celle de soja,

mais elle n'est pas recommandée pour la friture. L'huile de colza entre dans la composition de la margarine. Elle est le plus souvent utilisée pour l'alimentation humaine: dans les industries agro-alimentaires: margarine, sauces, condiments, produits intermédiaires (farines, pâtes, etc.) ; dans les huiles d'assaisonnement, en mélange notamment avec l'huile de tournesol.

#### I-6.1.e.iv. Alimentation animale

Après l'extraction de l'huile, les résidus sont valorisés sous forme de tourteaux et utilisés en alimentation animale. Il contribue également à l'amélioration de la qualité des produits laitiers. Le tourteau de colza entre dans la composition des aliments pour animaux d'élevage jusqu'à 15% pour les poulets de chair et 20% pour les porcs charcutiers. En production bovine (lait et viande), le tourteau de colza remplace facilement le tourteau de soja importé et peut être distribué jusqu'à 4 à 5 kg par jour. La consommation totale de tourteaux de colza dans l'Union européenne à 25 est de l'ordre de 6 millions de tonnes, soit 12% de l'ensemble des tourteaux utilisés (2004).

#### I-6.1.e.v. Biocarburant

L'huile de colza peut être utilisée directement dans les moteurs diesel en tant que carburant, notamment mélangée avec le diesel, ce qui évite la transformation en ester méthyle et améliore l'écobilan, mais nécessite des transformations plus ou moins importantes au niveau des moteurs. Le problème pour cette manière est la haute viscosité de l'huile qui limite ses utilisations dans le moteur diesel.

Les caractères du biodiesel en mélangeant de l'huile de colza avec le diesel avec le ratio volumique de l'huile/diesel de 0:100 à 70:30 ont été rapporté (He and Bao, 2003). Il est noté que le mélange de 30% d'huile de colza et 70% de diesel était la combinaison optimale.

Transformée en ester méthylique, l'huile de colza donne le diester (qui est une marque commerciale), utilisé comme adjuvant du gazole pour limiter la pollution émise par ce dernier.

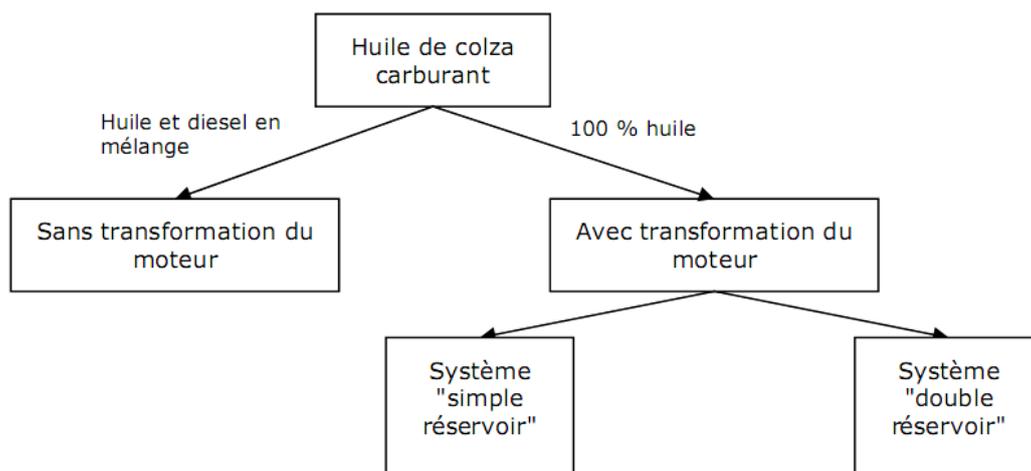


Figure I-6-3. Modalités d'utilisation de l'huile de colza carburant .

En général, l'huile de colza est extraite par la méthode de pressage au niveau industriel et à la ferme. Un protocole de production de l'huile de colza est montré dans la Figure I-6-4.

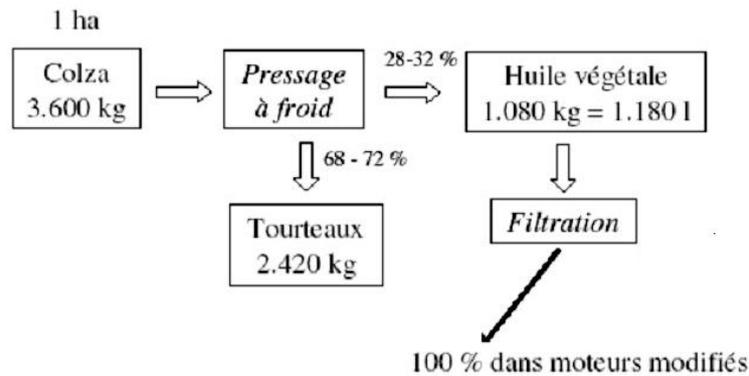


Figure I-6-4. La production de l'huile végétale pur à la ferme.

L'extraction de l'huile de colza a été proposée à conditions optimales de température de 62 °C, utilisation l'hexane comme solvant et la durée d'extraction était 88 minutes (Gulbaran Tulbentçi, 1986). En plus, un processus d'extraction enzymatique aqueuse de l'huile de colza a été successivement développé afin d'améliorer les rendements d'huile (Zhang et al., 2007).

Rashid and Anwar (2008) ont présenté un protocole optimisé pour la production de biodiesel par transestérification avec alcaline catalysée. Les variables de réaction utilisées étaient le ratio molaire de méthanol/huile de 3:1 à 21:1, la concentration de catalyseur de 0,25 - 1,50%, la température de 35 – 65 °C et l'intensité de mélange de 180 - 600 tr/min. Le biodiesel avec le meilleur rendement et la qualité a été produit à 6:1 de ratio molaire de méthanol/huile, la concentration d'hydroxyde de potassium catalyseur 1,0%; l'intensité de mélange 600 tr/min et réaction température de 65 °C. Il a été noté que le rendement de la biodiesel produit sous condition optimale est 95 - 96% (Rashid and Anwar, 2008). La transestérification de l'huile de colza pour fabriquer le biodiesel en utilisation les catalyseurs homogènes et hétérogènes a été également fait par (Morin et al., 2007), (Georgogianni et al., 2009).

## I-6.2. FÈVES DE JATROPHA CURCAS

Parmi les sources d'énergie issues de la biomasse, jatropha curcas occupe une place privilégiée, car sa culture et son exploitation ne présentent aucun des désavantages présentés par le colza, le tournesol, le soja ou le palmier à huile. Le jatropha curcas se distingue radicalement du palmier, du soja ou du colza ; son huile n'est pas comestible et il n'occupe pas de terres utilisées actuellement pour les cultures vivrières. Le Jatropha est une plante des régions semi-arides dont on parle beaucoup depuis quelques années. Aussi appelée « Or vert », elle produit une huile aux propriétés comparables à celles du diesel.

### I-6.2.a. INTRODUCTION

Jatropha curcas, déterminé et nommé par Linné en 1853, appartient à la grande famille des Euphorbiaceae qui compte environ 8 000 espèces réparties dans plus de 300 genres. Le genre jatropha – du grec *Jatros*, « médecin » et *trophé* « nourriture » - appartient à la tribu Joannesieae qui comprend environ 170 espèces, dont les deux tiers sont originaires d'Amérique latine. Pourtant, le nom *curcas* semble être le nom vernaculaire donné à la plante sur la côte de Malabar, dans la région sud-ouest de l'Inde. En Afrique, jatropha est aussi appelé *pourghère* ; ou *tabanani* en sénégalais ; ou *bagani* (« poison ») en bambara à cause de sa toxicité ; ou *frofro baka* en Godié et "*apromprom*" en Baoulé, deux ethnies de Côte d'Ivoire.

Jatropha est un petit arbre frugal qui pousse dans des **terres arides et abandonnées** ; il ne concurrence donc pas les cultures vivrières. *Jatropha curcas* est une plante qui dure entre quarante ou cinquante ans, ne requiert pas de fertilisants issus du pétrole, n'est pas consommé par les animaux et présente une grande résistance aux parasites. Au contraire de l'huile de cola, de tournesol ou de soja, l'huile de *jatropha curcas* n'est pas comestible, donc son utilisation comme biocarburant ne se fait pas aux dépens de l'alimentation humaine.

Une plantation de *jatropha curcas* combat la désertification et l'érosion. Elle peut au terme de quelques années, rendre des terres jusque-là incultes, propres à des cultures vivrières. Ces dernières prenant place entre les arbustes, le *Jatropha* peut donc augmenter la surface agricole du globe. Sur le plan local, *jatropha curcas* contribue à améliorer les conditions de vie des populations les plus défavorisées de la planète et fournit des revenus qui diminuent les migrations pour raisons économiques.

*Jatropha curcas* est planté dans la plupart des pays, dans la région tropicale et subtropicale (entre 30 degrés Nord et 35 degrés Sud) en Afrique, en Amérique du Sud et en Asie. Notamment, au Brésil, Mali, Nicaragua, Ghana, Népal, Sénégal, Soudan, Zambie, Mozambique, la Chine, Inde, Canada ; Australie, Vietnam, Cambodge, Malaisie, Indonésie, Thaïlande, etc. (Henning, 2003a; Jongshaap, 2007; Pellet and Pellet, 2007 ). De culture facile, le *Jatropha* ne nécessite aucun entretien. Il peut vivre en plein soleil et supporte une température minimale de 10 °C.

En effet, contrairement aux autres plantes oléagineuses, du colza au palmier à huile qui occupent toutes des surfaces agraires utilisables pour des cultures vivrières, le *jatropha* peut être planté dans des terres incultes. Il permet le reboisement de milliers d'hectares jusque-là laissés en friche, fournissant aux populations locales du travail et des revenus qui n'existeraient pas. Dans certaines conditions, des plantes vivrières peuvent être cultivées entre les arbres qui, par l'ombre et l'humus qu'ils auront fournis, auront fertilisé les sols.

#### I-6.2.b. BOTANIQUE DE PLANTE DE JATROPHA

##### I-6.2.b.i. Plante de *jatropha*

*Jatropha curcas* est un grand arbuste aux branches plus ou moins serrées ou un arbre relativement petit pouvant atteindre une taille de 5 à 6 mètres (Henning, 2003a, 2003b; Toscano, 2007; Pellet and Pellet, 2007 ), exceptionnellement jusqu'à 8 – 10 mètres. Des périodes de dormance dépendent des chutes de pluie et des variations de température et de lumière. Il faut 12 mois pour obtenir une plante adulte à partir de graines ou 9 mois à partir d'une bouture, mais le « pourghère » atteint sa pleine productivité en 3 ou 4 ans selon la nature du sol et le climat. Les arbustes produisent des fruits pendant 40 à 50 ans.

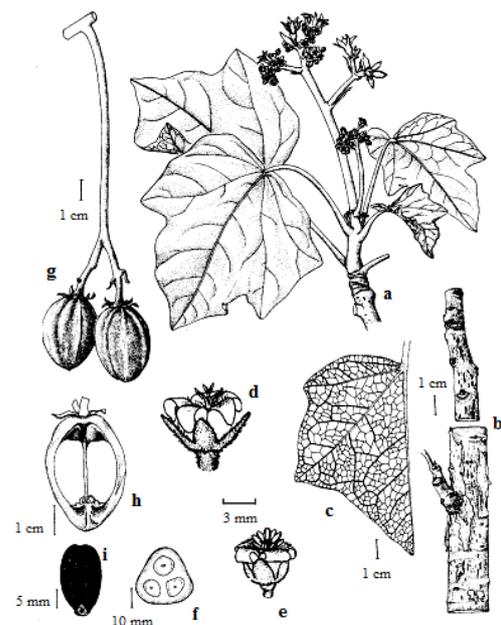


Figure I-6-5. Parties importantes de *jatropha* : (a) branche fleurie, (b) écorce, (c) feuille, (d) pistil, (e) fleur mâle, (f) coupe transversale de fruit immature, (g) fruits, (h) coupe longitudinale de fruit, (i) graine (Heller, 1996).

### I-6.2.b.ii. Feuilles

Les feuilles lobées mesurent entre 6 cm et 25 cm et sont alternées. Les fleurs se développent à l'extrémité des branches, en de complexes inflorescences de type cyme. Les graines sont noir marbré ou brun foncé marbré. Elles mesurent entre 1,5 cm et 2,5 cm de long, pour une épaisseur comprise entre 0,8 cm et 1,2 cm (Pellet and Pellet, 2007 ).

### I-6.2.b.iii. Fèves de Jatropha

La graine de *jatropha curcas* est une graine miracle noire pour le biocarburant. L'emploi de l'huile de *jatropha curcas* comme biodiesel dans certaines régions est un développement récent et localisé. Tant en Afrique qu'au Nicaragua et en Inde, les expériences de biodiesel se sont faites avec la collaboration des Européens, principalement des organismes allemands et autrichiens.

Après avoir été récoltées, les graines sont séchées en l'exposant pendant quelques jours au soleil sur une surface propre, jusqu'à ce que le taux d'humidité atteigne 12% au plus. On procède, ensuite, au tri des graines en fonction de ce à quoi elles sont destinées. Si elles doivent servir à être semées, il faut enlever celles qui sont écrasées ou pourries et celles dont les téguments sont cassés car elles ne peuvent plus germer. Si elles doivent être pressées, il suffit d'enlever les matières étrangères, telles que les feuilles ou la terre. Quatre kilogrammes de graines peuvent produire un litre de biodiesel.



Figure I-6-6. Graines oléagineuses de *Jatropha*

La production de graines de *jatropha* varie environ de 0,5 à 12 tonnes par an par hectare (elle peut quelquefois, atteindre 15 tonnes). La graine contient environ 25 à 35 % de rendement d'huile qu'on peut transestérifier en biodiesel par la transestérification (Foidl et al., 1996). Les résidus (tourteaux) après la presse contiennent environ 70-80% de masse totale des graines dépendent du ratio d'extraction. Les graines de *jatropha* contiennent environ 37% de l'écale et 63% de noyau (Achten et al., 2008).

Tableau I-6-4. Compositions de la graine de *jatropha curcas* (Winkler et al., 1997a)

Composés	Graines avec écales (%)	Graines sans écales (%)
Matière sèche	94,23	92,00
Eruption	3,17	3,96
Matière sèche organique	91,06	88,16
Protéine	17,08	22,24
Huile brute	34,38	54,38
Fibre brute	22,96	2,21
Amidon	0,04	0,15
Sucre	2,67	3,30
Hémicellulose	3,22	0,18
Cellulose brute	13,98	2,91
Lignine	14,25	0,17

Les compositions des graines de *jatropha* au Sénégal sont également rapportées par Heller (1996) comme dans le Tableau I-6-5.

Tableau I-6-5. Composition de graines de jatropha (matière sèche) au Sénégal (Heller, 1996)

Composition	Minimum	Maximum	Moyenne
Huile brute	23,2 – 28,4	38,3 – 42,3	31,4 – 35,6
Fibre brute	24,4 – 25,1	30,8 – 35,8	28,2 – 31,4
Protéine brute	12,4 – 13,7	20,0 – 22,4	15,9 – 19,0
Cendre	3,6 – 4,2	5,2 – 5,7	4,6 – 4,9
P	0,45 – 0,54	0,68 – 0,76	0,61 – 0,65
Ca	0,27 – 0,43	0,66 – 0,80	0,47 – 0,55
Mg	0,36 – 0,39	0,45 – 0,46	0,42 – 0,44
Na	0,021 - 0,054	0,057 – 0,22	0,04 – 0,118
K	0,70 - 0,74	1,22 – 1,39	0,97 - 1,03

### I-6.2.c. HUILE DE JATROPHA

Jatropha curcas est considéré par beaucoup, comme une source potentielle pour faire du parfait biodiesel. L'huile de jatropha curcas filtrée peut être utilisée comme un biocarburant tel quel dans de nombreux véhicules ayant un moteur diesel avec seulement de petites modifications nécessaires pour le moteur. L'huile de Jatropha curcas peut être utilisée comme un substitut du kérosène comme biocarburant pour le chauffage et les lampes. Les compositions et caractéristiques de l'huile de jatropha sont données dans les tableaux suivant. Les graines de Jatropha sans cosse contiennent 43 – 59% de l'huile selon les variétés. La composition d'acides gras de l'huile est présentée dans le Tableau I-6-6 et Tableau I-6-7.

Tableau I-6-6. Composition et caractéristiques de l'huile de jatropha (Achten et al., 2008).

	Unité	Gamme	Moyenne	Ecart-type
Densité	g.cm <sup>-3</sup>	0,860 – 0,933	0,914	0,018
Valeur calorifique	MJ.kg <sup>-1</sup>	37,83 – 42,05	39,63	1,52
Point de coulee	°C	-3		
Point de nuage	°C	2		
Point d'éclair	°C	210 – 240	235	11
Valeur de cétane		38 – 51	46,3	6,2
Nombre safonification	mg.g <sup>-1</sup>	102,9 – 209,0	182,8	34,3
Viscosité à 30 °C	cSt	37,00 – 54,8	46,82	7,24
Acides gras libres	% (kg.kg <sup>-1</sup> *100)	0,18 – 3,4	2,18	1,46
Insaponifiable	% (kg.kg <sup>-1</sup> *100)	0,79 – 3,8	2,03	1,57
Nombre iode	mg.g <sup>-1</sup>	92 – 112	101	7
Nombre d'acide	mg KOH.g <sup>-1</sup>	0,92 – 6,16	3,71	2,17
Monoglycérides	% (kg.kg <sup>-1</sup> *100)	1,7		
Diglycérides	% (kg.kg <sup>-1</sup> *100)	2,5 – 2,7		
Triglycérides	% (kg.kg <sup>-1</sup> *100)	88,2 – 97,3		
Résidu de carbone	% (kg.kg <sup>-1</sup> *100)	0,07 - 0,64	0,38	0,29
Teneur en soufre	% (kg.kg <sup>-1</sup> *100)	0 – 0,13		

L'huile de jatropha contient plus de 75% d'acides gras insaturés, qui se reflètent dans le point de coulée et point de nuages de l'huile. La composition en acides gras de l'huile est dominée par l'acide oléique (C18:1) et l'acide linoléique (C18:2). Le stade de maturité des fruits au moment de la collecte influence la composition d'acides gras de l'huile.

Tableau I-6-7. Composition d'acides gras de l'huile de jatropha curcas (Gübitz et al., 1999).

Acides gras	Nombre de carbone : liaison double	Taux (%)
Acide myristique	C14:0	0,0 – 0,1
Acide palmitique	C16:0	14,1 – 15,3
Acide stéarique	C18:0	3,7 – 9,8
Acide arachidique	C20:0	0,0 – 0,3
Acide behénique	C22:0	0,0 – 0,2
Acide palmitoléique	C16:1	0,0 – 1,3
Acide oléique	C18:1	34,3 – 45,8
Acide linoléique	C18:2	29,0 – 44,2
Acide linoléique	C18:3	0,0 – 0,3

#### I-6.2.d. TOURTEAUX DE JATROPHA

Les tourteaux de jatropha ont une teneur moyenne en protéines brutes de 58,1% en poids total et une valeur en énergie de  $18,2 \text{ MJ.kg}^{-1}$ . En cas d'extraction mécanique des graines entières, la teneur en huile du tourteau sera plus élevée, en raison de la diminution de l'efficacité de machines. La teneur moyenne en huile de la graine entière étant de 34,4% sur la masse totale, les tourteaux de graines contiennent 12,9% d'huile. Ces tourteaux ont une valeur en protéine élevée, mais contiennent diverses toxines et ne sont donc pas utilisables comme fourrage. Cependant, ce tourteau peut être valable comme une source nutritive organique, car il contient plus de nutriments que le fumier de poulet et de bovin. Le tourteau peut servir à la production de biogaz puis par une digestion aérobie des déchets, comme amendement du sol (Achten et al., 2008).

En conclusion, le tourteau peut être utilisé pour différents buts importants. Le recyclage des déchets comme engrais peut aider à réduire les sources nécessaires pour la culture de jatropha ainsi que les autres cultures agricoles ; ou il peut produire de l'énergie supplémentaire sous forme de biogaz. Dans le cas où la désintoxication serait viable, l'utilisation dans l'alimentation animale serait un bénéfice supplémentaire.

#### I-6.2.e. DOMAINES D'APPLICATIONS

Traditionnellement, jatropha curcas a de multiples fonctions : planté comme haie de protection autour des propriétés et des surfaces cultivées ; fabrication de savon à partir de l'huile des graines, les résidus de pressage peuvent servir d'engrais naturel. De plus, la culture du Jatropha permet de protéger les sols de l'érosion et de retenir l'eau.

Par ailleurs, la fabrication du biocarburant à partir de graines ou de l'huile de jatropha concerne les populations autochtones depuis des années. Jatropha est une source potentielle de produits même si son huile ne peut pas être utilisée pour l'alimentation humaine. Les usages variés de jatropha et les différentes formes d'utilisation sont présentés dans la Figure I-6-7. (Heller, 1996; 2006; Jongshaap, 2007).

L'huile de Jatropha est utilisée traditionnellement pour fabriquer le savon et les médicaments. Mais depuis ces dernières années, elle est devenue une source potentielle importante d'énergie renouvelable dans la fabrication de biocarburants. Les propriétés de l'huile de jatropha sont différentes de celles du colza, mais on a prouvé que l'huile de jatropha était un aussi bon carburant pour le moteur que celle du colza.

Les petites communautés rurales africaines utilisent de petites presses manuelles ou actionnées par un moteur électrique ou diesel qui peut être directement alimenté par l'huile brute de jatropha curcas. Cette production locale est principalement utilisée pour la fabrication du savon ou de l'huile d'éclairage (Pellet and Pellet, 2007 ).

Par rapport aux cultures de l'hémisphère Nord, jatropha curcas est très prometteur : Alors que le soja a un rendement moyen de 450 litres d'huile par hectare, le tournesol de 950 l/ha et le colza de 1 190 l/ha, les graines de jatropha curcas produisent entre 1 500 et 1 900 l/ha à partir de terres impropres à la culture vivrière (Pellet and Pellet, 2007 ).

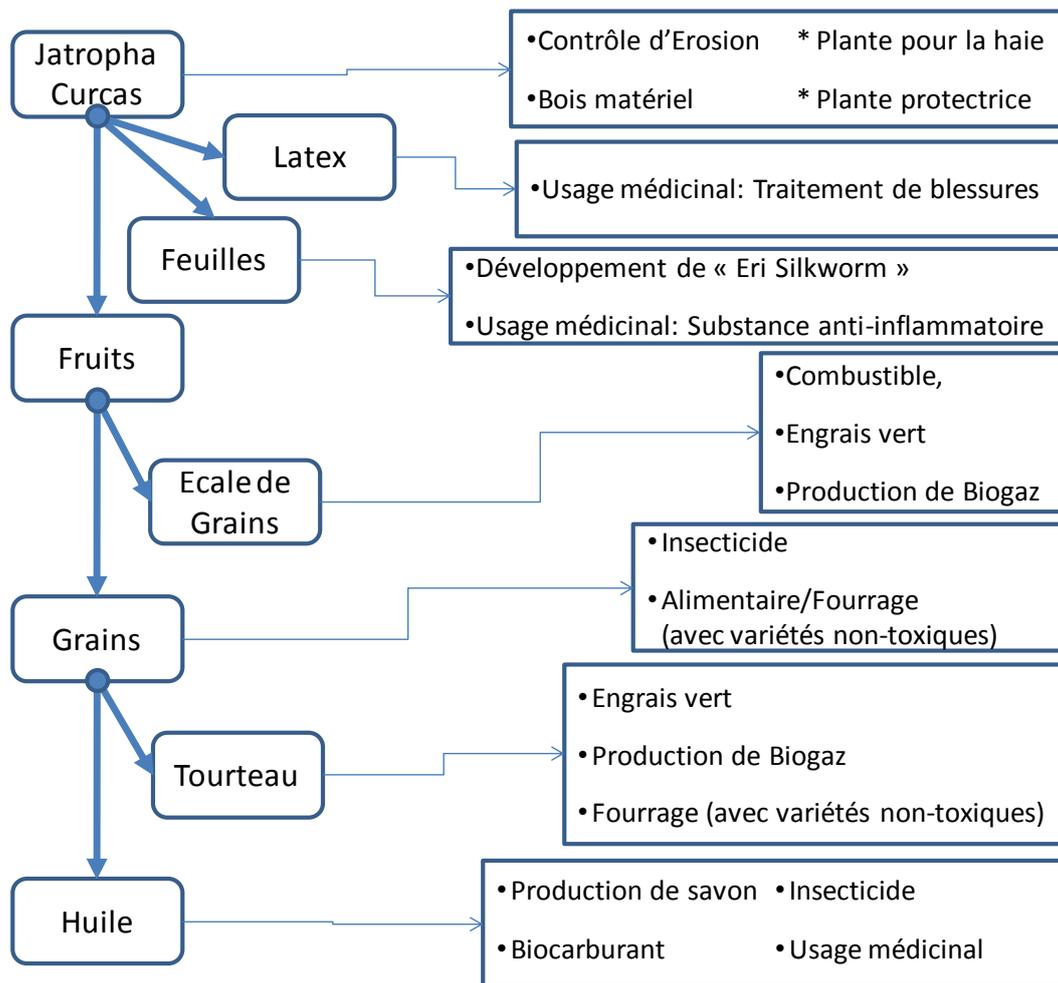


Figure I-6-7. Exploitations de jatropha.

#### I-6.2.f. PROCÉDES DE PRODUCTION DE L'HUILE DE JATROPHA

C'est à partir de ces conditions qu'il faut développer une exploitation industrielle de la plante. Il s'agit de créer des plantations à grande échelle, d'installer des usines de pressage et de transestérification de l'huile brute en biocarburant utilisable dans tout moteur diesel moderne avec un minimum de modifications. Dans les conditions optimales, les grains de jatropha peuvent contenir jusqu'à 25 - 40% de l'huile. La solution est de transformer l'huile végétale brute en biodiesel par transestérification, procédé chimique assez simple et exécutable sans grande infrastructure.

#### I-6.2.f.i. Extraction

Les différentes méthodes pour obtenir l'huile de jatropha comme l'extraction avec des solvants organiques et l'eau sont étudiés. Par rapport à l'extraction par l'hexane (98%), la quantité de l'huile obtenue par l'extraction par l'eau est de 38% (Gübitz et al., 1999). Alors que le noyau est utilisé dans l'extraction par solvant, la presse et autres méthodes mécaniques utilisent les graines comme la source matérielle pour le procédé.

##### a. Extraction mécanique

L'extraction mécanique de l'huile de la graine de jatropha nécessite l'utilisation de presses à piston manuelles ou de presses à vis à moteur. Il a été indiqué que la presse à vis à moteur extrait 75 - 80% de l'huile disponible, tandis que la presse à piston manuelle atteint

seulement 60 - 65% (Henning, 2003b). Le prétraitement des graines, comme la cuisson dans l'eau, peut augmenter le rendement en huile de la presse à vis jusqu'à 89% après un seul passage et 91% après un double passage (Beerens, 2007).

#### b. *Extraction par solvant*

La méthode d'extraction n-hexane est la plus communément utilisée et les résultats du rendement le plus élevé de l'huile, mais prend aussi plus de temps. L'extraction de l'huile par voie aqueuse enzymatique utilise la protéase alcaline et aboutit à de meilleurs résultats (Winkler et al., 1997b; Shah et al., 2005).

Tableau I-6-8. Différentes méthodes d'extraction de jatropha.

Méthode d'extraction	Température de réaction (°C)	Temps d'extraction (h)	Rendement en l'huile (%)	Références
Presse à vis	-	-	68 – 80	(Beerens, 2007)
Presse à piston	-	-	62,5	(Forson et al., 2004)
Extraction par soxhlet (n-hexane)	-	24 - 48	95 – 99	(Augustus et al., 2002; Forson et al., 2004)
Extraction par soxhlet (pétroleum ether)	40 - 60		86	(Banerji et al., 1985)
Extraction aqueuse	-	2	38	(Winkler et al., 1997a)
Extraction aqueuse avec 10 min de prétraitement d'ultrason	37 - 50	6	67	(Shah et al., 2005)
Extraction aqueuse enzymatique	45 - 60	2	40 - 86	(Winkler et al., 1997a)
Extraction aqueuse enzymatique et 5 min de prétraitement par ultrason	37 - 50	6	64 - 74	(Shah et al., 2005)
Séparation à trois-phases	25	2	97	(Shah et al., 2004)
Extraction Supercritique	40 - 60	5	97,6	(Chen et al., 2009)

En outre, il est montré que le prétraitement par ultrasons est une étape utile dans l'extraction de l'huile par solvant (Shah et al., 2005). De plus, l'extraction supercritique a été présentée (Chen et al., 2009).

#### I-6.2.f.ii. Transestérification

Le jatropha est l'une des réponses en matière de biocarburant, à la crise mondiale de l'énergie. L'huile de jatropha peut être utilisée directement comme une source de diesel ou mélangée avec le pétrole. En général, elle est transestérifiée par un procédé nommé transestérification pour fabriquer le biodiesel.

Les entrées optimales pour la transestérification de l'huile sont identifiées pour être du méthanol à 20% (en masse de l'huile) (équivalence un rapport molaire méthanol:huile 5,5:1), NaOH 1,0% en masse de l'huile. Le rendement maximal d'ester est atteint après 90 min de réaction à 60 °C (Chitra et al., 2005). Traoré et Thiam ont recherché les propriétés du biodiesel par la transestérification à partir de l'huile de jatropha Curcas. La transestérification est donc faite avec l'éthanol (alcool) et le catalyseur NaOH (sodium hydroxyde - 1% en masse d'alcool) à la température 60 °C pendant 24 heures. Les recherches concernaient les propriétés telles que : couleur, gravité, les acides gras et ainsi que la valeur d'acide. Leurs résultats ont montré que la viscosité cinétique de l'huile brute avait baissé d'environ 82% après la transestérification et était arrivée à 4,8 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, et que la valeur d'acide était de moins de 8 % (entre 6,3 et 0,49). Par ailleurs, l'analyse d'acide gras de l'huile a indiqué que l'acide linoléique était le principal composé.

Selon le résultat de Devanesan et al. (2007), la transestérification à partir de l'huile de jatropha a été réalisée en utilisant le « *Pseudomonas fluorescens* MTCC 103 » comme

catalyseur. Ils montrent que le rendement maximal de 72% de biodiesel peut être obtenu à la condition optimale d'une température de 40 °C, pH à 7, d'un taux moléculaire de méthanol à l'huile 4:1, avec une masse d'échantillon de graines de 3 g et une durée de réaction de 48 h.

Kumar Tiwari et al. (2007) ont étudié un processus optimal de production biodiesel à partir de l'huile *jatropha curcas* ayant des acides gras libres prétraités par l'utilisation du méthanol (0,28 v/v) et de l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,43% v/v) comme catalyseur pendant 88 min à 60 °C. Ensuite, le produit fut transestérifié avec le méthanol et alkali-catalysé pour produire le biodiesel pendant 24 min de réaction à 60 °C, un taux de volume méthanol/huile 0,2 et 0,55% de KOH en volume de l'huile comme catalyseur. Son résultat indiquait que le rendement d'esters méthyliques était obtenu environ à 99% (Kumar Tiwari et al., 2007).

Tableau I-6-9. Résumé des réactions de transestérification.

Méthode de réaction de Transestérification	Taux molaire alcool:huile	Catalyseur (kg/100 kg)	Température (°C)	Temps (min)	Conversion maximale (%)	Référence
Catalyse base	9 :1	1,5	70	150	93%	(Zhu et al., 2006)
transestérification in-situ	100 ml:20 g graine	1.0	60	60	87%	(Harvey et al., 2007)
Alcool supercritique	500:1	-	200-250	40	95-99%	(Rathore and Madras, 2007)
Voie enzymatique avec du CO <sub>2</sub> supercritique	5:1	-	45	480	60-70%	(Rathore and Madras, 2007)
Méthanol ; catalyse KOH	6:1	1,3	64	20	98%	(Lu et al., 2009)
Méthanol ; catalyse KNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> solide	12:1	6	70	360	84%	(Vyas et al., 2009)

Les propriétés d'esters méthyliques d'acides gras obtenus par transestérification sont presque les mêmes que celles du carburant.

Tableau I-6-10. Les caractères de l'huile de *jatropha*, *jatropha* biodiesel et diesel par rapport au biodiesel standard (Traoré and Thiam; D.Ramesh et al.; Kumar Tiwari et al., 2007)

Propriétés	Unité	Huile de <i>jatropha</i>	Biodiesel de <i>jatropha</i>	Diesel	Biodiesels standards	
					ASTM D 6751-02	DIN EN 14214
Couleur		Or/jaune	Or/jaune	Or/jaune	Or/jaune	Or/jaune
Densité à 40/15 °C	kg.m <sup>-1</sup>	920-940	865-880	841-850	-	860 - 900
Viscosité à 15 °C	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	24,5-27,11	4,80	2,60	1,9 - 6,0	3,5 - 5,0
Point d'éclair	°C	240/225	175/135	50/68	> 130	> 120
Point de rosée	°C	16	13	9	-	-
Point de coulée	°C	4	2	-20	-	-
Teneur en eau	%	1,4	0,025	0,02	< 0,03	< 0,05
Teneur de cendre	%	0,8	0,012	0,01	< 0,02	< 0,02
Résidu de carbone	%	1,0	0,20	0,17	-	< 0,03
Valeur d'acide	mg KOH. g <sup>-1</sup>	6,3/28,0	0,40	-	< 0,80	< 0,50
Valeur calorifique	MJ.kg <sup>-1</sup>	39,7/38,65	39,23	42	-	-

### I-6.2.g. CONCLUSION

Alors que les ressources en pétrole se raréfient, l'homme cherche constamment des produits de substitution. Alors que les autres plantes oléagineuses (colza, soja...) devraient être consacrées exclusivement à l'alimentation humaine, le *jatropha* semble bien être la plante d'avenir en matière de production de biocarburant.

---

**PARTIE II.**  
**MATERIEL ET METHODES**

---



---

## CHAPITRE II-1.

# MATERIEL, PROTOCOLES DE TRAITEMENT ET D'ANALYSE

---

### II-1.1. MATIÈRES PREMIÈRES

Les produits que nous avons étudiés tout au long de ce travail de thèse, sont les graines de colza et les graines de jatropha curcas. Leur analyse bibliographique a été présentée dans la première partie de ce document. Dans cette partie, nous présenterons les origines et quelques caractères de ces graines.

#### II-1.1.a. GRAINES DE COLZA

Les graines de colza de 5% de teneur en humidité (base matière sèche MS) ont été achetées à Poitiers (France) et conservées à la température ambiante du laboratoire. La teneur en huile est de 40 à 42% environ (en matière totale) et la matière solide de 56% (MS). La texturation par DIC a quelquefois été réalisée sur des graines ayant subi une réhydratation à différents teneurs en humidité et à diverses conditions d'exploitation. Les graines sont ensuite séchées, à température ambiante et dans une étuve à 40 °C, jusqu'à ce que la teneur en humidité finale atteigne le niveau initial de 5% (MS). Par la suite, la matière première et les échantillons texturés subissent une extraction par n-hexane à 95% dans les mêmes conditions de température. Chaque essai a été reproduit à trois reprises. D'autre part, les échantillons texturés et la matière première subissent aussi une réaction chimique de transestérification in-situ pour obtenir les esters méthyliques d'acides gras.

#### II-1.1.b. GRAINES DE JATROPHA CURCAS

Les graines de jatropha curcas ont été achetées au Sud du Vietnam, séchées au soleil jusqu'à ce que la teneur en humidité soit de 6% (MS). La teneur d'huile de la graine jatropha est environ de 25 à 35% de matière totale. Elle comprend environ 38% d'écale et 64% de noyau en masse totale. Les graines ont été cassées manuellement, et les cosques (écales) ont été jetées. Les noyaux (à 6% de teneur en humidité) sont conservés à la température ambiante du laboratoire. La teneur en huile de noyau est environ de 42 à 48% (en matière totale) et de 50% (MS). La texturation par DIC des graines de jatropha est effectuée à l'humidité constante 6% et à différentes conditions de pressurage et de température. Comme les graines de colza, après le traitement DIC, les graines de jatropha ont été séchées à température ambiante (ou dans l'étuve à 40 °C) jusqu'à ce que la teneur en humidité finale accède au niveau initial de 6% (MS). Par la suite, la matière première et les échantillons texturés subissent une extraction par n-hexane à 95% dans les mêmes conditions de température. Chaque essai a été reproduit à trois reprises.

D'autre part, une réaction de transestérification in-situ a été réalisée, à partir de graines texturées ou non texturées, pour transformer l'huile en d'esters méthyliques d'acides gras.

### II-1.2. PRETRAITEMENTS

Dans le cadre de ce travail, nous cherchons à étudier les effets des traitements hydro-thermo-mécaniques DIC sur l'extraction et transestérification de l'huile à partir des graines de colza et de jatropha. La DIC conduit généralement à une micro-alvéolation impliquant

une modification des propriétés structurales de la matière (augmentation de la surface spécifique, cassure des parois cellulaires, création de pores...). Ces modifications doivent généralement impliquer une modification des aptitudes technologiques ce qui laisse espérer une amélioration de l'opération d'extraction en termes de cinétique et de rendement global. Aussi ce changement de structure de matière pourrait améliorer l'opération de transestérification in-situ en termes de cinétique de réaction et de rendement total d'esters méthyliques d'acides gras (terme en Anglaise « fatty acid methyl ester » - FAME).

### II-1.2.a. RÉHUMIDIFICATION

Afin d'étudier l'effet des divers paramètres opératoires de la DIC dont la teneur en eau initiale, nous avons procédé, dans le cas des graines de colza, à une modification de celle-ci par réhumidification. Une quantité d'eau a ainsi été calculée et ajoutée afin d'atteindre le niveau de teneur en eau voulue identifiée comme suit.

Tableau II-1-1. Méthode de la réhumidification.

Humidité initiale du produit (% base humide)	$H_i$
Teneur initiale en eau (g H <sub>2</sub> O/100g MS)	$W_i = 1/(1/H_i - 1)$
Teneur en eau voulue (g H <sub>2</sub> O/100g MS)	$W_f$
Taux finale d'humidité du produit (% base humide)	$H_f = 1/(1/W_f + 1)$
Masse totale initiale de l'échantillon à réhydrater (g)	$m$
Masse de la matière sèche dans l'échantillon à réhydrater (g)	$m_s = (1 - H_i) * m = m / (1 + W_i)$
Masse d'eau initiale dans cet échantillon (g)	$m_{o-eau} = H_i * m = W_i * m_s$
Masse en eau après réhydratation (g H <sub>2</sub> O/ 100g MS)	$M_{eau} = W_f * (m - m_{o-eau})$
Masse d'eau à ajouter (g)	$\Delta M = M_{eau} - m_{eau} = (W_f - W_i) * m_s$

L'échantillon témoin (matière première non réhumidifiée) est toujours le produit à la teneur en eau initiale (5 g H<sub>2</sub>O/100g MS).

### II-1.2.b. TRAITEMENT DIC



Figure II-1-1. Réacteur de traitement DIC (MP). On y distingue les principales parties qui le composent.

L'unité DIC utilisée dans notre étude est une installation de type laboratoire, le réacteur Moyenne Pression (MP). Elle est caractérisée, comme toutes les autres unités DIC, par une connexion très rapide (qualifiée d'instantanée) entre la chambre de traitement (de volume réduit) et le réservoir à vide (de volume 130 fois environ supérieur à celui de la chambre de traitement). L'installation et le principe de la DIC ainsi que ses applications ont été présentés en détail dans les parties précédentes. Les détails de la DIC sont présentés dans section I-5.3.

### II-1.2.c. PROTOCOLE DE TRAITEMENT DIC

Une quantité de 15 à 20 g d'échantillons de produits (graines de colza ou fèves jatropha) est soumise à une pression de vapeur d'eau P généralement saturée (de 0,2 à 0,7 MPa) maintenue constante pendant le temps de traitement thermique t. Intervient alors une

détente instantanée ( $\Delta P/\Delta t > 5 \cdot 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ ) vers le vide ( $\sim 5 \text{ kPa}$ ). La chute abrupte de pression provoque une autovaporisation partielle de l'eau contenue dans le produit induisant son refroidissement. Un faible flux d'air se détendant vers le vide juste à la surface du produit permet d'en accélérer le processus. Par la suite, la pression atmosphérique est stabilisée dans la chambre de traitement et le produit est retiré pour les autres opérations envisagées.

Les échantillons, après traitement par DIC, ont été séchés à la température ambiante (ou dans l'étuve à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) jusqu'à ce que la teneur en humidité finale atteigne le niveau initial.

#### II-1.2.d. OPÉRATION DE BROUAGE

Avant de faire l'extraction et la transestérification, les graines, après séchage, subissent une opération de broyage. Cette opération vise à faciliter la capacité de diffusion du solvant d'extraction et de l'alcool de transestérification. Dans notre travail, le broyeur utilisé est un Grindomix, GM200-F. (Kurt Retsch GmbH & Co. KG, Haan, Allemagne) à la vitesse de  $10\,000 \text{ tr/min}$  et pendant  $15 \text{ s}$  pour le colza et pendant  $10 \text{ s}$  pour le jatropha.

#### II-1.2.e. MESURE DE LA TAILLE MOYENNE DES PARTICULES

La taille granulométrique des produits ainsi broyés a été mesurée à l'aide d'un cribleur FRITSCH (Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Allemagne), avec une amplitude d'oscillation de  $1,5 \text{ mm}$  pendant  $10 \text{ min}$ . La taille moyenne des particules a été de  $0,4 \text{ mm}$  environ pour les deux produits colza et jatropha considérés, qu'ils soient destinés pour l'extraction que pour la transestérification in-situ.

### II-1.3. OPÉRATION D'EXTRACTION

L'extraction par solvant a été réalisée sur les produits traités par DIC et sur la matière première (témoin) afin d'effectuer une étude comparative de l'effet de la texturation par DIC sur les cinétiques et le rendement d'extraction de l'huile. L'hexane est utilisé comme solvant pour la réalisation de l'extraction par circulation (extraction par soxhlet).

Dans chacun des deux cas considérés de colza et de jatropha, une quantité de  $5 \text{ g}$  de graines broyées ( $0,4 \text{ mm}$  de taille) a été placée dans une cartouche d'extraction. Un ballon (flacon)  $250 \text{ ml}$  de volume à fond rond a été utilisé, rempli avec  $130 \text{ ml}$  d'hexane (température d'ébullition à  $69^\circ\text{C}$ ). Le solvant a été chauffé dans un bain-Marie d'eau chaude dont la température est de  $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'homogénéité de l'opération est assurée grâce au mélange par barreau magnétique de  $400$  à  $500 \text{ tr/min}$  au fond du flacon. Au cours de l'opération, la cinétique d'extraction a été réalisée pendant  $120 \text{ min}$ . Des prélèvements, réalisés à divers moments de l'opération, sont immédiatement refroidis pendant  $10 \text{ min}$ . La solution obtenue (mélange d'hexane et d'huile), subit une distillation sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif (Rotavapor R-114 – Büchi - Switzerland). L'huile a été séparée et récupérée sous  $60 \text{ mbar}$  de pression absolue dans un bain Marie (waterbath B-480 Büchi, Switzerland) maintenu à une température constante de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , pendant une durée de  $30$  à  $45 \text{ min}$ . L'huile obtenue est pondérée à l'aide d'une balance électronique de  $\pm 0,1 \text{ mg}$  de précision (KERN 770-15, max :  $220 \text{ g}$ , KERN & Sohn GmbH, Germany). La quantité d'huile mesurée est exprimée en % sur la base de la matière sèche (MS) dépourvue de l'eau qu'elle contient.

### II-1.4. OPÉRATION DE TRANSESTÉRIFICATION IN-SITU

La transesterification in-situ (voir CHAPITRE I-5) a été exécutée en faisant agir du méthanol sur les oléagineux en présence de NaOH comme catalyseur selon le schéma ci-dessous :

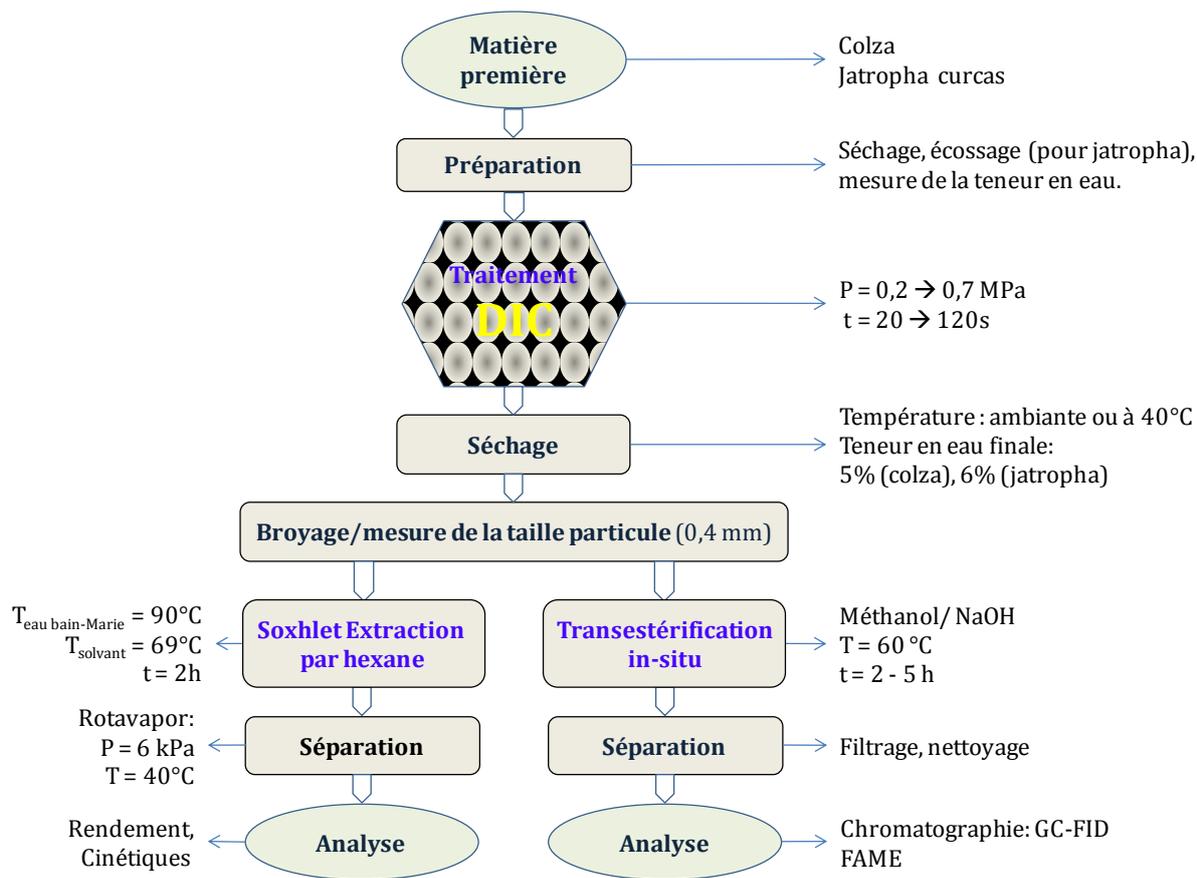


Figure II-1-2. Protocole expérimental général.



Figure II-1-3. Equipement de transestérification.

Les paramètres de transestérification in-situ de colza et jatropha sont choisis et sont présentés dans le Tableau II-1-2. Et le protocole d'expérimental de l'extraction et de transestérification in-situ est présenté dans la Figure II-1-2.

Tableau II-1-2. Méthode de transestérification

Matière	Taux méthanol:graines	Catalyseur NaOH 1N	Température (°C)	Mélange (tr/min)	Temps de réaction (h)
Colza	150 ml : 10 g	1 ml	60	400	2 - 5
Jatropha	100ml : 5 g	1 ml	60	400	2

#### II-1.4.a. TRANSESTÉRIFICATION IN-SITU DE COLZA

Une quantité de 10 g de graines de colza broyées ( $d = 0,4$  mm, teneur en eau = 5% MS) est introduite dans un ballon tri-col et mis à vide (6 kPa) pendant 15 min ; 1 ml de standard de NaOH-1N est mélangé dans 150 ml de méthanol pendant 15 min ; ensuite la solution de méthanol et NaOH est versée dans le ballon dans lequel le colza est déjà placé et la réaction commence. La température de réaction est 60 °C. La cinétique de transestérification a été exécutée de 2 à 5 h. A des intervalles de temps déterminés, des prélèvements d'un volume de 3 ml chacun sont récoltés, filtrés à l'aide d'une seringue et d'un filtre seringue (Minisart RC-25, membrane 0,20  $\mu\text{m}$ ) avant d'être conservé au réfrigérateur à 5 °C ; ensuite les échantillons sont analysés par GC-FID et la qualification et la quantification sont réalisées.

#### II-1.4.b. TRANSESTÉRIFICATION IN-SITU DE JATROPHA

Que le jatropha à réagir en transestérification in-situ soit traités et non-traités par DIC, une quantité de 5 g de noyaux de jatropha broyés ( $d = 0,4$  mm, teneur en eau = 6% MS) est mise dans un ballon tri-col et mis à vide (6 kPa) pendant 15 min ; 1 ml de standard de NaOH-1N est mélangé dans 100 ml de méthanol pendant 15 min ; ensuite la solution de méthanol et NaOH est versée dans le ballon dans lequel le colza a été placé et la réaction commence. La température de réaction est 60 °C. La cinétique de transestérification a été exécutée pendant 2 h. A des intervalles de temps déterminés, des prélèvements d'un volume de 3 ml chacun sont récoltés et filtrés à l'aide d'une seringue et d'un filtre seringue (Minisart RC-25, membrane 0.20  $\mu$ m) avant d'être conservés au réfrigérateur à 5 °C pour être ensuite analysés qualitativement et quantifiés par GC-FID.

#### II-1.5. MESURE DE L'HUMIDITÉ

La détermination de la teneur en eau des échantillons a été réalisée par dessiccation. Après homogénéisation du produit réduit en fins morceaux, 2 à 3 g d'échantillon ont été introduits dans une capsule. Cette dernière a été placée dans l'étuve chauffée à 105 °C et le produit a été séché pendant 24 h (jusqu'à un poids constant).

Le taux d'humidité, exprimé en pourcentage par rapport au poids frais des échantillons, est donné comme étant :

$$\text{Éq. II-1-1.} \quad \text{Taux d'humidité} = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \text{ (g/100g de masse totale)}$$

La teneur en eau des échantillons, exprimée en pourcentage par rapport au poids de matière sèche, on peut écrire :

$$\text{Éq. II-1-2.} \quad \text{Teneur en eau} = \frac{m_i - m_f}{m_f} * 100 \text{ (g/100g de matière sèche)}$$

Où :

- $m_i$  : la masse de la prise d'essai avant séchage,
- $m_f$  : la masse de la prise d'essai après séchage.

#### II-1.6. ANALYSE PAR GC-FID

Les échantillons de transestérification sont analysés par GC-FID au laboratoire LEPTIAB. La chromatographie en phase gazeur utilisée est un modèle GC-3800, équipé d'un détecteur de type FID et d'un injecteur type 1177, pour laquelle le gaz d'alimentation de la lampe est l'hydrogène. La colonne utilisée a le nombre de partie (part No) CP-9080 avec les caractéristiques L (m) x ID (mm) x OD (mm) : 30 x 0,32 x 0,45 ; la phase stationnaire : « select Biodiesel for FAME fused silica » et l'épaisseur du film 0,25 $\mu$ m. L'ensemble est commercialisé par la société Varian Inc. – USA.

##### II-1.6.a. CONDITIONS DE GC-FID

La méthode d'analyse par GC-FID a été réalisée dans les conditions suivantes :

Flux de colonne : 1ml/min

Température de four de colonne :

- A 100 °C reste pendant 2 min
- De 100 °C à 250 °C à 5 °C/min

- A 250 °C reste pendant 3 min

Détecteur type FID, température : 270 °C

- Débit d'air : 300 ml/min
- Débit H<sub>2</sub> : 30 ml/min

Injecteur type 1177, température : 250 °C

Volume d'injection d'échantillon : 1 µl

#### II-1.6.b. GAMME D'ÉTALONNAGE

Les composés des esters méthyliques d'acides gras ont été quantifiés par rapport à un étalon qui est le « F.A.M.E. Mix C8-C22 ». Quatre concentrations ont été préparées par dilution à partir d'un étalon concentré fourni par SUPELCO – USA.

- Etalon 1 : 10 mg/ml
- Etalon 2 : 1,0 mg/ml
- Etalon 3 : 0,1 mg/ml
- Etalon 4 : 0,05 mg/ml

Tableau II-1-3. Composés et courbes de calibration d'étalon avec la concentration de 0,05 à 10 mg/ml.

No.	Composé	Formule	CAS No.	Courbe de calibration	R <sup>2</sup>
1	Methyl octanoate	C8:0	111-11-5	Y = 3,8498E+003X	0,998
2	Methyl decanoate	C10:0	110-42-9	Y = 7,4915E+003X	0,998
3	Methyl laurate	C12:0	111-82-0	Y = 1,6204E+004X	0,997
4	Methyl tridecanoate	C13:0	1731-88-0	Y = 8,3215E+003X	0,997
5	Methyl myristate	C14:0	124-10-7	Y = 8,5052E+003X	0,997
6	Methyl myristoleate	C14:1	56219-06-8	Y = 5,0944E+003X	0,997
7	Methyl pentadecanoate	C15:0	7132-64-1	Y = 5,0896E+003X	0,997
8	Methyl palmitate	C16:0	112-39-0	Y = 3,5663E+004X	0,997
9	Methyl palmitoleate	C16:1	1120-25-8	Y = 1,7121E+004X	0,997
10	Methyl heptadecanoate	C17:0	1731-92-6	Y = 7,8582E+003X	0,997
11	Methyl stearate	C18:0	112-61-8	Y = 1,7772E+004X	0,997
12	Cis-Methyl oleate	C18:1	112-62-9	Y = 9,4063E+004X	0,999
13	Trans-Methyl elaidate	C18:1	2462-84-2	Y = 6,1453E+004X	1
14	Methyl linoleate	C18:2	112-63-0	Y = 3,4008E+004X	0,997
15	Methyl linolenate	C18:3	301-00-8	Y = 1,5503E+004X	0,997
16	Methyl arachidate	C20:0	1120-28-1	Y = 5,3532E+003X	0,997
17	Methyl eicosanoate	C20:1	2390-09-2	Y = 6,9633E+003X	0,999
18	Methyl behenate	C22:0	929-77-1	Y = 6,3395E+003X	0,986
19	Methyl erucate	C22:1	1120-34-9	Y = 6,4755E+003X	0,984

#### II-1.7. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

Les résultats de l'étude cinétique de l'extraction concernent l'évolution en fonction du temps, de la quantité d'huile extraite exprimée sous forme de teneur en huile par unité de matière sèche :  $Y = f(t)$

Où : Y est la quantité d'huile extraite ( $m_{\text{huile}}$ ) par solvant normalisée par rapport à l'unité de masse de la matière sèche ( $m_{\text{MS}}$ ) traitée (g/g de MS).

$$\text{Éq. II-1-3.} \quad Y = \frac{m_{\text{huile}}}{m_{\text{MS}}}$$

A partir de l'analyse fondamentale et de la solution fondée sur le processus de tranfer de masse de type similaire à la loi de Fick traduite par les relations de Crank (section I-3.2.c), il était important de passer de l'expression de la teneur X du soluté dans le solide, à la quantité Y extraite qui, elle, est expérimentalement mesurable :

$$\text{Éq. II-1-4.} \quad \frac{Y_{\infty} - Y}{Y_{\infty} - Y_0} = \sum_{i=1}^n A_i \exp(-q_i^2 \tau)$$

Avec  $A_i$ ,  $q_i$ ,  $\tau$  et  $dp$  sont des constantes.

En utilisant le premier terme de la série, dans le cas d'une sphère ou d'une plaque infinie, la pente  $k$  permet de déterminer la diffusivité  $D_{\text{eff}}$ .

$$\text{Éq. II-1-5.} \quad k = q_1^2 \frac{D_{\text{eff}}}{dp^2}$$

On a opté pour un développement limité à  $i = 1$ , les courbes de cinétique d'extraction de l'huile suivent alors une allure exponentielle selon l'équation :

$$\text{Éq. II-1-6.} \quad Y = Y_{\infty}(1 - A \cdot e^{-kt})$$

Ou :

$$\text{Éq. II-1-7.} \quad \frac{Y_{\infty} - Y}{Y_{\infty} - Y_0} = A \cdot \exp(-kt)$$

Avec :

- A, k : des constantes,
- t : temps d'extraction (s),
- Y : teneur en huile extraite à l'instant t,
- $Y_{\infty}$  : rendement ou teneur en huile extraite au bout d'un temps  $t \rightarrow \infty$ ,
- $Y_0$  : teneur en huile extraite « initialement » c.à.d. avant d'entamer l'étape diffusionnelle ; il a été supposé que cette huile correspondait à la quantité se trouvant accessible à la surface du solide et qui est éliminée très rapidement par convection du solvant.

La modélisation de la cinétique selon l'hypothèse d'un processus supposé diffusionnel concerne les divers points expérimentaux à l'exception du point initial ( $Y = 0$  pour  $t = 0$ ) ; la teneur  $Y_0$  qualifiée de teneur liée à l'accessibilité initiale (starting accessibility) est obtenue par extrapolation de la première partie de la courbe d'évolution de  $Y = f(t)$ , vers  $t \rightarrow 0+$ .

En dernier lieu, et à la lumière des résultats expérimentaux, nous pouvons, d'une façon pratique, retenir une teneur finale  $Y_{\infty}$  en extrait correspondant au « palier » obtenu au bout des 2 h d'extraction ; l'extraction pourrait alors être considérée pratiquement complète. Le tracé de la courbe de  $\ln(R)$  en fonction de temps (t), permet de donner, par l'intermédiaire de la pente, les valeurs de  $k$  selon l'équation :

$$\text{Éq. II-1-8.} \quad \ln \frac{Y_{\infty} - Y}{Y_{\infty} - Y_0} = \ln A - kt$$

## II-1.8. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE

Nous avons effectué l'observation de microstructure en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB), à l'aide d'une machine Philips – FEI Quanta 200 ESEM/FEG (environnemental) au Centre Commun d'analyses (CCA), de l'Université de La Rochelle. Les échantillons sont posés sur un plot recouvert par le carbone adhésif. Les observations ont été faites en mode environnemental, sous un vide partiel avec une accélération de tension de 15 kV. Les surfaces que nous avons observées concernent le coupé transversal, le coupé longitudinal et la surface extérieure du produit.



---

## CHAPITRE II-2. APPROCHE STATISTIQUE

---

### II-2.1. MÉTHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES

Les expériences au niveau laboratoire ou dans un contexte industriel concernent généralement l'étude de l'influence de nombreux paramètres sur le résultat d'un phénomène ou d'un procédé. Pendant longtemps, la procédure expérimentale a consisté à faire varier un facteur à la fois, en maintenant fixes tous les autres facteurs. L'utilisation des plans d'expériences au sein desquels plusieurs facteurs varient simultanément, a permis d'alléger l'expérimentation, en terme de temps et de coût, tout en permettant l'étude des interactions entre facteurs et en augmentant la précision des estimations des effets. Les plans d'expériences sont devenus des outils indispensables, et leur adaptation à des situations expérimentales variées a entraîné leur développement et leur diversité. Les plans d'expériences ont un réel intérêt dans l'étude des phénomènes en vue d'aboutir à des lois de type expérimental ; leur impact dans l'optimisation des procédés est direct. Les études ainsi réalisées par plan d'expériences permettent de mieux généraliser les résultats expérimentaux et d'aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes physiques des nouveaux procédés.

Certains types de plans d'expériences sont proposés en fonction des objectifs et de la situation.

- Pour une étude exploratoire dont l'objectif principal est de sélectionner les facteurs les plus influents, un plan factoriel fractionnaire est bien adapté.
- Lorsque l'ensemble des expériences prévues ne peut être réalisé dans des conditions homogènes, le plan factoriel est réparti en groupes homogènes appelés blocs.
- Pour affiner l'étude de facteurs décelés influents et modéliser plus précisément leur relation avec la réponse étudiée (qualité, performance), un plan pour surface de réponse peut être utilisé.

Dans notre étude, la méthode de plan composite centré (composite center design) a été choisie avec la surface de réponse.

Les plans composites centrés ont été proposés pour la première fois par Box et Hunter (1951). Ils sont construits à partir des plans factoriels complets ou fractionnaires et permettent d'estimer efficacement un modèle du second ( $2^{\text{nd}}$ ) degré en assignant aux facteurs plus de 2 niveaux. Dans un plan composite centré, on a ajouté des essais au centre et à l'extérieur du domaine. La figure représente les essais de plans composites centrés à 2 facteurs (Box and Hunter, 1951).

Un plan composite centré se compose de trois parties principales :

- Un plan factoriel complet à deux niveaux (-1) et (+1), qui permet de retrouver comme points expérimentaux toutes les combinaisons possibles de deux niveaux choisis des  $k$  facteurs, soit  $2k$  points. L'utilisation du plan factoriel complet se limite à l'étude de l'effet des paramètres selon un modèle linéaire.

- Des répétitions au point central (niveau 0) en vue d'estimer la reproductibilité (et la répétabilité) des expériences. Nous avons adopté une répétition de 3 fois dans le cas d'un plan à deux paramètres opératoires dans nos expériences.
- Des points axiaux complètent les points factoriels en permettant de définir les effets quadratiques des facteurs. Cette approche permet d'ajuster l'allure de variation de la variable réponse en fonction des paramètres opératoires à l'intérieur du domaine. Ces points représentent deux essais par paramètre opératoire retenu et sont situés sur les axes de chaque variable à une distance  $\alpha$  de part et d'autre du centre. La valeur de  $\alpha$  est fixée par la méthode statistique selon le nombre de paramètres expérimentaux  $k$ ,  $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$ . Donc, pour un nombre de paramètres opératoires  $k = 2$ ,  $\alpha = 1,4142$ .

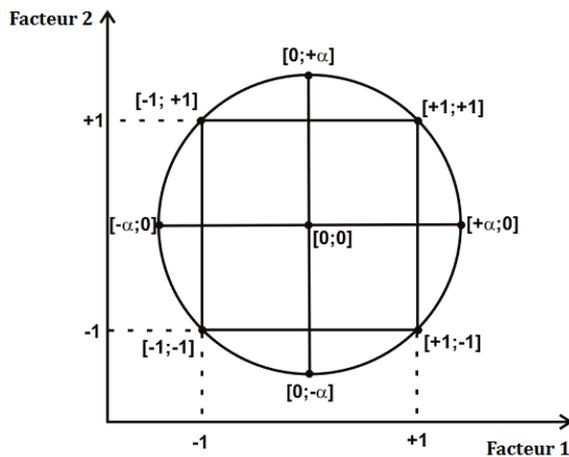


Figure II-2-1. Plan composite centré à 2 facteurs.

Nous introduisons ainsi cinq niveaux de variation pour chaque paramètre  $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$ . Le nombre total d'expériences est donné par l'expression suivante :  $n = 2k + n_0 + 2k$ , dont  $k$  étant le nombre de paramètres opératoires retenus comme variables indépendantes,  $n_0$  étant le nombre de répétitions au point central. Dans le cas de plan central composite à deux variables à cinq niveaux et trois répétitions au point central, le nombre de points expérimentaux est :  $n = 2*2 + 3 + 2*2 = 11$ .

## II-2.2. ANALYSES STATISTIQUES

Le traitement des résultats est réalisé à l'aide du logiciel Statgraphics Plus (MANUGISTICS Inc., Rockville, Etats-Unis). Ce logiciel permet l'explication des résultats obtenus dans le domaine multidimensionnel avec un modèle polynôme d'ordre 1, 2 ou 3 à plusieurs facteurs :

$$\text{Éq. II-2-1.} \quad Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Où :

- Y : paramètre de réponse mesuré (variable dépendante),
- $\beta_i$  : coefficients de régression,
- $x_i$  : facteurs expérimentaux (paramètres opératoires ou variables indépendantes),
- $\varepsilon$  : erreur variable aléatoire,
- k : nombre de facteurs expérimentaux (paramètres opératoires ou variables indépendantes),
- i, j : indices des facteurs.

Le logiciel de calculs statistiques permet d'effectuer différentes opérations fondées sur l'analyse de la variance. L'analyse de la variance permet d'évaluer si les valeurs obtenues pour une variable quantitative donnée sont significativement différentes. L'analyse de la

variance consiste à tester une hypothèse nulle (les moyennes sont égales entre elles) contre l'hypothèse alternative (au moins une moyenne différente). Le principe est alors de comparer la variance de diverses répétitions d'un échantillon à la variance des moyennes entre tous les échantillons. Le rapport entre ces deux variances est appelé F. Cette valeur est comparée à une table permettant l'acceptation ou le rejet de l'hypothèse nulle. Ainsi différents groupes ayant des moyennes statistiquement égales peuvent être définis. Ces groupes sont représentés dans les tableaux par des croix alignées verticalement.

Un test de significativité des effets linéaires, quadratiques de chaque paramètre et des interactions est réalisé et représenté par le diagramme de Pareto. L'adéquation du modèle par rapport aux mesures expérimentales est exprimée par un coefficient de détermination  $R^2$ . Plus ce coefficient est proche de 1, plus le modèle est adapté. Enfin, les représentations graphiques de cette équation sont réalisées sous forme de surfaces de réponse.

### II-2.3. PLAN D'EXPERIENCES DANS LA TRAITEMENT DIC

Afin d'analyser l'impact des paramètres opératoires (variables indépendantes) de la DIC et de les optimiser en termes des paramètres de réponses (variables dépendantes) adéquates, nous avons procédé à une étude préliminaire fondée sur une variation systématique de l'ensemble des paramètres opératoires. Dans ces travaux, nous avons retenu et favorisé deux paramètres opératoires et, dans chacun des cas considérés, identifié une zone de variation que nous a semblée pertinente en termes d'impact de l'expansion induite par DIC sur le procédé d'extraction de l'huile par solvant et sur l'opération de transformation par transestérification des lipides : la pression absolue de vapeur d'eau saturée dans la chambre de traitement P en MPa, et le temps de traitement t en s.

Par l'extraction de l'huile, les facteurs de réponses (variables dépendantes) qu'on a étudiés pour optimiser ces paramètres sont en relation étroite avec la cinétique, soit :

- Le rendement  $Y_{\infty}$  (g/g de MS) : il s'agit de la quantité maximale d'huile extraite à partir des graines de colza ou de jatropha,
- La diffusivité  $D_{eff-e}$  ( $m^2 s^{-1}$ ) : il s'agit de la diffusivité du solvant dans la matière ; elle est supposée constante en raison de l'hypothèse d'une homogénéité structurelle et thermique de la matière traitée par l'extraction,
- L'accessibilité initiale  $\delta Y_s$  (g/g de MS) : il s'agit de l'huile extraite rapidement à la surface par convection du solvant interagissant avec la surface d'échange.

Par la transestérification in-situ, les facteurs de réponses (variables dépendantes) étudiés en vue d'optimiser les paramètres opératoires DIC sont liés au rendement total et spécifique à chaque composé d'esters méthyliques d'acides gras  $E_{\infty}$  (mg/g de l'huile totale) obtenu par transestérification in-situ à partir du colza et du jatropha, au terme de deux heures de réaction.

Le plan d'expériences permet de réaliser, pour chaque paramètre de réponse, une analyse statistique à l'aide du logiciel Statgraphics. Le procédé d'analyse est montré dans la Figure II-2-2 ci-dessous. Les plans d'expériences pour ce travail sur les graines de colza et jatropha sont présentés dans les tableaux (du Tableau II-2-1 au Tableau II-2-3) ci-dessous.

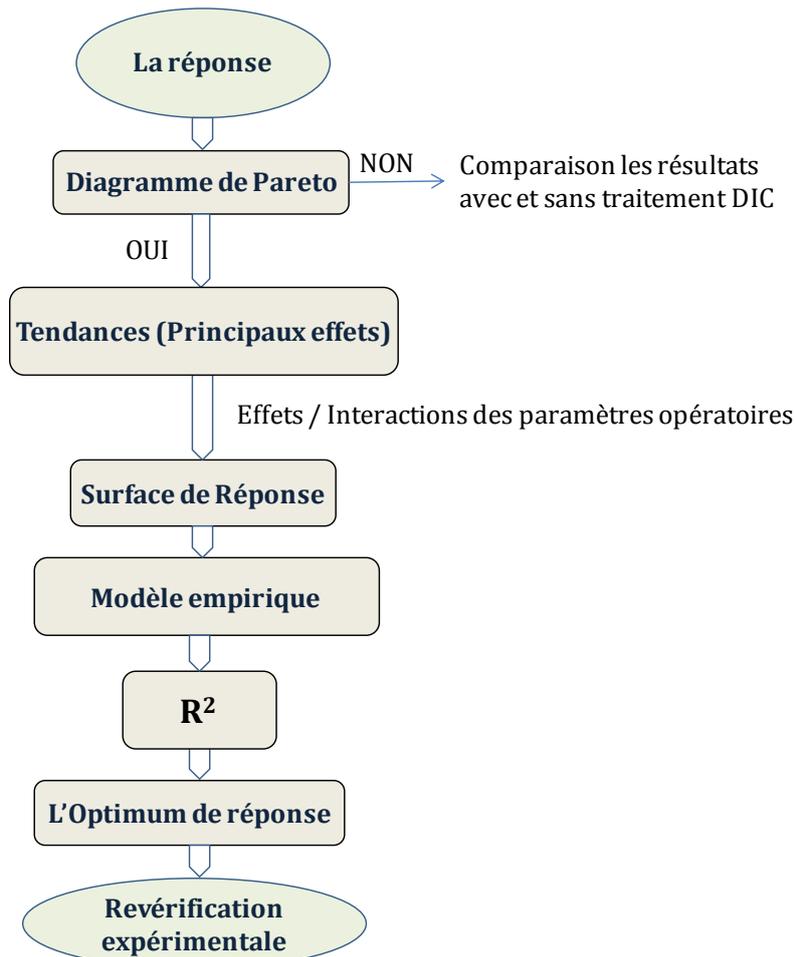


Figure II-2-2. Protocol d'analyse la réponse de plan d'expérience.

### II-2.3.a. CAS DU COLZA

Tableau II-2-1. Plan 1 d'expériences de colza

Points	P : pression de vapeur d'eau (MPa)	t : temps de traitement thermique (s)
+ $\alpha$	0,7	120
+ 1	0,63	105
Point central 0	0,45	70
- 1	0,27	35
- $\alpha$	0,2	20

Tableau II-2-2. Plan 2 d'expériences de colza (P = 0,63 MPa)

Points	Nombre de détente (ou de cycles)	t : temps de traitement thermique (s)
+ $\alpha$	9	80
+ 1	8	71
Point central 0	5	50
- 1	2	29
- $\alpha$	1	20

### II-2.3.b. CAS DE JATROPHA

Tableau II-2-3. Plan d'expériences de jatropha

Points	P : pression de vapeur d'eau (MPa)	t : temps de traitement thermique (s)
+ $\alpha$	0,7	70
+ 1	0,64	63
Point central 0	0,5	45
- 1	0,36	27
- $\alpha$	0,3	20

---

**PARTIE III.**  
**RESULTATS ET DISCUSSIONS :**  
**EXTRACTION D'HUILE VEGETALE PAR SOLVANT**

---



---

## CHAPITRE III-1.

# EFFETS DE LA TEXTURATION PAR DIC SUR L'EXTRACTION DE L'HUILE DE COLZA

---

Ce chapitre présente les résultats de l'extraction par solvant (hexane) de l'huile de colza à partir de grains traités et non traités par DIC. L'impact de la DIC technologie sur l'extraction de l'huile a été déterminé. Le colza utilisé pour ce travail, acheté à Poitiers (France), a un taux d'huile de 42% à 45% en masse totale.

### III-1.1. RÉSUMÉ DE L'ARTICLE 1

Des essais préliminaires de traitement du colza par DIC effectués nous ont permis de choisir en vue d'analyser, dans la présente étude, les deux paramètres opératoires, la pression de vapeur saturée (P) dans la chambre de traitement et le temps de traitement thermique (t) avec, comme domaines de variation respectifs, de 0,2 à 0,7 MPa, et de 20 à 120 s.

Les résultats de la cinétique d'extraction de l'huile de colza par solvant ont été analysés selon la méthode de Mounir et Allaf (2008) en vue de déterminer la diffusivité effective et l'accessibilité initiale, ainsi que le rendement de l'huile extraite.

Le colza de teneur en eau maintenue constante à 5 g H<sub>2</sub>O/100 g MS, a fait l'objet d'une série de traitement selon un plan d'expériences à 2 paramètres, donnant lieu à 11 points expérimentaux avec 3 répétitions au centre. La cinétique d'extraction par solvant a été réalisée pour des durées allant jusqu'à 2 h, a permis d'établir une analyse comparative de l'opération effectuée sur des colzas différemment traités par DIC (11 échantillons de DIC 1 à DIC 11) et sur de la matière première (graines de colza broyées non traitées par DIC).

Dans le cas du colza, le traitement DIC induit une amélioration globale de l'extraction par hexane de l'huile. Nous constatons l'augmentation de la quantité de l'huile totale extraite, de la cinétique de l'opération, de la diffusivité effective et de l'accessibilité initiale. Le taux d'amélioration dépend des conditions opératoires du traitement DIC.

#### III-1.1.a. RENDEMENT D'HUILE EXTRAITE

Les produits traités par DIC (en particulier les points 1, 3, 4, 8, 9 et 10) permettent d'extraire en deux heures la même quantité (de 0,480 à 0,482 g/g MS) que celle, généralement obtenue au bout de 8 heures avec la matière première non prétraitée (0,481 g/g MS) (Tableau III-1-2).

De plus, dans tous les cas traitement DIC, après 15 min d'extraction, il a été possible d'obtenir la même quantité d'huile que celle obtenue en 2 h d'extraction avec le produit non traité par DIC. En vue de mieux mettre en évidence l'aspect comparatif de notre étude, nous avons défini un «taux d'amélioration de l'extraction totale» en tant que principal paramètre de réponse.

#### III-1.1.b. PRÉSENTATION LOGARITHMIQUE DE LA CINÉTIQUE

La présentation logarithmique de la quantité relative d'huile extraite de forme  $Ln \frac{Y_{\infty} - Y}{Y_{\infty} - Y_0}$  en fonction du temps (t) d'extraction devra, à l'aide de l'approximation de la solution de Crank à son premier terme, mener à une représentation linéaire :

Éq. III-1-1.

$$y = \ln \frac{Y_{\infty} - Y}{Y_{\infty} - Y_0} = -kt + \ln(A)$$

Avec

- $Y_{\infty}$  : rendement ou teneur maximale d'huile extraite au bout de 2 h (mg/g MS).  
 $Y$  : teneur d'huile extraite à t (mg/g MS).  
 $Y_0$  : teneur d'huile dans le solvant juste après le moment de démarrage, supposée extraite par convection du solvant interagissant avec la surface d'échnage du matériau (mg/g MS).

Ces courbes sont issues des résultats expérimentaux bruts desquels sont exclues les données voisines de  $t = 0$  (période au cours de laquelle l'extraction est supposée se dérouler par « simple » interaction entre la surface extérieure du produit et le solvant principalement par convection). Elles ont là aussi permis d'aboutir à des droites de type  $y = kt + a$ , avec  $R^2 > 0,95$ . La pente  $k$  permet de calculer la diffusivité effective ; dans tous les cas de produits traités par DIC,  $k$  est supérieur de celui du produit non traité par DIC.

#### III-1.1.c. DIFFUSIVITÉ EFFECTIVE ET ACCESSIBILITÉ INITIALE

La diffusivité effective  $D_{\text{eff}}$  est l'un des principaux paramètres capables de définir la cinétique d'extraction. Dans le cas du colza,  $D_{\text{eff}}$  peut atteindre des valeurs allant de  $7,248 \cdot 10^{-12}$  à  $8,014 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s contre  $0,7148 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s pour le produit non traité par DIC, soit plus de 10 fois (1024% à 1121%) supérieure à celle du produit non traité par DIC (matière première).

D'autre part, l'accessibilité initiale  $\delta Y_s$ , étudiée souvent à partir du taux d'accessibilité initiale  $\delta Y_s \% = \frac{\delta Y_s}{Y_{\infty}}$  des produits traités par DIC, peut atteindre de 71,23% à 80,53% contre 26,71% pour le produit non traité par DIC. Malgré ce haut niveau d'impact, il a à noter le très faible impact du diagramme de Pareto. La variation de ces deux paramètres de réponse (variables dépendantes) dans le domaine de variation des paramètres opératoires considérés devra donc être escamotée par la variabilité issue de la matière première et du niveau de précision des mesures réalisées.

#### III-1.1.d. L'OBSERVATION DE TEXTURISATION

Des observations en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont confirmé l'hypothèse de l'effet de DIC par la texturisation et montré une modification de la structure des graines après traitement par DIC (article 1). Il est noté que l'effet de DIC présenté avec les trous et les traces dans les images intérieures de produits traités par DIC.

### III-1.2. L'ARTICLE 1 : IMPACT OF TEXTURING BY DIC ON SOLVENT EXTRACTION OF RAPESEED

Cuong NGUYEN VAN<sup>1,2</sup>, Karim ALLAF<sup>1</sup>

*1 University of La Rochelle. Pôle Science and Technology. Research team of Technologies for Agro-Industry TAI. Laboratory of Transfer Phenomena and Instantaneity in Agro-industry and Building, Av. Michel Crépeau, 17042 La Rochelle Cedex 01, France.*

*2 CanTho University, College of Technology, Street 3/2, Cantho City, Vietnam.*

#### III-1.2.a. ABSTRACT

Rapeseeds at 5% (dry basis) moisture content were treated by Détente Instantanée Contrôlée - DIC (French for Instant - controlled pressure drop) at different operative parameters, as a pretreatment followed by oil extraction with n-hexane 95%, at 90°C. The

impact of DIC treatment on the oil extraction process was studied using the RSM response surface methodology based on a central composite rotatable design. The study objective was to analyze the influence of the different DIC operative parameters. Whatever the DIC treatment conditions, the yield of oil obtained, after 2 hours of extraction, was higher than that of the untreated raw material (RM). It was clearly noted that, whatever the operative conditions, the DIC treatment had a strong influence on the yields and the rate of extraction process. For modeling the kinetics, it was assumed the process to start by a convection stage between the solvent and the exchange surface and a second stage of diffusion within the porous solid. The first process had to be revealed through the starting accessibility, when the effective diffusivity as well as the yields could explain the second stage. The effective diffusivity of the treated DIC samples can reach a value of  $7.25 \cdot 10^{-12}$  to  $8.01 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s while it is about  $0.72 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s for the RM sample. The starting accessibility can reach a value of 71.23% to 80.53% against 26.71% for the RM sample. The scanning electron microscopy (SEM) micrographs providing evidence modifications of structure of seeds due to the DIC treatment could easily explain the reason of such improvements of technological abilities thanks to the DIC treatment.

*Keywords* : Rapeseed, Détente Instantanée Contrôlée - DIC, vegetable oil, solvent extraction.

### III-1.2.b. INTRODUCTION

Rapeseed is one of the most important oil seeds; it contains a quantity between 40 and 55 wt% of oil. Rapeseed has a variable composition. It contains oil (fatty acids), proteins, water, cellulose, and mineral elements. Its oil composition is as follows: triglycerides 97-99 wt%, fatty acids 0.5–2 wt% and minor lipids 0.5–1 wt% (Boutin and Badens, 2009). Rapeseed oil almost contains unsaturated fatty acids. The main fatty acid composition of rapeseed oil is palmitic acid C16:0 (3.49%), stearic acid C18:0 (0.85%), oleic acid C18:1 (64.4%) and linoleic acid C18:2 (22.3%), linolenic acid C18:3 (8.23%) and other fatty acids (3%) (Goering et al., 1982). The production of oil from the rapeseeds has been highly developed over many years of commercial use. Conventional processes employ and combine both mechanical (pre-press) and solvent extraction methods.

Numerous theories have been proposed to explain the mechanism of oil recovery by solvent from oil cakes and oilseeds. Some factors influencing the extraction process were studied as the nature of the solvent (Hensarling and Jacks, 1983; Kmiecik et al., 1991), the particle size (So

and Macdonald, 1986; Wiese and Snyder, 1987; Meziane et al., 2006). The seed oil was also submitted to a high pressure methanol extraction (Eggers et al., 1985; Brühl and Matthäus, 1999; Boutin and Badens, 2009). The different factors acting on the kinetics of hexane extraction has been researched in the case of rapeseed (So and Macdonald, 1986). The optimal oil extraction conditions of rapeseed and some other seeds were also researched (Gulbaran Tulbentçi, 1986), while the effect of extraction parameters on extraction efficiency of canola and Chinese rapeseed was investigated with the bench and semi-pilot-plant scale (Liu et al., 1995). Using a combination of the aqueous enzymatic extraction process, the yield of the total free oil was 88-90% (Zhang et al., 2007).

In the recent time, there has been an increasing demand for new extraction technics for getting shorter extraction time with lower consumption of organic solvent. The application of the Détente Instantanée Contrôlée - DIC (French for Instant controlled pressure drop) as a texturing pretreatment prior to a solvent extraction has been one of the most

relevant means to improve the technological abilities of the process; it usually has allowed solvent extraction to get shorter time and reduce the consumption of solvent (Besombes, 2008). The DIC technology was defined, patented and developed by Allaf et al. (1993). This technique has been applied successfully for industrially drying and texturing various biological products (Louka and Allaf, 2002; Cong, 2003; Haddad et al., 2008). The DIC was successfully applied for extraction volatile compounds and essential oils (Kristiawan et al., 2004; Besombes et al., 2007). It has been also effectively used for improving the yield of jatropha oil extraction through the texturing impact (Cuong and Allaf, 2009). In this present work, the impact of DIC treatment on the rapeseed oil extraction is carried out and discussed to optimize the DIC pretreatment parameters for solvent extraction process in the case of rapeseed.

### III-1.2.c. MATERIALS AND METHODS

#### III-1.2.c.i. Raw materials and chemicals

Rapeseeds at 5% db moisture content were purchased in Poitiers (French), stored at room temperature at laboratory before treating by DIC and extraction. After DIC treatment, the samples were dried by hot-air drying method (air flux of  $1 \text{ m.s}^{-1}$ , temperature of  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) until the sample moisture content reached 5% db. All of the treated and untreated samples were ground before extraction. The particle size of 0.4 mm of ground seed was measured by a sieve machine (FRITSCH) with the amplitude 1.5 mm and 10 min of sieving time. The hexane used for extraction was purchased from Carlo Erba (Val de Reuil, France).

#### III-1.2.c.ii. Measurement of moisture content

Moisture content of seed was determined by using oven dry method. A 2-3 g of each sample was placed in a dish and was dried for 24 h at  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Also, an infrared moisture analyzer was used (Mettler Toledo LP-16 Infrared Dryer/Moisture Analyzer with Mettler Toledo PE360 Balance - Bishop International Akron, OH – USA). Two results obtained were fairly consistent together ( $\pm 0.5\% \text{ db}$ ). The initial water content of the ground seeds before extraction was  $5\% \text{ db}$ .

#### III-1.2.c.iii. DIC process

DIC treatment is a high temperature short time heating (HTST) (up to  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , during some tens of seconds) followed by an instant pressure drop towards the vacuum (about  $5 \text{ kPa}$ ), which causes autovaporization and product cooling. The abrupt pressure drop induces a whole swelling of the product and a possible controlled destruction of cell walls; other volatile compounds can also release. The thermodynamics of instantaneity can greatly contribute to the phase separation and be modeled to explicate this process.

##### *a. Experimental set up*

The experimental setup is composed of three main elements as Figure III-1-1 shows:

- The processing reactor 3, where we place the sample to be treated,
- The vacuum system, which consists of a vacuum tank 5 with the volume 130 times greater than the processing reactor 3, an adequate vacuum pump 6. The initial vacuum level is maintained at about  $5 \text{ kPa}$  in the experiments.
- The pneumatic valve 4 that assures an instant connection between the vacuum tank and the processing reactor. This valve can be opened

in the very short time (less than 0.2 s) in order to ensure the abrupt

pressure drop ( $\Delta P/\Delta t > 0.5 \text{ MPa/s}$ ) within the reactor.

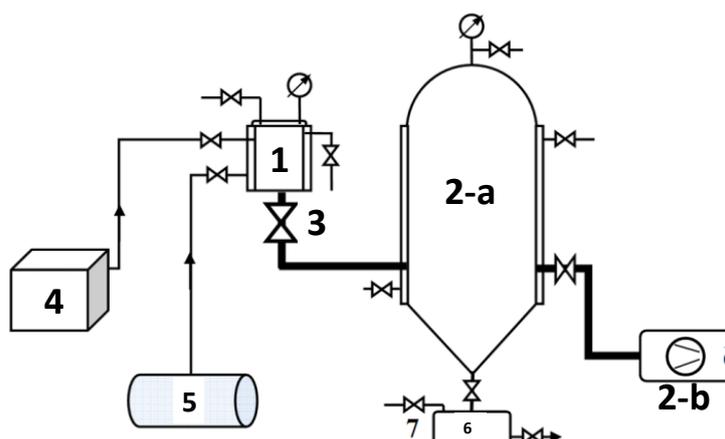


Figure III-1-1. Schematic diagram of DIC system: 1. processing vessel; 2-a. vacuum tank; 2-b. vacuum pump; 3. quick pneumatic motion valve; 4. steam generator; 5. air compressor; 6. reservoir of liquid; 7. Atmospheric pressure valve.

### b. *DIC treatment*

A quantity of 20 g of rapeseed sample (5% db) was firstly placed in the DIC treatment vessel where a first vacuum stage was established to reduce the resistance regarding the steam diffusion, which acts as heating fluid though the material and improves the heat transfer. After the closure of pneumatic valve, a high pressure steam was injected into the reactor and maintained during the treatment time. The process of thermal treatment was followed by an abrupt pressure drop towards vacuum. The resulting autovaporization induced an "instant" cooling of the solid material. After the treatment, the seeds were recovered, dried and stored to be ready for extraction process.

#### III-1.2.c.iv. Extraction of solvent

The rapeseed sample was ground by the grinder (Grindomix, GM200 - F. Kurt Retsch GmbH & Co. KG, Haan, Germany) at the rate of 10000 rpm during 15 s, and the particle size of ground seed was 0.4 mm. 5 g sample of ground seed ( $d = 0.4 \text{ mm}$ ) was used for carrying out the extraction with 130 ml of hexane in circulation (soxhlet extraction) for 2 h; the

water-bath outside temperature in the flask was  $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ; the solvent temperature was maintained at its boiling point at  $69 \text{ }^\circ\text{C}$  and the homogeneity of operation was assured by a magnetic stirring at 400 rpm at the bottom of 250 ml flask. During the operation, sampling points was taken at the different time in order to determine the kinetic. The obtained mixture (solution includes hexane and oil) was separated under vacuum by helping a rotary evaporator (Rotavapor R-114 - Büchi - Switzerland); so rapeseed oil was separated and collected under vacuum 5 kPa (50 mbar abs), temperature at  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , during 30 min. The obtained oil was weighted by using an electronic balance of  $\pm 0.1 \text{ mg}$  precision (KERN 770 - 15. max. 200 g,  $d = 0.0001 \text{ g}$ , KERN & Sohn GmbH, Germany). The oil yield content was measured and presented in % per the basis of dry material (g/g of dry material).

#### III-1.2.c.v. Scanning electron microscopy (SEM)

We observed the ultra structure of rapeseeds with DIC treatment thanks to a scanning electron microscopy (SEM) Philips-FEI Quanta 200 ESEM/FEG,

accelerating tension 1-30 kV, resolution 3 nm, and elemental chemical analyse EDS. The measurements were carried out under partial vacuum and at an accelerating voltage of 15 kV, in the “Common Center of Analyses - CCA” of the University of La Rochelle, French.

### III-1.2.c.vi. Experimental design

Response surface methodology (RSM) based on the central composite scheme

Tableau III-1-1. Independent variable and levels used in treatment experimental process.

Variables of DIC	Symbols	Levels <sup>a</sup>				
		-α	-1	0	+1	+α
Processing pressure (MPa)	P	0.2	0.27	0.45	0.63	0.7
Processing time (s)	t	20	35	70	105	120

$\alpha$  (axial distance) =  $N^{0.25} = (2^k)^{0.25}$ , where  $N$  is the number of the orthogonal factorial design experiments and  $k$  is the number of operative parameters. In the present case,  $k = 2$ ,  $N = 2^3 = 8$  and  $\alpha = 1.4142$ .

<sup>a</sup> Transformation of variable levels from coded ( $X$ ) to uncoded could be obtained as:  $P = 0.45 + 0.18X$  and  $t = 70 + 35X$ .

Tableau III-1-1 lists the independent variables and their level. We used a 2 variable central composite rotatable experiment design, with 3 repetitions for the central point. The number of runs needed to carry out is 11.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{\substack{j=2 \\ j>i}}^n \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Where  $Y$  is the response;  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  and  $\beta_{ij}$  are the regression coefficients;  $x_i$ ,  $x_j$  are the independent variables;  $\varepsilon$  is the random error;  $i$  and  $j$  are the indices of the factors.

Response surface methodology was used to optimize these parameters. Based on the predicted model equation, surface plots were generated by “Statgraphics Plus” software. Analyses of variance ANOVA were performed to determine significant differences between independent variables.

### III-1.2.c.vii. Kinetic modeling

The model defined by Mounir and Allaf (2008) concerning the extraction kinetics was adopted. The parameters established according to this method were calculated

for two design variables. It allows the results to be statistically studied and the impact of operating parameters to be analyzed through “Statgraphics Plus” software. The main operative parameters of the DIC treatment were the steam pressure ( $P$ ) and the thermal treatment time ( $t$ ).

Tableau III-1-3 shows the factorial design matrix with the real operative parameters and also the response parameters.

A second-order polynomial model was used to express the responses as a function of the independent variables:

and considered as the main responses; they were the starting accessibility  $\delta Y_s$  (g/g DB), the effective diffusivity  $D_{\text{eff}}$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) and the final yields  $Y_\infty$  (g/g DB); this last reveals the oil availability within the porous medium. The DIC texturation normally implies a modification of technological abilities of the material, here correlated with the solvent extraction.

The starting accessibility reveals the part of the operation carried out through the convection between the solvent and the part of oil accessible at the medium surface; it normally lasts very short time. Diffusion phenomenon intervenes for much more time. There, it is usually

possible in our cases to limit the Crank solution (Crank, 1975) to its first term whose logarithmique presentation would be assumed to be linear:

$$\ln\left(\frac{Y_{\infty} - Y}{Y_{\infty} - Y_0}\right) = f(t) = kt + a$$

Where:

- Y the quantity of extracted oil at the time (instant) t, g of oil/g of the dry material (g/g DB),
- $Y_{\infty}$  the maximal quantity of extracted oil X when  $t \rightarrow \infty$ ,
- $Y_0$  the initial quantity of oil at the beginning of the zone concerned by diffusion evolution.

### III-1.2.d. RESULTS AND DISCUSSION

#### III-1.2.d.i. Experimental results

##### a. Kinetic of extraction

To identify the extraction kinetics, the measurements of total oil amounts were carried out for different samples towards 120 min, and the value of Y was identified to be based on the total weight of the dried material (not including water content -DB).

The result of kinetics showed that there was an increase of the oil yield quantity for all of the samples treated by DIC in comparison with the untreated sample. The yield obtained after 2 h extraction reaches a maximum of quantity of 0.468 to 0.482 (g/g DB) (weight/weight total

base on dry basis) for DIC treated samples and 0.315 (g/g DB) for untreated (control) sample. In addition, the oil yields obtained from the sample untreated by DIC was 0.481 (g/g DB) for 8h extraction.

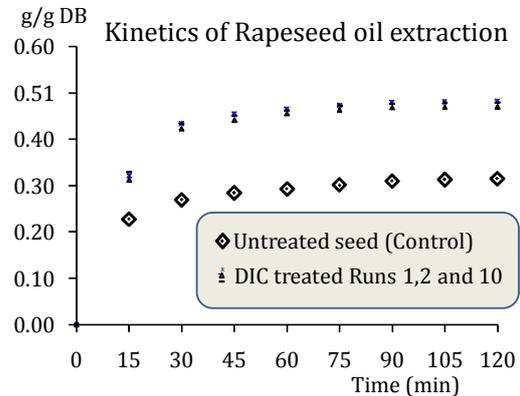


Figure III-1-2. n-hexan extraction kinetics of rapeseed oil.

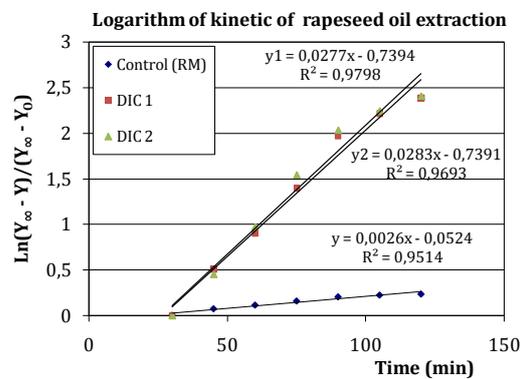


Figure III-1-3. Logarithmic presentation of rapeseed oil extracted by n-hexane: raw material (control) and DIC treated samples.

The linear approach curves of  $\ln\left(\frac{Y_{\infty}-Y}{Y_{\infty}-Y_0}\right) = f(t)$  were obtained in straight line with  $R^2$  systematically superior to 0.95.

Tableau III-1-2. Kinetics of rapeseed oil extraction.

T (min)	Quantité d'huile de colza extraite (g/g matière sèche MS) en fonction du temps.											
	RM	DIC 1	DIC 2	DIC 3	DIC 4	DIC 5	DIC 6	DIC 7	DIC 8	DIC 9	DIC 10	DIC 11
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	0.228	0.321	0.312	0.332	0.327	0.316	0.324	0.310	0.326	0.329	0.330	0.314
30	0.269	0.434	0.423	0.432	0.438	0.421	0.429	0.422	0.432	0.432	0.434	0.411
45	0.285	0.455	0.442	0.454	0.457	0.443	0.452	0.442	0.455	0.453	0.451	0.438
60	0.293	0.466	0.455	0.465	0.468	0.456	0.463	0.456	0.468	0.464	0.463	0.450
75	0.301	0.474	0.464	0.473	0.474	0.462	0.472	0.461	0.474	0.472	0.472	0.458
90	0.310	0.480	0.468	0.478	0.478	0.467	0.477	0.466	0.478	0.477	0.477	0.465
105	0.313	0.481	0.469	0.480	0.481	0.468	0.479	0.468	0.479	0.480	0.479	0.467
120	0.315	0.482	0.470	0.481	0.481	0.468	0.479	0.469	0.480	0.480	0.480	0.468

RM : échantillon de matière première (sans traité par DIC)  
 DIC i: échantillons à différentes conditions de traitement par DIC (i = 1 à 11)

**b. Extraction yields**

To identify the impact of the DIC parameters on the extraction oil, the yields of oil ( $Y_{\infty}$ ), the starting accessibility  $\delta Y_s$ , and the effective diffusivity  $D_{eff}$  were used as the principal responses. The same parameters were related to that of the untreated seeds (raw material) in order to get better comparison effects. The experimental responses are summarized

in Tableau III-1-3. In terms of yields, whatever the DIC treatment conditions, the oil quantity obtained after 2 h of extraction is higher than that obtained with untreated DIC seed (RM) sample. The availability of oil yields can increase until 48 to 53% for samples treated by DIC in comparison with the availability of oil yields of untreated material (RM).

Tableau III-1-3. Experimental data of the composite central design and the results of rapeseed oil yield after 2 hours extraction.

Run no.	DIC treatment		Crank's solution $R^2$	Yields of oil		Diffusivity		Starting accessibility	
	P (MPa)	t (s)		$Y_{\infty}$ (g/g DB)	Availability $Y_{\infty}/Y_{\infty RM}$ (%)	$D_{eff}$ ( $\cdot 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$ )	Improvement $D_{eff}/D_{eff(RM)}$ (%)	$\delta Y_s$ (g/g DB)	Ratio $\delta Y_s/Y_{\infty}$ (%)
DIC 1	0.70	70	0.980	0.482	153	7.497	1049	0.373	77.37
DIC 2	0.27	105	0.969	0.470	149	7.639	1069	0.362	76.94
DIC 3	0.63	35	0.979	0.481	153	7.552	1057	0.371	77.19
DIC 4	0.45	70	0.975	0.481	153	7.248	1014	0.387	80.53
DIC 5	0.45	20	0.954	0.468	149	7.538	1054	0.370	78.92
DIC 6	0.63	105	0.973	0.479	152	7.635	1068	0.368	76.69
DIC 7	0.2	70	0.981	0.469	149	7.431	1040	0.366	78.02
DIC 8	0.45	120	0.965	0.480	152	7.319	1024	0.384	79.91
DIC 9	0.45	70	0.986	0.480	152	7.566	1058	0.367	76.43
DIC 10	0.45	70	0.976	0.480	152	7.565	1058	0.370	77.12
DIC 11	0.27	35	0.986	0.468	148	8.014	1121	0.333	71.23
RM	-	-	0.951	0.315	100	0.715	100	0.084	26.71

**c. Effective Diffusivity**

From the slope  $k$  ( $s^{-1}$ ), it was possible to calculate the effective diffusivity  $D_{eff}$  ( $m^2/s$ ) assuming granules as spheric from:

$$D_{eff} = \frac{r_{eq}^2}{\pi^2} k$$

Tableau III-1-3 shows that the effective diffusivity of the treated DIC samples increased to be up to  $8.014 \cdot 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$  while it was  $0.715 \cdot 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$  for untreated DIC sample (RM), which means a maximal increasing of about 10 times higher than the untreated sample.

**d. Starting accessibility**

The starting accessibility  $\delta Y_s$ , expressed in g of oil per g of dry material, is defined as the amount of oil extracted in very short time (t near 0) through the convection of solvent interacting with the exchange surface. It was estimated as the difference between the calculated value  $Y_0$  obtained by extrapolating the diffusion model towards  $t = 0$  and the experimental value at this point related to the superficial and rapid effect (which is here =0):

$$\delta Y_s = Y_0 - 0 = Y_0$$

It was interesting to compare this quantity to the total yields  $Y_{\infty}$ :

$$\delta Y_s \% = \frac{\delta Y_s}{Y_\infty}$$

Tableau III-1-3 shows that DIC texturing has allowed the surface extraction effect to be greatly predominant; the starting accessibility ratio  $\delta Y_s/Y_\infty$  (%) for the DIC treated samples could have values between 71.23% and 80.53% against 26.71% for untreated raw material.

III-1.2.d.ii. Statistical responses:

*a. Impact of DIC parameters on the oil extraction yields*

The Pareto chart obtaining from the experimental data for different DIC treated samples (Figure III-1-4) shows the saturated steam pressure as the main operative parameter effecting the extraction yields of oil; the higher the steam pressure, the higher the extraction yields.

The thermal treatment time has also a significant effect. It was possible to establish a regression second-order empirical model of yields versus DIC with a regression coefficient  $R^2$  equal to 0.90 which means a good fit with experiments.

From the empirical regression model, it was possible to optimize DIC operating conditions for obtaining the maximum of the oil yields of 0.48 g of oil/g of dry

$$Y_\infty = 0.430539 + 0.10759P + 0.000487t - 0.077289P^2 - 0.0001389Pt - 0.0000026t^2$$

Where: P (MPa) is the steam pressure and t (s) is the thermal treatment time of DIC.

*b. Effective diffusivity and Starting accessibility*

Although there is a high impact of the DIC treatment on the effective diffusivity and starting accessibility of the oil extraction, they have a very slow effect of the Pareto diagram. It does mean our choice of operative parameters and their own ranges were too short for identifying such

material. They are the steam pressure  $P = 0.63$  MPa and the treatment time  $t = 77$  s.

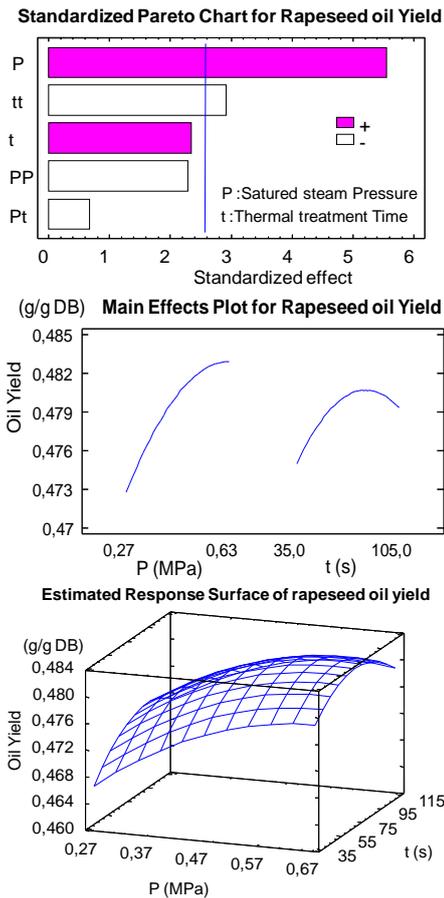
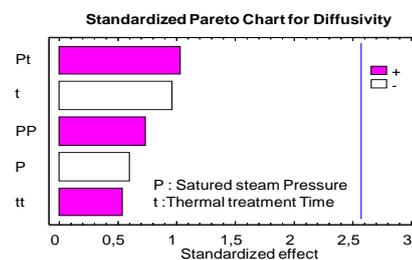


Figure III-1-4. Effect of DIC treatment on total oil yield of rapeseed extraction.

impacts compared with raw material and measurement variabilities.



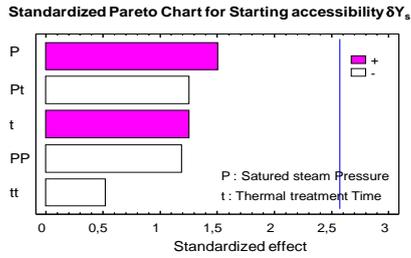


Figure III-1-5. Diagram of Pareto of DIC effect for the effective diffusivity (left) and for starting accessibility (right) of rapeseed extraction.

### III-1.2.d.iii. Scanning electron microscopy observation

To understand the modification of functional properties due to the DIC treatment, the microstructure changes after DIC treatments was observed by scanning electronic microscopy SEM, for DIC treated and untreated rapeseeds.

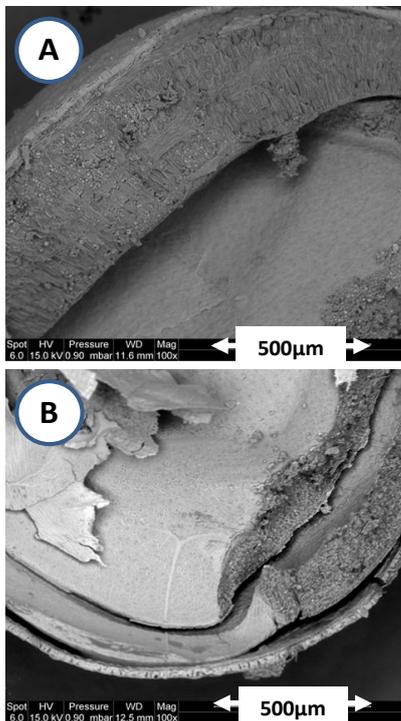


Figure III-1-6. Microstructure of untreated seed (A) and DIC treated rapeseed seeds (B) ( $P = 0.63$  MPa,  $t = 70$  s).

It is noted that the DIC treated rapeseed have the broken structure with the traces between the kernel and the cover (Figure III-1-6) and the holes inside (Figure III-1-7). These images showing the great impact of DIC on the microstructure of rapeseed may prove the improving of extraction

after DIC treatment on the yields and kinetics.

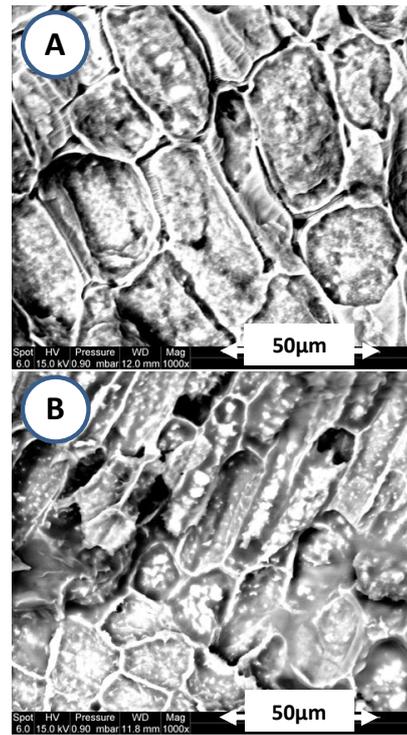


Figure III-1-7. Internal microstructure of untreated seed (A) and DIC treated rapeseed seeds (B) ( $P = 0.63$  MPa,  $t = 70$  s).

### III-1.2.e. CONCLUSION

A great impact of texturing by DIC on the solvent (n-hexan) extraction of rapeseed oil was observed. The results have proved that the DIC treatment had a positive impact on the oil yields of extraction. For the extraction kinetics, the DIC treatment could increase more than 10 times the effective diffusivity and more than twice the starting accessibility. The optimum of operating parameters of DIC was proposed as  $P = 0.63$  MPa and  $t = 77$  s. It was then possible to propose to use the DIC technology as a pre-treatment for the solvent extraction process; its impact is normally due to the modification of the mechanical structure of material, which greatly increases the technological abilities.

### ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge CDA Community (Communauté d'Agglomération de La

Rochelle - France) for the fellowship to realize this work.

### III-1.3. ANALYSES COMPLEMENTAIRES DES PARAMETRES OPERATOIRES DE LA DIC SUR L'EXTRACTION DE L'HUILE DE COLZA

#### III-1.3.a. EFFET DU TEMPS DE TRAITEMENT ET DU NOMBRE DE DETENTES

L'impact d'autres paramètres opératoires DIC sur l'opération d'extraction par solvant a pu être abordé. Le temps de traitement thermique  $t$  et le nombre de détentes  $C$  avaient, dans le cas de l'extraction d'huiles essentielles, eu une importance particulière. Ils traduisaient alors, respectivement l'évaporation et l'autovaporisation ; l'effet pratiquement négligeable de  $t$  et l'effet positif très significatif de  $C$ , avaient alors montré que l'extraction des huiles essentielles par DIC était principalement due à l'autovaporisation (Besombes, 2008).

Dans le cas actuel, ces paramètres devront jouer un rôle tout à fait distinct en raison de la nature non volatile du composé sollicité (huile végétale). Le temps de traitement thermique  $t$  devrait avoir un certain impact dans l'état de dégradation des parois cellulaires ce qui pourrait contribuer à augmenter le rendement. D'autre part, le nombre de détentes  $C$  devrait, dans une certaine mesure, intervenir dans le degré d'expansion et éventuellement de rupture des parois cellulaires, contribuant ainsi à l'augmentation de la disponibilité de l'huile des grains ainsi traités. La détente instantanée vers le vide pourrait éventuellement causer une certaine expulsion mécanique de l'huile, ce qui se traduirait alors par une baisse de la quantité d'huile à extraire par solvant.

Le prétraitement DIC a donc été réalisé à  $P$  et  $W$  constants de 0,63 MPa, et 5 g H<sub>2</sub>O/100 g MS, respectivement. La variation du temps de traitement et du nombre de détentes comme paramètres opératoires, est réalisée selon un plan d'expériences organisé comme suit :

Tableau III-1-4. Paramètres opératoires et limites de variation adoptés dans le plan d'expériences DIC réalisé avec une pression de vapeur d'eau saturée constante  $P = 0,63\text{MPa}$ , une humidité des graines de  $W = 5\% \text{MS}$ .

Paramètres opératoire de DIC	Symbole	Niveau				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Temps de traitement (s)	$t$	20	29	50	71	80
Nombre de détentes	$n$	1	2	5	8	9

Le rendement de l'huile extraite  $Y_{\infty}$  au bout de 2 heures d'extraction à l'hexane à 90 °C est choisi comme variable dépendante (paramètre de réponse).

Tableau III-1-5. Rendement d'extrait de colza après 2 heures avec les différents points de traitement par DIC et le produit non traité (MP) ( $P = 0,63 \text{MPa}$  ; humidité initiale de 5% MS).

Essai n°.	Condition de traitement DIC		Rendement d'huile extraite	
	$t$ (s)	$n$	$Y_{\infty}$ (g/g MS)	$\frac{Y_{\infty}}{Y_{\infty RM}}$ (%)
1	29	2	0,468	149
2	71	2	0,480	152
3	50	5	0,480	152
4	29	8	0,461	146
5	50	9	0,462	146
6	80	5	0,482	153
7	71	8	0,473	150
8	50	5	0,470	149
9	50	5	0,480	152
10	50	1	0,480	152

11	20	5	0,467	148
MP	-	-	0,315	100

A partir de la réponse retenue (rendement), le traitement statistique à l'aide du logiciel Statgraphics permet d'obtenir un diagramme de Pareto montrant des effets significatifs du temps de traitement et du nombre des détente. Le premier intervient positivement avec un rendement qui augmente avec le temps de traitement thermique. L'intervention significative du nombre des détente est négative ; l'augmentation du nombre de détente contribue à diminuer la quantité d'huile extraite par solvant à la suite du traitement par DIC.

Les principaux effets et la surface de réponse montrent ces résultats d'une façon un peu plus quantifiée (Figure III-1-8).

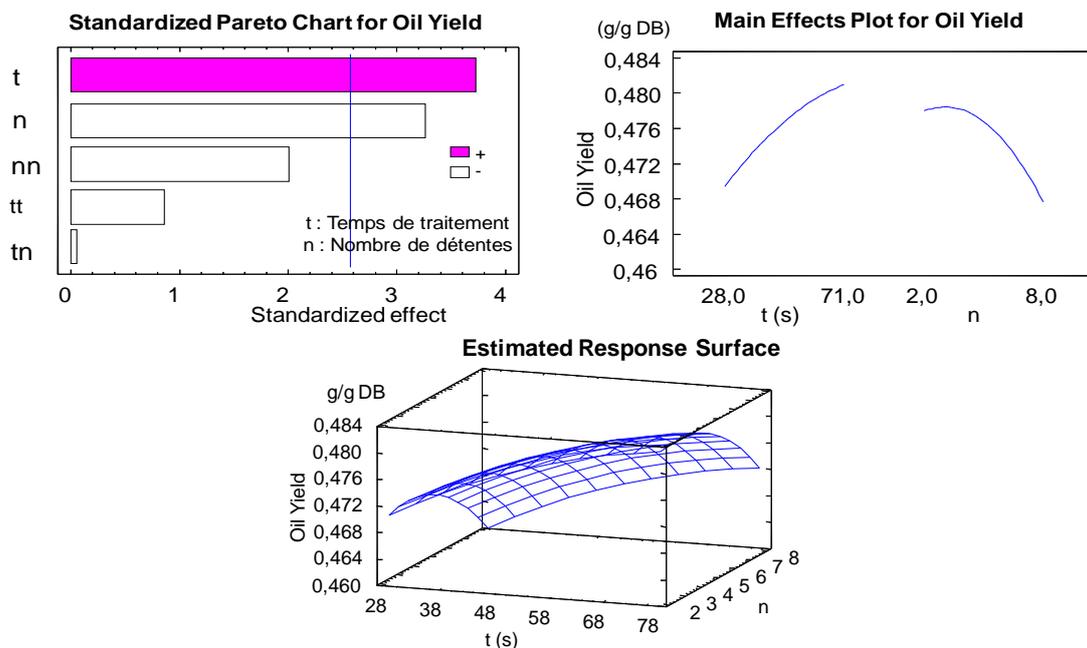


Figure III-1-8. Les effets de traitement DIC sur le rendement total de l'huile extraite.

Par ailleurs, le modèle empirique de second ordre issu de ce plan d'expériences est obtenu avec  $R^2 = 0,85$ , ce qui prouve un niveau de validité satisfaisant de ce modèle :

$$Y_{\infty} = 0,4521 + 0,000618t + 0,00281n - 0,00000344t^2 - 0,0000017tn - 0,000445n^2$$

A partir de ces résultats, nous avons pu déterminer le point de traitement DIC optimal : un temps de traitement de 80 s et 3 cycles de détente DIC, avec une pression de traitement de 0,63 MPa et une teneur d'humidité initiale de l'eau dans le produit de 5% BS.

### III-1.3.b. EFFET DE LA TENEUR EN EAU

La teneur en eau des grains de colza peut intervenir comme paramètre opératoire DIC. La quantité de vapeur d'eau générée au cours de la détente instantanée ainsi que le comportement thermo-rhéologique de la matière devront nécessairement jouer un rôle tout particulier dans l'expansion de la matière et donc dans l'aptitude technologique de la matière à travers la diffusivité, la disponibilité et l'accessibilité de l'huile vis-à-vis de l'extraction par solvant. Ce paramètre opératoire pourrait également jouer un autre rôle tout à fait distinct signalé à plusieurs reprises par divers travaux, sans pour autant qu'il ne soit complètement analysé ni quantifié ; il s'agit de la possibilité d'expulsion (d'éjection) de molécules non volatiles vers l'extérieur du grain, sous l'effet de la génération instantanée de

vapeur d'eau par détente abrupte. Le temps de détente n'ayant pas pu être étudié pour des raisons techniques, la quantité d'humidité a été le seul paramètre opératoire qu'il était possible de changer et d'étudier dans cette partie du travail, tout en cherchant à quantifier la quantité ayant éventuellement subi ladite expulsion mécanique de l'huile, ce qui se traduirait alors par une baisse de la quantité d'huile résiduelle dans la matière.

L'impact de la teneur en eau initiale dans le traitement DIC sur l'extraction par solvant (n-hexane) de l'huile de colza a été étudié avec un traitement DIC réalisé à pression de vapeur, à temps de traitement et à nombre de cycles constants, respectivement  $P = 0,7$  MPa,  $t = 30$  s et 1 cycle.

Après le traitement, les produits sont séchés pour être remis à l'humidité initiale de 5% MS et broyés avant d'être utilisés pour l'extraction avec une taille particulaire moyenne de 0,4mm.

Tableau III-1-6. Extraction de colza par l'hexane ( $T^\circ = 90$  °C, temps d'extraction  $t = 2$  h) à la suite d'un traitement DIC sur du colza à diverses teneurs en humidité.

Essai	Teneur en eau (% MS)	Pression (MPa)	Temps de traitement (s)	Rendement extrait $Y_\infty$ (g/g MS)	$Y_\infty/Y_{\infty RM}$ (%)
1	5	0,7	30	0,480	152
2	11	0,7	30	0,480	152
3	18	0,7	30	0,478	152
4	25	0,7	30	0,442	140
5	33	0,7	30	0,377	119
6	43	0,7	30	0,317	101
7	54	0,7	30	0,316	100
8	67	0,7	30	0,283	90
RM (control)	5	-	-	0,315	100

Il est à noter la présence d'une teneur en eau optimale capable d'améliorer la quantité d'huile obtenue en deux heures d'extraction par solvant ; le taux d'amélioration par comparaison avec la matière première non traitée peut atteindre 152%.

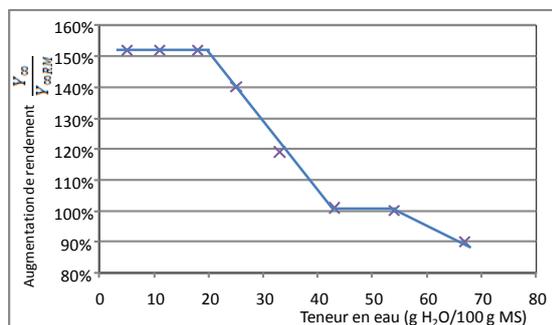


Figure III-1-9. L'effet de la DIC sur l'amélioration du rendement en huile extraite par extraction par solvant (conditions de DIC :  $P = 0,7$  MPa,  $t = 30$  s).

L'intervention de plus en plus « négative » avec l'augmentation de la teneur en eau au-delà de 20 g H<sub>2</sub>O/100 g MS, devrait traduire une extraction directe lors de la détente instantanée DIC (Figure III-1-9). Le phénomène ne peut alors être dû qu'à un impact d'éjection ou d'expulsion mécanique en raison de la nature non volatile de l'huile dans cette gamme de température.

D'autres études plus approfondies devront être réalisées dans l'avenir en vue de prouver le phénomène, puis identifier, récupérer et quantifier la quantité d'huile et son évolution. L'impact technologique de ce phénomène éventuel serait particulièrement important : un traitement DIC bien optimisé devrait pouvoir extraire directement par éjection mécanique une quantité d'huile de colza pouvant aller jusqu'à 40% de l'huile, sans besoin de faire intervenir aucun solvant.



---

## CHAPITRE III-2.

### EFFETS DE LA TEXTURATION PAR DIC SUR L'EXTRACTION DE L'HUILE DE JATROPHA

---

Ce chapitre présente les résultats de l'extraction par solvant (hexane) de l'huile de jatropha à partir de noyaux traités et non traités par DIC. L'objectif de ce travail est de déterminer l'impact de la Détente Instantanée Contrôlée (DIC) technologie sur l'extraction de l'huile. Le jatropha utilisé pour ce travail, acheté au Vietnam, comprennent environ de 38% d'écales et 64% de noyaux en masse totale. Seul le noyau est utilisé pour ce procédé.

#### III-2.1. RÉSUMÉ DE L'ARTICLE 2

Les deux principaux paramètres opératoires de la DIC, à savoir la pression de vapeur (P) dans la chambre de traitement et le temps de traitement thermique (t), selon lesquels a été réalisé un plan d'expériences à 2 paramètres, donnent lieu à 11 points expérimentaux avec 3 répétitions au centre. Le traitement DIC est appliqué sur des noyaux de jatropha à 6% de teneur en eau. Les réponses que nous avons tout particulièrement considérées dans notre travail sont la cinétique et le rendement d'extraction par l'hexane en tant que solvant. Les résultats de cinétique d'extraction ont été analysés en utilisant la méthode de Mounir et Allaf (2008) afin de déterminer la diffusivité effective et l'accessibilité initiale pendant le processus d'extraction.

L'étude du rendement et de la cinétique d'extraction par solvant, réalisée pour des durées allant de 15 min à 2 h, a permis d'établir une analyse de l'opération par comparaison avec la matière première (graines broyées non traitées par DIC).

La DIC en tant que pré-traitement des noyaux de jatropha en vue de l'extraction par solvant de l'huile induit une modification des aptitudes technologiques traduite par une amélioration de l'opération en termes de cinétique, de quantité de l'huile totale extraite, de la diffusivité effective et de l'accessibilité initiale. Le taux d'amélioration dépend des conditions opératoires du traitement DIC.

##### III-2.1.a. RENDEMENT DE L'HUILE EXTRAITE

Les produits traités par DIC permettent d'extraire en une heure la même quantité qui, généralement ne peut être extraite qu'au bout de 8 heures avec la matière première non prétraitée (0,501 g/g MS). En vue de mieux mettre en évidence l'aspect comparatif de notre étude, nous avons défini un « taux d'amélioration de l'extraction totale » en tant que principal paramètre de réponse. Ce paramètre, traduisant la quantité maximale (rendement) de l'huile extraite à partir de graines traitées par DIC rapportée à celle extraite à partir de la matière non traitée  $\frac{Y_{\infty}}{Y_{\infty RM}}$ , sera le principal paramètre de réponse utilisé pour quantifier l'effet des différents paramètres opératoires de la DIC.

Nous avons remarqué que, quel que soit le marqueur considéré, l'amélioration du rendement d'huile générée par le prétraitement DIC, peut atteindre 112 %. Concernant les paramètres opératoires, l'augmentation de la pression et du temps de traitement augmente le rendement d'huile extraite.

### III-2.1.b. PRÉSENTATION LOGARITHMIQUE DE LA CINÉTIQUE

La solution de la deuxième loi de Fick, pour une sphère dans ce cas précis dans l'Éq. II-1-4. :

$$\frac{Y_{\infty} - Y}{Y_{\infty} - Y_0} = \sum A_i \exp(-q_i^2 \tau)$$

Avec

- $Y_{\infty}$  : rendement ou teneur maximale d'huile extraite au bout de 2 h (mg/g MS).
- $Y$  : teneur d'huile extraite à t (mg/g MS).
- $Y_0$  : teneur d'huile dans le solvant juste après le moment de démarrage, supposée extraite par convection du solvant interagissant avec la surface d'échnage du matériau (mg/g MS).

En se limitant à l'utilisation du premier terme de la série, on peut estimer la diffusivité effective de l'opération d'extraction par l'hexane comme solvant. Ainsi, dans la limite des précisions issues des conditions opératoires et de la variabilité inévitable de la matière première, les courbes expérimentales traduisant la cinétique d'extraction de l'huile de jatropha en fonction du temps. La présentation logarithmique de la quantité relative d'huile extraite de forme  $\text{Ln} \frac{Y_{\infty} - Y}{Y_{\infty} - Y_0}$  en fonction du temps (t) d'extraction devra, à l'aide de l'approximation de la solution de Crank à son premier terme, mener à une représentation linéaire comme l'Éq. III-1-1. :

$$\text{Éq. III-2-1.} \quad y = \text{Ln} \frac{Y_{\infty} - Y}{Y_{\infty} - Y_0} = -kt + \text{Ln}(A)$$

Cette représentation effectuée pour les divers résultats expérimentaux à l'exception des points voisins de l'origine du temps, permet donc d'obtenir différentes droites dont la pente k permet la détermination de la diffusivité. L'extrapolation à l'origine permet d'identifier l'accessibilité du démarrage de l'échantillon considéré.

Notons dans les limites des résultats de la présente étude, les tendances de variation sous forme de droites sont généralement obtenues avec une  $R^2$  systématiquement supérieur à 90%, ce qui permet, d'une certaine façon, de vérifier la pertinence du modèle d'extraction ainsi adopté.

L'ensemble de cette analyse cinétique a été appliqué à tous les points du plan d'expériences du traitement par DIC ainsi qu'à la matière première, ce qui permet de réaliser une étude statistique des paramètres de réponse à savoir le rendement, la diffusivité effective, l'accessibilité initiale. Les résultats sont présentés sous forme du diagramme de Pareto, des effets des paramètres opératoires, de la surface de réponse, du modèle empirique, de  $R^2$  et de l'optimum.

### III-2.1.c. DIFFUSIVITÉ EFFECTIVE

Le diagramme de Pareto montre un effet significatif de la pression vapeur d'eau saturante (donc de la température de traitement) et plus particulièrement de la durée de traitement thermique DIC sur la diffusivité effective. Celle-ci a pu ainsi devenir plus de deux fois supérieure à celle de la matière première : jusqu'à  $5,90 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s contre  $2,42 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s pour le produit non traité par DIC. Cette augmentation peut atteindre 244%. La réponse de l'effet est présentée dans la figure suivante et les résultats sont montrés dans l'article 2.

### III-2.1.d. L'ACCESSIBILITÉ INITIALE

La détermination, à partir de l'étude de la cinétique, de l'accessibilité initiale de l'extraction montre un taux de l'accessibilité initiale  $\delta Y_s \% = \frac{\delta Y_s}{Y_\infty}$  des produits traités par DIC pouvant atteindre 92,58% contre 75,91% pour le produit non traité par DIC, soit une augmentation maximale de 124% par rapport au produit sans traitement DIC. Le diagramme de Pareto montre un grand effet significatif de la pression vapeur d'eau saturante et de la durée de traitement thermique DIC sur l'accessibilité initiale  $\delta Y_s$ .

### III-2.1.e. OBSERVATION DE TEXTURISATION

Des observations en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont confirmé l'hypothèse de l'effet de DIC par la texturisation et montré une modification de la structure des graines après traitement par DIC. La modification structurale a un impact direct (positif) sur la cinétique et le rendement d'extraction.

## III-2.2. ARTICLE 2: IMPACT OF TEXTURING BY INSTANT CONTROLLED PRESSURE DROP ON SOLVENT EXTRACTION OF JATROPHA CURCAS OIL

*Cuong NGUYEN VAN<sup>1,2</sup>, Karim ALLAF<sup>1</sup>*

*1 University of La Rochelle. Pôle Science and Technology. Research team of Technologies for Agro-Industry TAI. Laboratory of Transfer Phenomena and Instantaneity in Agro-industry and Building, Av. Michel Crépeau, 17042 La Rochelle Cedex 01, France.*

*2 CanTho University, College of Technology, Street 3/2, Cantho City, Vietnam.*

### Abstract

The impact of Détente Instantanée Contrôlée - DIC (French for Instant controlled pressure drop) treatment on the oil hexane extraction process from jatropha curcas seed was investigated. A response surface methodology based on central composite rotatable design was used to analyze the influence of the different DIC operative parameters and optimize the treatment in terms of saturated steam pressure ( $P = 0.7$  MPa) and thermal treatment time ( $t = 70$  s). Whatever DIC treatment conditions the yield of oil obtained, after 2 hours of extraction, was higher than that of the untreated DIC sample (RM); and the extraction rate (kinetics) of treated DIC samples was faster than the RM sample. The effective diffusivity of the treated DIC samples can reach a value  $5.13 \cdot 10^{-12}$  to  $5.90 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  while it is about  $2.42 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  for the RM sample. The starting accessibility can reach 92.58% as against 75.91% for the RM sample. The scanning electron microscopy (SEM) micrographs provided evidence modifications of structure of seeds due to the DIC treatment.

**Keywords :** Jatropha, Instant controlled pressure drop DIC, lipid, vegetable oil, extraction.

### III-2.2.a. INTRODUCTION

In the recent years, jatropha curcas for the production of biodiesel has been investigated. Jatropha curcas is one of non-edible oils, which is cultivated in the Central and South America, South-east Asia, India and Africa, in the tropical and subtropical parts of the World. It does not

compete with conventional food or feed crops as rapeseed, sunflower seed, etc. This allows it to be a perfect sources for non edible uses (recently as biodiesel source) (Heller, 1996).

The jatropha seed resembles the castor seed in shape, but is smaller in size and darker in brown color. The seed yield is up

to 5 tons/ha (Heller, 1996). The kernel of jatropha forms a large proportion of the seed for  $61.3 \pm 3.1\%$ . There was a large variation in the contents of crude protein (19-31%), lipid (43-59%), neutral detergent fiber (3.5-6.1%), and ash (3.4–5.0%). The gross energy of the kernels was relatively similar ( $28.5\text{--}31.2 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ) (Makkar et al., 1997).

The jatropha oil is regarded as a potential fuel substitute, which has 16 - 18 carbon atoms while diesel is a hydrocarbon with 8 - 10 carbon atoms per molecule (Openshaw, 2000). Jatropha oil contains more than 75% unsaturated fatty acid that was reflected in the pour and cloud point of the oil. The fatty acid composition of jatropha curcas oil is dominated by palmitic acid C16:0 (14.1 – 15.3%), stearic acid C18:0 (3.7 – 9.8%), oleic acid C18:1 (34.3 – 45.8%) and linoleic acid C18:2 (29.0 – 44.2%). Other fatty acids include capric acid, myristic acid C14:0 (0 – 0.1%), palmitoleic acid C16:1 (0 – 1.3%), linolenic acid C18:3 (0 – 0.3%), arachidic acid C20:0 (0 – 0.3%) and behenic acid C22:0 (0 – 0.2%) (Gübitz et al., 1999).

Various methods for recovering the oil from jatropha seeds, including extraction with organic solvents and water, have been investigated, also the enzyme-supported aqueous extraction. Comparing to hexane extraction (98%), the oil extraction using water yielded only 38% and using several cell wall degrading enzymes during aqueous extraction could obtain a maximum yield of 86% of total oil content of seed (Winkler et al., 1997a). Extraction by enzyme assisted three phase partitioning obtained 97% of oil yield (Shah et al., 2004), 74% of oil yield was obtained by ultrasonication assisted aqueous enzymatic oil extraction (Shah et al., 2005). Besides, mechanical extractions were carried out with an engine driven crew presses 75 - 80%, manual ram

presses only achieved 60 - 65% of oil yield (Achten et al., 2008).

The application of Détente Instantanée Contrôlée - DIC (in French for Instantaneous - controlled pressure drop) treatment for extraction is one of the new extraction techniques which are shorter extracted time and reduce the consumption of solvent. The DIC technology was defined, patented and developed by Allaf et al. (1993). This technique has been applied successfully for industrially drying and texturing various biological products (Louka and Allaf, 2002; Cong, 2003; Haddad et al., 2008). The DIC was successfully applied for extraction volatile compounds and essential oils (Kristiawan et al., 2004; Besombes et al., 2007). It has been also used effectively for improving the yields of rapeseed oil extraction through the texturing impact (Cuong et al., 2009).

The aim of this work is to study the impact of DIC treatment on the oil hexane extraction from the jatropha curcas seed.

### III-2.2.b. MATERIALS AND METHODS

#### III-2.2.b.i. Raw materials

Jatropha curcas seeds were purchased from the farmers in the South of Vietnam. The seeds were selected according to their condition where damaged seeds were discarded before seeds in good condition were cleaned, de-hulled and hot-air dried at 40 °C to arrive the moisture content 6% (dry basis – db). The kernel weight ratio is 62% versus 38% for shell parts. Then, they were stored in a room temperature at laboratory before treated by DIC and extraction. After DIC treatment, the samples were dried at room temperature until the moisture content 6% db. All of the treated and untreated samples were ground before extraction. The particle size of 0.4 mm of ground kernel was measured by a sieve machine (FRITSCH) with the

amplitude 1.5 mm and 10 min of sieving time. The hexane used for extraction was purchased from Carlo Erba (Val de Reuil, France).

### III-2.2.b.ii. Measurement of moisture content

Moisture content of ground seed was determined by using oven dry method. A 2-3 g of each sample was placed in a dish and was dried for 24 h at 105 °C. Also, an infrared moisture analyzer was used (Mettler Toledo LP-16 Infrared Dryer/Moisture Analyzer with Mettler Toledo PE360 Balance-Bishop International Akron, OH, USA). Two results obtained were fairly consistent together ( $\pm 0.5\%$  db). The initial water content of the ground seeds before extraction was 6%db.

### III-2.2.b.iii. DIC process

In so far as hydro-thermo-mechanical treatment operation, DIC treatment is a high temperature short time heating (HTST) (up to 160 °C, during some tens of seconds). It is characterized by an instant pressure drop towards the vacuum (about 5 kPa), which causes autovaporization and product cooling. The pressure drop induces a whole swelling of the product and a possible controlled destruction of cell walls; it also releases volatile compounds. The thermodynamics of instantaneity can greatly contribute to the phase separation and be modeled to explicate this process.

#### a. Experimental set up

The experimental setup is composed of three main elements as Figure III-2-1:

- The processing reactor 3, where we place the sample to be treated,
- The vacuum system, which consists of a vacuum tank 5 with the volume 130 times greater than the processing reactor 3, an adequate

vacuum pump 6. The initial vacuum level is maintained at about 5 kPa in the experiments.

- The pneumatic valve 4 that assures an instant connection between the vacuum tank and the processing reactor. This valve can be opened in the very short time (less than 0.2 s) in order to ensure the abrupt pressure drop ( $\Delta P/\Delta t > 0.5$  MPa/s) within the reactor.

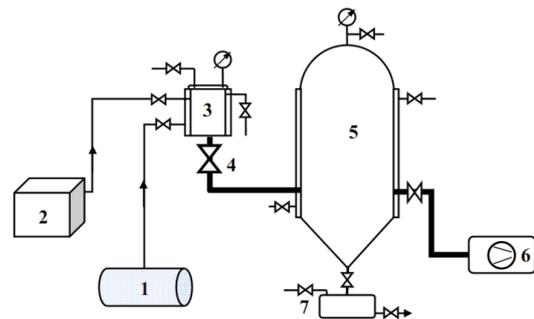


Figure III-2-1. Schematic diagram of DIC system: 1. air compressor; 2. steam generator; 3. processing vessel; 4. quick pneumatic motion valve; 5. vacuum tank; 6. vacuum pump; 7. reservoir of liquid

#### b. DIC treatment

A 20 g of jatropha seed (kernel) sample (6% db) was firstly placed in the DIC treatment vessel where a first vacuum stage was established to reduce the resistance regarding the steam diffusion, which acts as heating fluid through the material, and improve the heat transfer. After the closure of pneumatic valve, a high pressure steam was injected into the reactor and kept constant during the treatment time. The thermal treatment stage was followed by an abrupt pressure drop towards vacuum. The resulting autovaporisation induced an “instant” cooling of the solid material. After the treatment, jatropha seeds were dried to be ready for extraction.

### III-2.2.b.iv. Extraction of solvent

Jatropha kernel sample was ground by the grinder (Grindomix, GM200 - F. Kurt Retsch GmbH & Co. KG, Haan, Germany)

at the rate of 10000 rpm during 10 s, and the particle size of the kernel was 0.4 mm. A sample 5 g of kernel (0.4 mm) was used for realizing the extraction in circulation (soxhlet extraction) with 130 ml of hexane for 2 h; the water-bath outside temperature in the flask was  $90 \pm 2$  °C; the solvent temperature was maintained at its boiling point at 69 °C and the homogeneity of operation was assured by a magnetic stirring at 400 rpm at the bottom of 250 ml flask. During the operation, sampling points was taken at the different time in order to determine the kinetic. The hexane and jatropa oil mixture was separated under vacuum thanks to a rotary evaporator (Rotavapor R-114 - Büchi - Switzerland); so jatropa oil was separated and collected under vacuum 5 kPa (50 mbar abs), temperature at 40 °C, during 30 min. The obtained oil was weighted by using an electronic balance of  $\pm 0.1$  mg precision (KERN 770 - 15. max. 200 g, d = 0.0001 g, KERN & Sohn GmbH, Germany). The oil yield content was measured and presented in % per the basis of dry material (g/g of dry material).

### III-2.2.b.v. Scanning electron microscopy observation (SEM)

We observed the ultra structure of the seeds with DIC treatment thanks to a scanning electron microscopy (SEM) Philips-FEI Quanta 200 ESEM/FEG, accelerating tension 1-30 kV, resolution 3 nm, and elemental chemical analyse EDS. The measurements were carried out under partial vacuum and at an accelerating voltage of 15 kV, in the "Common Center of Analyses - CCA" at the University of La Rochelle, France.

### III-2.2.b.vi. Experimental design

Response surface methodology (RSM) based on the central composite scheme for two design variables. It allows the results to be statistically studied and the

impact of operating parameters to be analyzed through "Statgraphics Plus" software.

Tableau III-2-1. Independent variables and coded and real values used in treatment experimental process.

Variables of DIC	Levels <sup>a</sup>				
	-α	-1	0	+1	+α
Processing pressure P (MPa)	0.3	0.36	0.5	0.64	0.7
Processing time t (s)	20	27	45	63	70

$\alpha$  (axial distance) =  $N^{0.25} = (2^k)^{0.25}$ , where N is the number of the orthogonal factorial design experiments and k is the number of operative parameters. In the present case, k = 2, N = 2<sup>3</sup> = 8 and α = 1.4142.

<sup>a</sup> Transformation of variable levels from coded (X) to uncoded could be obtained as: P = 0.5 + 0.14X and t = 45 + 18X.

The main operative parameters of the DIC treatment were the saturated steam pressure (P) and the thermal treatment time (t). Tableau III-2-1 lists the ranges of independent variables. A 2 variable central composite rotatable experiment design, with 3 central point repetitions, was used so the number of experiments was 11. Tableau III-2-3 shows the factorial design matrix with the real operative parameters and also the results of this experience.

### III-2.2.b.vii. Analysis method

A second-order polynomial model could express the responses as a function of the independent variables:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Where Y is the response;  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  and  $\beta_{ij}$  are the regression coefficients;  $x_i$ ,  $x_j$  are the independent variables;  $\varepsilon$  is random error; i and j are the indices of the factors.

Response surface methodology was used to optimize these parameters. Based on the predicted model equation, surface plots were generated by "Statgraphics

Plus” software. Analyses of variance ANOVA were performed to determine significant differences between independent variable.

The kinetic parameters established according to the method of Mounir and Allaf (2008) were determined as the main responses; they were the starting accessibility, the effective diffusivity and final availability or oil yields. The modification of technological abilities due to the new structure allows the extraction kinetics to improve. Normally it may lead to a higher starting accessibility and a greater effective diffusivity. Even the total amount of the compound (here the oil) to be extracted (yields  $X_{\infty}$  at  $t \rightarrow \infty$ ), also depends on the structural transformation. This characteristic  $X_{\infty}$  has then to reveal the “availability” of such a compound to be extracted from the product (Mounir and Allaf, 2008).

The diffusivity of the solvent within the solid matrix closely depends on the structure porosity, shape and number of holes, tortuosity, etc. By coupling the grinding and DIC texturing, effective diffusivity of the solvent was possible to increase.

Independantly of diffusion, the extraction process may start by direct interaction between solvent and exchange surface of the solid material. Thanks to agitation, it normally is a convective interaction and as the solubilization of the compound (here the oil) is assumed to be instantaneous, this stage of extraction is achieved in short time. The “starting accessibility  $\delta Y_s$ ” may reveal this phenomenon which strictly depends on the specific surface area and expansion ratio. Thus, diffusion process has to be considered independently of this starting point of the operation.

### III-2.2.c. RESULTS AND DISCUSSION

#### III-2.2.c.i. Experimental results

##### a. Extraction kinetics

Experiments carried out for determining the oil extraction kinetics were performed between the starting point ( $t = 0$  min) and 120 min. The amount of extracted oil at each point was identified based on the total weight of the dried material (not including water content -DB).

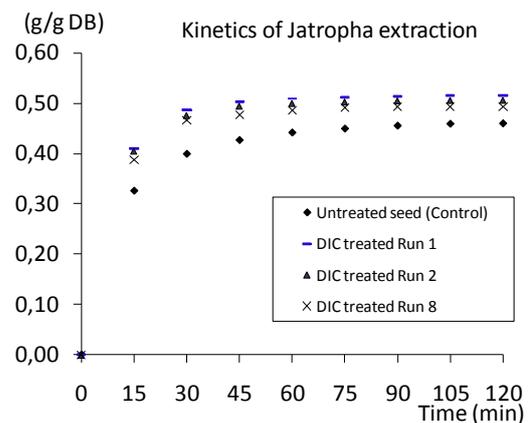


Figure III-2-2. Kinetics of jatropha oil extraction.

It is noted that the extracted oil quantity increases with the time and reaches a maximum of quantity of 0.515 (g/g DB) for an adequate DIC treated sample in 45 min as against 0.459 (g/g DB) for untreated (control) sample after 2 hours. In addition, the yields of oil obtained from extraction of jatropha kernel untreated by DIC was 0.501 (g/g DB) for 8 h extraction. Figure III-2-2 presents the kinetics of extraction of jatropha oil. There is an improvement in the extraction rate and the oil yields for all DIC samples.

##### b. Analysis of diffusion stage

By assuming the diffusion stage includes the whole operation but the starting point, Crank’s solution would be used (Crank, 1975). In the present approach, it was possible to limit this solution to its first term allowing the kinetic curve to be expressed with an exponential form.

Logarithmic form would then lead to a linear presentation:

$$\ln\left(\frac{Y_{\infty} - Y}{Y_{\infty} - Y_0}\right) = f(t)$$

Where:  $Y$ ,  $Y_{\infty}$ , and  $Y_0$ , (g of oil/g of the dry material DB) are the quantity of extracted oil versus time  $t$ , at  $t \rightarrow \infty$  (extraction yields), and the initial amount of extracted oil before the beginning of the diffusion stage, respectively.

Such analysis had to be used for both untreated and DIC treated samples.

The linear approach curves of  $\ln\left(\frac{Y_{\infty} - Y}{Y_{\infty} - Y_0}\right) = f(t)$  were obtained in

straight line with  $R^2$  systematically superior to 0.90.

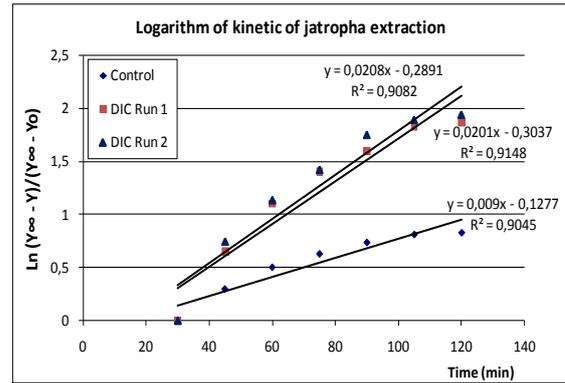


Figure III-2-3. Logarithmic presentation of jatropa oil extracted by hexane: raw material (control) and DIC treated samples

Tableau III-2-2. Kinetic of jatropa extraction by hexane.

t (min)	Yeilds of jatropa oil (g/g dry mass MS)											
	RM	DIC 1	DIC 2	DIC 3	DIC 4	DIC 5	DIC 6	DIC 7	DIC 8	DIC 9	DIC 10	DIC 11
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	0.325	0.410	0.405	0.401	0.407	0.411	0.403	0.403	0.388	0.389	0.389	0.392
30	0.399	0.487	0.476	0.477	0.482	0.488	0.476	0.476	0.466	0.470	0.465	0.465
45	0.426	0.503	0.494	0.492	0.493	0.499	0.493	0.488	0.477	0.482	0.479	0.479
60	0.441	0.509	0.500	0.497	0.500	0.506	0.499	0.495	0.486	0.486	0.485	0.485
75	0.449	0.512	0.502	0.501	0.503	0.508	0.501	0.497	0.491	0.490	0.488	0.486
90	0.455	0.513	0.505	0.503	0.505	0.510	0.503	0.499	0.493	0.492	0.489	0.490
105	0.458	0.515	0.506	0.504	0.505	0.511	0.504	0.500	0.493	0.494	0.491	0.491
120	0.459	0.515	0.506	0.504	0.506	0.511	0.505	0.501	0.493	0.495	0.491	0.492
480	0.501	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

RM: raw material (non DIC treatment) ; DIC i: sample treated by DIC (i = 1 à 11)

### c. Extraction yields

The present study aims to identify the impact of the DIC parameters on the extraction oil yield. The oil yields ( $Y_{\infty}$ ) and the relative yield ( $Y_{\infty}/Y_{\infty RM}$ ) were used as

the principal response parameter; it was defined as a ratio of oil quantity extracted from seeds treated by DIC ( $Y_{\infty}$ ) related to that extracted from the untreated raw material seeds ( $Y_{\infty RM}$ ).

Tableau III-2-3. Experimental data of the composite central design and the results of oil yields, 2 h extraction.

Run no.	DIC texturing		Crank's solution $R^2$	Yields of oil		Diffusivity		Starting accessibility	
	P (MPa)	t (s)		$Y_{\infty}$ (g/g DB)	Availability $Y_{\infty}/Y_{\infty RM}$ (%)	$D_{eff}^{*10^{-12}}$ ( $m^2s^{-1}$ )	Improvement $D_{eff}/D_{eff(RM)}$ (%)	$\delta Y_s$ (g/g DB)	Ratio $\delta Y_s/Y_{\infty}$ (%)
DIC 1	0.64	63	0.915	0.515	112	5.44	225	0.470	91.30
DIC 2	0.5	45	0.908	0.506	110	5.62	232	0.459	90.78
DIC 3	0.5	45	0.919	0.504	110	5.52	228	0.459	91.12
DIC 4	0.7	45	0.903	0.506	110	5.32	220	0.465	92.04
DIC 5	0.5	70	0.908	0.511	111	5.13	212	0.473	92.58
DIC 6	0.5	45	0.900	0.505	110	5.36	221	0.462	91.51
DIC 7	0.64	27	0.939	0.501	109	5.29	218	0.459	91.60
DIC 8	0.36	27	0.901	0.493	107	5.90	244	0.444	90.08
DIC 9	0.36	63	0.986	0.495	108	5.21	215	0.448	90.50
DIC 10	0.3	45	0.935	0.491	107	5.36	221	0.448	91.29
DIC 11	0.5	20	0.952	0.492	107	5.50	227	0.444	90.28
RM	-	-	0.905	0.459	100	2.42	100	0.349	75.91

The experimental responses are summarized in Tableau III-2-3. Whatever DIC treatment conditions, the oil quantity obtained after 2 h extraction is higher than that obtained with untreated DIC (RM) sample. The availability of oil yields can increase until 112% for sample DIC1 in comparison with the raw material oil yields

*d. Effective Diffusivity*

The slope  $k$  ( $s^{-1}$ ) reflects the effective diffusivity  $D_{eff}$  ( $m^2.s^{-1}$ ) through the following relation:

$$D_{eff} = \frac{r^2}{\pi^2} k$$

The results on Tableau III-2-3 shows that the effective diffusivity of the treated DIC samples can reach up to  $5.90 \cdot 10^{-12} m^2 s^{-1}$  as against  $2.42 \cdot 10^{-12} m^2 s^{-1}$  for untreated DIC sample (RM). The effective diffusivity has increased to be twice more (244%) by inserting the DIC texturing treatment (with DIC8).

*e. Starting accessibility*

The starting accessibility  $\delta Y_s$ , expressed in g of extracted oil per g of dry material, is defined as the amount of oil extracted by solvent convection interacting in very short time ( $t$  near 0) with the exchange surface. It was estimated as the difference between the calculated value  $Y_0$  obtained by extrapolating the diffusion model towards  $t = 0$  and the experimental value at this point (which is here =0):

$$\delta Y_s = Y_0 - 0 = Y_0$$

It was also interesting to consider the starting accessibility ratio:

$$\delta Y_s \% = \frac{\delta Y_s}{Y_\infty}$$

which reveals the percentage of surface extraction effect reported to the total yields. Tableau III-2-3 shows that DIC texturing allowed the surface extraction to

be greatly predominant; the starting accessibility ratio  $\delta Y_s$  % for the DIC treated samples could reach up to 92.58% as against 75.91% for untreated sample.

III-2.2.c.ii. Statistical study

*a. Impact of DIC parameters on the extraction yields*

The impact of DIC operative parameters as independent variables on the extraction yields as dependent variable (response parameter) is calculated by introducing Pareto Chart with the main effects and the response surface (Figure III-2-4).

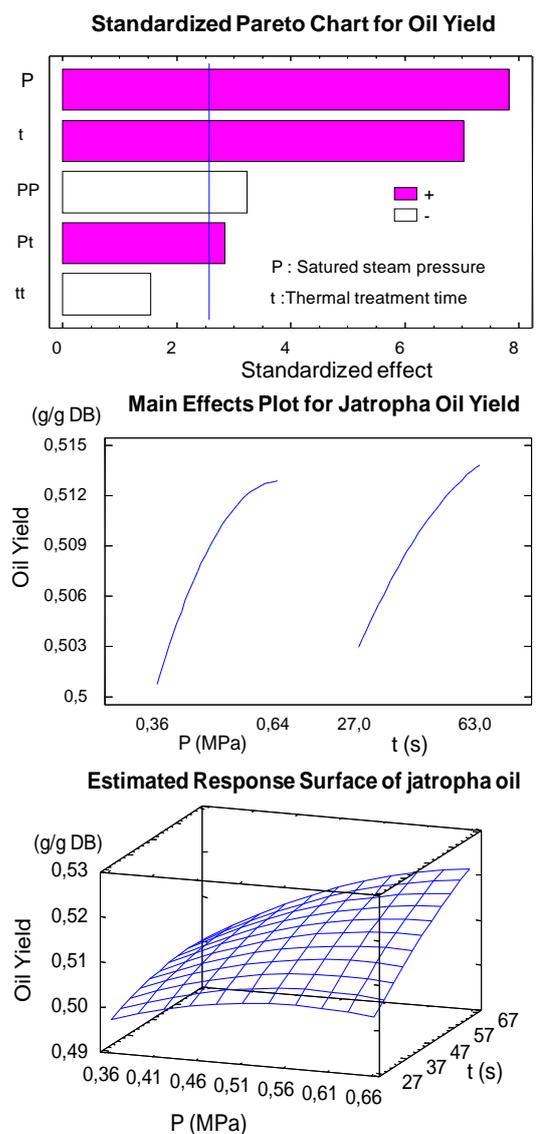


Figure III-2-4. Effect of DIC treatment on total extraction yields: Standardized Pareto chart, main effects, and response surface of steam pressure and treatment time.

They all show a great impact of the saturated steam pressure and the thermal treatment time. The higher the steam pressure and treatment time, the higher the extraction yields.

Using a second-order empirical equation to express yields vs. DIC operative parameters, the following regression model could be established, with a high regression coefficient  $R^2$  (0.96) which means a good fit of the empirical model:

$$Y_{\infty} = 0.4554 + 0.1398P + 0.00008t - 0.152P^2 + 0.00123Pt - 0.00000438t^2$$

Where: P (MPa) is the DIC saturated steam pressure and t (s) is the thermal treatment time of DIC.

The phenomenological regression models allowed us to determine the optimized DIC operating conditions for obtaining the maximum of yields. That are the steam pressure  $P = 0.7$  MPa and the treatment time  $t = 70$  s.

*b. Effective diffusivity*

The standardized Pareto (Figure III-2-5) shows the significant effect of the saturated steam pressure and the thermal treatment time on the effective diffusivity.

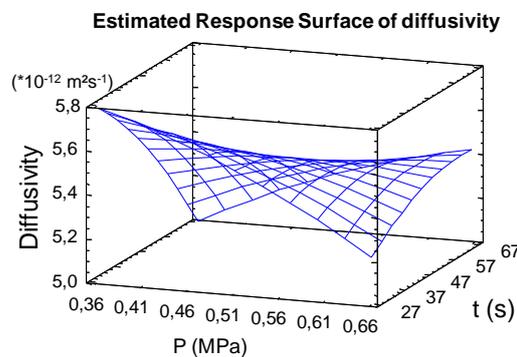
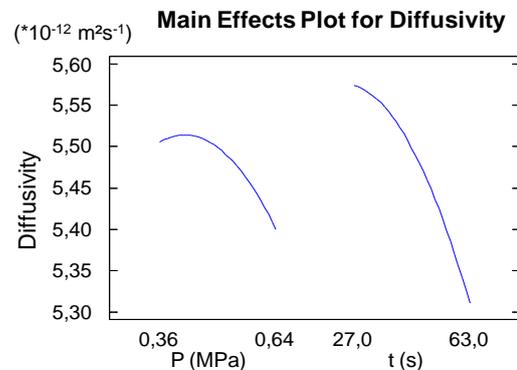
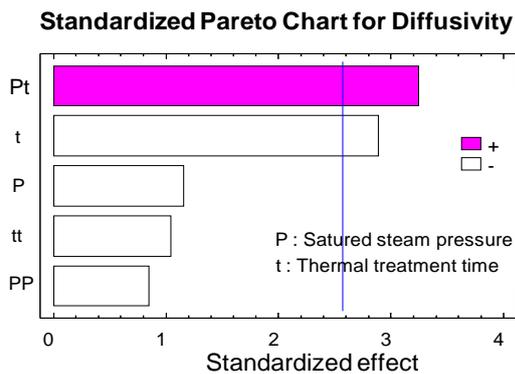


Figure III-2-5. Effect of DIC treatment on diffusivity: Standardized Pareto chart, main effects, and response surface of steam pressure and treatment time on the effective diffusivity of jatropha oil extraction.

A second-order empirical equation to express the effective diffusivity vs DIC operative parameters with a regression coefficient  $R^2 = 0.81$ ) is established.

$$D_{eff}(10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}) = 6.9489 - 1.7759P - 0.0332t - 2.3531P^2 + 0.0833Pt - 0.000176t^2$$

The phenomenological regression models allowed us to determine the optimized DIC operating conditions for obtaining the maximum of diffusivity with the steam pressure  $P = 0.3$  MPa and the treatment time  $t = 20$  s.

*c. Starting accessibility*

The Pareto diagram shows one significant effect of saturated steam pressure and the time of thermal

treatment of DIC on the starting accessibility  $\delta Y_s$ .

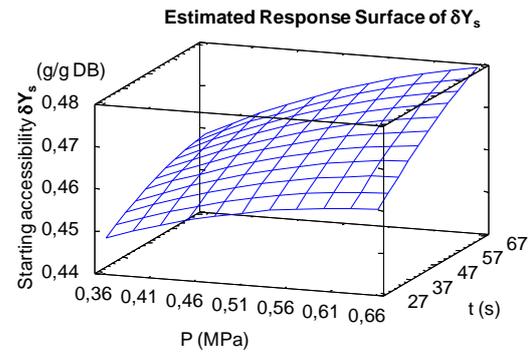
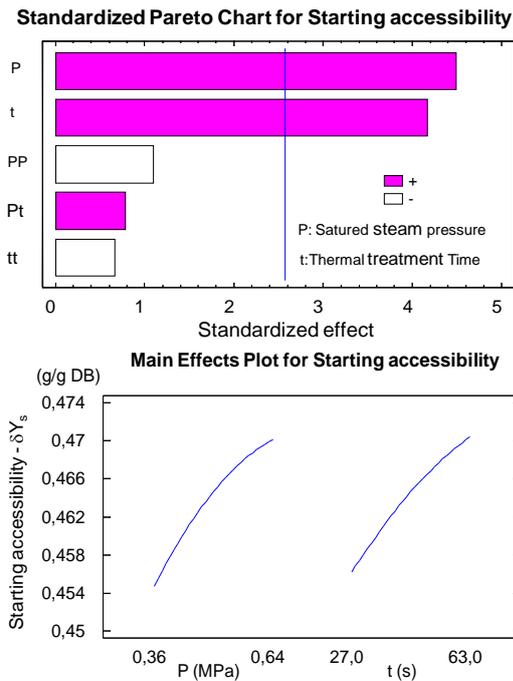


Figure III-2-6. Effect of DIC treatment on starting accessibility: Standardized Pareto chart, the main effects and the response surface of the starting accessibility of jatropa oil extraction vs the steam pressure and the treatment time.

It was noted that the higher the saturated steam pressure and thermal treatment time, the higher the starting accessibility. The second-order empirical equation to express starting accessibility with a high regression coefficient,  $R^2 = 0.88$ , it means a good fit of the empirical model, is obtained as follows:

$$\delta Y_s = 0.3994 + 0.13488P + 0.000396t - 0.1141P^2 + 0.0007539Pt - 0.000004199t^2$$

The phenomenological regression models allowed us to determine the optimized DIC operating conditions for obtaining the maximum of starting accessibility with the values of the steam pressure  $P = 0.7$  MPa and the treatment time  $t = 70$  s.

### III-2.2.c.iii. Scanning electron microscopy observation

To study the microstructure changes after the DIC treatment, DIC treated and untreated jatropa seeds were observed by SEM. The images of structural changes are showed in Figure III-2-7.

By comparing the internal structure of DIC treated seed with untreated seed, it was noted that the last was highly more compact with smaller holes. The same observation was made with the external microstructure images. These images showing the great impact of DIC on the

microstructure of jatropa seed may easily explain why the extraction is much better after DIC treatment in terms of yields and kinetics. This also elucidates that DIC has much more mechanical and structural impact than thermal or degradation effects.

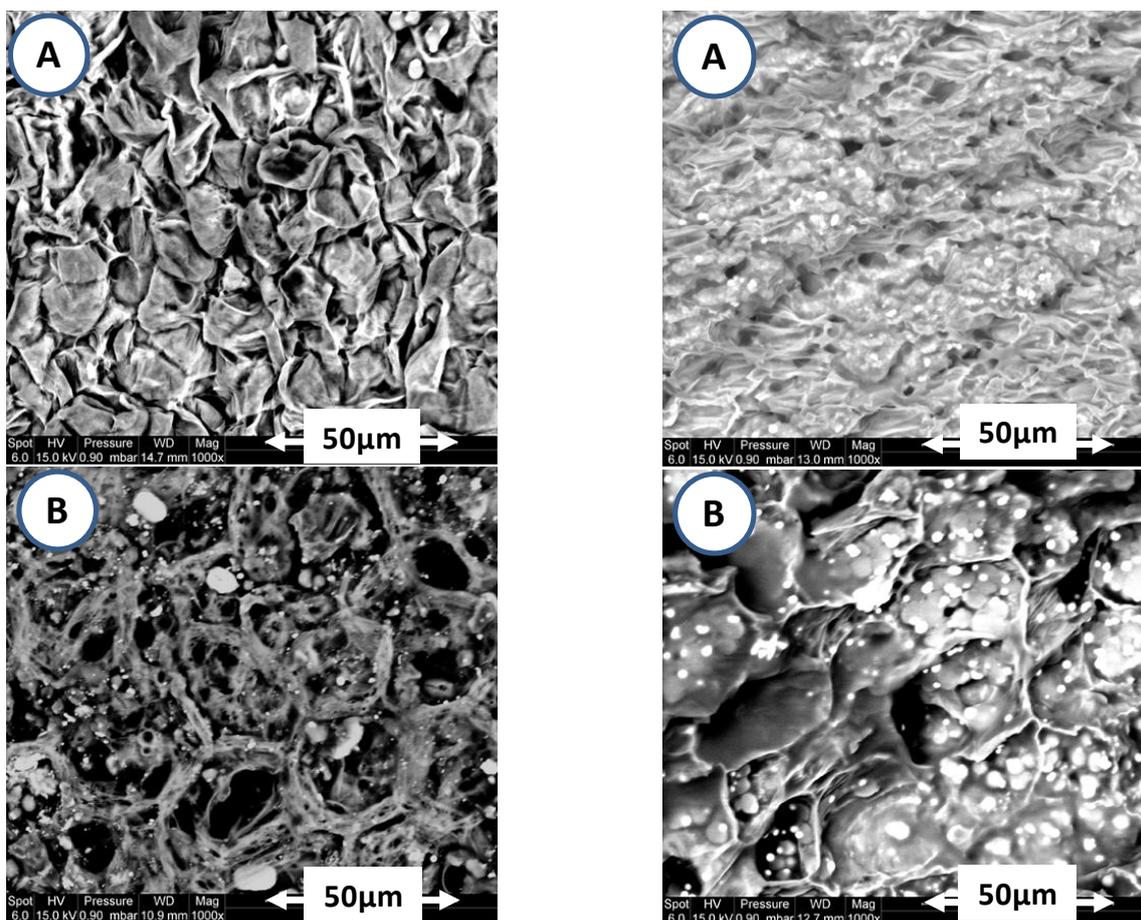


Figure III-2-7. External microstructure (left) and Internal microstructure traversal surface (right) of untreated (A) and DIC treated jatropha seeds (B) ( $P = 0.64$  MPa,  $T = 63$  s).

#### III-2.2.d. CONCLUSION

The impact of texturing by DIC on the solvent extraction of jatropha kernel oil was identified. The results have proved that the DIC treatment had a great impact on the extraction kinetics and yields. The optimum point was calculated from the empirical model with DIC parameters of saturated steam pressure  $P = 0.7$  MPa and thermal treatment time  $t = 70$  s from the

analysis run by “Statgraphics Plus” software. The DIC effect is mainly due to a mechanical structural modification.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge CDA Community (Communauté d’Agglomération de La Rochelle - France) for the fellowship to realize this work.

---

PARTIE IV  
RESULTATS ET DISCUSSIONS :  
TRANSESTERIFICATION IN-SITU

---



---

## CHAPITRE IV-1.

### EFFETS DE LA TEXTURATION PAR DIC SUR LA TRANSESTERIFICATION IN-SITU DE COLZA

---

#### IV-1.1. INTRODUCTION

L'étude de l'impact de la DIC en tant que pré-traitement sur la transestérification in-situ sur du colza, a été réalisée. Des essais préliminaires nous ont permis de limiter, dans le cadre d'un plan d'expériences du traitement par DIC, le nombre de paramètres en sélectionnant ceux apparaissant comme a priori significatifs : la pression de vapeur d'eau saturée P (de 0,2-0,7 MPa) et le temps de traitement thermique t (de 20-120 s).

*Tableau IV-1-1. Domaine de variation des paramètres opératoires du plan d'expériences*

Points	P : pression de vapeur d'eau (MPa)	t : temps de traitement (s)
+ $\alpha$	0,7	120
+ 1	0,63	105
Point central 0	0,5	70
- 1	0,27	35
- $\alpha$	0,2	20

Ces deux paramètres, à cinq niveaux de variation chacun, impliquent quatre combinaisons de plan factoriel 2<sup>2</sup>, quatre points axiaux 2\*2 et un nombre de répétitions choisi égal à 3 ; soit un total de 11 points à réaliser.

*Tableau IV-1-2. Points de traitement expérimental du plan d'expériences.*

Points de DIC	P : pression (MPa)	t : temps de traitement(s)
DIC1	0,63	105
DIC2	0,63	35
DIC3	0,45	70
DIC4	0,7	70
DIC5	0,45	70
DIC6	0,2	70
DIC7	0,45	120
DIC8	0,27	35
DIC9	0,45	20
DIC10	0,45	70
DIC11	0,27	105
MP (RM)	-	-

Les différents échantillons de colza traités ou non traités par DIC, sont soumis à une transestérification in-situ systématiquement réalisée à une température maintenue à 60 °C. La quantité de catalyseur est de 1 ml de solution NaOH-1N. Le taux de méthanol:colza correspond à 150 ml de méthanol utilisé comme alcool pour une quantité de 10 grammes de colza broyé. La durée de l'opération est de 5 h réalisée dans un ballon tri-cols, avec un mélangeage par barres magnétiques à 400 tr/min (voir Tableau II-1-2). Dans tous les cas considérés, la teneur en eau des produits est la même de 5% MS. Ainsi, avec l'hypothèse de conditions de réaction de transestérification identiques, il a été possible de comparer l'effet des paramètres opératoires du traitement par DIC : la pression P et le temps de traitement t.

Les divers paramètres de réponse choisis dans le cadre du présent plan d'expériences concernent la cinétique de formation, après 2 heures de réaction, des divers composés d'ester méthylique, pris séparément et en totalité. Ce dernier point a nécessité une analyse

par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur FID ; le standard utilisé est F.A.M.E Mix C8 – C22. Les 9 composés d'ester méthylique ont ainsi été détectés et analysés.

Tableau IV-1-3. Composés d'ester méthylique détectés par GC-FID pour le colza.

No.	Nom de composé d'ester	Formule	CAS No.
1	Methyl palmitate	C16:0	112-39-0
2	Methyl heptadecanoate	C17:0	1731-92-6
3	Methyl stearate	C18:0	112-61-8
4	Cis/trans-Methyl oleate	C18:1	112-62-9
5	Methyl linoleate	C18:2	112-63-0
6	Methyl linolenate	C18:3	301-00-8
7	Methyl eicosanoate	C20:1	2390-09-2
8	Methyl behenate	C22:0	929-77-1
9	Methyl erucate	C22:1	1120-34-9

Le pourcentage d'esters méthyliques totaux est déterminé par l'Éq. IV-1-1. :

$$\text{Éq. IV-1-1.} \quad E_{\infty} \% = \frac{\text{masse totale d'esters obtenus}}{\text{masse totale d'huile dans le produit initial}} (\%)$$

Le rendement en huile dans ce cas est choisi 0,4807 g/g matière sèche, également la valeur obtenue après 8 h d'extraction par l'hexane.

## IV-1.2. EFFETS DE LA PRESSION ET DU TEMPS DE TRAITEMENT DIC SUR LA CINÉTIQUE DE TRANSESTERIFICATION IN-SITU DE COLZA

Pour étudier l'effet de la DIC sur la réaction de transestérification, les cinétiques de réaction ont été analysées d'une façon comparative pour les divers produits traités par DIC et le produit non traité. Ces cinétiques ont été réalisées pendant 2 h, durée nécessaire pour atteindre le rendement maximal d'ester méthylique d'acides gras (fatty acid methyl ester – FAME). Les cinétiques sont réalisées par chaque composé d'ester méthylique d'acide gras et par la somme d'esters méthyliques d'acides gras obtenus. Les cinétiques de transestérification à partir de graines de colza sont présentées dans le Tableau IV-1-4 et les figures de Figure IV-1-1 à Figure IV-1-30.

### IV-1.2.a. CINÉTIQUE DE TRANSESTERIFICATION IN-SITU DE « FAME » TOTAL DE COLZA

Le FAME total est la somme de tous les composés d'esters obtenus par les réactions de transestérification. Tableau IV-1-4 montre l'évolution dans le temps de tous les échantillons (matière première et les onze produits traités par DIC selon le plan d'expériences déjà défini dans le Tableau IV-1-2).

Tableau IV-1-4. Cinétique de formation d'ester méthylique par transestérification d'acides gras de colza.

Temps t (min)	Rendement de FAME ( $E_{\infty}$ %) exprimé en % d'huile totale											
	MP	DIC 1	DIC 2	DIC 3	DIC 4	DIC 5	DIC 6	DIC 7	DIC 8	DIC 9	DIC 10	DIC 11
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	27	27	29	28	28	31	28	28	28	29	29	31
15	35	38	37	38	38	39	37	38	37	38	38	38
30	38	41	40	40	40	40	40	41	40	40	40	40
45	39	42	41	41	41	41	41	42	40	41	41	41
60	39	42	41	42	42	42	41	42	41	41	42	41
90	39	43	42	42	42	42	41	42	41	42	42	42
120	40	43	42	42	43	42	41	42	41	42	42	42
180	40	43	42	42	43	42	41	42	41	42	42	42
240	40	43	42	42	43	42	41	43	42	42	42	42
300	40	43	42	42	43	42	41	43	42	42	42	42

MP (ou RM) : échantillon de matière première (sans traité par DIC)

DIC i : échantillons à différentes conditions de traitement par DIC (i = 1 à 11)

Le FAME atteint son maximum au bout de 120 min de transestérification in-situ pour la matière première, alors que tous les produits traités par DIC atteignent cette même valeur du maximum de rendement dès 45 – 60 min. Le maximum de rendement pour les produits DIC est systématiquement supérieur à celui de la matière première et peut atteindre 108% environ (DIC 1 et DIC 4).

Le traitement statistique des résultats (à l'aide du logiciel Statgraphics) permet de mettre en évidence, à travers les diagrammes de Pareto et des « principaux effets », un effet très significatif de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement DIC sur le rendement total d'ester méthylique d'acides gras FAME. Ce dernier augmente avec ces deux paramètres d'une façon très significative. Le modèle empirique obtenu par régression est donné dans le Tableau IV-1-5 qui montre les effets significatifs positifs de la pression et du temps de traitement DIC sur les rendements ; la valeur de  $R^2$  (Tableau IV-1-6) montre une bonne corrélation entre résultats expérimentaux et le modèle empirique les traduisant ; des essais complémentaires ont permis de confirmer cette observation.

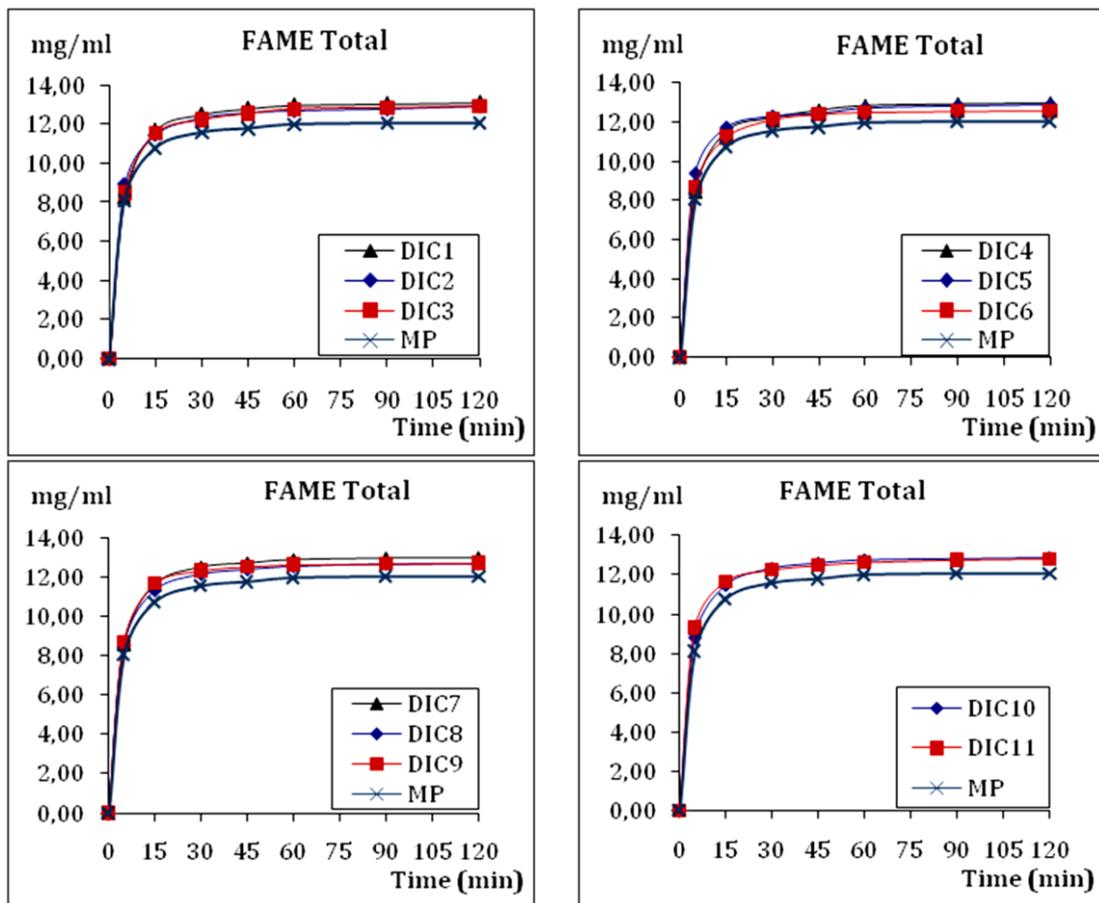


Figure IV-1-1. Cinétique de FAME total de transestérification in-situ de Colza.

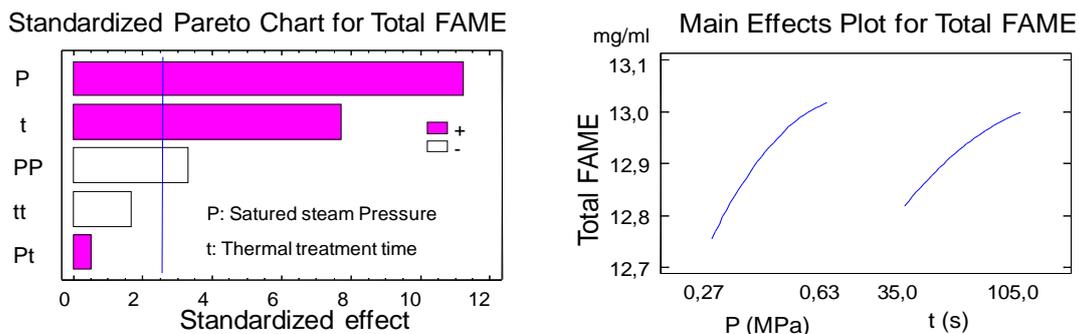


Figure IV-1-2. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression et du temps de traitement DIC sur le rendement total de transestérification in-situ en ester méthylique d'acides gras de Colza.

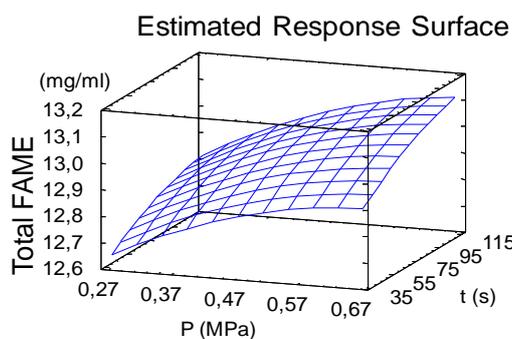


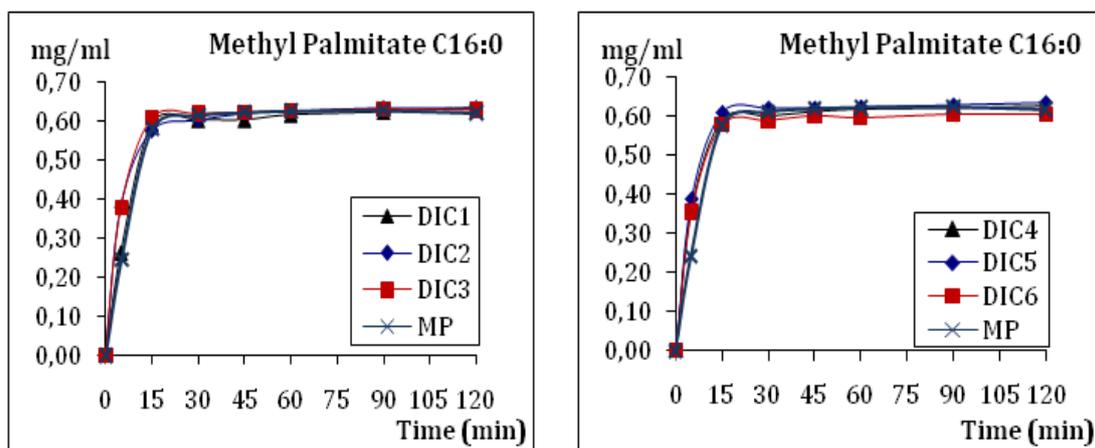
Figure IV-1-3. Surface de réponse de rendement de transestérification in-situ en FAME total de Colza.

#### IV-1.2.b. CINÉTIQUE DE TRANSESTERIFICATION IN-SITU DE CHAQUE COMPOSÉ D'ESTER METHYLIQUE D'ACIDE GRAS

La quantification de chaque d'ester méthylique d'acides gras est réalisée à l'aide d'analyse chromatographique GC-FID. Nous avons pu considérer 9 esters d'acide gras de C16:0 à C22:1. La cinétique de chaque composé est mesurée pendant 2 heures de réaction.

##### IV-1.2.b.i. Cinétique du composé C16:0

L'ester méthylique d'acide palmitique (méthyle palmitate) C16:0 montre un faible effet de la DIC sur la transestérification in-situ ; seule une certaine accélération initiale de produits traités par DIC peut être systématiquement signalée. Le rendement se stabilise très rapidement avec un maximum obtenu dès 15 min de transestérification.



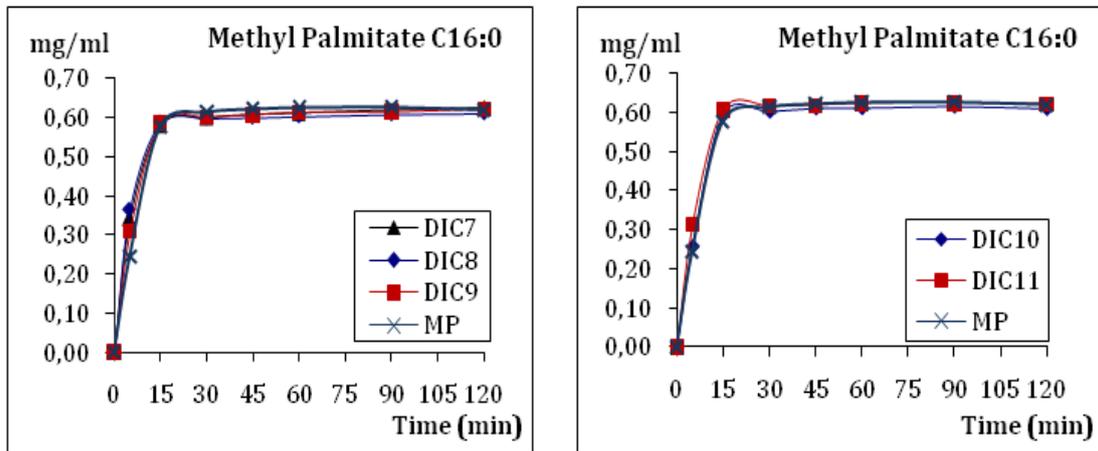


Figure IV-1-4. Cinétique d'ester méthylique d'acide palmitique (methyl palmitate) C16:0.

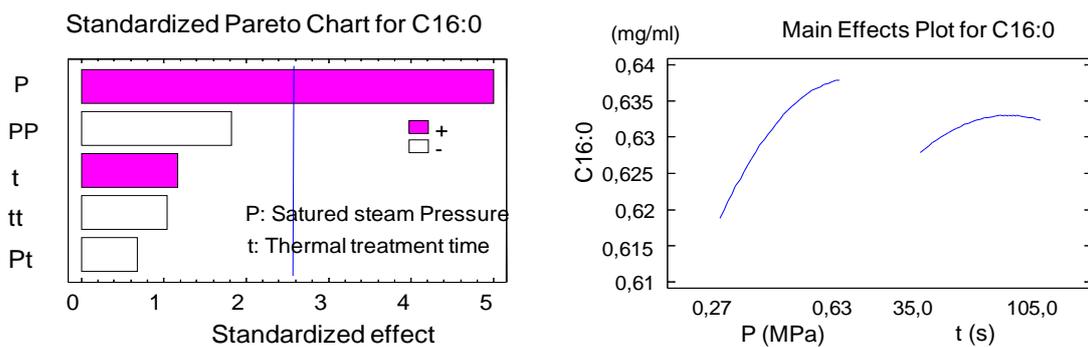


Figure IV-1-5. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthylique d'acide palmitique C16:0.

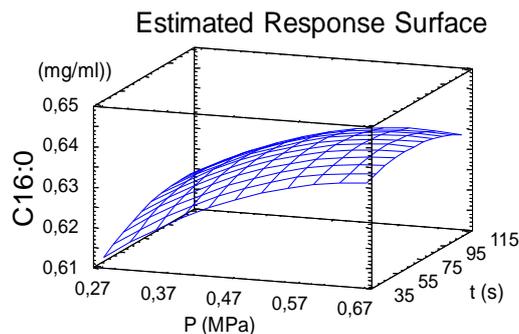


Figure IV-1-6. Surface de réponse de rendement en d'ester méthylique d'acide palmitique C16:0.

A l'aide du traitement statistique des résultats (logiciel Statgraphics), il a été possible de mettre en évidence, à travers les diagrammes de Pareto et des « principaux effets », un effet très significatif de la pression de vapeur d'eau saturée du traitement DIC sur le rendement d'ester méthylique d'acide palmitique C16:0 qui augmente significativement avec la pression. Le modèle empirique obtenu par régression est donné dans le Tableau IV-1-5; il montre un effet significatif positif de la pression sur le rendement, avec une valeur de  $R^2$  (Tableau IV-1-6) de 85,88%, ce qui traduit une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèle empirique; des essais complémentaires ont permis de confirmer cette observation.

#### IV-1.2.b.ii. Cinétique du composé heptadécanoate de méthyle C17:0

La DIC a un effet très important sur la transestérification in-situ en heptadécanoate méthylique C17:0 aux deux plans de l'accélération initiale et du rendement ; ce dernier atteint un maximum de 0,230 mg/ml pour le produit DIC 4 contre 0,178 mg/ml obtenu avec la matière non traitée par DIC, soit un rendement de plus de 129% par comparaison avec la matière non traitée par DIC. La durée de 15 à 30 min de transestérification semble suffisante pour pratiquement atteindre ce niveau de rendement.

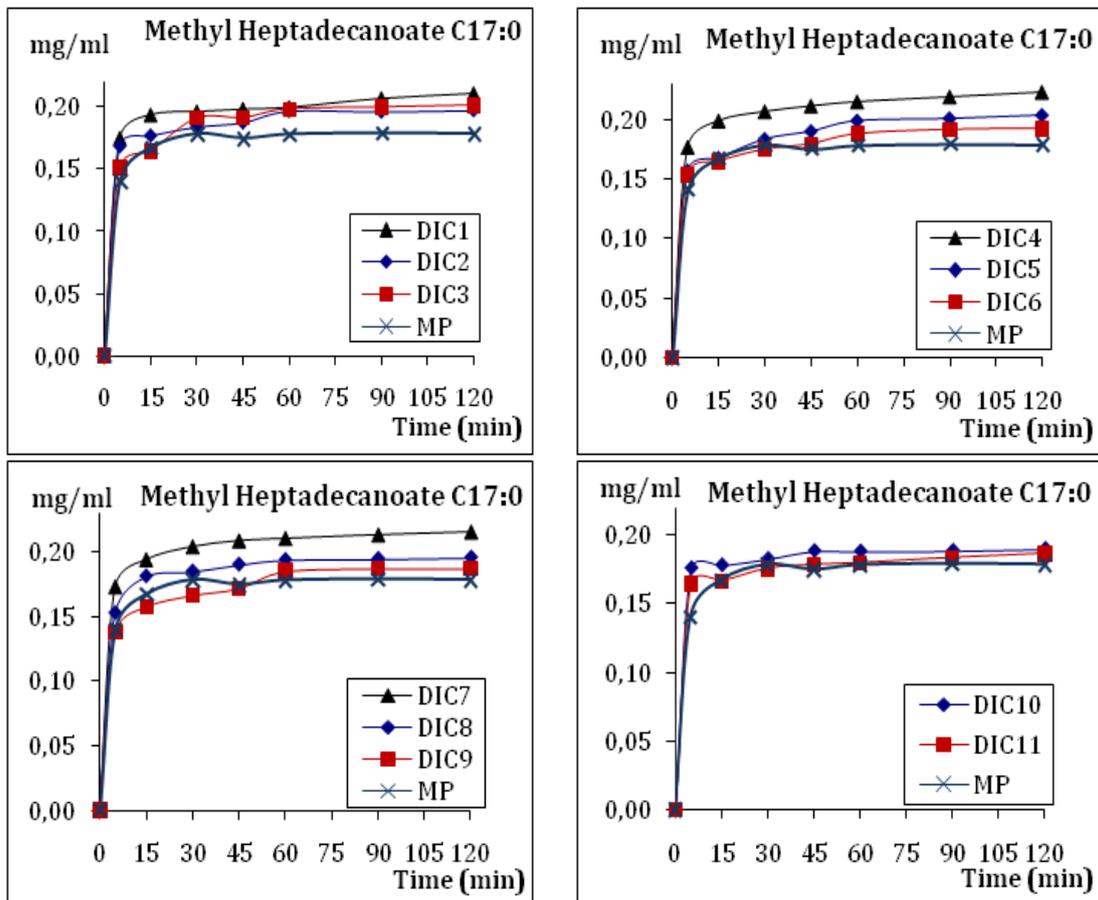


Figure IV-1-7. Cinétique de heptadécanoate de méthyle C17:0.

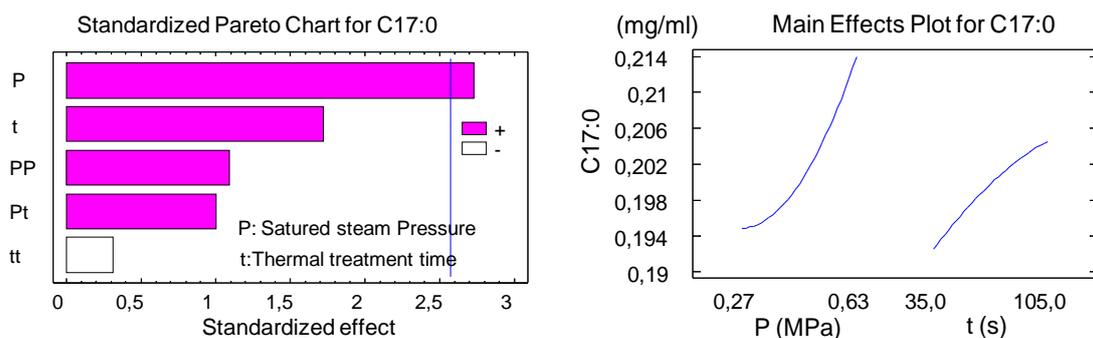


Figure IV-1-8. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthylique d'acide heptadécanoïque C17:0.

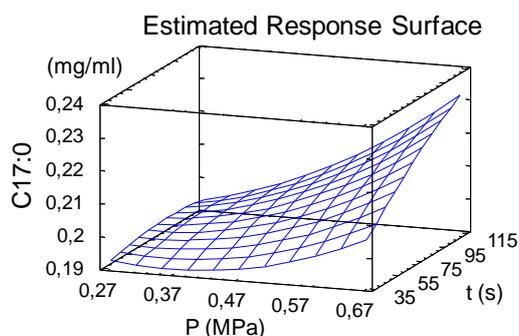


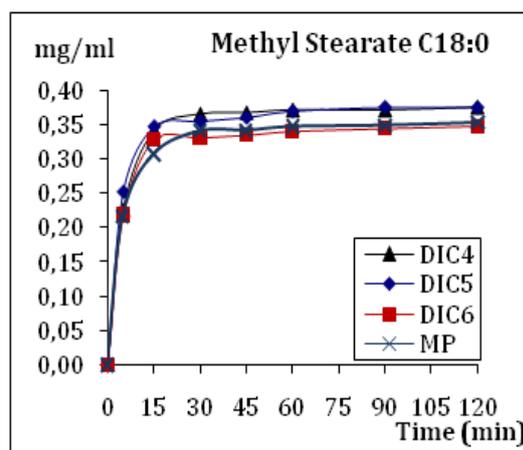
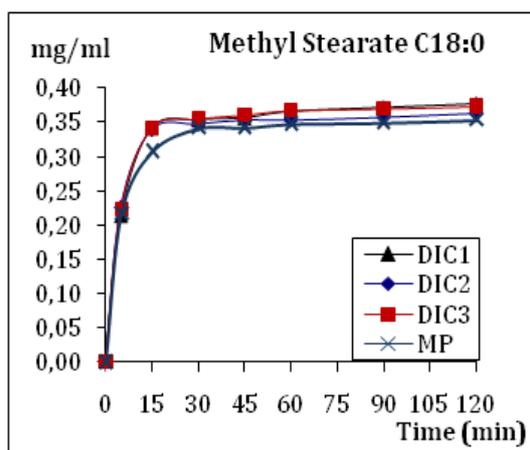
Figure IV-1-9. Surface de réponse de rendement de transestérification en heptadécanoate de méthyle C17:0.

Les diagrammes de Pareto et des « principaux effets » obtenus à partir de l'analyse statistique du plan d'expériences montre que la pression de vapeur d'eau saturée est le seul paramètre du traitement DIC à effet significatif positif sur le rendement d'ester méthylique d'acide heptadécanoïque C17:0.

Le Tableau IV-1-5 montre un modèle empirique obtenu par régression et obtenu avec une valeur de  $R^2$  (Tableau IV-1-6) de 72,3%, ce qui traduit une corrélation satisfaisante entre les résultats expérimentaux et le modèle empirique ; quelques essais complémentaires ont permis de confirmer la pertinence du modèle empirique adopté.

#### IV-1.2.b.iii. Cinétique du composé stéarate de méthyle C18:0

La DIC a un effet assez important sur la transestérification in-situ en stéarate de méthyle C18:0 nettement au plan du rendement ; ce dernier atteint un maximum de 0,367 mg/ml pour le produit DIC 4 contre 0,341 mg/ml obtenu avec la matière première non traitée par DIC, pour une durée approximative de 15 à 30 min de transestérification in-situ.



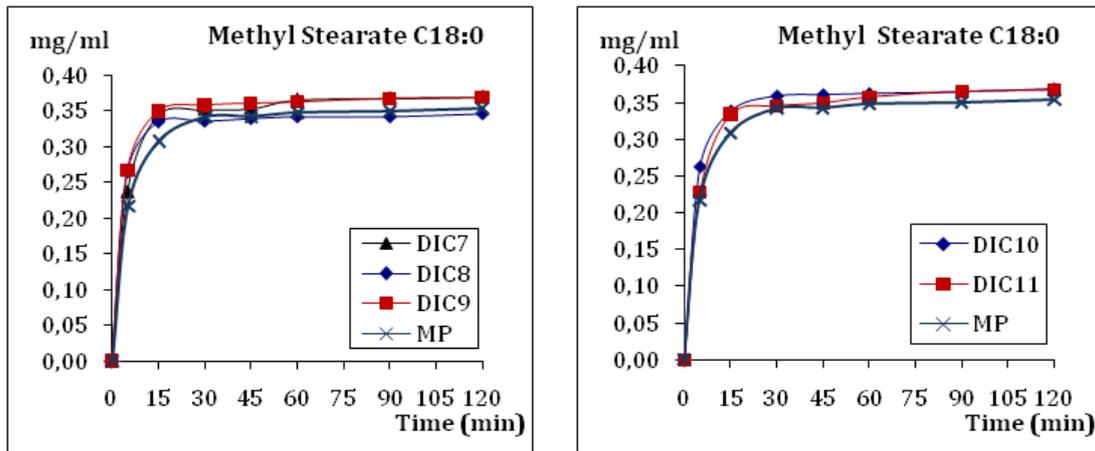


Figure IV-1-10. Cinétique d'ester méthylique d'acide stéarique C18:0.

L'analyse statistique du plan d'expériences (à l'aide du logiciel Statgraphics) montre un diagramme de Pareto et les courbes des tendances des « principaux effets » mettant en évidence l'effet très significatif de la pression de vapeur d'eau saturée et, en moindre mesure, le temps de traitement DIC, tous les deux d'une façon positive dans la formation à effet significatif positif sur le rendement en ester méthylique d'acide stéarique C18:0. Le modèle de régression empirique obtenu (Tableau IV-1-5) avec une valeur de  $R^2$  (Tableau IV-1-6) de 87,71%, doit traduire d'une façon satisfaisante les résultats expérimentaux ; ce qu'ont, par la suite, confirmé d'autres essais complémentaires.

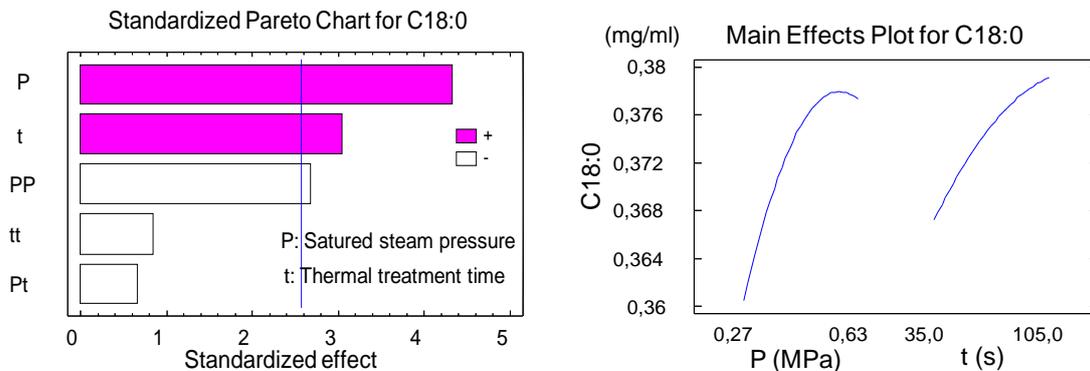


Figure IV-1-11. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthylique d'acide stéarique C18:0.

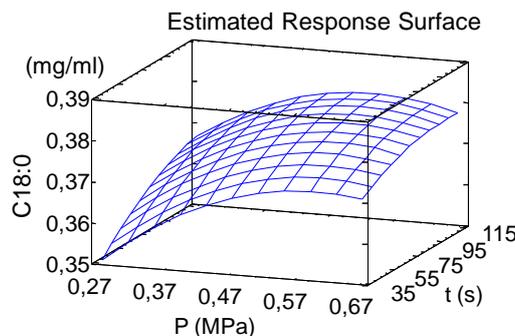


Figure IV-1-12. Surface de réponse de rendement de transestérification en ester stéarate de méthyle C18:0.

#### IV-1.2.b.iv. Cinétique du composé oléate de méthyle C18:1

Les courbes de la Figure IV-1-13 montrent un certain effet de la DIC sur la transestérification in-situ en oléate de méthyle C18:1 nettement au plan de la vitesse de formation ; le

rendement maximal, systématiquement très légèrement supérieur pour les échantillons DIC par comparaison avec la matière première, peut être atteint en pratiquement 15 min de transestérification in-situ pour les DIC5, DIC11, etc. La matière première nécessite généralement 90 min environ de transestérification in-situ.

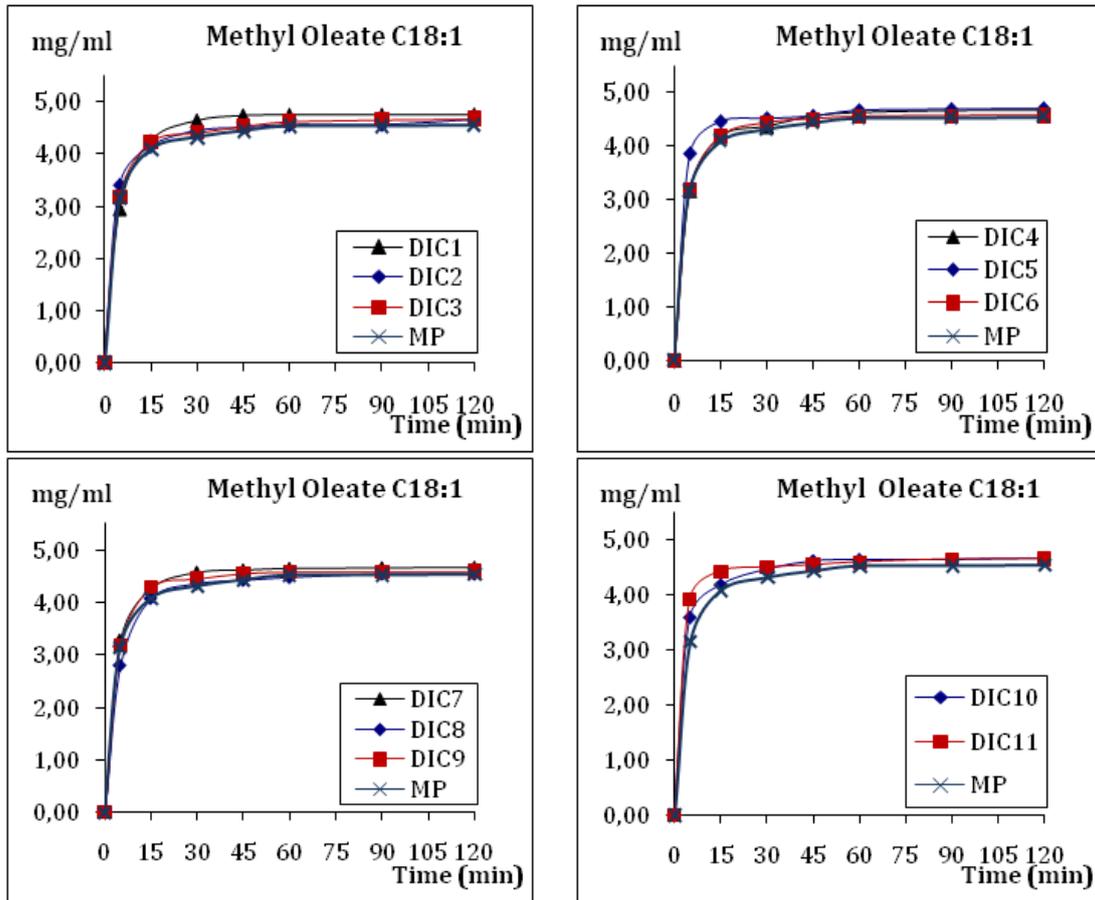


Figure IV-1-13. Cinétique d'ester méthylique d'acide oléique C18:1.

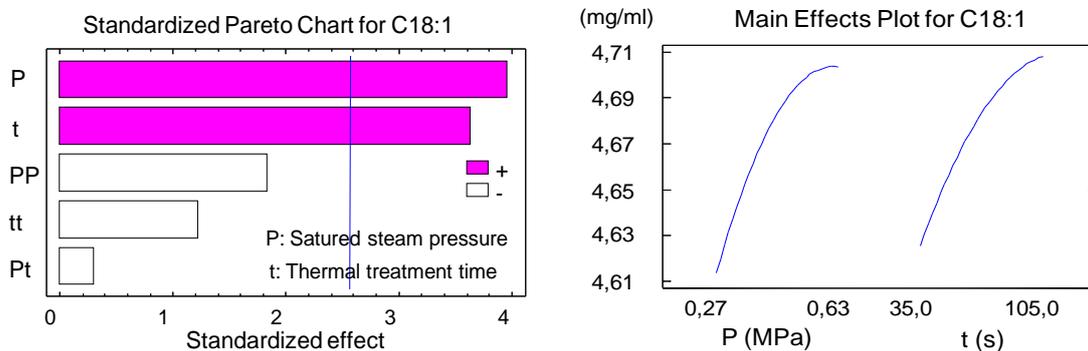


Figure IV-1-14. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester oléate de méthyle C18:1.

Le plan d'expériences analysé au plan statistique à l'aide du logiciel Statgraphics, montre à travers le diagramme de Pareto et les courbes des tendances (Figure IV-1-14) des effets positifs très significatifs de la pression de vapeur d'eau saturée et, également, du temps de traitement DIC, dans le rendement de formation d'ester oléate de méthyle C18:1. Le modèle de régression empirique des résultats expérimentaux (Tableau IV-1-5) est obtenu avec une valeur de  $R^2$  (Tableau IV-1-6) de 86,77%, ce qui montre sa bonne corrélation avec les

résultats expérimentaux. D'autres essais complémentaires ont, par la suite, confirmé la pertinence de ce modèle.

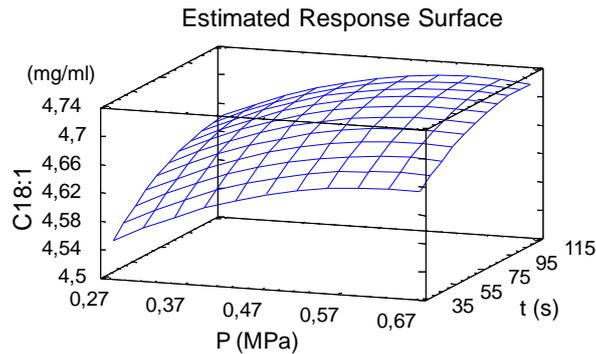


Figure IV-1-15. Surface de réponse de rendement de transestérification in-situ en ester oléate de méthyle C18:1.

#### IV-1.2.b.v. Cinétique du composé linoléate de méthyle C18:2

Les résultats de la cinétique de formation du linoléate de méthyle C18:2 (Figure IV-1-16) montrent une augmentation systématique due à l'effet de la DIC sur la transestérification in-situ nettement au plan du rendement ; le rendement maximal, systématiquement supérieur pour les échantillons DIC par comparaison avec la matière première, peut atteindre un niveau de 2,651 mg/ml (pour DIC 7) contre pratiquement 2,402 mg/ml.

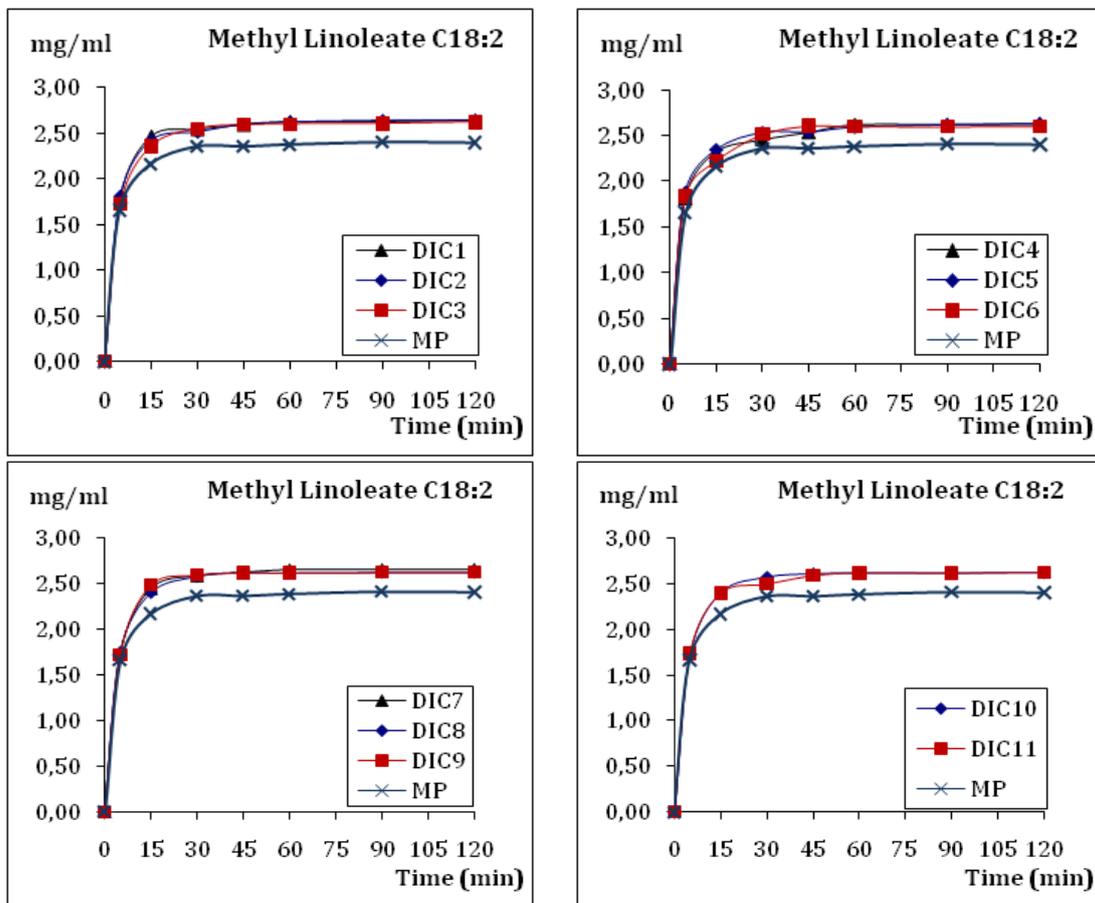


Figure IV-1-16. Cinétique de linoléate de méthyle C18:2.

L'analyse statistique du plan d'expériences à l'aide du logiciel Statgraphics, montre un diagramme de Pareto et des courbes des tendances (Figure IV-1-17) un effet positif très

significatif de la pression de vapeur d'eau saturée du traitement DIC, dans le rendement de formation d'ester linoléate de méthyle C18:2. Le modèle de régression empirique des résultats expérimentaux donné dans le Tableau IV-1-5 est obtenu avec une valeur de  $R^2$  (Tableau IV-1-6) de 78,37%, ce qui montre une certaine corrélation satisfaisante avec les résultats expérimentaux. Les essais complémentaires réalisés par la suite, ont confirmé la pertinence de ce modèle.

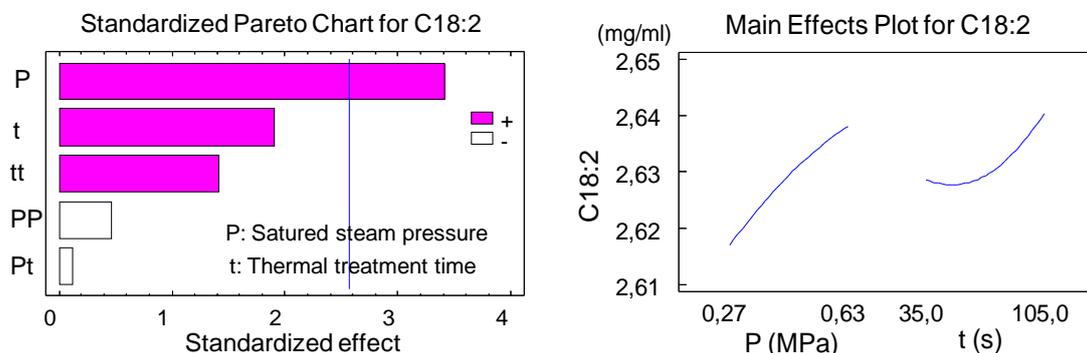


Figure IV-1-17. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester linoléate de méthyle C18:2.

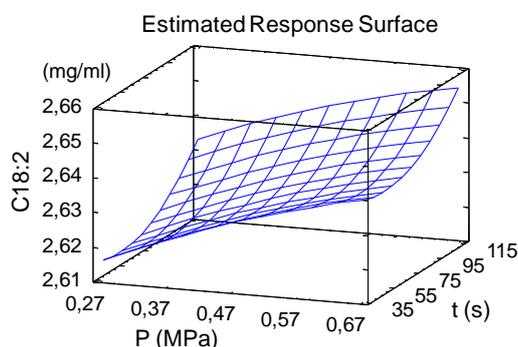


Figure IV-1-18. Surface de réponse de rendement de transestérification en ester linoléate de méthyle C18:2.

#### IV-1.2.b.vi. Cinétique du composé linoléate de méthyle C18:3

La cinétique de formation du linoléate de méthyle C18:3 est donnée, pour les différents traitements DIC et de la matière première, par les diverses courbes de la Figure IV-1-19. On y signale une augmentation systématique du rendement due à l'effet de la DIC sur la transestérification in-situ ; le rendement maximal, systématiquement supérieur pour les échantillons DIC par comparaison avec la matière première, atteint un niveau de 2,65 à 2,674 mg/ml contre pratiquement 2,342 mg/ml.

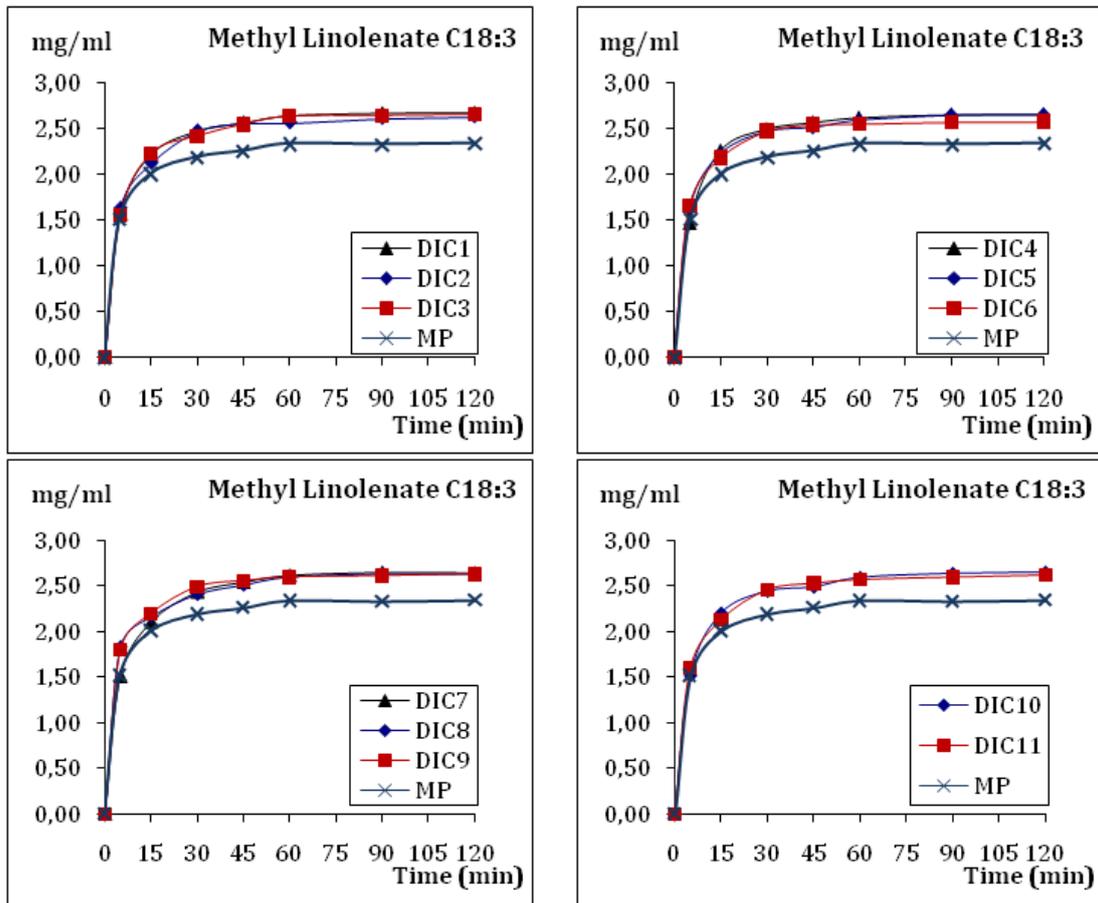


Figure IV-1-19. Cinétique du linoléate de méthyle C18:3.

Le plan d'expériences analysé statistiquement à l'aide du logiciel Statgraphics, montre à travers les diagrammes de Pareto et des courbes des tendances (Figure IV-1-20) ainsi qu'à partir de la surface de réponse (Figure IV-1-21) que le temps de traitement DIC a un effet négligeable alors que la pression de vapeur d'eau saturée du traitement DIC a un effet en P positif très significatif et un effet en P<sup>2</sup> négatif, dans le rendement de formation d'ester linoléate de méthyle C18:3 ; la pression peut donc atteindre un maximum d'effet au voisinage de 0,5 à 0,6 MPa. Ces mêmes résultats sont traduits par le modèle de régression empirique des résultats expérimentaux donné dans le Tableau IV-1-5, qui est obtenu avec une valeur de R<sup>2</sup> (Tableau IV-1-6) de 85,07%, ce qui montre une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux. La pertinence de ce modèle a été confirmée à travers d'autres essais complémentaires réalisés par la suite.

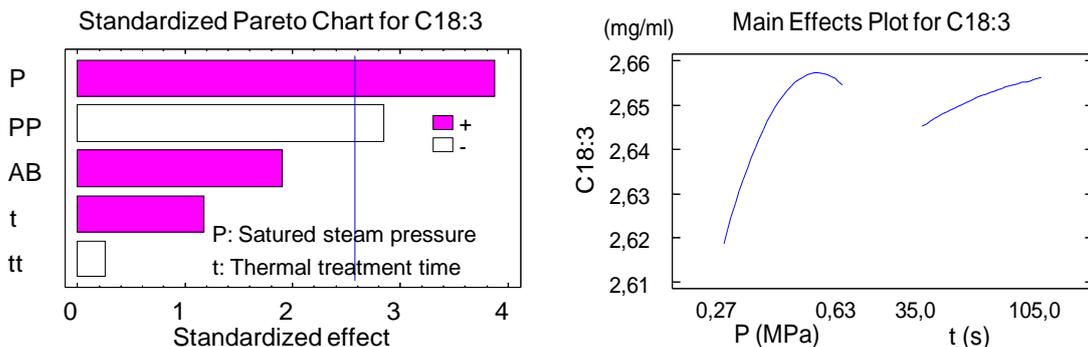


Figure IV-1-20. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthylique du linoléate C18:3.

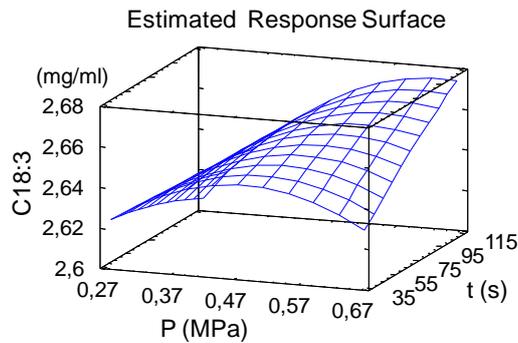


Figure IV-1-21. Surface de réponse de rendement de transestérification en C18:3.

#### IV-1.2.b.vii. Cinétique du composé méthyle eicosénoate C20:1

Malgré une cinétique de formation pratiquement similaire pour la matière non traitée et les échantillons traités par DIC (Figure IV-1-22), le méthyle eicosénoate C20:1 subit une très légère augmentation systématique du rendement de la transestérification in-situ ; le rendement maximal des échantillons DIC atteint un niveau de 0,925 à 0,927 mg/ml contre pratiquement 0,893 mg/ml pour la matière première.

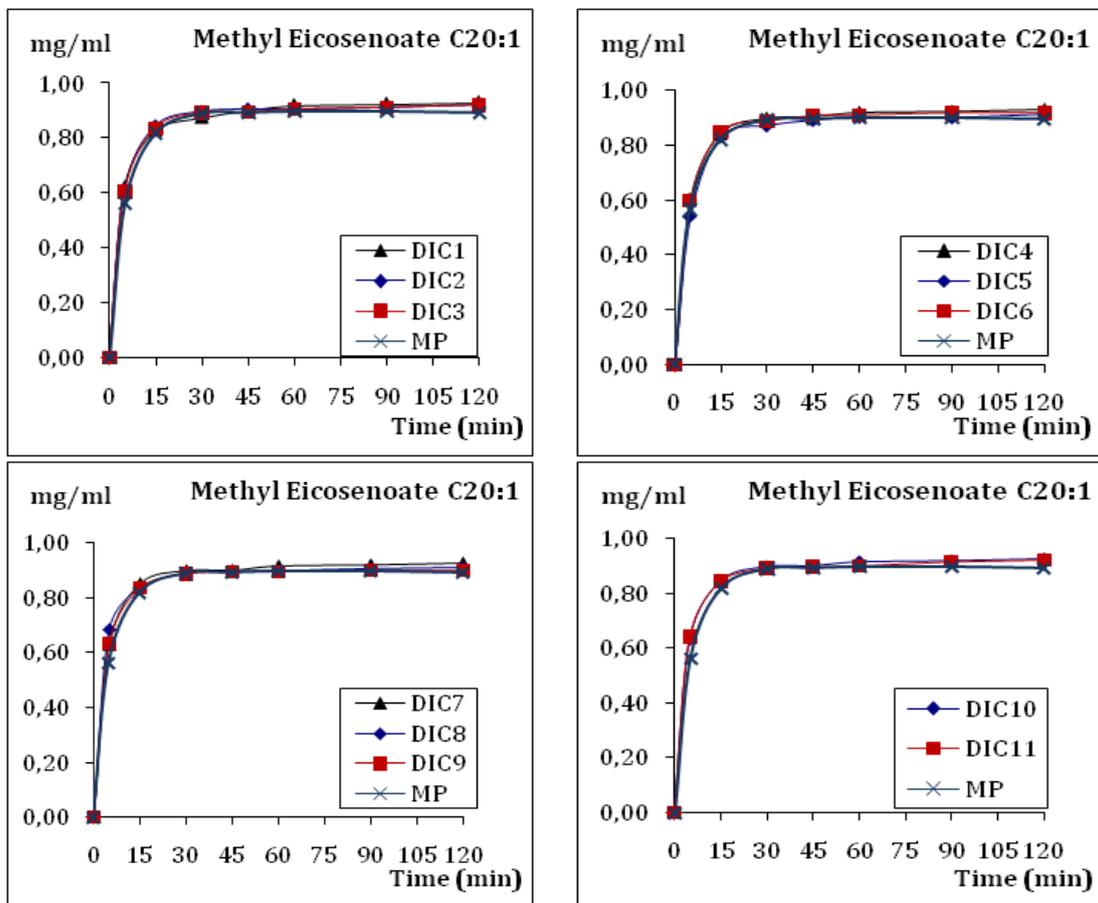


Figure IV-1-22. Cinétique du méthyle eicosénoate C20:1.

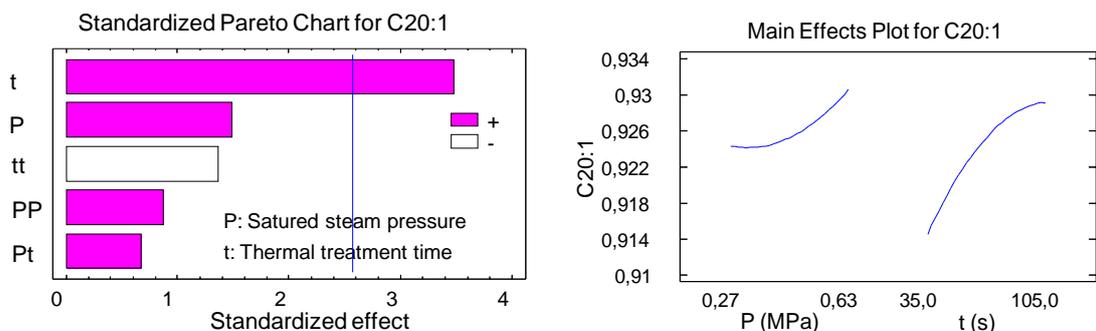


Figure IV-1-23. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthyl eicosénoate C20:1.

Pourtant, les diagrammes de Pareto et des courbes des tendances (Figure IV-1-23) obtenus à partir de l'analyse statistique du plan d'expériences montrent un effet significatif positif du temps de traitement DIC, alors que la pression de vapeur d'eau saturée du traitement DIC n'a qu'un effet négligeable dans le rendement de formation du méthyle eicosénoate C20:1. Le modèle de régression empirique des résultats expérimentaux donné dans le Tableau IV-1-5, est obtenu avec une valeur de  $R^2$  (Tableau IV-1-6) de 78,62%, ce qui montre une certaine corrélation avec les résultats expérimentaux, cependant, la pertinence du modèle a été confirmée à travers d'autres essais complémentaires réalisés par la suite.

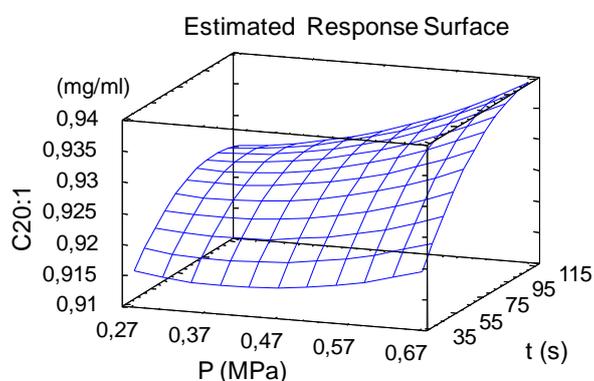


Figure IV-1-24. Surface de réponse de rendement de transestérification en C20:1.

#### IV-1.2.b.viii. Cinétique du composé méthyle béhénate C22:0

Les courbes de cinétique de formation du composé méthyle béhénate C22:0 (Figure IV-1-25) montrent une grande augmentation des échantillons traités par DIC par comparaison avec la matière non traitée (Figure IV-1-22) ; le rendement de la transestérification in-situ atteint, avec les échantillons DIC2 et DIC4, un niveau de 0,6 mg/ml contre pratiquement 0,50 mg/ml pour la matière première.

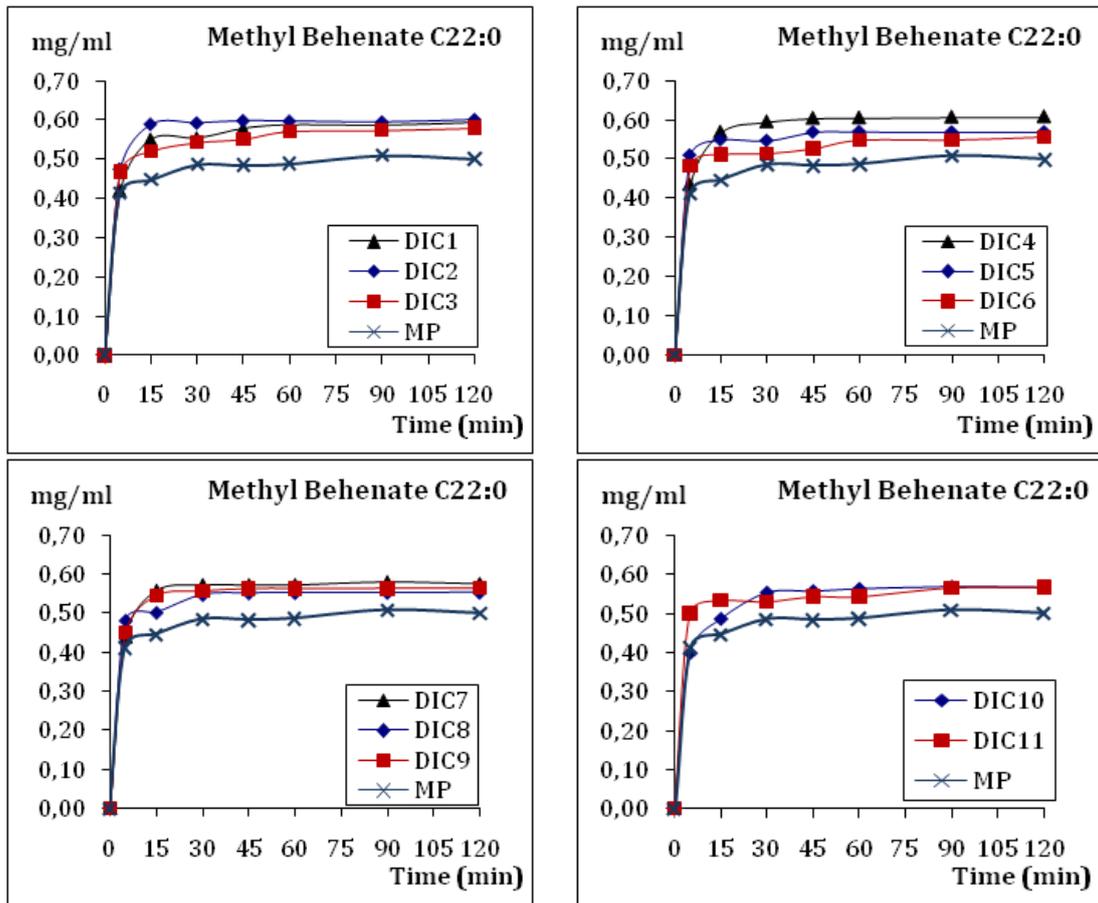


Figure IV-1-25. Cinétique du méthyle béhénate C22:0.

Le diagramme de Pareto et les courbes des tendances (Figure IV-1-26) obtenus à partir de l'analyse statistique du plan d'expériences montrent comme seul effet significatif positif celui de la pression de vapeur d'eau saturée du traitement DIC dans le rendement de formation de l'ester méthyle béhénate C22:0. Un modèle de régression empirique, donné dans le Tableau IV-1-5, peut traduire les résultats expérimentaux ; il est obtenu avec une valeur de  $R^2$  (Tableau IV-1-6) de 93,43%, ce qui montre une très grande corrélation du modèle obtenu avec les résultats expérimentaux. La pertinence du modèle a, par la suite, été confirmée à travers d'autres essais complémentaires.

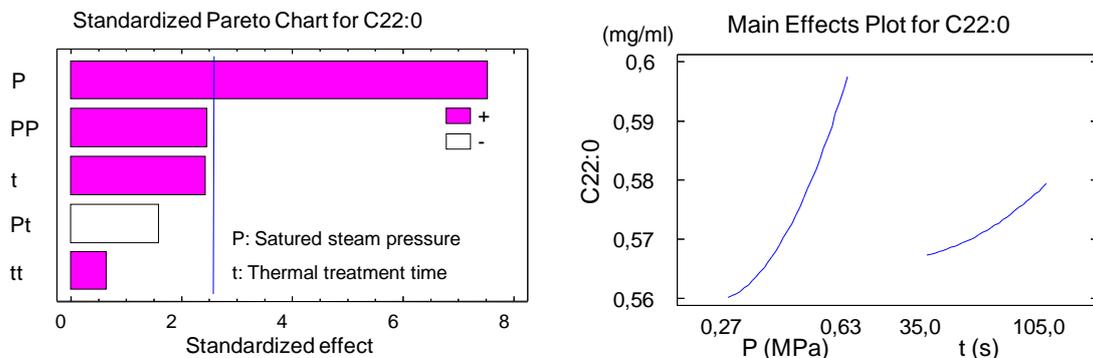


Figure IV-1-26. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthyle béhénate C22:0.

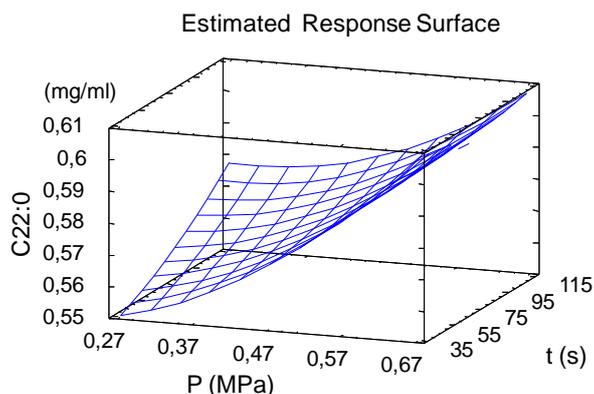
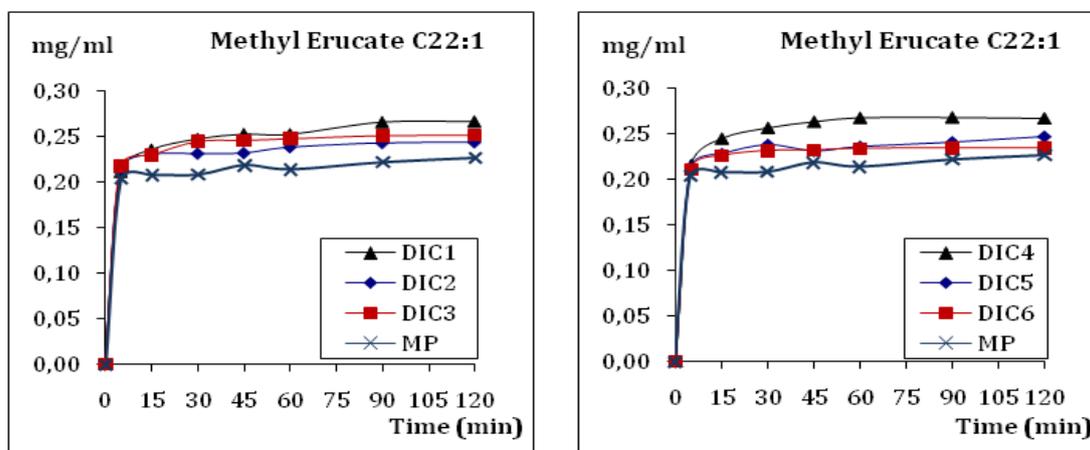


Figure IV-1-27. Surface de réponse de rendement de transestérification en ester méthyle béhénate C22:0.

#### IV-1.2.b.ix. Cinétique du composé Érucate de méthyle C22:1

La cinétique de formation du composé Érucate de méthyle C22:1 est donnée par la Figure IV-1-28 ; on y note une grande augmentation relative des échantillons traités par DIC par comparaison avec la matière non traitée. Ainsi, la transestérification in-situ atteint, avec les échantillons DIC4 et DIC7, un rendement d'un niveau de 0,268 mg/ml au bout d'une durée de réaction de 60 min environ contre pratiquement 0,226 mg/ml en 120 min pour la matière première.

L'analyse statistique du plan d'expériences réalisé permet d'obtenir un diagramme de Pareto concernant le rendement (Figure IV-1-29). Il montre l'absence de tout effet significatif des paramètres opératoires. Nous pourrions ainsi suggérer que les variations dues à ces paramètres opératoires sont inférieures à celles issues de la variabilité des matériaux et de l'ordre de grandeur de l'erreur des mesures réalisées. Les courbes de tendance ainsi que la surface de réponse n'ont alors aucun rôle possible. Un modèle de régression empirique, peut cependant être utilisé pour traduire les résultats expérimentaux ; il est donné dans le Tableau IV-1-5. La valeur de  $R^2$  (Tableau IV-1-6) de 73,15%, ce qui montre une faible corrélation du modèle avec les résultats expérimentaux.



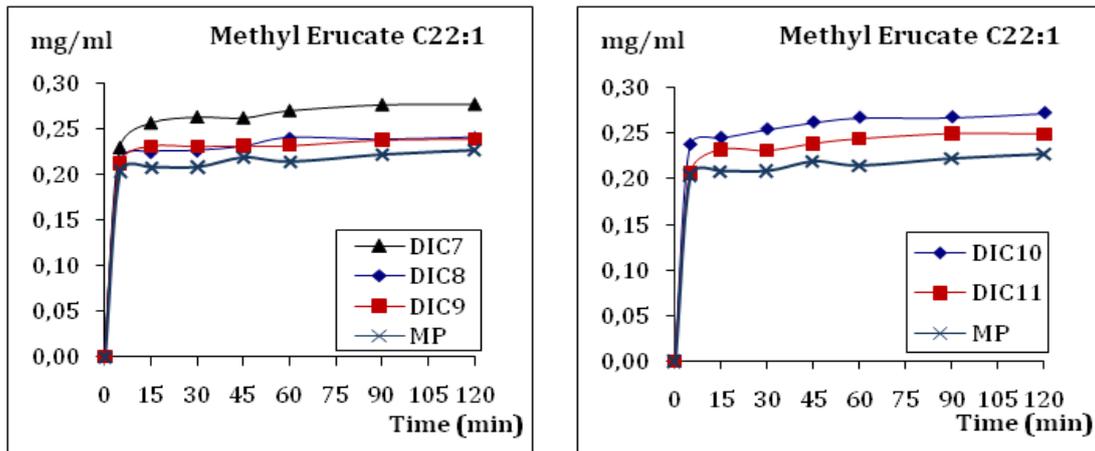


Figure IV-1-28. Cinétique du Érucate de méthyle C22:1.

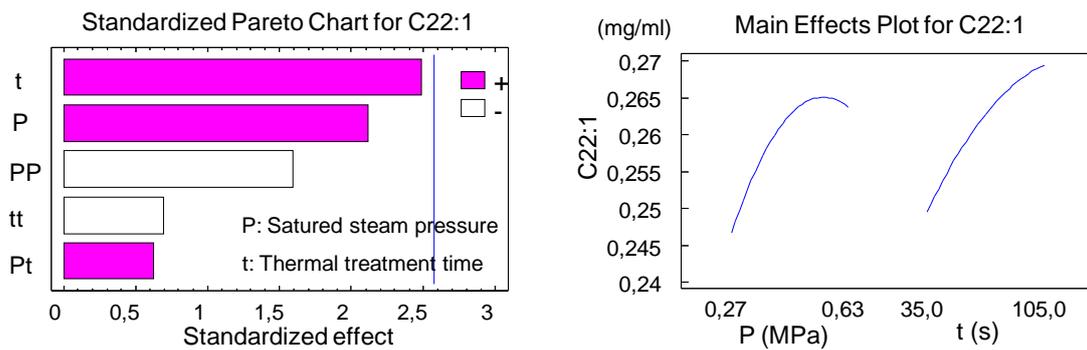


Figure IV-1-29. Diagramme de Pareto de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester Érucate de méthyle C22:1.

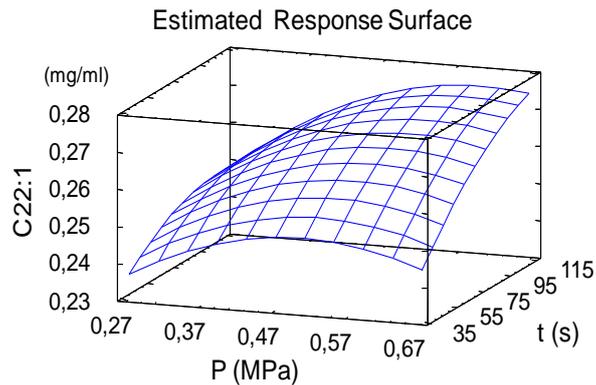


Figure IV-1-30. Surface de réponse de rendement de transestérification en ester Érucate de méthyle C22:1.

#### IV-1.2.c. CONCLUSION

Concernant la cinétique de transestérification, nous avons trouvé que, dans le cas de rendement total (FAME), la vitesse de réaction est plus rapide pour les produits prétraités par DIC par rapport au produit non traité. De plus, le rendement total d'ester méthylique d'acides gras est un peu plus fort pour les produits traités que le produit non traité. Dans le Tableau IV-1-4, nous avons observé que, pour tous les produits traités par DIC, le rendement d'ester méthylique permet d'obtenir une quantité environ de 41 à 43% (exprimé par rapport à la masse d'huile totale dans le produit initial) avec moins de 60 min de transestérification contre 40% pour la matière sans prétraitement, après 2 heures de transestérification.

Dans le cas de chaque composé, nous avons noté que la cinétique est semblable pour les composés C16:0, C18:0, C20:1. Pour les restes, la cinétique de produits traités est plus rapide et le rendement est un peu plus grand, notamment pour les composés C18:2 et C18:3.

La réaction est équilibrée après 2 heures de transestérification. Le rendement d'ester n'augmente plus au-delà de 2 h de temps de réaction.

Notons enfin dans tous les cas avec les produits traités et non traités par DIC, le rendement atteint le maximum environ 40%. Cela n'est pas fort pour la transestérification. Nous pensons que le problème ici est la quantité (le taux) de catalyseur (NaOH) présentant dans la réaction.

#### IV-1.2.d. REPONSES DE RENDEMENT DES ESTERS METHYLIQUES D'ACIDES GRAS DE COLZA

Nous avons trouvé que les esters méthyliques d'acides gras les plus répandus dans la solution de transestérification in-situ de colza sont l'ester oléate de méthyle (C18:1), l'ester linoléate de méthyle (C18:2), l'ester méthylique du linolenate (C18:3), et ensuite l'ester méthyl eicosenoate (C20:1).

Dans tous les cas de transestérification in-situ, nous avons trouvé que la pression est le principal paramètre opératoire du traitement DIC à agir sur le rendement avec un effet positif dans le sens que plus la pression est élevée, plus le rendement de réaction est important. Le même effet est noté au niveau de temps de traitement. Pour l'ester méthylique total, le rendement augmente avec l'augmentation de la pression et de temps de traitement.

L'ensemble des résultats issu de l'analyse statistique du plan d'expériences peut être traduit par les différents modèles de régression traduisant le rendement en FAME total et en les divers composés identifiés ; ces modèles sont réunis dans le Tableau IV-1-5. Il s'agit d'équations polynomiales correspondant à la réponse choisie (variable dépendante) de second ordre en fonction des paramètres opératoires (variables indépendantes) avec des coefficients de régressions. La pertinence de chacun de ces modèles peut être traduite par la valeur de R<sup>2</sup>.

Tableau IV-1-5. Expression du modèle empirique de transestérification pour les 9 composés d'ester méthylique et l'ester total obtenue par analyse statistique du plan d'expériences

N°		Modèle empirique du rendement de transestérification (pression P en MPa et temps de traitement t en s)
0	FAME total	$E_{\infty, TotalFAME} = 12,0849 + 1,9145P + 0,004621t - 1,4219P^2 + 0,001349Pt - 0,00001896t^2$
1	C16:0	$E_{\infty, C16:0} = 0,5592 + 0,1896P + 0,000469t - 0,1287P^2 - 0,000294Pt - 0,00000195t^2$
2	C17:0	$E_{\infty, C17:0} = 0,212 - 0,1288P - 0,0000357t + 0,1404P^2 + 0,0007937Pt - 0,00000106t^2$
3	C18:0	$E_{\infty, C18:0} = 0,2863 + 0,2401P + 0,0005228t - 0,1921P^2 - 0,0002897Pt - 0,00000159t^2$

4	C18:1	$E_{\infty,C18:1} = 4,2439 + 0,9901P$ $+ 0,0034t - 0,76395P^2 - 0,00075397Pt - 0,00001345t^2$
5	C18:2	$E_{\infty,C18:2} = 2,5986 + 0,1119P - 0,000385t - 0,05298P^2 - 0,00008333Pt$ $+ 0,00000421t^2$
6	C18:3	$E_{\infty,C18:3} = 2,5548 + 0,3969P - 0,0005677t - 0,4835P^2$ $+ 0,00197Pt - 0,000001177t^2$
7	C20:1	$E_{\infty,C20:1} = 0,9127 - 0,06547P + 0,000457t + 0,067387P^2$ $+ 0,000317Pt - 0,00000279t^2$
8	C22:0	$E_{\infty,C22:0} = 0,5383 - 0,03758P + 0,0003506t + 0,2251P^2 - 0,000877Pt$ $+ 0,00000155t^2$
9	C22:1	$E_{\infty,C22:1} = 0,1789 + 0,2178P + 0,000407t - 0,2336P^2$ $+ 0,000564Pt - 0,00000269t^2$

Les valeurs de  $R^2$  obtenus avec ce plan est largement satisfaisantes avec des valeurs allant de 72,3% à 93,43% pour les composés d'esters méthyliques d'acides gras ;  $R^2$  est de 97,52% pour le rendement total d'ester méthylique d'acides gras.

Tableau IV-1-6. Valeurs de  $R^2$  pour les 9 composés d'ester méthylique et l'ester total dans le plan d'expériences

N°	Nom d'ester méthylique	$R^2$
0	FAME total	97,52
1	C16:0	85,88
2	C17:0	72,30
3	C18:0	87,71
4	C18:1	86,77
5	C18:2	78,37
6	C18:3	85,07
7	C20:1	78,62
8	C22:0	93,43
9	C22:1	73,15

#### IV-1.2.e. ELÉMENTS D'OPTIMISATION

En fonction des équations ci-dessus, la réponse optimale que nous pouvons atteindre dans des conditions précises de pression et de durée de traitement, qui sont également définies, et nommées respectivement pression optimale et durée de traitement optimale.

Dans l'ensemble de ces résultats, la possibilité de dépasser la limite technique actuelle de pression de vapeur d'eau saturée dans le traitement DIC semble intéressante. Nous envisageons, comme perspective, d'étudier cette possibilité.

Finalement, en vue d'une comparaison plus simple des valeurs du rendement en ester méthylique obtenu avec des produits traités par DIC et le produit non traité par DIC, dans le cas de transestérification in-situ de colza, nous avons procédé à la définition d'un taux de rendement  $TR_i$  défini comme suit :

$$\text{Éq. IV-1-2.} \quad TR_i = \frac{E_{\infty i}(DIC)}{E_{\infty i}(RM)} (\%)$$

Où

$TR_i$  : taux de rendement d'ester méthylique pour la DIC et le rendement d'ester méthylique pour le produit non traité par DIC (%).

$E_{\infty i}(DIC)$  : rendement d'ester méthylique obtenu par réaction pour le produit traité par DIC.

$E_{\infty i}(RM)$  : rendement d'ester méthylique obtenu par réaction pour le produit non traité par DIC.

$i$  : est l'index de nom d'ester méthylique ( $i = C16:0, C17:0, \dots, C22:1$  et FAME Total).

Tableau IV-1-7. Valeurs des paramètres opératoires optimisés après 2 heures de transestérification.

N°	Nom d'ester méthylique	Réponse optimale (mg/ml)	Pression optimale P (MPa)	Durée de traitement optimale t (secondes)
0	FAME total	13,123	0,70	120
1	C16:0	0,638	0,65	70
2	C17:0	0,2384	0,70	120
3	C18:0	0,381	0,54	115
4	C18:1	4,7247	0,59	109
5	C18:2	2,6583	0,70	120
6	C18:3	2,677	0,65	120
7	C20:1	0,9416	0,70	120
8	C22:0	0,6187	0,70	20
9	C22:1	0,276	0,61	120

Quand  $TR > 100\%$ , l'effet du traitement DIC est positif sur le rendement. Le Tableau IV-1-8 et le Tableau IV-1-9 présentent le rendement et le taux de rendement de chaque composé de produits traités par DIC par rapport à la matière sans prétraitement.

Tableau IV-1-8. Rendement des esters méthyliques obtenus après 2 heures de réaction de C16:0 à C18:2.

	Rendement des esters méthyliques d'acides gras ( $E_{\infty}$ ) et le taux de rendement (TR)									
	C16:0		C17:0		C18:0		C18:1		C18:2	
	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)
DIC 1	0,636	103	0,211	118	0,378	107	4,766	105	2,647	110
DIC 2	0,631	102	0,197	111	0,363	103	4,661	103	2,641	110
DIC 3	0,628	101	0,201	113	0,373	106	4,676	103	2,619	109
DIC 4	0,628	101	0,222	125	0,377	107	4,661	103	2,635	110
DIC 5	0,636	103	0,204	114	0,374	106	4,689	103	2,638	110
DIC 6	0,606	98	0,192	108	0,348	99	4,563	100	2,604	108
DIC 7	0,627	101	0,215	121	0,370	105	4,673	103	2,651	110
DIC 8	0,611	99	0,196	110	0,347	98	4,533	100	2,621	109
DIC 9	0,623	100	0,187	105	0,368	104	4,594	101	2,620	109
DIC 10	0,610	98	0,190	106	0,369	104	4,671	103	2,623	109
DIC 11	0,621	100	0,186	104	0,367	104	4,656	102	2,623	109
RM(MP)	0,620	100	0,178	100	0,353	100	4,542	100	2,402	100

On peut donc signaler que la plupart des taux de rendement (TR) des composés d'ester méthylique sont supérieurs à 100%. Ceci nous confirme l'effet positif du traitement DIC sur le rendement d'ester méthylique obtenu par la réaction transestérification in-situ. Le taux (TR) peut augmenter jusqu'à 118%, 110%, 114%, 122% et 122% pour les composés C17:0, C18:2, C18:3, C22:0 et C22:1, respectivement. Le taux de rendement de FAME total peut atteindre une valeur maximale de 109%.

Tableau IV-1-9. Rendement des esters méthyliques obtenus après 2 heures de réaction de C18:3 à C22:1 et le FAME Total.

	Rendement des esters méthyliques d'acides gras (R) et le taux de rendement (TR)									
	C18:3		C20:1		C22:0		C22:1		FAME Total	
	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)
<b>DIC 1</b>	2,674	114	0,929	104	0,594	119	0,266	118	13,102	109
<b>DIC 2</b>	2,631	112	0,920	103	0,600	120	0,243	107	12,887	107
<b>DIC 3</b>	2,653	113	0,919	103	0,580	116	0,251	111	12,901	107
<b>DIC 4</b>	2,651	113	0,927	104	0,608	122	0,267	118	12,977	108
<b>DIC 5</b>	2,645	113	0,913	102	0,569	114	0,247	109	12,914	107
<b>DIC 6</b>	2,576	110	0,916	103	0,556	111	0,234	103	12,595	104
<b>DIC 7</b>	2,645	113	0,929	104	0,575	115	0,276	122	12,960	107
<b>DIC 8</b>	2,633	112	0,913	102	0,552	111	0,240	106	12,645	105
<b>DIC 9</b>	2,631	112	0,900	101	0,563	113	0,239	105	12,726	106
<b>DIC 10</b>	2,653	113	0,925	104	0,566	113	0,272	120	12,880	107
<b>DIC 11</b>	2,617	112	0,922	103	0,568	114	0,249	110	12,810	106
<b>MP (RM)</b>	2,342	100	0,893	100	0,500	100	0,227	100	12,058	100

Des observations en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont déjà été réalisées (Figure III-1-6 et Figure III-1-7) ; elles ont pu confirmer l'hypothèse de l'effet de DIC sur l'aptitude technologique de la matière vis-à-vis de la transestérification in-situ à travers la texturation et les modifications structurelles et la rupture des parois cellulaires des graines après traitement par DIC.



## CHAPITRE IV-2.

### EFFETS DE LA TEXTURATION PAR DIC SUR LA TRANSESTERIFICATION IN-SITU DE JATROPHA

#### IV-2.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, les résultats de la transestérification in-situ à partir de noyaux de graine de jatropha traités et non traités par DIC sont présentés. L'impact de la DIC technologie sur la transestérification a été déterminé. Le jatropha utilisé pour ce travail a été acheté au Sud du Vietnam.

Des essais préliminaires nous ont permis de limiter, dans le cadre d'un plan d'expériences du traitement par DIC, le nombre de paramètres et d'en sélectionner ceux apparaissant comme a priori significatifs : la pression de vapeur d'eau saturée et le temps de traitement thermique. Le domaine de variation de ces deux paramètres, considérés comme variables indépendantes, est, en pression absolue, de 0,3 MPa à 0,7 MPa, limite maximale de l'installation utilisée, et de 20 à 70 s pour le temps de traitement DIC.

*Tableau IV-2-1. Domaine de variation des paramètres opératoires du plan d'expériences*

Points	P : pression de vapeur d'eau (MPa)	t : temps de traitement (s)
+ $\alpha$	0,7	70
+ 1	0,64	63
Point central 0	0,5	45
- 1	0,36	27
- $\alpha$	0,3	20

Ces deux paramètres, à cinq niveaux de variation chacun, impliquent quatre combinaisons de plan factoriel 2<sup>2</sup>, quatre points axiaux 2\*2 et un nombre de répétitions choisi égal à 3 ; soit un total de 11 points à réaliser.

*Tableau IV-2-2. Points de traitement expérimental du plan d'expériences.*

Points de DIC	P : pression (MPa)	t : temps de traitement(s)
DIC1	0,5	45
DIC2	0,5	20
DIC3	0,7	45
DIC4	0,36	27
DIC5	0,36	63
DIC6	0,5	70
DIC7	0,3	45
DIC8	0,64	27
DIC9	0,5	45
DIC10	0,64	63
DIC11	0,5	45
MP (RM)	-	-

Les différents échantillons de jatropha traités ou non traités par DIC, sont soumis à une transestérification in-situ systématiquement réalisée dans les mêmes conditions opératoires : la température de réaction est maintenue à 60 °C.

La quantité de catalyseur est 1 ml de solution NaOH 1N. Le taux de méthanol:jatropha correspond à 100 ml de méthanol utilisé comme alcool pour une quantité de 5 grammes de jatropha broyé. La durée de réaction est de 2 h réalisée dans un ballon tri-cols, avec un mélangeage par barres magnétiques à 400 tr/min (voir Tableau II-1-2). Dans tous les cas considérés, la teneur en eau des produits est la même de 6 g H<sub>2</sub>O/100 g MS. Avec

l'hypothèse de conditions de réaction de transestérification identiques, il a été possible de comparer l'effet des paramètres opératoires du traitement par DIC : la pression et le temps de traitement.

Tableau IV-2-3. Composés d'ester méthylique détectés par GC-FID pour le jatropha.

No.	Nom de composé d'ester	Formule	CAS No.
1	Methyl myristate	C14:0	124-10-7
2	Methyl palmitate	C16:0	112-39-0
3	Methyl palmitoleate	C16:1	1120-25-8
4	Methyl heptadecanoate	C17:0	1731-92-6
5	Methyl stearate	C18:0	112-61-8
6	Cis/trans-Methyl oleate	C18:1	112-62-9
7	Methyl linoleate	C18:2	112-63-0
8	Methyl linolenate	C18:3	301-00-8
9	Methyl eicosanoate	C20:1	2390-09-2
10	Methyl behenate	C22:0	929-77-1
11	Methyl erucate	C22:1	1120-34-9

Les divers paramètres de réponse choisis dans le cadre du présent plan d'expériences concernent la cinétique de formation des divers composés d'ester méthylique, pris séparément et en totalité, le rendement et la composition d'ester méthylique après 2 heures de réaction. Ce dernier point a nécessité une analyse par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur FID ; le standard utilisé est F.A.M.E Mix C8 – C22. Les 11 composés d'ester méthylique ont ainsi été détectés et analysés (Tableau IV-2-3).

Le pourcentage d'esters méthyliques totaux est déterminé par l'Éq. IV-2-1. :

$$\text{Éq. IV-2-1.} \quad E_{\infty}\% = \frac{\text{masse totale d'esters obtenus}}{\text{masse totale d'huile dans le jatropha initial}} (\%)$$

Le rendement en huile de produit initial dans ce cas est choisi 0,501 g/g matière sèche, également la valeur obtenue après 8 h d'extraction par l'hexane.

## IV-2.2. EFFETS DE LA PRESSION ET DU TEMPS DE TRAITEMENT DIC SUR LA CINÉTIQUE DE TRANSESTÉRIFICATION IN-SITU DE JATROPHA

En vue d'étudier l'effet de la texturation par DIC sur la réaction de transestérification in-situ, nous avons eu à analyser les cinétiques de la réaction obtenue avec les divers produits ainsi texturés par comparaison avec la matière première (produit non traité). La durée de l'étude de la réaction a été de 2 h, durée préalablement estimée suffisante pour atteindre le rendement maximal d'ester méthylique d'acides gras. Les mesures nécessaires à l'établissement de la cinétique sont réalisées pour chacun des composés d'ester méthylique d'acide gras ; la somme des contenus de ces composés d'esters méthyliques d'acides gras obtenus donne le contenu total en FAME (fatty acid methyl ester). Les cinétiques de transestérification à partir de graines (noyaux) de jatropha sont présentées dans le Tableau IV-2-4 et les figures de Figure IV-2-1 à Figure IV-2-36.

### IV-2.2.a. CINÉTIQUE DE TRANSESTÉRIFICATION IN-SITU DE « FAME » TOTAL DE JATROPHA

Le rendement total en composés d'esters obtenus par les réactions de transestérification-in-situ est traduit par le rendement en FAME total ; il est la somme de tous les composés en question. L'impact de la texturation par DIC sur le FAME peut être obtenu à partir de la transestérification des onze échantillons de jatropha traités par DIC selon le plan d'expériences déjà défini dans le Tableau IV-2-2, ainsi que la matière première. Le Tableau IV-2-4 montre l'évolution dans le temps de tous les échantillons. Dans le cas de la matière première, le FAME atteint son maximum au bout de 60 à 90 minutes de transestérification

in-situ avec une valeur de  $E_{\infty}\%$  de 78%. Tous les produits traités par DIC atteignent cette même valeur en 10 - 15 min.

Tableau IV-2-4. Cinétique de formation d'ester méthylique par transestérification d'acides gras de jatropha.

Temps t (min)	Rendement de FAME ( $E_{\infty}\%$ ) exprimé en % d'huile totale											
	MP	DIC 1	DIC 2	DIC 3	DIC 4	DIC 5	DIC 6	DIC 7	DIC 8	DIC 9	DIC 10	DIC 11
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	45	59	59	60	57	62	61	55	59	60	66	57
5	59	69	71	73	68	72	70	69	71	73	75	65
10	66	74	76	79	74	78	77	74	76	77	79	74
15	69	79	77	83	77	80	81	77	78	79	84	78
20	72	82	80	85	79	82	83	79	81	81	84	80
30	76	84	82	86	81	83	84	81	82	84	85	82
60	78	85	84	87	82	83	86	82	84	86	87	85
90	78	86	84	87	83	83	86	82	84	87	88	86
120	78	86	84	88	83	83	86	83	84	87	88	86

MP (ou RM) : échantillon de matière première (sans traité par DIC)

DIC i : échantillons à différentes conditions de traitement par DIC (i = 1 à 11)

Le maximum de rendement pour les produits DIC est systématiquement supérieur à celui de la matière première et peut atteindre une valeur de  $E_{\infty}\%$  de 88%, ce qui signifie une amélioration de 113% environ (DIC 3 et DIC 10 par comparaison avec la matière première) après 120 min de temps réaction.

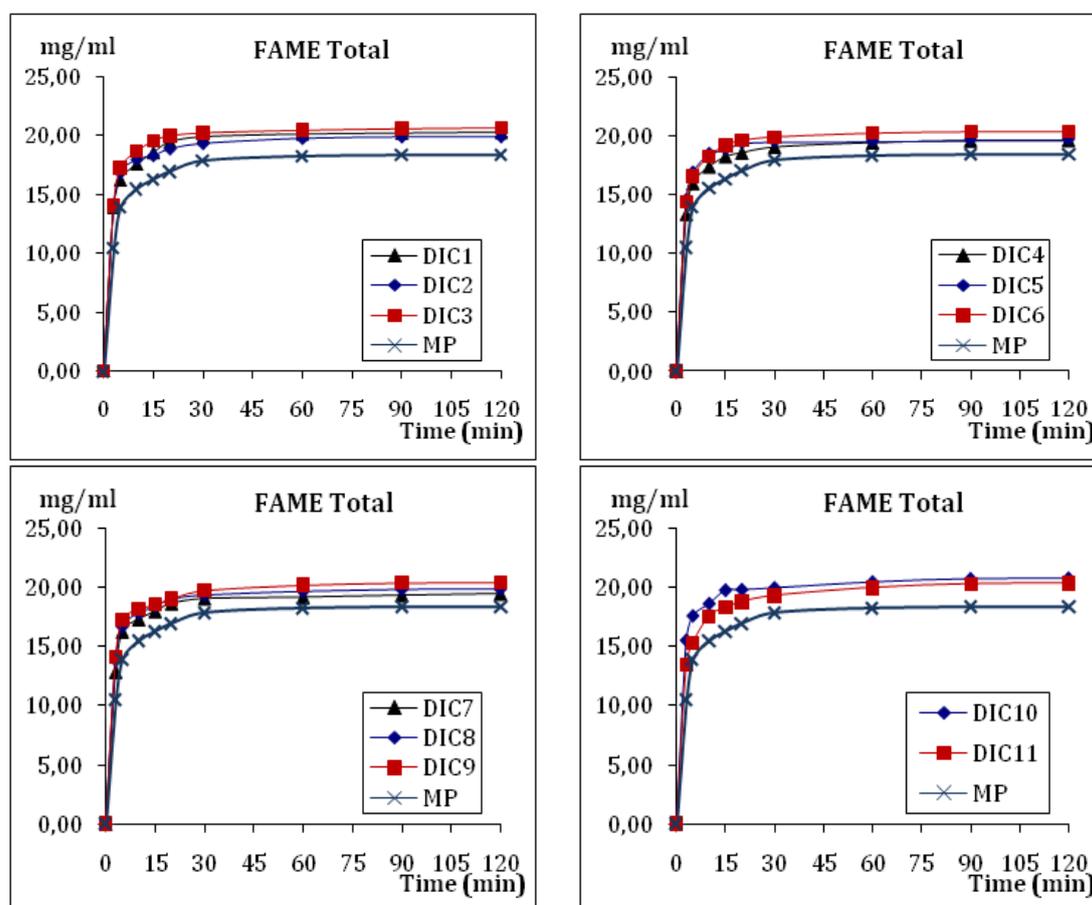


Figure IV-2-1. Cinétique de FAME total de transestérification in-situ de Jatropha.

Le traitement statistique du plan d'expériences avec le rendement total en ester méthylique d'acides gras FAME comme réponse, réalisé à l'aide du logiciel Statgraphics, met en évidence, à travers les diagrammes de Pareto et des « principaux effets », des effets très

significatifs principalement **positifs** de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC. Le modèle empirique obtenu par régression, donné dans le Tableau IV-2-5, est obtenu avec une valeur de  $R^2$  (Tableau IV-2-6) de 97,79%, ce qui montre une très bonne corrélation avec les résultats expérimentaux ; des essais complémentaires ont permis de confirmer cette observation.

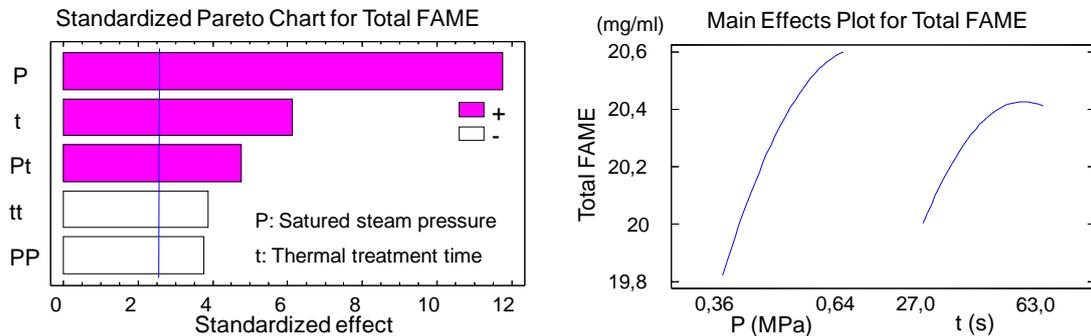


Figure IV-2-2. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression et du temps de traitement DIC sur le rendement total de transestérification in-situ en ester méthylique d'acides gras de Jatropha.

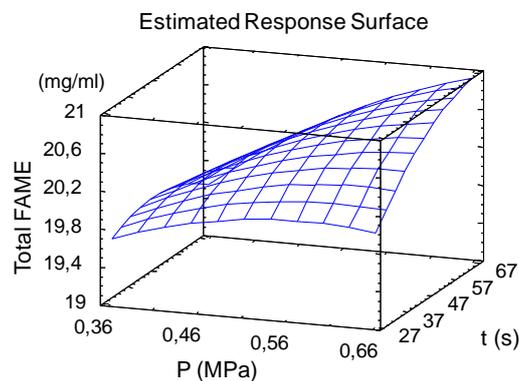


Figure IV-2-3. Surface de réponse de rendement de transestérification in-situ en FAME total de Jatropha.

#### IV-2.2.b. CINÉTIQUE DE TRANSESTERIFICATION IN-SITU DE CHAQUE COMPOSÉ D'ESTER METHYLIQUE D'ACIDE GRAS DE JATROPHA

Chaque composé d'ester méthylique d'acides gras est identifié et quantifié par analyse chromatographique GC-FID. L'évolution des 11 esters d'acide gras (de C14:0 à C22:1) a, ainsi, été mesurée pendant 2 heures de réaction et l'étude de la cinétique de formation de chaque composé a, alors, été possible.

##### IV-2.2.b.i. Cinétique du composé myristate de méthyle C14:0

La formation par transestérification in-situ du myristate de méthyle C14:0 dépend, d'une façon relativement significative, de la texturation par DIC comme prétraitement. L'augmentation à 0,16 mg/ml (pour la matière prétraitée par DIC8 traitement), contre 0,14 mg/ml (pour la matière première non traitée par DIC) est accompagnée d'une diminution de la durée de transestérification (15 à 30 min contre 60 à 90 min).

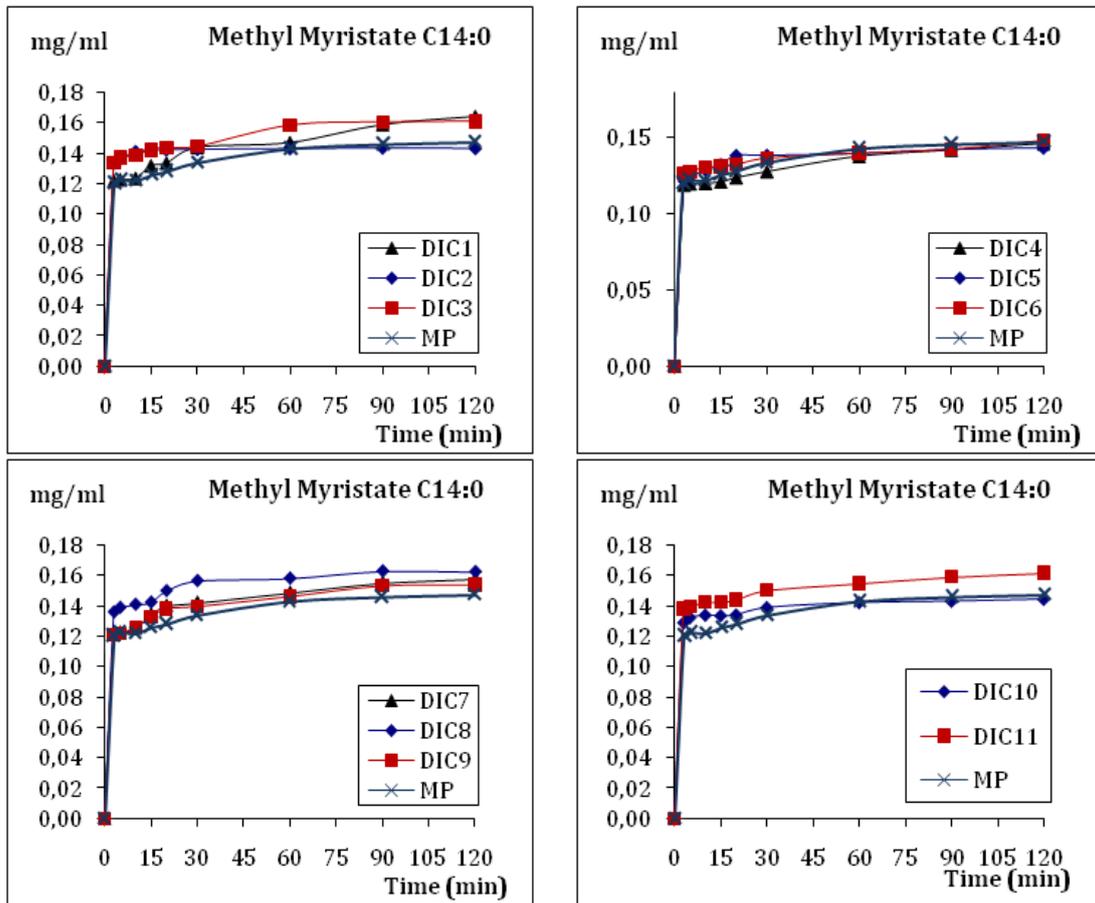


Figure IV-2-4. Cinétique d'ester myristate de méthyle C14:0.

L'analyse statistique des résultats met en évidence, à travers les diagrammes de Pareto et des « principaux effets », que l'effet significatif sur le rendement d'ester méthylique myristate C14:0 est dû à la durée du traitement DIC qui permet un maximum vers une valeur de 35 s. Le modèle empirique obtenu par régression est donné dans le Tableau IV-2-5, avec une valeur de  $R^2$  (Tableau IV-2-6) de 70,68%, ce qui traduit une certaine corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèle empirique ; des essais complémentaires ont, cependant, permis de confirmer cette observation.

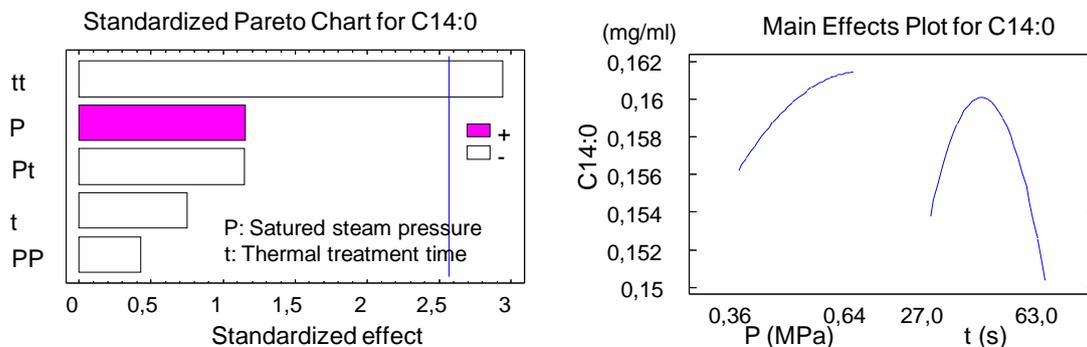


Figure IV-2-5. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthylique myristate C14:0.

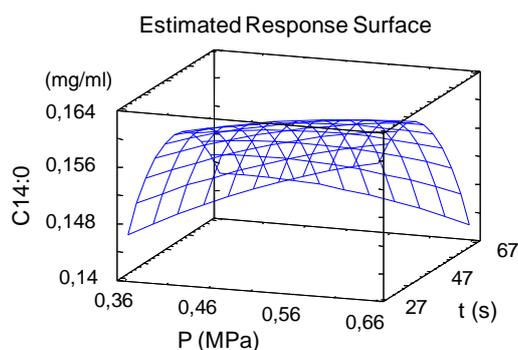


Figure IV-2-6. Surface de réponse de rendement en d'ester méthylique myristate C14:0.

#### IV-2.2.b.ii. Cinétique du composé Palmitate de méthyle C16:0

L'ester méthylique d'acide palmitique (méthyle Palmitate) C16:0 montre un bon effet de la DIC sur la transestérification in-situ ; le rendement passe à 1,6 mg/ml en 15 à 30 min (DIC4) contre 1.3 mg/ml avec la matière première non traitée par DIC généralement en 45 – 60 min de transestérification.

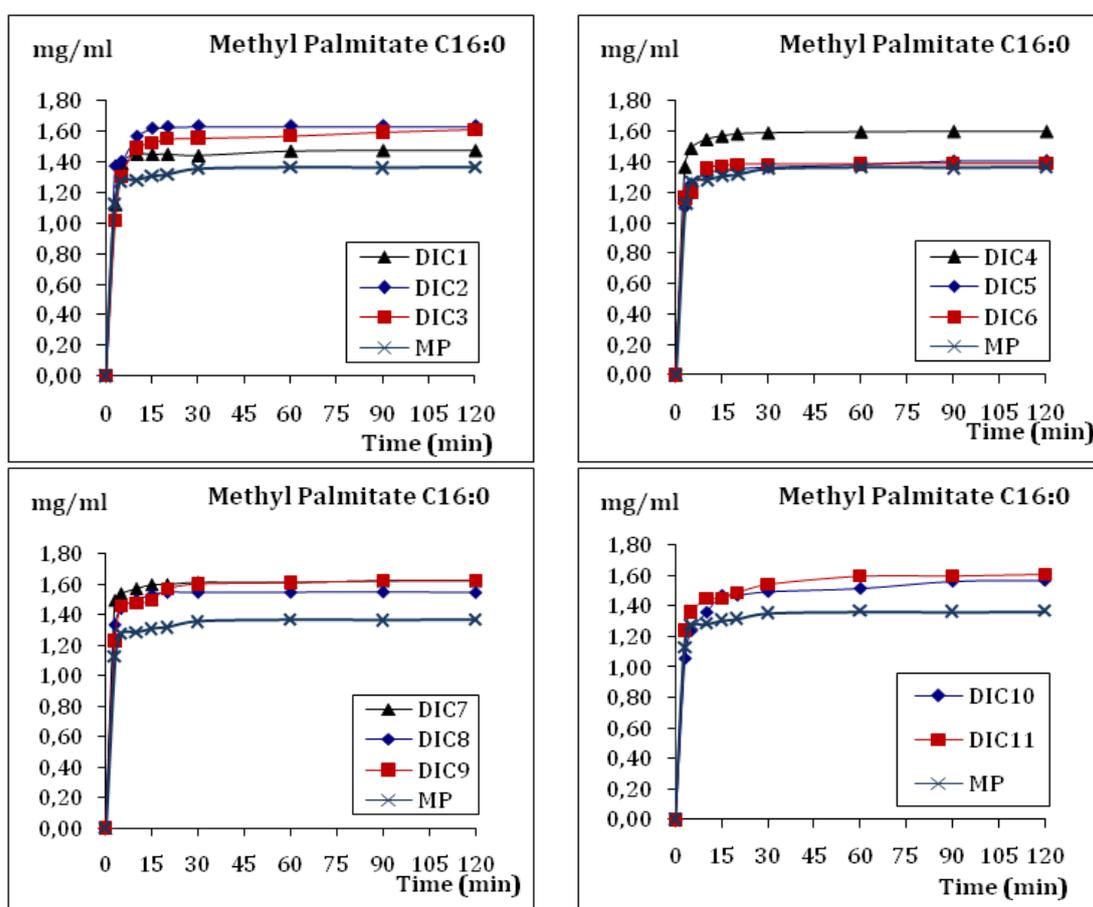


Figure IV-2-7. Cinétique d'ester méthylique d'acide palmitique (methyl Palmitate) C16:0.

A l'aide du logiciel Statgraphics, le traitement statistique des résultats a permis de mettre en évidence, à travers les diagrammes de Pareto et des « principaux effets », un effet significatif négatif de la durée de traitement DIC sur le rendement d'ester méthylique d'acide palmitique C16:0. Le modèle empirique obtenu par régression est donné dans le Tableau IV-2-5, avec une valeur de  $R^2$  (Tableau IV-2-6) de 73,58%, ce qui traduit une certaine corrélation

entre les résultats expérimentaux et le modèle empirique ; des essais complémentaires ont permis de confirmer la pertinence de ce modèle.

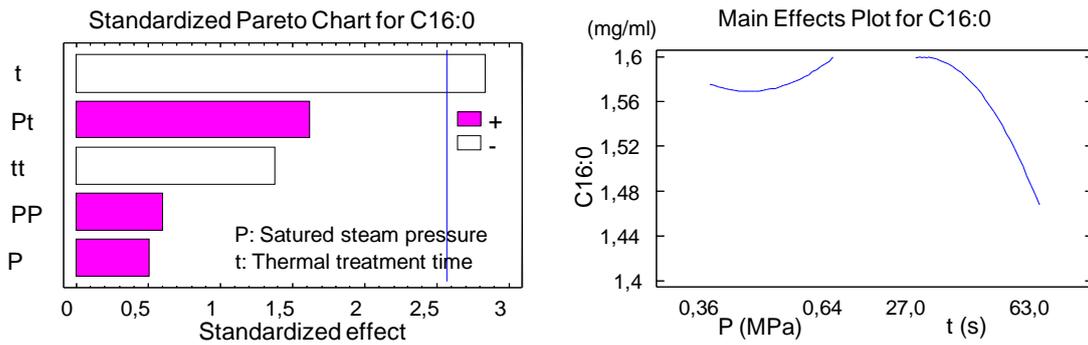


Figure IV-2-8. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthylique d'acide palmitique C16:0.

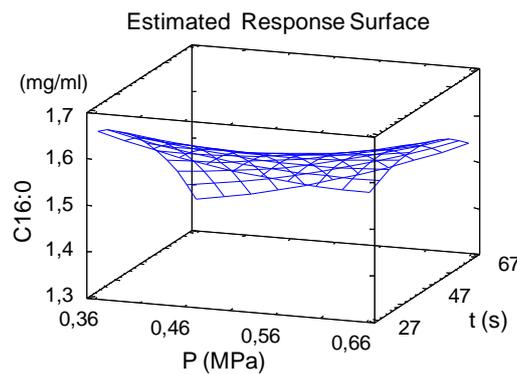
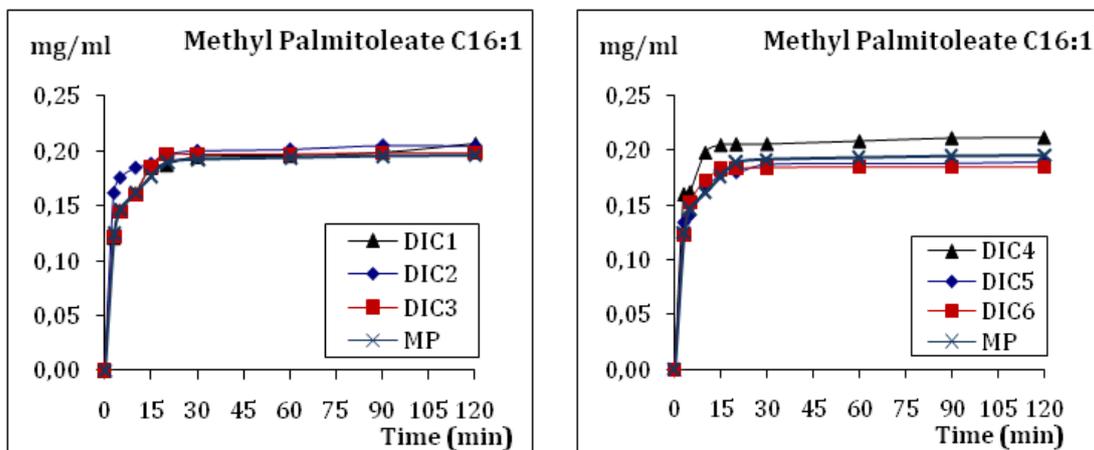


Figure IV-2-9. Surface de réponse de rendement en d'ester méthylique d'acide palmitique C16:0.

#### IV-2.2.b.iii. Cinétique du composé Palmitoléate de méthyle C16:1

La formation de palmitoléate de méthyle (methyl Palmioleate) C16:1 par transestérification in-situ dépend légèrement du prétraitement de texturation par DIC ; un passage à un niveau de 0,22 mg/ml est constaté contre 0,18 mg/ml pour la matière première. On peut signaler que pour de nombreux échantillons DIC la présence d'une certaine accélération initiale de formation de C16 :1.



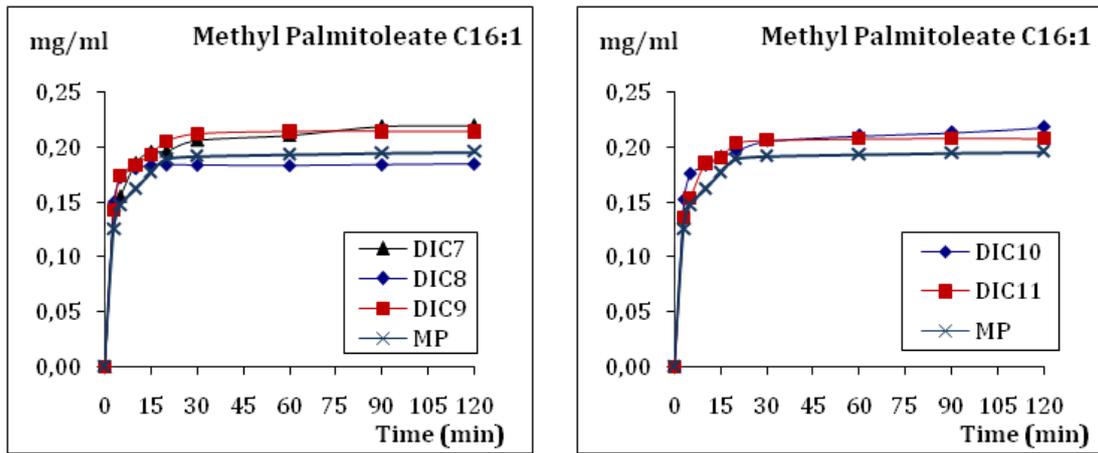


Figure IV-2-10. Cinétique d'ester Palmitoléate de méthyle (methyl palmitoleate) C16:1.

Le traitement statistique des résultats du plan d'expériences (logiciel Statgraphics) montre un effet couplé du temps de traitement et du niveau de la pression (voir les diagrammes de Pareto et des « principaux effets » ; Figure IV-2-11). Le modèle empirique obtenu par régression est donné dans le Tableau IV-2-5 ; il montre un effet à peu près significatif positif de la pression par le temps sur le rendement, avec une valeur de  $R^2$  (Tableau IV-2-6) de 76,62%, ce qui traduit une certaine corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèle empirique ; des essais complémentaires ont permis de confirmer ce modèle.

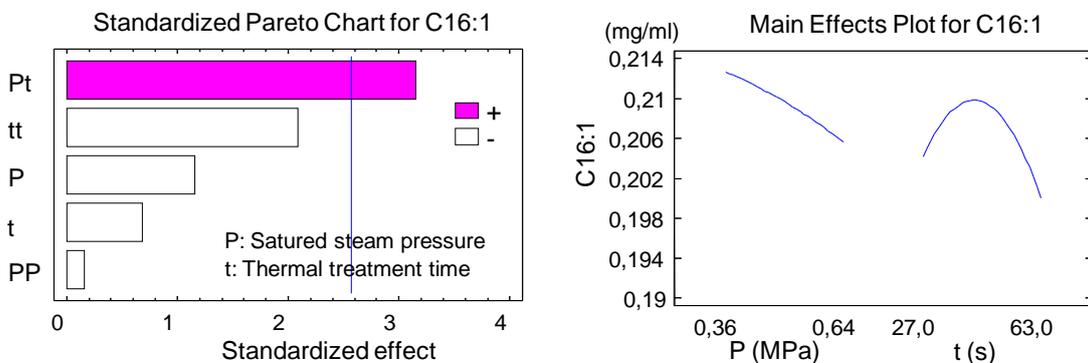


Figure IV-2-11. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester Palmitoléate de méthyle C16:1.

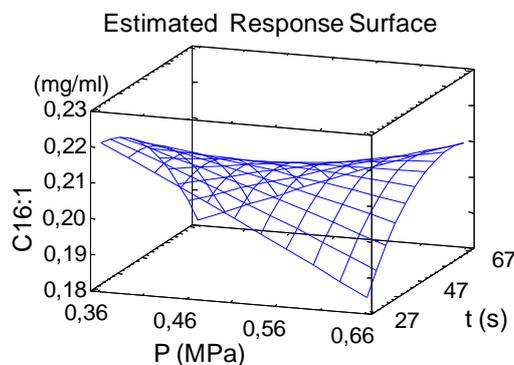


Figure IV-2-12. Surface de réponse de rendement en d'ester Palmitoléate de méthyle C16:1.

#### IV-2.2.b.iv. Cinétique du composé heptadécanoate de méthyle C17:0

La DIC a un effet très important sur le rendement par transestérification en in-situ en heptadécanoate de méthyle C17:0 au seul plan de l'accélération initiale, l'impact dur le

rendement semble négligeable ; un maximum de 1,76 mg/ml est obtenu en 30 min pour le produit DIC6 contre 60 min avec la matière non traitée par DIC.

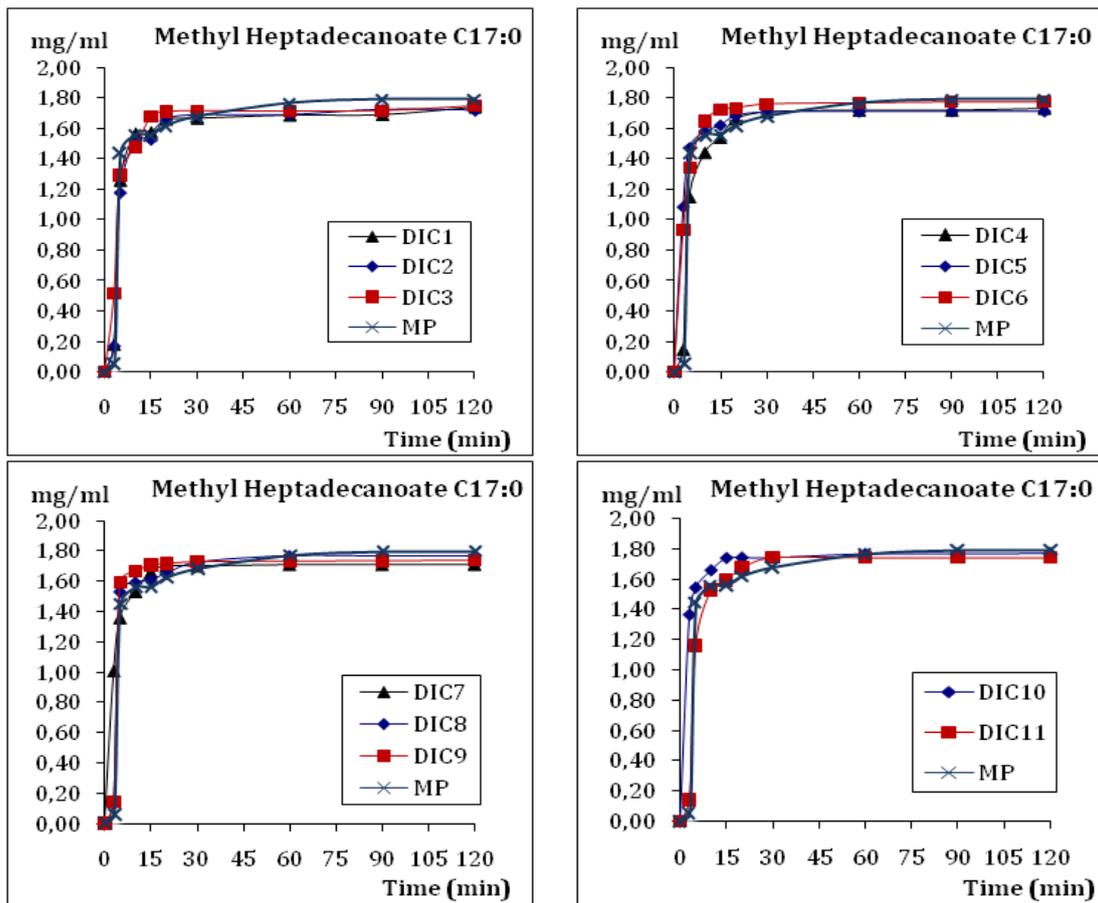


Figure IV-2-13. Cinétique d'ester méthylique d'acide heptadécanoïque C17:0.

Les diagrammes de Pareto et des « principaux effets » obtenus à partir de l'analyse statistique du plan d'expériences montre que la pression de vapeur d'eau saturée est le seul paramètre du traitement DIC à effet significatif positif sur le rendement d'ester heptadécanoate méthylique C17:0. Le Tableau IV-2-5 montre un modèle empirique obtenu par régression avec une valeur de  $R^2$  (Tableau IV-2-6) de 72,5%, ce qui traduit une certaine corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèle empirique ; quelques essais complémentaires ont permis de montrer un peu plus la pertinence du modèle empirique adopté.

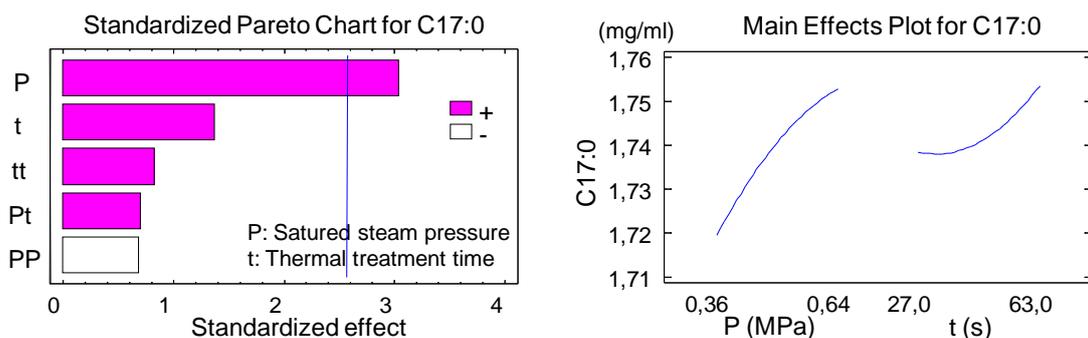


Figure IV-2-14. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester heptadécanoate méthylique C17:0.

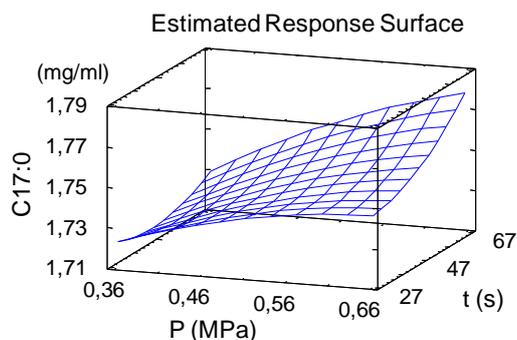


Figure IV-2-15. Surface de réponse de rendement en d'ester heptadécanoate méthylique C17:0.

#### IV-2.2.b.v. Cinétique du composé Stéarate de méthyle C18:0

L'effet du prétraitement par texturation DIC est particulièrement important sur la transestérification in-situ en stéarate de méthyle (methyl stearate) C18:0 nettement au plan du rendement ; ce dernier atteint un maximum de 1,0 mg/ml pour les produits DIC (DIC2, DIC4, DIC9) contre 0,84 mg/ml obtenu avec la matière première non traitée par DIC, pour une durée approximative de 15 min contre plus de 60 min de transestérification in-situ.

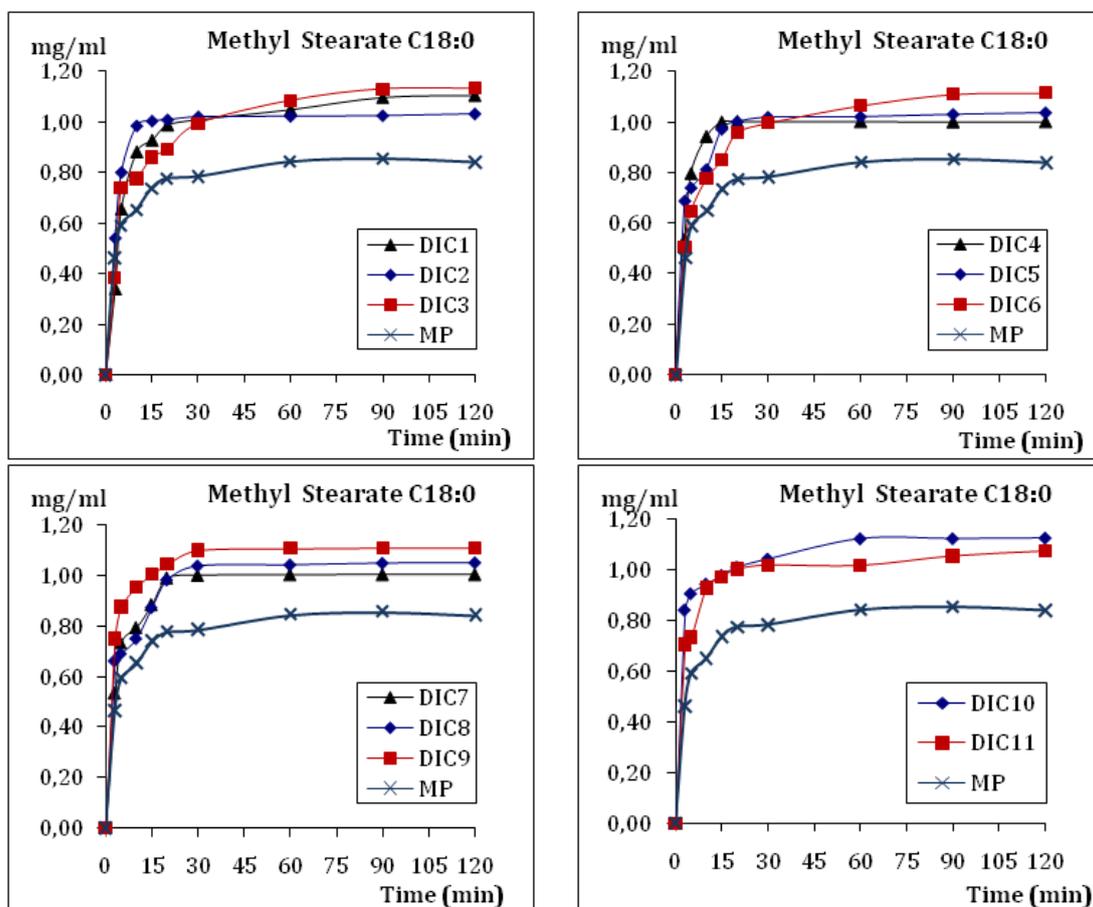


Figure IV-2-16. Cinétique d'ester Stéarate méthylique C18:0.

L'analyse statistique du plan d'expériences (à l'aide du logiciel Statgraphics) montre un diagramme de Pareto et les courbes des tendances des « principaux effets » mettant en évidence l'effet très significatif de la pression de vapeur d'eau saturée et, en moindre mesure, le temps de traitement DIC, tous les deux d'une façon positive dans la formation à effet significatif positif sur le rendement en ester méthylique d'acide stéarique C18:0. Le

modèle de régression empirique comme le montre dans le Tableau IV-2-5 est obtenu avec une valeur de  $R^2$  (Tableau IV-2-6) de 93,27%, doit traduire d'une façon très satisfaisante les résultats expérimentaux ; ce qu'ont, par la suite, confirmé d'autres essais complémentaires.

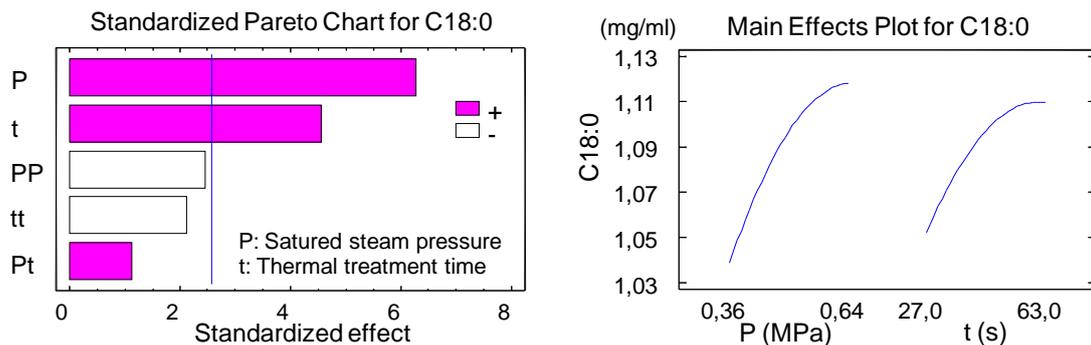


Figure IV-2-17. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthylique d'acide Stéarique C18:0.

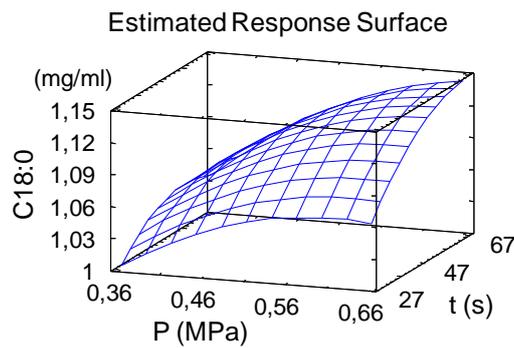
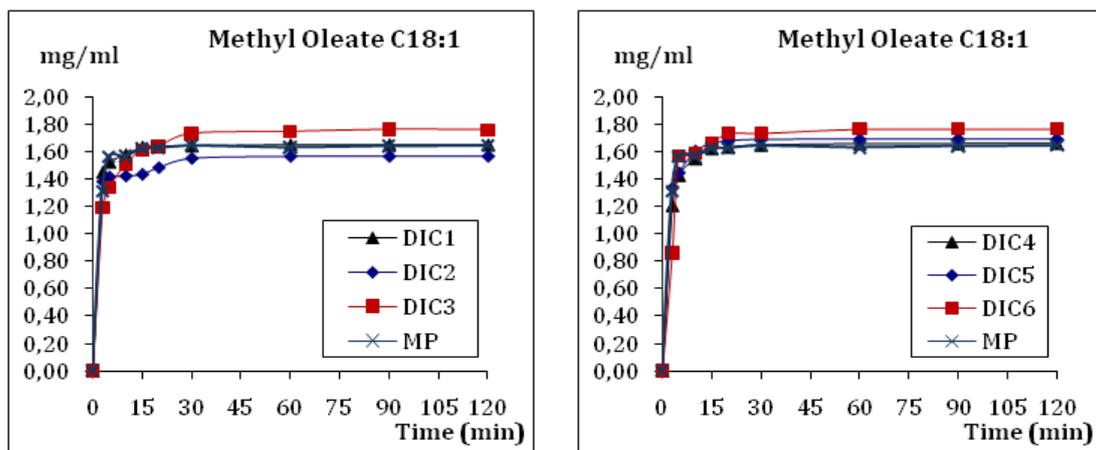


Figure IV-2-18. Surface de réponse de rendement en d'ester méthylique d'acide Stéarique C18:0.

#### IV-2.2.b.vi. Cinétique du composé oléate de méthyle C18:1

Les courbes de la Figure IV-2-19 montrent un certain effet de la DIC sur la transestérification in-situ en oléate de méthyle C18:1 nettement au plan de la vitesse de formation ; le rendement maximal, très légèrement supérieur pour les échantillons DIC par comparaison avec la matière première, peut être atteint en pratiquement 15 min de transestérification in-situ pour le DIC10. La matière première nécessite généralement 60 min environ de transestérification in-situ.



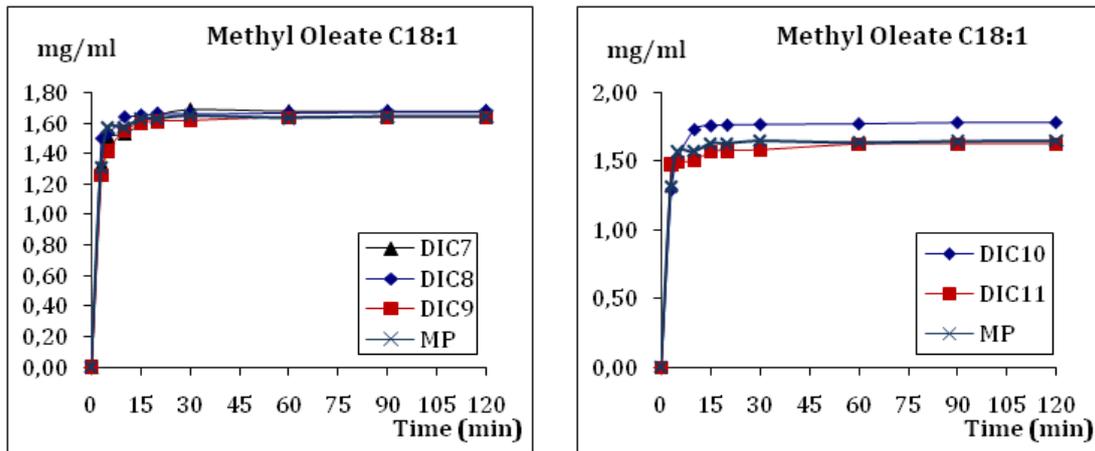


Figure IV-2-19. Cinétique d'ester oléate de méthyle C18:1.

Le plan d'expériences analysé au plan statistique à l'aide du logiciel Statgraphics, montre à travers le diagramme de Pareto et les courbes des tendances (Figure IV-2-20) des effets positifs très significatifs du temps de traitement DIC et, également, de la pression de vapeur d'eau saturée, dans le rendement de formation d'ester oléate de méthyle C18:1. Le modèle de régression empirique des résultats expérimentaux (Tableau IV-2-5) est obtenu avec une valeur de  $R^2$  de 93,30% (Tableau IV-2-6), ce qui montre sa très bonne corrélation avec les résultats expérimentaux. D'autres essais complémentaires ont, par la suite, confirmé la grande pertinence de ce modèle.

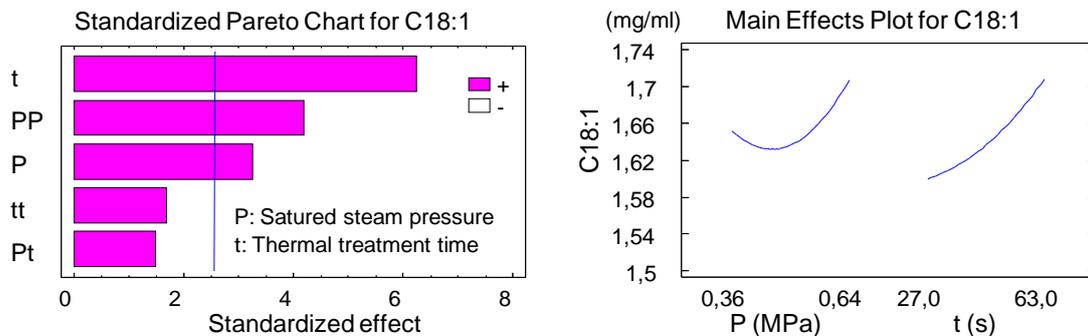


Figure IV-2-20. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester oléate de méthyle C18:1.

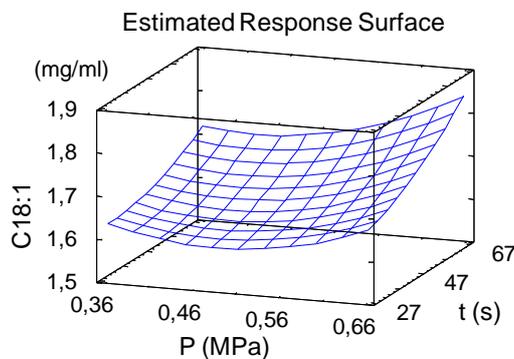


Figure IV-2-21. Surface de réponse de rendement en d'ester oléate de méthyle C18:1.

#### IV-2.2.b.vii. Cinétique du composé linoléate de méthyle C18:2

Les résultats de la cinétique de formation du linoléate de méthyle C18:2 (Figure IV-2-22) montrent une augmentation systématique due à l'effet de la DIC sur la transestérification in-

situ nettement au plan du rendement. Le rendement maximal, systématiquement supérieur pour les échantillons DIC par comparaison avec la matière première, peut atteindre un niveau de 6,7 mg/ml en moins de 15 min de transestérification in-situ contre pratiquement 5,7 mg/ml en plus de 60 min pour la matière première non traitée par DIC.

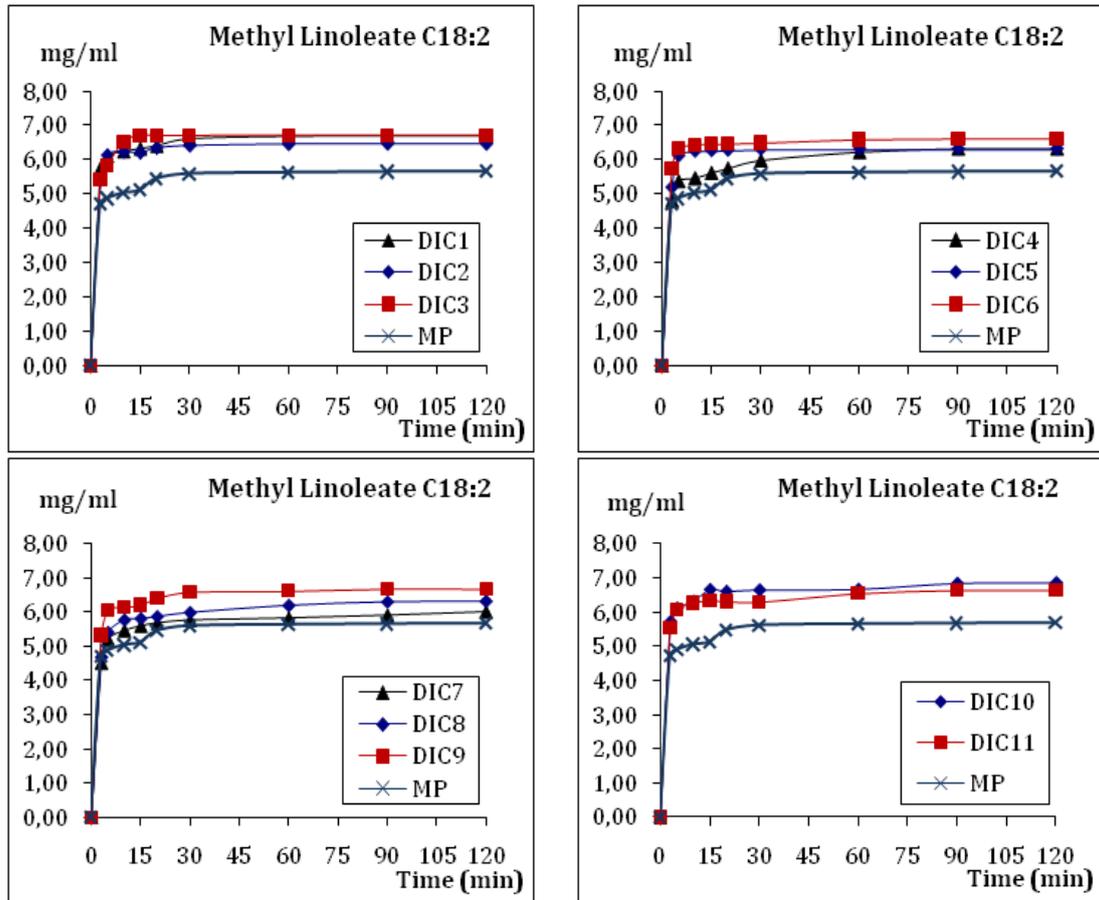


Figure IV-2-22. Cinétique d'ester linoléate de méthyle C18:2.

L'analyse statistique du plan d'expériences à l'aide du logiciel Statgraphics, montre, à travers le diagramme de Pareto et les courbes des tendances (Figure IV-2-23) un effet positif très significatif de la pression de vapeur d'eau saturée du traitement DIC, dans le rendement de formation d'ester linoléate de méthyle C18:2.

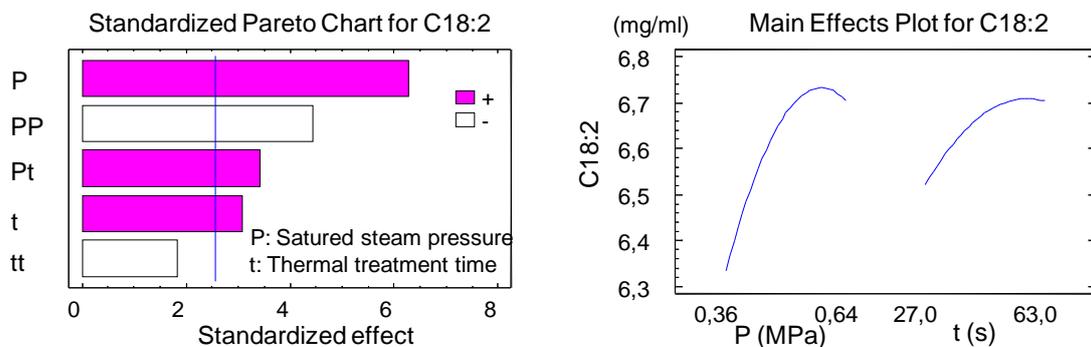


Figure IV-2-23. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester linoléate de méthyle C18:2.

Le modèle de régression empirique des résultats expérimentaux donné dans le Tableau IV-2-5 est obtenu avec une valeur de  $R^2$  (Tableau IV-2-6) de 94,15%, ce qui montre une très

bonne corrélation avec les résultats expérimentaux. Les essais complémentaires réalisés par la suite, ont confirmé la grande pertinence de ce modèle.

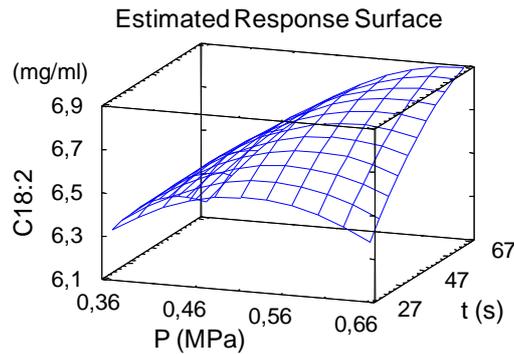


Figure IV-2-24. Surface de réponse de rendement en d'ester linoléate de méthyle C18:2.

#### IV-2.2.b.viii. Cinétique du composé méthylique du linoléate C18:3

La cinétique de formation du linoléate de méthyle C18:3 est donnée, pour les différents traitements DIC et de la matière première, par les diverses courbes de la Figure IV-2-25. On y remarque que la DIC a un effet direct sur la transestérification in-situ impliquant une certaine augmentation qui, bien que faible (rendement de 0.11 mg/ml en moins de 10 min au lieu de 0.11 mg/ml en quelque 60 min).

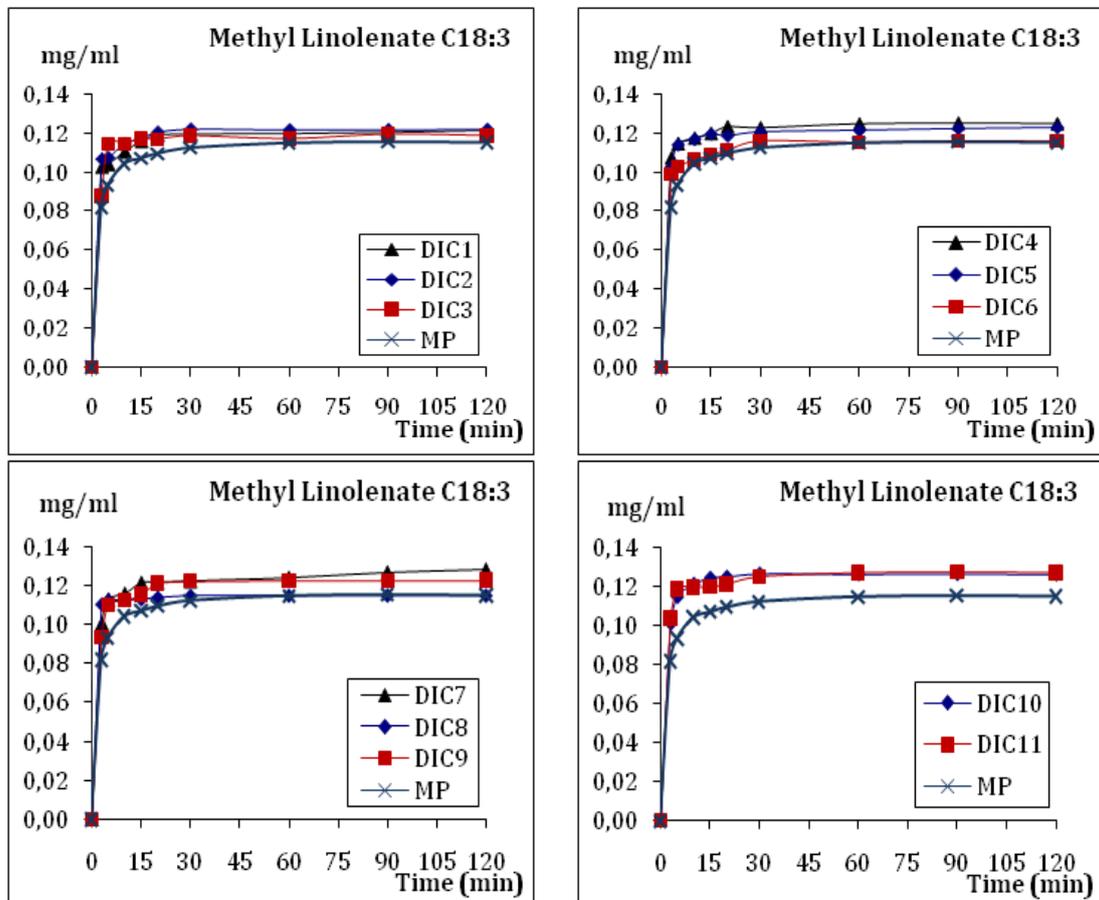


Figure IV-2-25. Cinétique d'ester méthylique du linoléate C18:3.

A partir de l'analyse statistique du plan d'expériences à l'aide du logiciel Statgraphics, on peut constater à travers le diagramme de Pareto (Figure IV-2-26) que les paramètres

opérateurs du traitement DIC n'ont que des effets négligeables sur le rendement en méthylique du linoléate. Il s'agit alors d'une opération pour laquelle le domaine de variation choisi dans le plan d'expériences en question est trop centré, trop proche du secteur d'optimisation. Cette même constatation peut être établie à travers la valeur de  $R^2=66,00$ , donné dans le Tableau IV-2-6, du modèle de régression empirique des résultats expérimentaux (Tableau IV-2-5). Les essais expérimentaux réalisés ultérieurement dans ce domaine de variation sont restés conformes et il n'a pas été pratiquement possible de réaliser un plan d'expériences à plus large domaine de variation des paramètres opératoires.

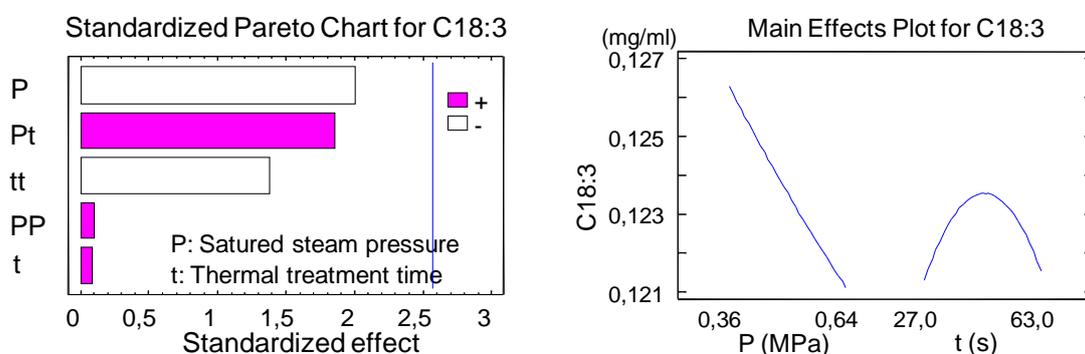


Figure IV-2-26. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester linoléate de méthyle C18:3.

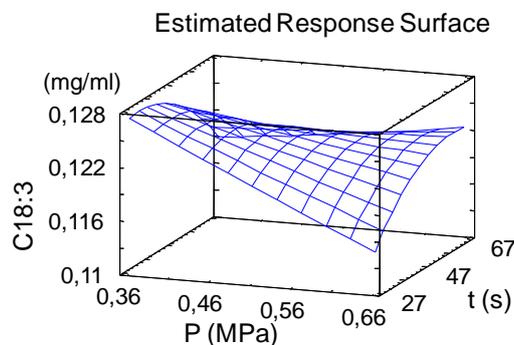


Figure IV-2-27. Surface de réponse de rendement en d'ester linoléate de méthyle C18:3.

#### IV-2.2.b.ix. Cinétique du composé méthyle eicosénoate C20:1

Malgré une cinétique de formation nettement plus accélérée pour les échantillons traités par DIC que pour la matière première non traitée (Figure IV-2-28), le méthyle eicosénoate C20:1 subit une très légère augmentation systématique du rendement maximal de la transestérification in-situ ; le rendement maximal des échantillons DIC atteint un niveau de 6,0 mg/ml en moins de 15 min (DIC6 et DIC10) contre pratiquement 6,00 mg/ml en 60-90 min pour la matière première.

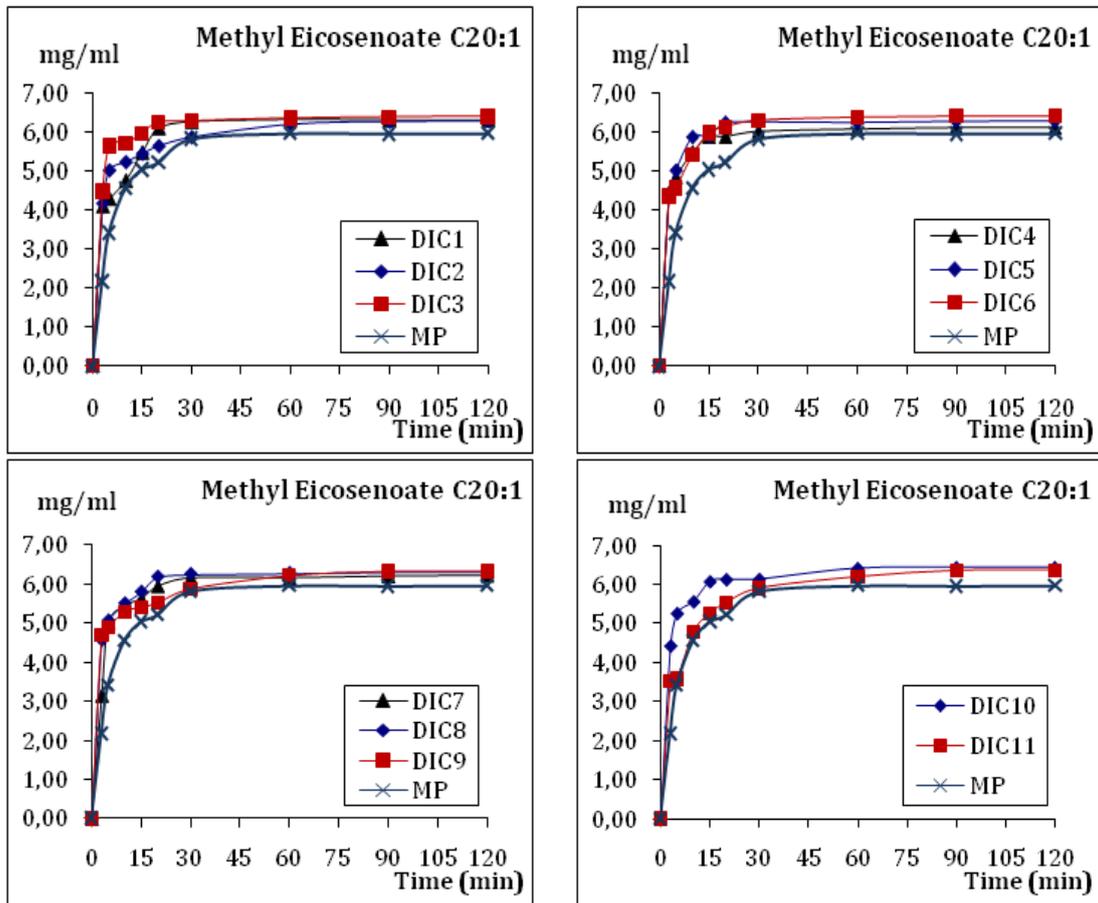


Figure IV-2-28. Cinétique d'ester méthyle eicosénoate C20:1.

Dans les diagrammes de Pareto et des courbes des tendances (Figure IV-2-29) ainsi que dans la surface de réponse (Figure IV-2-30) obtenus par analyse statistique du plan d'expériences, on remarque un effet positif des deux paramètres opératoires DIC : pression de vapeur d'eau et temps de traitement thermique. Le modèle de régression empirique des résultats expérimentaux donné dans le Tableau IV-2-5, est obtenu avec une valeur de  $R^2$  (Tableau IV-2-6) de 89,82%, ce qui montre une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux, ce qu'ont confirmé d'autres essais complémentaires réalisés par la suite.

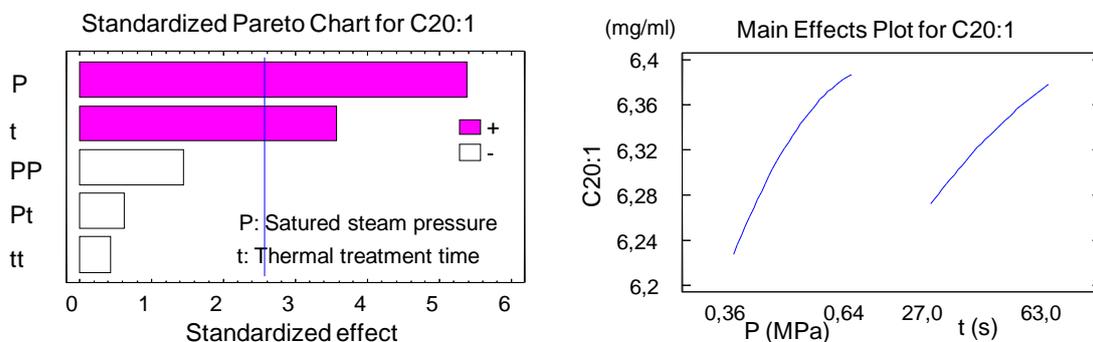


Figure IV-2-29. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthyle eicosénoate C20:1.

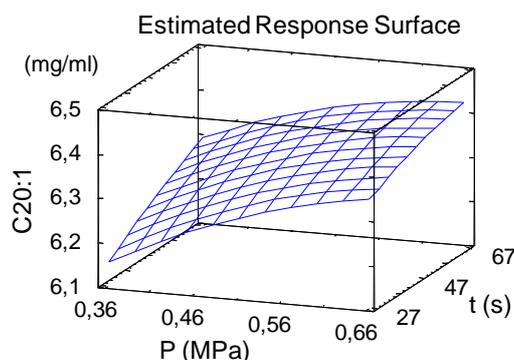


Figure IV-2-30. Surface de réponse de rendement en d'ester méthyle eicosénoate C20:1.

#### IV-2.2.b.x. Cinétique du composé méthyle béhénate C22:0

Les courbes de cinétique de formation du composé méthyle béhénate C22:0 (Figure IV-2-31) montrent un très grand impact de la texturation par DIC en tant que prétraitement à la transestérification in-situ. Cet impact se matérialise par une grande augmentation de rendement en une durée nettement plus courte. Les échantillons traités par DIC atteignent un rendement de 0.5 mg/ml en moins de 10 min (échantillons DIC3) par comparaison avec la matière non traitée (0,37 mg/ml en plus de 90-120 min).

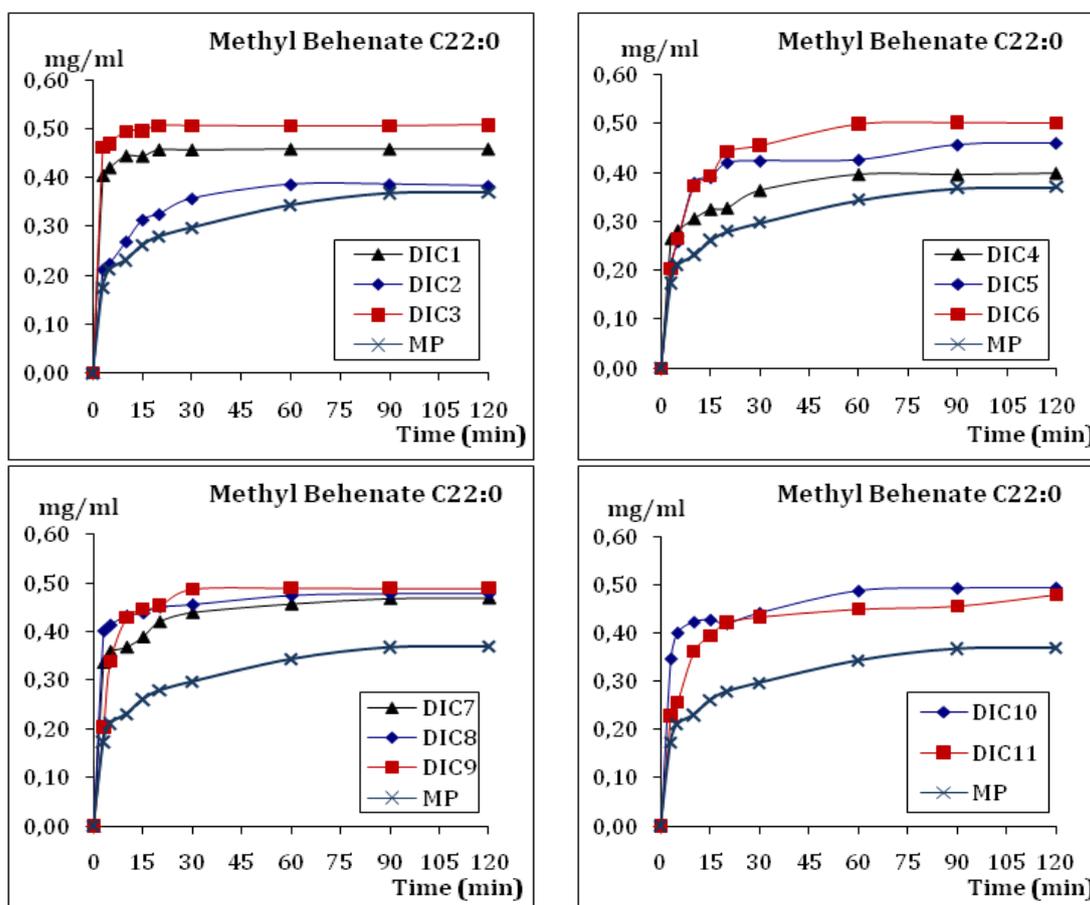


Figure IV-2-31. Cinétique d'ester méthyle béhénate C22:0.

Le diagramme de Pareto et les courbes des tendances (Figure IV-2-32) ainsi que la surface de réponse (Figure IV-2-33) obtenus à partir de l'analyse statistique du plan d'expériences montrent l'effet positif important du temps de traitement thermique et de la pression de vapeur d'eau saturée de la texturation par DIC en tant que prétraitement à la

transestérification in-situ dans le rendement de formation de l'ester méthyle béhénate C22:0. Un modèle de régression empirique, donné dans le Tableau IV-2-5 traduit ces résultats expérimentaux ; il est obtenu avec une valeur de  $R^2$  (Tableau IV-2-6) de 86,62%, ce qui montre une bonne corrélation du modèle avec les résultats expérimentaux. La pertinence du modèle a, par la suite, été confirmée à travers d'autres essais complémentaires.

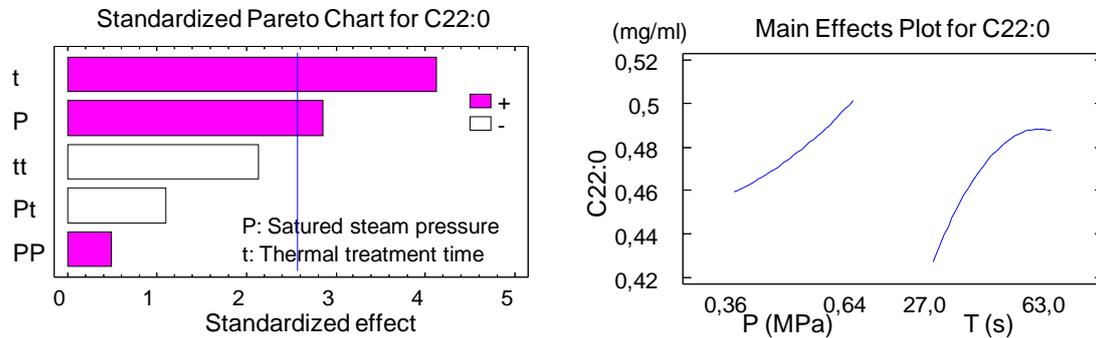


Figure IV-2-32. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester méthyle béhénate C22:0.

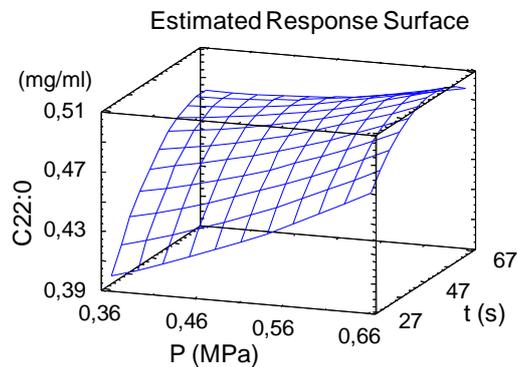


Figure IV-2-33. Surface de réponse de rendement en d'ester méthyle béhénate C22:0.

#### IV-2.2.b.xi. Cinétique du composé Érucate de méthyle C22:1

La cinétique de formation du composé érucate de méthyle C22:1 est donnée par la Figure IV-2-34 ; on y note une augmentation relative des échantillons traités par DIC par comparaison avec la matière non traitée. Ainsi, la transestérification in-situ atteint, avec les échantillons DIC1, DIC6, DIC8, DIC9, DIC10, DIC11 un rendement d'un niveau de 0,30-0,32 mg/ml au bout d'une durée de réaction de 30 min environ contre pratiquement 0,29 mg/ml en 30 min pour la matière première.

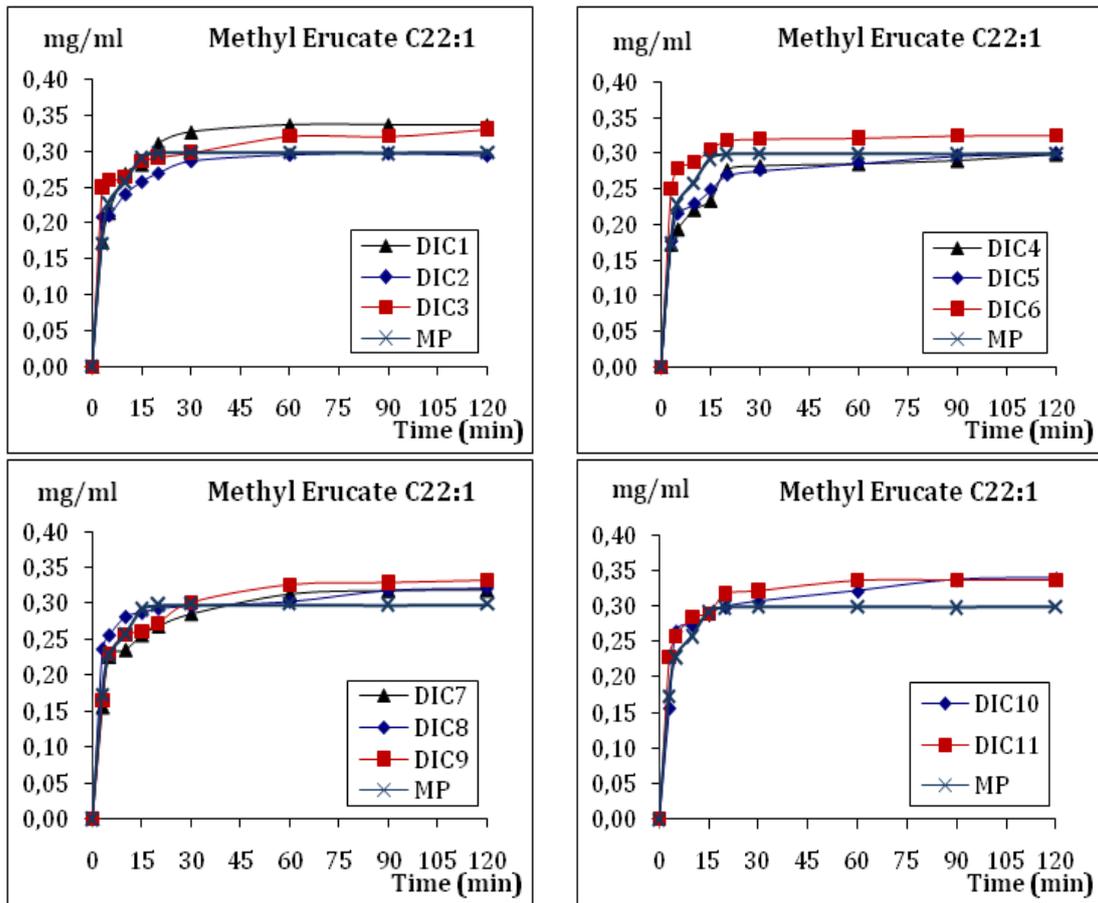


Figure IV-2-34. Cinétique d'ester Érucate de méthyle C22:1.

Le diagramme de Pareto, les courbes de tendance (Figure IV-2-35) et la surface de réponse (Figure IV-2-36) concernant le rendement calculé à partir de l'analyse statistique du plan d'expériences réalisé montre un effet positif très significatif du temps de traitement et de la pression de vapeur d'eau. Un modèle de régression empirique, peut cependant être utilisé pour traduire les résultats expérimentaux ; il est donné dans le Tableau IV-2-5. La valeur de  $R^2$  (Tableau IV-2-6) de 87,17%, ce qui montre une très bonne corrélation du modèle avec les résultats expérimentaux.

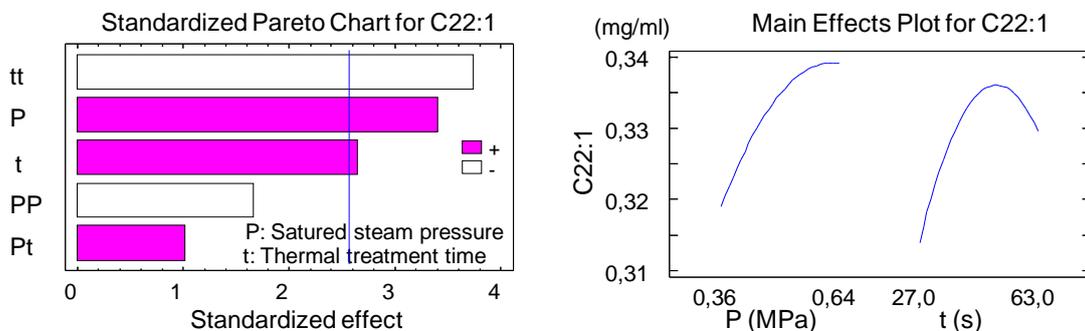


Figure IV-2-35. Diagrammes de Pareto et des effets séparés de la pression de vapeur d'eau saturée et du temps de traitement thermique DIC sur le rendement d'ester Érucate de méthyle C22:1.

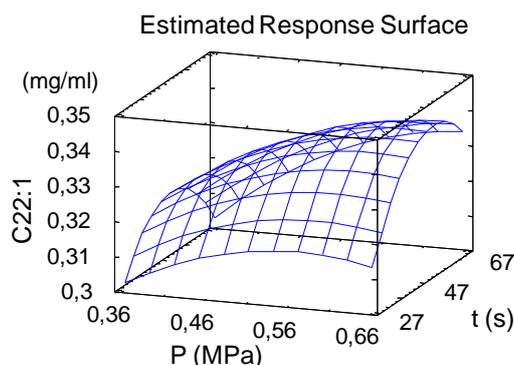


Figure IV-2-36. Surface de réponse de rendement en d'ester Érucate de méthyle C22:1.

#### IV-2.2.c. CONCLUSION

Concernant la cinétique de transestérification in-situ de graine de jatropha, nous avons trouvé que, dans le cas de rendement total (FAME), la vitesse de réaction est plus rapide pour les produits prétraités par DIC par rapport au produit non traité. De plus, le rendement total d'ester méthylique d'acides gras est un peu plus fort pour les produits traités que le produit non traité. Dans le Tableau IV-2-4, nous avons observé que, pour tous les produits traités par DIC, le rendement d'ester méthylique permet d'obtenir une quantité environ de 83 à 88% (exprimé par rapport à la masse d'huile totale dans le produit initial) contre 78% pour la matière sans prétraitement avec le temps environ de 60 min de transestérification.

Dans le cas de chaque composé, nous avons noté que la cinétique est semblable pour les composés C14:0, C16:1, C17:0, C18:1, C22:1. Pour les restes, la cinétique de produits traités est plus rapide et le rendement est un peu plus grand, notamment pour les composés C16:0, C18:0, C18:2, C20:1 et C22:0.

Dans tous les cas de transestérification, nous avons trouvé que plus la pression de traitement est élevée, plus le rendement de réaction est fort. Le même effet est noté au niveau de temps de traitement. Pour l'ester méthylique total, le rendement augmente avec l'augmentation de la pression et de temps de traitement.

#### IV-2.2.d. REPONSES DE RENDEMENT DES ESTERS METHYLIQUES D'ACIDES GRAS DE JATROPHA

L'ensemble des résultats issu de l'analyse statistique du plan d'expériences peut être traduit par les différents modèles de régression traduisant le rendement en FAME total et en les divers composés identifiés ; ces modèles sont réunis dans le Tableau IV-2-5. Il s'agit d'équations polynomiales correspondant au rendement comme réponse choisie (variable dépendante) en fonction des paramètres opératoires (variables indépendantes) avec des coefficients de régressions. La pertinence de chacun de ces modèles peut être traduite par la valeur de  $R^2$  (Tableau IV-2-6).

Tableau IV-2-5. Expression du modèle empirique de transestérification pour les 11 composés d'ester méthylique et l'ester total obtenue par analyse statistique du plan d'expériences

N°		Modèle empirique du rendement de transestérification (pression P en MPa et temps de traitement t en s)
0	FAME total	$E_{\infty, TotalFAME} = 17,601 + 6,371P + 0,00961t - 7,565P^2 + 0,0883Pt - 0,000472t^2$
1	C14:0	$E_{\infty, C14:0} = 0,0577 + 0,1439P + 0,00283t - 0,0596P^2 - 0,001458Pt - 0,0000244t^2$

2	C16:0	$E_{\infty,C16:0} = 2,141 - 1,711P - 0,00361t + 0,8468P^2 + 0,0211Pt - 0,000118t^2$
3	C16:1	$E_{\infty,C16:1} = 0,2944 - 0,2399P - 0,000706t - 0,02859P^2 + 0,005407Pt - 0,0000235t^2$
4	C17:0	$E_{\infty,C17:0} = 1,6873 + 0,251P - 0,00216t - 0,22895P^2 + 0,00217Pt + 0,000016753t^2$
5	C18:0	$E_{\infty,C18:0} = 0,636 + 1,0512P + 0,004046t - 0,9486P^2 + 0,00403Pt - 0,0000495t^2$
6	C18:1	$E_{\infty,C18:1} = 2,2228 - 2,3262P - 0,005436t + 2,203P^2 + 0,00719Pt + 0,0000538t^2$
7	C18:2	$E_{\infty,C18:2} = 4,6623 + 6,7529P - 0,005297t - 7,974P^2 + 0,0566Pt - 0,0001994t^2$
8	C18:3	$E_{\infty,C18:3} = 0,1514 - 0,0868P - 0,0000756t + 0,00808P^2 + 0,00134Pt - 0,00000653t^2$
9	C20:1	$E_{\infty,C20:1} = 5,4255 + 2,1074P + 0,00763 - 1,3059P^2 - 0,005129Pt - 0,0000235t^2$
10	C22:0	$E_{\infty,C22:0} = 0,1617 + 0,13369P + 0,00914t + 0,2208P^2 - 0,00455Pt - 0,00005763t^2$
11	C22:1	$E_{\infty,C22:1} = 0,1605 + 0,2947P + 0,003248t - 0,2984P^2 + 0,001677Pt - 0,0000406t^2$

Tableau IV-2-6. Valeurs de  $R^2$  pour les 11 composés d'ester méthylique et l'ester total dans le plan d'expériences

N°	Nom d'ester méthylique	$R^2$
0	FAME total	97,79
1	C14:0	70,68
2	C16:0	73,58
3	C16:1	76,62
4	C17:0	72,5
5	C18:0	93,27
6	C18:1	93,3
7	C18:2	94,15
8	C18:3	66,0
9	C20:1	89,82
10	C22:0	86,62
11	C22:1	87,17

Les valeurs de  $R^2$  obtenus avec ce plan sont largement satisfaisantes avec des valeurs allant de 70,68% à 94,15% pour les composés d'esters méthyliques d'acides gras. Notamment,

pour le composé C18:3,  $R^2$  est assez faible avec de valeur de 66% ;  $R^2$  est de 97,79% pour le rendement total d'ester méthylique d'acides gras.

#### IV-2.2.e. ELÉMENTS D'OPTIMISATION

En fonction des équations ci-dessus, la réponse optimale que nous pouvons atteindre dans des conditions précises de pression et de durée de traitement, qui sont également définies, et nommées respectivement pression optimale et durée de traitement optimale.

Tableau IV-2-7. Valeurs des paramètres opératoires optimisés après 2 heures de transestérification in-situ de *jatropha*.

N°	Nom d'ester méthylique	Réponse optimale (mg/ml)	Pression optimale P (MPa)	Durée de traitement optimale t (secondes)
0	FAME total	21,0399	0,7	70
1	C14:0	0,163	0,7	37
2	C16:0	1,711	0,3	20
3	C16:1	0,229	0,3	20
4	C17:0	1,788	0,7	70
5	C18:0	1,145	0,7	69
6	C18:1	1,910	0,7	70
7	C18:2	6,917	0,67	70
8	C18:3	0,130	0,3	25
9	C20:1	6,430	0,67	70
10	C22:0	0,517	0,7	52
11	C22:1	0,342	0,64	53

Dans l'ensemble de ces résultats, la possibilité de dépasser la limite technique actuelle de pression de vapeur d'eau saturée dans le traitement DIC semble intéressante. Nous envisageons, comme perspective, d'étudier cette possibilité.

Finalement, en vue d'une comparaison plus simple des valeurs du rendement en ester méthylique obtenu avec des produits traités par DIC et le produit non traité par DIC, dans le cas de transestérification in-situ de *jatropha*, nous avons procédé à la définition d'un taux de rendement  $TR_i$  défini comme l'Éq. IV-1-2. donné au-dessus (section Eléments d'optimisation) :  $TR_i = \frac{E_{\infty i}(DIC)}{E_{\infty i}(RM)}$  (%).

Quand  $TR_i > 100\%$ , l'effet du traitement DIC est positif sur le rendement. Le Tableau IV-2-8 et le Tableau IV-2-9 présentent le rendement et le taux de rendement de chaque composé de produits traités par DIC par rapport à la matière sans prétraitement.

Tableau IV-2-8. Rendement des esters méthyliques obtenus après 2 heures de réaction de C14:0 à C18:1.

	Rendement des esters méthyliques d'acides gras ( $E_{\infty}$ ) et le taux de rendement (TR)											
	C14:0		C16:0		C16:1		C17:0		C18:0		C18:1	
	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)
DIC 1	0,165	112	1,477	108	0,207	106	1,741	97	1,107	132	1,648	100
DIC 2	0,143	97	1,636	120	0,205	105	1,722	96	1,031	122	1,564	95
DIC 3	0,161	109	1,616	118	0,198	101	1,748	98	1,133	135	1,757	107
DIC 4	0,147	99	1,603	117	0,211	108	1,734	97	1,003	119	1,657	101
DIC 5	0,144	97	1,410	103	0,190	97	1,715	96	1,038	123	1,694	103
DIC 6	0,149	101	1,387	102	0,185	94	1,776	99	1,116	133	1,767	107
DIC 7	0,158	107	1,625	119	0,220	112	1,710	95	1,003	119	1,677	102
DIC 8	0,162	110	1,550	114	0,185	95	1,763	98	1,050	125	1,676	102
DIC 9	0,154	104	1,627	119	0,214	109	1,739	97	1,109	132	1,636	99
DIC 10	0,144	98	1,570	115	0,218	112	1,765	98	1,126	134	1,786	108
DIC 11	0,162	110	1,610	118	0,208	106	1,742	97	1,075	128	1,625	99
MP	0,148	100	1,365	100	0,196	100	1,793	100	0,841	100	1,647	100

Tableau IV-2-9. Rendement des esters méthyliques obtenus après 2 heures de réaction de C18:2 à C22:1 et le FAME Total.

	Rendement des esters méthyliques d'acides gras ( $E_{\infty}$ ) et le taux de rendement (TR)											
	C18:2		C18:3		C20:1		C22:0		C22:1		FAME Total	
	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)	E (mg/ml)	TR (%)
<b>DIC 1</b>	6,688	118	0,121	105	6,305	106	0,459	124	0,336	112	20,252	110
<b>DIC 2</b>	6,477	114	0,122	106	6,281	105	0,383	104	0,295	99	19,858	108
<b>DIC 3</b>	6,704	118	0,119	103	6,384	107	0,508	137	0,331	111	20,658	112
<b>DIC 4</b>	6,332	111	0,125	109	6,102	102	0,399	108	0,299	100	19,611	107
<b>DIC 5</b>	6,307	111	0,123	107	6,265	105	0,460	124	0,299	100	19,643	107
<b>DIC 6</b>	6,625	117	0,116	101	6,387	107	0,502	136	0,326	109	20,333	110
<b>DIC 7</b>	6,031	106	0,128	111	6,213	104	0,470	127	0,318	107	19,552	106
<b>DIC 8</b>	6,313	111	0,115	100	6,327	106	0,479	130	0,321	108	19,941	108
<b>DIC 9</b>	6,690	118	0,123	107	6,331	106	0,490	133	0,332	111	20,445	111
<b>DIC 10</b>	6,859	121	0,126	110	6,438	108	0,494	134	0,339	113	20,864	113
<b>DIC 11</b>	6,653	117	0,127	110	6,363	107	0,480	130	0,337	113	20,380	111
<b>MP</b>	5,683	100	0,115	100	5,957	100	0,370	100	0,299	100	18,412	100

On peut noter que la plupart des taux de rendement (TR) des composés d'ester méthylique sont supérieurs à 100%. Ceci nous confirme que l'effet positif du traitement DIC sur le rendement d'ester méthylique obtenu par la réaction transestérification in-situ. Le taux (TR) peut augmenter jusqu'à 135%, 111%, 137%, 113% pour les composés C18:0, C18:3, C22:0 et C22:1, respectivement. Surtout pour les composés C18:2 et C20:1, les plus grandes quantités dans le produit, ce taux (TR) peut arriver respectivement jusqu'à la valeur de 121% et de 108% avec le DIC10. Le taux de rendement de FAME total peut atteindre une valeur maximale de 113%.

Des observations en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont déjà été réalisées et présentées (Figure III-2-7), elles ont pu confirmer l'hypothèse de l'effet de DIC par la texturisation et montré une modification de la structure des graines après traitement par DIC. La matière traitée par DIC a un épiderme beaucoup plus cassé et lisse. Nous pouvons imaginer que ceci est le résultat de l'expansion. Par contre, les poches and trous superficielles sont invaginées, certainement suite à leur vidange causée par le traitement DIC. Cette observation confirme l'effet de traitement DIC par la texturation sur le rendement de l'ester méthylique obtenus par la réaction de transestérification.



---

**PARTIE V.**  
**CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

---



---

## CHAPITRE V-1. CONCLUSION

---

La présente étude a permis de réaliser des approches fondamentales et des travaux expérimentaux sur l'extraction et sur la transestérification in-situ des huiles de deux plantes oléagineuses. Dans les deux opérations, l'analyse phénoménologique montre l'importance de la structure dans la cinétique des process et la qualité des produits finis. Le passage de la structure naturelle, responsable de la grande résistance aux transferts de matière, à une structure expansée à l'aide de la texturation par détente instantanée contrôlée DIC, doit généralement permettre de mieux contrôler l'aptitude de la matière vis-à-vis des technologies sollicitées ; l'intensification des opérations devra ainsi devenir possible et maîtrisable impliquant un niveau de performance et une qualité des produits finis supérieure. Dans le cas de la DIC, nous avons pu conclure que cette nouvelle technologie a pu être définie, adaptée et optimisée en vue d'améliorer l'opération d'extraction de graines de colza et de fèves de jatropha mais également les performances des réactions transestérification in-situ. Cette technologie peut posséder plusieurs effets :

Le traitement DIC a un effet thermique, mis en évidence par l'importance du niveau de pression lors du traitement. Néanmoins, cette pression ne doit pas être trop élevée afin de ne pas avoir de phénomènes de dégradation qui pourraient avoir lieu, bien qu'il s'agisse d'un traitement de courte durée, avec un refroidissement instantané lors de la détente.

Le traitement DIC a un effet mécanique essentiel. Ce dernier est démontré par l'importance de l'ampleur de la chute de pression lors de la détente. Plus l'écart entre la pression de traitement et celle du réservoir à vide est important, plus le traitement DIC est efficace. Les contraintes mécaniques sont alors très importantes, engendrant un degré élevé d'expansion. Cette expansion va faciliter les transferts internes de chaleur, ainsi que les transferts internes de matière ; transferts que nous avons évoqués dans la Partie I. Pour les mêmes raisons, ce «relâchement» de la structure va augmenter aussi l'efficacité d'une extraction ultérieure par des solvants.

Le caractère instantané de ce procédé est primordial. Les matières premières à structure «rigide» nous ont montré l'effet capital de l'instantanéité, génératrice de processus d'autovaporisation. Dans la Partie I, nous avons montré que l'instantanéité provoquait les conditions favorables aux transferts de composés à l'état gazeux, vers l'extérieur, en générant un gradient de pression compatible avec le gradient de température.

A l'opposé, les matières premières à structure «souple» présentent, dans les conditions opératoires sélectionnées, des comportements caractéristiques de processus d'évaporation. En effet, les traitements appliqués se sont montrés insensibles à l'instantanéité, mais ils sont apparus comme étant sous l'influence du temps de traitement. Nous pouvons en conclure que, lors de ces traitements, nous avons mis en jeu des phénomènes d'évaporation simple, dépendant du temps de traitement, et non pas des phénomènes d'auto-vaporisation, dépendant du caractère instantané de la détente.

Concernant nos travaux, nous pouvons conclure que :

- La DIC peut être utilisée comme une technique de prétraitement de graines pour améliorer le processus d'extraction de l'huile oléagineuse et la réaction de transestérification in-situ à partir de graines.
- La transestérification in-situ à l'aide de prétraitement de DIC donne les résultats favorables pour les graines de jatropha au niveau de rendement d'ester méthylique d'acides gras, également au niveau de la cinétique de réaction.

Grâce à l'ensemble de ses effets, le traitement DIC constitue une contribution essentielle aux techniques classiques d'extraction, mais aussi aux techniques plus récentes, coûteuses en investissements d'équipements et/ou de fonctionnement, ou inadaptables à l'échelle industrielle. La DIC propose un traitement présentant :

- un rendement en huile totale identique, mais le plus souvent, plus élevé pour les deux produits colza et jatropha ;
- un niveau de disponibilité plus grand pour des extractions ultérieures par solvant ;
- une réaction de transestérification in-situ est plus rapide par la cinétique ;
- un rendement d'esters méthyliques d'acides gras est plus grand par la transestérification in-situ, surtout pour le produit jatropha ;
- une économie de temps, avec des temps de traitement de l'ordre de la minute et non de plusieurs heures, le temps d'extraction et transestérification in-situ diminue fortement ;
- une économie d'énergie, avec un bilan énergétique favorable à la DIC.

---

## CHAPITRE V-2. PERSPECTIVES

---

A partir de cette étude, le premier complément à apporter serait des travaux concernant la pression et le temps de traitement DIC. En effet, les conditions opératoires appliquées nous ont permis d'utiliser au maximum la pression potentielle (0.7 MPa) de la machine DIC au niveau laboratoire et le temps de traitement court (< 2 minutes). Pourtant, le temps pour arriver à la pression traitée est long ; en plus la capacité de vapeur obtenue par la chaudière n'est pas assez grande pour les deux DIC (MP et HTV) fonctionnant à la fois, malgré une machine MP. Pour cette raison, il sera nécessaire d'avoir une adaptation de l'équipement. Il faudra trouver une solution pour obtenir une montée en pression, dans la cellule de traitement, beaucoup plus rapide.

Deuxièmement, concernant la méthode extraction par DIC, dans notre travail, nous nous sommes limités à une teneur en eau de matière première (5% MS pour le colza et 6% pour le jatropha) avant le traitement DIC. Quelques résultats ont donné que la DIC pouvait s'appliquer pour l'extraction de l'huile à partir de colza avec la teneur en eau supérieure de 20 à 25%. Il serait intéressant de faire une recherche sur l'extraction directe de l'huile par la DIC.

Dans ces travaux, nous nous sommes limités à une analyse d'esters méthyliques d'acides gras par GC-FID. Nous avons donc identifié un certain nombre de composés après la transestérification. Pourtant, nous ne pouvons pas analyser le glycérol formé par la réaction puisque les problèmes techniques concernent la colonne et l'analyseur GC-FID. Il serait donc nécessaire de préparer et modifier les éléments pour mieux analyser les recherches suivantes.

Quatrièmement, ces travaux concernant l'effet de prétraitement DIC dans l'extraction et la transestérification in-situ. La réaction de transestérification dont le catalyseur, la température ainsi que le taux moléculaire de méthanol et d'huile (graine) sont choisis et constants. Donc le rendement de l'ester méthylique d'acide gras est faible surtout pour le colza. Il serait nécessaire de faire la recherche sur les changements de ces paramètres pour obtenir le maximum de rendement de l'ester méthylique d'acides gras.

Pour finir, notre objectif était aussi de proposer aux industriels une nouvelle technologie présentant un intérêt le plus important possible. En effet ces industriels ne modifieront pas leurs procédés de fabrication, dont ils ont une parfaite connaissance, pour une technologie plus coûteuse ou ne leur apportant qu'une faible valeur ajoutée par rapport à leurs produits actuels. Afin de leur démontrer tous les avantages de la technologie DIC, nous devons porter nos efforts sur la sélection de matière première faisant l'objet de nombreux travaux (en raison de problèmes techniques) mais aussi sur l'identification des besoins des industriels (quantité et qualité de conservation, capacité de production de biodiesel, etc.). Notre objectif est d'effectuer des études ciblées dans l'industrie fabriquant du biodiesel.

Enfin, nous devons envisager la pré-industrialisation. D'ores et déjà, il nous faudra concevoir des équipements de taille supérieure, afin d'anticiper les éventuels problèmes lors du changement d'échelle.



# RÉFÉRENCES

- Achten WMJ, Verchot L, Franken YJ, Mathijs E, Singh VP, Aerts R, Muys B. 2008. Jatropha bio-diesel production and use. *Biomass and Bioenergy* 32:1063-1084.
- Aguilera JM. 2002. Structure and food engineering. *Engineering and food for the 21<sup>st</sup> century*: Boca Raton, FL: CRC Press.
- Aguillera JM, Stanley DW. 1999. Microstructural principles of food processing and engineering: Gaithersburg, Aspen Publishers.
- Alais C, Linden G, Miclo L. 2008. *Biochimie Alimentaire*, 6<sup>e</sup> Edition de l'abrégé ed: Dunod, Paris.
- Allaf K, Louka N, Bouvier JM, Parent F, Forget M. 1993. Procédé de traitement de produits biologiques en vue de la modification de leur texture, installations pour la mise en oeuvre d'un tel procédé et produits ainsi réalisés. In: Brevet français issu de la demande n° FR 9309720 du 6 août 1993. Extension internationale n° PCT/FR94/00975.
- Augustus GDPS, Jayabalan M, Seiler GJ. 2002. Evaluation and bioinduction of energy components of *Jatropha curcas*. *Biomass and Bioenergy* 23:161-164.
- Banerji R, Chowdhury AR, Misra G, Sudarsanan G, Verma SC, Srivastava GS. 1985. *Jatropha* seed oils for energy. *Biomass* 8:277-282.
- Bazhal IG, Kupshik MP. 1983. Sweetening off of sugar beet cossettes in an electric field. *Sakharnaya Promyshlennost* 3:28-30.
- Beerens P. 2007. Screw-pressing of *Jatropha* seeds for fueling purposes in less developed countries. MSc. dissertation, Eindhoven University of Technology.
- Bernardo-Gil MG, Grenha J. 2002. Supercritical fluid extraction and characterization of oil from hazelnut. *European Journal of Lipid Science and Technology* 104:402-409.
- Bernardo-Gil MG, Lopes LMC. 2004. Supercritical fluid extraction of *Cucurbita ficifolia* seed oil. *European Food Research and Technology* 219:593-597.
- Besombes C. 2008. Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydro-thermo-mécanique d'herbes aromatiques. Applications généralisées. In: UFR des SCIENCES: UNIVERSITÉ de La Rochelle.
- Besombes C, Albitar N, Allaf K, Barkat O. 2007. The Instantaneous Controlled Pressure Drop (DIC) for the Extraction of Essential Oils from: *Oregano* and *Jasmine*. *Proceedings 38th International Symposium on Essential Oils*. Graz (Autriche):44.
- Bichsel B. 1979. Diffusion phenomena during the decaffeination of coffee beans. *Food Chemistry* 4:53-62.
- Billaud F, Dominguez V, Broutin P, Busson C. 1995. Production of hydrocarbons by pyrolysis of methyl esters from rapeseed oil. *JAACS* 72:1149-1154.
- Bimbenet J-J, Duquenoy A, Trystram G. 2007. *Génie des Procédés Alimentaire*, 2<sup>e</sup>, Dunod, Paris ed.
- Bird RB, Stewart WE. 1976. Diffusivity and the mechanisms of mass transport in *Transport Phenomena*: New York, John Wiley & Sons.
- Bisunadan MM. 1993. Extraction of oil from oil palm fruits using supercritical carbon dioxide. M.Sc. thesis. Universiti Sains Malaysia.
- Bouthaina BA. 2008. Maitrise de l'aptitude technologique de la matière végétale dans les opération d'extraction de principes actifs; texturation par détente instantanée contrôlée DIC. In: *Génie des Procédés Industriels*. La Rochelle, France: Université de La Rochelle. p 207.
- Boutin O, Badens E. 2009. Extraction from oleaginous seeds using supercritical CO<sub>2</sub>: Experimental design and products quality. *Journal of Food Engineering* 92:396-402.
- Box BEP, Hunter WG. 1951. On the experimental attainment of optimum conditions. *Journal of the Royal Statistical society* 13:1-45.
- Brachet A, Christen P. 2002. Focused microwave-assisted extraction of cocaine and benzoylecgonine from coca leaves. *Phytochemical Analysis* 13:162-169.

- Brachet A, Rudaz S. 2001. Optimisation of accelerated solvent extraction of cocaine and benzoylecgonine from coca leaves. *Journal of Separation Science* 24:865-873.
- Brauns FE. 1952. *The chemistry of lignin*: New York, Academic Press Inc.
- Brühl L, Matthäus B. 1999. Extraction of oilseeds by SFE : a comparison with other methods for the determination of the oil content. *Fresenius' journal of analytical chemistry* 364:631-634.
- Cacace JE, Mazza G. 2003a. Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. *Journal of Food Engineering* 59:379-389.
- Cacace JE, Mazza G. 2003b. Optimisation of extraction of anthocyanins from black currants with aqueous ethanol. *J. Food sciences* 68:5939-5946.
- Calisir S, Marakoglu T, Ögüt H, Öztürk Ö. 2005. Physical properties of rapeseed (*Brassica napus oleifera* L.). *Journal of Food Engineering* 69:61-66.
- Chambers C, Exaudi-Larsen K. 1996. Aqueous extraction of solubles from oranges: a kinetic study. *Food Chemistry* 57:483-486.
- Chemat S, Lagha A, AitAmar H, Bartels PV, Chemat F. 2004. Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of carvone and limonene from caraway seeds. *Flavour and Fragrance Journal* 19:188-195.
- Chen W-H, Chen C-H, Chang C-MJ, Chiu Y-H, Hsiang D. 2009. Supercritical carbon dioxide extraction of triglycerides from *Jatropha curcas* L. seeds. *The Journal of Supercritical Fluids* 51:174-180.
- Chitra P, Venkatachalam P, Sampathrajan A. 2005. Optimisation of experimental conditions for biodiesel production from alkali-catalysed transesterification of *Jatropha curcas* oil. *Energy for Sustainable Development* 9:13-18.
- Cong DT. 2003. Etude de l'application du procédé hydro-thermique dans le traitement de différents types de riz : procédé d'étuvage et micro-expansion par détente instantanée contrôlée et impact sur les propriétés fonctionnelles. In: *Génie des Procédés*: Université de La Rochelle.
- Crank J. 1975. *The Mathematics of Diffusion*: Second Edition, Oxford Science Publications, Oxford University Press.
- Cravotto G, Boffa L, Mantegna S, Perego P, Avogadro M, Cintas P. 2008. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. *Ultrasonics Sonochemistry* 15:898-902.
- Csikitsnádi Kiss GA, Forgács E, Cserhádi T, Mota T, Morais H, Ramos A. 2000. Optimisation of the microwave-assisted extraction of pigments from paprika (*Capsicum annum* L.) powders. *Journal of Chromatography A* 889:41-49.
- Cu J-Q, Perineau F, Deltnas M, Gaset A. 1989. Comparison of the chemical composition of carrot seed essential oil extracted by different solvents. *Flavour and Fragrance Journal* 4:225-231.
- Cuong NV, Allaf K. 2009. New technologies to improve the extraction of *Jatropha* Oil as Biodiesel. 5ème Séminaire Franco-MFU « L'énergie des plantes: l'énergie de demain? ». Mae Fah Luang University, August 27 - 28, 2009. Thaïlande.
- Cuong NV, Allaf K. 2010. Technical Aspects of Transesterification of Vegetable Oil: a General Review. *J Biomass and Bioenergy*, In Press.
- Cuong NV, Besombes C, Allaf K. 2009. Impact de la texturation par détente instantanée contrôlée DIC sur la cinétique d'extraction d'huile de colza et de *Jatropha*. 1<sup>er</sup> Colloque International Maîtrise de l'Énergie & Applications des Énergies Renouvelables (CIE'09), Tozeur-Tunisie.
- Cussler EL. 1997. *Mass Transfer in Fluid Systems*: Second Ed., Cambridge Press, Cambridge.
- D.Ramesh, A.Samapathrajan, P.Venkatachalam. 2006. Production of biodiesel from *jatropha curcas* oil by using pilot biodiesel plant. *Agri. Engg. College & Research Institute*, Tamil Nadu Agricultural University - India.
- Debs-Louka E. 2000. Destruction des microorganismes par voie thermo-mécanique contrôlée dans des produits solides en morceaux ou en poudre. Application aux épices et aromates. Thèse de doctorat - Université de La Rochelle. La Rochelle - France.
- Demirbas A. 2003. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management* 44:2093-2109.

- Dibert K. 1989. Contribution à l'étude de l'extraction solide-liquide de l'huile et de l'acide chlorogénique du café vert. LYON, Claude Bernard LYON I.
- Doulika D, Tzia K, Gekas V. 2000. A knowledge base for the apparent mass diffusion coefficient ( $D_{eff}$ ) of foods. *International Journal of Food Properties* 3:1 - 14.
- Dragan Nimcevic, Puntigama R, Wörgetter M, Gapes JR. 2000. Preparation of Rapeseed Oil Esters of Lower Aliphatic Alcohols. *JAOCS* 77:275-280.
- Dunford NT, Temelli F. 1997. Extraction Conditions and Moisture Content of Canola Flakes as Related to Lipid Composition of Supercritical CO<sub>2</sub> Extracts. *Journal of Food Science* 62:155-159.
- Eggers R, Sievers U, Stein W. 1985. High pressure extraction of oil seed. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 62:1222-1230.
- El-belghiti k. 2005. Amélioration de l'extraction aqueuse de solutés des produits végétaux par champ électrique pulsé. In: *Génie des Procédés Industriels: Université de Technologie de Compiègne, Compiègne*. p 196.
- Eller FJ, King JW. 1998. Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Fat: Comparison of Gravimetric and GC-FAME Methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46:3657-3661.
- Embong MB, Jelen P. 1977. Technical feasibility of aqueous extraction of rapeseed oil - a laboratory study. *J. Inst. Can. Sci. Technol. Aliment.* 10: 239-243.
- Espinoza-Pérez JD, Vargas A, Robles-Olvera VJ, Rodríguez-Jimenes GC, Garcí'a-Alvarado MA. 2007. Mathematical modeling of caffeine kinetic during solid-liquid extraction of coffee beans. *Journal of Food Engineering* 81:72-78.
- F.Soxhlet J. 1879. *Dingler's Polyt. J.* 232:461.
- Foidl N, Foidl G, Sanchez M, Mittelbach M, Hackel S. 1996. *Jatropha curcas* L. as a source for the production of biofuel in Nicaragua. *Bioresource Technology* 58:77-82.
- Forson FK, Oduro EK, Hammond-Donkoh E. 2004. Performance of jatropha oil blends in a diesel engine. *Renewable Energy* 29:1135-1145.
- Ganzler K, Salgó A, Valkó K. 1986. Microwave extraction : A novel sample preparation method for chromatography. *Journal of Chromatography A* 371:299-306.
- Gao L, Mazza G. 1996. Extraction of anthocyanin pigments from purple sunflower hulls. *Journal Food science* 61:600-603.
- García-Ayuso LE, Luque de Castro MD. 1999. A multivariate study of the performance of a microwave-assisted Soxhlet extractor for olive seeds. *Analytica Chimica Acta* 382:309-316.
- Georgogianni KG, Katsoulidis AK, Pomonis PJ, Manos G, Kontominas MG. 2009. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. *Fuel processing technology* 90:1016-1022.
- Georgogianni KG, Kontominas MG, Pomonis PJ, Avlonitis D, Gergis V. 2008. Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. *Fuel processing technology* 89:503-509.
- Gerin M. 2002. *Solvants industriels: Santé, Sécurité, Substitution*: Paris, Edition Masson.
- Gertenbach W, Bilkei G. 2001. Der Einfluss von pflanzlichen Futterzusatzstoffen in Kombination mit Linolensäure auf die immuninduzierte Wachstumsverzögerung nach dem Absetzen. *Biologische Tiermedizin* 3:88-92.
- Goering CE. 1984. Final report for project on Effect of nonpetroleum fuels on durability of direct-injection diesel engines under contract 59-2171-1-6-057-0. USDA, ARS, Peoria, IL.
- Goering CE, Schwab AW, Dougherty MJ, Pryde EH, Heakin AJ. 1982. Fuel Properties of Eleven Vegetable Oils. *Trans ASAE* 25:1472-1483.
- Graille J. 2003. *Lipides et corps gras alimentaires: La Voisier*.
- Groubert A. 1984. *Techniques d'extraction végétale*: Montpellier, pharmacie.
- Gübitz GM, Mittelbach M, Trabi M. 1999. Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas* L. *Bioresource Technology* 67:73-82.
- Guilloton M, Quintard B. 2003. *Biochimie*: Dunod, Paris.
- Gulbaran Tulbentçi H. 1986. Extraction of rapeseed, linseed, safflowerseed and tobaccoseed with a new laboratory extractor. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63:1465-1469.

- Gwenola B, Jean-Louis B. 2002. Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications: Edition TEC & DOC, Lavoisier, Paris.
- Haddad MA, Mounir S, Sobolik V, Allaf K. 2008. Fruits and Vegetables Drying Combining Hot Air, DIC Technology and Microwaves. *International Journal of Food Engineering* 4.
- Hagenmaier R, Cater CM, Mattil KF. 1972. Critical unit operations of the aqueous processing of fresh coconuts. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 49:178-181.
- Hagenmaier RD. 1974. Aqueous processing of full-fat sunflower seeds: Yields of oil and protein. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 51:470-471.
- Harrington JK, Catherine DA-E. 1985. Transesterification in situ of sunflower seed oil. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24:314-318.
- Harvey AP, Khurana R, Lee JGM. 2007. In-situstransesterification of *Jatropha curcas* seed to produce biodiesel, using a mixture of alcohols. In: Proceedings of the fourth international biofuels conference, New Delhi, India. Winrock International India:187-193.
- He Y, Bao YD. 2003. Study on rapeseed oil as alternative fuel for a single-cylinder diesel engine. *Renewable Energy* 28:1447-1453.
- Heller J. 1996. Physic nut *Jatropha Curcas* L. International Plant Genetic Resources Institute ISBN 92-9043-278-0.
- Henning R. 2003a. The *Jatropha* Booklet - A Guide to the *Jatropha* System and its Dissemination in Africa, A Guide to *Jatropha* Promotion in Africa. Bagani GbR.
- Henning R. 2003b. The *Jatropha* Booklet - A Guide to the *Jatropha* System and its Dissemination in Zambia, A Guide to *Jatropha* Promotion in Zambia. Bagani GbR.
- Hensarling TP, Jacks TJ. 1983. Solvent extraction of lipids from soybeans with acidic hexane. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 60:783-784.
- Hopkins WG. 2003. *Physiologie végétale*: Bruxelles, De boeck&Larcier.
- Hulbert GJ, Biswal RN, Mehr CB, Walker TH, Collins JL. 1998. Solid/liquid extraction of caffeine from guarana with methylene chloride/Extracción solido-liquido de cafeina de guarana con cloruro de metileno. *Food Science and Technology International* 4:53-58.
- Hurren D. 1999. Supercritical fluid extraction with CO<sub>2</sub>. *Filtration & Separation* 36:25-27.
- Jassie L, Revesz R, Kierstead T, Hasty E, Metz S. 1997. *Microwave-Enhanced Chemistry*. American Chemical Society, Washington, DC:569.
- Jeong GT, Park DH, Kang CH. 2004. Production of Biodiesel Fuel by Transesterification of Rapeseed Oil. *Biochemistry and Biotechnology* 114:747-758.
- Jha MK, Gupta AK, Kumar V. 2007. Kinetics of transesterification on *Jatropha curcas* oil to biodiesel fuel. In: Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science - WCECS 2007. San Francisco - USA. p 99-102.
- Jongshaap REE. 2007. Claims and Facts on *Jatropha curcas*.L. Plant Reseach International B.V, Wageningen, Netherland.
- Juhel F. 2000. Etude de l'application de deux nouvelles opérations de séchage/texturation du poisson; analyse comparative du procédé et du produit. Thèse de Doctorat. Université de La Rochelle. La Rochelle - France.
- Kaufmann B, Christen P. 2002. Recent extraction techniques for natural products: microwave-assisted extraction and pressurised solvent extraction. *Phytochemical Analysis* 13:105-113.
- Kaufmann B, Christen P, Veuthey J-L. 2001. Parameters affecting microwave-assisted extraction of withanolides. *Phytochemical Analysis* 12:327-331.
- Karp G. 2004. *Biologie Cellulaire & Moléculaire*: 2e Edition. De Boeck & Larcier s.a. Bruxelles
- Kildiran G, Yücel SÖ, Türkay S. 1996. In-situ Alcoholysis of Soybean Oil. *JAACS* 73:225-228.
- Kingston HM, Jassie LB. 1998. Introduction to Microwave Sample Preparation. Editors, American Chemical Society, Washington, DC.
- Kmieciak S, Meziane S, Kadi H, Moussaoui R. 1991. Oil extraction from olive foot cake with acidic hexane. *Grasas y aceites* 12:46-50.
- Kratchanova M, Pavlova E, Panchev I. 2004. The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin. *Carbohydrate Polymers* 56:181-185.

- Kristiawan M, Sobolik V, Allaf K. 2004. Etude comparative d'extraction de l'huile essentielle des fleurs d'ylang-ylang. In: Proceedings 16<sup>èmes</sup> rencontres scientifiques et technologiques des industries alimentaires et biologiques - AGORAL. Montpellier, France. AGORAL - Montpellier, France.
- Kumar Tiwari A, Kumar A, Raheman H. 2007. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. *Biomass and Bioenergy* 31:569-575.
- Landbo AKR, Meyer ABS. 2001. Enzymatic enhancement and oxidant activities of anthocyanins and other phenolic compounds in black currant juice. *Biologically-active phytochemicals in food*, Cambridge UK, Royal Society of Chemistry:354-356.
- Lang Q, Wai CM. 2001. Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies-A practical review. *Talanta* 53:771-782.
- Lee J-Y, Yoo C, Jun S-Y, Ahn C-Y, Oh H-M. 2010. Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. *Bioresource Technology* 101:S75-S77.
- Leybros J, Frémeaux P. 1990. Extraction solide-liquide aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés*.
- Li H, Pordesimo L, Weiss J. 2004. High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans. *Food Research International* 37:731-738.
- Liley PE, Reide RC. 1984. Physical and chemical data - Perry's Chemical Engineer's Handbook: New York, McGraw-Hill Book Co.
- Liu J, Shi M, Diosady LL, Rubin LJ. 1995. Three-phase Extraction of Chinese rapeseed using the Karr Column. *Journal of Food Engineering* 24:35-45.
- Louka N. 1996. Maîtrise de la qualité des produits agro-alimentaires séchés; modification texturale et réduction du coût énergétique par détente instantanée contrôlée (DIC) vers le vide. Conception et réalisation d'un nouveau procédé industriel. Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne.
- Louka N, Allaf K. 2002. New process for texturing partially dehydrated biological products using Controlled Sudden Decompression to the vacuum. Application on potatoes. *Journal of Food Science* 67:3033-3038.
- Lu H, Liu Y, Zhou H, Yang Y, Chen M, Liang B. 2009. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. *Computers & Chemical Engineering* 33:1091-1096.
- Luque-García JL, Luque de Castro MD. 2004. Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: an expeditive approach for solid sample treatment: Application to the extraction of total fat from oleaginous seeds. *Journal of Chromatography A* 1034:237-242.
- Luque de Castro MD, García-Ayuso LE. 1998. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analytica Chimica Acta* 369:1-10.
- Luque de Castro MD, Priego-Capote F. Soxhlet extraction: Past and present panacea. *Journal of Chromatography A* In Press, Corrected Proof.
- Ma F, Hanna MA. 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70:1-15.
- Mafart P, Béliard E. 1992. *Génie industriel Alimentaire, tome II. Techniques séparatives: Tec & Doc*, Paris.
- Mafart P, Béliard E. 1993. *Génie Industriel Alimentaire techniques séparatives: Paris, Tec & Doc - Lavoisier*.
- Mafart P, Béliard E. 2004. *Génie industriel alimentaire - tome 2 : Techniques séparatives. 2e Edition*, Editions TEC&DOC.
- Makkar HPS, Becker K, Sporer F, Wink M. 1997. Studies on Nutritive Potential and Toxic Constituents of Different Provenances of *Jatropha curcas*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45:3152-3157.
- Marrone C, Poletto M, Reverchon E, Stassi A. 1998. Almond oil extraction by supercritical CO<sub>2</sub>: experiments and modelling. *Chemical Engineering Science* 53:3711-3718.
- Mason TJ, Paniwnyk L, Lorimer JP. 1996. The uses of ultrasound in food technology. *Ultrasonics Sonochemistry* 3:S253-S260.
- Masson O. 2007. *Biochimie : Bases biochimiques de la diététique, 2ème édition*, La Voisier Ed.

- Mellouk H, Naji G, Allaf K. Décembre 2004. Etudes de l'extraction des huiles essentielles de baies de genièvre par détente instantanée contrôlée DIC comparée à l'entraînement à la vapeur. In: Proceedings 16<sup>ème</sup> rencontres scientifiques et technologiques des industries alimentaires et biologiques - AGORAL. Montpellier, France. AGORAL - Montpellier, France.
- Meziane Z, Kadl H, Lamrous O. 2006. Kinetic study of oil extraction from olive foot cake. *Grasas y aceites* 57:175-179.
- Montanari L, Fantozzi P, Snyder JM, King JW. 1999. Selective extraction of phospholipids from soybeans with supercritical carbon dioxide and ethanol. *Journal of Supercritical Fluids* 14:87-93.
- Montanari L, KING JW, LIST GR, RENNICK KA. 1996. Selective Extraction of Phospholipid Mixtures by Supercritical Carbon Dioxide and Cosolvents. *Journal of Food Science* 61:1230-1234.
- Morin P, Hamad B, Sapaly G, Rocha MGC, Oliveira PGPd, Gonzalez WA, Sales EA, Essayem N. 2007. Transesterification of rapeseed oil with ethanol I. Catalysis with homogeneous Keggin heteropolacids. *Applied Catalysis A: General* 330:69-76.
- Mounir S. 2007. Etude de nouveaux procédés de fabrication de poudres par insertion de la technologie de détente instantanée contrôlée (DIC), dans les processus d'atomisation et de broyage couplé au séchage / texturation de produits laitiers. Thèse de Doctorat. Université de La Rochelle. La Rochelle - France.
- Mounir S, Allaf K. 2008. Definition of three-stage spray drying by inserting the instant controlled pressure drop (DIC) technology in the classical spray-drying process. *Journal of Drying Technology* 26.
- Nagy B, Simándi B. 2008. Effects of particle size distribution, moisture content, and initial oil content on the supercritical fluid extraction of paprika. *The Journal of Supercritical Fluids* 46:293-298.
- Ollier C. 1991. L'extraction végétale en phytothérapie: Faculté de pharmacie - Montpellier, Université de Montpellier I.
- Openshaw K. 2000. A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise. *Biomass and Bioenergy* 19:1-15.
- Pellet J-D, Pellet E. 2007 *Jatropha curcas*: le meilleur des biocarburants. Edition Favre SA, Lausanne.
- Pellon G. 1994. *Biochimie Structurale*: Edition Nathan.
- Pifferi PG, Vaccari A. 1983. The anthocyanins of sunflower II: A study of the extraction process. *Journal of Food Technology* 18:629-638.
- Pinelo M, Sineiro J, Núñez MJ. 2006. Mass transfer during continuous solid-liquid extraction of antioxidants from grape byproducts. *Journal of Food Engineering* 77:57-63.
- Pramanik K. 2003. Properties and use of *jatropha curcas* oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. *Renewable Energy* 28:239-248.
- Pramanik K, 2002. . 28 (2003) p-. 2002. Properties and use of *jatropha curcas* oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. *Renewable Energy* 28.
- Rakatozafy HD. 2001. Application du nouveau procédé de déshydratation par détentes successives (DDS), dans le séchage de produits biologiques à haute valeur ajoutée. Thèse de doctorat - Université de La Rochelle. La Rochelle - France.
- Rashid U, Anwar F. 2008. Production of biodiesel through optimized alkaline - catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel* 87:256-273.
- Rathore V, Madras G. 2007. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. *Fuel* 86:2650-2659.
- Rezzoug S-A, Cioffi F, Allaf K. 22-23 Mars 2000. Mise au point d'un procédé thermomécanique d'extraction d'huiles essentielles : Application aux peaux d'oranges. In: Proceedings 12<sup>èmes</sup> Rencontres Scientifiques et Technologiques des Industries Alimentaires. AGORAL - Montpellier, France. p 205-210.
- Rhee KC, Cater CM, Mattil KF. 1972. Simultaneous recovery of protein and oil from raw peanuts in an aqueous system. *J. Food Science* 37:90-93.
- Rochova K. 2008. Effect of plant structure modification and natural convection in solvent on the rate of supercritical extraction In: UFR de Sciences Université de La Rochelle.

- Romdhane M, Gourdon C. 2002. Investigation in solid-liquid extraction: influence of ultrasound. *Chemical Engineering Journal* 87:11-19.
- Romdhane M, Gourdon C, Casamatta G. 1995. Local investigation of some ultrasonic devices by means of a thermal sensor. *Ultrasonics* 33:221-227.
- Rosenthal A, Pyle DL. 2001. Combined effect of operational variables and enzyme activity in aqueous enzymatic extraction of oil and protein from soybean. *Enzyme Microb. Technol.* 28:499-509.
- Rosenthal A, Pyle DL, Niranjana K. 1996. Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction. *Enzyme and Microbial Technology* 19:402-420.
- Rouessac F, Rouessac A. 2009. *Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales*, 7ème édition ed: Dunod, Paris.
- Sahena F, Zaidul ISM, Jinap S, Karim AA, Abbas KA, Norulaini NAN, Omar AKM. 2009. Application of supercritical CO<sub>2</sub> in lipid extraction - A review. *Journal of Food Engineering* 95:240-253.
- Salgin U, Döker O, Çalimli A. 2006. Extraction of sunflower oil with supercritical CO<sub>2</sub>: Experiments and modeling. *The Journal of Supercritical Fluids* 38:326-331.
- Salisová M, Toma S, Mason TJ. 1997. Comparison of conventional and ultrasonically assisted extractions of pharmaceutically active compounds from *Salvia officinalis*. *Ultrasonics Sonochemistry* 4:131-134.
- Schulz H, Albroscheit G. 1989. Characterization of oakmoss products used in perfumery by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 466:301-306.
- Schwab AW, Bagby MO, Freedman B. 1987. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* 66:1372-1378.
- Schwartzberg HG, Chao RY. 1982. Solute diffusivities in leaching processes. *J. Food Technology* 36:73-86.
- Shah S, Sharma A, Gupta MN. 2004. Extraction of oil from *Jatropha curcas* L. seed kernels by enzyme assisted three phase partitioning. *Industrial Crops and Products* 20:275-279.
- Shah S, Sharma A, Gupta MN. 2005. Extraction of oil from *Jatropha curcas* L. seed kernels by combination of ultrasonication and aqueous enzymatic oil extraction. *Bioresource Technology* 96:121-123.
- Sharma A, Khare SK. 2002. Enzyme assisted aqueous extraction of peanut oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 79.
- Shay EG. 1993. Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities. *Biomass Bioenergy* 4:227-242.
- Sihvonen M, Jarvenpaa E. 1999. Advances in supercritical carbon dioxide technologies. *Trends in Food Science and Technology* 10:217-222.
- Siler-Marinkovic S, Tomasevic T. 1998. Transesterification of sunflower oil in situ. *Fuel* 77:1389-1391.
- Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. 2003. *Principes d'analyse instrumentale: De Boeck Diffusion s.a., Edition de Boeck Université.*
- So GC, Macdonald DG. 1986. Kinetics of oil extraction from canola (rapeseed). *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 64:80-86.
- Sonntag NOV, v, . 1979. Reactions of fats and fatty acids. *Bailey's industrial oil and fat products*, vol. 1, 4th edition, John Wiley & Sons. New York. p. 99.
- Sovová H, Kucera J, Jez J. 1994. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub>--II. Extraction of grape oil. *Chemical Engineering Science* 49:415-420.
- Sparr Eskilsson C, Björklund E. 2000. Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A* 902:227-250.
- Spiro M, Selwood RM. 1984. The kinetics and mechanism of caffeine infusion from coffee: The effect of particle size. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 35:915-924.
- Taylor S, King J, List G. 1993. Determination of oil content in oilseeds by analytical supercritical fluid extraction. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 70:437-439.
- Tiwari AK, Kumar A, Raheman H. 2007. Biodiesel production from *jatropha* oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process. *Biomass and Bioenergy* 31:569-575.
- Toscano J. 2007. *Jatropha The Green Gold*. Science Tech ENTREPRENEUR.

- Traoré S, Thiam M. Characterisation of a biodiesel from an alkali transesterification of jatropha curcas oil.
- Türker N, Erdog˘du F, IP, Corrected Proof. 2005. Effects of pH and temperature of extraction medium on effective diffusion coefficient of anthocyanins pigments of black carrot (*Daucus carota* var. L.). *Journal of Food Engineering* 76:579-583.
- Udayasankar K, Raghavan CV, Srinivasa RPN, Lakshminarayana RK, Kuppaswamy S, Ramanathan PK. 1983. Studies on the extraction of caffeine from coffee beans. *Journal of Food Science and Technology* 20:64-67.
- Vignerot M. 1954. *Fractionnements par solvants*: Paris, VIGOT Frères.
- Virost M, Tomao V, Ginies C, Visinoni F, Chemat F. 2008. Microwave-integrated extraction of total fats and oils. *Journal of Chromatography A* 1196-1197:57-64.
- Vyas AP, Subrahmanyam N, Patel PA. 2009. Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using KNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid catalyst. *Fuel* 88:625-628.
- Wang H, Suo Y, Wang X, Li Y, You J, Zhao X. 2007a. Extraction of Nitraria tangutorum seed oil by supercritical carbon dioxide and determination of free fatty acids by HPLC/APCI/MS with fluorescence detection. *Separation and Purification Technology* 56:371-377.
- Wang L, Weller CL. 2006. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science & Technology* 17:300-312.
- Wang L, Weller CL, Schlegel VL, Carr TP, Cuppett SL. 2007b. Comparison of supercritical CO<sub>2</sub> and hexane extraction of lipids from sorghum distillers grains. *European Journal of Lipid Science and Technology* 109:567-574.
- Weisz PB, Haag WO, Rodewald PG. 1979. Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shape selective catalysis. *Science* 206:57-58.
- Welti-Chanes J, Vergara-Balderas F, Bermúdez-Aguirre D. 2005. Transport phenomena in food engineering: basic concepts and advances. *Journal of Food Engineering* 67:113-128.
- Werner K. 2002. New trends in developing Biodiesel World-wide. *Asia Bio-Fuels "Evaluating & Exploiting the Commercial Uses of Ethanol, Fuel Alcohol & Biodiesel"*, Singapore.
- Wiese L, Snyder HE. 1987. Analysis of the oil extraction progress in soybeans: a new continuous procedure. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 64:402-406.
- Winkler E, Foidl N, Gübitz G, Staubmann R, Steiner W. 1997a. Enzyme-supported oil extraction from *Jatropha curcas* Seeds. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 63-65:449-456.
- Winkler E, Gübitz G, Foidl N, Staubmann R, Steiner W. 1997b. Use of enzymes for oil extraction from *J. curcas* seeds. IN: Gübitz GM, Mittelbach M, Trabi M, editors. *Biofuels and industrial products from Jatropha curcas*. Proceedings from the symposium "Jatropha 97", Managua, Nicaragua, February 23-27. Graz, Austria: Dbv - Verlag:184-189.
- Zaidul ISM, Nik Norulaini NA, Mohd Omar AK, Smith JRL. 2007. Supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) extraction of palm kernel oil from palm kernel. *Journal of Food Engineering* 79:1007-1014.
- Zhang S, Wang Z, Xu S. 2007. Downstream Processes for Aqueous Enzymatic Extraction of Rapeseed Oil and Protein Hydrolysates. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 84:693-700.
- Zhang ZS, Wang L-J, Li D, Jiao S-S, Chen XD, Mao Z-H. 2008. Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed. *Separation and Purification Technology* 62:192-198.
- Zhu H, Wu Z, Chen Y, Zhang P, Duan S, Liu X, Mao Z. 2006. Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process. *Chinese Journal of Catalysis* 27:391-396.
- Ziejewski M, Kaufman KR, Schwab AW, Pryde EH. 1984. Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil aqueous ethanol microemulsion. *JAACS* 61:1620-1626.
- Ziejewski MZ, Kaufman KR, Pratt GL. 1983. In: *Vegetable oil as diesel fuel*. USDA, Argic, Rev. Man., ARM-NC-28.