



HAL
open science

Intensification par détente instantanée contrôlée (DIC) de la fonctionnalisation physico-chimiques [sic] des graines végétales (caroube et tournesol)

Amal Zeaïter

► To cite this version:

Amal Zeaïter. Intensification par détente instantanée contrôlée (DIC) de la fonctionnalisation physico-chimiques [sic] des graines végétales (caroube et tournesol). Génie des procédés. Université de La Rochelle; Université Libanaise, 2018. Français. NNT : 2018LAROS011 . tel-02009832

HAL Id: tel-02009832

<https://theses.hal.science/tel-02009832>

Submitted on 6 Feb 2019

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.



Université Libanaise
Ecole Doctorale
Sciences et Technologie



Université de la Rochelle
Ecole Doctorale
618 EUCLIDE

Laboratoire des Science de l'Ingénieur pour L'environnement LaSIE

THÈSE DE DOCTORAT

Pour obtenir le grade de Docteur délivré en cotutelle par

L'UNIVERSITÉ LIBANAISE

L'École Doctorale des Sciences et Technologie

Et

L'UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE

École Doctorale 618 EUCLIDE

Spécialité : Génie des Procédés

Ayant pour titre :

**Intensification par Détente Instantanée Contrôlée (DIC)
de la fonctionnalisation physico-chimiques des graines végétales
(Caroube et Tournesol)**

sous la direction de Amira HADDARAH, Tayssir HAMIEH et Karim ALLAF

Présentée et soutenue publiquement par **Amal ZEAITER** le 28 septembre 2018

Devant la commission d'examen composée de :

M. Karim ALLAF ; Professeur, Génie des Procédés, Université de La Rochelle,Directeur
M.Thierry AUSSENAC ; Professeur, Génie des Procédés, Institut Polytechnique UniLasalle, Beauvais,Rapporteur
Mme Colette BESOMBES ; Maître de Conférences, Génie des Procédés, Université de La Rochelle,Examinatrice
M. Didier DUPOUTS ; Directeur de Presse-de-Gascogne, Cologne, France,Invité
Mme Amira HADDARAH ; Maître de Conférences, Génie des Procédés, Université Libanaise,Co-Directrice
M. Tayssir HAMIEH ; Professeur, Physique-Chimique, Université Libanaise,Directeur
M. Imad TOUFEILI ; Professeur, Génie Agroalimentaire, American University of Beirut- Liban,Rapporteur
M. Mansour ZIDOUNE ; Professeur, Génie des Procédés, INATAA Université de Constantine (Algérie),Examinateur

DEDICACES

Je dédie avec reconnaissance cette thèse à mon père, ma mère pour leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs encouragements.

A mon frère le super héros, mes merveilleuses sœurs, les anges fantastiques Hala, Mohamad Haïdar, Mohamad et Assad Ali.

Que Dieu le tout puissant vous guide toujours pour le bonheur et vous procure la bonne santé avec une longue vie.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement : LaSIE UMR - 7356 CNRS - Université de La Rochelle- France, sous la direction du Professeur Karim ALLAF et l'Université Libanaise Ecole doctorale des Sciences et des Technologies (EDST) - Liban, sous la direction de Professeur Tayssir HAMIEH et la co-direction de Mme Docteure Amira HADDARAH. Il a été financé par l'école doctorale des sciences et des technologies de l'Université libanaise.

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout puissant de m'avoir donné la santé, le courage, la passion et la patience de réaliser ce travail.

Je tiens également à remercier l'Ecole Doctorale de l'Université de La Rochelle, Karim AIT MOKHTAR, Jennifer De La Corte Gomez et Isabelle HIRSCH pour leur écoute, leurs échanges amicaux pendant ces années. Ensuite, Mes remerciements vont, à tous les membres du Laboratoire LaSIE en particulier Xavier FEAUGAS, Nadine SEGUIN, Martine, Karine, Camille et Samira.

Ensuite, j'adresse mes vifs remerciements à mon directeur de thèse le Professeur Karim ALLAF, non seulement pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, mais également pour avoir dirigé ma thèse avec plein de sagesse, plein des conseils, de gentillesse, de sympathie, de générosité, beaucoup de patience. Je le remercie pour tous les encouragements qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Je le remercie de m'avoir donné toutes les connaissances nécessaires durant les trois années de thèse et le temps qu'il m'a consacré. Je le remercie sincèrement pour son soutien au cours des moments difficiles, il était comme un père, un véritable mentor pour moi. Je le remercie sincèrement d'avoir cru en moi et pour la confiance qu'il me témoigne toujours. Je tiens à lui adresser tous mes remerciements et toute ma gratitude.

Un grand merci au professeur Fawaz EL-OMAR, le doyen de l'école doctorale de l'université Libanaise. Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur Tayssir HAMIEH pour m'avoir accueillie dans son Laboratoire de recherche sur les matériaux, catalyse, environnement et chimie analytique (MCEMA), pour son aide, pour le soutien qui m'a été rattaché. Je remercie Docteure Amira HADDARAH comme co-directrice pour son aide et pour ses conseils au cours de la thèse.

Je tiens à remercier l'institut polytechnique UniLaSalle Beauvais – paris pour leur accueil dans leur laboratoire du département de Transformations et Agro-Ressources pour faire des analyses dans 2 mois. Je remercie notamment le Professeur Ghazi LARBI pour son aide, pour leur conseil, pour leur connaissance scientifique.

Je souhaite également remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail notamment la Maître de conférences Colette BESOMBES, le Professeur Mansour ZIDOUNE, aussi les deux Professeurs Thierry AUSSNAC et Imad TOUFEILI qui m'ont honorée d'avoir accepté être les rapporteurs de ce manuscrit de thèse.

J'adresse également mes remerciements à mes collègues et amis de l'équipe du laboratoire LaSIE de l'Université de La Rochelle et ceux qui ont partagé, avec moi, un bureau et qui ont été d'un soutien plus qu'agréable Cherif JABLAOUI... Je remercie mes amies pour leur présence à mes côtés dans tous les moments Tassaadit, Wafa, Cyrine, Ines, Jana, Amira, Nadjiba, Joanna, Marinal, Aroua, Ahmad, Mohamed, Ali, Rachid et Marwan. Un grand merci pour toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail, merci à tous mes collègues, tous mes ami(e)s en France et au Liban.

Je tiens à remercier Madame Vicenta BLASCO-ALLAF, PDG de la société ABCAR, en France, pour sa gentillesse, pour ses qualités humaines exceptionnelles, pour les bons moments et ses discussions fructueuses et je tiens également à remercier Monsieur DUPOUTS Didier, directeur général et délégué de l'entreprise Presse de Gascogne, Cologne, France pour son aide ininterrompue le long de la thèse.

Enfin, je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à ma famille qui compte énormément pour moi notamment à mes parents, mon père et ma mère pour leur soutien inconditionnel tout au long de mes études et la confiance qu'ils m'ont toujours témoignée. Je leur serai toujours redevable de tous les efforts qu'ils ont fournis à mon égard. Je remercie mon frère le super-héros et mes merveilleuses sœurs. Je remercie Ali pour son amour, son encouragement, son écoute et toute cette douceur qu'il a installée lorsque les temps étaient stressants. Les anges fantastiques Hala, Mohamad Haidar, Mohamad et Assad Ali qui m'ont gratifiée de leur amour et fourni les motivations qui ont permis l'aboutissement de mon travail.

RESUME

La présente thèse traite, à travers d'une analyse fondamentale et expérimentale, l'effet de texturation par détente instantanée contrôlée (DIC) sur les phénomènes de transfert au cours des processus de séchage, d'extraction mécanique et de comportement rhéologique. Les produits concernés ont été les graines de caroube (gomme et germe) et deux variétés de graines de tournesol (linoléique et oléique). La texturation DIC permet d'agir sur la cinétique de séchage par flux d'air ce qui conduit à une intensification des processus de séchage par flux d'air tout en assurant une bonne préservation de la qualité nutritionnelle du produit fini. L'étude expérimentale a été couplée à une analyse phénoménologique de la cinétique à travers une modélisation de type CWD (coupled Washing/Diffusion). Cette dernière étude conduit à une évaluation de l'impact de la texturation sur la diffusivité effective D_{eff} et l'accessibilité initiale δW_s . D'autre part, l'étude expérimentale en vue de l'optimisation de l'opération a été réalisée à travers la méthode des plans d'expériences. La modification des paramètres opératoires fonctionnels de la DIC, à savoir la pression absolue de vapeur d'eau saturé sèche (P), et le temps de traitement thermique (t), ainsi que le nombre des cycles (c) sur l'ensemble des performances de l'opération a été établie sur le comportement rhéologique de la gomme de caroube.

Une deuxième partie de la thèse a été consacrée à l'étude fondamentale et expérimentale des procédés d'extraction d'huile de tournesol des deux variétés de graines linoléiques et oléiques. Le traitement thermomécanique par détente instantanée contrôlée (DIC) permet, à travers une modification contrôlée de la structure de la matière première, d'agir sur l'extraction mécanique par presse à froid des huiles de tournesol, ainsi que sur l'extraction par solvant de l'huile à partir du tourteau résiduel. Un complément à cette opération a consisté en l'extraction par solvant (n-hexane) opérée sur l'ensemble des graines de tournesol. La texturation DIC a conduit à une grande augmentation du rendement en huile pour les variétés linoléique et oléique. La préservation de la qualité de l'huile et du tourteau prouve l'adéquation de la DIC avec l'absence pratique de la dégradation chimique.

Notre étude a également concerné la définition d'un nouveau procédé de désodorisation. Il s'agit de l'utilisation de l'Autovaporisation Multi-Flash MFA sur le raffinage de l'huile de tournesol. Cette technologie innovante de désodorisation se distingue par son faible niveau de température assurant ainsi une sévérité nettement inférieure à celle des méthodes conventionnelles à haute température.

Mots-clés : Graine de caroube, Gomme de caroube, Séchage, Extraction, Modèle phénoménologique de couplage Lavage/Diffusion CWD, diffusivité, accessibilité de départ, intensification, DIC, MFA, huile de tournesol.

SUMMARY

This thesis deals with a fundamental and experimental analysis of the effect of instant controlled pressure drop (DIC) on the transfer phenomena and rheological behavior, which occurs during the drying process and mechanical and solvent extraction. The products concerned were carob seeds (gum and germ) and two varieties of sunflower seeds (linoleic and oleic). DIC texturing makes it possible to greatly modify the drying kinetics, leading to an effective intensification of the drying processes while maintaining a good preservation of the nutritional quality of the finished product. The experimental study was coupled with a phenomenological kinetic model using the CWD (coupled Washing/Diffusion). This study leads to evaluate the impact of texturing on the effective diffusivity D_{eff} and the initial accessibility δW_s . On the other hand, the experimental study for the optimization of the operation was carried out through an adequate experimental design method. The impact of the DIC processing parameters, namely the absolute pressure of saturated dry water vapor (P), and the heat treatment time (t), as well as the number of cycles (c) was established on the rheological behavior of the carob bean gum.

A second part of our work was devoted to the theoretical and experimental study of sunflower oil extraction processes of the two types of linoleic and oleic seeds. By acting as a controlled modification of the raw material, (DIC) texturing allowed increasing the yield of sunflower oil by both cold pressing and solvent extraction from the residual cake. DIC texturing has led to a large increase in oil yield for both linoleic and oleic varieties. The preservation of the quality of oil demonstrates that DIC was perfectly adequate with a perfect absence of chemical degradation.

Our study also involved the definition of a new deodorization process. This is the use of the Multi-Flash Autovaporization MFA on the refining of sunflower oil. This innovative deodorization technology is characterized by its low temperature level, thus ensuring a much lower severity than conventional high temperature methods.

Keywords: Carob seed, locust bean gum, Drying, Extraction, Phenomenological Coupled Washing/Diffusion CWD model, diffusivity, starting accessibility, intensification, DIC, MFA, sunflower oil.

TABLE DES MATIÈRES

DEDICACES	iii
REMERCIEMENTS	v
RESUME	vii
SUMMARY	vii
TABLE DES MATIÈRES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX	xv
LISTES DES FIGURES	xvii
NOMENCLATURE	xix
Contexte de l'étude de grain de caroube : Modification structurale, séchage, propriétés fonctionnelles et comportement rhéologique	1
Contexte de l'étude de grain de tournesol : stucturation et aptitudes technologiques versus les opérations d'extraction de l'huile végétale	1
Objectif de la deuxième partie de la présente recherche : Séchage et modification structurelle.....	4
Objectif de la troisième partie de la présente recherche :	4
PARTIE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIE	5
CHAPITRE I.1. La technologie de séchage.....	7
I.1.1. Généralités : opération et intérêt de séchage.....	7
I.1.1.1. Séchage convectif par air chaud.....	8
I.1.1.2. Le séchage par conduction	8
I.1.1.3. Le séchage par fluidisation	8
I.1.1.4. Séchage par atomisation	8
I.1.1.5. Lyophilisation.....	9
I.1.2. Les méthodes innovantes de séchage	9
I.1.2.1. Séchage par micro-ondes	10
I.1.2.2. Séchage par DIC ou "Swell-drying".....	10
I.1.3. Cinétique de séchage	10
I.1.4. Technique de texturation par Détente Instantanée Contrôlée DIC	11
I.1.4.1. Procédé DIC	11
I.1.4.2. Description de l'équipement DIC.....	12
I.1.4.3. Les principales étapes techniques de la DIC :	13
I.1.4.4. Les avantages de DIC	14
CHAPITRE I.2. Le caroubier	15
I.2.1. Origine et situation géographique.....	15
I.2.2. Description botanique et morphologique	15
I.2.3. Graines de caroube	16
I.2.3.1. La gomme de caroube	17
I.2.3.2. Structure chimique de la gomme de caroube	17
I.2.3.2.1. Masse moléculaire de la gomme de caroube	18

1.2.3.2.2.	Propriétés physico-chimiques de la gomme de caroube	18
1.2.3.2.3.	Propriétés Rhéologiques	18
CHAPITRE I.3.	Le tournesol et sa culture	21
1.3.1.	Généralités	21
1.3.2.	Production mondiale de tournesol.....	21
1.3.3.	Composition de l'huile de tournesol en lipides, acide gras, et du tourteau, en protéine et composés volatils.....	22
1.3.3.1.	Composition de l'akène de tournesol.....	22
1.3.3.2.	Composition de la coque	23
1.3.3.3.	Composition de l'amande.....	24
1.3.4.	Constituants lipidiques	24
1.3.4.1.	Acides gras.....	24
1.3.4.2.	Fraction insaponifiable	25
1.3.5.	Composés mineurs de l'akène de tournesol	26
1.3.5.1.	Les tocophérols	26
1.3.5.2.	Les phytostérols.....	26
1.3.6.	Indice de la qualité d'une huile végétale alimentaire	27
1.3.6.1.	Méthodes de contrôle de la qualité d'une huile de l'état d'oxydation.	27
1.3.6.2.	Paramètres déclanchant l'oxydation	28
1.3.6.3.	Conditions de stockage de l'huile	28
1.3.7.	Les facteurs propres à chaque huile.....	28
CHAPITRE I.4.	Procédé d'extraction des huiles à partir de graines oléagineuses	29
1.4.1.	Introduction.....	29
1.4.2.	Extraction par presse mécanique ou Interactions solide-liquide ;.....	29
1.4.3.	Extractions par solvant ou Interactions solides/liquides et liquide/liquide	30
1.4.3.1.	Principes physiques de l'extraction	30
1.4.3.2.	Familles de solvant	30
1.4.3.2.1.	Les dérivés du pétrole.....	31
1.4.3.2.2.	Les solvants chlorés	31
1.4.3.2.3.	Les alcools	31
1.4.3.3.	Facteurs influençant la performance de l'extraction	31
1.4.3.3.1.	Nature et Composition de solvant	31
1.4.3.3.2.	Pouvoir de solubilisation.....	32
1.4.3.3.3.	Pouvoir extractant	32
1.4.3.3.4.	La capacité de pénétration	32
1.4.3.3.5.	La Température.....	33
1.4.3.3.6.	Effet du temps d'extraction	33
1.4.3.3.7.	Degré d'agitation	34
1.4.3.4.	Conclusion	34
1.4.4.	Procédés alternatifs d'extraction d'huile	34
1.4.4.1.	Ultrason dans les operation d'extraction	34

1.4.4.1.1.	Principe- aspects fondamentaux	34
1.4.4.1.2.	Effets physiques des ultrasons (agitation et cavitation)	34
1.4.4.2.	Extraction d'huile végétale par fluide supercritique (EFS)	35
1.4.4.3.	Extraction assistée par micro-ondes (MASE).....	37
1.4.5.	Les principaux prétraitements des graines oléagineuses.....	37
1.4.5.1.	Traitement mécanique	37
1.4.5.2.	Traitement thermiques	38
1.4.5.3.	Traitement enzymatique	38
CHAPITRE I.5.	Le raffinage :	39
1.5.1.	Généralités et but.....	39
1.5.2.	Principales étapes de raffinage de l'huile.....	39
1.5.2.1.	Dégommage ou dé mucilagination.....	39
1.5.2.1.	Neutralisation	40
1.5.2.2.	Décoloration	40
1.5.2.3.	Désodorisation	41
1.5.3.	Méthodes conventionnelles de désodorisation des huiles végétales	41
1.5.3.1.	Préchauffage.....	41
1.5.3.2.	Désodorisation de l'huile	41
1.5.3.3.	Refroidissement et chélation de l'huile	42
1.5.3.4.	Filtration de l'huile	42
1.5.3.5.	Les composés volatiles	42
PARTIE II.	MATERIELS ET METHODES	43
CHAPITRE II.1.	Matière première	45
II.1.1.	Graines de tournesol et produits chimiques	45
II.1.2.	L'huile de tournesol.....	45
II.1.3.	Échantillonnage des graines de caroube	45
CHAPITRE II.2.	Méthodes de traitement	47
II.2.1.	Protocole expérimental appliqué sur les graines de tournesol.....	47
II.2.2.	Protocole expérimental appliqué sur les huiles de tournesol	47
II.2.3.	Protocole expérimental appliqué sur les graines de caroube	48
II.2.4.	Traitement par Autovaporisation Instantanée Multi-Flash MFA : principe et conditions opératoires	49
II.2.5.	Procédés d'extraction.....	50
II.2.5.1.	Extraction mécanique à froid par presse à froid	50
II.2.5.2.	Extraction d'huile par solvant.....	51
II.2.5.3.	Extraction par Randall	51
II.2.5.4.	Extraction par macération dynamique	52
II.2.5.5.	Extraction par solvant assistée par Ultrason	52
II.2.5.6.	Désodorisation comme raffinage d'huiles végétales.....	53

II.2.6.	Méthodes d'analyses utilisées pour les propriétés de l'interaction eau-matière, propriétés physiques et structurales :	53
II.2.6.1.	Mesure de la teneur en eau	53
II.2.6.2.	Mesure de la masse volumique apparente et analyse du taux d'expansion relatif	53
II.2.6.3.	Fabrication de la poudre.....	54
II.2.6.3.1.	Opération de broyage	54
II.2.6.3.2.	Analyse de la granulométrie	54
II.2.6.4.	Méthodes d'analyses des caractéristiques physiques et chimiques :	55
II.2.6.4.1.	Volatilité et analyse thermodynamique fondamentale	55
II.2.6.4.2.	Préparation de l'échantillon et détermination de la teneur en protéines.....	55
II.2.6.4.3.	Préparation de l'échantillon et détermination de la teneur en tocophérols.....	55
II.2.6.4.4.	Préparation de l'échantillon et détermination des acides gras libres	56
II.2.6.5.	Évaluation du processus de désodorisation par l'isolement et l'identification des molécules d'arôme.	56
II.2.6.5.1.	Mesures des propriétés rhéologiques de la gomme de caroube	57
II.2.7.	Méthodes d'analyses des propriétés technologiques et fonctionnelles	57
II.2.7.1.	Cinétique de réhydratation	57
II.2.7.2.	Processus de séchage et étude de sa cinétique	57
II.2.7.3.	Modélisation fondamentale dans l'analyse de la cinétique	58
II.2.8.	Plans d'expériences DoE appliqués aux différentes techniques de traitement	59
II.2.8.1.	Plan d'expériences appliqué aux graines et huile de tournesol :	59
II.2.8.2.	Plan d'expériences appliqué pour la graine de caroube :	60
II.2.8.3.	Analyses statistiques	60
PARTIE III.	RESULTATS ET DISCUSSION	61
CHAPITRE III.1.	Instant Controlled Pressure-Drop DIC to Intensify Drying Kinetics and Rheological Attributes of Carob Seeds	63
III.1.1.	Introduction.....	64
III.1.2.	Materials and methods	65
III.1.2.1.	Sampling of carob seeds	65
III.1.2.2.	Experimental protocol of extraction of carob seeds	65
III.1.2.2.1.	Rehydration kinetics	66
III.1.2.2.2.	Treatment process of Instant controlled pressure drop DIC	66
III.1.2.2.3.	Drying process and study of kinetic	68
III.1.2.2.4.	Seed grinding	69
III.1.2.3.	Experimental strategy	69
III.1.2.3.1.	Design of Experiment DoE	69
III.1.2.3.2.	Statistical analysis	69
III.1.2.4.	Assessments of characteristics	69
III.1.2.4.1.	Measure of moisture content	69
III.1.2.4.2.	Measurements of Rheological Properties of locust bean Gum	70
III.1.3.	Results and Discussions	70
III.1.3.1.	Analyses of airflow drying	70

III.1.3.1.1.	Kinetic of drying of carob seeds.....	70
III.1.3.2.	Effect of DIC parameters on Rheology of locust bean gum.....	74
III.1.4.	Industrial application.....	75
III.1.5.	Conclusion.....	75
III.1.6.	Reference.....	76
CHAPITRE III.2.	Effet de la détente instantanée contrôlée DIC sur les grains de tournesol.....	79
III.2.1.	Étude et stabilisation des propriétés physico-chimiques des grains de tournesol vis-à-vis du séchage....	79
III.2.1.1.	Cinétique de séchage.....	79
III.2.1.2.	Modèle phénoménologique de détermination des caractéristiques structurales et cinétiques.....	79
III.2.1.2.1.	La variété linoléique.....	79
III.2.1.2.2.	La variété oléique.....	81
III.2.1.3.	Etude statistique des différents paramètres de séchage de la variété Oléique.....	81
III.2.2.	Etude de l'effet de la DIC sur les propriétés technologiques des graines de tournesol.....	82
III.2.2.1.	Effet de la DIC sur le rendement d'extraction d'huile par solvant.....	82
III.2.3.	Corrélation entre les différents paramètres de séchage.....	83
III.2.3.1.	Corrélation entre taux d'amélioration du rendement d'huile et taux d'expansion.....	83
III.2.3.1.1.	La variété linoléique.....	83
III.2.3.1.2.	La variété oléique.....	83
III.2.3.1.3.	Corrélation épaisseur et rendement.....	84
III.2.3.1.4.	Corrélation diffusivité et taux d'expansion.....	85
CHAPITRE III.3.	How Does Instant Autovaporization Deepen the Cold Press-Extraction Process of Sunflower Vegetal Oil?.....	87
Abstract	88
III.3.1.	Introduction.....	88
III.3.2.	Materials and methods.....	89
III.3.2.1.	Raw materials and chemicals.....	89
III.3.2.2.	Treatment process and Experimental Protocol.....	89
III.3.2.3.	DIC treatment.....	90
III.3.2.4.	Extraction process: Mechanical cold-press extraction.....	91
III.3.2.5.	Design of Experiments DoE.....	92
III.3.2.5.1.	Experimental Protocol.....	92
III.3.2.5.2.	Assessment methods and processes.....	92
III.3.3.	Results and Discussions.....	93
III.3.3.1.	Effect of DIC-texturing on cold-press extraction.....	93
III.3.3.2.	Impact of DIC on the quality of the final sunflower seed cake.....	96
III.3.3.2.1.	Evolution of protein content of the sunflower whole seeds and press-cake vs DIC treatment conditions.....	97
III.3.3.2.2.	Evolution of fatty acid contents of sunflower oil versus DIC treatment conditions.....	97
III.3.3.2.3.	Tocopherol content of sunflower oil versus DIC treatment conditions.....	99
III.3.4.	Conclusion.....	100
Reference	101

PARTIE IV.	Introduction aux procédés innovants dans l'industrie des oléagineux	103
CHAPITRE IV.1.	Effets de synergie de texturation par DIC et ultrason dans l'intensification de l'extraction par solvant	105
IV.1.1.	Masse volumique	105
IV.1.2.	Optimisation des paramètres opératoires du traitement par DIC par rapport au rendement d'extraction	105
IV.1.2.1.	Effet des paramètres de DIC sur la cinétique d'extraction par macération dynamique	105
IV.1.2.2.	Les paramètres du modèle de cinétique, accessibilité initiale et diffusivité effective	107
IV.1.2.3.	Impact du traitement par DIC, assisté par ultrason, sur la qualité d'huile de tournesol.....	107
CHAPITRE IV.2.	Instant Multi-Flash Autovaporization as Basis of an Innovative New Deodorization Process. Application to Sunflower Vegetal Oil.....	109
Abstract	109	
IV.2.1.	Introduction.....	109
IV.2.2.	Materials and methods	110
IV.2.2.1.	Raw materials	110
IV.2.2.2.	Protocol of deodorization.....	110
IV.2.2.3.	Instant Multi-Flash Autovaporization MFA treatment	111
IV.2.2.4.	Deodorization as refining of vegetal oils	112
IV.2.2.4.1.	Experimental Design DoE.....	112
IV.2.2.4.2.	Statistical analyses	113
IV.2.2.4.3.	Assessment methods and processes	113
IV.2.3.	Results and Discussions	114
IV.2.3.1.	Fundamentals thermodynamic analysis	114
IV.2.3.2.	Multi-Flash Autovaporization MFA deodorization vs CTE by GC-MS	114
IV.2.3.2.1.	Fatty acid compounds of sunflower oil vs MFA and CTE treatment conditions	116
IV.2.4.	Conclusion	118
Abbreviation list:	118
Acknowledgements	119	
Reference	119
PARTIE V.	CONCLUSION	121
CHAPITRE V.1.	CONCLUSION.....	123
CHAPITRE V.2.	PERSPECTIVE	127
REFERENCE	129

LISTE DES TABLEAUX

Table 1. Composition chimique de la gomme de caroube (Lopes da Silva and Gonçalves, 1990).....	17
Table 2. Utilisations industrielles de la gomme de caroube (Dakia et al., 2007).....	20
Table 3. Bilan mondial de la Production de tournesol	22
Table 4. Composition des coques de tournesol en acides aminés (Cancalon, 1971).	23
Table 5. Composition en acides gras % de différents types de l'huile de tournesol (Ghazani and Marangoni, 2013) ; (Fernandes et al., 2015).	25
Table 6. Composition en tocophérols (mg/kg) des principales huiles végétales (Gunstone, 2009).....	26
Table 7. Méthodes d'évaluation de l'état d'oxydation des huiles	28
Table 8. propriétés physiques des solvants les plus usuels (Vigneron, 1954).	31
Table 9. Températures et pressions critiques des solvants utilisés en extraction par fluide supercritique (Pereira and Meireles, 2010)	36
Table 10. Constituants indésirables dans les huiles « brutes » éliminés au cours du raffinage (Pages et al., 2010).....	39
Table 11. Composés volatils identifiés dans l'huile de tournesol contenant des traces d'oxygène (Keszler et al., 1998).	42
Table 12. Les paramètres de traitement et les plages de pression de vapeur saturée P et le temps de traitement t dans les graines de tournesol DIC-texturing, la température T et le nombre de cycles C de MFA et la température T et le temps de traitement t de CTE.....	59
Table 13. Les paramètres de traitement et les plages de pression de vapeur saturée P, le temps de traitement t et le nombre de cycles dans la texture DIC de la gomme de caroube et du germe de caroube.....	60
Table 14. The processing parameters and ranges of saturated steam pressure P, processing time t and number of cycles in the DIC-texturing of locust bean gum and germ of carob	69
Table 15. The main response of DIC's intensification of airflow drying of locust bean gum LBG: thickness e (mm); the relative expansion ratio ϵ_{rel} ; the water effective diffusivity within the material D_{eff} (10^{-10} m ² /s); and the starting accessibility δW_s (g H ₂ O/g db).....	70
Table 16. Empirical models retained from the second-order regression of locust bean gum of carob: Starting accessibility δW_s (gH ₂ O/g db); Effective Diffusivity D_{eff} (10^{-10} m ² /s) and Relative expansion ϵ_{rel} (%)	72
Table 17. The main response of DIC's intensification of carob germ: number of cycles C, thickness e (mm), relative expansion ratio ϵ_{rel} (%), effective diffusivity D_{eff} (10^{-10} m ² /s), and starting accessibility δW_s (g H ₂ O/g db), ...	73
Table 18. Empirical models retained from the second-order regression of germ of carob	74
Table 19. Adjustment parameters of Casson's rheological model with the main responses of carob bean gum ($R^2=0.96-0.99$)	74
Table 20. Empirical models retained from the second-order regression of rheology of locust bean gum	74
Table 21. Modèles empiriques de cinétique de séchage des graines de tournesol	80
Table 22. Paramètres de séchage des variétés linoléique (à gauche) et oléique (à droite) avec : PCM : Points Centraux Moyens ; e : Epaisseur (mm) ; ϵ : Taux d'expansion (%) ; D_{eff} : Diffusivité effective (10^{-10} m ² /s) ; δW_s : Starting accessibilité (g H ₂ O/g db).	80
Table 23. Modèles empiriques de cinétique de séchage des graines de tournesol.....	81
Table 24. Rendement en huile des variétés linoléique et oléique par extraction par solvant, effectuée à la suite de diverses conditions de traitement par DIC.....	82
Table 25. Cold-press oil yields of the linoleic variety for untreated and differently DIC-treated sunflower seeds.	94
Table 26. Oil yield of the oleic variety by extraction operated following various DIC treatment conditions	95
Table 27. The empirical models retained from the second-order regression of linoleic variety	96
Table 28. The empirical models retained from the second-order regression of oleic variety	96
Table 29. Protein contents of whole seeds and cake of sunflower versus different DIC treatment conditions.	97
Table 30. Saturated and unsaturated fatty acid amount of the whole seed and of the cake of sunflower for Linoleic and oleic variety of different DIC treatment conditions	98

Table 31. Tocopherol contents of the sunflower oil for the Linoleic and Oleic varieties of different DIC treatment conditions	99
Table 32. Masse volumique des deux variétés de tournesol, linoléique et oléique	105
Table 33. Les paramètres de traitement DIC optimisés	105
Table 34. Variation des paramètres de cinétique d'extraction des graines de tournesol, des variétés linoléique et oléique, en fonction du traitement DIC et de la technique d'extraction.....	107
Table 35. La composition en acides gras saturés et insaturés de l'huile de tournesol pour la variété linoléique et oléique des échantillons traités par DIC assistée par ultrason.	107
Table 36. Values of the processing parameters of temperature T and number of cycles C of Multi-Flash Autovaporization MFA; and temperature level T and treatment time t of the conventional thermal evaporation CTE as deodorization processes of crude cold-press vegetable oil.	112
Table 37. Impact of the Multi-Flash Autovaporization MFA conditions on the deodorization reduction ratio DRR of sunflower oil, where RT= 13.05 is Hept-2-enal, and RT= 21.34 is non-2-enal and for RT=38.85; RT=41.94 are the Terpenic alcohols/aldehydes	114
Table 38. Impact of the conventional thermal evaporation CTE conditions on the Deodorization Reduction Ratio DRR of sunflower oil where RT= 13.05 is Hept-2-enal, and RT= 21.34 is non-2-enal and for RT=38.85; RT=41.94 are the Terpenic alcohols/aldehydes	115
Table 39. Empirical models of the MFA deodorization of sunflower oil.	115
Table 40. Average values of fatty acid compounds of the oleic variety sunflower oil for raw material (RM), and MFA and CTE treatments	116
Table 41. Tocopherol contents of sunflower oil (oleic variety) for the diverse MFA and CTE treatment conditions.	117

LISTES DES FIGURES

Figure 1. Philosophie et processus d'intensification des procédés industriels. (Allaf et Allaf, (2014)	3
Figure 2. Variation de température et de pression durant le traitement par le réacteur DIC (Allaf et al., 2012) ...	11
Figure 3. Schéma d'un réacteur DIC de taille laboratoire : (1) chambre de traitement avec double enveloppe ; (2) vanne de détente abrupte ; (3) réservoir à vide ; (4) pompe à vide ; (5) chaudière	13
Figure 4. Arbre, Tronc, Gousse de forme dioïque de caroubier (a : photo personnelle, Université Libanaise ; b et c : photo internet).....	15
Figure 5. Gousses de caroube immatures (a) et matures(b) (Liban, 2016)	16
Figure 6. Les différentes parties de la graine de caroube	16
Figure 7. Structure de la gomme de caroube ; rapport mannose (α 1,4) galactose (β 1,6).	17
Figure 8. Répartition de la production mondiale de graines oléagineuses en 2002/03 (Anonyme, 2005).....	22
Figure 9. Représentations schématiques de l'akène de tournesol, section transversale du péricarpe (pc), du tégument séminal (t), de l'endosperme (es) et des cotylédons (Assidjo et al., 2005).	23
Figure 10. Structure d'un triglycéride (R1, R2, R3 désigne une chaîne carbonée d'acide gras).....	24
Figure 11. Réaction d'hydrolyse alcaline (saponification) des corps gras.	25
Figure 12. Structure moléculaire des stéréo-isomères de vitamine E.....	26
Figure 13. Structure chimique du cholestérol et des principaux phytostérols.....	27
Figure 14. Configuration de presse à mono-vis.....	29
Figure 15. Mécanisme de transfert du soluté de la matrice vers le solvant	30
Figure 16. Schéma d'installation d'extraction d'un système EFS (Sovová and Stateva, 2011)	36
Figure 17. Etapes de raffinage chimique	40
Figure 18. Protocole d'étude du processus d'extraction des graines de tournesol	47
Figure 19. Protocole pour l'étude de la désodorisation de l'huile de tournesol par application de la MFA.....	48
Figure 20. Variation de la température et de la pression en tant que variables indépendantes pendant un traitement da MFA.....	48
Figure 21. Protocole de traitement des graines de caroube.....	49
Figure 22. Graine de caroube décortiquée, gomme, germe de caroube	49
Figure 23. Schéma du réacteur - Autovaporisation instantanée MultiFlash (MFA) à l'échelle du laboratoire.	50
Figure 24. Presse mécanique utilisée au laboratoire LaSIE	51
Figure 25. Les principales opérations possibles avec un équipement de type Randall.....	52
Figure 26. Schéma de montage de la détermination de la granulométrie (photo internet).....	55
Figure 27. Dispositif Cône-Plateau du Rhéoviscosimètre VT55.....	57
Figure 28. Plan composite avec 2 facteurs.....	59
Figure 29. Carob Seed Application Protocol.....	66
Figure 30. Schematic diagram of the DIC reactor.....	67
Figure 31. Correlated temperature and pressure variation during a DIC treatment	67
Figure 32. Drying kinetics of DIC-8 treated (54s ; 300 kPa ; c=6 cycles) and un-textured locust bean gum LBG	71
Figure 33. Effect of DIC parameters on locust bean gum: A) Standardized Pareto Chart ; B) Main Effects Plot ; C) Estimated Response Surface.	72
Figure 34. Effect of DIC parameters on carob germ: A) Standardized Pareto Chart ; B) Main Effects Plot ; C) Estimated Response Surface. Since the processing parameters were with non-significant effects, their own trends and response surface were not presented.	73
Figure 35. Effect of DIC parameters on rheology of locust bean gum.	75
Figure 36. Effet des paramètres de la DIC sur la viscosité (à gauche) et le seuil d'écoulement (à droite) représenté par les iso-réponses.	75
Figure 37. Teneur en eau en fonction du temps $W = f(t)$ de la variété linoléique.	79

Figure 38. Teneur en eau en fonction du temps $W = f(t)$ de la variété oléique.	79
Figure 39. Effet des paramètres de la DIC de la variété linoléique sur diffusivité, accessibilité initiale et expansion : A-Diagramme de Pareto standardisé ; B-Surface de réponse estimée ; C- Effets séparés.	80
Figure 40. Teneur en eau en fonction du temps $W = f(t)$ de la variété oléique.	81
Figure 41. Effet des paramètres de la DIC pour la variété oléique sur diffusivité, accessibilité initiale et expansion : A-Diagramme de Pareto standardisé ; B-Surface de réponse estimée ; C- Effets séparés	81
Figure 42. Variation du rendement en huile de tournesol de la variété linoléique pour la matière première non traîtée et la même matière traitée selon différentes conditions de traitement par DIC (1 : témoin ; du 2 à 14 : matière première traitée selon les différents conditions).	82
Figure 43. Variation du rendement en huile de tournesol de la variété oléique pour la matière première non traîtée et la même matière traitée selon différentes conditions de traitement par DIC (1 : témoin ; du 2 à 14 : matière première traitée selon les différentes conditions de DIC).	83
Figure 44. Corrélation de taux d'amélioration de rendement d'huile et taux d'expansion de la variété linoléique.	83
Figure 45. Corrélation entre taux d'amélioration du rendement en huile et taux d'expansion de la variété oléique.	84
Figure 46. Corrélation entre épaisseur et rendement de la variété linoléique.	84
Figure 47. Corrélation entre épaisseur et rendement de la variété oléique.	85
Figure 48. Corrélation de la diffusivité avec le taux d'expansion (cas de la variété linoléique).	85
Figure 49. Corrélation entre diffusivité effective et taux d'expansion (cas de la variété oléique).	85
Figure 50. Applied protocol of sunflower seed	90
Figure 51. DIC laboratory-scale unit	91
Figure 52. Effect of DIC parameters on oil yields by cold-press extraction, cake oil concentration and whole oil concentration of differently DIC-textured sunflower seeds: A) Standardized Pareto Chart; B) Separated direct effects and C) Estimated response area.	95
Figure 53. Effect of DIC parameters on oil yields by press-extraction, cake and solvent of the oleic variety. A) Standardized Pareto Diagram ; B) Direct effects (separate) and C) Estimated response area.	96
Figure 54. Standardized Pareto charts for protein content of the sunflower whole seeds and cake for linoleic and oleic varieties.	97
Figure 55. Standardized Pareto Charts for fatty acid amounts of sunflower whole seeds and cakes for linoleic and oleic varieties.	99
Figure 56. Standardized Pareto Charts for Tocopherol contents of whole sunflower seeds for linoleic and oleic variety versus DIC processing parameters P (saturated dry steam) and t (processing time).	100
Figure 57. Effet des paramètres de DIC sur la cinétique d'extraction de l'huile de tournesol de variété linoléique	106
Figure 58. Effet des paramètres de DIC sur la cinétique d'extraction de l'huile de tournesol de variété oléique.	106
Figure 59. Applied protocol of MFA deodorization of sunflower oil	110
Figure 60. Reactor Schema Instant Multi-Flash Autovaporization (MFA) laboratory-scale	111
Figure 61. Variation of temperature and pressure as independent variables during a MFA treatment	111
Figure 62. Thermodynamic evaluation of the volatility of water and Hept-2-enal versus temperature.	114
Figure 63. Effect of MFA on the deodorizing molecules of sunflower oil. A) Standardized Pareto Chart; B) Direct effects (separate) and C) Estimated response area.	116
Figure 64. Standardized Pareto Charts of the effect of parameters of CTE of sunflower oil.	115
Figure 65. Pareto charts of the evolution of the fatty acid compounds of cold pressed sunflower oil following deodorization by MFA and CTE	117
Figure 66. Standardized Pareto Diagrams for Tocopherol contents of sunflower oil for oleic variety versus MFA and CTE	118
Figure 67. Huile de tournesol décortiquée extraite par presse mécanique	127

NOMENCLATURE

DIC	Détente Instantanée Contrôlée
MFA	Multi Flash Autovaporisation
IFA	Instant Flash Autovaporization
CTE	Conventional Thermal Evaporation
HTST	High Temperature-Short Time
MD	Macération Dynamique
RSM	Méthodologie de Surface de Réponse
CWD	Coupled Washing-Diffusion phenomenological model (couple lavage/diffusion)
δY_s ou W_s	Accessibilité initiale (g H ₂ O/100 g MS)
δY_s %	Taux d'accessibilité initiale (%)
D_{eff}	Diffusivité effective ($10^{-10} m^2/s$)
RM	Raw Material
MP	Matière Première
db	Dry basis
b.s.	Base sèche
CCD	Central Composite Design
DoE	Design of Experiment (Conception expérimentale)
ANOVA	Analyse de la Variance
GC-MS	Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectroscopie de Masse
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
GC	Chromatographie Gazeuse
SPME	Micro-extraction sur phase solide
Y_p	Rendement d'extraction d'huile par presse à froid
Y_c	Huile résiduelle de tourteau
Y_t	Rendement total en graines de tournesol
IR	Taux d'amélioration
RIE	Taux d'amélioration de l'extraction de l'huile
ρ_e	Densité apparente du soluté
ρ_{matrix}	Densité apparente de la matrice
R^2	Coefficient de Régression
x_i	Variables opératoires indépendantes
Y	Variable réponse mesurée

$\beta_i, \beta_{ii},$ and β_{ij}	Coefficients de régression
ϵ_{rel}	Le taux d'expansion relative
LBG	Locust Bean Gum, gomme de caroube
T	Temperature (°C)
t	Temps de traitement(s)
P	Pression de vapeur saturée MPa
c	Nombres de cycles
P_t	Total pressure.
CPA	Central Point Average
ϵ_o	L'erreur aléatoire
i and j	Les indices de facteurs
χ^2	Khi test d'ajustement au carré
R	Coefficient de corrélation
τ_o	Seuil d'écoulement (Pa)
η_p	Viscosité du plastique (Pa.s)
γ	Résistance au cisaillement (s^{-1})
RT	Retention Time
DRR	Deodorization Relative Ratio
P_{int}	Absolute initial pressure (Pa)
P_{fin}	Absolute final pressure (Pa)
s	Second
α	Atmosphere reduction ratio (%)
Opt	Optimum
US	Ultrason
K	Coefficient de Perméabilité de la Matrice (m^2)
H ₂ O	Molécule d'eau
A	Surface du Flux (m^2)

INTRODUCTION

Ce mémoire de thèse de doctorat a, pour base d'étude et de recherche scientifique, une analyse à divers niveaux d'étude expérimentale et de modélisation avec des approches empiriques, phénoménologiques et mécanistiques menant à une intensification des procédés industriels divers, concernant deux types de graines végétales : Caroube et Tournesol.

Contexte de l'étude de grain de caroube : Modification structurale, séchage, propriétés fonctionnelles et comportement rhéologique

Après récolte, les graines de caroube subissent une série d'opérations de traitement menant à l'extraction, dont la première étape est le décorticage de la graine. Les endospermes ainsi nettoyés, sont ensuite broyés pour aboutir à la **gomme de caroube** brute riche en **galactomannanes**. Au regard de propriétés fonctionnelles physico-chimiques spécifiques, les gommes connues sous le nom de E410 dans les additifs alimentaires et commercialisées sous forme de poudre blanchâtre, sont utilisées comme matière première dans les domaines alimentaires, capables, même à de faibles concentrations, d'épaissir, gélifier et stabiliser une solution, émulsifier et retarder la cristallisation des produits.

Sachant que dans de nombreuses opérations d'extraction effectuées sur des végétaux, la structure naturelle est si compacte qu'elle implique une très faible diffusivité du liquide dans la matrice solide, le présent travail de recherche a visé l'étude de l'effet de la texturation par chute instantanée et contrôlée de pression (DIC) appliquée sur les graines de caroube. L'évolution très abrupte du système implique une autovaporisation d'une quantité d'eau, générant des contraintes mécaniques au sein de la matrice solide, générant ainsi une expansion hautement significative qui est à l'origine d'une intensification capable de préserver la qualité nutritionnelle des produits finis et d'aboutir, ainsi, à l'optimisation du procédé de valorisation des graines de caroube.

La première partie de la thèse concerne plus particulièrement :

1. L'analyse de l'impact de l'intensification par texturation par le traitement DIC sur les différentes parties de la graine (gomme et germe de caroube) à travers de l'identification de la modification structurale et la confirmation de la grande préservation de la qualité du produit fini.
2. L'étude de l'impact de la technologie par DIC sur les cinétiques de séchage par flux d'air à travers une modélisation phénoménologique couplée au modèle lavage/diffusion (CWD).
3. L'analyse de l'impact de cette opération sur le comportement fonctionnel en termes d'impacts rhéologiques sur la partie de la gomme de caroube.

Contexte de l'étude de grain de tournesol : structuration et aptitudes technologiques versus les opérations d'extraction de l'huile végétale

Vu l'importance de l'huile végétale dans le monde et l'augmentation ininterrompue dans la demande de la consommation de quantités sans cesse croissantes, les huiles, et plus particulièrement l'huile de tournesol, les industries concernées cherchent généralement à répondre aux besoins et exigences technologiques des industries alimentaires et non alimentaires. Le tournesol a été cultivé pour ses graines en tant que source d'huile alimentaire. Il s'agit d'une des cultures les plus importantes du secteur des oléagineux du monde. L'intérêt que suscite l'huile est doublé d'une attention particulière accordée au résidu d'extraction ou tourteau qui est valorisé pour la nutrition de bétail et comme biomatériau. L'industrie est intéressée par la recherche de procédés d'extraction d'huile plus efficaces, plus intensifiés capables de faire l'économie du solvant, diminuer les coûts énergétiques, réduire la durée d'extraction couplés avec une amélioration du rendement et de la sélectivité, une augmentation de la cinétique d'extraction tout en préservant la qualité des produits extraits.

La demande accrue des huiles végétales pousse les industries à mieux optimiser les procédés de production, en termes des besoins nutritionnels et hygiéniques, exigences technologiques des industries alimentaires et non alimentaires et, tout également, les souhaits très variables, des consommateurs. Les nouvelles technologies d'extraction des molécules issues des plantes végétales sont souvent basées sur des études fondamentales et analyses techniques. Elles peuvent être fondées sur des méthodes mécaniques notamment l'extraction par pressage et des opérations d'interaction entre les matrices naturelles et le solvant. Elles sont également étudiées aux plans des impacts environnementaux et économiques, ainsi que d'autres aspects de performance, ce qui joue un rôle important dans les procédés d'extraction.

Dans le cas de l'extraction de l'huile à partir des graines oléagineuses par solvant, l'interaction solide-liquide est une opération unitaire classique du génie chimique. Le choix du solvant est fondé sur la capacité de solubilisation du soluté recherché. L'opération agit sur le rendement et la cinétique, et implique des mécanismes de transfert et d'interaction entre la matière (huile et solvant) et la matrice impliquée. Tout d'abord, une première étape est définie comme une interaction entre la surface du produit et le solvant s'appelle phase de lavage « washing » du soluté déjà disponible à la surface. La deuxième étape est la phase de « diffusion » du solvant dans la partie intérieure structurale de la matrice végétale, puis une diffusion du soluté dans le solvant présent dans la structure végétale poreuse et enfin un transport (extérieur) du soluté de la surface du produit vers le reste de solvant environnant. Quand la résistance des transferts extérieurs est négligeable du fait d'une agitation (ex. Macération dynamique), ce sont ces deux étapes de washing et de diffusion interne qui déterminent l'évolution du processus d'extraction en fonction du temps (cinétique de l'opération).

L'extraction de l'huile des graines en huile implique une série d'étapes industrielles commençant par la trituration des graines suivie de procédés d'extraction de l'huile pour se poursuivre par un raffinage en vue d'améliorer la qualité de l'huile. Des opérations de prétraitement précèdent l'étape de l'extraction des huiles, comme le séchage, la cuisson, etc.).

Les processus d'extraction par voie mécanique de l'huile ont généralement à utiliser des presses fonctionnant de préférence à froid. Il s'agit d'un objectif essentiel pour améliorer les performances du processus industriel, et la qualité des produits finis. Le pressage peut être suivi d'une extraction par solvant organique de l'huile résiduelle du tourteau, ainsi que par une série d'opérations de raffinage : dégommeage, neutralisation, blanchiment et désodorisation de l'huile pour obtenir une huile de qualité capable de répondre aux souhaits des consommateurs. Le processus de désodorisation (et de désolvatation) de l'huile végétale est l'une des étapes les plus importantes de la chaîne de raffinage industriel des oléagineux. Ce procédé est consacré à l'élimination de la plupart des composés aromatiques. Toutefois, une telle opération nécessite d'être réalisée sans nulle altération de la qualité nutritionnelle et de la composition biochimique en matières grasses des produits finis.

En raison de l'intérêt évident des industries concernées dans la définition et l'application de nouveaux procédés d'extraction d'huile plus efficaces, plus rentables et plus adaptés aux contraintes environnementales et à la préservation de la qualité, les travaux de recherche scientifique et technologique en cours visent des modifications structurelles. Là, l'étude Détente Instantanée Contrôlée (DIC) en tant que procédé de texturation des graines de tournesol et de ses effets sur l'extraction de l'huile par pressage mécanique à froid est essentielle. L'utilisation de l'extraction par solvant n-hexane sur les graines ainsi texturées et/ou sur le tourteau résiduel est d'un double intérêt, quantitatif de rendement et de qualité fonctionnelle de ces graines.

En effet, la DIC en tant qu'opération HTST (High Temperature/Short Time), serait capable de modifier, d'une façon particulièrement contrôlée, la structure de la matière première et d'induire ainsi, un grand impact sur l'augmentation des rendements de l'extraction de l'huile à froid. L'ensemble serait associé à une conservation de la composition biochimique de la matière et une préservation totale de la qualité de l'huile des produits finaux ; huile résiduelle et tourteaux. Une intensification spécifique du processus obtenue par texturation DIC et un bilan économique global très positif couplant augmentation du

rendement en huile et faible coût énergétique de la DIC se traduit par un impact économique particulièrement positif.

En effet, la DIC se distingue de différentes autres méthodes par sa capacité de texturation d'un très large domaine de matrices végétales à travers une expansion parfaitement contrôlée, adaptable au type recherché des propriétés fonctionnelles et aptitudes technologiques. Le grand atout de cette opération est lié à une chute de température pour atteindre généralement un niveau final tellement faible qu'il permettrait la transition vitreuse de matériaux non nécessairement amylacés ; cette capacité de réaliser des opérations plus efficaces à un niveau de pression et de température de traitement plus bas et d'une consommation d'énergie plus faible, rend l'utilisation de la DIC exceptionnellement stratégique au plan industriel. Des études antérieures au sein de notre laboratoire ont mis en évidence la corrélation entre une plus grande porosité et une intensification de grande pertinence de nombreuses opérations unitaires de séchage, autovaporisation, congélation, extraction par solvant de molécules non volatiles. Dans tous ces cas, une synergie entre le degré de porosité et des ruptures éventuelles des parois cellulaires (effets structurels), d'une part, et un impact d'agitation et éventuellement de cavitation par flux ultrasonique adapté (effets dynamiques), d'autre part dans l'opération d'extraction par solvant assistée par ultrason peut être d'un intérêt exceptionnel. Les ondes ultrasonores créent une agitation et génèrent un mouvement de convection au sein des pores tellement spécifique qu'il conduit souvent à une augmentation de la diffusion moléculaire du solvant et/ou du soluté interagissant avec le solvant remplissant les pores en question. Par conséquent, une amélioration hautement significative devrait provenir de la combinaison cinétique des deux procédés et des deux effets ainsi signalés.

D'autre part, nos études et travaux de recherche ont, également, abordé le phénomène nouveau d'Autovaporisation Multi-Flash MFA impliquant inévitablement de nombreux cycles de chute instantanée de pression. Elle devrait conduire à une dimension innovante de désodorisation à un niveau de température peu élevé voire proche de la température ambiante. Nous visons, à travers cette nouvelle opération novatrice, à remplacer les méthodes de désodorisation de l'huile opérées conventionnellement à très haute température sous vide, par des cycles de MFA, couplant efficacité, pertinence et performance du procédé, à une préservation de la stabilité de la qualité, et une faible consommation d'énergie et une grande fiabilité de l'équipement.

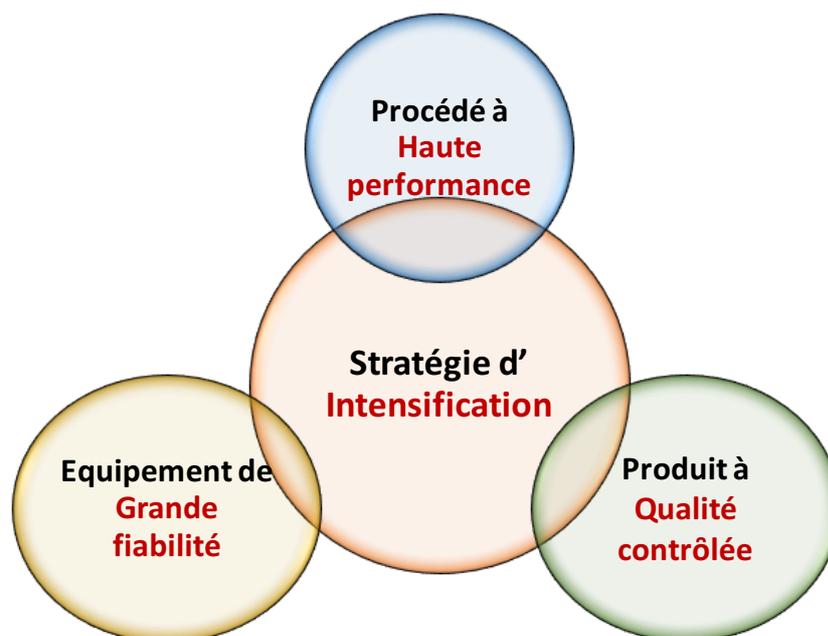


Figure 1. Philosophie et processus d'intensification des procédés industriels. (Allaf et Allaf, (2014)

Ainsi, ces divers aspects joueraient des rôles complémentaires dans la stratégie d'intensification des procédés selon la philosophie établie par Allaf et Allaf (2014).

Objectif de la deuxième partie de la présente recherche : Séchage et modification structurelle

Les produits qui ont subi des modifications structurelles, à savoir les graines de caroube (gomme et germe), ainsi que les graines de tournesol des variétés linoléique et oléique, ont fait l'objet d'études visant l'intensification des processus de séchage par flux d'air en termes de performance de l'opération et préservation de la qualité nutritionnelle et/ou fonctionnelle du produit fini. La modélisation phénoménologique de l'expérimentation a permis d'évaluer l'impact de la texturation sur la diffusivité effective D_{eff} et de l'accessibilité initiale δW_s :

1. Étude de l'intensification par Détente Instantanée Contrôlée DIC des graines de caroube sur la cinétique de séchage par flux d'air analysée à travers du modèle phénoménologique CWD (Coupled Washing/diffusion).
2. Étude de l'intensification par DIC de l'extraction de l'huile de tournesol des deux variétés considérées, par pressage à froid.
3. Optimisation des conditions DIC par la méthodologie des surfaces de réponse, en se basant sur l'efficacité du procédé d'extraction de l'huile par solvant assisté par DIC, tout en préservant la qualité de l'huile et du tourteau résiduel.
4. Étude de la cinétique d'extraction par solvant et modélisation fondée sur l'hypothèse de résistances extérieures négligeables NER dans l'interaction surfacique combinée à la diffusion interne CWD (Coupled Washing/Diffusion phenomenological model).
5. Étude de l'impact de la texturation par DIC sur les cinétiques d'extraction d'huile assistée par ultrasons à travers une modélisation phénoménologique couplée au modèle phénoménologique CWD.

Objectif de la troisième partie de la présente recherche :

La troisième partie de la thèse a été consacrée à la définition et l'analyse de la nouvelle opération de désodorisation des huiles de tournesol par application à différents niveaux de température du procédé d'autovaporisation contrôlée. Cette partie de l'étude a ainsi eu pour objectifs les trois points suivants :

1. Étude d'un nouveau procédé de désodorisation par l'application de cycles successifs de détentes instantanées « Multi-Flash Autovaporisation MFA » de l'huile de tournesol de la variété oléique.
2. Optimisation multicritère des paramètres de traitement MFA à l'aide de la méthodologie des surfaces de réponse.
3. Analyse de l'efficacité de préservation de la qualité physicochimique des huiles désodorisées selon le nouveau procédé ainsi défini (Autovaporisation Multi-Flash MFA).

PARTIE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I.1.

La technologie de séchage

I.1.1. Généralités : opération et intérêt de séchage

Le séchage est une opération importante pour une préservation de longue durée des produits agricoles et alimentaires, d'où l'intérêt de son utilisation depuis des siècles, dans les secteurs industriels agroalimentaires (Mounir et al., 2012a) (Calín-Sánchez et al., 2014). Il s'agit d'une technologie d'utilisation pratique, facile, dont les paramètres de fonctionnement sont complètement contrôlés, plus ou moins coûteuse, pour laquelle il est nécessaire de fournir de l'énergie.

Les opérations de séchage, appliquées aux fruits et aux légumes, consistent à enlever par évaporation, les substances liquides que les différentes matrices ont absorbées afin d'aboutir à une conservation optimale (Jayaraman and Das Gupta, 1992). Cette opération devrait être effectuée tout en préservant l'essentiel des qualités nutritionnelles de la matrice d'origine. Cette technique évite le développement des micro-organismes et ralentit ou arrête la majorité des réactions chimiques et/ou enzymatiques. Elle dépend de la teneur en eau et plus précisément de l'activité de l'eau. Elle sert à convertir les denrées périssables en produits stabilisés par abaissement de l'activité de l'eau.

Il est nécessaire de distinguer séchage et déshydratation : le séchage est considéré comme un procédé qui élimine l'eau excédentaire contenu dans le produit (Mounir et al., 2012a) (Calín-Sánchez et al., 2014) par évaporation, alors que la déshydratation élimine l'eau dans sa phase liquide (pressage, centrifugation, égouttage...) ou par évaporation, y compris l'eau interne au solide. Plus le niveau de séchage est élevé, plus l'opération est avantageuse en raison de la durée élevée de conservation et du faible poids durant le transport (Barrozo et al., 2001)

L'utilisation du séchage dans les industries agroalimentaires a plusieurs objectifs (Nguyen, 2015)

1. Stabiliser les produits agricoles (riz, maïs, luzerne, ...) et les coproduits industriels (farines de viande et de poisson, pulpes de betteraves sucrières, etc.)
2. Amortir le caractère saisonnier de certaines activités agricoles.
3. Accroître la durée de conservation des produits (poissons, viandes, fruits, épices, thé, champignons, pâtes, ...).
4. Favoriser la transformation des produits par des réactions biochimiques ou biologiques (produits de salaison, touraillage de malt, ...).
5. Produire des ingrédients ou des additifs pour une seconde transformation (légumes pour les potages, oignons pour la charcuterie, fruits pour la pâtisserie, épaississants, arômes, colorants) (Tsotsas and Mujumdar, 2011).
6. Réduire le poids et le volume ce qui facilite l'expédition.

Par ailleurs, les techniques de séchage des produits alimentaires peuvent présenter des inconvénients vis-à-vis de la qualité nutritionnelle et sensorielle, dont le rétrécissement, la dégradation de quelques composés nutritionnels, une perte de couleur et d'arôme. Ces éléments sont dûs à divers changements physiques, chimiques et biologiques induits par des températures élevées, entraînant une baisse drastique de la qualité du produit (Chakraverty and Dekker). Ceci explique qu'une optimisation des paramètres de fonctionnement soit indispensable.

Pour un produit solide, il est possible de distinguer deux catégories de méthodes de séchage :

1. Méthodes conventionnelles : Séchage convectif par air chaud (a), chauffage par conduction (b), chauffage par infra-rouge (c), chauffage par fluidisation (d), chauffage par atomisation (e), ou soit sous vide (f) et lyophilisation (g) (Allaf and Allaf, 2013a).
2. Méthodes innovantes : micro-ondes, rayonnement infrarouge, vapeur d'eau surchauffée et swell-drying, etc.

I.1.1.1. Séchage convectif par air chaud

Parmi les diverses techniques de séchage des aliments, des fruits et des légumes, la méthode la plus connue et la plus utilisée jusqu'à nos jours est le séchage à flux d'air chaud. Cette méthode est souvent l'une des plus simples et plus économiques. Elle consiste à mettre l'air chauffé en échange avec le matériau humide afin de sécher la matrice en facilitant le transfert de chaleur et de masse.

C'est la méthode la plus adoptée dans l'industrie alimentaire, en raison de l'équipement peu coûteux et automatisable. Le principe est de mettre le produit en contact avec un courant gazeux chaud, souvent de l'air qui doit être le plus sec possible, celui-ci fournit l'énergie nécessaire à la vaporisation du liquide et entraîne loin de la surface la vapeur ainsi formée.

En plus, cette méthode de séchage a la possibilité de deux sens de circulation pour le courant d'air et le solide à sécher : en co-courant, air et solide circulent dans le même sens, ou en contre-courant, air et solide ont des sens de circulation opposés. L'opération à contre-courant est la plus efficace alors que celle en co-courant présente un risque de détérioration pour un solide thermosensible.

Des sécheurs utilisant le phénomène de séchage par convection (Hui and Evranuz, 2015).

1. Le sécheur continu à tapis.
2. Le sécheur tunnel
3. Le sécheur à chariots à claies
4. Le sécheur à tambour rotatif

I.1.1.2. Le séchage par conduction

Le séchage par conduction consiste à mettre en contact le produit à sécher avec une paroi solide bien chauffée, ce qui entraîne une augmentation de la température du composé à sécher et donc du liquide contenu dans le composé, liquide qui se vaporise par évaporation ou par ébullition. Les avantages de cette méthode résident dans sa capacité de sécher des substances thermosensibles, la faible quantité relative de gaz à épurer et les moindres risques d'explosion et d'inflammation, avec une durée de séchage relativement faible. Cependant, elle présente les inconvénients suivants : faible épaisseur de produit donc produits nécessairement fins et plats et appareils à grandes surfaces.

I.1.1.3. Le séchage par fluidisation

Ce phénomène consiste en la mise en suspension du solide pulvérulent sur une grille horizontale, au travers de laquelle il y a passage d'un courant de fluide d'air chaud ascendant. Durant le fonctionnement, le lit se dilate ce qui permet à chaque grain d'être en suspension dans le courant de fluide, qui est assimilé à un liquide en ébullition. Ce phénomène facilite la circulation de solide sur la surface d'échange du lit et l'alimentation en air chaud se répartit d'une manière uniforme sur toute cette surface. Par cette méthode, il n'est possible que de traiter des produits pulvérulents, parfois une perte de particules peut être constatée et le rendement des transferts de matières peut être peu élevé.

I.1.1.4. Séchage par atomisation

Le séchage par atomisation se déroule dans un appareil, un atomiseur, qui comporte une grande surface d'échange, c'est un procédé continu et automatisable. Dans ce procédé, l'élimination de l'eau contenue dans le solide s'effectue par un courant de gaz chaud, qui peut être de l'air ou un gaz neutre suivant le cas. Le circuit de gaz peut être soit à contre-courant, soit à co-courant du trajet du produit séché. Ce courant d'air chaud va apporter l'énergie nécessaire à la vaporisation de l'eau et permettre d'évacuer l'humidité libérée. Ce procédé permet de gérer la granulométrie du produit. Par ailleurs, puisque le coût énergétique de ce procédé est important, des améliorations pour le rendement ont été effectuées pour économiser de l'énergie : par exemple, l'air chaud peut être réutilisé pour un préchauffage. Ce procédé présente des inconvénients comme le problème de pollution éventuelle des agglomérats par contact avec l'air et un nettoyage de l'équipement difficile, ainsi que des risques d'explosion des fines. Il faudrait également signaler leur impact hygiénique négatif au plan sanitaire.

I.1.1.5. Lyophilisation

La lyophilisation ou « freeze-drying » (LFD) est une technique de conservation des aliments par déshydratation du produit. Elle se distingue des autres méthodes par le fait que le produit, chargée en eau lors du séchage, ne pouvant préserver son volume constant, sans effondrement « collapse » autrement que par congélation, doit utiliser la sublimation (Hua, 2010) pour une élimination progressive de l'eau transformée en vapeur. LFD a été inventée en 1906 par les français Arsène d'Arsonval et F. Bordas au laboratoire de biophysique du Collège de France à Paris. Ce procédé est notamment utilisé par l'industrie pharmaceutique et agro-alimentaire. Le produit subit donc, tout d'abord, une congélation de l'eau liquide qu'il contient. Le produit est alors soumis à un abaissement de la pression sous un vide poussé dans l'enceinte de l'appareil, et de l'énergie est fournie pour permettre le passage de l'eau de l'état solide à l'état gazeux. Ainsi l'eau, contenue dans le produit, est éliminée progressivement par sublimation de la glace formée. Ce procédé nécessite l'utilisation de très basses températures de l'ordre de -20°C à -80°C (Hua, 2010) et un niveau de vide inférieur à 100 Pa.

Du fait de la préservation du volume, les aliments lyophilisés ont l'avantage d'être très légers, ce qui diminue leur coût de transport. Ils sont faciles à réhydrater car ils sont très poreux. Ils gardent leur structure sans aucune altération, leur saveurs, leurs teneurs en vitamines et minéraux qui restent très proche de celles du produit frais (Cui et al., 2003). Les aromates lyophilisés, beaucoup plus parfumés et goûteux sont 6 à 8 fois plus chers comparativement à ceux obtenus par séchage conventionnel.

Mais cette technique présente aussi des inconvénients comme la formation d'une phase amorphe, lors de la congélation initiale et qui induit généralement la rupture des parois cellulaires. Par ailleurs, elle n'a aucun effet sur le niveau initial de contamination microbienne du matériel. C'est une technique très chère (Mounir et al., 2012a), car les installations sont très coûteuses à l'achat et leur coût de fonctionnement est également élevé en raison d'une très forte consommation énergétique, principalement au plan du niveau du vide utilisé, et d'une durée d'opération de 20 à 72 heures, dont souvent la majeure part est liée à la désorption et seulement presque 6 h de sublimation. Enfin les produits lyophilisés captent facilement l'humidité de l'air. Ces effets limitent l'utilisation de cette technique à des produits de haute qualité.

I.1.2. Les méthodes innovantes de séchage

Pour faire face à la demande toujours croissante des consommateurs pour des produits alimentaires diversifiés, faciles d'utilisation, sans dégradation de la qualité, les industries agro-alimentaire doivent développer des techniques innovantes et modernes permettant d'améliorer l'opération de séchage (temps et température), la qualité sensorielle des aliments secs, en minimisant les effets négatifs de la transformation, assurant une préservation de la qualité du produit final, mais sans forcément toujours prendre en compte la problématique de la sécurité microbiologique. Mais, souvent, le coût élevée de ces nouvelles méthodes explique une grande limitation de leur utilisation aux seuls produits à haute valeur ajoutée, comme les produits pharmaceutiques (Mounir and Allaf, 2007)

Quelques-unes de ces méthodes de séchage sont axées sur la combinaison de techniques. Par exemple, le procédé de détente instantanée contrôlée (DIC) assisté au séchage à air chaud permet d'obtenir un meilleur produit séché (Allaf et al., 2014a) (Maritza et al., 2012). Cette technique est basée sur l'augmentation du volume du produit initial, grâce à un mécanisme d'expansion par autovaporisation instantanée lors d'une détente instantanée à la suite d'une étape de chauffage sous haute pression. Elle permet de réduire les coûts, diminuer largement le temps de séchage. Elle se distingue par la possibilité de réduction de la température de séchage, une faible consommation d'énergie, et une bonne préservation de la qualité et une parfaite décontamination microbiologique du produit fini.

Parmi les méthodes innovantes, nous pouvons également citer le séchage par micro-onde, le séchage par vapeur surchauffée ainsi que la technique innovante de séchage par gonflement « Swell drying ».

I.1.2.1. Séchage par micro-ondes

Le séchage par micro-ondes assure un chauffage direct par énergie électromagnétique de 300 MHz à 300 GHz. Ces ondes sont générées par les magnétrons sous l'action couplée des champs électriques et magnétiques perpendiculaires variables dans le temps. Il ne s'agit donc pas d'un transfert de chaleur sous l'action d'un certain gradient de température interne entre la surface et à l'intérieur de la matrice (Mujumdar, 2016), mais d'une génération d'énergie thermique. Les micro-ondes ont la possibilité d'être efficaces au stade d'une certaine partie du séchage final. Ce processus implique une pression interne totale supérieure à la pression externe, conduisant à un transfert similaire à celui de la « loi de Darcy » (Alonzo-Macías et al., 2014) : la génération et le transfert de vapeur et la cinétique de séchage sont rapides avec une vitesse liée au gradient de pression totale généralement élevé.

La technique de séchage par micro-ondes des fruits et légumes est un processus rapide. Il permet de réaliser une économie d'énergie par rapport au séchage à air chaud et de réduire le temps de séchage (Gunasekaran, 1990). Comme cette technique n'agit pas sur le gradient de température, elle n'induit de dégradation thermique des nutriments et préserve la qualité des aliments (Kalla and R., 2017). Par ailleurs, certains auteurs ont signalé que le séchage à air chaud donnait un produit plus foncé que les échantillons séchés sous vide par micro-ondes. Cependant, le séchage par micro-ondes conduit à un produit non homogène, car le chauffage à l'intérieur de la matière ne permet pas la même évaporation obtenue par air chaud, ce qui génère quelques zones surchauffées au sein du matériau. C'est pour cette raison que cette technique ne trouve pas encore de succès dans son utilisation dans l'industrie.

I.1.2.2. Séchage par DIC ou "Swell-drying".

Le séchage par DIC est défini comme étant un couplage entre un séchage convectif conventionnel à flux d'air chaud associé à la technique DIC. Cette opération est aussi appelée "Swell-drying". L'utilisation de cette opération peut résorber le phénomène de retrait du séchage (qui a lieu lors du séchage à air chaud) en donnant une forme contrôlée par une expansion de la matrice alimentaire, à l'origine de la texturation du produit (Allaf and Allaf, 2013a). Ainsi la DIC permet une meilleure conservation des propriétés texturales du produit, menant à une meilleure qualité fonctionnelle tout en réduisant la dégradation biochimique de la matière (Mounir et al., 2012a). Elle améliore les cinétiques de séchage en augmentant la diffusivité et l'accessibilité initiale, élimine les contaminations microbiologiques, bactériennes et par les insectes (Mounir et al., 2011a) (Albitar et al., 2011a) ce qui contribue à une amélioration de la qualité en termes des propriétés organoleptiques et nutritionnelles et du comportement physique du produit fini. Enfin elle génère une réduction des coûts, par diminution des besoins énergétiques.

I.1.3. Cinétique de séchage

Au cours de l'opération de séchage, un suivi de la cinétique de séchage $W=f(t)$ a été réalisé grâce à la mesure de l'évolution de la masse des échantillons à intervalles réguliers au cours du séchage. Deux mécanismes majeurs ont été établis au niveau du modèle de cinétique de séchage :

La première étape est définie comme une interaction entre la surface du produit et l'air ambiant. Il s'agit d'une étape courte, au cours de laquelle le flux d'air provoque un transfert de chaleur externe par convection et un transport de vapeur à la surface d'échange, suivis de l'élimination de la vapeur dans l'atmosphère environnante. Des scientifiques ont supposé que cette étape s'effectue à un taux de séchage constant, mais avec un rétrécissement au niveau de la surface et une activité de l'eau qui diminue (McMinn and Magee, 1999) (Maritza et al., 2012). Ces 2 constatations suggèrent que lors de cette étape il existe une chute du taux de séchage et qu'elle ne s'effectue donc pas selon un taux constant.

Pour assurer un séchage efficace de la surface, chauffer et transporter la vapeur, il faut que les conditions d'écoulement d'air soient suffisamment intensifiées. Ainsi les caractéristiques du flux d'air doivent être optimisées comme la vitesse, l'humidité et la température. Cette étape initiale, qui sert à

une évacuation rapide de l'eau, est courte et définie par l'accessibilité de départ δW_s exprimée en g H₂O/100 g base sèche (Lebovka et al., 2016).

La deuxième étape est la phase de diffusion. Il s'agit d'un processus long, qui se déroule entre la partie intérieure de la matrice et la surface. Il consiste en un transfert de chaleur, qui se fait par conduction, couplé à un transfert d'humidité dû aux forces capillaires et à la diffusion interne de liquide et de vapeur à l'intérieur de la matrice (Mounir and Allaf, 2008a). C'est la partie essentielle dans le procédé de séchage, considérée comme responsable du ralentissement éventuel du processus à cause d'une diffusion interne faible (et donc défavorable vis-à-vis du séchage). La diffusion capillaire permet le transfert d'eau vers la surface. Cette étape est limitée par le seul transfert interne de masse, qui s'effectue par diffusion de type « Fick », avec le gradient de rapport de concentration comme force motrice. Le transport de masse externe vers le milieu environnant étant intensifié, par l'optimisation des paramètres du flux d'air, seuls les transferts internes (de masse et de chaleur) sont les facteurs limitants (Al Haddad et al., 2007a). Enfin le transfert de masse interne est considéré comme le processus limitatif car la diffusivité de chaleur est généralement beaucoup plus élevée que la diffusivité de masse effective.

Au cours de cette étape la diffusivité effective D_{eff} exprimée en (m²s⁻¹) a été définie. Pendant cette étape, la surface d'échange capte directement une température élevée, qui génère une diffusion progressive de la chaleur à l'intérieur de la matrice. Nous avons un phénomène de condensation-évaporation de l'eau présente à l'intérieur des pores de la matrice. Ce phénomène renforce considérablement le transfert de chaleur car la conductivité thermique effective aura des valeurs plus élevées que la valeur statique standard. En fait, cette étape dépend des plusieurs facteurs tels que la teneur en eau, la température, les porosités ainsi que le degré et la taille de distribution des pores (Mounir et al., 2012a).

I.1.4. Technique de texturation par Détente Instantanée Contrôlée DIC

I.1.4.1. Procédé DIC

Alors que le puffing, le popping, l'extrusion, etc. semblent concerner une famille particulière de matériaux (produits amylacés, etc.), le procédé de détente instantanée contrôlée (DIC) peut être considéré comme une opération de modifications structurelles de la plus large variété de matériaux naturels.

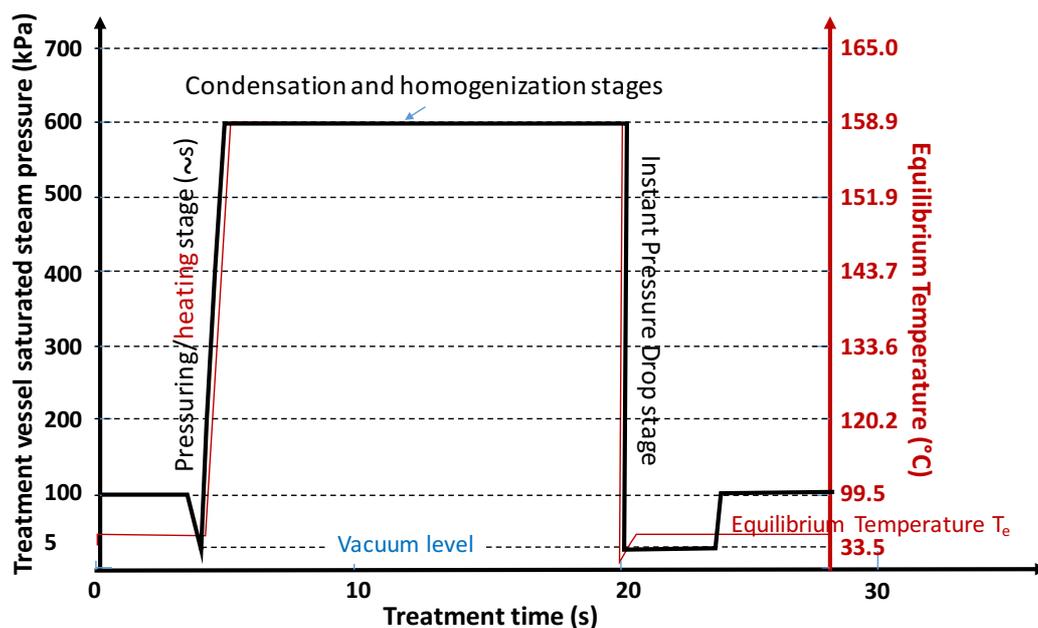


Figure 2. Variation de température et de pression durant le traitement par le réacteur DIC (Allaf et al., 2012)

Les travaux de recherche réalisés sur la technologie de détente instantanée contrôlée (DIC), aux deux niveaux fondamental et applications industrielles (Allaf et al., 2014b) (Mounir et al., 2011b) (Albitar et al., 2011b), ont prouvé la spécificité du fondement théorique basé sur la thermodynamique de l'instantanéité : loin de l'équilibre, les processus se situent entre les deux limites asymptotiques quasi-statique (thermodynamique classique) et instantanée. Les processus s'intéressant à des transformations se déroulant en un temps supposé nul (généralement entre 20 et 100 millisecondes), impliquent généralement une diminution du degré de fluctuation du mouvement de translation aléatoire des particules, et donc une diminution tout autant instantanée de la température. Le débit de refroidissement peut atteindre des niveaux exceptionnels de 1500 à 2000 kW/m² de produit (Allaf et al., 2018a).

La DIC peut être considérée comme un procédé d'intensification de nombreuses opérations unitaires de décontamination, séchage, extraction, transformation réactive enzymatique, chimique, etc... (Mounir et al., 2012b) (Berka-Zougali et al., 2010). Le traitement pratique par DIC implique un processus de type HTST (High Température- Short Time), réalisé généralement à l'aide de vapeur d'eau saturée sous haute pression de vapeur d'eau (de 0,5 à 1 MPa), soit une température de 60 °C à 170 °C. La courte durée de traitement (10 à 60 sec) comporte une étape d'injection de vapeur (d'une durée inférieure à 5 s) impliquant une condensation de vapeur sur la surface du produit (la teneur en humidité peut augmenter d'une certaine quantité ΔW voisine de 0.1 g H₂O/g m.s.), suivi d'un temps d'homogénéisation pratique (approximative) au sein du produit de la température et d'eau condensée. A la suite de cette étape de stabilisation, la chute abrupte de pression est souvent obtenue vers le vide (réservoir à vapeur maintenu sous 3 à 5 kPa). La durée de détente (Δt de 20 à 200 ms) est un paramètre essentiel dans les processus considérés ; elle implique une très grande vitesse $\Delta P/\Delta t$ souvent supérieure à 5.10^5 Pa.s^{-1} . De ce fait, la détente ainsi réalisée peut être considérée comme une transformation thermomécanique de type instantanée. Elle implique, d'une façon tout autant instantanée : i/ une autovaporisation d'une certaine quantité de molécules volatiles, principalement de l'eau (la teneur en humidité subit une diminution ΔW voisine de -0.11 g H₂O/g m.s.), ii/ des contraintes mécaniques au sein de la matière permettant souvent une nouvelle texturation de la structure, iii/ un refroidissement de la matière impliquant la possibilité d'un dépassement, au voisinage de la transition vitreuse, de la zone de «collapsing» ce qui conduit à la préservation (Haddad et al., 2008) de la nouvelle structure souvent expansée, et iv/ l'arrêt de la dégradation thermique.

I.1.4.2. Description de l'équipement DIC

Un réacteur DIC se compose généralement de quatre parties principales présentées dans la (Figure 3) (Allaf, 2014) (Allaf, 2002) (Allaf and Vidal, 1988) :

1. Une chambre de traitement dans laquelle les produits sont traités à haute température (souvent de 80 à 200 °C) sous haute pression de vapeur d'eau (de 0.8 jusqu'à 10 bars). Elle est de forme cylindrique de 22 cm de diamètre et d'un volume de 12 litres.

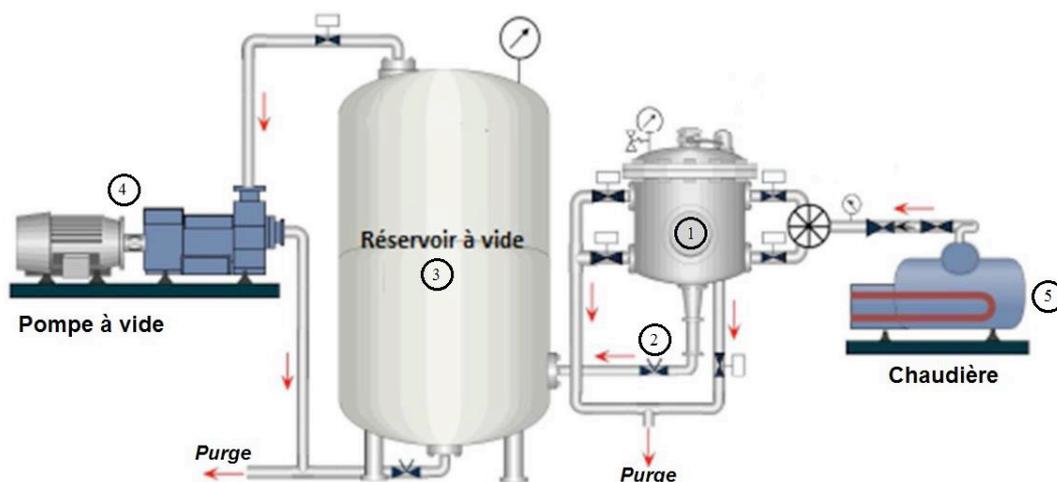




Figure 3. Schéma d'un réacteur DIC de taille laboratoire : (1) chambre de traitement avec double enveloppe ; (2) vanne de détente abrupte ; (3) réservoir à vide ; (4) pompe à vide ; (5) chaudière

2. Un système de vide : comportant une pompe à vide à anneau liquide de 4 kW (HIBON, France) capable d'établir un niveau de vide voisin de 4 kPa dans un grand réservoir de volume de 1600 litres soit 130 fois supérieur à celui de la chambre de traitement. Ce réservoir à vide comporte également une double enveloppe qui permet par circulation d'un fluide de refroidissement, de contribuer à l'instauration du vide dans ce réservoir ; le niveau de vide pouvant ainsi atteindre 2,5 kPa.
3. Un système de connexion : La chute abrupte de pression (*détente instantanée*) est assurée grâce à une connexion de grande section à ouverture très rapide entre la chambre de traitement et le réservoir à vide. Il s'agit d'une vanne sphérique électropneumatique de 20 cm de diamètre, ce qui permet d'obtenir la chute de pression vers le vide en une durée souvent comprise entre 20 et 40 voire 100 ms.
4. Un système de capteurs, d'acquisition, de stockage, de traitement des résultats et de commande automatique : Un ensemble de capteurs, cartes électroniques et logiciel d'acquisition permet l'acquisition et le stockage des données dans un ordinateur. Le paramétrage et le fonctionnement sont gérés par un boîtier d'automate programmable.

I.1.4.3. Les principales étapes techniques de la DIC :

1. Instauration d'un vide initial :

Cette étape consiste en l'instauration d'un vide initial dans la chambre de traitement où, préalablement, le produit a été placé sous pression atmosphérique. Il s'agit d'une certaine préparation de l'étape ultérieure de chauffage par vapeur sèche saturée, en vue d'assurer un contact très intime entre la surface du produit et la vapeur d'eau. Il s'agit donc d'aboutir à une bonne augmentation du transfert thermique en raison du couplage entre la convection et la condensation de la vapeur à la surface du produit et d'une amélioration de la diffusion de l'eau ainsi condensée au sein du produit.

2. Injection et maintien du niveau de la vapeur :

Il s'agit d'instaurer une pression de vapeur d'eau saturée conduisant à une augmentation en quelques secondes de la température du produit. Le niveau de pression de vapeur peut être maintenu constant ou subir une augmentation progressive ou éventuellement par paliers. L'équipement au sein du laboratoire utilise une pression absolue maximale de 7 bars et une température limitée à 160 °C.

3. Détente instantanée vers le vide :

Cette étape est caractérisée par une détente abrupte vers le vide. La pression dans la chambre de traitement chute du niveau thermodynamique de HP/HT pour atteindre le niveau de vide à l'équilibre (légèrement supérieur à 7 kPa) en une durée de quelques millièmes ou centièmes de seconde (<0.2 s). Il s'en suit un phénomène d'auto-vaporisation partielle de l'eau, un refroidissement et une expansion éventuelle plus ou moins marquée du produit.

4. Remise à la pression atmosphérique :

La dernière étape de retour vers la pression atmosphérique a pour principal objectif la récupération de la matière ainsi traitée. Il est souvent possible d'instaurer cette augmentation de pression à l'aide d'un flux d'air réparti sur la surface de la matière en vue d'assurer un refroidissement encore plus intensifié de la surface de la matière. En effet, un flux fin d'air extérieur vers le vide assure une certaine détente rapide et donc une chute non négligeable de la température. Ce refroidissement est réalisé par contact et par évaporation éventuelle d'une quantité supplémentaire résiduelle d'eau superficielle du produit.

I.1.4.4. Les avantages de DIC

La DIC peut être considérée comme procédé de texturation du produit capable d'améliorer certaines caractéristiques de la matière et donc des opérations unitaires (Mounir et al., 2012c)

1. Réduction du temps de séchage par convection,
2. Augmentation de la vitesse de réhydratation du produit séché,
3. Préservation de la couleur du produit,
4. Faible coût d'investissement et de production,
5. Stérilisation de type UHT capable d'opérer sur les solides et la poudre, avec un effet spécifique additionnelle d'explosion des bactéries, sous leurs deux formes végétative et sporulée,
6. Absence de dégradation thermique : préservation de forme, de texture, de couleur,
7. Meilleure préservation de l'environnement : réduction des rejets en eaux usées et absence ou élimination de solvants.

La technologie de la détente instantanée contrôlée (DIC) ne se limite pas à la production alimentaire. son utilisation est élargie aux différents secteurs en fait sa capacité à extraire l'huile, son efficacité dans la préservation du bois archéologique, pour le traitement du tabac, ainsi que dans les secteurs pharmaceutique et cosmétique.

CHAPITRE I.2. Le caroubier

I.2.1. Origine et situation géographique

Le caroubier est un mot venant de l'Arabe el kharroub. Son nom scientifique est *Ceratonia siliqua* L. et il appartenait à la famille des légumineuses (*Fabaceae*). Il est connu aussi sous le nom *algarrobo* en espagnol, *carroubo* en italien, *caroubier* en français (Batal et al., 2013). D'après la littérature, le lieu d'origine du caroubier est inconnu. Certains auteurs comme SCHWEINFURTH (1894) il serait d'origine du Sud de l'Arabie (Yémen), d'autres, comme ZOHARY (1973), ont rapporté qu'il appartiendrait à la flore d'Indo Malaisie, groupé avec *Olea*, *Laurus*, *Myrtus*. Alors d'autres auteurs, comme VAVILOV (1951) et DE CANDOLLE (1983), ont considéré qu'il venait de la région Est méditerranéenne, comme Turquie et Syrie. Anciennement, le caroubier a été introduit par les Grecs, les Arabes et les Berbères de l'Afrique du Nord, en Grèce, en Espagne, en Italie et au Portugal (Calixto and Cañellas, 1982). Il a également été implanté dans plusieurs pays, dans des régions à climat méditerranéen, comme l'Australie, l'Etats-Unis et les Philippines (EVREINOFF, 1947). Aujourd'hui, il est répandu dans toute la région méditerranéenne, principalement au Liban, Syrie, Palestine. En plus, il se trouve à l'état naturel dans différents pays, notamment Egypte, Algérie, Maroc, Portugal, Grèce, Espagne et Italie (Dakia et al., 2007). Il peut persister dans des pays à climats chauds et semi-arides comme l'Australie, l'Etats-Unis, l'Argentine et l'Afrique de sud. C'est une espèce, xérophile, thermophile, sclérophylle et calcicole, ayant d'énormes intérêts socio- économiques et écologiques

I.2.2. Description botanique et morphologique

Le genre *Ceratonia Siliqua*, typiquement méditerranéen, se développe dans des climats chauds. Cet arbre est lent de croissance, en particulier au début, et vit longtemps jusqu'à 500 ans (Biner et al., 2007) ; (Bouzouita et al., 2007). Il peut atteindre une taille de 15 à 17 mètres de hauteur (EL KAHKAHI et al., 2016a). Il possède un gros tronc dont la base peut atteindre 2 à 3 mètres de diamètre, ayant une écorce rugueuse de couleur brune, et une cime très étalée. Il a des feuilles persistantes de grande taille, qui atteignent 10 à 20 cm de longueur, composées de 4 à 10 folioles ovales ou elliptiques (3 à 7 cm de longueur) opposées, de couleur vert luisant à la face supérieure et vert pâle à la face inférieure. Il perd ses feuilles en juillet et tous les deux ans. Le caroubier a des racines fortes qui pénètrent dans le sol pour atteindre une profondeur de 18 m ou même plus (Gharnit et al., 2006).



Figure 4. Arbre, Tronc, Gousse de forme dioïque de caroubier (a : photo personnelle, Université Libanaise ; b et c : photo internet)

Le caroubier est un arbre dioïque rarement monoïque (Batal et al., 2013). Les fleurs de caroubiers sont petites et groupées en grappes latérales de couleur pourpre et parfois rougeâtre. Elles donneront naissance, après fécondation, aux fruits appelés gousses. Les gousses du caroubier, nommées

caroubes, sont réunies en grappes simples. Elles sont de grande taille : 10 à 30 cm de longueur, 1.5 à 3 cm de largeur et 1 à 2 cm d'épaisseur (Dakia, 2003), et pèsent environ 15 à 30 grammes. La pulpe jaune pâle contenue dans les gousses est farineuse et devient sucrée à maturité. Les graines de caroube se trouvent dans les gousses à raison de dix à quinze graines par gousse, de couleur brune et de forme ovoïde aplatie, séparée intérieurement par des cloisons pulpeuses. La longueur et la largeur pour chaque graine sont respectivement de 8 à 10 mm et de 7 à 8 mm (Gubbuk et al., 2010). Ces graines sont de poids sensiblement identique et deviennent très dures à maturité. Elles étaient utilisées par les anciens comme unité de mesure pour peser les pierres précieuses, d'où le mot « carat » (1 carat = 2 grammes).



Figure 5. Gousses de caroube immatures (a) et matures(b) (Liban, 2016)

La caroube à une couleur verte dans la phase immature, puis devient brun foncé dans la phase de maturité. Pour atteindre la phase de la maturité, la caroube comprend trois phases de développement et la maturité est atteinte au bout de 9 ou 10 mois. La première phase se déroule en automne et en hiver, caractérisée par une croissance lente. La deuxième phase se déroule au printemps, caractérisée par une croissance rapide des gousses. La troisième phase se déroule au mois de juin et juillet, pendant laquelle la gousse mûrit et se durcit.

I.2.3. Graines de caroube

Les graines de caroube sont appréciées et recherchées pour leurs qualités et multiples usages industriels (Makris and Kefalas, 2004a). Elles sont de forme ovale, petite et aplaties, avec un pôle basal tronqué et écrasé en zone apicale, très dures et présentent une grande résistance.



Figure 6. Les différentes parties de la graine de caroube

Les graines de caroube sont constituées de trois parties : le tégument, l'endosperme et le germe. Son tégument (ou cuticule) est lisse, représente 30 à 35 % du poids sec de la graine, de couleur brun rougeâtre et brillant (Dakia et al., 2008) (Dakia et al., 2007). Il recouvre la graine et est constitué

principalement de cellulose, de lignine et de tannin. La deuxième partie s'appelle endosperme ou gomme de caroube, qui représente 40 à 50 % du poids de la graine, c'est la partie la plus intéressante. Il constitue le tissu de réserve enrobant un germe ou embryon et possède une teneur élevée en galactomannane, qui est brute. La troisième partie est le germe, qui représente 15 et 30% du poids sec de la graine. Il est soluble dans l'eau, constitué de lipides insaturés et possédant une valeur énergétique élevée due à son taux important de protéines (Fernandes et al., 2015).

I.2.3.1. La gomme de caroube

La gomme de caroube est fabriquée à partir de l'endosperme de la graine après élimination de la cuticule et du germe (BUREŠ et al., 2004). Elle est composée de polysaccharides, qui ont pour fonction de servir de réserve de nourriture pour l'embryon lors de la germination et qui sont appelés galactomannanes. En anglais, la gomme de caroube est traduite par «Carob Bean Gum» ou plus couramment «Locust Bean Gum» (LBG), connue sous le sigle E410 dans les additifs alimentaires, commercialisée sous forme de poudre blanchâtre (Dakia, 2003). La structure chimique fine d'un galactomannane de caroube est fortement liée au comportement physique qu'il développe en solution aqueuse. Grâce à ses propriétés stabilisantes, épaississantes, agglomérantes et gélifiantes, la gomme mucilagineuse de caroube a conquis des domaines de plus en plus pointus comme les industries alimentaire, pharmaceutique, textile et cosmétique (KONATÉ et al.). La composition chimique de gomme de caroube commerciale comprend 1% de cellulose et de lignine, 1% de lipides et 1% de minéraux, 4% de protéines 10 à 13% d'humidité, et la quantité la plus grande est le galactomannane de 80 à 85 % (Andrade et al., 1999).

Table 1. Composition chimique de la gomme de caroube (Lopes da Silva and Gonçalves, 1990).

Constituants	Pourcentage % M.S.
Galactomannanes	80-85
Protéines	4
Celluloses et lignine	1-4
Cendres	1
Humidité	13
Lipides	1

I.2.3.2. Structure chimique de la gomme de caroube

En général, les différents types de galactomannanes possèdent une structure similaire mais l'arrangement des substituants galactosyl sur la chaîne de mannose est très différent d'un galactomannane à l'autre, selon l'origine de l'espèce végétale (Moreira and Filho, 2008a).

Les galactomannanes ont une masse moléculaire élevée située entre 30.000 et 300.000 g/mol. Ils possèdent la même structure, formée par un enchaînement linéaire de β -D mannose avec des branchements constitués d'une seule unité α -D galactose liée en α (1-6). La caroube compte en moyenne une unité galactose pour quatre mannoses, (Moreira and Filho, 2008a).

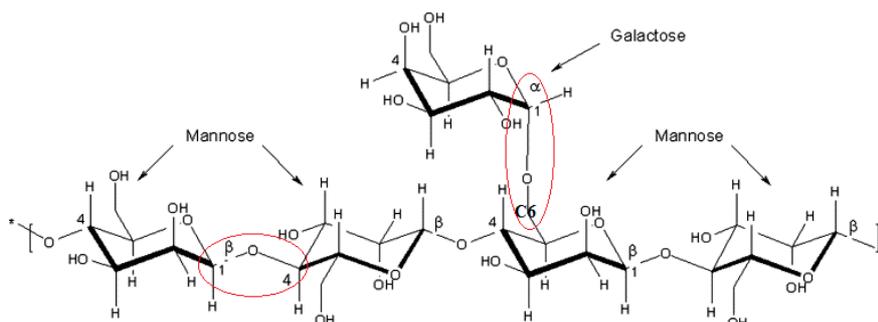


Figure 7. Structure de la gomme de caroube ; rapport mannose (α 1,4) galactose (β 1,6).

Dans la littérature, trois éléments de caractérisation structurale sont principalement décrits pour établir une distinction entre les différents types de galactomannanes : leur teneur en unités galactose, exprimée par le rapport mannose sur galactose (M/G) ; la répartition des unités galactose le long de la chaîne de mannane ; et aussi leur masse molaire (Mahmoud, 2009) (Azero and Andrade, 2002a). Les interactions moléculaires et les propriétés rhéologiques des solutions de galactomannanes sont influencées par cette différence au niveau de la microstructure. Par ailleurs, les galactomannanes sont des polysaccharides hydrosolubles et neutres.

1.2.3.2.1. Masse moléculaire de la gomme de caroube

Les galactomannanes présentent des associations intermoléculaires, qui persistent souvent même à faible concentration (C = 0,1%) et qui contribuent à des valeurs de masse moléculaire artificiellement élevées. Ils ont été déterminés par chromatographie d'exclusion stérique (Viscotek, Malvern, UK). La masse moléculaire moyenne était estimée à $0,812 \cdot 10^6$ Da. La viscosité intrinsèque dépend de la longueur de la chaîne de mannose et non pas de la concentration en chaînes latérales de galactose.

1.2.3.2.2. Propriétés physico-chimiques de la gomme de caroube

Les propriétés d'un polysaccharide pour une application donnée dépendent essentiellement de son action sur l'eau, de ses pouvoirs épaississant, gélifiant, stabilisant, émulsifiant et texturant, de sa résistance aux traitements thermiques (congélation, chauffage...), de sa non-digestibilité, du pH et de la température (Aubin Dakia et al., 2010).

1.2.3.2.3. Propriétés Rhéologiques

1.2.3.2.3.1. Viscosité et propriétés épaississantes

Le facteur température exerce une forte influence sur la gomme pure, car elle peut induire une dégradation par rapport à la gomme non pure qui possède des matières protectrices qui évitent la dégradation des galactomannanes. Les composées protéiques semblent jouer ce rôle en raison d'une forte interaction des acides aminés avec les petites chaînes libres qui sont impliquées dans la dégradation de la molécule sous haute température (Kök et al., 1999).

L'effet épaississant des gommes alimentaires est caractérisé par leur viscosité en solution. Le degré d'épaississement varie avec les types de gommes, et la majorité des gommes développe une grande viscosité à très faible concentration, habituellement inférieure à 1%, grâce à ses fortes capacités de rétention d'eau non assimilable par l'organisme (Batal et al., 2013).

La gomme de caroube est employée dans une large gamme de produits comme additif, dans les industries alimentaire et non alimentaire, en raison de sa capacité à fournir une viscosité élevée, même à de faibles concentrations (<1%) et à fonctionner comme liant de l'eau. Une augmentation de la concentration des molécules de galactomannanes en solution entraîne une interpénétration des chaînes macromoléculaires, qui sert à la création d'enchevêtrements plus ou moins denses, et favorisent donc l'établissement d'interactions interchaînes (Aubin Dakia et al., 2010). Tous ces phénomènes aboutissent à une augmentation de la viscosité et expliquent la plus forte dépendance de la viscosité avec la concentration par rapport à d'autres polymères (Aubin Dakia et al., 2010).

1.2.3.2.3.2. Solubilité de la gomme de caroube

La solubilité des galactomannanes en milieu aqueux ne dépend pas d'une quelconque fusion de zones cristallines mais elle dépend principalement d'une extraction polymère – solvant. Cela implique que cette solubilité est liée aux dissolutions préalables, à l'équilibre entre les interactions molécules-molécules et molécules-solvant, à la nature physicochimique des molécules ainsi qu'à l'état physique de la matière (Andrade et al., 1999).

La distribution des galactoses substitués influence la viscosité et la solubilité des galactomannanes. En effet, dans la structure chimique de galactomannane, les résidus galactopyranoses représentent les parties hydrophiles de gomme, et donc, lors de la mise en solution, plus le degré de substitution en

galactose augmente, plus la solubilité dans l'eau des galactomannanes est importante et facile même si la solution est froide (Kök et al., 1999) ; (Moreira and Filho, 2008). Les zones des galactomannanes non-substitués par des galactoses sont responsables des interactions intra- et intermoléculaires, par le biais de ponts hydrogènes. L'élévation de la température a une influence sur la solubilité et induit une dissolution totale avec une grande viscosité, si elle est accompagnée d'une agitation forte. C'est le cas de la gomme de caroube qui atteint sa solubilité maximale, grâce à un chauffage de 80°C durant 30 min (Dakia et al., 2010) (Dakia et al., 2008). Par contre, les polysaccharides peu ou pas ramifiés par des galactopyranoses, sont difficilement solubles et seront instables, formant parfois des amas de polymères, pouvant cristalliser ou précipiter en solution (Pollard et al., 2007).

En outre, la gomme de caroube possède une structure qui a des propriétés «rhéofluidifiantes», c'est-à-dire que sa viscosité diminue (exprimée en Pa.s) lorsque la vitesse de cisaillement augmente (exprimé en s^{-1}) et vice-versa. Par exemple, si nous exerçons une pression sur un tube de mayonnaise, cette dernière s'écoule plus facilement, il s'agit donc d'un produit rhéofluidifiant. D'après (Gillet et al., 2014a) quand le cisaillement augmente, les chaînes de galactomannanes vont se séparer et s'orienter parallèlement. Cette réorganisation des molécules est responsable de la diminution de la viscosité. L'effet rhéofluidifiant est réversible.

1.2.3.2.3.3. Propriétés d'association de gomme de caroube

Le galactomannane est utilisé dans de nombreux produits alimentaires, seuls ou en interaction avec d'autres polymères et conduit à des changements de comportement rhéologique. Il possède la propriété de former des gels physiques, plus denses ou plus rigides, par association avec la protéine de soja (Dos Santos et al., 2015). Il réagit en synergie avec le xanthane pour former des gels thermoréversibles qui restent stables à la congélation (Rinaudo, 2001) (Secouard et al., 2007) et avec le carraghénane pour former des gels plus consistants et plus élastiques (Arnaud et al., 1988) (Saha and Bhattacharya, 2010), pour fabriquer des substituts de gélatine. Les galactomannanes utilisés seuls ne permettent pas d'obtenir des textures gélifiées ou des solutions visqueuses. La force des interactions dans ces mélanges augmente avec la diminution de la teneur en galactose dans le galactomannane.

1.2.3.2.3.4. Influence ue galactomannane sur les propriétés émulsifiantes

Une petite quantité de protéine présente dans les préparations des polysaccharides est responsable des propriétés émulsifiantes d'après (Iseki et al., 2001). Les propriétés d'agent de surface des gommages caroube sont des propriétés intrinsèques à ces polysaccharides et ne sont pas le fait d'une quelconque présence d'impuretés de nature protéique (Garti and Reichman). Ces gommages ont pour fonction de stabiliser les émulsions en formant un film liquide autour des gouttelettes grâce à leurs propriétés rhéologiques.

1.2.3.2.3.5. Utilisation de la gomme de caroube et applications

Les polysaccharides suscitent de plus en plus l'intérêt des industries alimentaires et non-alimentaires. Ainsi, la gomme de caroube mucilagineuse est utilisée dans plusieurs produits commerciaux (El Batal et al., 2016) ; elle permettrait d'améliorer la texture, fixer l'eau et retarder la cristallisation, épaissir les solutions, stabiliser suspensions et émulsions, et former des gels (Patmore et al., 2003).

La gomme de caroube est utilisée en industrie alimentaire pour la fabrication d'un grand nombre de denrées alimentaires : crème glacée, soupe, sauce, biscuit, tourte, confiserie, produits de boulangerie et nourriture des animaux. Par ailleurs, elle est appliquée dans les domaines techniques ou non-alimentaires (Dakia et al., 2007) : en imprimerie, photographie, textile, matière plastique, encre, cirage, matière adhésive, pharmaceutique par encapsulations des comprimés (Sandolo et al., 2007), cosmétique (Dickinson, 2003a) et plus récemment dans l'industrie pétrolière, mais également comme produit antidiarrhéique.

Table 2. Utilisations industrielles de la gomme de caroube (Dakia et al., 2007).

Utilisations industrielles non alimentaires	Applications
Pharmaceutiques	Fabrication de pommades, de comprimés, de dentifrice...
Cosmétiques	Emulsions et mousses, mousse à raser
Textiles	Épaississant de coloration
Papier	Produit de flottation pour matériel de couverture ; épaississant pour traitement de surface
Chimiques	Colles, coloriage
Pétrole	Polissage, teinture, allumettes, pesticides
Explosifs	Renforcement de la solidification liant d'eau pour les explosifs

CHAPITRE I.3.

Le tournesol et sa culture

I.3.1. Généralités

Le tournesol est appelé grand soleil ou soleil des jardins, car il a tendance à suivre la position du soleil pendant la journée. C'est une plante oléagineuse annuelle appartenant à la famille des Astéracées. Son nom scientifique est *Helianthus annuus* L, issu du grec : Helios pour soleil et anthos pour fleur. C'est une espèce diploïde ($2n=2x= 34$) et est répandue sur tous les continents en raison de sa rusticité et sa faible exigence en intrants comme l'eau. Le genre *Helianthus* comporte 49 espèces, répartis en 4 sections : *Divaricati* (31 espèces), *Helianthus* (11 espèces), *Ciliares* (6 espèces) et *Agrestes* (1 espèces) (Schilling et Heiser, 1981). Le tournesol est l'une des plus importantes des cultures oléagineuses dans le monde. Il est cultivé pour ses graines qui apportent la plus grande valeur économique en tant que source d'huile alimentaire avec une teneur voisine de 44-45%. Par ailleurs, le résidu d'extraction ou tourteau, riche en protéines, est valorisé pour la nutrition de bétail et comme biomatériau.

La distinction des diverses variétés du tournesol se fait en fonction de différents teneurs en acides gras et répond généralement aux besoins et exigences technologiques des industries alimentaires et non alimentaires. Pour le secteur alimentaire, le tournesol possède des effets bénéfiques sur la santé humaine. Il est considéré comme source de vitamine E, un produit diététique en raison de ses propriétés anti-cholestérol. Il entre également dans la fabrication de margarine, de conserves, de sauces pour salades, comme huile de table et de préparations pour nourrissons. Dans le secteur non alimentaire, l'huile de tournesol oléique est utilisée en raison de sa teneur en d'autres acides gras, mais aussi en raison de la présence de composés mineurs favorables à la fabrication de produits pharmaceutiques ou cosmétiques, lubrifiants, agents de nettoyage, solvants dans le domaine des peintures. Elle peut être utilisée tout autant pour la production de produits comestibles que comme bio-carburant dans les moteurs diesel, souvent à la suite de son estérification en esters méthyliques.

I.3.2. Production mondiale de tournesol

Le tournesol est l'une des cultures oléagineuses les plus anciennes et les plus intéressantes dans le monde. Cette culture est principalement utilisée pour la production d'huile et de tourteaux, depuis 1973. Cette production augmente chaque année d'environ 3% (Gunstone, 2011) et plusieurs études indiquent qu'à l'horizon 2020, cette production devrait atteindre 50 millions de tonnes, ce qui représenterait 10% de la production globale de graines oléagineuses. Plusieurs pays sont producteurs de tournesol, notamment en l'Amérique du Nord. L'Argentine est un producteur important, mais des études récentes archéologiques montrent que la domestication de cette plante a été réalisée dans la région de Mexico (Lentz and Mortensen, 2008). Le tournesol a été introduit en France, qui est la deuxième nation productrice de tournesol de l'Union européenne. Initialement, il avait une fonction de plante ornementale, d'autres utilisations sont apparues : les feuilles pour l'alimentation du bétail, les pétales pour la teinture, les tiges pour la fabrication du papier et, enfin, la plus importante, la production de l'huile à partir de la graine. L'élargissement de l'Union Européenne a fait entrer de grands pays producteurs de tournesol : la Hongrie, le duo Bulgarie - Roumanie, l'Espagne au XVI^e siècle (Soltner 1995) et l'Italie. A la fin du XIX^e siècle, la culture du tournesol a commencé en Russie, sur de grandes surfaces, pour ses graines riches en huile de grande valeur nutritive, et elle y a pris une grande importance (Putt, 1997). En 2011, l'huile de tournesol représentait environ 13% du total des oléagineux consommés dans le monde, avec près de 9,5 millions de tonnes (FAO, 2015).

Par ailleurs, malgré la forte progression de la production mondiale d'oléagineux, passant entre les années 1996/97 et 2003/04 de 260 à 324 millions de tonnes, le tournesol reste la 4^{ème} huile de la production mondiale. Ainsi, alors que l'huile de soja domine la production (59.8%), suivie par la production d'huiles de colza (10%) et de coton (10.4%), l'huile de tournesol occupe la place de (7.4%)

suivie d'arachide (6.7%). La demande chinoise en protéines a réduit l'importance et l'intérêt de la production mondiale de tournesol.

Table 3. Bilan mondial de la Production de tournesol

Bilan mondial de la Production de tournesol (milliers de tonnes)					
Pays	2003-2004	2004-2005	2005-2006	2006-2007	2007-2008
Russie-Ukraine	9 102	7 850	11150	12 050	9 700
Union European	6 155	6 463	9 958	6 483	4 470
Argentine	3 240	3600	3 800	3 500	4 400
Chine	1 743	1 552	1 927	1 900	1 800
Inde	1 700	1 224	1 550	1 280	1 650
Etats Unis	1 209	930	123	972	1 312
Turquie	600	650	750	850	700
Autres pays	3 142	3 133	3 036	3 110	3 344
Total	26 891	25 402	29 994	30 415	27 376

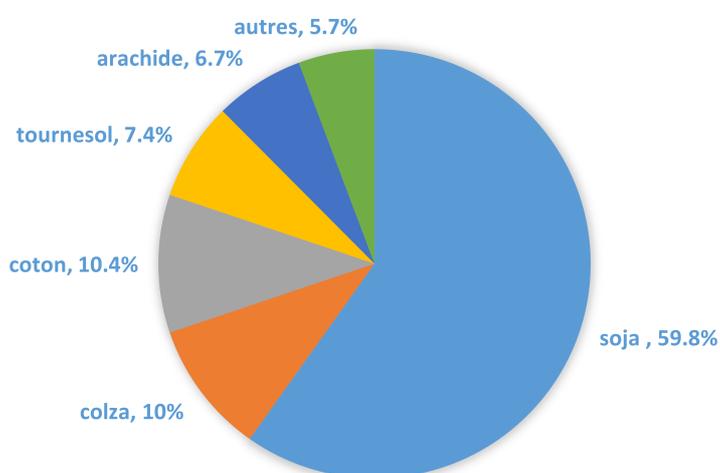


Figure 8. Répartition de la production mondiale de graines oléagineuses en 2002/03 (Anonyme, 2005)

I.3.3. Composition de l'huile de tournesol en lipides, acide gras, et du tourteau, en protéine et composés volatils.

I.3.3.1. Composition de l'akène de tournesol

Le fruit de tournesol, ayant la forme d'une amande striée sur la longueur, est un capitule d'akène. L'akène est un fruit sec, indéhiscent, situé dans l'inflorescence très condensée, le capitule, dont chaque unité florale donne un akène, appelé « graine de tournesol ». L'anthèse commence à la périphérie du capitule et progresse de l'extérieur vers l'intérieur à raison de 4 rangs par jour. Ce phénomène dure environ 10 jours. Au-delà du 30^{ème} jour après l'anthèse du premier parastique, la graine atteint la maturité physiologique. Les akènes diffèrent par leur taux de remplissage, où les parastiques externes ont un taux plus élevé que ceux situés au centre (Connor and Hall, 1997).

L'akène se décompose en deux phases :

- un péricarpe non soudé, dérivé de la paroi de l'ovaire sec et indéhiscent correspondant à la coque de l'akène,
- un embryon recouvert d'un tégument séminal constituant l'amande.

I.3.3.2. Composition de la coque

La coque représente entre 18 à 35% de la biomasse totale de la graine (Hill et al., 1997). Elle est constituée de fibres de cellulose et de lignine environ de 50 à 73% de la matière sèche et d'hémicellulose environ 20% (Connor and Hall, 1997). La coque comporte différents composés, elle est contient une faible teneur en lipides, d'environ 0.9 à 7.1% de la matière sèche, une faible quantité de protéines, environ de 2.8 à 7.1%, ce qui réduit le pouvoir nutritionnel du tourteau utilisé pour le bétail, de l'hémicellulose, 20 à 21%, et une majorité de lignines, avec de la cellulose, avec une teneur de 50 à 68% (Berot and Briffaud, 1983). La croissance du tournesol commence par la coque ; à l'anthèse, le péricarpe pèse environ 2 mg (Connor and Hall, 1997).

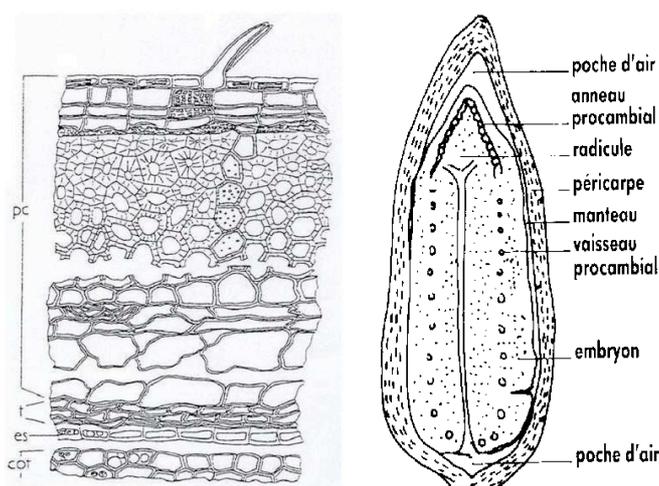


Figure 9. Représentations schématiques de l'akène de tournesol, section transversale du péricarpe (pc), du tégument séminal (t), de l'endosperme (es) et des cotylédons (Assidjo et al., 2005).

Table 4. Composition des coques de tournesol en acides aminés (Cancalon, 1971).

Acide aminés	% MS
Acide aspartique	13.4
Acide glutamique	10.1
Sérine	7.3
Glycine	7.3
Thréonine	5.8
Asparagine	5.8
Hydroxyproline	9.1
Alanine	8
Histidine	2.5
Tryptophane	4.4
Valine	1.6
Méthionine	3.1
Proline	7.3
Lysine	5.1
Arginine	3.6
Leucine	2.2
Phénylalanine	3.3

Dans la littérature, (Campbell and Tesser, 1983) rapporte que la proportion de coque dans la graine de tournesol riche en huile ($\pm 23\%$) est plus faible que dans la graine pauvre en huile ($\pm 43\%$) et Canibe *et al.* (1999) indique que la proportion de coque par kg de graine est au voisinage de 230 g. Ci-dessous, le tableau (Table 4) détaille la composition des coques de tournesol en acides aminés.

I.3.3.3. Composition de l'amande

L'amande de la graine de tournesol est le lieu de stockage de réserves, constituées essentiellement de deux types : les lipides environ 20% et les protéines environ 50% de la matière sèche de la graine (USDA, 2004). Le reste est composé de carbohydrates et minéraux (14%) et de cellulose (15%). Ces réserves sont nécessaires à la croissance de l'embryon, qui est indispensable à la germination et au développement de la future plante. Elles constituent deux cotylédons, composés d'une membrane diaphane et d'un endosperme. L'amande commence sa croissance rapidement après l'anthèse, environ au bout de 8 jours, et atteint 33% de son poids final quand la constitution de la coque s'achève (Rinaldi *et al.*, 2003). En raison du décalage temporel du développement de l'amande et de la coque, un stress apparaît, qui peut altérer le ratio coque/amande de chaque akène (Connor and Hall, 1997).

I.3.4. Constituants lipidiques

L'huile de tournesol est majoritairement constituée de triglycérides ou triacylglycérols contenant les acides gras avec une proportion environ de 95 à 99% d'huile. Le reste de 1 à 5% est composé de phospholipides, d'acides gras libres, d'alcools aliphatiques et triterpéniques, de tocophérols et stérols et de cires appelés composés « mineurs ».

I.3.4.1. Acides gras

Les acides gras AG sont des acides carboxyliques ($R-COOH$), dont le radical R est une chaîne hydrocarbonée plus ou moins longue. Les triacylglycérols ou triglycérides sont constitués d'un glycérol estérifié par trois chaînes d'acides gras.

Les acides gras liés au groupement glycérol peuvent être saturés, mono ou polyinsaturés. Ils s'accumulent dans tous les tissus. Ce sont des composés désignés comme tissus de réserve des graines oléagineuses, essentiels à la germinatives des plantules, à fort potentiel énergétique pour la cellule. Ils sont considérés comme chimiquement inertes et non toxiques.

Dans la plupart des espèces oléagineuses cultivées, la chaîne aliphatique de l'acide gras contient un nombre pair de carbones compris entre 6 et 24 atomes et une fonction acide carboxylique à l'une de ses extrémités. La chaîne aliphatique peut contenir une ou plusieurs bandes insaturées (double liaison) de type *cis*, et généralement en position 6, 9, 12 ou 15 par rapport au carbone 1 de la fonction carboxylique. Alors que, dans le cas des chaînes di- et polyinsaturées, une répétition successive du motif $CH=CH-CH_2$ est présente.

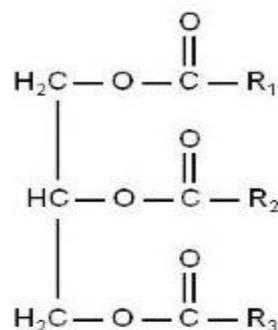


Figure 10. Structure d'un triglycéride (R1, R2, R3 désigne une chaîne carbonée d'acide gras)

L'huile de tournesol se compose d'environ 90% d'acides gras insaturés, les acides oléique (C16 :1) et linoléique (C18 :2) et 10% d'acides gras saturés, les acides palmitique (C16 :0) et stéarique (C18 :0).

D'après la littérature, les premières sélections de lignées à haute teneur en acide oléique par mutagenèse chimique ont été réalisées en Russie d'après Soldatov, 1976. La composition de la teneur en acides gras des triglycérides de l'huile de tournesol varie d'un type à l'autre, elle varie en fonction du génotype. Quatre types de variétés de tournesol peuvent être présentés (Pereira et al., 1999).

1. Le tournesol standard dont la teneur en acide gras oléique est d'environ 20 à 50%.
2. Le tournesol Mid Oléique ou NuSun, dont les teneurs en acide gras oléique sont d'environ 50 et 70%, développé aux Etats-Unis.
3. Le tournesol Oléique, dont les teneurs en acide gras oléique sont d'environ 75% à 88%, développé en Europe depuis les 90.
4. Le tournesol High Oléiques (HO), dont la teneur en acide gras oléique est supérieur à 88%, développées en Europe depuis 2000.

L'huile de tournesol de la variété standard ayant une composition à dominante en acides polyinsaturés (acide linoléique), d'autres variétés de tournesol ont connu un fort développement. Ainsi le tournesol est devenu un sérieux concurrent des autres huiles hautement mono insaturées grâce à l'apparition des premiers mutants riches en acide oléique et à l'évolution des sélections.

Table 5. Composition en acides gras % de différents types de l'huile de tournesol (Ghazani and Marangoni, 2013) ; (Fernandes et al., 2015).

Acides gras (%)	Huile de tournesol standard	Fortes teneur en acide oléique	Mi-oleic	Fortes teneurs en acides stéarique et oléique	Fortes teneurs en acides palmitique et oléique
Acide palmitique C16 :0	5.0–7.6	2.6–5.0	4.0–5.5	6	29
Acide stéarique C18 :0	2.3–4.0	2–4.0	3.0–5.0	21	1.7
Acide arachidique C20 :0	0.1–0.5	0.2–0.5	0.2–0.4	0.2	/
Acide béhénique C22 :0	0.3–1.5	0.5–1.6	0.6–1.1	0.4	/
Acide oléique C18 :1	14.0–39.4	75.0–90.7	43.1–71.8	69	53–57
Acide linoléique C18 :2	48.3–74.0	18.7–45.3	2.1–17.0	4	2.1-4.3

I.3.4.2. Fraction insaponifiable

La fraction insaponifiable représente 0.2 à 2% d'huile et jusqu'à 10% dans le beurre de karité (Champolivier and Merrien, 1996) (Connor and Sadras, 1992). Elle est formée d'un ensemble de composés mineurs ou composés non glycéridiques. Cette fraction reste hydrophobe et soluble dans les solvants aprotiques, après le processus de saponification ou hydrolyse alcaline des esters.

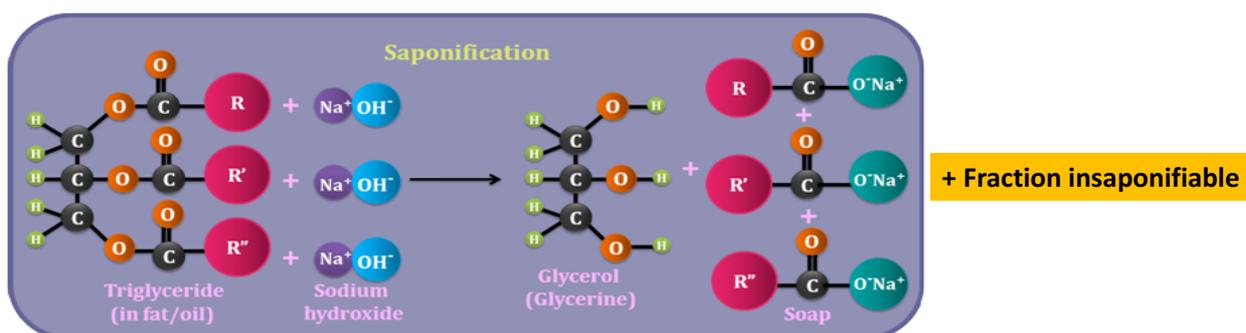


Figure 11. Réaction d'hydrolyse alcaline (saponification) des corps gras.

Par ailleurs, les composés chimiques de la fraction insaponifiable contenue dans un corps gras dépendent de la proportion, de l'origine biologique, des traitements subis comme raffinage et désodorisation, ainsi que de la nature du solvant d'extraction comme l'éther diéthylique ou l'hexane. Parmi ces composés, nous citons les hydrocarbures divers (hydrocarbures aliphatiques, hydrocarbures triterpéniques (squalène) ou tétraterpéniques (carotènes)), les composés terpéniques (alcools triterpéniques penta et tétracycliques, ainsi que les 4-méthylstérols et des stérols), les alcools gras (les cires) et les vitamines liposolubles (vitamine A, D et E).

I.3.5. Composés mineurs de l'akène de tournesol

I.3.5.1. Les tocophérols

Les tocophérols sont constitués d'un noyau chromanol 2-méthyl-6-chromanol et d'une chaîne latérale à 16 atomes de carbone saturée en C₂ (Verleyen et al., 2002a). Il existe deux formes de la chaîne latérale qui diffèrent par la présence de trois doubles liaisons pour les tocotriénols sur cette chaîne et une forme totalement saturée pour les tocophérols. Les tocophérols sont les constituants isomères de la vitamine E. Ils possèdent des propriétés antioxydantes responsables de la stabilité oxydative des huiles d'oléagineux et empêchent le rancissement de l'huile. Il existe 4 formes de tocophérol : alpha-α, beta-β, gamma-γ et delta-δ, qui diffèrent par la position des substitutions des groupements méthyles en C5, C7 et C8 sur le noyau chromanol. Ils sont oxydés facilement par contact avec l'air et la lumière. Par ailleurs, dans des conditions inertes, au cours de la distillation à 200 °C, les tocophérols résistent à la chaleur. A température ambiante, les tocophérols se présentent sous forme d'une huile de couleur jaune pâle et visqueuse. Ils sont solubles dans les solvants apolaires comme l'hexane et insolubles dans l'eau.

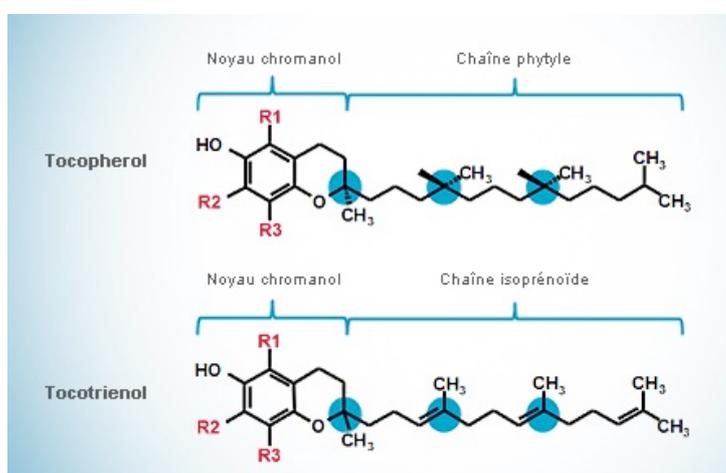


Figure 12. Structure moléculaire des stéréo-isomères de vitamine E.

Table 6. Composition en tocophérols (mg/kg) des principales huiles végétales (Gunstone, 2009).

Huiles végétales	Tocophérols				Total
	A	β	γ	δ	
Soja	100	-	590	260	960
Mais	110	50	600	20	780
Colza	170	50	600	20	780
Tournesol	490	-	50	10	550
Olive	200	10	10	-	220
Palme	260	-	320	70	1180

Le constituant dominant dans l'huile de tournesol est l'alpha tocophérol (Gunstone, 2009) avec des quantités considérables pour les autres formes de tocophérols. La composition des tocophérols pourrait être modifiée selon les génotypes (Velasco and Dobarganes, 2002) selon les conditions environnementales durant la culture et peut varier d'un pays à l'autre (Gotor and Rhazi, 2016a)(Ayerdi-Gotor et al., 2008:11-12) ; (Velasco and Dobarganes, 2002) . Parmi les espèces oléagineuses, le tournesol a une teneur totale en tocophérols de 546 à 1872 mg/kg d'huile selon les génotypes.

I.3.5.2. Les phytostérols

Les stérols végétaux, ou phytostérols, et les esters sont des alcools stéroïdes, qui appartiennent à la famille des triterpènes, formant une famille de composés naturels ressemblant à des corps gras, ayant une structure très proche de celle du cholestérol et qui n'en diffère que par un groupement méthyle ou éthyle sur le carbone 24. Ils sont composés par l'assemblage tétracyclique de cycles

cyclopentaphenanthrène, d'un groupement hydroxyle en position 3 du cycle et d'une longue chaîne de 17 atomes de carbone. Ils sont présents en grande quantité dans les membranes lipidiques des cellules végétales, sous forme libre (β -OH en C3). Les phytostérols sont appelés phytostanols et, lors de l'hydrogénation, ces composés rentrent en compétition avec le cholestérol au niveau de l'intestin, réduisant ainsi l'absorption de ce dernier. Les stérols végétaux sont généralement présents dans les huiles végétales (tournesol, colza, ...), dans les légumes et les fruits. Parmi eux nous pouvons citer : le β -sitostérol, le stigmasterol et le campesterol comme étant les plus abondants, présents sous forme de stérols libres ou d'esters d'acides gras. La teneur en phytostérols est très élevée dans les huiles de tournesol (Gunstone, 2011) ; (Vlahakis and Hazebroek, 2000) et le β -sitostérol est le stérol principal. Cette teneur en phytostérol est affectée par les conditions environnementales pendant le développement des plantes (Ayerdi-Gotor et al., 200811-12) et la génétique ; (Fernandes et al., 2015). Les phytostérols possèdent plusieurs propriétés bénéfiques pour la santé, comme la réduction du taux de cholestérol dans le sang chez l'adulte, le renforcement du système immunitaire et la diminution du risque d'apparition du cancer. En plus, le phytostérol permet de réduire les lipoprotéines de basse densité (cholestérol LDL) dans le sang.

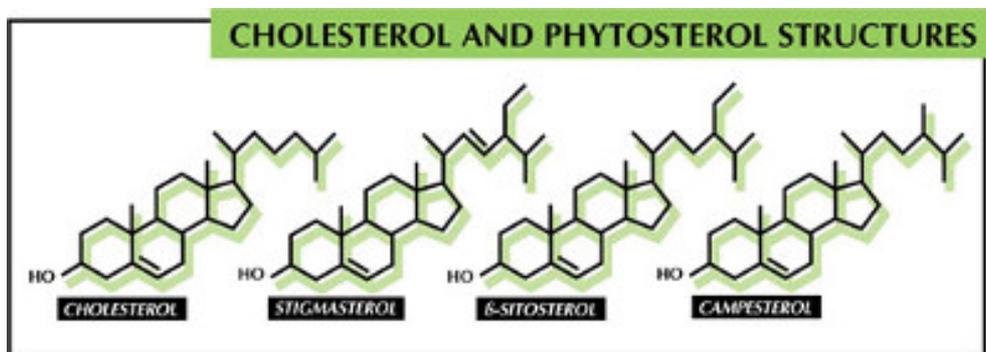


Figure 13. Structure chimique du cholestérol et des principaux phytostérols

I.3.6. Indice de la qualité d'une huile végétale alimentaire

L'huile végétale est l'un des éléments les plus essentiels dans notre alimentation, ayant une fonction nutritionnelle. L'ensemble des caractéristiques physiques, nutritionnelles, sensorielles et organoleptique (Shahidi, 2005) d'un produit nous renseigne sur la qualité de l'huile alimentaire. Ces caractéristiques permettent de définir le degré d'acceptabilité de l'huile par les consommateurs. Cependant, la qualité d'une huile varie selon sa composition et sa stabilité oxydative. La réaction oxydative est une réaction chimique qui conduit peu à peu à une perte de qualité de l'huile, la rendant impropre à la consommation humaine. Elle se traduit par l'apparition d'odeurs indésirables (Choe and Min, 2009), résultant d'une dégradation partielle des acides gras indispensables et des vitamines, mais pouvant également induire une toxicité potentielle de quelques composés de dégradation oxydative des acides gras insaturés.

I.3.6.1. Méthodes de contrôle de la qualité d'une huile de l'état d'oxydation.

Pour l'évaluation de la qualité d'huile, des indicateurs ont été mis au point, tels que :

1. l'indice d'acide, qui représente la proportion d'acides gras libres après une hydrolyse des triglycérides de l'huile par une action chimique ou enzymatique ;
2. l'indice de peroxyde ;
3. l'indice de para-anisidine
4. le profil en acide gras,
5. la teneur en tocophérols et polyphénols, qui sont des composés antioxydants mais aussi des marqueurs de l'altération de l'huile.

La rancidité et les indicateurs cités précédemment sont détaillés dans le tableau ci-dessous.

Table 7. Méthodes d'évaluation de l'état d'oxydation des huiles

Marqueurs d'oxydation	Méthodes
Niveau d'insaturation	Indice d'iode (mesure colorimétrique) (Norme AFNOR NF EN ISO 3961)
Profil en acide gras	Dosage par chromatographie en phase gazeuse après méthanolyse des triglycérides (Norme AFNOR NF EN ISO 12966-2 et 5508)
Teneur en acide gras libres	Indice d'acide par colorimétrie (Norme AFNOR NF EN ISO 660)
Indice de peroxydes	Indice mesure par iodométrie (Norme AFNOR NF EN ISO 3960) ou potentiométrie (ISO 27107)
Indice de para-anisidine : Présence d'aldéhyde	Indice de para-Anisidine par spectrophotométrie (Norme AFNOR NF EN ISO 6885) Test TBA (acide 2-thiobarbiturique) par spectrophotométrie
Taux de polymères	Mesure directe par chromatographie liquide haute performance d'exclusion (AFNOR NF EN ISO 16931) ou par viscosité
Taux de composée polaire	Chromatographie liquide d'absorption et gravimétrie (Norme AFNOR NF EN ISO 8420)
Composée volatile	Mesure par chromatographie en phase gazeuse de l'espace gazeux (AOCS Recommended Practice Cg 1-83, 4-94)
Rancidité	Analyse sensorielle avec juges experts (AOCS Recommended Practice Cg 2-83)
Teneur en diènes conjugués	Mesure par spectrophotométrie UV (Norme AFNOR NF EN ISO 3656)

I.3.6.2. Paramètres déclenchant l'oxydation

Certains facteurs influencent la qualité d'huile produite et donc sa catégorie commerciale. Ils conduisent à une accélération du phénomène d'oxydation. Le principal facteur est l'opération de stockage de l'huile, mais il existe aussi des facteurs propres à chaque huile.

I.3.6.3. Conditions de stockage de l'huile

Au cours de l'opération de stockage de l'huile, certaines conditions favorisent une dégradation de l'huile, comme l'exposition à la lumière qui induit la formation de radicaux libres. En outre, la température joue un rôle important dans la dégradation lors du chauffage de l'huile de 21°C à 49°C. Une durée de stockage d'1 ou 2 mois peut conduire à une augmentation de l'indice de peroxyde pouvant aller jusqu'à 100 méq O₂/kg d'huile pour l'huile raffinée alors que la valeur maximum de l'indice est 15 méq O₂/kg d'huile.

I.3.7. Les facteurs propres à chaque huile

Les facteurs propres de chaque huile sont liés à la composition de l'huile en acide gras impliquant leur degré d'insaturation. Cela signifie que plus l'huile est riche en acide gras insaturés, plus elle s'oxyde facilement. De même, les composés antioxydants, c'est-à-dire les tocophérols, les polyphénols et les phytostérols jouent un rôle important dans la protection contre la dégradation des huiles, car ils ralentissent les phénomènes d'oxydation et augmentent donc la stabilité oxydative de l'huile (Choe and Min, 2009). Les tocophérols sont considérés comme une famille ayant un pouvoir antioxydant principal, par rapport aux d'autres éléments qui sont présents en faible quantité. Plusieurs facteurs peuvent entraîner le déclenchement de l'oxydation, tels que la teneur importante en acides gras libres, un contenu excessif en métaux ou encore la présence de chlorophylle.

CHAPITRE I.4.

Procédé d'extraction des huiles à partir de graines oléagineuses

I.4.1. Introduction

En général, une extraction est une opération utilisée pour extraire certaines molécules ou arômes à partir des matériaux végétaux. C'est une sorte de transfert de matière fluide suivie d'une séparation ou de purification de l'extrait. La matière première subissant l'extraction est, le plus souvent, d'origine végétale, mais les mécanismes d'extraction restent universels dans le cas des produits d'origine animale. Les procédés d'extraction sont toujours en cours de développement et d'optimisation, ils sont, en général, plus efficaces du point de vue consommation d'énergie que les autres concurrents.

Deux procédés sont classiquement utilisés pour extraire l'huile à partir des graines oléagineuses : le procédé par presse mécanique et l'extraction directe par solvant.

I.4.2. Extraction par presse mécanique ou Interactions solide-liquide ;

Le procédé mécanique d'extraction par pressage est fondé sur l'élimination ou l'exsudation du liquide vers l'extérieur du matériau, généralement poreux, à l'aide d'une force de compression. Dans le cas de l'extraction des huiles, l'application de la pression est plutôt recommandée dans le cas des graines très riches en matières huileuses (supérieure à 15%) (Bordin et al., 2014) Les graines oléagineuses, comme les grains de colza et cameline, font partie de cette catégorie. La libération de la matière lipidique localisée dans les cellules de l'amande sous la forme de globules lipidiques, nécessite généralement une opération de filtration.

Les équipements de pressage continuent d'être abordés d'une façon plutôt empirique visant une extraction aussi poussée que possible, tout en préservant la qualité d'huile. Leur développement est fondé sur le savoir-faire des équipementiers et utilisateurs. Parmi les presses utilisées, nous citons les presses hydrauliques (presse à piston) qui fonctionnent en discontinu. L'étude d'une presse hydraulique est basée sur la détermination des paramètres opératoires, tels que la pression appliquée, la température de pressage et l'humidité des graines traitées (Fasina and Ajibola, 1990).



Figure 14. Configuration de presse à mono-vis

A l'échelle industrielle de transformation des graines oléagineuses, les presses les plus utilisées sont des presses mécaniques à vis fonctionnant en continu. Leur fonctionnement est basé sur le phénomène d'extrusion souvent de type mono-vis (Figure 14) et sur les forces de cisaillement qui assurent la libération des molécules d'huile avec des rendements qui dépassent largement ceux obtenus par presse hydraulique (Savoire et al., 2013). Dans le cas des graines oléagineuses, l'extraction est précédée par une succession d'opérations de prétraitement ou préparation de la graine, dans

l'objectif de faciliter la séparation des huiles (Karaj and Müller, 2011). Afin de préserver la qualité de l'extrait, cette opération se fait généralement à froid avec un taux d'huile résiduelle dans le tourteau, estimé très élevé allant de 10 à 20% (Ixtaina et al., 2010). Cette partie d'huile résiduelle sera, si nécessaire, récupérée par une extraction par solvant organique.

Dans de nombreux cas, le pressage est considéré comme une première étape immédiatement suivie d'autres étapes et méthodes d'extraction, visant à récupérer les matières huileuses résiduelles. Les conditions opératoires du pressage dépendent comme tout procédé industriel, de contraintes liées aux propriétés de la matière, telles que sa porosité et sa résistance mécanique, ce qui définit le type de presse adéquat pour garantir des rendements (Savoire et al., 2013) (Rombaut et al., 2014a).

Pour l'optimisation des opérations de pressage des graines oléagineuses, les travaux de recherche ont montré que les technologies utilisant des presses mono-vis sont plus faciles à mettre en œuvre. Par ailleurs, la séparation de l'huile est plus efficace par rapport aux autres technologies appliquées (FAYE).

I.4.3. Extractions par solvant ou Interactions solides/liquides et liquide/liquide

I.4.3.1. Principes physiques de l'extraction

L'extraction est une opération qui permet l'obtention de la molécule ou du composé désiré à partir d'une matrice ou d'un produit alimentaire. Le solvant représente la phase en contact avec la matrice alimentaire qui, sur la base d'une affinité variable, est capable d'enlever ou d'entraîner avec lui, la molécule désirée appelée soluté. La partie résiduelle qui est insoluble et ne représente aucune affinité avec le solvant utilisé représente le raffinat ou tourteau.

Une extraction par solvant organique est donc l'ensemble des phénomènes de transfert de masse à travers une matrice végétale. Il y a formation d'un complexe solvant/soluté, basé sur les phénomènes d'interaction de type solide-liquide, générée par simple contact du solvant utilisé avec le solide. Une notion de vitesse d'extraction sera donc imposée par ce type de transfert comme l'indique la figure A-16 (Lebovka et al., 2011).

- (1) Diffusion du solvant dans le solide ;
- (2) Dissolution du soluté au sein des particules du solide ;
- (3) Diffusion du soluté dissous dans le solvant vers la surface de la particule ;
- (4) Transfert par convection ou diffusion de soluté vers la masse restante de solvant ;

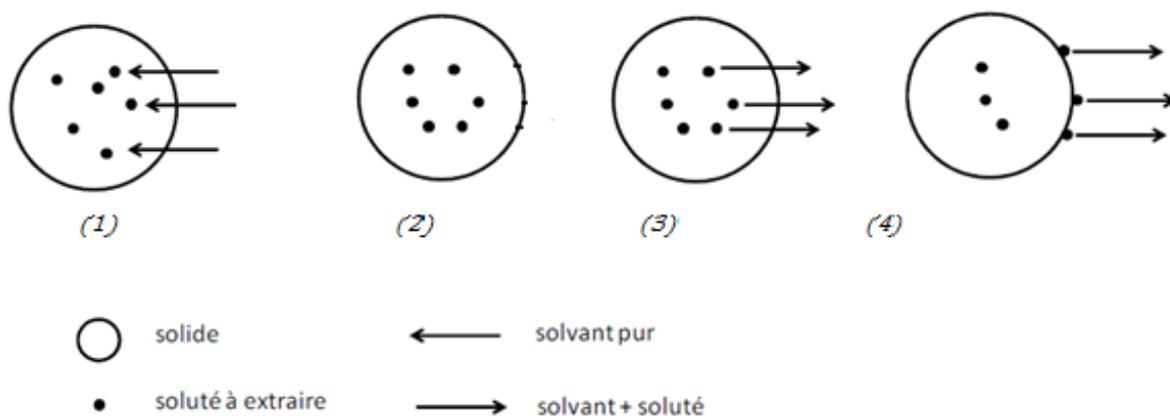


Figure 15. Mécanisme de transfert du soluté de la matrice vers le solvant

I.4.3.2. Familles de solvant

D'un point de vue industriel, l'extraction des huiles végétales est essentiellement réalisée à partir de graines d'oléagineuses et est réalisée par des solvants choisis selon leurs affinités et propriétés vis-à-vis du type d'huile à extraire. Les solvants les plus utilisés sont de nature chlorée et alcoolique, ainsi

que les solvants naturels. Généralement les solvants sont classés sur la base de leurs propriétés physico-chimiques.

1.4.3.2.1. Les dérivés du pétrole

Ce sont des chaînes d'hydrocarbures généralement apolaires et c'est cette propriété-là qui leur permet d'extraire des molécules lipidiques (apolaires). Parmi les solvants apolaires les plus courants, nous pouvons citer l'hexane, qui possède un point d'ébullition de l'ordre de 64,9 °C et qui est capable d'extraire les huiles en préservant leur qualité.

1.4.3.2.2. Les solvants chlorés

Le chloroforme, le trichloréthylène et d'autres sont des solvants ininflammables utilisés pour l'extraction de certaines graines ou tourteaux.

1.4.3.2.3. Les alcools

Pour l'extraction de l'huile de soja par exemple, certaines industries utilisent l'alcool éthylique et, malgré ses avantages considérables, il demeure peu employé à cause des contraintes administratives et environnementales. D'autres types de solvants tels que l'isopropanol restent peu employés à cause des contraintes technico-économiques.

1.4.3.3. Facteurs influençant la performance de l'extraction

1.4.3.3.1. Nature et Composition de solvant

Un solvant est défini comme une substance qui possède le pouvoir de former un complexe avec un soluté bien défini (micelle pour le cas des huiles) (Gérin, 2002). Le choix du solvant est fonction de ses propriétés physico-chimiques telles que : densité, viscosité, point d'ébullition, chaleur spécifique, etc. (Vigneron, 1954). Un solvant doit avoir une grande capacité de dissolution avec une faible température d'ébullition, avec une viscosité faible et être non toxique. Le Table 8, résume les caractéristiques de quelques solvants les plus usuels.

Table 8. propriétés physiques des solvants les plus usuels (Vigneron, 1954).

	Masse volumique (kg/m ³)	Solubilité à 15°C	Polarité	Tension superficielle (mN/m)	Point d'ébullition (°C)	Chaleur spécifique (kJ/kg/°C)
Non ou peu polaires, pour l'extraction de molécules non ou peu polaires						
Heptane	679	0.005	0		98	0.97
Hexane	655	0.014	0	18.4	69	2.18
Toluène	862	0.047	0	28.4	110	1.91
Faible polarité						
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
Forte polarité						
Acétone	788		2.8	23.7	56	2.15
Alcool éthylique	785		1.7	22.2	78	2.11
Eau	1000		1.8	71	100	4.18

Pour l'extraction des huiles végétales, grâce à ses propriétés apolaires, l'hexane est le solvant universel et le plus utilisé à l'échelle industrielle. Avec une chaleur latente de (330 kJ/kg) et un coût énergétique limité, l'utilisation de l'hexane dans le procédé de trituration des graines oléagineuses permet

l'obtention de rendements élevés de l'ordre de 97 % avec un faible coût de production (Fine et al., 2013).

1.4.3.3.2. Pouvoir de solubilisation

Le pouvoir de solubilisation d'un solvant est lié à ses propriétés moléculaires, notamment sa polarité déterminant son affinité chimique. Les caractéristiques d'hydrophile sont notamment reflétées par : les groupes fonctionnels dissociant, les liaisons hydrogène et la faculté de mise en commun d'électrons. Vu sa qualité déstructurant, elle facilite la diffusion du solvant à travers les structures végétales (Cu et al., 1989).

Cependant, la capacité extractive n'est pas uniquement fonction de la solubilité d'un solvant envers un soluté pur, mais plutôt sur la base de l'ensemble des diverses substances dans la matrice végétale.

1.4.3.3.3. Pouvoir extractant

Pour définir l'efficacité d'un solvant, il faut se baser sur ses propriétés chimiques, comme le degré de polarité, son affinité vis-à-vis du soluté et surtout ses propriétés physiques déterminants sa capacité de pénétration dans les matériaux solides. Ainsi il est possible de définir alors le « pouvoir extractant » du solvant (Amor et al., 2008). Le pouvoir extractant est lié à plusieurs paramètres, tels que :

1. La capacité de pénétration dans la matière, étroitement liée à la tension superficielle et à la viscosité.
2. La capacité de diffusion, qui est d'une part liée à la polarité, qui définit les paramètres de solubilité, d'autre part liée à la densité et à la masse moléculaire du solvant.

1.4.3.3.4. La capacité de pénétration

Le mécanisme de pénétration d'un solvant dans une structure végétale dépend de la taille des pores. Si la viscosité du liquide est peu élevée, alors l'écoulement à travers les pores et la circulation s'effectuent naturellement dans les espaces intercellulaires.

1.4.3.3.4.1. Capacité de diffusion

Le procédé d'extraction dépend essentiellement de la diffusion du solvant ainsi que de celle des molécules de lipides à travers les structures végétales. Pour garantir une bonne extraction il faut employer des solvants de faible viscosité et possédant des masses molaires plus ou moins faibles. Ces dernières caractéristiques favorisent une bonne diffusion, facilitent l'agitation et la séparation mécanique (Dibert, 1989). C'est grâce à un gradient de concentration qu'est élaboré un processus de diffusion d'un solvant A dans un système binaire A-B. C'est le phénomène de « diffusion ordinaire », par opposition au transfert par diffusion forcée, générée par un gradient de pression ou thermique. L'équation de Stokes Einstein ci-dessous définit l'ensemble des coefficients déterminants le phénomène de transfert en général [54, 55]

$$D_{AB} = \frac{RT}{6\pi\mu_B\gamma_A} \quad \text{Eq. 1}$$

Où R = Constante des gaz parfaits (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹), T = Température exprimée en K ; μ_B est la viscosité dynamique du solvant B, et γ_A représente le rayon de la molécule du soluté A.

Vu la complexité et l'hétérogénéité des matrices à base végétale, la détermination du coefficient de diffusion par des modèles mathématiques est impossible. Cependant des études de Liley et Reide prouvent que ce coefficient est étroitement lié à la viscosité. Krasuk et col montrent que le coefficient de diffusion dépend de certains facteurs internes comme l'épaisseur et la taille des particules, l'humidité et la teneur en huile (Allaf and Allaf, 2013a). La diffusivité est fréquemment corrélée à la viscosité cinématique (ν) comme le démontre l'équation qui suit :

$$\frac{\mu}{\rho} = \gamma \quad \text{Eq. 2}$$

Avec, μ est la viscosité dynamique (exprimée en Pa.s ou $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), ρ est la masse volumique (exprimée en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), ν est la viscosité cinématique (exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Lors du processus d'extraction, la taille des particules solides et la teneur en eau sont inversement proportionnelles aux rendements d'extraction.

1.4.3.3.4.2. Surface d'échange et taille de particule

Une intensification des procédés ou mécanismes d'extraction est obtenu par amélioration des paramètres et facteurs limitant, tels que la surface d'échange ou de contact solvant-matière. La surface d'échange, liée directement à la taille des particules, peut être améliorée par l'application d'un barème de broyage bien défini et adéquat. En effet, la surface d'échange ou de contact est proportionnelle à la taille des particules, si cette dernière diminue alors nous avons une augmentation de la surface spécifique (del Valle and Uquiche, 2002).

Dans le cas des phénomènes de transfert de la matière, le gradient de concentration augmente avec la diminution de la taille des particules et le temps de traversée nécessaire intervient au carré de la distance traversée, ce qui prouve une intensification de l'opération par broyage (Šťastová et al., 1996). Pour le cas des grains de tournesol, certains travaux ont montré que le rendement d'extraction des composés phénoliques est proportionnel à la taille des particules (Gao and Mazza, 1996).

Par ailleurs, comme l'opération d'extraction par solvant est toujours suivie d'une étape de purification et/ou clarification (séparation du jus et du résidu insoluble), il est donc nécessaire d'optimiser les barèmes de broyage (taille des particules limite). Quelle que soit la technique, la taille des particules est un facteur limitant, qui possède un double effet sur l'extraction et sur la purification.

1.4.3.3.5. **La Température**

La température d'extraction est parmi les facteurs qui affectent fortement le rendement ou l'efficacité d'une extraction. Une augmentation de la température augmente la capacité de diffusion et diminue la viscosité du solvant durant le mécanisme d'extraction (Ericsson and Colmsjö, 2003).

La température permet aussi une perméabilisation des parois cellulaires par dénaturation en augmentant la stabilité de l'extrait. Cette augmentation est limitée par le point d'ébullition du solvant utilisé et par les risques de dégradation de la qualité des extraits qui sont généralement thermosensibles.

Des études ont montré la relation du coefficient de diffusion K avec la température d'extraction illustrée dans l'équation ou loi d'Arrhenius, ci-dessous.

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Eq. 3}$$

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

Dans le cas de l'extraction des huiles végétales à partir des graines oléagineuses, plusieurs travaux confirment l'effet hautement significatif de l'augmentation de la température sur le rendement et la cinétique d'extraction (Cacace and Mazza, 2003a) (Cacace and Mazza, 2003b), (Boutin and Badens, 2009a).

1.4.3.3.6. **Effet du temps d'extraction**

Le temps d'extraction ou autrement le temps de contact solvant-matière est un facteur limitant durant l'extraction. C'est le temps nécessaire à la pénétration du solvant à l'intérieur des vacuoles et de

dissolution du composé. Une extraction à des températures élevées réduit le temps d'extraction et garantit des rendements stables (Téllez-Pérez et al., 2012).

Des travaux de recherche confirment que plus le temps d'extraction est élevé, plus l'extraction est totale (rendement d'extrait élevé). Le cas de la macération dynamique demande des temps d'extraction de l'ordre de 8-10 heures, contre la décoction qui ne nécessitent que des temps de contact réduits, de l'ordre de quelques dizaines de minutes (RIVERA). Il est donc indispensable de fixer et d'optimiser l'impact du temps d'extraction avec la quantité du solvant utilisée, pour garantir des rendements importants et des procédés rentables.

1.4.3.3.7. Degré d'agitation

Durant le processus d'extraction, une agitation favorise une homogénéisation du milieu et améliore les rendements obtenus. Pour une extraction aqueuse, une agitation permet une réduction des résistances du soluté à l'échelle de l'interface solide-liquide (couche limite). Par ailleurs, elle augmente les coefficients de transfert de matière, avec une possibilité de création de chocs, qui génèrent des ruptures à l'échelle cellulaire d'où la libération des molécules huileuses.

1.4.3.4. Conclusion

En général, pour une extraction, le choix d'un procédé ou méthode d'extraction dépend de plusieurs facteurs tels que la nature ou propriété de la matière végétale utilisée. Dans le cas de l'extraction des huiles végétales, le procédé conventionnel est basé sur une extraction par presse mécanique suivie d'une extraction d'huile résiduelle par solvant organique. Par la suite une succession d'étapes de raffinage permet d'éliminer la matière en suspension et certains composés indésirables et confère, aux huiles, les propriétés indispensables pour qu'elle soit commercialisées.

1.4.4. Procédés alternatifs d'extraction d'huile

1.4.4.1. Ultrason dans les operation d'extraction

1.4.4.1.1. Principe- aspects fondamentaux

Les ultrasons sont des ondes mécaniques et élastiques, qui nécessitent des milieux fluides, liquides ou gazeux pour se propager. La transmission des ultrasons dépend de leur fréquence. Ces ondes sont transmises dans une gamme de fréquences hors de la portée de l'audition humaine, comprise entre 16 Hz à 16-20 kHz. Deux types d'ultrasons ont été définis :

1. Des ultrasons de diagnostics de faible puissance ayant une intensité ultrasonique au-dessous de 1 W.cm^{-2} et de haute fréquence, comprise entre 100 kHz et 10 MHz. Ils sont utilisés dans plusieurs domaines tels que l'imagerie médicale (med scan), la détection de défauts
2. Des ultrasons de forte puissance et de fréquence basse comprise entre 20 kHz et 1 MHz, ayant une intensité ultrasonore au-dessus de 1 W.cm^{-2} . Ils ont été utilisés dans plusieurs domaines très variés : en agriculture, en sono-chimie pour accélérer les réactions chimiques, dans l'industrie, pour produire des effets physiques ou chimiques dans le milieu, pour le traitement antibactérien (Rehorek, 2004), le découpage/tranchage (Egger et al., 2004), le nettoyage des surfaces (Farmer et al., 2016) et dans l'extraction (Tang et al., 2015).

1.4.4.1.2. Effets physiques des ultrasons (agitation et cavitation)

Au cours de l'extraction assistée par les ultrasons, ces derniers ont un effet mécanique induit une agitation, avec un mouvement de convection interne du soluté à l'intérieur du solvant présent dans les pores, situés à l'intérieur de la matrice. La distribution de la taille des pores joue un rôle important. Cela conduit à une augmentation de la diffusivité effective D_{eff} lors de l'extraction et donc à une amélioration de la cinétique.

De puissantes ondes ultrasonores peuvent se propager dans le milieu et induire une production de phénomènes de cavitation, pouvant être définis comme étant la croissance et l'implosion de bulles de gaz flottant librement dans la phase liquide, au cours de la variation sinusoïdale des alternances de

cycles de pression et de raréfaction (Sáez et al., 2011). Les bulles de gaz proviennent des noyaux, qui renferment des poches de gaz piégées dans les parois. Les implosions vont provoquer des fissures au sein des parois. Ces implosions violentes servent à dégrader la surface de la matrice de sorte que les composés solubles sont libérées. Elles provoquent une augmentation de la surface d'échange, ce qui augmente l'accessibilité de départ. Ces deux effets contribuent à une amélioration du transfert de masse, de la vitesse de diffusion et donc, voie conséquence, à une augmentation significative du rendement d'extraction de l'huile végétale avec la puissance ultrasonique (Toma et al., 2001).

Pour des applications agroalimentaires à l'échelle industrielle, l'extraction assistée par des procédés ultrasons a un grand intérêt, en raison de plusieurs avantages dans son utilisation. C'est une méthode d'extraction simple, fiable, complète, efficace, rapide, avec une consommation énergétique faible, un faible coût de l'appareil, qui améliore les rendements en huile végétale par rapport à d'autres techniques d'extraction. Elle augmente la cinétique d'extraction, réduit le temps d'extraction, et peut être utilisée avec une large variété de types de solvants, ce qui permet d'extraire différents composés naturels. Elle permet de diminuer la température d'extraction, elle est donc adaptée pour l'extraction de composés perdant leurs propriétés sous l'effet d'une température élevée. Elle autorise aussi une diminution de la pression utilisée. La technologie de traitement par ultrasons peut être adaptée à différentes échelles, dans notre laboratoire l'installation expérimentale utilisée était de type Réf CPX3800H.

1.4.4.2. Extraction d'huile végétale par fluide supercritique (EFS)

Depuis les vingt dernières années, les procédés alternatifs d'extraction d'huile utilisant le fluide supercritique notamment le CO₂ font l'objet de recherches intensives, car le produit final est débarrassé de solvants résiduels. Un fluide à l'état supercritique est un corps pur chauffé à une température et amené sous une pression supérieure à son point critique désigné par la température critique (T_c) et la pression critique (P_c). De nombreux avantages de cette technique d'extraction, basée sur une extraction solide-liquide, solide-gaz et liquide-gaz sont dus aux propriétés physiques du fluide, notamment la disparition de l'interface séparant l'état liquide de l'état gazeux. La littérature relate que les principaux avantages des solvants utilisés pour l'extraction par fluide supercritique (EFS), en comparaison avec les solvants liquides, sont densité, viscosité, diffusivité et conductivité thermique (Sahena et al., 2009). Toutes ces propriétés contribuent à une sélectivité importante du pouvoir solvant des fluides supercritiques vers un composé cible, ce qui est essentiel dans l'extraction :

1. La densité des fluides supercritiques est proche de celle des liquides, ce qui induit un pouvoir solvant comparable à celui des liquides. Cette densité est fortement réglable en changeant la pression ou/et la température.
2. Le coefficient de diffusivité du fluide supercritique est plus élevé, la tension superficielle plus faible et la viscosité est inférieure à celle d'un solvant liquide, ceci aboutit à un transfert de masse plus favorable.

Quelques solvants peuvent être utilisés en extraction par fluide supercritique avec des conditions de température et de pression critique, illustrées dans certains facteurs ont été pris en compte pour développer une méthode alternative à l'extraction par fluide supercritique. Parmi ces facteurs, nous pouvons citer : le choix du fluide, la préparation de la matière végétale et la définition des conditions d'extraction. En outre le dioxyde de carbone est le plus communément utilisé en raison de ses caractéristiques de température et pression critiques (31°C et 7.3 MPa), de sa nature inerte et inflammable de sa faible toxicité et forte réactivité, de son faible cout, de la haute pureté ainsi que des restrictions dans l'utilisation d'autres solvants organiques. Toutefois, le dioxyde de carbone supercritique n'est efficace que pour l'extraction des molécules apolaires telles que les hydrocarbures et ne convient pas pour les molécules polaires.

Certains facteurs ont été pris en compte pour développer une méthode alternative à l'extraction par fluide supercritique. Parmi ces facteurs, nous pouvons citer : le choix du fluide, la préparation de la

matière végétale et la définition des conditions d'extraction. En outre, le dioxyde de carbone est le plus communément utilisé en raison de ses caractéristiques de température et pression critiques (31 °C et 7.3 MPa), de sa nature inerte et ininflammable, de sa faible toxicité et forte réactivité, de son faible coût, de la haute pureté ainsi que des restrictions dans l'utilisation d'autres solvants organiques. Toutefois, le dioxyde de carbone supercritique n'est efficace que pour l'extraction des molécules apolaires telles que les hydrocarbures et ne convient pas pour les molécules polaires.

Table 9. Températures et pressions critiques des solvants utilisés en extraction par fluide supercritique (Pereira and Meireles, 2010)

Composé	Température critique (°C)	Pression critique (MPa)	Référence	Molécules extraites
Dioxyde de carbone	31,1	7,38	(Pradhan <i>et al.</i> , 2010)	Huile de lin
Ethane	32.3	4,87	(Mohamed <i>et al.</i> , 2002)	Beurre de cacao, caféine, théobromine
Propane	98.6	4,25	(Catchpole <i>et al.</i> , 2003)	Oléorésines, extraits de gingembre
Méthanol	239.6	8,09	(Capriel <i>et al.</i> , 1986)	Pesticides
Ethanol	240.9	6,14	(Xueren et Jian, 1999)	Cellulose
Acétone	235.1	4,70	(Demirbas, 1991)	Acides gras du bois de hêtre
Hexane	234.5	3,01	(Capriel <i>et al.</i> , 1990)	Chaines aliphatiques
Eau	374.1	22,06	(Hawthorne <i>et al.</i> , 1994)	Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Cette méthode d'extraction pourrait être une alternative potentielle aux méthodes conventionnelles, utilisées pour l'extraction des différents composants biologiques lipidiques à partir des plantes comme les graines de colza, tournesol, soja, canola et carthame. En outre, elle a été utilisée pour extraire divers métabolites végétaux, particulièrement les lipides (Pereira et al., 2009), l'huile de palmier, les huiles de colza et tournesol, les huiles essentielles et les arômes, les lipides de sorghum, ainsi que l'huile de lin, etc.

Par ailleurs, l'utilisation de ce procédé est limitée à une gamme de produits à cause des coûts élevés du fonctionnement. L'équipement de l'installation a été illustré dans la figure ci-dessous (Sovová and Stateva, 2011).

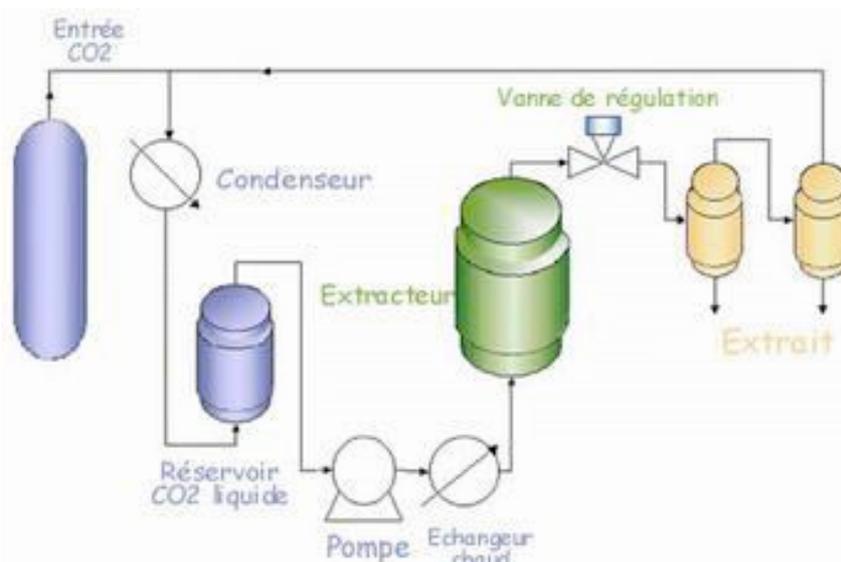


Figure 16. Schéma d'installation d'extraction d'un système EFS (Sovová and Stateva, 2011)

I.4.4.3. Extraction assistée par micro-ondes (MASE)

La technique d'extraction assistée par solvant à Micro-ondes (MASE) a été présentée, pour la première fois, par Ganzler et coll. Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques couvrant les gammes des ondes décimétriques, centimétriques et millimétriques. Dans le spectre électromagnétique, les micro-ondes occupent une bande de fréquence allant de 0,3 à 300 GHz. Cette technique consiste en une irradiation par micro-ondes pour l'extraction de la matière biologique (Ganzler et al., 1986), végétale ou non, de préférence broyée pour avoir une augmentation de la surface de contact entre la matrice solide et le solvant (Eskilsson and Björklund, 2000) et donc une amélioration de la diffusivité des produits à extraire. Cette technique est appliquée pour une extraction des huiles essentielles, des arômes, des pigments, des antioxydants et des composants organiques, en présence d'un solvant comme le méthanol, qui absorbe fortement les micro-ondes pour l'extraction des composés polaires d'une part, et en présence d'un solvant comme le n-hexane qui n'absorbe pas les micro-ondes pour l'extraction de composés apolaires d'autre part.

Les micro-ondes affectent directement le système vasculaire du végétal. Lorsque les glandes de l'huile de la plante sont sous l'effet d'une haute température et une haute pression localisées, la pression augmente dans la glande, jusqu'à devenir supérieure à sa capacité d'expansion, ce qui induit une rupture de ces métabolites. Par une extraction liquide-liquide, les métabolites libérés dissous dans le solvant organique ont été séparés. Plusieurs facteurs ont été pris en compte pour le choix du solvant utilisé dans l'extraction assistée par micro-ondes comme la solubilité des extraits, l'interaction entre le solvant et la matière végétale ainsi que les propriétés du solvant à absorber les micro-ondes. Un facteur très important et qui induit une amélioration du rendement est la température. Les solvants les plus couramment utilisés sont l'éthanol, le méthanol ou l'eau, ils doivent être polaires afin de pouvoir être chauffés par micro-ondes.

La technique d'extraction assistée par micro-ondes a été considérée comme étant une technique d'extraction solide-liquide. Plusieurs avantages ont été présentés au sujet de cette technique pour l'extraction des lipides et des huiles : un temps d'extraction court, une quantité réduite de solvant, une amélioration du rendement d'extraction de l'huile, la sécurité et un coût faible (Virost et al., 2008). Différents produits ont été testés pour l'application de cette technique d'extraction assistée par micro-ondes, tels que les graines oléagineuses, les algues, la viande, etc. (Virost et al., 2008) ainsi que les composés thermosensibles, comme les huiles essentielles (Brachet et al., 2002), les lipides à partir de micro-algues (Ranjan et al., 2010), les huiles végétales (Cravotto et al., 2008) et les huiles d'olives (Rombaut et al., 2014b), etc.

I.4.5. Les principaux prétraitements des graines oléagineuses

Pour avoir une extraction facile de l'huile et une augmentation du rendement, les graines oléagineuses ont subi différents prétraitements. Ceux-ci constituent une étape indispensable pouvant être de nature thermique, mécanique et/ou enzymatique. Différents prétraitements utilisés possèdent plusieurs objectifs, visant à préparer les graines aux opérations de pressage, modifier l'humidité de la matière première, augmenter la surface d'échange, le décorticage des graines comme le colza, le soja et l'arachide, le dépelliculage, qui a pour rôle de faciliter le pressage des graines, la cuisson, aplatissage, etc...

I.4.5.1. Traitement mécanique

Parmi les traitements mécaniques, l'opération de broyage sert à réduire la taille des particules solides et entraîne une granulométrie différente. Cette opération de broyage aboutit à une augmentation de l'homogénéité du mélange d'une poudre et une amélioration de la stabilité. Le broyage vise à diviser les tissus végétaux et les parois cellulaires, ce qui facilite l'extraction d'huile, et, par conséquent, intensifie l'opération de transfert du solvant par une augmentation de la surface d'échange entre le solvant d'extraction et le solide et une diminution de la surface de pénétration du solvant au sein de la matière causé par la diminution de la taille des particules (Aguilera et al., 2010). Cette opération a

été effectuée par différentes sortes de broyeurs, soit par un écrasement-friction, aplatissage ou par une compression-cisaillement.

I.4.5.2. Traitement thermiques

Plusieurs opérations industrielles font intervenir les processus des traitements thermiques. En effet ces derniers peuvent modifier profondément la nature physico-chimique des aliments, dans l'objectif de réaliser des produits prêts à l'emploi. Ils doivent aussi conférer à ces matrices toutes les qualités d'un bon aliment. Ces traitements sont divisés en 3 types :

1. Il existe des processus de traitements thermiques se réalisant par voie sèche. Pendant ces opérations la chaleur est transmise soit par conduction en utilisant la colonne de cuisson, soit par convection en employant un four conventionnel, soit par rayonnement par infrarouge ou micro-onde (Ollivier, 2003).
2. Les opérations hydro-thermiques, au cours desquelles la chaleur est appliquée par une hydratation thermique, sous forme de vapeur d'eau avec une pression faible. Au niveau industriel, cette opération est peu utilisée. Toutefois, nous pouvons citer les opérations d'autoclavage. L'efficacité de cette technique s'est révélée dans des étapes de désolvantation à l'aide d'un désolvant-toaster, par un chauffage et injection de vapeur vive, avec une température qui varie de 105 à 120 °C (Ollivier, 2003).
3. Les opérations d'extrusion ou étape de cuisson-extrusion est un processus complexe. Elles diffèrent des autres traitements, car le chauffage de l'aliment est généré par un cisaillement, friction, malaxage, ou pression. Elles aboutissent à la préparation d'aliments ou sont appliquées sur des graines oléagineuses pour augmenter la qualité des aliments et faciliter le pressage de l'huile. Les matrices sont soumises à un effet de pression pouvant atteindre jusqu'à 200 bars et une température de 90 à 250°C, pendant un temps très court <30 secondes. Pendant ces opérations, les aliments subissent des modifications complètes de leur structure particulière, connaissent une rupture des tissus et une variation de leur nature physico-chimique. Ce processus possède plusieurs avantages par rapport aux aliments : une stérilisation des graines, inactivation des enzymes qui affecte la qualité de l'huile et des tourteaux ainsi qu'une coagulation des protéines membranaires qui aboutit à une libération des gouttelettes lipidiques. Par ailleurs, une expansion en sortie de filière est essentielle pour conférer la structure alvéolaire caractéristique et ainsi obtenir des produits extrudés.

I.4.5.3. Traitement enzymatique

Concernant le traitement enzymatique, les enzymes sont des biocatalyseurs, qui agissent dans les réactions biochimiques qui appartiennent au métabolisme, et sont de nature protéique. Le catalyseur n'intervient pas pendant les mécanismes réactionnels et se retrouve inchangé en fin de réaction. Chaque réaction possède un enzyme spécifique par laquelle est catalysée la même transformation sur les mêmes corps chimiques. Certains enzymes, comme le patinasse et la cellulase, peuvent être responsable de la destruction thermique et mécanique des parois cellulaires, et sont en mesure d'agir à température ambiante. Ces applications ont une grande influence sur les mécanismes d'extraction de l'huile et améliorent également ces opérations d'extraction dans le cas du jus de pomme, de l'huile de soja (Rosenthal et al., 2001), de l'huile de jatropha (Shah et al., 2005), et dans d'autres applications (Rosenthal et al., 1996). Elles ont un impact positif sur le plan sanitaire et environnemental. Toutefois, elles présentent des inconvénients : une durée de traitement longue, un coût assez élevé, une dégradation éventuelle de la qualité de produit et une faible présence de certaines enzymes sur le marché.

CHAPITRE I.5. Le raffinage :

I.5.1. Généralités et but

Les industriels s'intéressent aux huiles de tournesol de la variété oléique (Rasor and Duncan, 2014). En effet, ces huiles contiennent une majorité d'acides gras mono-insaturés, caractéristique qui explique la résistance à l'oxydation de cette huile à usage alimentaire et qui lui confère sa valeur nutritionnelle (Morin and Pagès-Xatart-Parès, 2012a). Différentes techniques de transformations utilisées pour extraire l'huile des graines oléagineuses sont ensuite suivies par le raffinage (Lamas et al., 2014). L'huile extraite par presse mécanique ou par solvant, appelée huile brute, contient un certain nombre d'impuretés, qui ont un impact sur la saveur, la couleur, l'apparence, la durée de conservation, le stockage de l'huile, la texture ainsi que sur l'odeur. En effet, le raffinage de l'huile extraite sous presse (Tasan et al., 2011) prend de plus en plus d'importance en raison de l'énorme marché des huiles végétales, avec des cultures différentes et de nombreuses communautés.

et aux industries de l'agro-alimentaire.

Table 10. Constituants indésirables dans les huiles « brutes » éliminés au cours du raffinage (Pages et al., 2010)

Nature des constituants	Teneur	Origine	Inconvénient de leur présence
Acides gras libres	0,3 à 5 %	Constituants naturels libérés par hydrolyse	Goût, fumée, hydrolyse
Phospholipides	0,2 à 1,8 %	Constituants naturels	Aspect trouble, instabilité organoleptique, dépôt et brunissement à chaud
Produits d'oxydation	Dépend de la matière première	Auto-oxydation	Instabilité organoleptique, couleur, nutrition
Flaveurs	< 0,1 %	Naturelle, auto-oxydation	Odeur, goût
Cires	$n \times 100$ mg/Kg	Constituants naturels	Aspect trouble
Pigments	$n \times 10$ mg/Kg	Constituants naturels	Couleur, instabilité organoleptique
Métaux (fer, cuivre)	n en mg/Kg	Constituants naturels contamination	Catalyseurs d'oxydation
Contaminants ; Métaux lourds ; Pesticides ; HAP ; Mycotoxines	$n \times 10$ mg/tonne	Contamination	Hygiène alimentaire, santé

Le rôle du raffinage est d'éliminer ces impuretés (Gotor and Rhazi, 2016b) de l'huile, d'éliminer les résidus de pesticides et d'améliorer les propriétés organoleptiques et sensorielles (l'huile doit être neutre de goût, inodore, limpide, un peu colorée, exempte de tout contaminant comme les résidus de pesticides, traces métalliques et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), de dioxine et de produits d'altération comme les acides gras libres, les composés d'oxydation et isomères «trans» des acides gras) Table 10. Après cette opération, nous obtenons une huile raffinée de qualité et qui répond aux exigences des consommateurs (Verleyen et al., 2002a)

I.5.2. Principales étapes de raffinage de l'huile

Le raffinage de l'huile de tournesol est une suite de différentes étapes, qui sont réalisées dans des usines spécialisées, en continu :

I.5.2.1. Dégommage ou démulagination

Cette étape consiste à éliminer les gommages ou mucilages, composés surtout de phospholipides, en utilisant des solutions chimiques, telles que l'acide citrique de 0.1 à 1%.

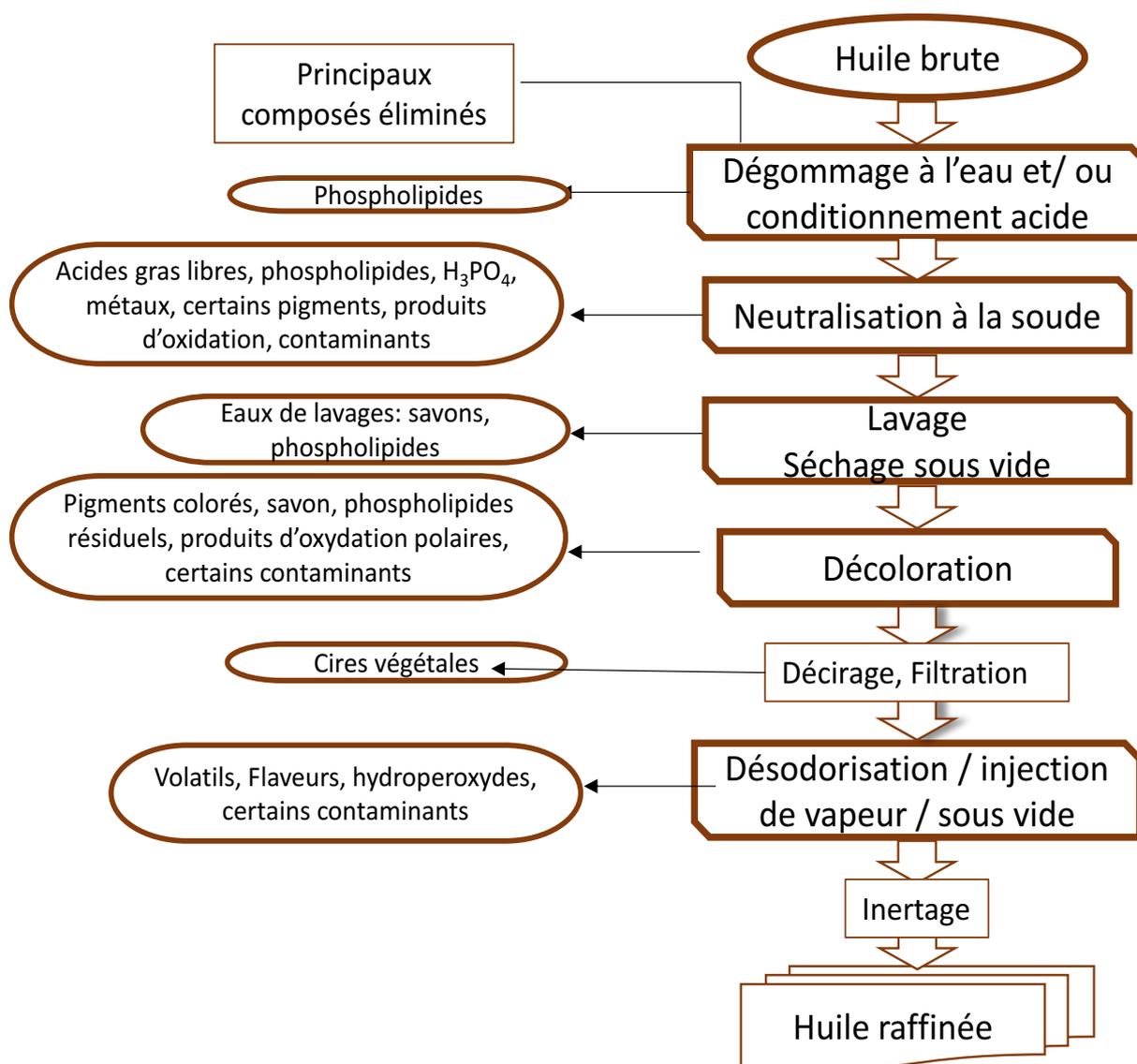


Figure 17. Etapes de raffinage chimique

I.5.2.1. Neutralisation

La neutralisation est une étape, qui sert à enlever l'acidité de l'huile pouvant augmenter l'instabilité, par l'élimination des acides gras libres et certains composés résiduels, tels que les phospholipides, contaminants, pigments, etc. Ces composés sont éliminés par la transformation en savons, par création de pâtes de neutralisation, qui sont valorisées en savonnerie (les savons de 692 à 901 ppm) (Morin and Pagès-Xatart-Parès, 2012a) (Pages et al., 2010), puis par séparation. Cette étape comprend plusieurs phases. La première phase est l'addition de soude caustique, à raison de 2.86 litres pour 1 tonne d'huile, à une concentration de 45-50 %. L'ensemble est mélangé, puis séparé par centrifugation. L'huile est ensuite lavée à l'eau purifiée, avec 141,12 litres d'eau pour 1 tonne d'huile, pour l'élimination des traces de soude, de savons et d'autres métaux. Après séparation, l'huile lavée subit une phase de séchage à l'aide d'un sécheur sous vide (30-60 mbar à 90°C) pour éliminer l'humidité (Morin and Pagès-Xatart-Parès, 2012a).

I.5.2.2. Décoloration

La décoloration consiste à éliminer les pigments colorés de l'huile, tels que les chlorophylles, carotènes, etc... Elle permet également de supprimer d'autres composants ou impuretés, comme les produits d'oxydation, phospholipides, traces de savon, traces de métaux et de contaminants. Ces composés sont éliminés par l'utilisation d'agents d'adsorption, notamment les terres décolorantes

activées et la silice, qui ont été introduits dans le décolorateur (de 0,2 à 2 %). Cette étape a commencé par un chauffage de l'huile vers 90 °C / 110 °C, avec une agitation vigoureuse sous vide et surtout azote pendant 30 minutes pour éviter l'oxydation. Ensuite l'huile a été refroidie et filtrée.

I.5.2.3. Désodorisation

La désodorisation de l'huile, qui constitue l'étape finale du raffinage (Erickson, 1995), concerne les composés odorants et les éventuels contaminants comme les pesticides et les métaux lourds. Au cours de cette étape, les composés de l'huile responsable des odeurs et des goûts désagréables sont réduits afin de conférer, à l'huile, les qualités adaptées à la consommation et répondant aux souhaits des consommateurs. Ces composés sont les acides gras libres poly et mono-insaturés (acides linoléique et l'acide oléique), mais aussi les phytostérols, les tocophérols et les hydrocarbures saturés et insaturés, les pesticides etc... , qui sont souvent volatiles (Petrauskaitė et al., 2000). Le processus de désodorisation est devenu une étape essentielle, et de plus en plus importante, dans les lignes de production et de raffinage de l'industrie pétrolière (Allaf et al., 2013a). Les principaux paramètres de cette étape sont la température, la durée et la quantité de vapeur injectée. Ce procédé d'autovaporisation élimine les composés volatiles (Torres-González et al., 2009) responsables des odeurs dans l'huile ainsi que les substances indésirables, les résidus de pesticides et de mycotoxines, les hydrocarbures insaturés, les acides gras libres, les aldéhydes et les cétones.

La désodorisation de l'huile de tournesol se fait actuellement selon des méthodes conventionnelles, c'est-à-dire à des températures et durées de traitement très élevées, ce qui implique un effet sur le coût et la qualité du produit fini. La présence d'agents contaminants et de pesticides est également avérée. Pour remédier à cette problématique, l'auto-vaporisation contrôlée a été proposée pour être étudiée comme procédé de désodorisation, capable de résoudre ces problèmes même à l'échelle industrielle.

Les procédés conventionnels (Petrauskaitė et al., 2000) consistent à soumettre l'huile à une température élevée (de 220 à 260 °C), en utilisant une simple injection de vapeur surchauffée, sous vide très élevé (260 à 800 Pa) (Evrard et al., 2007) (Tsiadi et al., 2001). Malgré ces conditions de traitement sévères, le procédé conventionnel de désodorisation à l'échelle industrielle est faiblement efficace et le temps de traitement, très élevé, d'environ 3 h, ce qui implique un effet sur le coût et la qualité (Brededan et al., 2000) du produit fini.

L'industrie concernée cherche à définir de nouvelles opérations de raffinage, suffisamment efficaces pour qu'elles soient adaptées aux exigences de qualité des consommateurs. L'huile raffinée doit répondre à des critères, qui constituent une série essentielle de spécifications.

I.5.3. Méthodes conventionnelles de désodorisation des huiles végétales

Le procédé de désodorisation implique plusieurs étapes successives :

I.5.3.1. Préchauffage

Cette étape comporte la désaération et le chauffage de l'huile. La désaération sert à éliminer l'oxygène dissout dans l'huile. Elle est réalisée par chauffage, sous pression réduite, puis dans l'échangeur thermique faisant circuler l'huile.

I.5.3.2. Désodorisation de l'huile

Le principe de la désodorisation est d'injecter dans l'huile chauffée, maintenue à température élevée (220 à 275°C), sous vide poussé (260 à 800 Pa), de la vapeur sèche pendant une certaine durée (1h30 à 3 h), en état d'agitation permanente. La quantité de vapeur consommée varie entre 15 et 100 kg/tonne d'huile à désodoriser. Si la quantité de vapeur injectée est grande, le temps de désodorisation est court mais le débit de vapeur est limité par l'entraînement mécanique de gouttelettes d'huile.

I.5.3.3. Refroidissement et chélation de l'huile

L'huile désodorisée coule continuellement vers le réservoir de refroidissement du désodoriseur. L'étape de chélation consiste ensuite en l'addition, dans l'huile désodorisée, d'une solution aqueuse d'acide citrique à 30-50%, en faible proportion de 50 à 100 mg/kg. Cette addition contribue à l'élimination des traces de métaux susceptibles de catalyser les réactions d'oxydation lors du stockage des huiles.

I.5.3.4. Filtration de l'huile

Après refroidissement, l'huile sort à une température de 65°C et est dirigée vers les filtres de polissage, par lesquels les métaux chélates, les particules d'huile polymérisée, et les dernières traces de terre de décoloration sont éliminés par filtration (10-15 µm). Cette étape est indispensable pour obtenir une huile finie brillante.

I.5.3.5. Les composés volatiles

L'acceptabilité des aliments et surtout de l'huile dépend des qualités sensorielles, principalement sa saveur. Les composés volatiles sont principalement le résultat de réactions d'oxydation des acides gras, pendant la transformation. L'état physique de l'huile et les conditions d'entreposage ont une influence sur la qualité globale de l'huile et peuvent entraîner des problèmes sur la saveur. Ces composés volatiles sont de faibles poids moléculaires, moins de 300 Da. Ils s'évaporent facilement (Brevedan et al., 2000) (Venkateshwarlu et al., 2004). L'arôme de l'huile de tournesol est attribué aux aldéhydes, alcools, esters, hydrocarbures, cétones, et probablement à d'autres composés volatiles non encore identifiés. Pour avoir une production d'huile de haute qualité et répondant aux souhaits des consommateurs, la compréhension des étapes auxquelles les composés volatiles sont formés peuvent être utilisés pour contrôler la composition de la fraction volatile de l'huile (Kalua et al., 2007).

D'après une étude des composants volatiles présents dans les huiles de tournesol, treize produits volatiles ont été identifiés après un stockage de 180 min à 140°C, dans une atmosphère azotée contenant 2 à 10% d'oxygène. Le tableau ci-dessous montre les temps de rétention de certains composants et les noms des composés identifiés. Certains pics éluant à des températures relativement élevées avec des temps de rétention élevés n'ont pas pu être identifiés.

Table 11. Composés volatils identifiés dans l'huile de tournesol contenant des traces d'oxygène (Keszler et al., 1998).

Peak	Retention time (min)	Name of component
1	3 :35	pentanal
2	6 :45	hexanal
3	11 :02	heptanal
4	13 :27	hept-2-enal
5	15 :19	hexanoic acid
6	17 :44	oct-2-enal
7	19 :40	nonanal
8	21 :18	non-2-enal
9	22 :36	octanoic acid
10	23 :55	nona-2,4-dienal
11	26 :05	decanoic acid
12	26 :49	deca-2-trans, 4-cis-dienal
13	27 :39	deca-2-trans,4-trans-dienal

PARTIE II. MATRIELS ET METHODES

CHAPITRE II.1.

Matière première

II.1.1. Graines de tournesol et produits chimiques

Les graines de tournesol ont été fournies par la société "Presse de Gascogne" à Cologne (France). Cette société est spécialisée dans le domaine de l'huile de tournesol biologique d'origine française, produite à partir de deux variétés de tournesol : linoléique (DOL voltage) et oléique (DKF 33 33). Ils ont été transportés au laboratoire, bien emballés, et entreposés à température ambiante. Le taux d'humidité initiale W_i (bs) était d'environ $0,070 \pm 0,005$ g H_2O/g bs pour l'échantillon linoléique et $0,09 \pm 0,005$ g H_2O/g bs pour l'échantillon oléique. Notre étude sur l'extraction par pressage à froid a porté sur l'ensemble des graines de tournesol, mais aussi sur leur enveloppe.

Le solvant, n-hexane de pureté 99,99%, a été utilisé pour l'extraction de l'huile. Il a été fourni par la société Sigma-Aldrich. L'analyse des acides gras a été réalisée à l'Institut polytechnique uni Lasalle Beauvais-France. Pour les analyses en GC, nous avons préparé une solution mère à base de TMH et iso-octane et pour les analyses en HPLC nous avons confectionné des solutions d'étalons : α , β et γ -Tocophérols avec de l'acétone comme solvant. L'ensemble des échantillons a été maintenu à $-40^\circ C$ jusqu'aux analyses chromatographiques.

II.1.2. L'huile de tournesol

Les échantillons d'huile utilisés sont de type oléique (DKF 33 33). Ils ont été fournis par la société Presse de Gascogne à Cologne (France), qui a réalisé un pressage à froid des graines de tournesol en coque. Une fois extraits, les échantillons ont été conservés dans des bouteilles ambrées à $10^\circ C$, jusqu'à l'analyse.

II.1.3. Échantillonnage des graines de caroube

Les graines de caroube ont été choisies au hasard parmi plusieurs arbres représentatifs des populations libanaises, dans une zone géographique ne dépassant pas $500 m^2$, sur le Mont Liban Shhim et au Nord Liban à Batroun et Selaata. Les échantillons ont été emballés et stockés dans une chambre froide à $4^\circ C$. La teneur initiale en eau (W_i) de la caroube était d'environ $0,160 \pm 0,005$ g d'eau/g de matière première base sèche.

CHAPITRE II.2. Méthodes de traitement

II.2.1. Protocole expérimental appliqué sur les graines de tournesol

Le protocole de traitement du procédé d'extraction d'huile par presse a été réalisé à l'échelle du laboratoire (**Figure 18**). Dans la première partie de notre étude expérimentale, les graines de tournesol ont été soumises à un traitement de chute de pression contrôlée instantanée (DIC) visant à intensifier considérablement l'extraction à froid par presse à froid de l'huile.

Une partie des expériences et des évaluations a nécessité une extraction par solvant à l'hexane à l'échelle du laboratoire. Après le traitement de texturation DIC et avant le pressage proprement dit, une étape de séchage a été réalisée. Les échantillons de graines de tournesol ont subi un séchage sous un flux d'air à une température 40 °C et une vitesse de 1 m.s⁻¹, jusqu'à atteindre une teneur en eau finale de 0,060 ± 0,005 g H₂O/g bs. Ce niveau est bien connu comme étant la teneur en eau la plus appropriée pour l'extraction par pressage à froid. Pour une évaluation nécessitant un processus d'extraction par solvant, les graines ont été broyées à l'aide d'un moulin à couteaux de laboratoire (RETSCH, Grindomix modèle GM 200-F ; Kurt Retsch GmbH & Co. KG, Haan, Allemagne) à 8000 tr/min pendant 40 secondes.

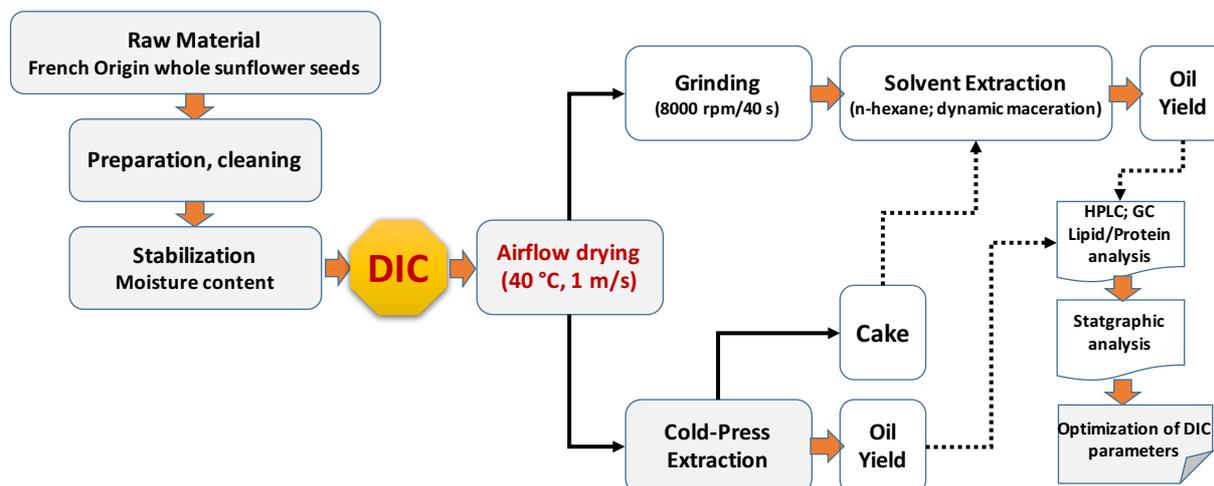


Figure 18. Protocole d'étude du processus d'extraction des graines de tournesol

II.2.2. Protocole expérimental appliqué sur les huiles de tournesol

Dans la première partie de notre étude expérimentale, nous avons étudié l'impact de la texturation par traitement DIC sur le rendement d'extraction par pressage à froid de l'huile de tournesol. Alors que dans cette deuxième partie, notre étude vise à étudier la MFA (Autovaporisation Multi-Flash) comme procédé de désodorisation de l'extrait d'huile de tournesol. Le protocole expérimental pour le traitement de la MFA a été réalisé à l'échelle du laboratoire en soumettant l'huile dans une chambre hermétique à des variations cycliques de pression, éventuellement à différents niveaux de température.

Le protocole choisi pour l'Autovaporisation Multi-Flash a été de réaliser plusieurs cycles successifs (Figure 19) dans des conditions non sévères (une pression P₊ généralement, entre 300 et 600 kPa, un niveau de vide de 4 kPa, et une température comprise entre 20 et 80 °C contre 240-270 °C pour la méthode conventionnelle) ((Kruidenberg, 2009).

Chaque cycle durait environ 20 secondes et a été répété des centaines de fois. L'étude expérimentale de cette MFA "Multi-Flash Autovaporisation" a été réalisée en comparaison avec l'ECU "évaporation thermique conventionnelle", réalisée à température similaire. Dans les deux opérations, les

évaluations sensorielles ont été comparées à des analyses par chromatographie en phase gazeuse couplée à une analyse par spectroscopie de masse.

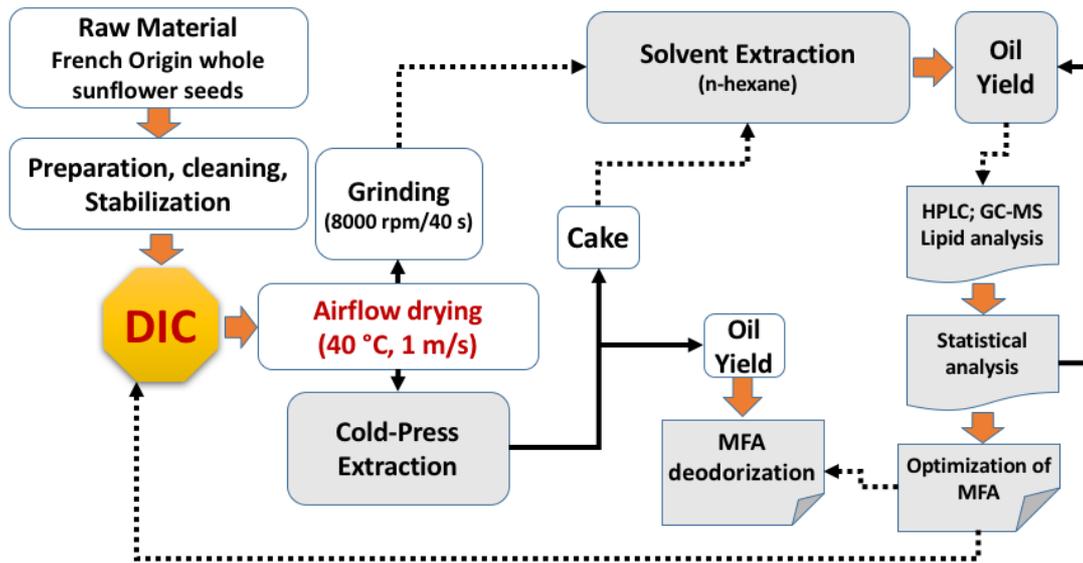


Figure 19. Protocole pour l'étude de la désodorisation de l'huile de tournesol par application de la MFA

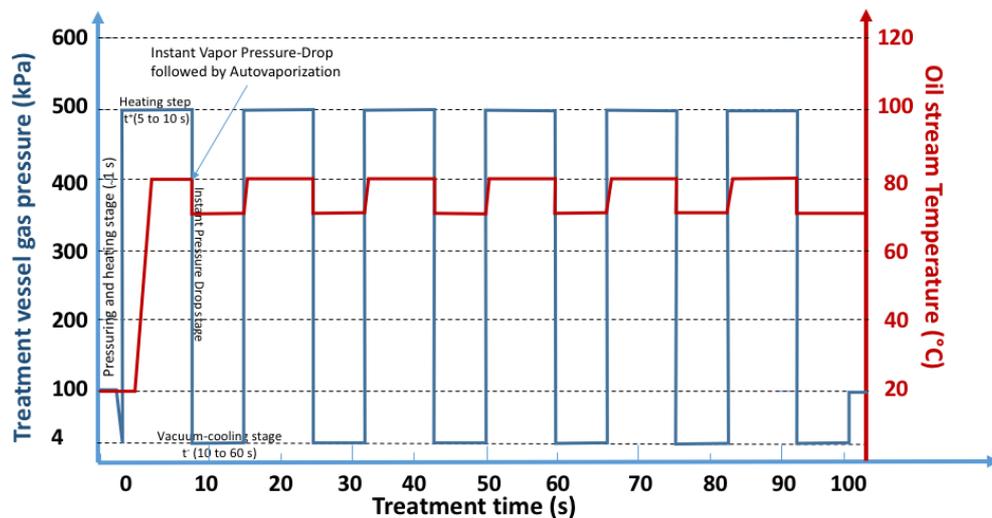


Figure 20. Variation de la température et de la pression en tant que variables indépendantes pendant un traitement da MFA.

II.2.3. Protocole expérimental appliqué sur les graines de caroube

Dans notre étude expérimentale en laboratoire, les graines de caroube ont été soumises à des traitements d'extraction. L'objectif était de séparer les différents composants : cuticule, endosperme ou gomme et germe de caroube (Dakia et al., 2008) (Dakia et al., 2007). Le protocole expérimental d'extraction de graines de caroube par DIC a débuté par une préparation simple (Figure 21. Protocole de traitement des graines de caroube) de trempage : dans un bécher, nous avons mis 500 g de graines de caroube, additionné de l'eau distillée jusqu'à recouvrir largement les graines, puis mis l'ensemble au réfrigérateur Figure 22. Ainsi les graines ont subi un phénomène de réhydratation pendant 24 heures jusqu'à ce que la teneur en eau intermédiaire (Wi) soit d'environ $0,350 \pm 0,005$ g d'eau/g bs. Après 24 heures, les graines sont sorties de l'eau et plac es dans une machine Moulinex, où elles ont été soumises à une force centrifuge et à une force de contact. Ensuite, les semences ont été lav es sous un jet d'eau du robinet, puis frott es à la main à travers un tamis métallique de 2 mm. Par ces opérations, la cuticule de la graine est devenue fragile et il est alors facile de la séparer de

l'endosperme. Par ailleurs, ce dernier a aussi gonflé, en raison de la diffusion de l'eau ; ce gonflement conduit à la séparation manuelle de l'endosperme des germes. Dans la deuxième partie de notre étude expérimentale, et après séparation des différentes parties des graines : la gomme et le germe de caroube, nous avons pu appliquer sur ces derniers un traitement thermomécanique (DIC). Notre but était d'intensifier considérablement les opérations ultérieures réalisées sur la matière première. En effet, le traitement par DIC doit aboutir à une modification de la structure, tout en préservant la qualité du produit fini. Cette modification structurelle doit amener à une amélioration de la cinétique de séchage par flux d'air. En outre, nous avons aussi étudié l'impact de la texturation sur le comportement rhéologique de la gomme de caroube.

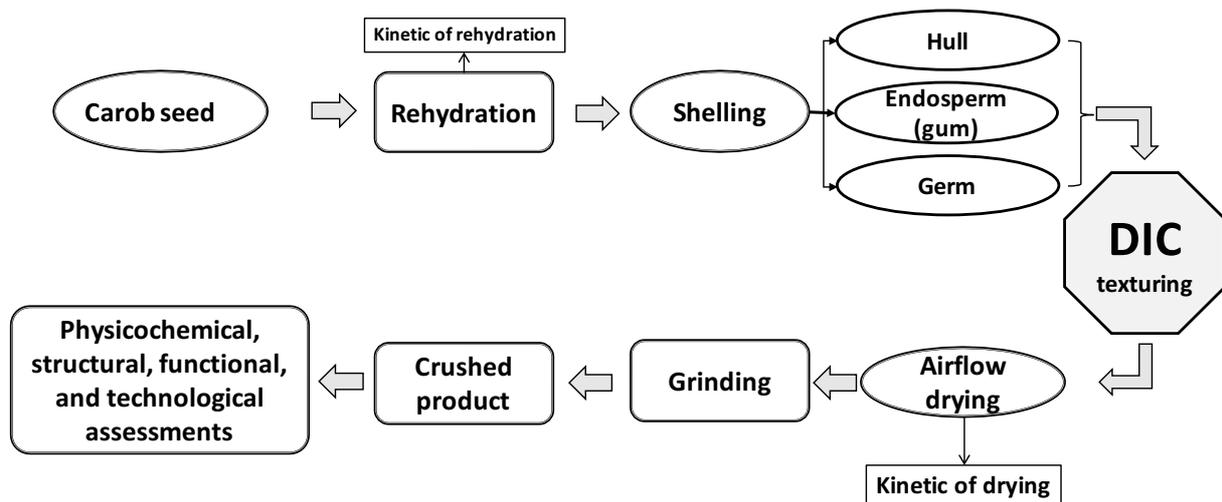


Figure 21. Protocole de traitement des graines de caroube



Figure 22. Graine de caroube décortiquée, gomme, germe de caroube

II.2.4. Traitement par Autovaporisation Instantanée Multi-Flash MFA : principe et conditions opératoires

Le procédé de désodorisation de l'huile de tournesol par MFA Autovaporisation Multi-Flash (Figure 23) consiste à placer l'huile dans un récipient de traitement ; puis à soumettre cette huile à des variations cycliques de pression impliquant compression et décompression successives.

La première phase, une compression à 3 bars, a été réalisée en injectant de l'air comprimé de qualité comestible à partir d'un compresseur adéquat. L'augmentation de pression a été régulée par une vanne d'admission d'air. Afin de tenir compte des risques d'oxydation, un gaz neutre (exemple : azote N₂) peut être utilisé comme substitut à l'air. La deuxième phase est une décompression instantanée, qui est assurée par l'ouverture abrupte (moins de 0,1 s) d'une vanne pneumatique située entre la cuve de traitement et le réservoir à vide. La fermeture de cette vanne indique la fin d'un cycle et le début du cycle suivant. La pression oscille donc entre deux valeurs : le niveau de haute pression (P+) et le

niveau de vide ou basse pression (P-). Ainsi, chaque cycle commence 1/ avec un vide initial, suivi par 2/ la haute pression dans la cuve de traitement, qui est maintenue pendant un certain temps (t_+), et 3/ une chute de pression instantanée, suivie d'un certain temps de trempe sous vide (t_-) avant de commencer le cycle suivant. Cette étape de vide permet d'évacuer l'air, l'eau et autres molécules aromatiques évaporées.

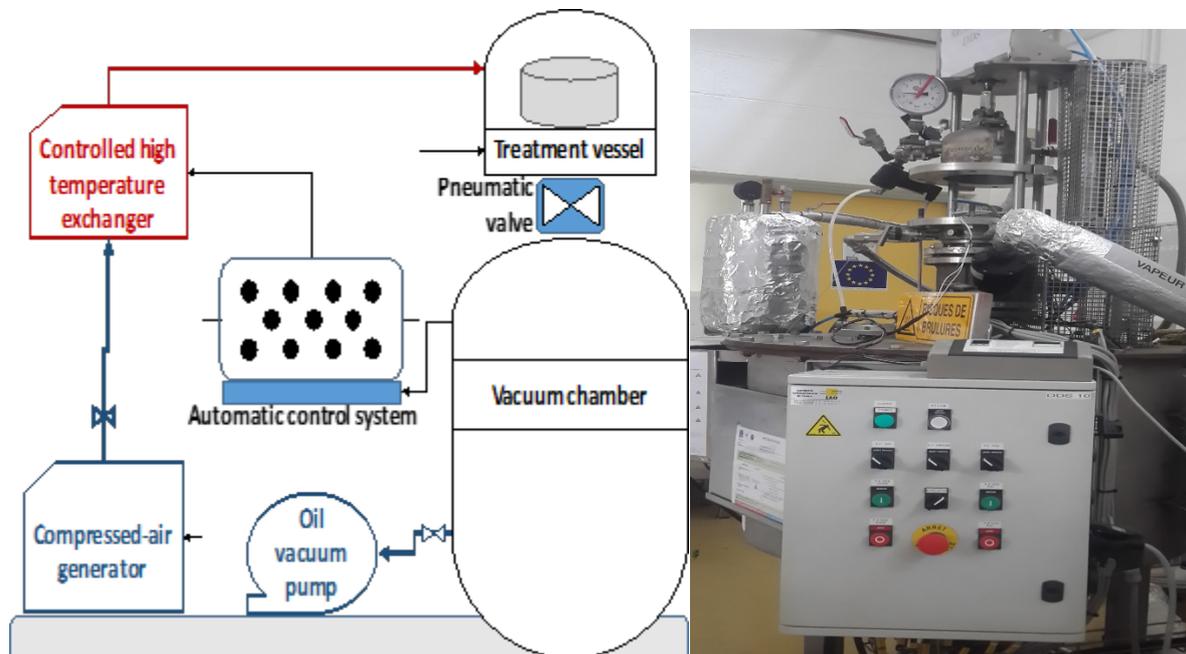


Figure 23. Schéma du réacteur - Autovaporisation instantanée MultiFlash (MFA) à l'échelle du laboratoire.

II.2.5. Procédés d'extraction

II.2.5.1. Extraction mécanique à froid par presse à froid

La présente recherche a pour but d'étudier la variation du rendement en huile de tournesol des deux variétés oléique et linoléique et de comparer les résultats obtenus à partir des matrices traitées et non traitées. Le procédé industriel d'extraction de l'huile de tournesol est basé sur la voie mécanique à froid (presse, cavitateur, centrifugeuse...). A ce niveau, l'extraction des huiles est basée sur l'action mécanique de la compression de la presse. L'opération de pressage permet à la graine oléagineuse de libérer le liquide huileux contenu dans les cellules de l'amande et de le séparer du solide résiduel appelé "tourteau".

Dans notre étude en laboratoire, le dispositif de pressage à froid est basé sur l'extrusion à vis unique qui fonctionne selon un processus continu (p500R, Anton Fries Maschinenbau GmbH, Allemagne). Il fonctionne à une fréquence de 50 Hz, une tension de 400 V et une puissance de 1,5 kW. Ce dispositif comprend une trémie cylindrique en acier inoxydable de 35 mm de diamètre. Dans la zone d'alimentation, les graines sont pressées et transportées librement sous l'effet de la mono-vis vers le fond d'un tube fixe pour créer une compression à froid à haute pression. Ce tube fixe contient des trous le long de sa longueur à travers lesquels l'huile est récupérée au fond de la presse par un trou calibré de 8 mm appelé filière ou buse, positionné à l'extrémité du cylindre pour enlever les gâteaux sous forme de granulés. Cette séparation se fait dans une zone appelée zone de filtration.

Après filtration, l'huile extraite a été quantifiée tandis que le gâteau a été stocké dans un sac en polyéthylène à une température de 4°C. Le rendement en huile est exprimé en g d'huile/g db avec une erreur estimée à 0,05%. L'extraction de l'huile de presse à froid a été effectuée successivement sur la matière première (non traitée) et les graines de tournesol texturées DIC, après ajustement de la teneur en eau de chaque échantillon à $0,060 \pm 0,005$ g H₂O/g bs.

$$Y_{\text{huile}}(\text{g oil/g db}) = \frac{\text{oil mass}}{\text{dry seed mass (db)}} \quad \text{Eq. 4}$$



Figure 24. Presse mécanique utilisée au laboratoire LaSIE

II.2.5.2. Extraction d'huile par solvant

En ce qui concerne l'extraction des huiles par solvant, l'équipement utilisé est modèle SER 148 de la société Velp Scientifica (Italie) avec le n-hexane comme solvant d'extraction. Les valeurs obtenues ont été confirmées à travers une extraction par macération dynamique à une température de 55°C, toujours avec du n-hexane.

II.2.5.3. Extraction par Randall

Pour nos travaux, l'extraction par solvant des graines entières et du tourteau résiduel (avant et après l'extraction par presse à froid, respectivement) a été effectuée comme étape de caractérisation initiale, pour analyser la composition des matériaux à base de plantes. Le système d'extraction d'huile par solvant, fréquemment utilisé, est l'équipement de type Randall. Il s'agit d'un cycle fermé d'extraction par solvant : i/ en commençant par porter à ébullition le solvant dans un récipient en utilisant une plaque chauffante, ii/ en suivant par condensation de vapeur de solvant à travers un système de refroidissement adéquat, dans le même récipient pour laver le produit placé dans une cartouche poreuse dans ce récipient (lavage au reflux où le solvant régénéré par condensation, s'écoule et lave l'échantillon contenu dans la cartouche), iv/ en terminant par une "phase de récupération R", pendant laquelle la majorité du solvant est enlevée et l'huile extraite reste dans le bécher spécifique, avec des traces de solvant. Enfin, sous sorbonne, le contenu du bécher est transféré dans des tubes en pyrex pour évaporer et éliminer les traces restantes de solvant de l'évaporateur.

Ainsi, nous avons procédé à des extractions par solvant d'une part sur des graines de tournesol, texturées ou non par DIC, et d'autre part, sur le tourteau. Avant de commencer l'opération, les paramètres de Randall ont été vérifiés et corrigés pour assurer la compatibilité. Par exemple, comme le solvant utilisé était du n-hexane, la température de la plaque a été fixée à 180°C et des joints de type « Viton » ont été utilisés. Cette extraction a été effectuée uniquement par lavage : 5 à 7 g de graines de tournesol broyées ont été placés dans la cartouche poreuse, 40 ml de n-hexane ont été mis dans le bécher. La cartouche était maintenue au-dessus du solvant durant les 6 h de l'opération. Pendant 15 min, a été effectuée une opération de récupération : la cartouche est toujours au-dessus du solvant, ce dernier continue à s'évaporer, à se condenser, mais ne revient pas dans le bécher, il s'accumule en phase supérieure. Pour éliminer les traces restantes de solvant n-hexane dans l'huile

extraite, le contenu du bécher a été transvasé dans des tubes Pyrex de 18 ml et mis sous sorbonne, avec un flux d'air, chauffé à 65°C pendant 1 h. Cette opération d'extraction est plus rapide et plus efficace qu'une simple extraction par macération. Les huiles ainsi extraites ont été pesées à l'aide d'une balance analytique de haute précision (précision de 0,001 g), puis conservés à -4°C pour des analyses biochimiques.

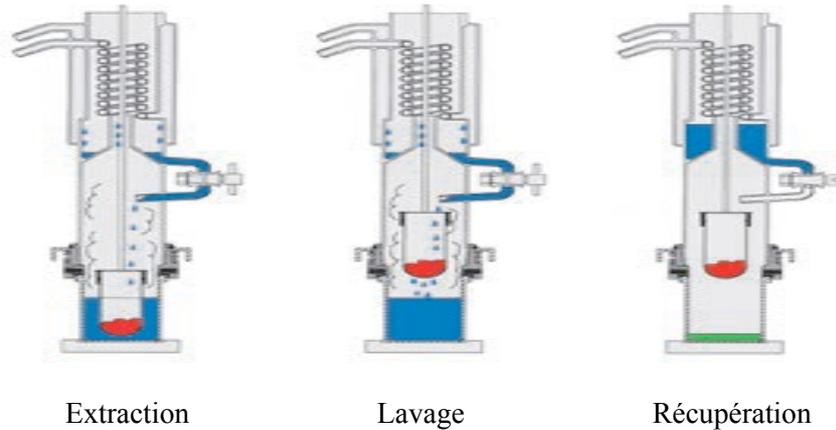


Figure 25. Les principales opérations possibles avec un équipement de type Randall

II.2.5.4. Extraction par macération dynamique

L'extraction d'huile de tournesol par macération dynamique est l'une des techniques les plus routinières d'extraction par solvant utilisées dans de nombreux laboratoires. Des tests préliminaires ont été effectués afin de déterminer les conditions optimales de cette technique. L'extraction se passe sous sorbonne en utilisant des flacons de 50 ml, dans lesquels nous avons déposé 3 g de poudre de graine de tournesol, additionnés de 40 ml de solvant n-hexane. Une série de flacons a été préparée. Nous avons dû confectionner autant de flacons que de points de prélèvements prévus dans le déroulement de la cinétique. Tous les échantillons ont été mis dans un bain marie à agitation magnétique durant 10 heures au maximum à 55°C (proche de la température du point d'ébullition du solvant qui est de 65°C). L'opération est réalisée sous agitation magnétique à 200 tours/min en vue d'assurer l'homogénéisation de cette phase et l'intensification de l'opération.

Après les 10h d'extraction, le mélange hexane et poudre a été filtré au travers d'un papier filtre de type PTFE à 0,2 µm, afin de récupérer les éléments solides des échantillons. L'élimination du solvant d'hexane, dans la phase liquide a été effectuée dans un évaporateur à 40°C et balayé par un courant d'azote. Les extraits des échantillons ont été pesé à l'aide de balances analytiques avec une précision ± 0,001g puis stockés dans un congélateur à -4 °C en vue de réaliser ultérieurement les analyses chimiques. Les rendements en huile ont été calculés en g d'huile / g de matière solide bs avec une erreur ± 0,05 g.

$$Y = \text{extrait bs} = \frac{\text{masse de l'extrait obtenue après extraction}}{\text{masse de la matière sèche de graines (bs)}} \quad \text{Eq. 5}$$

II.2.5.5. Extraction par solvant assistée par Ultrason

L'extraction d'huile de tournesol assistée par ultrasons peut être réalisée à différents échelles. Dans notre laboratoire, nous avons utilisé une installation expérimentale, de type Industrial Ultrasonic Processor BRANSON CPX 3800H, avec boîtier en plastique et un réservoir en acier inoxydable. 3g des échantillons ont été introduits dans des bouteilles en verre, d'une capacité de 100 ml, avec 40 ml de solvant n-hexane, puis ils ont été placés dans le bain marie à ultrasons, pour être chauffés à une température voisine de 55°C. Ce bain-marie à ultrasons a une puissance sonique de 420, une fréquence 40 kHz, une puissance maximale 700 W et des dimensions intérieures de 500*300*150 mm. Au cours

de l'extraction ou de la cinétique d'extraction, la température a été régulée par le versement de l'eau chaude ou froide pour atteindre le niveau désiré.

II.2.5.6. Désodorisation comme raffinage d'huiles végétales

L'autovaporisation instantanée conduit à une réduction efficace et exceptionnellement bien contrôlée de la vapeur. En effet, bien que la température de traitement soit beaucoup plus basse que le point d'ébullition des molécules aromatiques, la chute de pression totale de P_{init} d'environ 300 kPa vers P_{fin} d'environ 6 kPa, est à l'origine d'un facteur d'élimination (rapport de réduction) qui concerne normalement tous les composés gazeux, l'air et chacune des molécules aromatiques :

$$\alpha = \frac{P_{init} - P_{fin}}{P_{init}} \approx \frac{300 - 6}{300} \approx 98\% \quad \text{Eq. 6}$$

Dans notre cas, à chaque décompression instantanée, 98 % de la vapeur de chaque type de molécules volatiles devrait être éliminée de "l'atmosphère". Ce taux serait beaucoup plus élevé que celui de l'élimination de ces molécules par convection de masse, même à des vitesses d'air élevées :

$$\frac{dm_v}{dt} = k \frac{\rho_v}{P_t} A (P_{v,T} - P_{v,air}) \quad \text{Eq. 7}$$

Le rapport relatif de désodorisation DDR est calculé comme suit :

$$\text{DDR}\% = \frac{\text{Initial chromatograph peak area} - \text{Actual chromatograph peak area}}{\text{Initial chromatograph peak area}} \quad \text{Eq. 8}$$

II.2.6. Méthodes d'analyses utilisées pour les propriétés de l'interaction eau-matière, propriétés physiques et structurales :

II.2.6.1. Mesure de la teneur en eau

La teneur en eau a été déterminée selon la méthode AOAC (2005) : une quantité d'échantillon de 2 à 3g \pm 0,5g de poudre de tournesol a été pesée de manière précise et placée dans une coupelle en aluminium (trois répétitions). Celle-ci est ensuite placée ouverte dans une étuve (Memmert, Allemagne) à 105°C pendant 24 heures jusqu'à l'obtention d'un poids constant. A sa sortie de l'étuve, les coupelles sont refroidies dans un dessiccateur pendant un certain temps pour éviter toute reprise d'humidité puis elles sont pesées. Nous avons doublé cette mesure, par une seconde mesure effectuée, cette fois-ci, à l'aide d'une balance Infra-Rouge (Mettler Toledo LP-16 Infrared Dryer/Moisture Analyzer with Mettler Toledo PE360 Balance - Bishop International Akron, OH – USA) réglée à 105°C en mode automatique.

$$\text{Water content dry basis : } W (\text{g H}_2\text{O/g db}) = \frac{\text{mass of water}}{\text{mass of dry product}} \quad \text{Eq. 9}$$

$$\text{Water content wet basis : } H (\%) = \frac{\text{mass of water}}{\text{total mass of the wet product}} \quad \text{Eq. 10}$$

II.2.6.2. Mesure de la masse volumique apparente et analyse du taux d'expansion relatif

Le protocole établi au sein du laboratoire LaSIE (ex-LMTAI) a été appliqué pour déterminer la masse volumique apparente ρ_e (kg/m^3) des graines de tournesol, avant et après traitement par DIC. Le dispositif de tapotage utilisé était un Tapoteur Autodual (Autotap Quantachrome DA-3, Floride, États-Unis). Il permet d'aboutir au réarrangement des particules par vibrations et de remplir les pores ouverts de la structure (c'est-à-dire des pores de surface et non pas les pores « fermés », potentiellement présents au cœur des graines).

Cette méthode vise à déterminer le volume de quelques grammes de produit, traité ou non par DIC, et à mesurer sa masse m_p , qui est immergée dans un bain de sable fin (catalyseur de cracking, diamètre 80 μm) dans une éprouvette graduée de 50 ml après avoir effectué 300 tapotages. Ce volume a été déterminé par mesure de différence de masse d'un système à volume constant, obtenu l'aide d'une éprouvette. Après avoir introduit le produit dans l'éprouvette, nous avons ajouté du sable jusqu'à atteindre le volume constant de 50 ml, tout en ayant effectué en parallèle 300 tapotages. L'ensemble, éprouvette, poudre du sable avec ou sans produit, a été pesé. L'erreur de mesure est voisine de 5%. Nous calculons la masse volumique apparente comme suit :

$$\rho_e = \rho_{poudre} \left[\frac{m_p}{m_1 - m_2} \right] \quad \text{Eq. 11}$$

m_p = masse de produit.

ρ_{poudre} = masse volumique du sable

m_1 = masse de sable contenue dans une éprouvette de 50 ml.

m_2 = masse de produit et du sable nécessaire pour obtenir un volume constant de 50ml.

La détermination du taux d'expansion (ϵ_{rel}) a permis d'analyser l'effet global du traitement DIC sur la structure de la matrice. Il a été défini comme étant le rapport des masses volumiques respectives du produit avant et après le traitement.

$$\epsilon_{rel} = \frac{\rho_{sans\ DIC}}{\rho_{après\ DIC}} \quad \text{Eq. 12}$$

II.2.6.3. Fabrication de la poudre

II.2.6.3.1. Opération de broyage

Après traitement par DIC, les produits séchés ont été broyés en utilisant le broyeur à couteaux de laboratoire Grindomix, GM200-F (Kurt Retsch GmbH & Co. KG, Haan, Allemagne). Les conditions opératoires de ce broyage ont été : pour les graines de tournesol, 8000 rpm pendant 40 secondes et, pour les gommes et germes de caroube, 10000 rpm pendant 60 secondes. Par la suite, ils ont été répartis en plusieurs lots pour les différentes caractérisations.

II.2.6.3.2. Analyse de la granulométrie

L'analyse granulométrique consiste à déterminer la distribution de la taille de particules présentes au sein d'échantillons secs (poudres, farines, ...) ou liquide (émulsions ou suspensions). Elle fournit les proportions des grains de différents diamètres et donne des résultats sous la forme d'une distribution de taille des particules, généralement sous forme d'un histogramme. La taille des particules est sans doute le paramètre le plus recherché d'une poudre, tant pour la prédiction de son comportement, que pour le calcul des opérations qui la mettent en œuvre : stockage, écoulement, séparation, fluidisation, échange thermique, réactions chimiques, dispersion, dissolution, etc. (Forny et al., 2009).

Dans notre étude, la mesure de la taille des particules a été réalisée par un système vertical de tamisage à vibrations (ANALYSETTE 3 PRO Fritsch, Idar- Oberstein, Allemagne) avec une amplitude d'oscillation de 2,5 pendant 10 min. Afin de déterminer la granulométrie des poudres, plusieurs tamis ont été utilisés selon les intervalles suivants : 100-200, 200-400, 400-600 et 600-800 μm . Des graines de tournesol ont été broyées et 200g de la poudre ainsi obtenue ont subi cette caractérisation. L'intervalle des particules utilisées pour la détermination d'une cinétique d'extraction d'huile environ était celui de 400 à 600 μm . La balance utilisée était de type Sartorius CP2202S (Allemagne), ayant une précision de 0,01 gramme.

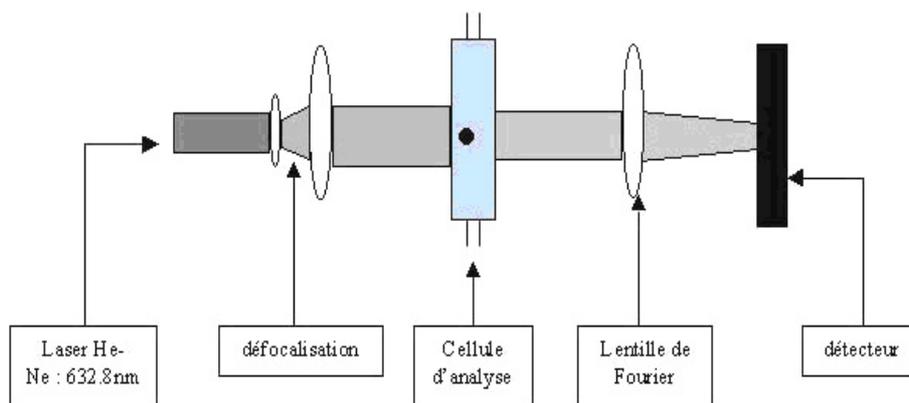


Figure 26. Schéma de montage de la détermination de la granulométrie (photo internet).

II.2.6.4. Méthodes d'analyses des caractéristiques physiques et chimiques :

II.2.6.4.1. Volatilité et analyse thermodynamique fondamentale

La volatilité de la substance doit être définie en fonction de la température. La substance dont la température d'ébullition comme étant la pression de vapeur identique à la pression atmosphérique. Au-delà, à une température donnée, plus la pression de vapeur de la substance est élevée, plus la substance est volatile.

La première analyse thermodynamique fondamentale a été réalisée sur la base de la volatilité absolue (exprimée en Pa) de chaque composant, qui contribue à la formation de l'arôme extrait de l'huile. La volatilité absolue est déterminée en fonction de la pression de vapeur en fonction de la température et la volatilité relative est déterminée par rapport à la pression de vapeur d'eau. Les données issues du logiciel ACD/I-Lab permettent d'obtenir la pression absolue de chaque vapeur composée en fonction de la température d'équilibre.

II.2.6.4.2. Préparation de l'échantillon et détermination de la teneur en protéines

La détermination de la teneur en protéines a été basée sur la méthode classique DUMAS, réalisée par un analyseur azote/protéine LECO FP-528, qui consiste en une combustion totale de 100 mg de graines de tournesol séchées, concassées, homogènes (four 24 heures à 110°C).

La méthode DUMAS, qui est réalisée sous oxygène et à haute température, ne mesure pas directement la teneur en protéines. Elle permet de quantifier l'azote total exprimé en pourcentage et en utilisant un facteur de conversion internationalement reconnu de 6,25, qui diffère d'une protéine à l'autre en fonction de sa composition en acides aminés. L'équivalent de 0,16 g d'azote par gramme de protéine est nécessaire pour convertir la teneur mesurée en azote en une teneur en protéines. C'est une analyse facile et rapide.

II.2.6.4.3. Préparation de l'échantillon et détermination de la teneur en tocophérols

La détermination de la teneur en tocophérols des huiles de tournesol a été réalisée par chromatographie liquide HPLC High Performance HPLC (SpectraPhysics, Thermo Separation Products, USA) en 40 minutes. La norme française de mesure multi λ ISO 9936, 1997 implique une séparation complète des 4 formes de tocophérol α , β , γ , et δ , en utilisant un détecteur de fluorescence avec 298 nm comme longueur d'onde d'excitation et 344 nm comme longueur d'onde d'émission (Velasco and Dobarganes, 2002).

Le protocole d'analyse du tocophérol est de prélever un échantillon de 1 g d'huile de tournesol et d'ajouter 1 ml d'acétone dans un flacon ; puis le tout a été vortexé quelques secondes et injecté directement dans le système HPLC pour analyse. La somme des concentrations α -, β -, γ - et δ -tocophérol est utilisée pour déterminer le tocophérol total exprimé en $\mu\text{g}/100\text{ g db}$.

Dans le cas présent, la phase mobile était composée d'un mélange (75 :25 v/v) d'acétonurie et de méthanol, avec un débit de 1 cm³/min, fourni par la pompe HPLC Delta Chrom SDS 030. Les tocophérols ont été séparés par la colonne C18 en phase inverse à 30°C, 250 mm * 4,6 mm et 5 µm en taille de particules (Macherey-Nagel Ltd., Düren, Allemagne). L'identification a été réalisée par comparaison avec le temps de rétention des standards, et la quantification des résultats a été effectuée avec la courbe d'étalonnage, à l'aide du logiciel de station chromatographique CSW 32 (Data Apex Ltd., Prague, République Tchèque).

II.2.6.4.4. Préparation de l'échantillon et détermination des acides gras libres

La séparation des acides gras a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse GC Agilent 19091S-43 (Kyoto, Japon). Il s'agit d'une méthode d'analyse qualitative et quantitative qui sert à séparer un mélange très complexe d'échantillons gazeux.

Le dispositif de chromatographie comprenait une colonne capillaire HP-5MS (5% Phenyl Methyl Siloxane) de type capillaire (30 m × 350 µm × 0,25 µm). Le four a été programmé pour débiter à une température de 155°C, maintenue pendant 10 min, puis augmenter jusqu'à 230°C, à une vitesse de 45°C/min, température finale maintenue pendant 15 secondes.

Le protocole d'analyse des acides gras a débuté par le mélange de 15 µl d'huile de tournesol de chaque échantillon, avec 20 µl de TMH et 800 µl d'isooctane. Ce mélange a été agité pendant quelques secondes dans un vortex. Un volume 0,8 µl de l'ensemble a été injecté à l'aide d'une seringue avec un split ratio de 71, dans un injecteur porté à 270°C. Une fois vaporisés dans l'injecteur, les composés ont été entraînés dans la colonne par l'hydrogène, utilisé comme gaz vecteur, avec un débit de 0.7ml/min. L'intégration des pics et l'identification des acides gras ont été réalisées par l'utilisation de la base de données de masse spectrale MS de la National Library du NIST'98 (National Institute of Standards and Technology of the United States (NIST), Gaithersburg, MD, USA).

II.2.6.5. Évaluation du processus de désodorisation par l'isolement et l'identification des molécules d'arôme.

Les analyses des composés aromatiques ont été effectuées par micro-extraction en phase solide (SPME) couplée à un système de chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (GC/MS). Afin de capturer les molécules volatiles présentes dans les huiles, nous avons utilisé des fibres de silice (Supelco, 595 North Harisson Road, Bellefonte, PA 16823-0048 USA). 100 mg d'huile ont été placés dans des vials SPME de 20 ml et soumis à un chauffage dans un bain-marie réglé à 60°C, pendant 15 minutes. Pendant cette étape, la fibre est sortie de l'aiguille creuse afin que les molécules volatiles de l'échantillon s'adsorbent sur la fibre. Après l'exposition, la fibre a été injectée directement dans un injecteur GC chauffé afin qu'il y ait désorption de la fraction volatile. La fibre SPME a été laissée dans l'orifice d'injection pour être reconditionnée, avant d'être exposée à l'espace libre de l'échantillon suivant, pendant 20 minutes (Carasek and Pawliszyn, 2006).

Pour réaliser quantitativement et qualitativement de telles analyses, un système de chromatographie en phase gazeuse GC (Agilent 7890A C.A. ; USA) a été utilisé avec injecteur automatique 7693, couplé à un détecteur de masse MS (Agilent technologies polo C.A. ; USA). La colonne de HP-5MS (5% Phenyl Methyl Siloxane) (30 x 0.25 mm, 0.25 pm d'épaisseur), avait un programme de température initialement maintenue à 40°C pendant 1 minute, suivi d'une rampe de 5°C/min jusqu'à 250°C avec un temps de maintien de 2 minutes. Le gaz vecteur était de l'hélium à 1 ml min⁻¹ et une température du détecteur de 250°C. L'injection de SPME a été effectuée en mode "split less", avec une désorption de 5 min à 250°C. La durée totale de l'analyse était de 45 minutes pour chaque échantillon et les composés volatils ont été identifiés par les spectres de masse de la bibliothèque NIST ainsi que ceux de la littérature. Ils ont également été identifiés à partir des indices expérimentaux de rétention (Leão et al., 2014).

II.2.6.5.1. Mesures des propriétés rhéologiques de la gomme de caroube

Les propriétés rhéologiques et le comportement à l'écoulement de la gomme de caroube ont été déterminés à l'aide d'un Rhéoviscosimètre VT550 HAAKE (Allemagne) Figure 27. Le cône utilisé est le pk5/0.5°. Le programme pour l'analyse du profil de l'évolution d'un essai d'écoulement a été réalisé selon des conditions déterminées de température du plateau, soit 23°C ; pour les mesures de débit, l'intervalle de la rampe du taux de cisaillement balayé était compris entre 0 à 10³ s⁻¹ et la durée de l'essai était de 180s. Ceci nous a permis d'obtenir la courbe d'écoulement ($\tau = f(\dot{\gamma})$) correspondant au meilleur modèle rhéologique (ajustée avec χ^2 d'ajustement le plus bas et le coefficient de corrélation "r" le plus élevé et > 0.7).

La solution préparée a consisté à peser 0.6 g d'échantillon de poudre de caroube, dispersée dans 10 ml d'eau distillée, soit une concentration de 6%. Le mélange a été homogénéisé pendant une minute à température ambiante (30 ± 0.2°C) ; puis 5 g du gel ainsi obtenu a été placé sur le plateau du Rhéoviscosimètre.

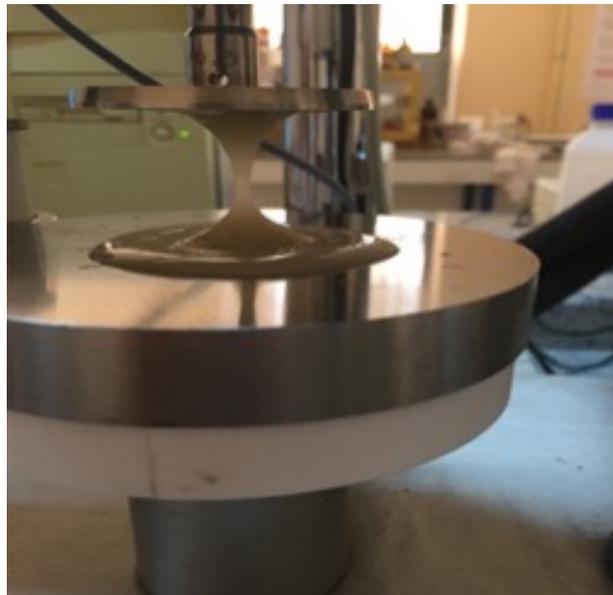


Figure 27. Dispositif Cône-Plateau du Rhéoviscosimètre VT55

II.2.7. Méthodes d'analyses des propriétés technologiques et fonctionnelles

II.2.7.1. Cinétique de réhydratation

Il a été nécessaire de faire une étape de réhydratation en prétraitement avant de faire la DIC pour augmenter la diffusion. La cinétique de cette réhydratation a été étudiée à température ambiante en fonction du temps $\alpha = f(t)$. Différents temps de réhydratation (à 20°C) ont été évalués : 5 min, 120 min (2 h), 180 min (3 h), 240 min (4 h), 300 min (5 h), 480 min (8 h), 900 min (15 h) ou 1440 min (24 h). La cinétique de réhydratation dépend de plusieurs facteurs caractéristiques de la poudre (sa nature, sa composition biochimique et celle de sa surface, ses propriétés physiques de taille, de porosité et de densité et les procédés de fabrication) mais aussi des conditions de réhydratation (température, vitesse d'agitation, concentration solide/liquide et milieu de réhydratation).

II.2.7.2. Processus de séchage et étude de sa cinétique

Le séchage des matières premières a été réalisé par convection, au moyen d'une étuve ventilée à 40°C, avec un débit d'air chaud et sec, ayant une vitesse d'environ 3 m/s. L'étuve était de type MEMMERT GmbH & KG (modèle 800, SCHWABACH ALLEMAGNE). La cinétique de séchage, c'est-à-dire $W = f(t)$, a été établie par pesée des échantillons à intervalles de temps réguliers, pendant le séchage.

II.2.7.3. Modélisation fondamentale dans l'analyse de la cinétique

Dans l'hypothèse de résistance extérieure négligeable (NER), l'analyse de la cinétique de séchage est basée sur le modèle phénoménologique du Couplage Washing/Diffusion (CWD). Elle permet de mettre en évidence l'intensification générée par DIC du séchage (swell-drying) par air chaud avec la DIC. Selon ce modèle phénoménologique et dans les conditions NER, il est possible, de distinguer deux étapes dans le process de séchage : l'étape de lavage (interaction initiale surfacique) et l'étape de diffusion effective.

L'étape de la diffusivité effective D_{eff} , ayant un ordre de grandeur $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, est donc un processus de longue durée. Elle gouverne les transferts se produisant entre la partie intérieure de la matrice et la surface. Suite à un traitement DIC, cette diffusivité est améliorée, grâce à l'augmentation de la porosité et à l'expansion de la matrice alimentaire. Cette augmentation peut atteindre jusqu'à 10 fois la diffusion initiale de la matière première. La D_{eff} a été exprimée en se basant sur le gradient de concentration selon la première loi de FICK, en considérant qu'elle peut être assimilée au transfert d'eau par diffusion sous forme liquide dans les matériaux poreux. (Mounir and Allaf, 2008b) considèrent qu'il n'existe pas de retrait du produit, que la structure du produit est homogène et la température constante. Dans ces conditions, la solution standard du Crank a été proposée afin de révéler les principales solutions.

$$\ln(Y) = \ln\left(\frac{(w_{d\infty} - w_{d0})}{(w_{d\infty} - w_d)}\right) = kt + \text{constante} \quad \text{Eq. 13}$$

La diffusivité effective D_{eff} d'un matériel sphérique ou de plaque infinie de diamètre d_p ou de mi-épaisseur e_p est calculée suite à une relation entre les données expérimentales et le modèle de diffusion en utilisant l'expression polynomiale de Crank :

$$D_{eff} = \frac{d_p^2}{\pi^2} k \quad \text{Eq. 14}$$

$$D_{eff} = \frac{4e_p^2}{\pi^2} k \quad \text{Eq. 15}$$

L'étape de lavage a été traduite par l'accessibilité initiale W_s exprimé en g $\text{H}_2\text{O}/100\text{g}$ dry basis. Elle reflète l'interaction superficielle de courte durée, entre l'air ambiant et la surface du produit, où le transfert de chaleur se fait par convection et le transport de vapeur se produit à la surface. Cette étape a été intensifiée par des traitements par DIC, en raison de l'augmentation de la surface d'échange générée lors de tels traitements. Il s'agit d'un effet comparable à celui mis en évidence lors du broyage de la matrice alimentaire. L'augmentation de W_s est étroitement liée au degré d'expansion du produit et a pu être multiplié par trois (voir plus) par comparaison à la valeur pour la matière première. L'accessibilité initiale W_s est calculée par extrapolation du modèle de diffusion jusqu'à $t=0$ min pour déterminer la valeur théorique de diffusion W_0 . La différence entre la valeur théorique calculée W_0 et la valeur expérimentale réelle initiale $W_i=0$ est définie dans l'équation ci-dessous.

$$\delta w_s = w_i - w_0 \quad \text{Eq. 16}$$

$$\delta w_s \% = \frac{w_i - w_0}{w_i} \quad \text{Eq. 17}$$

II.2.8. Plans d'expériences DoE appliqués aux différentes techniques de traitement

II.2.8.1. Plan d'expériences appliqué aux graines et huile de tournesol :

A partir de la littérature, de l'expérience antérieure de notre équipe de recherche et de quelques tests préliminaires, un plan d'expériences DoE a été défini. Dans le cas présent, puisque notre objectif n'était pas une simple approche des tendances opérationnelles, mais surtout de réaliser une étude d'optimisation pertinente des principaux paramètres opérationnels des nouvelles opérations de traitement de Détente Instantanée Contrôlée DIC, MFA (Multi-Flash Autovaporization), et évaporation par convection thermique (Conventional Thermal Evaporation) CTE, nous avons opté pour un Box-Wilson Central Composite Design CCD à 5 niveaux et 2 paramètres. Pour la texturation DIC, nous avons travaillé sur deux paramètres : la valeur de pression absolue de vapeur sèche saturée (P) et le temps de traitement (t) ; compris, respectivement, entre 0,2 et 0,7 MPa, et entre 15 et 85 s.

Table 12. Les paramètres de traitement et les plages de pression de vapeur saturée P et le temps de traitement t dans les graines de tournesol DIC-texturing, la température T et le nombre de cycles C de MFA et la température T et le temps de traitement t de CTE.

Niveaux encodés :	(-α)	(-1)	(0)	(+1)	(+α)
DIC					
Pression de la vapeur saturée sèche P (MPa)	0.2	0.3	0.5	0.6	0.7
Temps de traitement time t (s)	15	24	50	75	85
MFA					
Température de traitement T (°C)	20	29	50	71	80
Nombre de cycles C	500	793	1500	2207	2500
CTE					
Température de traitement T (°C)	20	29	50	71	80
Durée de traitement t (min)	167	265	501	736	834

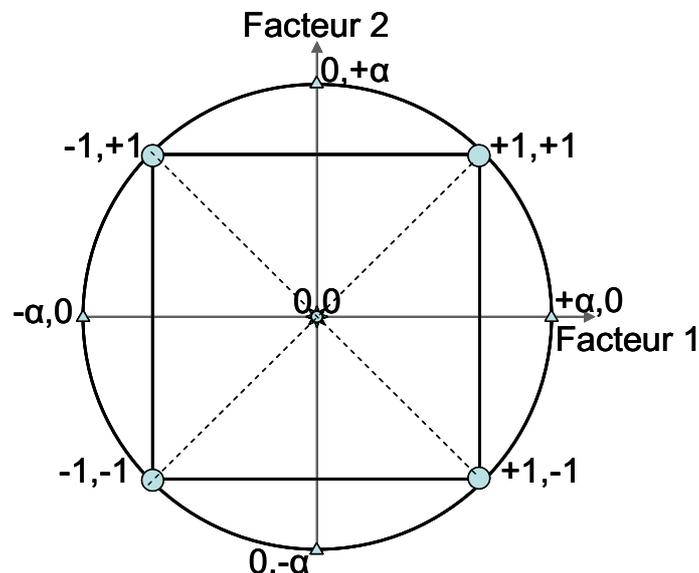


Figure 28. Plan composite avec 2 facteurs

Par ailleurs, certains paramètres de fonctionnement de MFA et CTE, en tant que deux processus indépendants pour désodoriser l'huile pressée à froid, ont été maintenus constants. En MFA, la pression d'air comprimé $P^+ = 0,3$ MPa, le temps de haute pression $t^+ = 10$ s et le temps de basse pression $t^- = 10$ s ; le DoE a comporté la variation des deux paramètres du nombre de cycles (C) de 500 à 2500 cycles et de la température de l'air comprimé (T) de 20 à 80°C. Dans le cas de CTE, les paramètres de traitement étaient le temps de traitement (t), variant de 167 à 834 min et la température de l'air comprimé (T) de 20 à 80 °C (Table 12).

Les cinq niveaux $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$ et k variables indépendantes du CCD conduisent à $n_f = 2^k$ points factoriels, $n_e = 2 \cdot k$ points étoiles, et n_0 points centraux répliqués $(0, 0)$. En fonction de ces données et comme nous avons choisi un $n_0 = 5$, nous avons souvent eu un nombre total d'essais $n = 13$ points expérimentaux.

II.2.8.2. Plan d'expériences appliqué pour la graine de caroube :

Au cours de notre travail expérimental concernant la texturation DIC sur les différentes parties de la graine de caroube, des tests préliminaires ont été effectués pour identifier les plages de variation des différents paramètres, afin de choisir les plus pertinents pour un traitement d'application DIC, comme prétraitement pour le séchage à l'air chaud de la gomme de caroube et du germe de caroube.

Table 13. Les paramètres de traitement et les plages de pression de vapeur saturée P , le temps de traitement t et le nombre de cycles dans la texture DIC de la gomme de caroube et du germe de caroube.

Coded level	$(-\alpha)$	(-1)	(0)	$(+1)$	$(+\alpha)$
Pression de la vapeur saturée sèche P (MPa)	0.20	0.30	0.45	0.60	0.70
Durée de traitement t (s)	30	36	45	54	60
Nb de cycles	1	2	4	6	7

Nous avons adopté un plan composite central rotatif à cinq niveaux selon la méthodologie de surface de réponse, avec trois paramètres indépendants, dont la pression absolue de vapeur saturée P variant entre 0,2 et 0,7 MPa, le temps de traitement entre 30 et 60 secondes et un nombre de cycles c de 1 à 7 (Table 13). Ce plan expérimental (ou DoE) a donné lieu à 22 points expérimentaux dont 8 étaient des points centraux désignés par (ACP).

II.2.8.3. Analyses statistiques

Les résultats expérimentaux ont été analysés statistiquement à l'aide du logiciel STATGRAPHICS® plus pour Windows® (Statgraphics centurion XV, StatPoint Technologies, Inc., Rockville, USA). Chaque réponse considérée comme paramètre dépendant Y était fonction des paramètres de traitement indépendants X_i . La variance (ANOVA) avec une valeur p de 5 % a été choisie pour déterminer les différences significatives entre les paramètres de traitement indépendants. Le diagramme de Pareto présente un diagramme à barres verticales, qui indique le niveau de signification et identifie l'impact de chaque paramètre de traitement. Le modèle empirique du second ordre du paramètre de réponse Y en fonction des paramètres de fonctionnement indépendants peut être vérifié par les coefficients de régression R^2 . Les tendances générales, les surfaces de réponse et les conditions de traitement optimales ont été présentées pour considérer Y en tant que fonction des paramètres de fonctionnement indépendants.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \text{Eq. 18}$$

Où Y est la réponse, β_i , β_{ii} et β_{ij} sont les coefficients de régression, x_i sont les variables indépendantes, ε est une erreur aléatoire, i et j sont les indices des facteurs.

PARTIE III. RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III.1.

Instant Controlled Pressure-Drop DIC to Intensify Drying Kinetics and Rheological Attributes of Carob Seeds

Amal ZEAITER^{1,2,3}, Colette BESOMBES³, Leila BENCHIKH⁴, Amira HADDARAH¹, Tayssir HAMIEH^{1,3}, Mohammed Nasreddine Zidoune⁴, Karim ALLAF³.

1. Lebanese University, Doctoral School of Science and Technology, Hadath, Beirut, Lebanon² ; amal.zeaiter@hotmail.com ; amirahaddara@hotmail.com
2. Lebanese university, Faculty of sciences, Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods (MCEMA), Hadath, Beirut, Lebanon ; tayssir.hamieh@ul.edu.lb
3. University of La Rochelle, Intensification of Transfer Phenomena on Industrial Eco-Processes, Laboratory of Engineering Science for Environment LaSIE - UMR-CNRS 7356, 17042 La Rochelle, France ; Phone +33685816912, email kallaf@univ-lr.fr ; colette.besombes@univ-lr.fr
4. Université Frères Mentouri de Constantine 1 (UFMC1) ; Equipe de Transformation et Elaboration des Produits Alimentaires (TEPA) ; Laboratoire de Nutrition et de Technologie Alimentaire (LNTA), Constantine, Algeria. Email leilabenat2005@yahoo.fr

Correspondence Prof. Karim ALLAF ; email kallaf@univ-lr.fr

Abstract

In the food industry, some additives such as carob bean gum are highly sought after thanks to their power to present, even at low concentrations, a particular texture, guaranteeing stability, attending sanitary quality, and improving the taste and appearance of food. The main problem in the valorization of such seeds is the presence of shrinkage phenomenon issued from the airflow drying, which would lead to altering the functional quality. It would be also possible to meet among the problems, the risks of contamination by microbes, insects and larvae. It is obvious that an adequate intensification of the drying should address such issues while preserving the functional quality. The current work aimed at identifying the ability of DIC (instant controlled pressure-drop) processing to confer the seeds higher porosity, better tortuosity, greater exchange surface, that they get better aptitude to dry, to allow an effective decontamination that it can even reach a sterilization level of these seeds, while, by instant cooling, to preserve even improve their own functional (rheological) quality. The kinetic of DIC-assisted airflow drying was analyzed using the phenomenological Coupled Washing/Diffusion (CWD) model. Since DIC is a perfectly controlled high-temperature/short-time process, an adequate Design of Experiment DoE was used through operating parameters of saturated steam pressure (P), processing time (t), and number of cycles (c), to measure the washing starting accessibility and the effective diffusivity. It, also, was possible to assess the functional properties and rheological attributes, for systematically performing the statistical calculation of the DoE using Statgraphics software.

Keywords: Instant Controlled Pressure-Drop DIC; Locust bean gum, Carob germ; Starting Accessibility; Effective Diffusivity; Rheological behaviors; Drying; Coupled Washing Diffusion CWD phenomenological model.

Abbreviation list

DIC:	Instant controlled pressure-drop
LBG:	Locust Bean Gum
CWD:	Coupled Washing/Diffusion phenomenological model
P:	Saturated steam pressure MPa
t:	Processing time (s)
c:	Number of cycles

Y :	Response
β_i, β_{ii} , and β_{ij} :	the regression coefficients
x_i :	the independent variables
ϵ_0 :	random error
ϵ_{rel} :	the relative expansion ratio
i and j :	the factor indices.
γ :	Shear strength (s-1),
D_{eff} :	effective diffusivity (10-10m ² /s)
W_s :	starting accessibility (g H ₂ O/100 g db)
χ^2 :	Khi squared fit test
R :	Correlation coefficient
τ_0 (Pa):	Flow threshold
η_p (Pa.s):	plastic viscosity

III.1.1. Introduction

The carob tree is called *Ceratonia siliqua* L. It belongs to the legume family (*Fabaceae*), with several derivatives such as *Kharroub* in Arabic, *algarrobo* in Spanish, *carroubo* in Italian, *caroubier* in French, etc. It is a dioecious tree and its importance keeps high although it is not growing fast enough in the Mediterranean region (El Batal *et al.*, 2016), mainly in Lebanon, Syria, and Palestine. It is distributed in Tunisia, Morocco, as spontaneous or artificial settlements, also widespread in Southern Europe (Spain, Italy), North Africa (Morocco) and Greece. It persists in countries with hot and semi-arid climates such as Australia, America (Bouzdoudi *et al.*, 2017) (Biner *et al.*, 2007). Indeed, it is an agro-sylvo-pastoral leguminous species, which faces multiple climatic, demographic and economic changes, usually having enormous socio-economic and ecological interests (Kivrak *et al.*, 2015) (Gharnit *et al.*, 2004). The carob tree has an ability to develop physiological, morphological and also biochemical adaptation strategies to different degrees of water constraints. Therefore, the carob tree plays an important role in protecting soils from degradation and erosion by deforestation and combating desertification (Correia and Martins-Loução, 1993) (EL KAHKAHI *et al.*, 2016b), , acts against the spread of fires (Barracosa *et al.*, 2007). All components of the carob tree (foliage, flower, fruit, wood, bark, root) are useful and valuable, and the demand for carob products is increasing, contributing to increased carob planting in Mediterranean regions (Gubbuk *et al.*, 2010).

Carob seeds are well appreciated and sought after for their functional qualities and multiple industrial uses (Makris and Kefalas, 2004b). They are oval in shape, small and flattened, with a truncated and crushed basal pole in apical zone, very hard and have great resistance. They consist of three parts: the integument, the endosperm, and the germ. Its seed coat is smooth, representing 30 to 35% of the dry weight of the reddish-brown, glossy seed (Dakia *et al.*, 2008), which covers the seed and consists mainly of cellulose, lignin and tannin. The second part is the endosperm which represents 40 to 50% of the weight of the seed (Neukom, 1988). It is the most interesting part since it constitutes the reserve tissue coating a germ or embryo, has a high content of galactomannan or carob gum, which is crude (Daas *et al.*, 2000). The third part is the germ, representing 15 to 30% of the dry weight of the seed (Neukom, 1988), used as a substitute for a diet as well as for livestock nutrition (Dakia *et al.*, 2007). It is soluble in water and unsaturated lipids has a high energy value due to its high protein content (Gillet *et al.*, 2014b). In addition, the germ or rootlet contains a number of enzymes ; such as endo-1,4- β -mannanases, α -galactosidases and β -mannosidases, capable of hydrolyzing galactomannans during germination (Dea and Morrison, 1975).

“Carob bean gum” or more commonly “locust bean gum” (LBG) known as E410 in food additives (Batal *et al.*, 2013), is marketed as a whitish powder (Dakia, 2003). Galactomannans have a structure mainly consisting of a chain of mannan on which there are branches of a galactose unit linked in α (1-6) (Moreira and Filho, 2008). In addition, the chemical composition of commercial carob bean gum includes 1% cellulose and lignin, 1% lipids and 1% minerals, 4% proteins, and 10 to 13% moisture, and the largest amount is galactomannan from 80 to 85% (Andrade *et al.*, 1999) (Azero and Andrade, 2002b). After purification, carob bean gum removes cellulose, lignin and lipids, and reduces the amount of minerals (Lopes da Silva and Gonçalves, 1990). Their function is to serve the food reserve to the embryo during germination. The purification stage consists of solubilizing flour and precipitating galactomannans to remove impurities (Gillet *et al.*, 2014b). Food gums are polysaccharide substances capable of gelling, thickening, and stabilizing a solution, even at low concentrations. These physicochemical functional properties allow gums to be used as a raw material in the food industry, to thicken solutions for sauces, drinks and mayonnaises; stabilize suspensions and emulsions for sauces, chocolate milks; fix water and delay the crystallization of charcuterie products, and ice creams and form gels during the formation of jams and gelled desserts (Dakia *et al.*, 2010). Moreover, the interest of polysaccharides is not limited to their rheological properties, which have a biological role as molecules with pharmaceutical activities by tablet encapsulations (Sandolo *et al.*, 2007) (Prajapati *et al.*, 2013) and cosmetics (Sidina *et al.*, 2009) (Dickinson, 2003b) and more recently in the oil industry and also as an anti-diarrheal product (Patmore *et al.*, 2003). They are mainly water-soluble polymers causing an increase in the viscosity of the aqueous medium. The locust bean gum have the property of swelling in cold solutions.

Knowing that in many extraction operations carried out on plants, the natural structure is so compact that it implies a very low coefficient of diffusion of the liquid within the solid matrix, the present research work aims to study the effect of controlled instantaneous pressure drop (DIC) texturing on carob seed, in terms of analysis of the impact of texturing on the different parts of the seed (locust bean gum and germ) which involve a modification of the structure. DIC texturing consists of heating under high pressure with saturated steam (0.2-0.7 MPa or 110-160 °C) for a short period of time (a few tens of seconds) (Allaf, 2014) (Mounir *et al.*, 2014) (Nguyen, 2014), followed by an instantaneous pressure drop (20-40 ms) towards vacuum (3-5 kPa) (Mounir *et al.*, 2011c). The very abrupt evolution of the system implies an autovaporization of a quantity of water, generating mechanical stresses within the solid matrix and implying the possibility of resulting in an expanded structure of the material (Mounir and Allaf, 2008b). The process is intimately coupled with such rapid cooling generally exceeding the equilibrium state (thermodynamics of instantaneity) and inducing preservation of the new structure by asymptotically approaching the glass transition T_g . The specific intensification obtained by the DIC treatment also implied a great preservation of the quality of the finished product (Mounir and Allaf, 2007), while indicating an improvement in airflow drying kinetics (Al Haddad *et al.*, 2007b) (Albitar *et al.*, 2011c) of locust bean gum and germ of carob treated with DIC compared to those not treated. In addition, the impact of these operations on functional behavior will be analyzed in terms of the rheological impacts of carob bean gum.

III.1.2. Materials and methods

III.1.2.1. Sampling of carob seeds

The carob seeds were randomly chosen from several trees representative of the Lebanese population, in a geographical area not exceeding 500 m² in Mount Lebanon Shhim and Northern Lebanon in Batroun and Selaata. The samples were packed and stored in a cold room at 4°C. The initial water content (W_i) of locust bean is approximately $0,16 \pm 0,005$ g water/g db.

III.1.2.2. Experimental protocol of extraction of carob seeds

In this experimental laboratory study, carob seeds were subjected to various treatments aiming at the separation of the different components: cuticles, endosperm or gum and carob germ. The experimental protocol of DIC texturing of carob seeds was carried out by a simple preparation (Figure

29). As a pre-treatment, 500 g carob seeds were put in a beaker and stored for 24 h in a refrigerator that they reached a rehydration until an intermediate water content (W_i) of approximately 0.35 ± 0.005 g H₂O/g db. Then, the seeds were pulled and put into a Moulinex machine where they are subjected to a centrifugal force and a contact force. Then, a seed washing step will be carried out under a jet of tap water, then rubbed by hand through a 2-mm metal strainer. The seed cuticle becomes fragile and easy to separate from the endosperm. They swell, it is the phenomenon which results from the diffusion of water, leads to the manual separation of the endosperm from the germs. In the second part of our experimental study and after separating the different parts of grains, the locust bean gum and germ of carob were subjected to a thermo-mechanical treatment by instant controlled pressure-drop (DIC) with the aim of intensifying the raw material through a controlled modification of the structure which implies a preservation of the quality of the finished product, while indicating an improvement in the drying kinetics of the air flow. In addition, we studied the impact of texturing on the rheological behavior of carob bean gum.

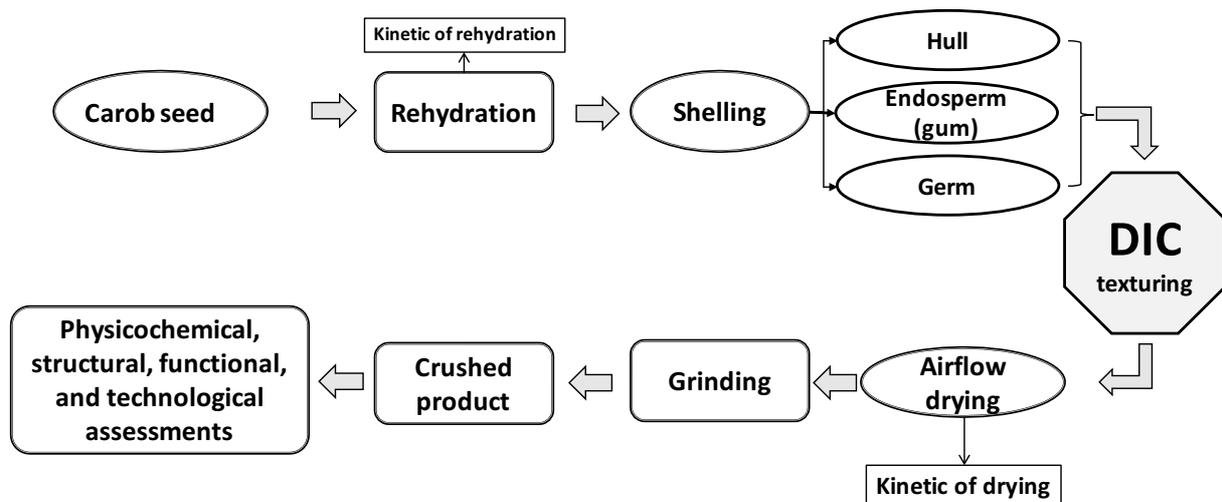


Figure 29. Carob Seed Application Protocol

III.1.2.2.1. Rehydration kinetics

It was necessary to insert a rehydration step as pre-treatment before achieving the DIC texturing. The rehydration kinetics were studied at room temperature (20°C) as a function of time $\alpha = f(t)$. Values of rehydration water content dry basis were evaluated at different soaking time of 5, 120, 180, 240, 300, 480, 900, and 1440 min. The rehydration kinetics depends on several product characteristics (nature, biochemical composition, physical properties, surface specificity, size, porosity and density and manufacturing processes, etc.) but also on the rehydration conditions (temperature, agitation speed, solid/liquid concentration, etc.).

III.1.2.2.2. Treatment process of Instant controlled pressure drop DIC

III.1.2.2.2.1. Description of the DIC equipment

The DIC (Allaf and Vidal, 1988) unit involves three main elements (figure 30).

1. A cylindrical treatment vessel of 13 liters in which the products are treated.
2. A vacuum system consisting mainly of a water-ring vacuum pump of an absolute pressure close to 4 kPa in a large tank of 1.6 m³, namely 130 times greater than the treatment vessel.
3. A large-section (about 20 cm in diameter) instantaneously opening pneumatic valve; it offers an abrupt connection (less than 50 ms) between the treatment vessel and the vacuum tank.

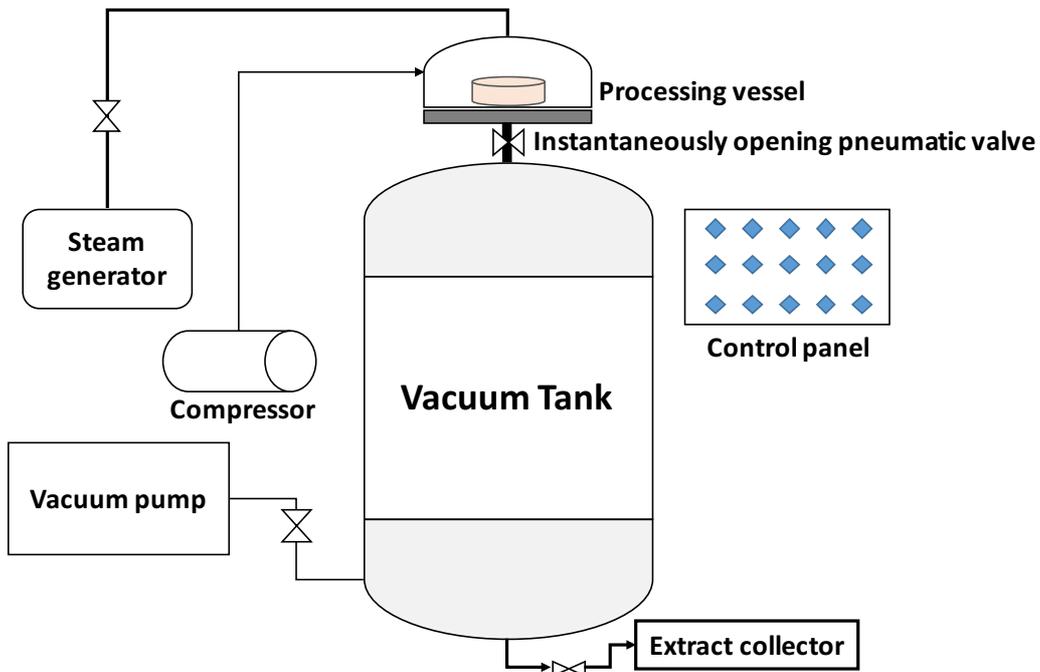


Figure 30. Schematic diagram of the DIC reactor

III.1.2.2.2. Treatment process

The DIC treatment is based on hydro-thermomechanical effects mainly based on an instant pressure-drop following a stage of heating at high absolute pressure. Temperature and pressure correlations during a DIC cycle were illustrated in Figure 31. A DIC treatment can be acting as a multi-cycle with several repetitions of the steps and each cycle, which is composed of five steps:

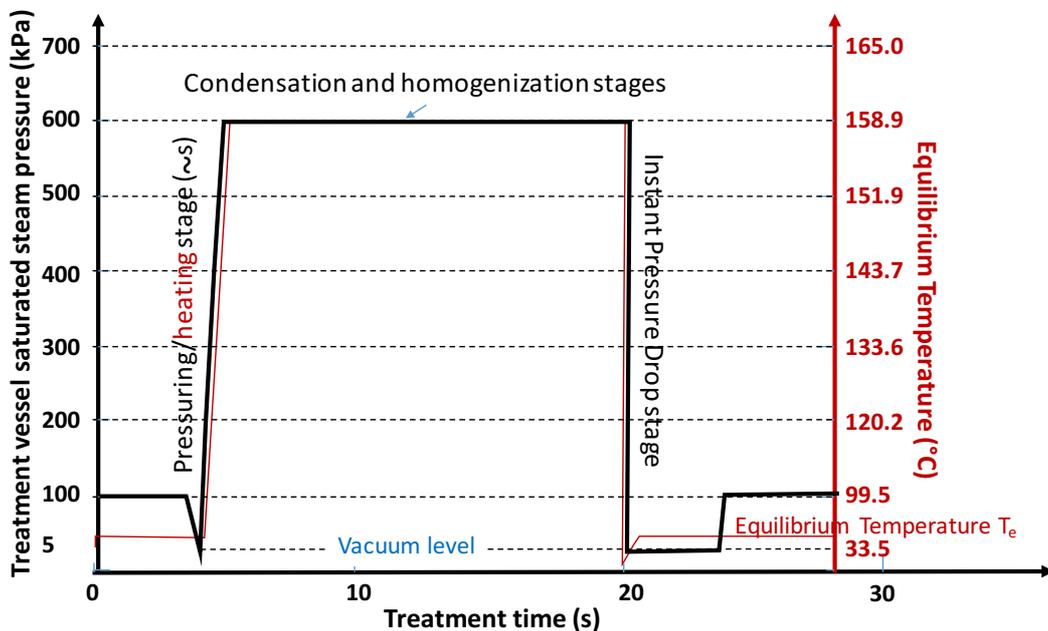


Figure 31. Correlated temperature and pressure variation during a DIC treatment

At first, the samples of the locust bean gum and the germ of carob were placed in the vacuum processing chamber, then they were submitted for a short period of about 5 to 15 seconds to an injection of saturated steam at high pressure and kept constant for a predetermined time, here between 0.2 and 0.5 MPa. After this heating step (Allaf, 2002), the pneumatic valve, opened in less than 50 ms, to connect the treatment chamber to the vacuum tank, such inducing an abrupt

(instantaneous) pressure drop towards the vacuum of about 5 kPa, causing a partial autovaporization of a part of the water contained in the product and an instant cooling of the products (Mounir et al., 2012c). This immediately stops the thermal degradation while possibly producing an expansion more or less marked on the locust bean gum and germ of carob (Mounir et al., 2011b). The last-step is characterized by a releasing of the pressure towards the atmospheric level. DIC treatment is a texturing operation whose main objective is to obtain a modification of the carob structure in order to control the impact of intensification on the different parts of the seed and to improve (or preserve) the total functional quality of the powder.

Our experimental work consisted of applying a treatment to extract the locust bean gum powder and the germ, which were then analyzed and characterized in terms of physicochemical composition, and structural, functional and technological properties versus the operating conditions. Following preliminary tests and basing on previous work, we selected the three DIC processing parameters of saturated dry steam pressure (P), treatment time (t), and number of cycles (c) to identify their impacts on the different components of carob seed (gum and germ).

III.1.2.2.3. *Drying process and study of kinetic*

Following the DIC treatment, convection drying was performed in a ventilated oven type MEMMERT GmbH & KG (model 800, SCHWABACH GERMANY) with 40°C; 3 m/s, and RH of 14%. The drying kinetics was identified vs the time $W=f(t)$, by weighting the samples at regular time intervals.

III.1.2.2.3.1. Kinetic analysis and fundamental modeling

The fundamental analysis of drying kinetics was based on a phenomenological Coupled Washing/Diffusion CWD model. By assuming Negligible External Resistance NER conditions of drying, this can be presented as including a diffusion stage following a washing stage. The parameters of starting accessibility δW_s and effective diffusivity D_{eff} were identified and used as responses able to reveal the impact of DIC intensification on airflow drying.

The effective diffusivity D_{eff} was expressed in $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ defining the long-term process occurring between the interior part of the matrix and the surface. Following a DIC treatment, this parameter increases with the porosity, tortuosity, and the expansion ratio. Usually, such an increase can reach up to 10 times more of the raw material. This parameter was calculated after assuming that the external transfer resistance was negligible compared to the internal heat and mass transfers. Thus D_{eff} was calculated through the concentration gradient based on the first FICK law within porous materials. (Mounir and Allaf, 2008b) considered that when there is no significant shrinkage of the product after the DIC treatment and by assuming the homogeneity of product structure and temperature, the Crank standard solution can be proposed in order to reveal the main solutions required.

$$\ln(Y) = \ln\left(\frac{(w_{d\infty} - w_{d0})}{(w_{d\infty} - w_d)}\right) = kt + \text{constant} \quad \text{Eq. 19}$$

The effective D_{eff} diffusivity of a spherical or infinite plate material of d_p diameter or half thickness e_p is calculated following a relationship between the experimental data and the diffusion model using the Crank polynomial expression:

Hypothesis of spherical material:
$$D_{eff} = \frac{d_p^2}{\pi^2} k \quad \text{Eq. 20}$$

Hypothesis of infinite plate material:
$$D_{eff} = \frac{4e_p^2}{\pi^2} k \quad \text{Eq. 21}$$

Since the washing step is revealed by the initial accessibility δW_s expressed in g H₂O/100g db (dry basis) consisting of a short-time surface interaction between the airflow and the surface (convection heat and vapor transfers), this is a free-of-diffusion step. The starting accessibility δW_s is obtaining by

extrapolating the diffusion model to $t=0$ min getting a theoretical value W_0 , and then, by calculating the difference between the initial real experimental value W_i and the calculated theoretical value W_0 :

$$\delta W_s = W_i - W_0 \quad \text{Eq. 22}$$

III.1.2.2.4. Seed grinding

After DIC texturing, dried products such as locust bean gum and germ of carob were ground using the laboratory knife mill Grindomix, GM200-F (Kurt Retsch GmbH & Co. KG, Haan, Germany) at a 10,000 rpm/min for 60 s. They were prepared for different analyses.

III.1.2.3. Experimental strategy

III.1.2.3.1. Design of Experiment DoE

Preliminary experiments of DIC texturing of the carob seeds allowed identifying the variation ranges of the different operating parameters in terms of significantly intensifying the airflow drying of locust bean gum and germ of carob.

A five-level rotary central composite Design of Experiment DoE relevantly coupled with the response surface methodology (RSM) was defined picking up the three independent parameters of DIC; 1/ the absolute pressure P of the saturated dry steam ranged from 0.2 to 0.7 MPa, 2/ the processing time between 30 and 60 s, and the number of cycles c ranged from 1 to 7 (Table 13). This DoE with 22 experimental trials were implemented with 8 central points labelled as (ACP).

Table 14. The processing parameters and ranges of saturated steam pressure P , processing time t and number of cycles in the DIC-texturing of locust bean gum and germ of carob

Coded level	(- α)	(-1)	(0)	(+1)	(+ α)
P: Saturated dry steam pressure (MPa)	0.2	0.30	0.45	0.60	0.7
t: Total processing time (s)	30	36	45	54	60
C: Nb of cycles	1	2	4	6	7

III.1.2.3.2. Statistical analysis

The main values of responses were statistically analyzed using the Statgraphics Plus for Windows analysis design procedure (Statgraphics Centurion XV, StatPoint Technologies, Inc., Rockville, USA). This RSM highlights for each Y-dependent variable response parameter the level of significance of the DIC factors as an independent variable x_i across the ANOVA levels with a p-value =0.05. The Pareto chart includes the standardized impact of various independent factors (linear impacts x_i , square impacts x_i^2 , and interaction impacts $x_i x_j$) positioned relative to a vertical bar indicating the significant impact level. The general trends, the response surfaces, as well as the second order empirical model with the regression coefficient R^2 and the optimal values help to identifying the impact of each DIC factor.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon_0 \quad \text{Eq. 23}$$

III.1.2.4. Assessments of characteristics

III.1.2.4.1. Measure of moisture content

The water contents W expressed in g H_2O/g db (dry basis) and H (% wet basis) were assessed according to the AOAC method (2005). A sample quantity of about 2.5 g of sunflower powder was weighed and placed in aluminum cups (three replicates). This was then placed open in an oven (Mettmert, Germany) at 105 °C for 24 hours. When it came out of the oven, the cups were cooled in a desiccator for a period of time to prevent any moisture regain and then weighed. It was also measured with an Infrared Balance (Mettler Toledo LP-16 Infrared Dryer/Moisture Analyzer with Mettler Toledo PE360

Balance - Bishop International Akron, OH - USA) set at 105°C. It is worth noting that water contents dry basis W and wet basis H are correlated as:

$$W \text{ (g H}_2\text{O/g db)} = \frac{H}{1 - H} \quad \text{Eq. 24}$$

III.1.2.4.2. Measurements of Rheological Properties of locust bean Gum

Measurements of rheological properties and flow behavior of locust bean gum were performed using a VT550 HAAKE rheoviscometer (Germany). The cone used was pk5/0.5°. The program for the analysis of the evolution profile of a flow test was carried out according to pre-determined conditions with a plateau temperature of 23 °C. For flow measurements, the swept shear rate ramp was ranged from 0 to 10³ s⁻¹ for a test duration of 180 s. This allowed obtaining the flow curve ($\tau = f(\dot{\gamma})$) corresponding to the best rheological model (adjusted with the lowest adjustment χ^2 and the highest correlation coefficient "R" > 0.7. The solution was prepared by weighing 0.6 g of carob powder to be dispersed in 10 ml of distilled water, ie a concentration of 6%. The mixture is homogenized for one minute at room temperature (30 ± 0.2 °C). 5 g of prepared gel are placed on the rheoviscosimeter plate.

III.1.3. Results and Discussions

III.1.3.1. Analyses of airflow drying

III.1.3.1.1. Kinetic of drying of carob seeds

Table 15 brings together all the experimental and modeled data of the kinetics of airflow drying of locust bean gum.

Table 15. The main response of DIC's intensification of airflow drying of locust bean gum LBG: thickness e (mm); the relative expansion ratio ϵ_{rel} ; the water effective diffusivity within the material D_{eff} (10⁻¹⁰ m²/s); and the starting accessibility δW_s (g H₂O/g db)

run no	t (s)	P (MPa)	c	e (mm)	ϵ_{rel} (%)	D_{eff}	$RI_{D_{eff}}$ (%)	δW_s	$RI_{\delta W_s}$ (%)
RM	-	-	-	1.122	98.000	0.13	100%	0.026	100%
1	45.00	0.45	4	1.432	125.000	1.26	969%	0.079	304%
2	60.00	0.45	4	1.342	117.000	0.313	241%	0.114	438%
3	45.00	0.45	7	1.216	106.000	0.691	532%	0.083	319%
4	45.00	0.45	4	1.444	126.000	0.3	231%	0.106	408%
5	45.00	0.70	4	1.272	111.000	1.931	1485%	-0.023	-88%
6	45.00	0.20	4	1.400	122.000	0.324	249%	0.107	412%
7	45.00	0.45	4	1.248	109.000	0.161	124%	0.116	446%
8	53.92	0.30	6	1.200	105.000	0.139	107%	0.113	435%
9	36.08	0.30	2	1.364	119.000	0.343	264%	0.083	319%
10	45.00	0.45	4	1.354	118.000	1.117	859%	0.05	192%
11	53.92	0.30	2	1.386	121.000	0.337	259%	0.083	319%
12	36.08	0.60	6	1.100	96.000	0.775	596%	0.047	181%
13	45.00	0.45	4	1.230	107.000	0.308	237%	0.058	223%
14	36.08	0.60	2	1.240	108.000	0.236	182%	0.111	427%
15	36.08	0.30	6	1.318	115.000	0.161	124%	0.073	281%
16	45.00	0.45	4	1.342	117.000	0.195	150%	0.08	308%
17	30.00	0.45	4	1.272	111.000	0.255	196%	0.049	188%
18	53.92	0.60	6	1.220	106.000	0.939	722%	-0.008	-31%
19	45.00	0.45	4	1.266	110.000	0.197	152%	0.053	204%
20	53.92	0.30	2	1.420	124.000	0.363	279%	0.043	165%
21	45.00	0.45	1	1.386	121.000	0.94	723%	0.014	54%
22	45.00	0.45	4	1.304	114.000	0.326	251%	0.037	142%

III.1.3.1.1.1. Kinetic model parameters (Starting accessibility, Effective diffusivity) of locust bean gum

Figure 32 of the water content dry basis versus time highlights a specific intensification of airflow drying obtained with DIC-textured samples relative to the raw-material RM. The DIC-assisted airflow drying improved kinetics while preserving quality. Therefore, the untreated samples spent about 870 min to allow water content W to evolve from 0.5 to 0.1 g H₂O/g db, against 120 min for DIC-treated sample under a saturated dry steam pressure $P= 0.3$ MPa, for total processing time $t=54$ s, and a number of cycles $c = 6$.

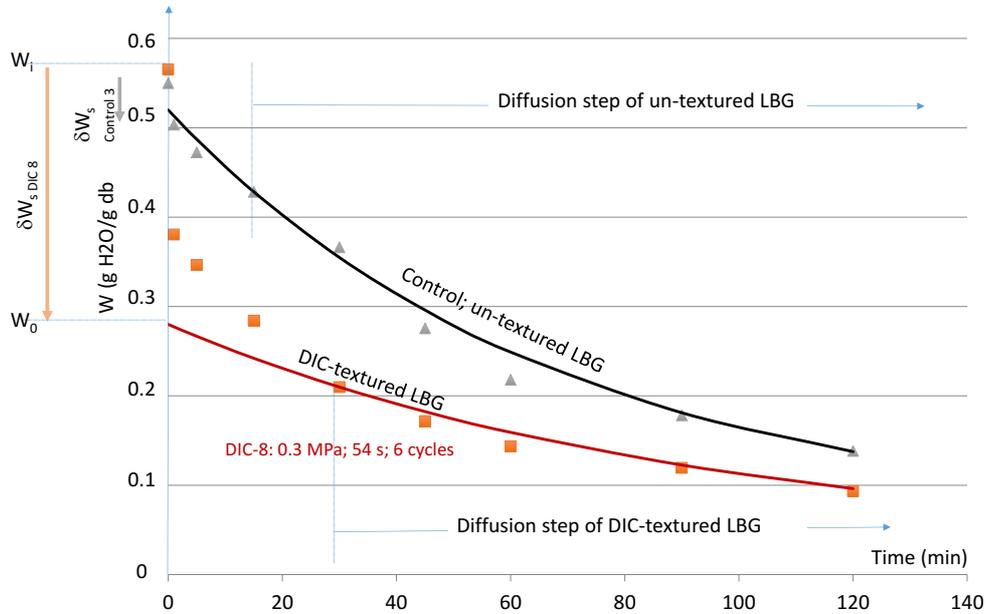


Figure 32. Drying kinetics of DIC-8 treated (54s ; 300 kPa ; c=6 cycles) and un-textured locust bean gum LBG

The experimental results of airflow drying kinetics of the various DoE trials were analyzed using the phenomenological Coupled Washing/Diffusion (CWD) model, based on assuming Neglected External Resistance NER airflow. The impact of DIC while texturing locust bean gum LBG and carob germ was established through the starting accessibility δW_s (g H₂O/g db) and the effective diffusivity D_{eff} (m² s⁻¹) of the water within the porous solid, coupled to the relative expansion ratio ϵ_{rel} (%) as structural attribute of both locust bean gum and carob germ

Indeed, once NER airflow drying conditions were verified, the effects of the operating parameters of DIC texturing on the kinetic characteristics of drying were identified from the Coupled Washing Diffusion CWD phenomenological model. They significantly elucidated positive effects of the DIC treatment on the water diffusivity within the material D_{eff} (10⁻¹⁰ m²/s) and the starting accessibility δW_s (g H₂O/g db). They increased from 0.13 to 1.93 10⁻¹⁰ m²/s and from 0.026 to 0.116 g H₂O/g db, respectively. The relative expansion ratio was about $\epsilon_{rel}=126\%$ compared to the untreated carob gums.

The statistical study using Statigraphic software allowed classifying the kinetic and functional parameters through graphic presentations of the standardized Pareto chart, the main trends, and the response area (Figure 33 A, B and C). The most significant independent DIC parameters of P , t and c for each response of the starting accessibility δW_s , the effective diffusivity of water within the material D_{eff} , and the relative expansion ϵ_{rel} , as dependent parameters were identified.

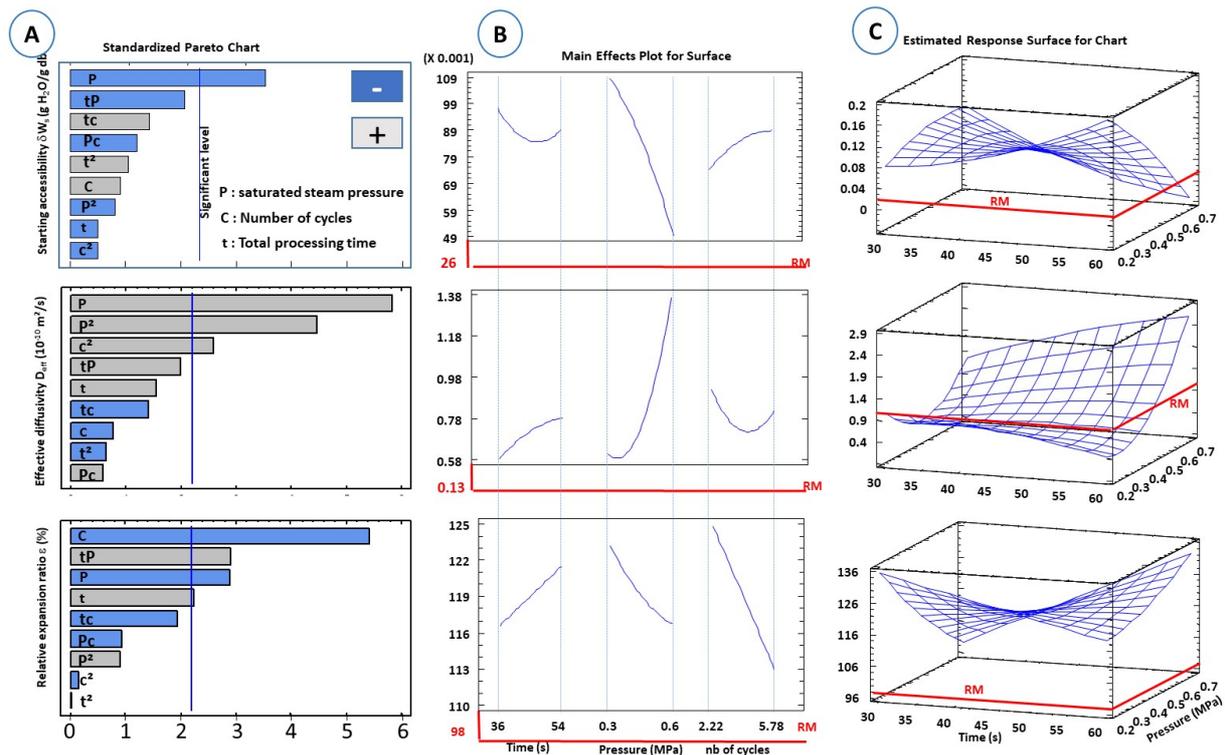


Figure 33. Effect of DIC parameters on locust bean gum: A) Standardized Pareto Chart ; B) Main Effects Plot ; C) Estimated Response Surface.

Table 16 presents the empirical models of second order of locust bean gum allowed to identify the optimized operating parameters, which were (60 s ; 0.2 MPa ; 7 cycles) with 0.28 g H₂O/g db for the starting accessibility, (60s ; 0.7MPa ; 2 cycles) for 3.11 10⁻¹⁰ m²/s for the effective diffusivity and 149.5% for the expansion ratio, with an appropriate adjustment to the experiments revealed by the regression coefficients of R²= 69.46 %, R²= 88.35%, and R²=88%, respectively. Effective drying process intensification of locust bean gum of carob was obtained by DIC treatment.

Table 16. Empirical models retained from the second-order regression of locust bean gum of carob: Starting accessibility δW_s (gH₂O/g db); Effective Diffusivity D_{eff} (10⁻¹⁰m²/s) and Relative expansion ϵ_{rel} (%)

δW_s (gH ₂ O/g db)=0.04-0.0056t+1.054p-0.0098c+0.0001t ² -0.018tp+0.00102tc-0.27p ² -0.0516pc-0.00115c ²	(R ² =69.46%)
D_{eff} (10 ⁻¹⁰ m ² /s)=2.985+0.0260t-14.721p-0.147c-0.00048t ² +0.13tp-0.0077tc+11.74p ² +0.19pc+0.047c ²	(R ² =88.35%)
ϵ_{rel} (%) =161.685-0.497t-184.662p+7.664c+0.00026t ² +3.287tp-0.183tc+40.533p ² -5.234pc-0.0485c ²	(R ² =88.00%)

III.1.3.1.1.2. CWD parameters (Starting accessibility, Effective diffusivity) of carob germ

Similar behavior was observed with DIC-textured carob germ against non-treated germ (RM). This confirms that DIC treatment implies an improvement in the airflow drying operation and ensures that the quality of the product is preserved. Table 17 shows the treatment with DIC significantly improved the effective diffusivity of the germ samples to be 2.5 10⁻¹² against 0.36 10⁻¹² m² s⁻¹ for the raw material (RM). Similarly, the starting accessibility for DIC-treated germ reached 0.63 against 0.08 g H₂O/g db for non-treated germs. This would be related with the expansion of the germ brought by DIC, which implied a relative expansion ratio ϵ_{rel} up to 236%.

The statistical processing of the results led to the identification of the Pareto diagram, general trends, and response surfaces versus the operating parameters (P, t, and c) in terms of starting accessibility and effective diffusivity (Figure 34 A, B, and C).

The empirical second-order regression models of (table 18) were obtained for the effective diffusivity and starting accessibility of locust bean germ airflow drying. They got almost relevant regression coefficients of R² (81.5 and 68.5%, respectively).

It was possible to determine from these models the optimal operating parameters of DIC-texturing for getting the highest values of D_{eff} and δW_s. They were 4.01 10⁻¹⁰ m²/s and 0.75g H₂O/g db., respectively, for the operating conditions of (t=38 s, P=0.2 MPa, and 1 cycle) and (t=30 s, P=0.2 MPa, and 1 cycle), respectively.

Table 18. Empirical models retained from the second-order regression of germ of carob

δW_s (gH ₂ O/g db)=1.150-0.0260t+1.320p-0.172c+0.00031t ² -0.017tp+0.0016tc-0.875p ² +0.048pc+ 0.0081c²	R ² =81.58%
D_{eff} (10 ⁻¹⁰ m ² /s)=7.060-0.236t- 1.377p -0.368c+0.0027t ² -0.0493tp+0.0066tc+9.8960p ² -0.745pc+0.0364c ²	R ² =68.52%

III.1.3.2. Effect of DIC parameters on Rheology of locust bean gum

Table 19 describes an adequate DoE experimental design used through the operating parameters of saturated vapor pressure (P), processing time (t) and number of cycles (c). The responses as dependent parameters were different rheological characteristics such as flow threshold τ₀ (Pa) and plastic viscosity η_p (Pa.s).

The rheometer analyses showed that the samples treated by DIC presented a Casson type plastic behavior, with significantly the lowest chi-square and the highest correlation coefficients attesting to the good fit of the model. The equation of Casson's model is as follows :

$$\tau^{0.5} = \tau_0^{0.5} + \eta_p \gamma^{0.5} \quad \text{Eq. 25}$$

More than only preserving a major part of functional rheological characteristics of carob bean gum, DIC texturing was able to improve the viscosity profiles and the flow behavior, with a specific impact of temperature. The properties of the DIC-treated samples were compared with those of the non-treated of locust bean gum of carob.

The statistical analysis of rheological data issued from DIC-textured and untextured raw material allowed highlighting that DIC treatment systematically increase the values of τ₀, and η_p (Figure 35).

Table 19. Adjustment parameters of Casson's rheological model with the main responses of carob bean gum (R²=0.96-0.99)

N° of trial	RM	DIC- APC	2	3	5	6	8	9	11	12	14	15	17	18	20	21
χ ²	7.53	27± 16	20	21	35	47	12	5	37	22	25	22	27	23	33	15
τ ₀ (Pa)	0.97	21± 13	19	10	33	40	13	5	26	12	15	14	20	19	21	10
η _p (10 ⁻² Pa.s)	6	11± 4	8	2	9	8	10	12	11	10	07	8	10	7	9	11

Table 20. Empirical models retained from the second-order regression of rheology of locust bean gum

τ_0 (Pa)=-63.17+2.94t-152.09P+23.21c-0.022t ² +0.14tP-0.189tc+185.34P ² -4.413Pc-1.65c ²	R ² =74,72%
η_p (10 ⁻³ Pa.s)=-500+71P+19t+43c-9P ² -0.2Pt+2.7pc-0.2t ² +0.07tc-8c ²	R ² =74.29%

Furthermore, the effects of the DIC parameters were revealed through the second order empirical models (Table 20) of the flow threshold and the viscosity expressed as functions of the operating parameters (P, t, and c). The optimal value of viscosity was close to 0.46 Pa.s at the conditions of (45s

; 4 MPa ; 4 cycles) ; and a flow threshold of 35 Pa for (48 s ; 7 MPa ; and 4 cycles) with satisfying adjustment values $R^2 = 70,5\%$; $74,87\%$; and $74,89\%$, respectively.

Figure 35. Effect of DIC parameters on rheology of locust bean gum.

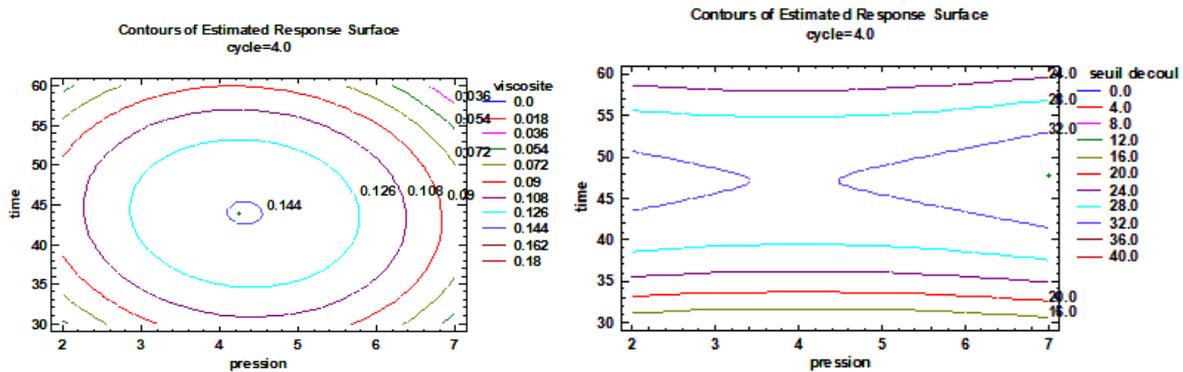


Figure 36. Effet des paramètres de la DIC sur la viscosité (à gauche) et le seuil d'écoulement (à droite) représenté par les iso-réponses.

In this study, the rheological properties of locust bean gum of carob in terms of viscosity and flow threshold were optimized, but the values of these parameters are dependent on the application and use that can be optimized from the operating conditions of the DIC technology, as needed by the agri-food industry.

III.1.4. Industrial application

An industrial unit of DIC treatment coupled with an airflow drying of carob seeds was predicted for an hourly capacity of 1200 kg/h. The optimized DIC conditions were adopted ; they were 0.3 MPa, for 45 s. DIC-assisted airflow drying has required 2 h instead of about 15 h for the conventional airflow drying, both carried out at 40°C, 3 m/s and 6.5% relative humidity HR. DIC resulted in great reduction of equipment cost and energy consumption. Indeed, the heat energy required for 1 hour of DIC has corresponded to 163 kWh of steam, and 12 kWh of electrical energy including a specific cooling system of vacuum tank.

The rheological quality of final product also implied a higher economic impact. Thus, by incorporating the optimized DIC texturing pre-treatment conditions, the industrial operations of drying, hulling, and separation, crushing, and packaging of both locust bean gum and germ got much higher production capacity with high final product quality.

These findings have been of great potential importance from industrial point of view in term of cost-effective carob valorization and production. More interest would be obtained from expanded fruits possibly increasing the rehydration and the production of carob concentrate; this shall be the object of a future research work.

III.1.5. Conclusion

The "Instant Controlled Pressure Drop "DIC" texturing technology effectively assists the airflow drying of carob seed in both process performance and functional quality. This is a process intensification way able to preserve or even improve the functional rheological behavior of locust bean gum. The effect of the DIC treatment in terms of drying kinetics of both locust bean gum LBG and germ of carob was studied with airflow at 40°C, 3 m/s and 6.5% relative humidity HR. DIC texturing considerably and systematically reduced the drying time. The experimental study was based on defining a central composite design of experiments CCD-DoE, and RSM (the Response Surface Methodology) was performed via statistical analyses done by Statgraphics. Thus, preliminary trials and the know-how of the concerned laboratories allowed selecting the operating factors of saturated dry steam pressure

(P), processing time (t) and number of cycles (c) as the independent variables and consider their various impacts on drying kinetics. Numerous similar operations carried out in similar drying conditions have allowed the operation to be considered as Negligible External Resistance NER. Hence, we adopted the phenomenological CWD (coupled Washing/diffusion) model to relevantly define the drying kinetics through the effective diffusivity D_{eff} and the starting accessibility δW_s .

Other part of this study has concerned the assessments of rheological behavior. The DIC treatment had a positive effect since it takes place as a well-controlled texturing process. It appeared as so controlled operation able to modify and even improve the rheological properties which are essential in defining the functional properties of carob germ and locust bean gum.

Furthermore, the mechanical effect of the abrupt pressure-drop provides a highly relevant autovaporization resulting in a well-controlled expanded matrix. Hence, DIC-assisted airflow drying, commonly called swell-drying, allowed the development of a new transformation process specifically for locust bean gum and germ of carob that it can be used at industrial scale to obtain a high and well-controlled quality product. Moreover, it is well-known that the higher the drying kinetics, the lower the required drying energy. Such a DIC expansion systematically causes an improvement in the technological aptitude of the material according to its new structure. Thanks to its nature as High-Temperature/Short-time HTST operation, DIC treatment allowed a better preservation of the rheological properties of Locust bean gum in terms of viscosity profiles and flow behavior as a function of temperature.

III.1.6. Reference

Al Haddad, M., Mounir, S., Sobolik, V., Allaf, K., 2007. Fruits & vegetables drying combining hot air, dic technology and microwaves, in: *The Proceedings of the 5th Asia-Pacific Drying Conference*. World Scientific Publishing Company, pp. 1064–1069. https://doi.org/10.1142/9789812771957_0155

Albitar, N., Mounir, S., Besombes, C., Allaf, K., 2011. Improving the Drying of Onion Using the Instant Controlled Pressure Drop Technology. *Dry. Technol.* 29, 993–1001. <https://doi.org/10.1080/07373937.2010.507912>

Allaf, K., 2014. Closing Remarks: Instantaneity and Autovaporization, in: *Instant Controlled Pressure Drop (D.I.C.) in Food Processing*, Food Engineering Series. Springer, New York, NY, pp. 177–178. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8669-5_10

Allaf, K., 2002. Analyse de l'instantanéité dans les Processus Thermodynamiques ; Lois Fondamentales de la Thermodynamique de l'instantanéité, in: *1er Symposium Franco-Libanais Sur Les Technologies et Études En Génie Des Procédés et Biochimie*", Beyrouth.

Allaf, K., Vidal, P., 1988. Feasibility study of a new process of drying/swelling by instantaneous decompression toward vacuum of in pieces vegetables in view of a rapidfire-hydration. *Gradient Act. Plotting Univ. Technol. Compiègne Utc In*.

Andrade, C.T., Azero, E.G., Luciano, L., Gonçalves, M.P., 1999. Solution properties of the galactomannans extracted from the seeds of *Caesalpinia pulcherrima* and *Cassia javanica*: comparison with locust bean gum. *Int. J. Biol. Macromol.* 26, 181–185. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(99\)00075-6](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(99)00075-6)

Azero, E.G., Andrade, C.T., 2002. Testing procedures for galactomannan purification. *Polym. Test.* 21, 551–556. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00123-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00123-4)

Batal, H.E., Hasib, A., Ouattmane, A., Boulli, A., Dehbi, F., Jaouad, A., 2013. Yield and composition of carob bean gum produced from different Moroccan populations of carob (*Ceratonia siliqua* L.) 6.

Biner, B., Gubbuk, H., Karhan, M., Aksu, M., Pekmezci, M., 2007. Sugar profiles of the pods of cultivated and wild types of carob bean (*Ceratonia siliqua* L.) in Turkey. *Food Chem.* 4, 1453–1455. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.11.037>

- Bouzdoudi, B.E., Saïdi, R., El Ansari, Z.N., El Kbiach, M.L., Martin, P., Badoc, A., Lamarti, A., 2017. Micropropagation of Carob (<i>Ceratonia siliqua</i> L.) through Adventitious Buds of Immature Embryonic Cotyledons. *Am. J. Plant Sci.* 08, 2180–2195. <https://doi.org/10.4236/ajps.2017.89146>
- Correia, P.J., Martins-Loução, M.A., 1993. Effect of N-nutrition and irrigation on fruit production of carob (*Ceratonia siliqua*). *Physiol. Plant.* 89, 669–672. <https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.1993.tb05232.x>
- Daas, P.J.H., Schols, H.A., de Jongh, H.H.J., 2000. On the galactosyl distribution of commercial galactomannans. *Carbohydr. Res.* 329, 609–619. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)00209-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)00209-3)
- Dakia, P., 2003. Extraction et caractérisation de la gomme de caroube (*Ceratonia siliqua* L.). Mém. Fac. Univ. Sci. Agron. Gembloux Belg.
- Dakia, P.A., Blecker, C., Robert, C., Wathelet, B., Paquot, M., 2008. Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. *Food Hydrocoll.* 22, 807–818. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.03.007>
- Dakia, P.A., Wathelet, B., Paquot, M., 2010. Influence de la teneur en galactose sur les interactions moléculaires et sur les propriétés physico-chimiques des galactomannanes en solution. *Biotechnol Agron Soc Env.* 11.
- Dakia, P.A., Wathelet, B., Paquot, M., 2007. Isolation and chemical evaluation of carob (*Ceratonia siliqua* L.) seed germ. *Food Chem.* 102, 1368–1374. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.05.059>
- Dea, I.C.M., Morrison, A., 1975. Chemistry and Interactions of Seed Galactomannans, in: Tipson, R.S., Horton, D. (Eds.), *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. Academic Press, pp. 241–312. [https://doi.org/10.1016/S0065-2318\(08\)60298-X](https://doi.org/10.1016/S0065-2318(08)60298-X)
- Dickinson, E., 2003. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocoll.* 17, 25–39. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(01\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(01)00120-5)
- El Batal, H., Hasib, A., Ouattmane, A., Dehbi, F., Jaouad, A., Boulli, A., 2016. Sugar composition and yield of syrup production from the pulp of Moroccan carob pods (*Ceratonia siliqua* L.). *Arab. J. Chem.* 9, S955–S959. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.10.012>
- EL KAHKAHI, R., MOUSTAINÉ, M., MOUHAJIR, A., BACHIR, S., LEMRHARI, A., ZOUHAIR, R., AIT CHITTA M., M., Errakhi, R., 2016. Technical sheet on the culture carob tree (*Ceratonia Siliqua* L.) in Morocco.
- Gharnit, N., Mtili, N.E., Ennabili, A., Sayah, F., 2004. FLORAL CHARACTERIZATION OF CAROB TREE (*CERATONIA SILIQUA* L.) FROM THE PROVINCE OF CHEFCHAOUEN (NW OF MOROCCO) 11.
- Gillet, S., Simon, M., Paquot, M., Richel, A., 2014. Synthèse bibliographique de l'influence du procédé d'extraction et de purification sur les caractéristiques et les propriétés d'une gomme de caroube. *BASE*.
- Gubbuk, H., Kafkas, E., Guven, D., Gunes, E., 2010. Physical and phytochemical profile of wild and domesticated carob (*Ceratonia siliqua* L.) genotypes. *Span. J. Agric. Res.* 8, 1129–1136.
- Kıvrak, N.E., Aşkın, B., Küçüköner, E., 2015. Comparison of Some Physicochemical Properties of Locust Bean Seeds Gum Extracted by Acid and Water Pre-Treatments. *Food Nutr. Sci.* 06, 278–286. <https://doi.org/10.4236/fns.2015.62028>
- Lopes da Silva, J.A., Gonçalves, M.P., 1990. Studies on a purification method for locust bean gum by precipitation with isopropanol. *Food Hydrocoll.* 4, 277–287. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(09\)80204-X](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(09)80204-X)
- Makris, D.P., Kefalas, P., 2004. Carob Pods (*Ceratonia siliqua* L.) as a Source of Polyphenolic Antioxidants 4.

- Moreira, L.R.S., Filho, E.X.F., 2008. An overview of mannan structure and mannan-degrading enzyme systems. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 79, 165. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1423-4>
- Mounir, S., Albitar, N., Allaf, K., 2014. DIC Decontamination of Solid and Powder Foodstuffs, in: *Instant Controlled Pressure Drop (D.I.C.) in Food Processing, Food Engineering Series*. Springer, New York, NY, pp. 83–94. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8669-5_5
- Mounir, S., Allaf, K., 2008. Three-Stage Spray Drying: New Process Involving Instant Controlled Pressure Drop. *Dry. Technol.* 26, 452–463. <https://doi.org/10.1080/07373930801929334>
- Mounir, S., Allaf, T., Mujumdar, A.S., Allaf, K., 2012. Swell Drying: Coupling Instant Controlled Pressure Drop DIC to Standard Convection Drying Processes to Intensify Transfer Phenomena and Improve Quality—An Overview. *Dry. Technol.* 30, 1508–1531. <https://doi.org/10.1080/07373937.2012.693145>
- Mounir, S., Besombes, C., Al-Bitar, N., Allaf, K., 2011. Study of Instant Controlled Pressure Drop DIC Treatment in Manufacturing Snack and Expanded Granule Powder of Apple and Onion. *Dry. Technol.* 29, 331–341. <https://doi.org/10.1080/07373937.2010.491585>
- Mounir, Sabah, Halle, D., Allaf, K., 2011. Characterization of pure cheese snacks and expanded granule powders textured by the instant controlled pressure drop (DIC) process. *Dairy Sci. Technol.* 91, 441. <https://doi.org/10.1007/s13594-011-0023-8>
- Mounir, S.M., Allaf, K., 2007. PRÉSERVATION DE LA PRODUCTION AGRICOLE PAR COUPLAGE DU SECHAGE CLASSIQUE A LA TEXTURATION PAR DETENTE INSTANTANEE CONTROLEE DIC. 7.
- Neukom, H., 1988. Carob bean gum: properties and applications, in: *Proceedings of the II International Carob Symposium (P. Fito and A. Mulet, Eds.)*. Valencia, Spain. pp. 551–555.
- Nguyen, D.Q., 2014. Étude comparative expérimentale des opérations d'atomisation et d'autovaporisation : application à la gomme arabique et au soja (phdthesis). Université de La Rochelle.
- Patmore, J.V., Goff, H.D., Fernandes, S., 2003. Cryo-gelation of galactomannans in ice cream model systems. *Food Hydrocoll.* 17, 161–169. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(02\)00048-6](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(02)00048-6)
- Prajapati, V.D., Jani, G.K., Moradiya, N.G., Randeria, N.P., Nagar, B.J., 2013. Locust bean gum: a versatile biopolymer. *Carbohydr. Polym.* 94, 814–821. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.086>
- Sandolo, C., Coviello, T., Matricardi, P., Alhaique, F., 2007. Characterization of polysaccharide hydrogels for modified drug delivery. *Eur. Biophys. J. EBJ* 36, 693–700. <https://doi.org/10.1007/s00249-007-0158-y>
- Sidina, M.M., El Hansali, M., Wahid, N., Ouatmane, A., Boulli, A., Haddioui, A., 2009. Fruit and seed diversity of domesticated carob (*Ceratonia siliqua* L.) in Morocco. *Sci. Hortic.* 123, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2009.07.009>.

CHAPITRE III.2.

Effet de la détente instantanée contrôlée DIC sur les grains de tournesol

III.2.1. Étude et stabilisation des propriétés physico-chimiques des grains de tournesol vis-à-vis du séchage

III.2.1.1. Cinétique de séchage

Tous les échantillons de tournesol, traités ou non par DIC, ont été séchés par flux d'air à 40°C afin de stabiliser l'humidité au niveau le plus adéquat à l'extraction de l'huile. Ils ont été régulièrement pesés, lors de l'opération, à l'aide d'une balance électronique, permettant ainsi l'établissement de la courbe de la cinétique de séchage, à travers l'évolution de la teneur en eau en fonction de temps $W = f(t)$.

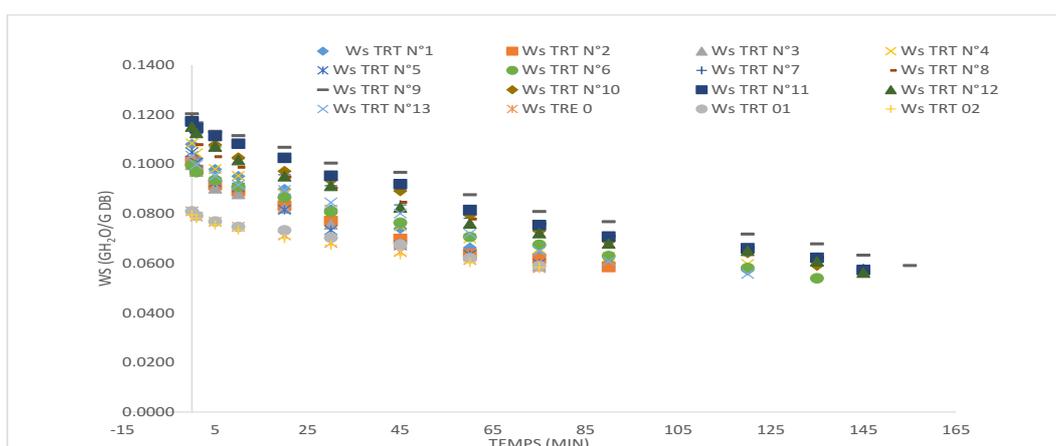


Figure 37. Teneur en eau en fonction du temps $W = f(t)$ de la variété linoléique.

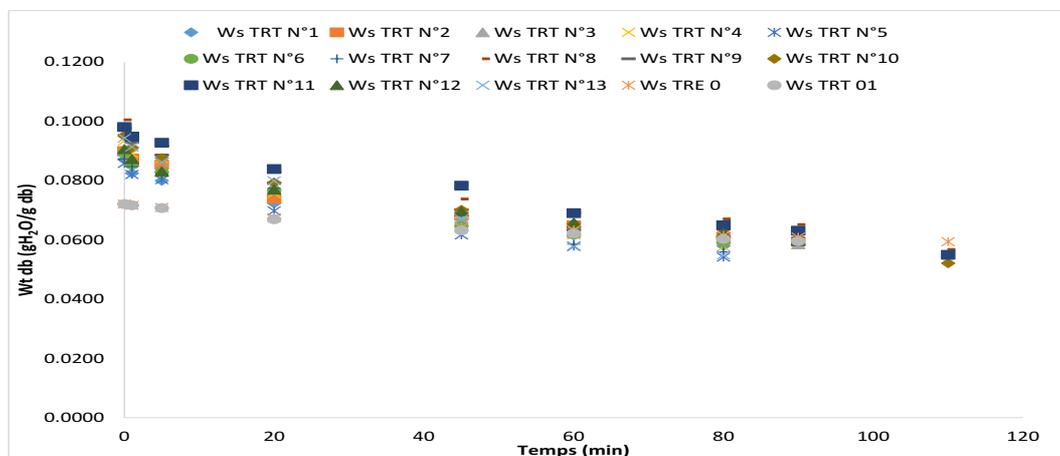


Figure 38. Teneur en eau en fonction du temps $W = f(t)$ de la variété oléique.

L'impact de la DIC sur l'intensification du séchage est établi sur la base de l'étude cinétique et notamment de l'analyse phénoménologique et sa modélisation. Un exemple de cinétique de séchage des grains de tournesol des variétés linoléique et oléique est donné dans Figure 37 et Figure 38.

III.2.1.2. Modèle phénoménologique de détermination des caractéristiques structurales et cinétiques

III.2.1.2.1. La variété linoléique (DOL voltage)

L'étude de modélisation phénoménologique nous permet de déterminer, à partir de la valeur de l'épaisseur moyenne, la diffusivité effective D_{eff} et l'accessibilité initiale δW_s , ainsi que d'établir des corrélations entre les paramètres du procédé et la différence de temps pour atteindre un pourcentage de séchage final, d'une part et le paramètre structural du taux d'expansion, d'autre part.

Table 21. Modèles empiriques de cinétique de séchage des graines de tournesol

Diffusivity ($10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$)	$= 0.523 + 29.310P + 0.0355t - 42.9333P^2 + 0.314666Pt - 0.00127t^2$	$R^2 = 90.61\%$
Starting accessibility (g H ₂ O/g db)	$= 0.00718 + 0.0346P - 0.00021t - 0.0728P^2 + 0.00078Pt - 1.69E-06t^2$	$R^2 = 86.86\%$
Expansion $\epsilon_{rel}\%$	$= 47.4748 + 199.53P + 0.607766t - 254.935P^2 + 0.713Pt - 0.00911t^2$	$R^2 = 91.92\%$

Table 22. Paramètres de séchage des variétés linoléique (à gauche) et oléique (à droite) avec : PCM : Points Centraux Moyens ; e : Epaisseur (mm) ; ϵ : Taux d'expansion (%) ; D_{eff} : Diffusivité effective ($10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$) ; δW_s : Starting accessibilité (g H₂O/g db).

Essai no	p (MPa)	t (s)	e (mm)		$\epsilon_{rel}\%$		D_{eff}		RI _{diff} %		δW_s		RI _{δW_s} %	
RM	-	-	3.22	3.32	72	79	4.55	1.72	39	23	0.00093	0.00257	16	30
DIC-AST	0.5	50.0	4.566	4.52	102.4	107.2	10.2	11.362	86.4	154.6	0.00815	0.007304	142.2	84.2
2	0.7	50.0	4.24	4.21	95	100	9.54	5.98	81	81	0.00812	0.01103	142	127
3	0.5	85.0	4.44	4.69	100	111	12.59	9.78	107	133	0.00572	0.00401	100	46
5	0.6	74.7	4.50	4.92	101	117	11.61	11.75	99	160	0.01282	0.00913	224	105
6	0.6	25.3	4.35	4.32	98	102	8.00	8.72	68	119	0.00470	0.00498	82	58
8	0.3	25.3	4.54	3.79	102	90	7.79	5.86	66	80	0.00873	0.01011	152	117
9	0.3	74.7	4.26	3.95	96	94	7.34	7.31	62	99	0.00306	0.01042	53	120
11	0.2	50.0	4.00	4.32	90	102	6.87	9.3	58	127	0.00426	0.00482	74	56
12	0.5	15.0	4.17	4.15	93	98	6.69	6.52	57	89	0.01162	0.00743	203	86

*<AST>: Average of samples treated

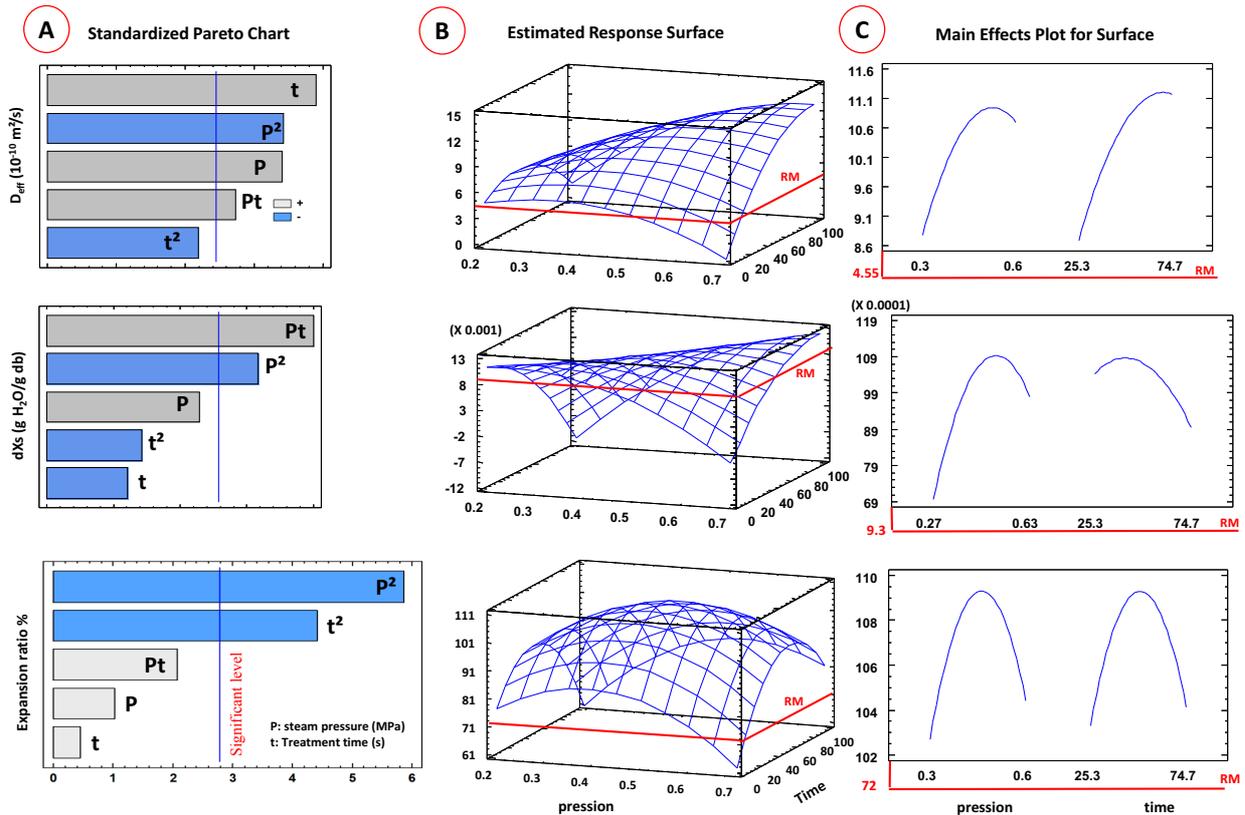


Figure 39. Effet des paramètres de la DIC de la variété linoléique sur diffusivité, accessibilité initiale et expansion : A-Diagramme de Pareto standardisé ; B-Surface de réponse estimée ; C- Effets séparés.

III.2.1.2.2. La variété oléique (DKF 33 33)

La modélisation phénoménologique permet de déterminer des corrélations entre la diffusivité effective D_{eff} et l'accessibilité initiale δW_s , d'une part et l'épaisseur moyenne, d'autre part.

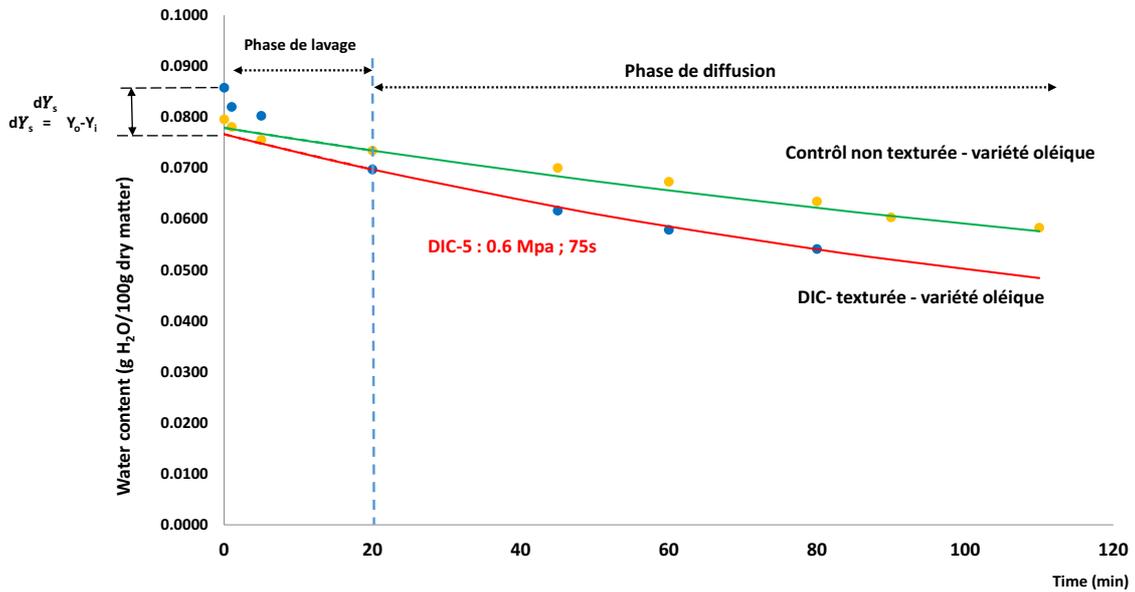


Figure 40. Teneur en eau en fonction du temps $W = f(t)$ de la variété oléique.

III.2.1.3. Etude statistique des différents paramètres de séchage de la variété Oléique

Table 23. Modèles empiriques de cinétique de séchage des graines de tournesol

Diffusivity ($10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)	$-22.603+99.796P+0.534t-114.96P^2+0.1023Pt-0.0054t^2$	$R^2= 78.44\%$
Expansion rate (%)	$70.75+95.19P+0.2077t-114.822P^2+0.618534Pt-0.0031t^2$	$R^2= 70.68\%$

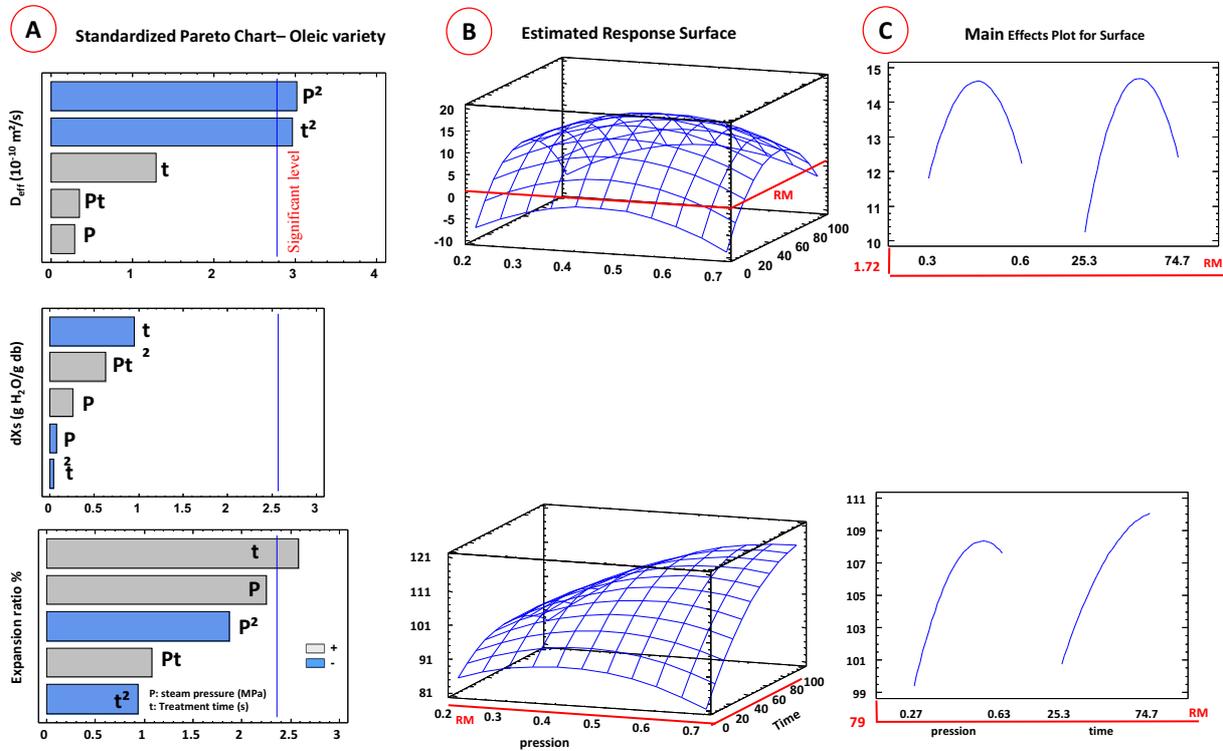


Figure 41. Effet des paramètres de la DIC pour la variété oléique sur diffusivité, accessibilité initiale et expansion : A-Diagramme de Pareto standardisé ; B-Surface de réponse estimée ; C- Effets séparés

III.2.2. Etude de l'effet de la DIC sur les propriétés technologiques des graines de tournesol

III.2.2.1. Effet de la DIC sur le rendement d'extraction d'huile par solvant

A l'échelle du laboratoire, des études ont été réalisées dans le but d'identifier et de quantifier l'impact des paramètres opératoires indépendants de la DIC, tels que la pression de vapeur saturée (P) et le temps de traitement thermique (t), sur le rendement et la cinétique d'extraction de l'huile des variétés linoléique et oléique. Les résultats de Table 24 mettent en évidence la grande variation du taux de rendement en huile de la graine entière de tournesol Y_{graine} des deux variétés, obtenu par extraction par solvant n-hexane, suite à une texturation sous différentes conditions DIC, par rapport à celle du témoin. Ces résultats montrent l'effet significatif du traitement DIC sur le rendement en huile de tournesol avec un taux de pouvant atteindre 0.4752 contre 0.4438g huile /g db pour l'échantillon linoléique non traité ; et de 0.4778 contre 0.4438g huile / g db pour l'échantillon oléique non traité.

Table 24. Rendement en huile des variétés linoléique et oléique par extraction par solvant, effectuée à la suite de diverses conditions de traitement par DIC.

Run	Pression (MPa)	Temps (s)	Linoléique		Oléique	
			Rendement d'huile g oil/g db	(%)	Rendement d'huile g oil/g db	(%)
RM	0	0	0.4437	100.00%	0.4493	100.00%
1	0.5	50	0.4655	104.91%	0.4722	105.10%
2	0.7	50	0.4694	105.79%	0.4620	102.83%
3	0.5	85	0.4674	105.34%	0.4753	105.79%
4	0.5	50	0.4678	105.43%	0.4749	105.70%
5	0.6	75	0.4752	107.10%	0.4778	106.34%
6	0.6	25	0.4568	102.95%	0.4603	102.45%
7	0.5	50	0.4643	104.64%	0.4698	104.56%
8	0.3	25	0.4555	102.66%	0.4632	103.09%
9	0.3	75	0.4566	102.91%	0.4684	104.25%
10	0.5	50	0.4605	103.79%	0.4736	105.41%
11	0.2	50	0.4537	102.25%	0.4583	102.00%
12	0.5	15	0.4502	101.46%	0.4624	102.92%
13	0.5	50	0.4622	104.17%	0.4709	104.81%

Les Figure 42 et Figure 43 illustrent la variation du rendement suite aux différents traitements DIC, comparé à celui du témoin.

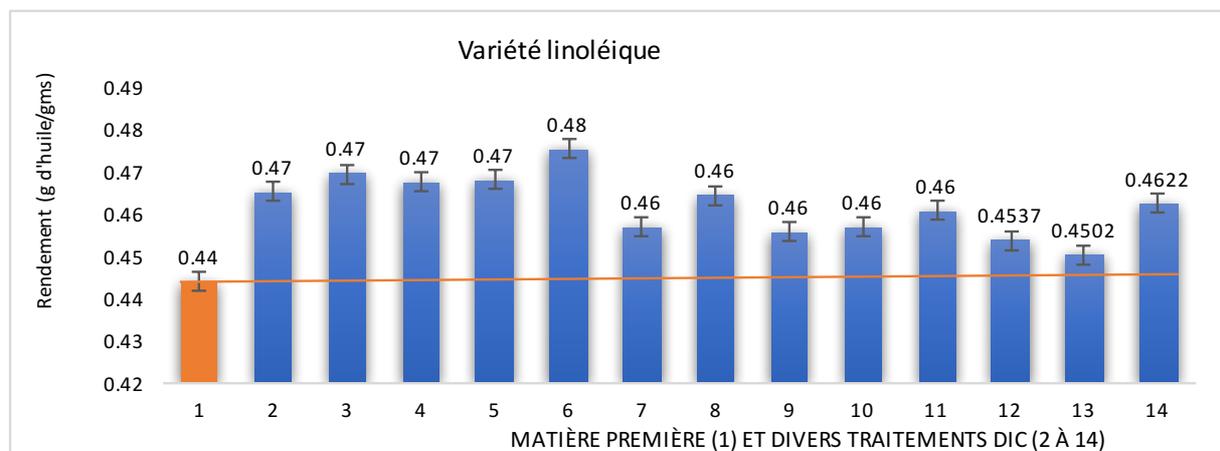


Figure 42. Variation du rendement en huile de tournesol de la variété linoléique pour la matière première non traitée et la même matière traitée selon différentes conditions de traitement par DIC (1 : témoin ; du 2 à 14 : matière première traitée selon les différents conditions).

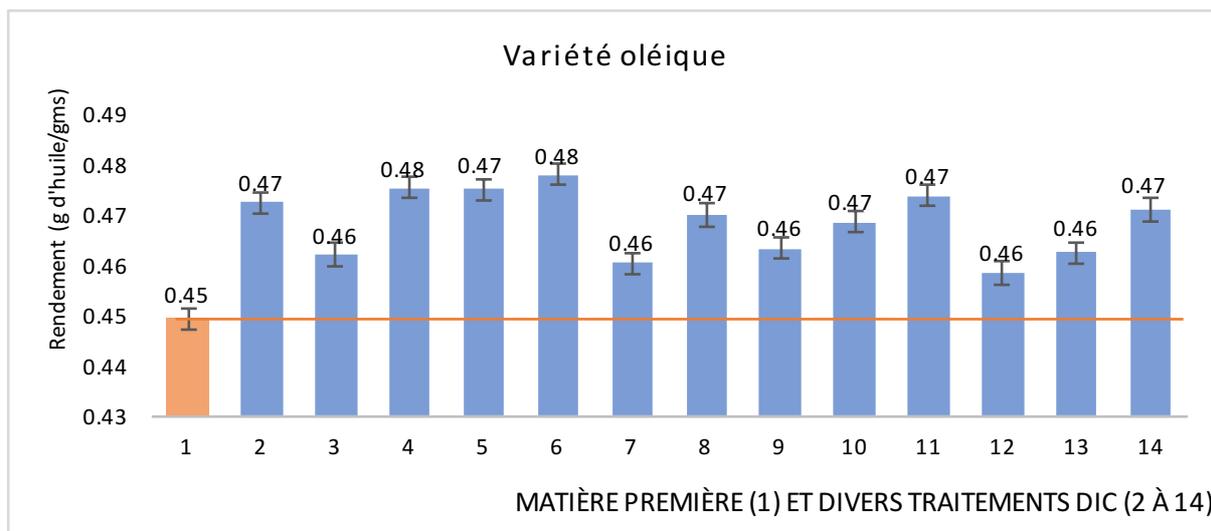


Figure 43. Variation du rendement en huile de tournesol de la variété oléique pour la matière première non traitée et la même matière traitée selon différentes conditions de traitement par DIC (1 : témoin ; du 2 à 14 : matière première traitée selon les différentes conditions de DIC).

III.2.3. Corrélation entre les différents paramètres de séchage

III.2.3.1. Corrélation entre taux d'amélioration du rendement d'huile et taux d'expansion

III.2.3.1.1. La variété linoléique

Une matrice de corrélation entre les différents paramètres de séchage et l'extraction a été élaborée. La dépendance entre les variables, à l'image du taux d'expansion relatif et de l'amélioration du rendement en huile ont été mise en évidence. Bien que faible ($R^2 = 0.446$), le fait d'avoir une corrélation positive (Figure 44) est d'un certain intérêt évident.

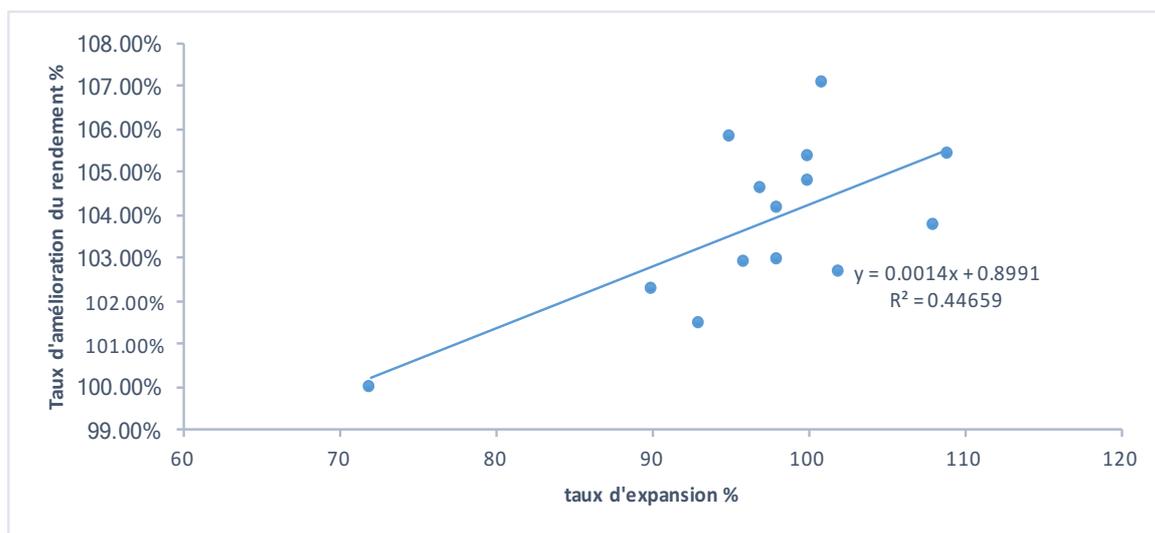


Figure 44. Corrélation de taux d'amélioration de rendement d'huile et taux d'expansion de la variété linoléique.

III.2.3.1.2. La variété oléique

Pour la variété oléique, une corrélation positive, avec $R^2 = 0.584$, se trouve entre le taux d'amélioration d'extraction en huile et le taux d'expansion qui est présentée dans la Figure 45.

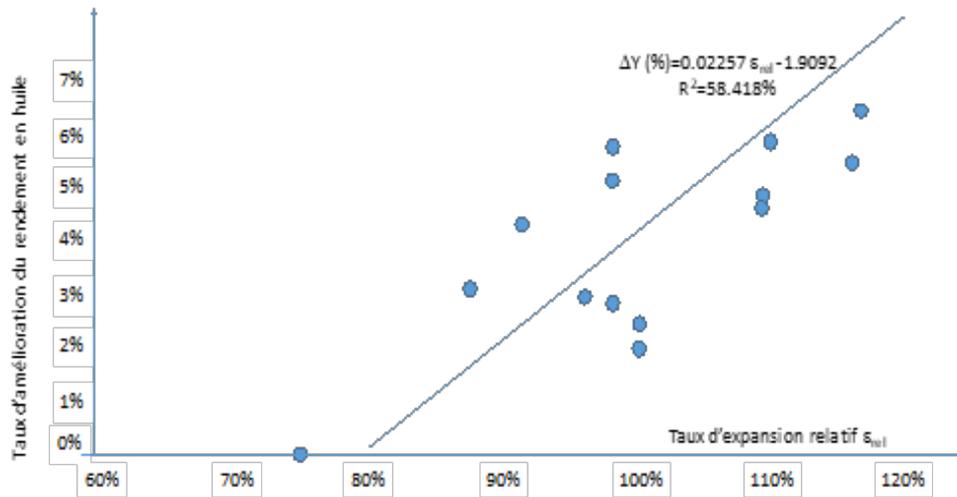


Figure 45. Corrélation entre taux d'amélioration du rendement en huile et taux d'expansion de la variété oléique.

III.2.3.1.3. Corrélation épaisseur et rendement

III.2.3.1.3.1. La variété linoléique

Une très faible corrélation est observée entre l'épaisseur et le rendement d'extraction en huile pour la variété linoléique. La faible valeur de $R^2 = 0.0703$ montre qu'il serait nécessaire de considérer cette corrélation comme étant négligeable.

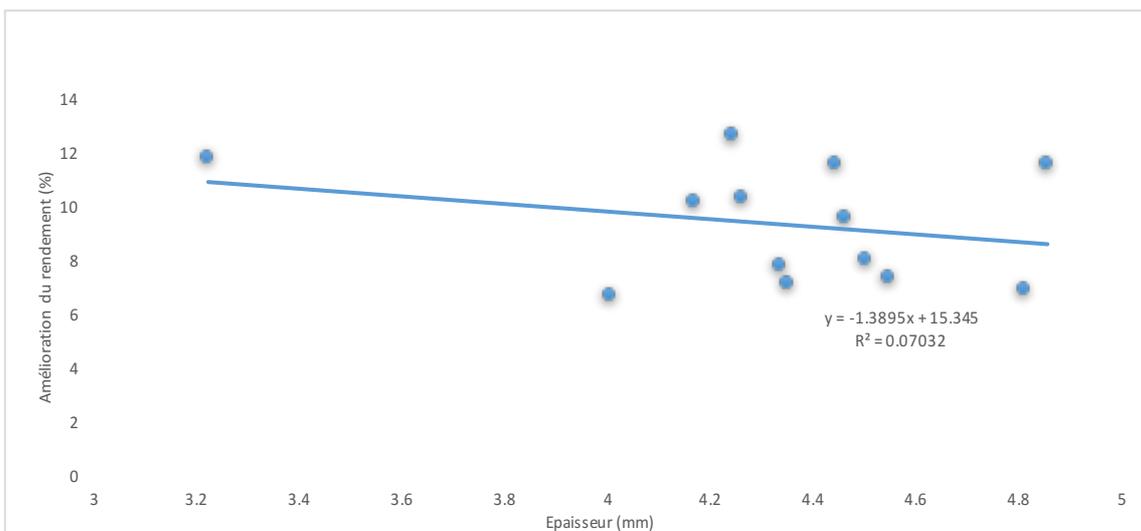


Figure 46. Corrélation entre épaisseur et rendement de la variété linoléique.

III.2.3.1.3.2. La variété oléique

La corrélation entre épaisseur et rendement dans le cas de la variété oléique est positive avec une forte valeur de $R^2=0,737$. Cette observation est plutôt raisonnable et intéressante.

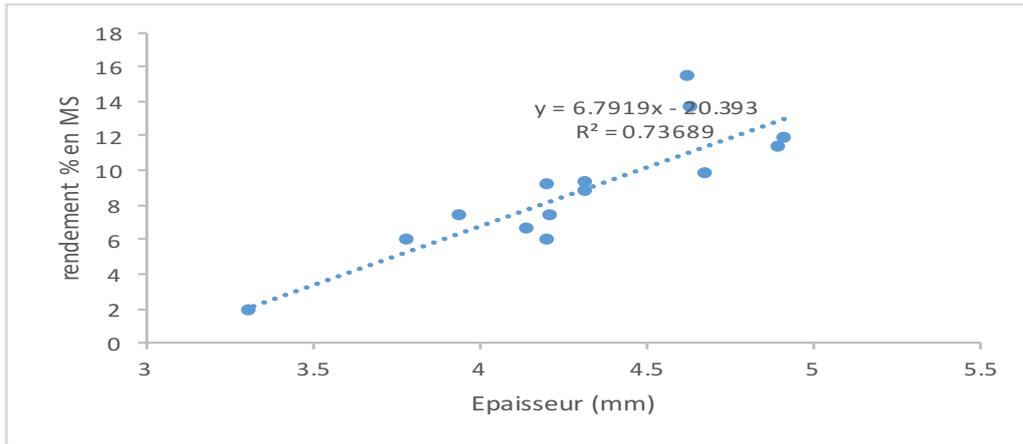


Figure 47. Corrélation entre épaisseur et rendement de la variété oléique.

III.2.3.1.4. Corrélation diffusivité et taux d'expansion

Les Figure 48 et Figure 49 montrent des corrélations positives entre la diffusivité effective et le taux d'expansion relative pour les 2 variétés, linoléique et oléique, avec un coefficient $R^2 = 0,565$ et $0,743$, respectivement.

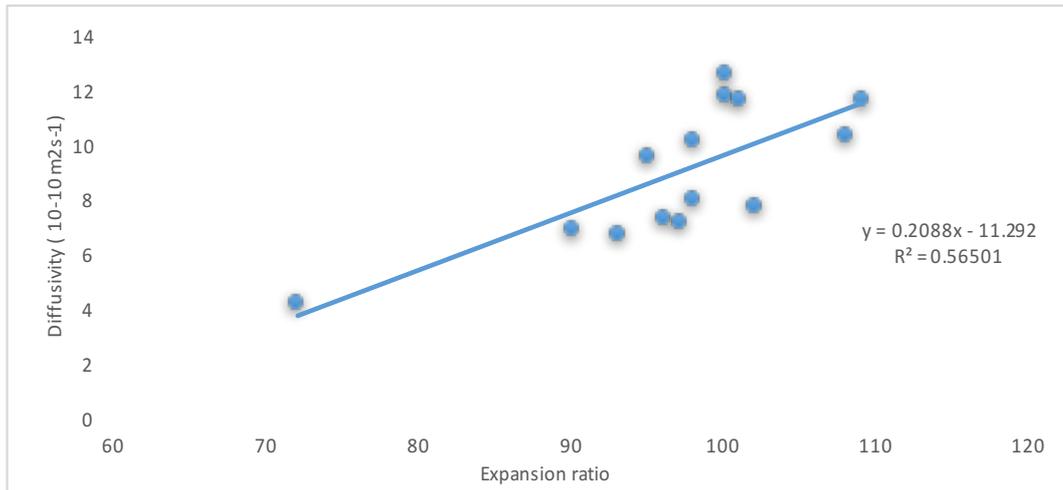


Figure 48. Corrélation de la diffusivité avec le taux d'expansion (cas de la variété linoléique).

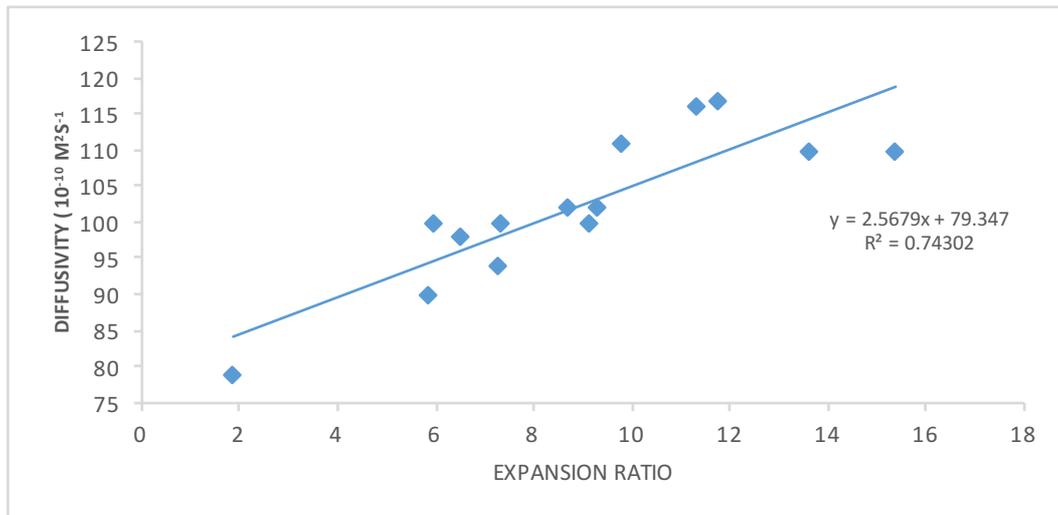


Figure 49. Corrélation entre diffusivité effective et taux d'expansion (cas de la variété oléique).

III.2.3.1.5. Conclusion

Les travaux actuels ont consisté en une combinaison d'un séchage à l'air chaud à 40 °C et 1 m/s, afin de stabiliser l'humidité au niveau le plus adéquat à l'extraction de l'huile. Les échantillons de tournesol des deux variétés linoléique et oléique ont subi une texturation par détente instantanée contrôlée (DIC). Le premier objectif a été d'agir sur la cinétique du séchage par air chaud. Une modélisation fondamentale phénoménologique nous a conduits à en évaluer l'impact au travers de la diffusivité effective D_{eff} et de l'accessibilité initiale δW_s ainsi que d'établir des corrélations entre les paramètres du procédé et la différence de temps pour atteindre un pourcentage de séchage final, d'une part et le paramètre structurel du taux d'expansion, d'autre part. L'effet des paramètres opératoires étudiés a pu être quantifié grâce à un logiciel statistique (statgraphic).

La Figure 40 de la teneur en eau en fonction du temps met en évidence une intensification spécifique du séchage par circulation d'air obtenue avec des échantillons de tournesol de la variété oléique texturés par DIC par rapport à la matière première (RM) non texturée. Le séchage assisté par DIC a amélioré la cinétique tout en préservant la qualité de tournesol. Par conséquent, les échantillons non traités ont nécessité environ 90 min pour que la teneur en eau W_i puisse être de 0.06 g H₂O/g db, contre 45 min pour un échantillon traité par DIC sous une pression de vapeur sèche saturée $P=0,6$ MPa et un temps de traitement total $t=75$ s.

Les effets des paramètres de fonctionnement de la texturation DIC sur les caractéristiques cinétiques du séchage ont été identifiés à partir du modèle phénoménologique Coupled Washing Diffusion CWD. Ils ont élucidé de manière significative les effets positifs des échantillons traités par DIC par rapport aux échantillons non traités sur la diffusivité de l'eau dans le matériau D_{eff} pour les deux variétés linoléique et oléique. Ils sont passés respectivement de 4.55 à $6.69 \cdot 10^{-10}$ m²/s et 1.72 à $6.52 \cdot 10^{-10}$ m²/s alors que l'accessibilité de départ δW_s (g H₂O/g db), est passée respectivement de 16 à 203% et de 30 à 86%. Le taux d'expansion relatif est passé de 72 à 93% et de 79 à 98%, respectivement.

L'étude statistique à l'aide du logiciel Statgraphic a permis de classer les paramètres cinétiques et fonctionnels à l'aide de représentations graphiques du diagramme de Pareto normalisé, les principales tendances et la zone de réponse Figure 39 et Figure 41. Les paramètres opératoires indépendants les plus significatifs de la DIC sur l'accessibilité de départ δW_s , la diffusivité effective D_{eff} de l'eau dans le matériau et l'expansion relative ε_{rel} , comme paramètres dépendants ont été identifiés ; il s'agit de la pression de vapeur saturée P et du temps de traitement thermique t . Cet effet significatif a été confirmé tout également par les régressions de second ordre (tableaux 21 et 23).

Nous nous sommes ensuite fixés comme deuxième objectif, l'étude de l'effet de ces paramètres opératoires P et t de la DIC sur le taux de rendement d'extraction d'huile. Le tableau 25 montre l'impact de la texturation DIC dans différentes conditions de traitement sur les rendements d'extraction en huile exprimés en (g huile/g db) des graines de tournesol entière Y_{graine} des deux variétés linoléique et oléique. Ainsi, la texturation DIC a permis d'augmenter la teneur en huile de 0,4437 g d'huile/g db pour les graines non texturées à 0,4752 g d'huile/g db, soit RIE 107 % pour la graine linoléique. Un comportement similaire a été observé pour les graines oléiques ; l'augmentation de la teneur en huile des graines de tournesol est passée de 0,4493 g huile/g db pour les graines non-texturées (RM) à 0,4753 g huile/g db (ou RIE=106%) des graines oléique entières texturées par DIC. Cela devrait être dû à une augmentation de la disponibilité résultant de la porosité plus élevée et éventuellement des parois cellulaires brisées par texturation DIC déclenchée sur la matrice.

CHAPITRE III.3.

How Does Instant Autovaporization Deepen the Cold Press-Extraction Process of Sunflower Vegetal Oil?

Amal ZEAITER^{1,2,3}, Colette BESOMBES³, Larbi RHAZI⁴, Amira HADDARAH¹, Tayssir HAMIEH^{1,2}, Karim ALLAF³.

1. Lebanese University, Doctoral School of Science and Technology, Hadath, Beirut, Lebanon² ; amal.zeaiter@etudiant.univ-lr.fr ; amirahaddara@hotmail.com.
2. Lebanese University, Faculty of Sciences, Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods (MCEMA), Hadath, Beirut, Lebanon ; tayssir.hamieh@ul.edu.lb.
3. University of La Rochelle, Intensification of Transfer Phenomena on Industrial Eco-Processes, Laboratory of Engineering Science for Environment LaSIE - UMR-CNRS 7356, 17042 La Rochelle, France; Phone: +33685816912, email: kallaf@univ-lr.fr ; colette.besombes@univ-lr.fr.

Abbreviation list:

DIC: Instant Controlled Pressure-Drop

CCD: Central Composite Design

RSM: Response Surface Methodology.

K: matrix permeability coefficient (m^2)

A: flux surface (m^2)

P_t : total pressure.

H₂O: molecule of water

db: dry basis

HTST: High Temperature-Short Time

DoE: Design of Experiments

Y: the response

β_i , β_{ii} , and β_{ij} : regression coefficients

x: independent variables

ϵ : random error

i and j: factor indices.

HPLC: High Performance Liquid Chromatography

RIE: Ratio of Improvement of oil Extraction

Y_p : Cold-press oil extraction yield

Y_c : Residual cake oil

Y_t : Total sunflower seed yield

P: saturated dry steam pressure.

t: heat treatment time

R^2 : regression coefficients

RM: Raw Material

Abstract

Sunflower oil industry is interested in increasing both yield and quality of the extracted oil. The current work aimed to investigate the effect of (DIC) as texturing process on oil cold-press extraction. DIC texturing consists of heating at high pressure of saturated dry steam P (200-700 kPa or 110- 160 °C), for a short time t, followed by an abrupt pressure-drop (20-40 ms) towards a vacuum (3- 5 kPa). This resulted in increasing press-oil yields of linoleic and oleic types up to 43% and 27%, respectively with an almost perfect conservation of the biochemical composition of both oil and residual cake. A multi-criteria optimization of the DIC operating parameters; (P) and (t), was performed through a 5-level CCD and statistical analyses. This highlighted the direct significant effect of t on the oil yield while greatly preserving the quality of the final products.

Keywords: Sunflower Seeds; DIC; Cold-Press Extraction; oil quality; CCD; RSM.

III.3.1. Introduction

Sunflower is a famous oleaginous plant widespread on all continents due to its hardiness and low requirements for both inputs and water (Castro and Leite, 2018). Worldwide, its cultivation is one of the largest in the world in Americas (Canada, Brazil, Argentina, USA)(Heiser, 2008), Asia (China, India, Indonesia) and Europe in particular in France (Gunstone, 2009). The sunflower seed consists of a shell and a kernel. The shell represents 70-90% of the dry matter formed from lignin, hemicellulose, cellulose fiber and a small amount of lipids and proteins (Connor and Hall, 1997), while the kernel, with about 20% of the dry matter of the seed, is the storage place of reserve for embryonic development (Roche et al., 2004). Its lipid content is close to 44%, having a distribution of the main saturated fatty acids: palmitic acid (C16: 0) of 5%-7%, stearic acid (C18: 0) of <10%, and unsaturated: oleic acid (C18: 1) of 17%-20% and linoleic acid (C18: 1) of 50%-70% (Ayerdi Gotor et al., 2016).

Diversification of sunflower varieties results in differences in the levels of linoleic and oleic fatty acids. It generally meets the technological needs and requirements of the food and non-food industries. For the food sector, sunflower has beneficial effects on human health. It is a source of vitamin E, a dietary ingredient well-known for its anti-cholesterol properties (Pelletier et al., 1995). It is also used in margarine (Moreau et al., 2002), salad dressings, table oil, and infant formula. Moreover, in the non-food sector, oleic sunflower oil is valued because of its content of fatty acids as well as the presence of minor compounds favorable to the manufacturing of pharmaceutical or cosmetic products, lubricants (Al Mahmud et al., 2013), cleaning products, solvents in the paintings, etc. It can be used for the production of both edible products and biofuel for diesel engines as a result of esterification often with the methyl ester (Rashid et al., 2008), (Ayerdi-Gotor et al., 200811-12).

As an edible product, and because of the negative health effects of solvent traces, it is preferable that the industrial extraction of sunflower oil is obtained by pressing. However, press-cake would generally have a high residual oil content of 15 to 20%, which is too high for livestock feed or as a biomaterial (Isobe et al., 1992). This point also has a significant economic impact due to the price difference between the oil and the residual solid cake. Since the consumer demands to avoid the use of solvent extraction, an increase in the extraction efficiency of the press becomes an essential objective in improving the performance of the industrial process.

From fundamental and phenomenological point of view (Bouallegue et al., 2015), press-extraction has a driving force of the gradient of total-pressure. This similar Darcy-system is presented as following:

$$\dot{m}_{oil} = -\frac{K}{\nu} \vec{A} \cdot \overrightarrow{grad}(P_t) \quad \text{Eq. 25}$$

A hydrostatic liquid behavior of the material, through for example high water content, induces a more homogeneous total pressure and, then, a too weak gradient of total pressure. Hence, the use of dried seeds is an inexorable condition in press-extraction operation (Bouallegue et al., 2016). Therefore, to

increase the pressed oil yield, one has to spread the pressure gradient, reduce both viscosity and product thickness. In addition, heating is well known to be capable of inducing increased yields through some thermal degradation of the cell walls. However, this operation inevitably induces a certain degradation of the main molecules and ingredients, many users recommend not to insert it. Hence, the objective of increasing the oil extraction yield must be coalesced with a perfect preservation of quality, and specialists advise against the use of heating as pretreatment and opt for a cold-press method to preserve the quality of both extracted oil and cake (Boutin and Badens, 2009b).

A specific intensification of the process can be obtained by DIC texturing, which normally increases the value of the initial permeability coefficient through higher porosity and better tortuosity of the matrix. Moreover, DIC texturing may also result in breaking the cell-walls, thus allowing the oil availability to be higher. However, once the consolidation stage of pressing is reached, porosity disappears and only some tortuosity effect and, much more, the oil availability issued from broken cell-walls persist. However, the DIC technique proposed for texturing sunflower seeds may possibly affect the functional properties of sunflower seeds, while probably preserving the quality of the oil extracted and the residual solid cake (Van, 2010).

Indeed, the challenge of coupling DIC with cold press to well extract the sunflower seed oil is worth to be studied to obtain the benefits of increasing oil yields and preserving the high quality of the oil (Ixtaina et al., 2011), (Cường, 2013). Thus, the oil from DIC-assisted cold pressing extraction must be analyzed to prove that it has the same quality as conventional cold-pressed oil, in terms of biochemical composition, sensory characteristics, and color. The oil must meet to all international oil standards.

III.3.2. Materials and methods

III.3.2.1. Raw materials and chemicals

The sunflower seeds were supplied by the company "Presse de Gascogne" in Cologne (France). This company specializes in the field of organic French-origin sunflower food oil. Two varieties of sunflower: linoleic (DOL voltage) and oleic (DKF 33 33) types were used. They were transported to the laboratory and well packaged, and stored at room temperature. The initial moisture content W_i (db) was about 0.07 ± 0.005 g H₂O/g db for the linoleic sample and 0.09 ± 0.005 g H₂O/g db for the oleic sample. Our study on cold-pressing extraction has concerned the whole sunflower seeds, thus maintaining their hulls.

The chemicals such as 99.99% purity n-hexane solvent used for oil extraction were provided by the University of La Rochelle-France. While for fatty acid analysis, TMH and iso-octane used to prepare the stock solution for the standards: α , β , and γ -Tocopherols for the calibration range of tocopherol analysis with acetone as solvent, were provided by the Institut polytechnique uniLasalle Beauvais-France, and kept at -40°C for chromatography analyses.

III.3.2.2. Treatment process and Experimental Protocol

The treatment protocol of oil press-extraction process was achieved at laboratory-scale (Figure 50). In the first part of our experimental study, sunflower seeds were subjected to a DIC treatment aiming at greatly intensifying oil cold press-extraction.

Some part of the experiments and assessments required a laboratory-scale n-hexane solvent extraction. Following the DIC texturing treatment and prior to the properly-said pressing, a drying step was performed. The sunflower seed samples underwent an airflow drying at 40 °C and 1 m/s, until reaching a final moisture content of 0.060 ± 0.005 g H₂O/g db. This level is well-known as the most appropriate moisture content for the cold press-extraction. For an assessment requiring a solvent extraction process, the seeds were ground using a laboratory knife mill (RETSCH, Grindomix model GM 200-F ; Kurt Retsch GmbH & Co. KG, Haan, Germany) at 8000 rpm for 40 s.

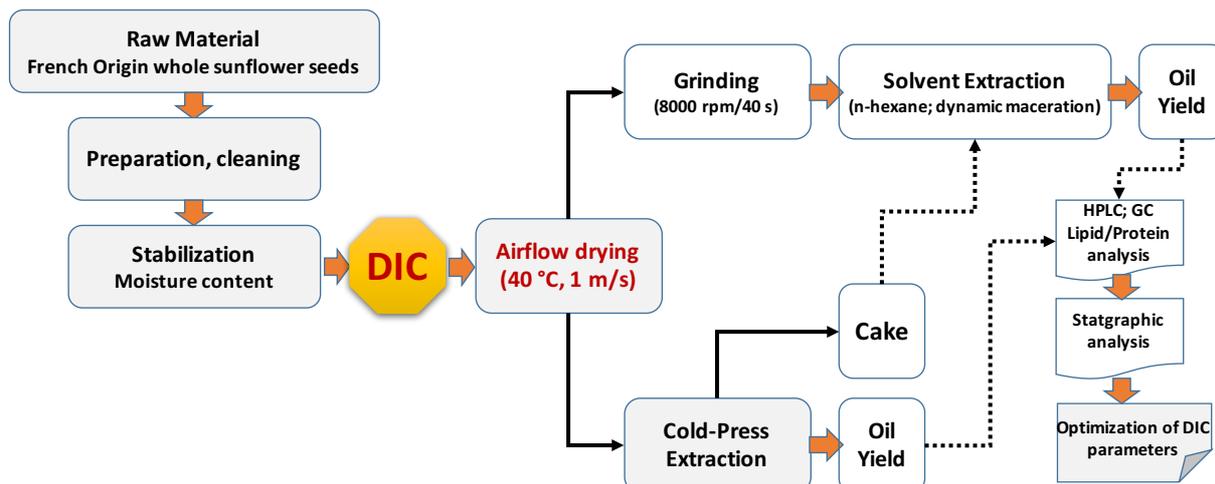


Figure 50. Applied protocol of sunflower seed

III.3.2.3. DIC treatment

The DIC unit was presented in various articles (Figure 51) (Allaf et al., 2014b) (Mounir et al., 2011b) (Albitar et al., 2011b). The research works carried out on DIC technology at both fundamental levels and industrial applications have the specificity of a theoretical foundation based on the thermodynamics of instantaneity (Allaf et al., 2014b): far from the equilibrium, processes occur between the two-asymptotic behaviors of quasi-static (classical thermodynamics) and instantaneous limits. Processes and transformations occurring in a theoretically zero time (transformations of molecules in dozens of milliseconds), generally imply a decrease in the fluctuation degree of the random translational movement of the particles, at the same time an equally instantaneous decrease of the temperature. The relaxation time (Δt of dozens of ms) is an essential parameter in the considered processes; it implies a very high pressure-drop rate $\Delta P/\Delta t$ often greater than $5 \cdot 10^5 \text{ Pa s}^{-1}$. The cooling rate can reach exceptional levels of 1500 to 2000 kW/m^2 of the product (Allaf et al., 2018a).

DIC has been inserted as relevant process or effective intensification mean for many unit operations of decontamination, drying, extraction, chemical or enzymatic reactive transformations, etc. (Mounir et al., 2012b) (Berka-Zougali et al., 2010). Practical treatment with DIC involves a vacuum stage of 5 kPa, followed by a HTST type process generally using saturated dry steam absolute pressure (usually ranged between 0.05 and 1 MPa), i.e. temperature of 60 to 170 °C (Besombes et al., 2010). The short treatment time (some dozens of seconds) includes a steam injection step (lasting less than 3 s) involving vapor condensation on the product surface (moisture content may increase by ΔW of almost 0.1 g $\text{H}_2\text{O/g db}$, resulting in soaring heating coefficient up to tens of $\text{kW m}^{-2} \text{K}^{-1}$), followed by a homogenization step of both thermal and condensed water within the product. Following this roughly balance step, the abrupt pressure-drop towards the vacuum (steam tank maintained at 3 to 5 kPa) (Allaf and Allaf, 2013b).

Instant-type of coupled thermomechanical transformations of DIC is: i/ an autovaporization of a certain quantity of volatile molecules, mainly water to reach the new thermodynamic balance; (the moisture content undergoes a decrease W of approximately $-0.11 \text{ g H}_2\text{O/g db}$), ii/ mechanical stresses within the material resulting in a new structure and texture, iii/ a cooling of the material possibly involving an overshoot beyond of the glass transition. Thus, the new often expanded structure of the matrix is preserved (Haddad et al., 2008), and iv/ a perfect stop of the thermal degradation.

Following a few preliminary tests, two operating parameters of DIC treatment of sunflower seeds, namely the saturated dry steam absolute pressure (P) ranged between (0.2 and 0.7 MPa) and the treatment time (t) ranged between (15 and 85 s) were selected. DIC-texturing begins by introducing into the treatment vessel a quantity of 150 - 200 g of sunflower seeds at $7 \pm 0.2\%$ db (dry basis) water content. An initial vacuum makes it possible to greatly reduce the diffusion resistance between the exchange surface and the steam, thus inducing an improvement of the heat transfer.

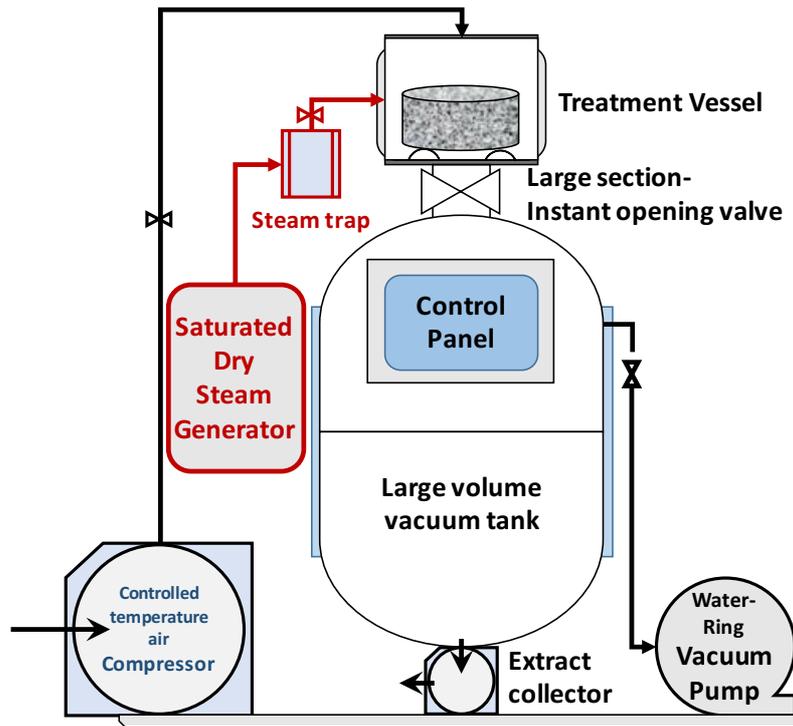


Figure 51. DIC laboratory-scale unit

Hence, after closing the pneumatic valve, the high-pressure steam is injected to reach the desired pressure level (and temperature). It is maintained throughout the treatment until reaching a level of thermal homogeneity and humidity within the material. An abrupt pressure-drop towards the vacuum results in an autovaporization of the water, an instantaneous cooling of the solid material and a possible more or less marked expansion of the product (Mounir et al., 2011). DIC-textured oleaginous seeds have better technological aptitude regarding cold-press extraction with higher oil yield. In order to evaluate and analyze the biochemical composition, DIC-textured seeds are often crushed before an extraction operation with n-hexane.

III.3.2.4. Extraction process: Mechanical cold-press extraction

The present research aims to study the variation of the yield of sunflower oil from the two oleic and linoleic varieties and to compare the results obtained from the treated and untreated matrices. The industrial procedure for extracting sunflower oil is based on the cold-mechanical way (press, cavitator, centrifuge systems...). At this level, the extraction of oils is based on the mechanical action of press compression. The pressing operation allows the oleaginous seed to liberate the oily liquid contained in the kernel cells and separate it from the residual solid called “cake”.

In our laboratory-scale study, the cold-pressing device is based on single-screw extrusion which operates according to a continuous process (p500R, Anton Fries Maschinenbau GmbH, Germany). It operates at a frequency of 50 Hz, a voltage of 400 V and a power of 1.5 kW. This device comprises a stainless-steel cylindrical hopper of 35 mm diameter. In the feeding zone, the seeds are pressed and freely transported under the effect of the mono-screw towards the bottom of a fixed tube to create a high-pressure cold-compression. This fixed tube contains holes along its length through which the oil is recovered at the bottom of the press by a flow through calibrated 8 mm hole called die or nozzle, positioned at cylinder end to remove the cakes in granular forms. This separation is done in an area called the filtration zone.

Following filtration, the extracted oil was measured while the cake was stored in poly-bag at a temperature of 4 °C. The oil yield is expressed in g oil/g db with an error estimated at 0.05%. Cold-press oil extraction was successively performed on the raw-material (untreated) and DIC-textured sunflower seeds after adjusting the moisture content of each sample to 0.06 ± 0.005 g H₂O/g db.

$$Y_{huile}(g\ oil/g\ db) = \frac{\text{oil mass}}{\text{dry seed mass (db)}} \quad \text{Eq. 26}$$

III.3.2.5. Design of Experiments DoE

III.3.2.5.1. Experimental Protocol

From literature and previous experience of our research team, succeeding few preliminary tests, a DoE was defined. In the current case, since our objective was not a simple approach of operational trends, but especially to carry out a relevant optimization study of the main operating parameters of the new industrial treatment DIC operation, we opted for a 5-level 2-parameter Box-Wilson CCD. For DIC-texturing, the two operating parameters of the absolute value of saturated dry steam pressure (P) and the treatment time (t) were ranged from 0.2 to 0.7 MPa, and from 15 to 85 s, respectively.

The experimental responses were statistically processed using Statgraphics plus software (Statgraphics Centurion XV, StatPoint Technologies, Inc., Rockville, USA). This RSM allows highlighting for each dependent variable (Y) the significance level of the DIC factors as independent variables x_i (P and t) through ANOVA, p-value ($P \leq 0.05$), and Pareto Charts, as well as the general trends, response surfaces, and iso-response curves, issued from the empirical second-order polynomial model Y versus the independent variables x_i , and R^2 whose value reveals the degree of validity of this empirical model:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad \text{Eq. 27}$$

III.3.2.5.2. Assessment methods and processes

III.3.2.5.2.1. Measurement of moisture content

The water content was determined according to the AOAC method (2005) at 105 °C for 24 hours until a constant weight is obtained.

III.3.2.5.2.2. Oil extraction by Randall

Usually, solvent extraction of both whole seed and residual cake (before and after the cold-press extraction, respectively), is carried out as an initial assessment stage to measure the composition of plant-based materials. Frequently, oil solvent extraction system used is "Randall's SER 148/3 model equipment from Velp Scientifica" (Italy). This is a closed loop cycle of oil solvent extraction procedure; i/ starting by bringing to boil solvent in container using a hot plate, ii/ following by solvent vapor condensation through an adequate cooling system, in the same container to wash the product placed in porous cartridge in this container (reflux washing where the solvent regenerated by condensation, flows and washes the sample contained in the cartridge), iv/ ending by a "R recovery phase" during which the majority of the solvent is removed and the extracted oil remains in the containers with traces of solvent. Finally, under Sorbonne, the contents are deposited in Pyrex tubes to evaporate and remove the remainder traces of solvent from the evaporator.

In the present case of sunflower seeds, various differently processed, un-textured and DIC-textured seeds, and cakes were studied. Before starting the properly said operation, Velp 148/3 parameters were checked out and corrected for compatibility. In the current case, since the solvent used was n-hexane where the plate temperature was 180 °C, Viton seals were used. A sample of 5 to 7 g of crushed sunflower was placed in the porous cartridge to receive, by washing, almost 40 ml n-hexane. This operation was carried out in 6 h. For removing the remainder traces of n-hexane solvent from the evaporator, the cartridge contents were deposited in 18 ml Pyrex tubes and put under Sorbonne with airflow heated at 65 °C for 1 h. This extraction operation is faster, ampler, and more effective than a simple maceration extraction. The extracts were weighed using an analytical high-precision balance (an accuracy of 0.001 g) and then stored at -4 °C for biochemical analyses.

III.3.2.5.2.3. Determination of the free fatty acids

Fatty acid separation was performed using the Agilent 19091S-43 GC Gas Chromatography method (Kyoto, Japan). It is a qualitative and quantitative analysis method that serves to separate a very complex mixture of gaseous samples. The chromatography device comprised a HP-5MS (5% Phenyl Methyl Siloxane) capillary type column (30 m × 350 μm × 0.25 μm), a furnace with initial temperature ranged from 155 to 230 °C with a speed of 45 °C/min. The final phase reached a maximum level of 240 °C and the oven run time was 10 min for each sample (Ayerdi Gotor et al., 2016).

The protocol of the fatty acid analysis was to consider for each sample 15 μl of sunflower oil mix with 20 μl of the TmH, and 800 μl of the isooctane and, after stirring for a few seconds in a vortex, it was ready for analysis. A volume 0.8 μl of the assembly was eluted and injected using a syringe in split mode and the temperature of the injector was maintained at 270°C. Once vaporized by the injector, the compounds were entrained in the column by hydrogen as carrier gas. Peak integration and identification of fatty acids were based on the use of the mass spectral MS database of the NIST'98 National Library (National Institute of Standards and Technology of the United States (NIST), Gaithersburg, MD, USA).

III.3.2.5.2.4. Determination of the protein content

The determination of the protein content was based on the classical DUMAS method carried out by a nitrogen/protein analyzer LECO FP-528, which consists of a total combustion of 100 mg of homogeneous crushed dried sunflower seeds (24-h oven at 110°C).

DUMAS method, which is performed under oxygen and at high temperature does not directly measure the protein content. This allows quantification of the total nitrogen that is expressed as a percentage and using an internationally recognized conversion factor of 6.25 which differs from protein to protein depending on its amino acid composition, equivalent to 0.16g of nitrogen per gram of protein is required to convert the measured nitrogen content to a protein content. It's an easy and fast analysis.

III.3.2.5.2.5. Determination of tocopherol content

The determination of the tocopherol content of the sunflower oils was performed using HPLC (SpectraPhysics, Thermo Separation Products, USA) in 40 min. The multi-λ French standard measurement ISO 9936, 1997 implies a complete separation of the 4 forms of tocopherol α, β, γ, and δ using a fluorescence detector with 298 nm as excitation wavelength, and 344 nm as emission wavelength (Velasco and Dobarganes, 2002). 1 g of sunflower oil, and add 1 ml of acetone; then the whole was vortexed and directly injected into HPLC system for analysis. The sum of the concentrations α-, β-, γ-, and δ-tocopherol is used to determine the total tocopherol expressed in μg/g oil.

In the current case, the mobile phase was composed of a mixture (75:25 v/v) of acetonuria and methanol with a flow rate of 1 cm³/min, provided by the HPLC Delta Chrom SDS 030 pump. The tocopherols were separated by the column C18 at 30°C, 250* 4.6 mm, and 5 μm as particle size (Macherey-Nagel Ltd., Düren, Germany). Quantification of the results was evaluated and integrated by comparison with the retention time collected with those of the respective standard surfaces using the chromatographic station software CSW 32 (Data Apex Ltd., Prague, Czech Republic).

III.3.3. Results and Discussions

III.3.3.1. Effect of DIC-texturing on cold-press extraction

In the current study, we estimated the cold-press extraction yield by subtracting the oil content of the residual cake oil content Y_{cake} from the initial sunflower seed $Y_{whole,seed}$, both obtained by performing solvent extraction (n-hexane) using the Randall velp-148 for 6 h:

$$Y_{press} = Y_{whole\ seeds} - Y_{cake} \text{ Eq. 28}$$

To better recognize the comparative aspect of DIC processing in terms of yield enhancement, we used the RIE expressed as a percentage, between DIC-textured and raw-material seeds:

$$RIE = \frac{Y_{randall;DIC}}{Y_{randall;RM}} \quad \text{Eq. 29}$$

Table 27 shows the impact of DIC-texturing under different treatment conditions on cold-press oil yields expressed in (g oil/g db) of linoleic sunflower seeds. Thus, DIC-texturing resulted in increasing the oil content from 0.4437 g oil/g db for raw non-textured seeds up to 0.4752 g oil/g db which means up to 107% RIE of the whole DIC-textured linoleic seeds. Similar behavior was observed for oleic seeds; the increasing of the oil content of DIC-textured seeds was from 0.4493 g oil/g db for the raw non-textured seeds up to 0.4753 g oil/g db (or RIE=106%) of the whole DIC-textured oleic seeds. This should be due to an increasing of availability resulting from the higher porosity and possibly the broken cell walls by DIC-texturing triggered on the matrix.

Table 26. Cold-press oil yields of the linoleic variety for untreated and differently DIC-treated sunflower seeds.

			Cold-press oil extraction yield Y_p		Residual cake oil Y_c		Total sunflower seed yield Y_t	
			g oil/g db					
Run no	P(MPa)	t (s)	Observed Y_p	RIE%	Observed Y_c	RIE%	Observed Y_t	RIE%
RM	-	-	0.2096	100%	0.2341	100%	0.4437	100%
DIC-AST	0.5	50	0.24 ±0.03	114% ±14	0.23 ±0.03	96% ±13	0.464 ±0.003	105% ±0.6
2	0.7	50	0.2527	121%	0.2167	93%	0.4694	106%
3	0.5	85	0.2382	114%	0.2292	98%	0.4674	105%
5	0.6	74.7	0.2488	119%	0.2264	97%	0.4752	107%
6	0.6	25.3	0.2125	101%	0.2443	104%	0.4568	103%
8	0.3	25.3	0.2689	128%	0.1866	80%	0.4555	103%
9	0.3	74.7	0.2622	125%	0.1944	83%	0.4566	103%
11	0.2	50	0.2998	143%	0.1539	66%	0.4537	102%
12	0.5	15	0.2733	130%	0.1769	76%	0.4502	101%

*<AST>: Average of samples treated

For both technologic and economic reasons, industries require reaching the highest Y_p . DIC-texturing at 0.2 MPa for 50 s resulted in dramatically increasing the cold-press yield of linoleic was about 147% RIE, which means 0.2998 against 0.2096 g oil/g db for non-treated seeds. Similar results were obtained for oleic seeds DIC-treated at 0.5 MPa for 50 s, with RIE=127% and cold press yield of 0.3015 against 0.2374 g oil/g db for non-treated seeds. Moreover, the effects of operating parameters of DIC treatment such as (P) and (t) on the oil yields of oil, and the contents in the cake and in the whole seeds (Y_p ; Y_c ; Y_t) were statistically analyzed by the statgraphic software (Figure 52 and Figure 53)

It is worth noticing that the standardized Pareto Chart (Figure 51-A) shows a significant effect of (P) and (t) on the Y_p , Y_c , and Y_t . Moreover, the diagram of the main trends and the response surface. and Figure 53.B and C) confirm these correlations versus the two operating parameters. Such results allow well-controlled operations depending on the industrial and consumer requirements in terms of cold-press yield Y_{press} , residual cake oil Y_{cake} , and oil content of whole seeds $Y_{whole\ seed}$.

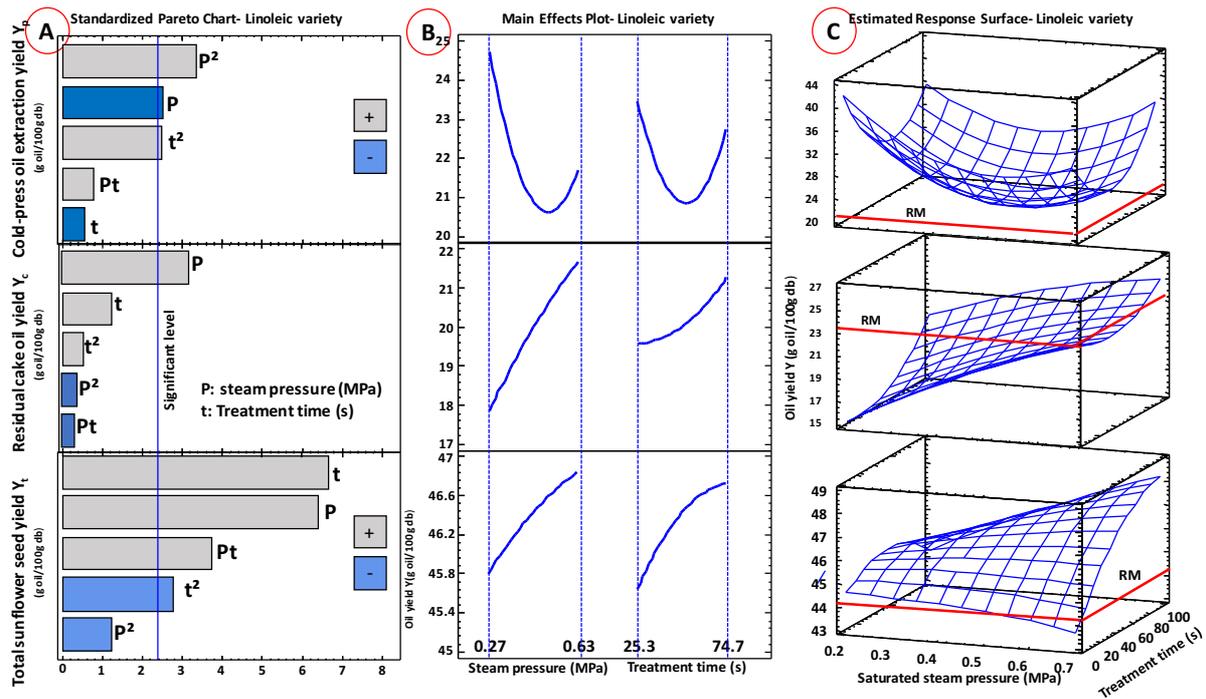


Figure 52. Effect of DIC parameters on oil yields by cold-press extraction, cake oil concentration and whole oil concentration of differently DIC-textured sunflower seeds: A) Standardized Pareto Chart; B) Separated direct effects and C) Estimated response area.

Table 27. Oil yield of the oleic variety by extraction operated following various DIC treatment conditions

Run no	P(MPa)	t (s)	Cold-press oil yield Y_{press}		Residual cake oil content Y_{cake}		Sunflower seed oil content Y_t	
			g oil/g db					
			Observed Y_p	RIE%	Observed Y_c	RIE%	Observed Y_t	RIE%
RM	-	-	0.2374	100%	0.2119	100%	0.4493	100%
DIC-AST	0.5	50	0.28	116%	0.2	93%	0.472	105%
			± 0.02	± 1	± 0.02	± 10	± 0.002	± 0.5
2	0.7	50	0.1266	53%	0.3361	159%	0.462	103%
3	0.5	85	0.2989	126%	0.1785	84%	0.4753	106%
5	0.6	74.7	0.2908	122%	0.1846	87%	0.4778	106%
6	0.6	25.3	0.2683	113%	0.1923	91%	0.4603	102%
8	0.3	25.3	0.2668	112%	0.1968	93%	0.4632	103%
9	0.3	74.7	0.2802	118%	0.1872	88%	0.4684	104%
11	0.2	50	0.2649	112%	0.1936	91%	0.4583	102%
12	0.5	15	0.2648	112%	0.1968	93%	0.4624	103%

*<AST>: Average of samples treated

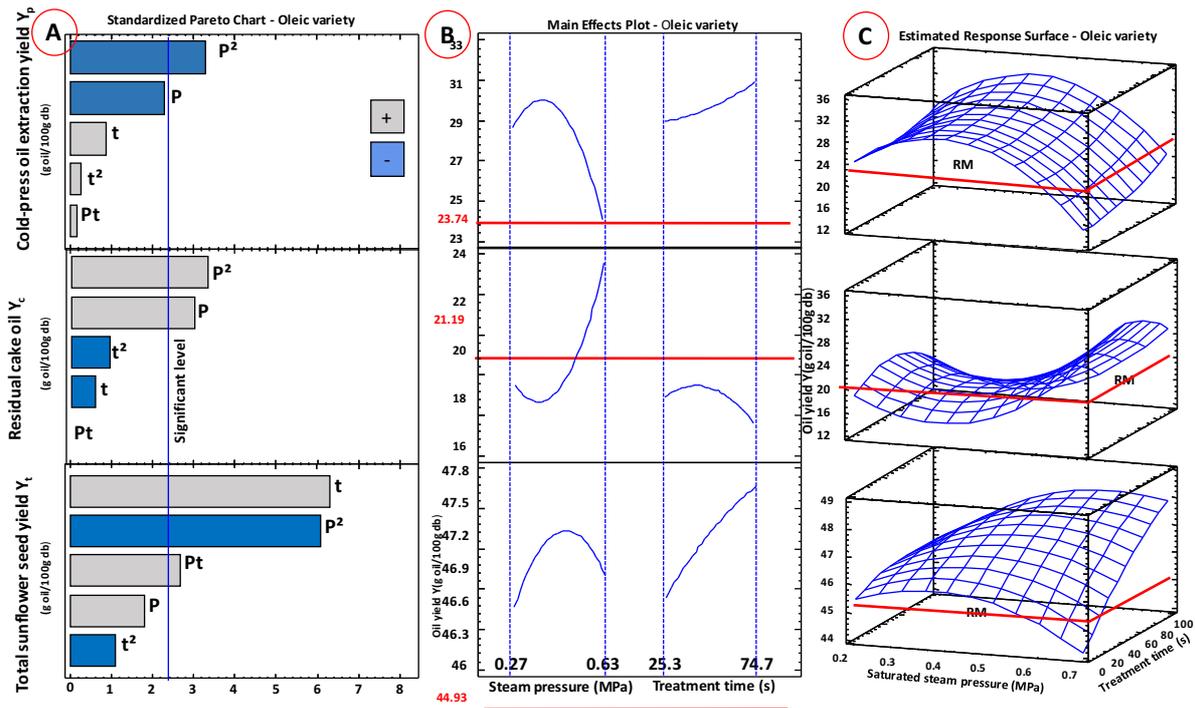


Figure 53. Effect of DIC parameters on oil yields by press-extraction, cake and solvent of the oleic variety. A) Standardized Pareto Diagram ; B) Direct effects (separate) and C) Estimated response area.

With a statistical study, we established the empirical second-order regression models, which express the yields Y_{press} , Y_{cake} , and $Y_{whole\ seed}$, respectively, versus the DIC processing parameters. Their regression coefficients R^2 are (84.18% ; 69.88% and 93.9%, respectively) with p value of 0.05.

Table 28. The empirical models retained from the second-order regression of linoleic variety

$Y_p = 60,388 - 112,528p - 0,4656t + 103,334p^2 + 0,191pt + 0,0037t^2$	$R^2=84,178\%$
$Y_c = 10,2888 + 26,544p - 0,0011t - 11,0622p^2 - 0,075pt + 0,00069t^2$	$R^2=69,881\%$
$Y_t = 45.3923 - 1.9043p + 0.0042t - 0.798p^2 + 0.116Pt - 0.00037t^2$	$R^2=93.919\%$

Similar study was performed in oil extraction from the oleic variety. Empirical models retained from the second-order regression were determined after an optimization that confirmed improvements in oil extraction from the oleic variety express the oil yields and contents Y_{press} , Y_{cake} and $Y_{whole\ seed}$ as functions versus the DIC parameters with regression coefficients R^2 (74.067; 65.16; and 94.14% respectively), and p value of 0.05 as illustrated in Table 29 .

Table 29. The empirical models retained from the second-order regression of oleic variety

$Y_p = 7.156 + 116,638p - 0,046t - 151,187p^2 + 0,0712198pt + 0,00055t^2$	$R^2=74,067\%$
$Y_c = 32.0509 - 89,2803p + 0,129t + 117,648p^2 + 0,0031pt - 0,0015t^2$	$R^2=65,163\%$
$Y_t = 43.1705 + 14.175P + 0.0089t - 18.916p^2 + 0.074Pt - 0.00023t^2$	$R^2=94.142\%$

III.3.3.2. Impact of DIC on the quality of the final sunflower seed cake

Despite the great positive incidence of DIC-texturing on technological aptitudes of cold-oil pressing, it was noteworthy to study the impact of such DIC-texturing on the quality of both extracted oil and cake of sunflower. The specificity of great enhancement of oil yields by DIC-texturing would not be so interesting without the perfect preservation of the main compounds and active molecules of sunflower seeds. Indeed, the conventional heating of oilseeds often leads to an increase in oil yields, but it also causes a great deterioration in the quality of both extracted oil and cake. As HTST treatment, DIC often allows the concerned material to preserve its quality. Therefore, it was essential to carry out a detailed

study of the impact of DIC-texturing on the composition of cake in proteins, and the oil in fatty acids and the availability of tocopherol.

III.3.3.2.1. Evolution of protein content of the sunflower whole seeds and press-cake vs DIC treatment conditions.

The analyses of the total proteins were performed by the classical DUMAS method in the cases of the whole sunflower seeds and cakes at different conditions of DIC treatments, in comparison with the untreated seeds for both linoleic and oleic varieties.

Table 30. Protein contents of whole seeds and cake of sunflower versus different DIC treatment factors.

run no	Protein%			
	Linoleic variety		Oleic variety	
	whole seeds	sunflower cake	whole seeds	sunflower cake
DIC-AST	18.12±0.50	23.67±0.83	16.49±0.31	23.86±0.98
DIC 2	18.11	22.56	15.93	20.43
DIC 3	17.31	22.22	16.41	21.66
DIC 5	17.61	23.65	16.18	23.94
DIC 6	18.01	22.53	16.08	24.34
DIC 8	20.47	25.91	17.04	23.22
DIC 9	17.55	25.46	16.36	25.06
DIC 11	17.77	25.66	16.36	23.53
DIC 12	17.67	25.91	18.82	24.72
<RM>	18.06 ± 0.80	25.59 ± 0.66	16.25 ± 0.26	25.1 ± 1.2
<DIC>	18.08 ± 0.82	24.02 ± 1.38	16.59 ± 0.74	23.6 ± 1.4

*<AST>: Average of samples treated

Table 30 illustrates the results of this study and shows that the total protein content had no weak variation between the DIC treated and untreated samples. This observation was confirmed by the statistical analysis through Pareto Charts which reveal the analysis of the variance (ANOVA) Figure 54 is expresses a significantly absence of any effect.

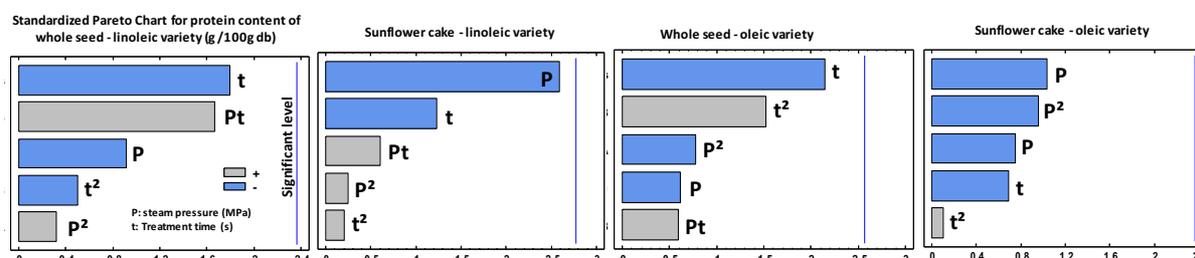


Figure 54. Standardized Pareto charts for protein content of the sunflower whole seeds and cake for linoleic and oleic varieties.

III.3.3.2.1. Evolution of fatty acid contents of sunflower oil versus DIC treatment conditions

The composition on saturated and unsaturated fatty acids of the whole sunflower seeds and cake, mainly includes palmitic acid (C16:0), stearic acid (C18:0), oleic acid (C18:1), and linoleic acid (C18:1) of the two linoleic and oleic varieties are presented in Table 31.

Table 31. Saturated and unsaturated fatty acid amount of the whole seed and of the cake of sunflower for Linoleic and oleic variety of different DIC treatment conditions

Trial n°	Linoleic variety								Oleic variety							
	whole seed of sunflower				cake of sunflower				whole seed of sunflower				cake of sunflower			
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2
DIC 1	6.79	4.24	23.08	64.12	6.68	4.29	25.89	62.49	3.88	2.12	89.45	2.70	4.45	2.57	83.19	9.00
DIC 2	6.65	4.17	22.91	64.69	6.78	4.33	24.13	64.11	3.85	2.12	90.03	2.09	4.08	2.40	87.99	4.72
DIC 3	6.71	4.27	23.54	63.77	6.88	4.38	24.37	63.72	3.91	2.17	89.04	2.92	4.87	2.92	71.07	20.36
DIC 4	6.60	4.14	23.84	63.68	6.83	4.47	24.71	62.99	3.88	2.20	88.55	3.35	4.37	2.63	82.89	9.32
DIC 5	6.58	4.27	23.25	64.09	6.83	4.47	24.77	63.26	3.85	2.05	88.57	2.59	4.04	2.39	88.51	3.77
DIC 6	6.51	4.17	23.25	64.34	6.83	4.43	24.38	62.97	3.89	2.10	89.71	2.48	4.05	2.39	89.30	3.46
DIC 7	6.45	4.21	23.47	63.98	6.89	4.54	25.14	62.37	3.97	2.14	89.70	2.31	3.40	2.31	89.43	3.22
DIC 8	6.44	4.18	23.28	63.98	6.88	5.00	24.53	63.09	3.91	2.12	89.60	2.55	4.05	2.45	88.77	3.47
DIC 9	6.49	4.18	23.68	63.74	6.95	4.52	24.63	63.22	3.88	2.10	89.83	2.36	4.07	2.49	88.98	3.69
DIC 10	6.48	4.11	23.10	64.43	6.96	4.66	25.12	62.20	3.91	2.14	89.77	2.45	4.01	2.29	89.32	3.12
DIC 11	6.52	4.25	23.55	63.97	7.12	4.57	24.70	62.92	3.90	2.18	89.74	2.30	3.99	2.31	89.20	3.23
DIC 12	6.65	4.38	24.04	63.29	6.96	4.80	25.18	61.95	3.78	2.10	90.02	2.31	3.98	2.38	89.08	3.22
DIC 13	6.56	4.16	23.70	63.78	6.96	4.74	25.45	61.76	3.88	2.16	89.44	2.64	4.02	2.45	87.96	3.94
<RM>	6.75 ±0.02	4.354 ±0.06	24.14 ±0.16	63.28 ±0.17	6.73 ±0.07	4.41 ±0.24	24.23 ±0.71	63.75 ±1.34	3.93 ±0.01	2.14 ±0.02	89.77 ±0.29	2.58 ±0.03	4.56 ±0.01	2.80 ±0.01	77.48 ±0.91	13.93 ±0.31
<DIC>	6.57 ±0.11	4.209 ±0.07	23.45 ±0.33	63.99 ±0.36	6.89 ±0.11	4.56 ±0.15	24.85 ±0.49	62.85 ±0.68	3.88 ±0.04	2.13 ±0.04	89.50 ±0.49	2.54 ±0.32	4.15 ±0.26	2.46 ±0.17	86.59 ±5.16	5.734 ±4.88

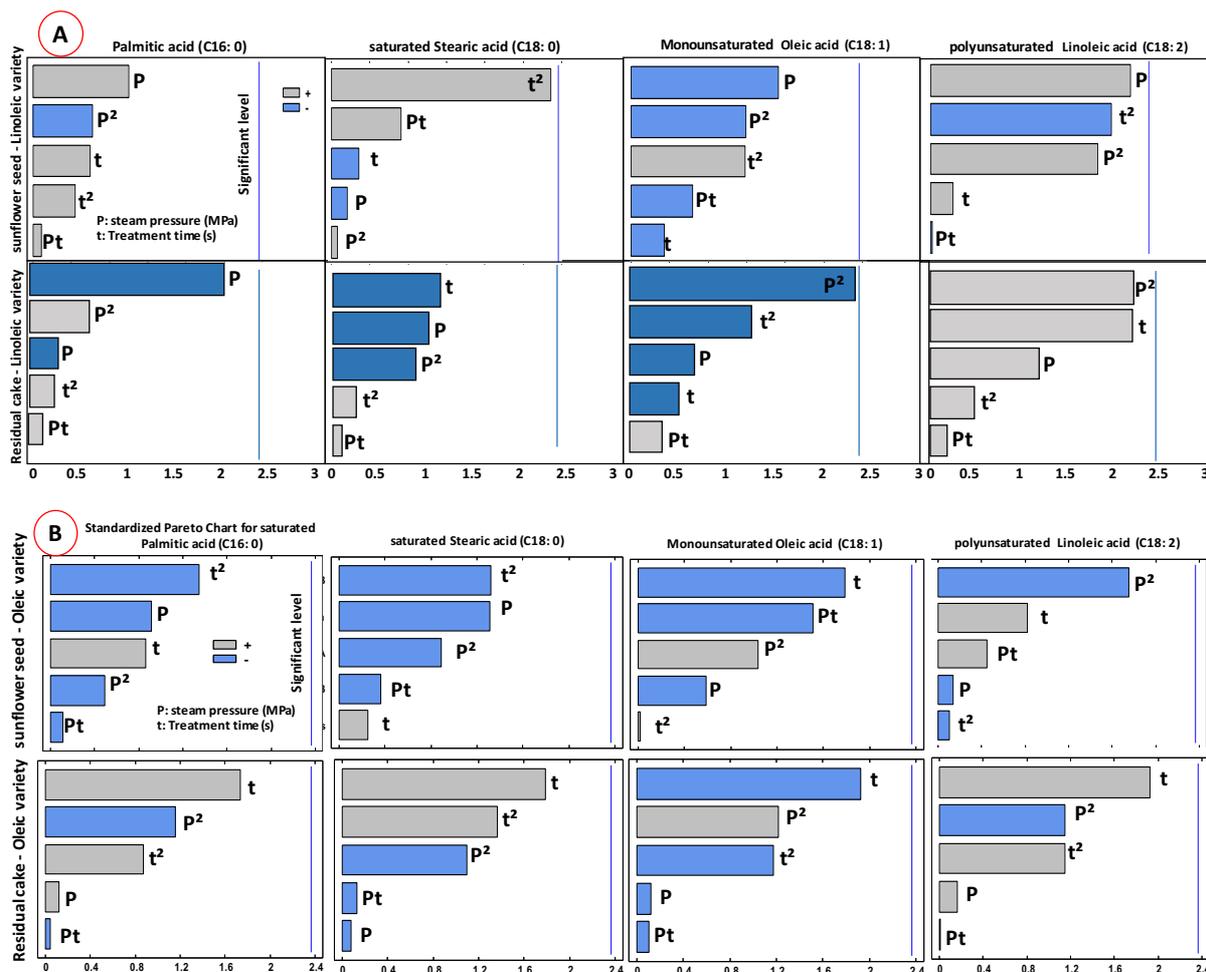


Figure 55. Standardized Pareto Charts for fatty acid amounts of sunflower whole seeds and cakes for linoleic and oleic varieties.

The GC (Gas Chromatography) analyses proves that, whatever the processing conditions were, DIC texturing triggered no significant change in the fatty acid composition compared to the non-textured (RM) seeds. On the other hand, this observation was confirmed by the statistical analyses through Pareto Charts which reveal the analysis of the variance (ANOVA). (Figure 55 A et B) highlights that, whatever the fatty acid compounds were, there was a significantly no effect for both whole seeds and cake of the two linoleic and oleic varieties respectively.

III.3.3.2.2. Tocopherol content of sunflower oil versus DIC treatment conditions

Table 32 presents the contents of total tocopherol and its forms (β , γ and α) of sunflower seed oils of the two linoleic and oleic varieties. These values were assessed by HPLC, for differently DIC textured and non-textured (RM) processing conditions.

Table 32. Tocopherol contents of the sunflower oil for the Linoleic and Oleic varieties of different DIC treatment conditions

Trial n°	Linoleic variety				Oleic variety			
	b	g	a	TTP	b	g	A	TTP
	(μg/g oil)				(μg/g oil)			
DIC-1	24.36	35.43	591.59	651.39	28.58	48.15	651.86	728.60
DIC-2	31.01	42.76	617.22	690.99	23.71	47.67	697.78	769.16
DIC-3	26.32	36.79	580.57	643.68	26.06	49.24	691.98	767.28

DIC-4	27.81	35.85	603.47	667.14	22.00	41.75	655.07	718.83
DIC-5	22.20	32.54	623.55	678.28	22.28	43.38	686.27	751.93
DIC-6	23.83	36.12	576.79	636.74	26.56	48.66	677.30	752.51
DIC-7	35.02	41.90	559.87	636.79	33.66	52.51	651.02	737.19
DIC-8	35.16	49.36	570.93	655.45	23.00	45.03	726.59	794.62
DIC-9	28.88	38.44	559.94	627.26	27.06	49.04	642.23	718.32
DIC-10	36.37	46.09	545.22	627.68	29.74	48.88	689.89	768.51
DIC-11	31.65	46.75	584.03	662.43	33.03	52.65	691.10	776.77
DIC-12	30.29	52.26	578.17	660.72	28.59	42.28	695.80	766.67
DIC-13	32.48	42.63	585.54	660.66	32.42	52.12	680.96	765.51
Optimum	37.30	44.22	564.22	645.74	27.68	45.15	663.11	735.94
<RM>	25.3±3.3	32.3±2.3	608±15.04	666.58±9.5	24.4±7.21	42.68±6.1	690.2±11.4	758.3±24.7
<DIC>	29.6±4.6	41.3±6.1	582.8±22.4	653.79±19.2	27.4±4.03	47.8±3.7	679.8±23.8	755.1±23.3

The weak variation in tocopherol contents in both seed oil and cake, indicates that there was no change between the DIC-textured and non-textured samples. Moreover, the statistical analyses represented by Pareto Charts show a significantly no effect of the DIC parameters of the two linoleic and oleic varieties.

This confirms that there was no degradation of the tocopherol contents (Figure 56)

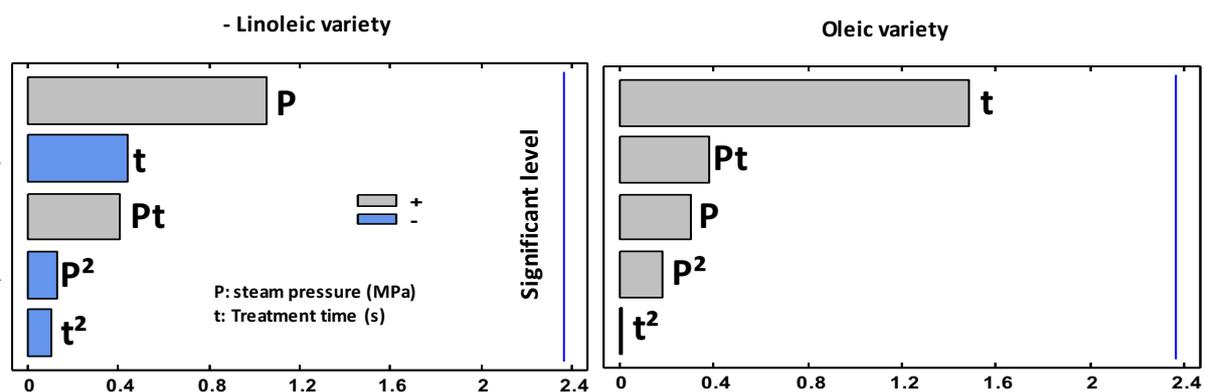


Figure 56. Standardized Pareto Charts for Tocopherol contents of whole sunflower seeds for linoleic and oleic variety versus DIC processing parameters P (saturated dry steam) and t (processing time).

III.3.4. Conclusion

Oil manufacturing industry seeks to increase oil yields while preserving the quality of both oil and cake. DIC texturing was proved to be one of the most effective ways of mastering the technological aptitudes through the structure modification of the raw natural material. In the current work, the impact of DIC was studied on linoleic and oleic varieties of sunflowers; it was significant on growing press-oil yields up to 43% and 27%, respectively. Since DIC is an HTST type of operation, it normally resulted in a total preservation of the quality of the final products revealed through the biochemical composition of both oil and cake with no change between DIC textured and non-textured samples. Multicriteria optimization of the DIC operating parameters, namely (P) and (t), was achieved using a central composite design CCD-DoE of 5-level experiments and statistical analyzes of the experimental results, this set out the significant effects of the DIC operation parameters P and t. For linoleic and oleic varieties, the highest yield of cold-pressed oil extraction was obtained at 0.2 and 0.5 MPa of saturated dry steam pressure, respectively. The DIC-assisted cold-press oil extraction has been proved to be a highly cost-effective operation, with an overall economic balance coupling the increase in oil yield and the particularly confident low energy consumption of the DIC (150g of steam and 0.1 kWh/kg of sunflower seeds).

Reference

- Al Mahmud, K.A.H., Zulkifli, N.W.M., Masjuki, H.H., Varman, M., Kalam, M.A., Mobarak, H.M., Imran, A., Shahir, S.A., 2013. Working Temperature Effect of A-C : H/A-C : H and Steel/Steel Contacts on Tribo Properties in Presence of Sunflower Oil as a Bio Lubricant. *Procedia Eng.*, INTERNATIONAL TRIBOLOGY CONFERENCE MALAYSIA 2013 68, 550–557. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.12.220>
- Albitar, N., Mounir, S., Besombes, C., Allaf, K., 2011. Improving the Drying of Onion Using the Instant Controlled Pressure Drop Technology. *Dry. Technol.* 29, 993–1001. <https://doi.org/10.1080/07373937.2010.507912>
- Allaf, T., Allaf, K., 2013. Instant Controlled Pressure Drop (D.I.C.) in Food Processing : From Fundamental to Industrial Applications. Springer Science & Business Media.
- Allaf, T., Fine, F., Tomao, V., Nguyen, C., Ginies, C., Chemat, F., 2014. Impact of instant controlled pressure drop pre-treatment on solvent extraction of edible oil from rapeseed seeds. *OCL* 21, A301. <https://doi.org/10.1051/ocl/2014002>
- Allaf, T., Tomao, V., Ruiz, K., Chemat, F., 2018b. Instant controlled pressure drop technology and ultrasound assisted extraction for sequential extraction of essential oil and antioxidants. *Ultrason. Sonochem.* 20, 20. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.05.013>
- Ayerdi Gotor, A., Berger, M., Labalette, F., Centis, S., Daydé, J., Calmon, A., 2016. Comparative analysis of fatty acids, tocopherols and phytosterols content in sunflower cultivars (*Helianthus annuus*) from a three-year multi-local study. *Phyton Int. J. Exp. Bot.* 84, 14–25.
- Ayerdi-Gotor, A., Berger, M., Labalette, F., Centis, S., Eychenne, V., Daydé, J., Calmon, A., 200811-12. Variabilité des teneurs et compositions des composés mineurs dans l'huile de tournesol au cours du développement du capitule. *Oleacutegineux Corps Gras Lipides* 400–406. <https://doi.org/10.1684/ocl.2008.0227>
- Berka-Zougali, B., Hassani, A., Besombes, C., Allaf, K., 2010. Extraction of essential oils from Algerian myrtle leaves using instant controlled pressure drop technology. *J. Chromatogr. A* 1217, 6134–6142. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.07.080>
- Besombes, C., Berka-Zougali, B., Allaf, K., 2010. Instant controlled pressure drop extraction of lavandin essential oils : Fundamentals and experimental studies. *J. Chromatogr. A* 1217, 6807–6815. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.08.050>
- Bouallegue, K., Allaf, T., Besombes, C., Younes, R.B., Allaf, K., 2015. Phenomenological modeling and intensification of texturing/grinding-assisted solvent oil extraction : case of date seeds (*Phoenix dactylifera* L.). *Arab. J. Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.03.014>
- Bouallegue, K., Allaf, T., Younes, R.B., Allaf, K., 2016. Texturing and Instant Cooling of Rapeseed as Pretreatment Prior to Pressing and Solvent Extraction of Oil. *Food Bioprocess Technol.* 9, 1521–1534. <https://doi.org/10.1007/s11947-016-1734-x>
- Boutin, O., Badens, E., 2009. Extraction from oleaginous seeds using supercritical CO₂ : Experimental design and products quality. *J. Food Eng.* 4, 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.12.007>
- Castro, C., Leite, R.M.V.B.C., 2018. Main aspects of sunflower production in Brazil. *OCL* 25, D104. <https://doi.org/10.1051/ocl/2017056>
- Connor, D.J., Hall, A.J., 1997. Sunflower Physiology. *Sunflower Technol. Prod. agronomy monogra*, 113–182. <https://doi.org/10.2134/agronmonogr35.c4>
- Cường N.V., 2013. IMPACT OF TEXTURING BY INSTANT CONTROLLED PRESSURE DROP (DIC) ON SOLVENT EXTRACTION OF JATROPHA CURCAS OIL. *Hue Univ. J. Sci. HU JOS* 69.

- Gunstone, F., 2009. *The Chemistry of Oils and Fats : Sources, Composition, Properties and Uses*. John Wiley & Sons.
- Haddad, M.A., Mounir, S., Sobolik, V., Allaf, K., 2008. Fruits & Vegetables Drying Combining Hot Air, DIC Technology and Microwaves. *Int. J. Food Eng.* 4. <https://doi.org/10.2202/1556-3758.1491>
- Heiser, C.B., 2008. The sunflower (*Helianthus annuus*) in Mexico : further evidence for a North American domestication. *Genet. Resour. Crop Evol.* 55, 9–13. <https://doi.org/10.1007/s10722-007-9300-z>
- Isobe, S., Zuber, F., Uemura, K., Noguchi, A., 1992. A new twin-screw press design for oil extraction of dehulled sunflower seeds. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69, 884–889. <https://doi.org/10.1007/BF02636338>
- Ixtaina, V.Y., Martínez, M.L., Spotorno, V., Mateo, C.M., Maestri, D.M., Diehl, B.W.K., Nolasco, S.M., Tomás, M.C., 2011. Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction. *J. Food Compos. Anal.* 24, 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2010.08.006>
- Kruidenberg, M., 2009. Method for processing vegetable oils. US7598407B2.
- Moreau, R.A., Whitaker, B.D., Hicks, K.B., 2002. Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods : structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses. *Prog. Lipid Res.* 41, 457–500. [https://doi.org/10.1016/S0163-7827\(02\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0163-7827(02)00006-1)
- Mounir, S., Allaf, T., Mujumdar, A.S., Allaf, K., 2012. Swell Drying : Coupling Instant Controlled Pressure Drop DIC to Standard Convection Drying Processes to Intensify Transfer Phenomena and Improve Quality—An Overview. *Dry. Technol.* 30, 1508–1531. <https://doi.org/10.1080/07373937.2012.693145>
- Mounir, S., Besombes, C., Al-Bitar, N., Allaf, K., 2011. Study of Instant Controlled Pressure Drop DIC Treatment in Manufacturing Snack and Expanded Granule Powder of Apple and Onion. *Dry. Technol.* 29, 331–341. <https://doi.org/10.1080/07373937.2010.491585>
- Mounir, Sabah, Halle, D., Allaf, K., 2011. Characterization of pure cheese snacks and expanded granule powders textured by the instant controlled pressure drop (DIC) process. *Dairy Sci. Technol.* 91, 441. <https://doi.org/10.1007/s13594-011-0023-8>
- Pelletier, X., Belbraouet, S., Mirabel, D., Mordret, F., Perrin, J.L., Pages, X., Debry, G., 1995. A diet moderately enriched in phytosterols lowers plasma cholesterol concentrations in normocholesterolemic humans. *Ann. Nutr. Metab.* 39, 291–295. <https://doi.org/10.1159/000177875>
- Rashid, U., Anwar, F., Moser, B.R., Ashraf, S., 2008. Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. *Biomass Bioenergy* 32, 1202–1205. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.03.001>
- Roche, J., Essahat, A., Bouniols, A., Asri, M.E., Mouloungui, Z., Mondières, M., Alghoum, M., 2004. (*Helianthus annuus* L.) SEEDS WITHIN CULTURAL 26.
- Van, C.N., 2010. Maîtrise de l’aptitude technologique des oléagineux par modification structurale : applications aux opérations d’extraction et de transestérification in-situ (phdthesis). Université de La Rochelle.
- Velasco, J., Dobarganes, C., 2002. Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104, 661–676. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200210\)104:9/10<661::AID-EJLT661>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<661::AID-EJLT661>3.0.CO;2-D)

**PARTIE IV. Introduction aux procédés innovants
dans l'industrie des oléagineux**

CHAPITRE IV.1.

Effets de synergie de texturation par DIC et ultrason dans l'intensification de l'extraction par solvant

Dans cette partie, nous avons choisi d'étudier le couplage entre DIC et ultrason. Les matières premières ont été traitées par DIC, puis elles ont été extraites par solvant traditionnel, par macération dynamique, mais aussi avec un couplage avec les ultrasons.

IV.1.1. Masse volumique

Le tableau ci-dessous indique les résultats obtenus pour la détermination de la masse volumique des deux variétés de tournesol linoléique (DOL voltage) et oléique (DKF 33 33), à l'aide du protocole de tapotage. Nous constatons que les échantillons traités par DIC ont une masse volumique inférieure à celle des échantillons non traités (RM). Nous en concluons que la DIC favorise l'expansion des graines de tournesol.

Table 33. Masse volumique des deux variétés de tournesol, linoléique et oléique

	RM	DIC
Linoléique	0.6446	0.6108
Oléique	0.6252	0.5692

IV.1.2. Optimisation des paramètres opératoires du traitement par DIC par rapport au rendement d'extraction

L'étude statistique pour le rendement d'extraction en huile par solvant Y_{graine} , a permis d'identifier les points optimums des paramètres opératoires du plan d'expérience. Ces conditions ont été déterminées dans le but de maximiser l'efficacité de l'extraction d'huile des deux variétés. Pour la variété linoléique, le point optimum correspond à une pression de 0.69 MPa et un temps de traitement de 85 s, pour un rendement en huile de l'ordre 48.2 g d'huile/100 gdb. Pour la variété oléique, le point optimum atteint un taux de rendement de l'ordre 47.7 g d'huile/100 g db avec les conditions opératoires suivantes : une pression de 0.54 MPa et un temps de traitement 85 s. Ces données sont regroupées dans la Table 34.

Table 34. Les paramètres de traitement DIC optimisés

	P (MPa)	t (s)
Variété linoléique	0.70	85
Variété oléique	0.54	85

IV.1.2.1. Effet des paramètres de DIC sur la cinétique d'extraction par macération dynamique

Nous souhaitons étudier l'impact de la technologie DIC en termes de cinétique d'extraction d'huile ; mais aussi en déduire l'action des procédés combinés, comme l'ultrason couplé à la DIC. Pour cela nous avons utilisé le solvant n-hexane et suivi l'évolution du taux de rendement d'extraction (g d'huile/100 g Ms) au cours du temps, pendant 160 min, effectuée sur des poudres d'échantillons, avec des tailles de particules comprises entre 0,6-0.8 μ m, provenant de matières premières et des échantillons texturés DIC. Les paramètres fonctionnels optimisés de traitement DIC sont illustrés dans le tableau et ont été appliqués, au niveau du laboratoire, pour faire les différents cinétiques d'extractions d'huiles de tournesol, des deux variétés linoléique et oléique, en se basant sur les procédés d'extraction par macération dynamique (DM). Nous avons ainsi comparé différents cinétiques d'extraction d'huile : sur la matière première (RM) simplement, sur la matière première, mais avec une extraction assistée par ultrason (RM+US), sur les échantillons texturés par (DIC) et, enfin, sur les échantillons texturés par DIC, avec une extraction assistée par ultrason (DIC-US). Ces diverses cinétiques ont été réalisées sur les deux variétés linoléique et oléique et nous avons représenté la variation du rendement en huile en fonction du temps, par macération dynamique, illustrée dans les Figure 57 et Figure 58.

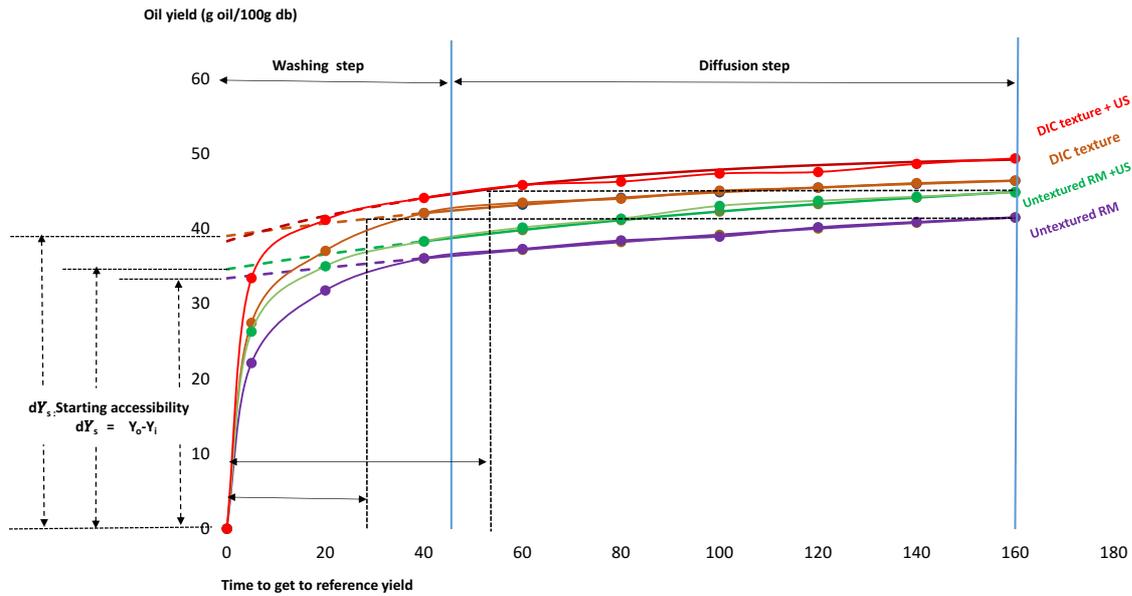


Figure 57. Effet des paramètres de DIC sur la cinétique d'extraction de l'huile de tournesol de variété linoléique

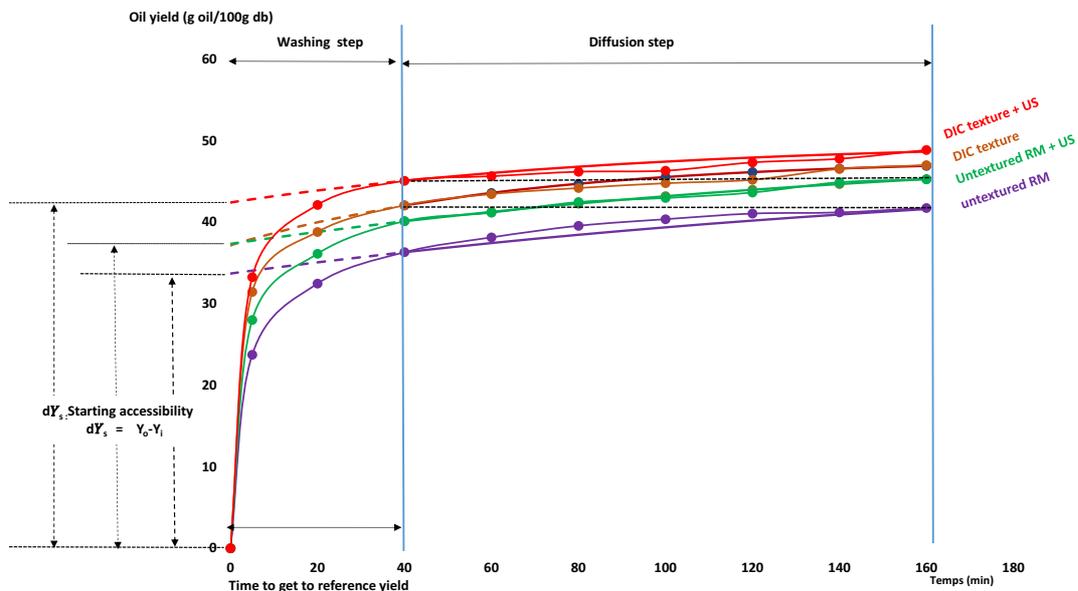


Figure 58. Effet des paramètres de DIC sur la cinétique d'extraction de l'huile de tournesol de variété oléique.

Les résultats, montrent une amélioration hautement significative du rendement et de la cinétique d'extraction des échantillons texturés par DIC. En effet, respectivement pour les variétés linoléique et oléique, les rendements étaient de 41.52 et 41.74 pour la matière première non texturée (RM) après 160 min d'extraction, alors que les matrices traitées par DIC présentaient déjà, après seulement 40 min d'extraction, des rendements de 42.11 et 42.06.

En plus de ces éléments, nous avons remarqué que la cinétique des échantillons texturés par DIC est supérieure à celle de la matière première, même si cette extraction est couplée à l'ultrason (RM+US), qui a généré un rendement de 38.35 et 40.11, après 40 min d'extraction, pour les variétés linoléique et oléique, respectivement. Ceci démontre que les paramètres opératoires optimisés du traitement de DIC ont un grand impact sur le rendement d'extraction d'huile.

D'autre part, nous avons pu établir une comparaison entre la cinétique des échantillons texturés par DIC, et celle des produits également traités par DIC, mais effectuée avec un couplage avec l'US. D'après les résultats expérimentaux, ces échantillons DIC+US ont été intensifiés : en effet si nous comparons les rendements d'extraction obtenus après 40min, ils étaient de 42.11 et 42.06 pour les matrices traitées par DIC et extraites traditionnellement, respectivement pour les variétés linoléique et oléique, contre 44.14 et 45.07 dès lors que le traitement DIC est appliqué et que l'extraction est couplée à l'ultrason. Par conséquent, l'amélioration hautement significative provient de la combinaison des deux procédés. En effet, les ultrasons induisent une amélioration car ils créent une agitation de soluté à l'intérieur de la matrice elle-même.

IV.1.2.2. Les paramètres du modèle de cinétique, accessibilité initiale et diffusivité effective

Grâce au modèle phénoménologique, basé sur l'échange de surface et la diffusion interne, nous pouvons déterminer l'accessibilité de départ δY_s (g/100gdb) et la diffusivité effective D_{eff} . Nous pouvons constater que la DIC agit sur la porosité des cellules, permettant une augmentation de la diffusivité effective. Cette conclusion est confirmée par les résultats présentés dans la table 7, qui montre que D_{eff} des échantillons texturés par DIC est au voisinage de 0.18 et 0.23, alors que celle des échantillons couplés RM+US est de 0.15 et 0.14 10^{-10} m²/s et celle des matières première RM est de 0.09 (10^{-10} m²/s) pour la variété linoléique et oléique, respectivement. Par ailleurs, le calcul de l'accessibilité de départ δY_s (g/100gdb) a été effectué. Les résultats sont indiqués dans la Table 35, et montrent que la DIC présente un grand impact et une amélioration de ce paramètre, notamment quand cette opération est couplée avec l'ultrason.

Table 35. Variation des paramètres de cinétique d'extraction des graines de tournesol des variétés linoléique et oléique, en fonction du traitement DIC et de la technique d'extraction.

Réponses	Linoleic variety				Oleic variety			
	Without Ultrasound		With Ultrasound		Without Ultrasound		With Ultrasound	
	RM	DIC opt	RM	DIC Opt	RM	DIC opt	RM	DIC Opt
Diamètre (mm)	0.564	0.634	0.564	0.634	0.577	0.654	0.577	0.654
Expansion %	100	112	100	112	100	113	100	113
Starting accessibility								
δY_s (g/100g db)	33.569	39.721	34.62	38.36	33.903	39.152	37.34	42.41
IR X_s %	100	118	100	111	100	115	100	114
Effective Diffusivity								
D_{eff} (10^{-10} m ² /s)	0.09	0.18	0.15	0.47	0.09	0.23	0.14	0.31
IR D_{eff} %	100	201	100	312	100	247	100	224

IV.1.2.3. Impact du traitement par DIC, assisté par ultrason, sur la qualité d'huile de tournesol

La composition en acides gras saturés et insaturés de l'huile de tournesol, y compris l'acide palmitique (C16 :0), l'acide stéarique (C18 :0), l'acide oléique (C18 :1) et l'acide linoléique (C18 :1) des échantillons traités par DIC, assistée par ultrason, des deux variétés linoléique et oléique a été donnée dans Table 36.

Les résultats des analyses chromatographiques en phase gazeuse montrent qu'il n'y a pas de changement dans la teneur en acides gras des échantillons texturés par DIC assistée par ultrason, en comparaison avec celle des échantillons non texturés (RM).

Table 36. La composition en acides gras saturés et insaturés de l'huile de tournesol pour la variété linoléique et oléique des échantillons traités par DIC assistée par ultrason.

Acide gras	Linoléique				Oléique			
	RM	RM+US	DIC	DIC+US	RM	RM+US	DIC	DIC+US
C16 :0	6.75	6.82	6.57	6.77	3.93	3.79	3.88	3.76
C18 :0	4.35	4.45	4.209	4.45	2.14	2.18	2.13	2.27
C18 :1	24.14	24.58	23.45	25.39	89.77	90.24	89.5	90.04
C18 :2	63.28	63.21	63.99	63.39	2.58	2.4	2.54	2.65

IV.1.2.4. Conclusion

Dans cette partie basée sur l'étude de l'intensification des procédés d'extraction des oléagineux dans l'industrie de l'huile végétale, nous avons choisi d'étudier le couplage de la technologie Instant Controlled Pressure Drop assistée à l'extraction par ultrasons pour améliorer la cinétique d'extraction d'huile telle à travers une plus grande diffusivité effective D_{eff} (m^2s^{-1}) du solvant utilisé et une meilleure disponibilité initiale δY_s (g huile/g db). Pour cela, nous avons utilisé le solvant n-hexane et suivi l'évolution du taux de rendement d'extraction d'huile (g d'huile/100 g ms) au cours du temps, pendant 160 min par macération dynamique (DM), effectuée sur des poudres d'échantillons des deux variétés linoléique et oléique. Différents cinétiques d'extraction d'huile a été comparée : sur la matière première (RM) simplement, sur la matière première, mais avec une extraction assistée par ultrason (RM+US), sur les échantillons texturés par (DIC) et, enfin, sur les échantillons texturés par DIC, avec une extraction assistée par ultrason (DIC-US).

Par comparaison avec l'extraction conventionnelle et sur la base du modèle phénoménologique CWD Coupled Washing Diffusion CWD, l'étude de la variation cinétique d'extraction en fonction des processus d'intensification a montré qu'un traitement par DIC appliqué dans les meilleures conditions (t, P) est à l'origine d'une amélioration qui s'explique par une modification des capacités technologiques générées par une texturation.

Cette étude confirme l'efficacité des traitements ultrasoniques sur l'intensification des phénomènes d'extraction d'huile des grains oléagineux. Basée sur l'hypothèse d'une diffusivité constante, l'effet de la technologie US s'explique plutôt par une micro-agitation et nettement moins par une cavitation (et des cellules blastiques) qui semble ainsi négligeable. Tous ces résultats ont permis de conclure qu'une meilleure extraction est obtenue grâce au couplage de la technologie de texturation DIC suivie d'une extraction assistée par ultrasons.

Ces travaux ont montré une préservation de la qualité de l'huile de tournesol extraite confirmée par une légère variation non significative dans la composition de profils d'acides gras libres et la teneur des différentes fractions de tocophérols.

CHAPITRE IV.2.

Instant Multi-Flash Autovaporization as Basis of an Innovative New Deodorization Process. Application to Sunflower Vegetal Oil

Amal ZEAITER^{1,2,3}, Colette BESOMBES³, Larbi RHAZI⁴, Amira HADDARAH¹, Tayssir HAMIEH^{1,2}, Karim ALLAF³.

1. Lebanese University, Doctoral School of Science and Technology, Hadath, Beirut, Lebanon² ; amal.zeaiter@hotmail.com ; amirahaddara@hotmail.com.
2. Lebanese University, Faculty of Sciences, Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods (MCEMA), Hadath, Beirut, Lebanon ; tayssir.hamieh@ul.edu.lb.
3. University of La Rochelle, Intensification of Transfer Phenomena on Industrial Eco-Processes, Laboratory of Engineering Science for Environment LaSIE - UMR-CNRS 7356, 17042 La Rochelle, France ; Phone : +33685816912, email : kallaf@univ-lr.fr ; ORCID : 0000-0002-7600-5903 ; colette.besombes@univ-lr.fr.

Abstract

Instant Flash Autovaporization IFA is a promising technology in the food industry for deepening both mechanical and solvent extraction, and as a new way of removing volatile molecules. At highly severe conditions (700 kPa and 160 °C), for a short time t (between 30 and 90 s), it is one of the most cost-effective texturing methods; it requires about 150 g steam/kg of raw material for greatly increasing yield while preserving quality. Deodorization by Multi-Flash Autovaporization MFA of vegetal oil is a new use of IFA replicated for hundreds of cycles, at non-severe processing conditions of low temperature (between 20 and 80°C). The instantaneous pressure-drops were achieved from 300 kPa towards a low absolute pressure of 3-5 kPa. The objective of this study was to perform a multi-criteria optimization of the MFA processing parameters; treatment vessel temperature (T) and number of cycles (c), through a 5-level Central Composite Design CCD and statistical analyses of the experimental results by computing ANOVA, standardized Pareto Chart for p -value=0.05, response surface, and empirical models. MFA making it possible to favorably replace conventional high-temperature refining method, has become an indispensable unit operation, which shall play a key-role in industrial bio-refining of vegetal oils while preserving the quality of the oil.

Keywords: Instant Flash Autovaporisation (IFA); Multi-Flash Autovaporization MFA; vegetal oil; deodorization; Central Composite Design CCD.

IV.2.1. Introduction

Industrialists are interested in sunflower oils of the oleic variety (Rasor and Duncan, 2014) because of the presence of a majority content of monounsaturated fatty acids, which take into account partly the resistance to oxidation of the oil for food use and on the other hand give the profile of its nutritional value (Morin and Pagès-Xatart-Parès, 2012b). Various conventional processing techniques are used to extract and then refine oilseed oil (Lamas et al., 2014). Oil extracted by mechanical press or solvent, called crude oil, and contains a number of impurity compounds directly defining the aroma, color, appearance, shelf life, storage of oil, texture and smell. In fact, the refining of oil extracted by pressing (Tasan et al., 2011) is becoming increasingly important because of the huge vegetable oil market, with different cultures and communities. The role of refining is to eliminate these impurities (Gotor and Rhazi, 2016c) from the oil and to improve the organoleptic and sensory properties that induce the oil quality and meet the consumer requirements (Verleyen et al., 2002b).

The refining of sunflower oil includes several stages : degumming, neutralization, bleaching and deodorization of the oil which is the final stage of refining (Erickson, 1995). The deodorization process has become an increasingly important step in industrial production and refining lines (Allaf et al.,

2018b). In order to eliminate a large part of the aromatic compounds, the conventional processes (Petrauskaitė et al., 2000) consist of subjecting the oil to an elevated temperature (from 220 to 260 °C) (Medina-Juárez et al., 2000), using a superheated steam stream under high vacuum (260 to 800 Pa) (Evrard et al., 2007) (Tsiadi et al., 2001). Despite these severe treatment conditions, the conventional deodorization process on an industrial scale is weakly effective and the very high treatment time is approximately 3 h, which implies an effect on the final product cost and quality (Brevedan et al., 2000).

The industry concerned is seeking to define new refining operations that are so efficient that they would be adequate with different consumer requirements for highly controlled quality. On the other hand, our study aimed to perform new deodorization processes (Pal et al., 2015). This autovaporization process removes volatile compounds (Torres-González et al., 2009) responsible for odors in the oil as well as undesirable substances, pesticide and mycotoxins' residues, unsaturated hydrocarbons, free fatty acids, aldehydes and ketones (2009). Thus, a specific deodorization step using the Multi-Flash Autovaporization MFA at low temperature (below 80 °C) was planned and studied.

IV.2.2. Materials and methods

IV.2.2.1. Raw materials

The oil samples used are oleic types (DKF 33 33). They were obtained from cold-pressing extraction of the sunflower in-shell seeds at the laboratory of the University of La Rochelle, France. These seeds were obtained from the company Presse de Gascogne in Cologne (France). Once extracted, the samples were stored in amber bottles until analysis and maintained at 10 °C.

IV.2.2.2. Protocol of deodorization

In the first part of our experimental study, it was studied the impact of the texturing by instant controlled pressure drop DIC treatment on the cold-pressing extraction of sunflower oil. Whereas, this second part consists in studying the instant Multi-Flash Autovaporisation MFA as a deodorization process for sunflower oil extract (Figure 50). The experimental protocol for MFA treatment was carried out at the laboratory scale by subjecting the oil in a hermetic chamber to cyclic pressure variations, possibly at different temperature levels.

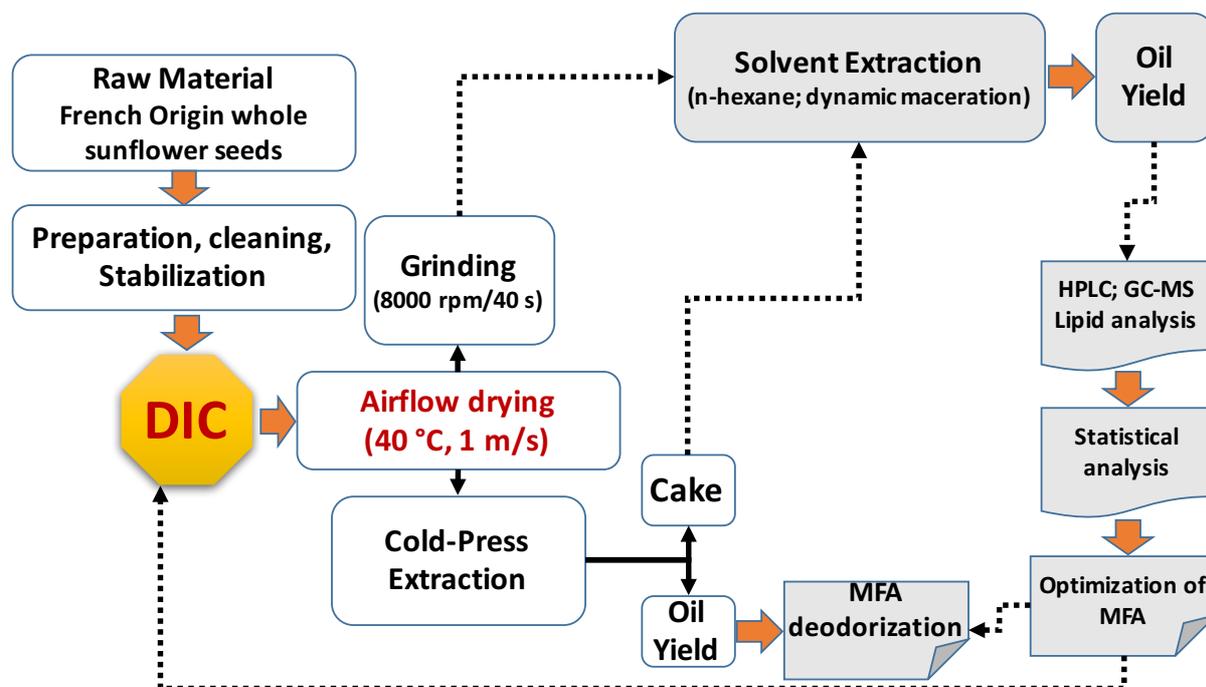


Figure 59. Applied protocol of MFA deodorization of sunflower oil

IV.2.2.3. Instant Multi-Flash Autovaporization MFA treatment

The operation of instant Multi-Flash Autovaporization was performed in several successive cycles (Figure 61) under non-severe conditions (usually, with a pressure P^+ between 300 and 600 kPa, a vacuum level of 4 kPa, and a temperature independently ranged from 20 to 80 °C as against 240-270 °C for the conventional method) (Kruidenberg, 2009) (Dudrow, 1983) (Kemény et al., 2001), for hundreds of about 20-s cycles. The study of this “Multi-Flash Autovaporization” MFA was performed in comparison with the “conventional thermal evaporation” CTE, carried out at similar temperature. In both operations, sensorial assessments were coupled with Gas Chromatography Mass-Spectroscopy analyses.

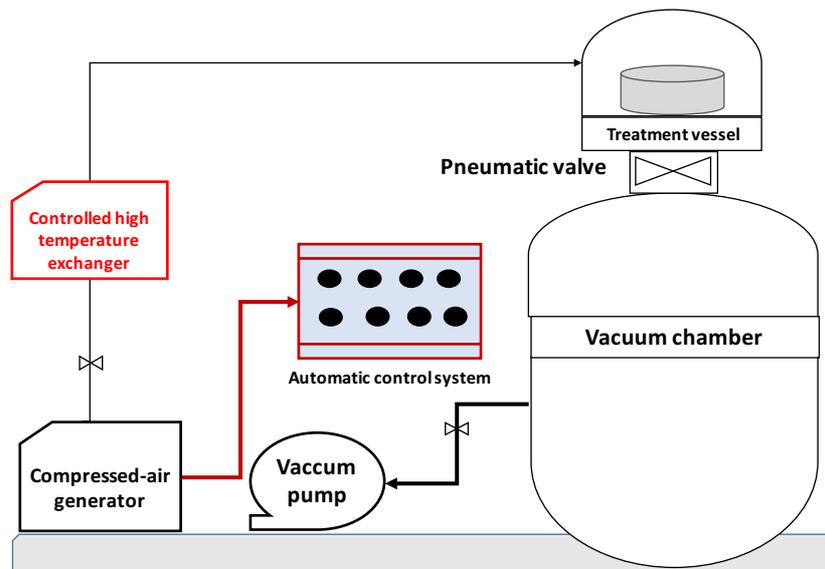


Figure 60. Reactor Schema Instant Multi-Flash Autovaporization (MFA) laboratory-scale

The operating system MFA-deodorization process of the sunflower oil using instantaneous Multi-Flash Autovaporisation (Figure 60) consists in placing the oil in a treatment vessel at cyclic variations in pressure involving successive compression and decompression. The first phase, a 3-bar compression, was achieved by injecting an edible grade compressed air from an adequate compressor. The pressure increase has been regulated by an air admission valve. If oxidation risks are considered, a neutral gas (example: nitrogen N_2) can be used as a substitute for air.

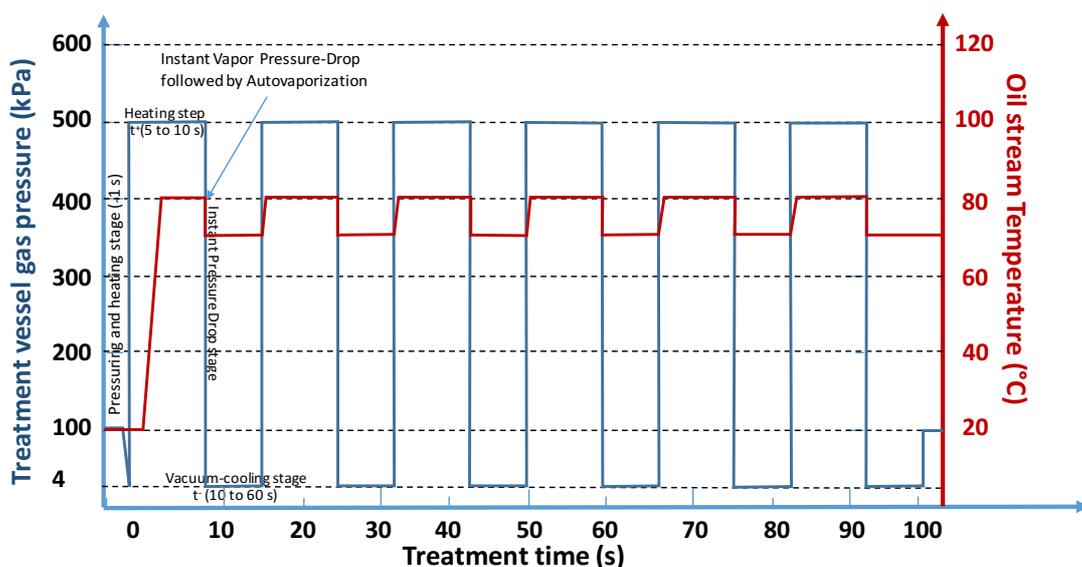


Figure 61. Variation of temperature and pressure as independent variables during a MFA treatment

The second phase is an instant decompression, which is ensured by the abrupt opening (less than 0.1 s) of a pneumatic valve located between the process vessel and the vacuum tank. Closing this valve indicates the end of a cycle and the beginning of the next cycle. The pressure thus oscillates between two values: the high-pressure level (P+) and the vacuum level or low pressure (P-). Thus, each cycle starts 1/ with an initial vacuum, tracked by 2/ the high-pressure in the treatment vessel, which is maintained for a time (t⁺), and 3/ an instant pressure drop, followed by a certain vacuum tempering time (t⁻) before starting the next cycle. This vacuum step allows evacuating the air, water and other evaporated aromatic molecules.

IV.2.2.4. Deodorization as refining of vegetal oils

The instant autovaporization leads to an exceptionally well-controlled effective reduction of vapor. Indeed, although the treatment temperature is much lower than the boiling point of aromatic molecules, the total pressure-drop from P_{init} of about 300 kPa towards P_{fin} of about 6 kPa, results in a removing factor (Atmosphere Reduction Ratio) α that normally concerns all volatile compounds; air and each of aromatic molecules:

$$\alpha = \frac{P_{init} - P_{fin}}{P_{init}} \approx \frac{300 - 6}{300} \approx 98\% \quad \text{Eq. 30}$$

In our case, at each instant decompression, 98% of the vapor of each type of volatile molecules should be eliminated from the “atmosphere”. This would be much higher rate than removing such molecules by mass-convection, even at high air velocity conditions:

$$\frac{dm_v}{dt} = k \frac{\rho_v}{P_t} A (P_{v,T} - P_{v,air}) \quad \text{Eq. 31}$$

The Deodorization relative ratio DRR was calculated as follows:

$$\text{DRR}\% = \frac{\text{Initial Chromatogram Peak area} - \text{Actual Chromatogram Peak area}}{\text{Initial Chromatogram Peak area}} \quad \text{Eq. 32}$$

IV.2.2.4.1. Experimental Design DoE

A response surface methodology (RSM) of a five-level rotary central composite design of experiments CCD-DoE was used to identify and optimize the impact of the various operating parameters of the MFA and CTE as two independent processes for deodorizing cold pressed crude vegetable oil. This DoE experimental plan was adopted after a literature review, preliminary tests and previous experiments in our research laboratory in the field of essential oil extraction and desolventation (Mnayer, 2014) (Allaf et al., 2014a) (Allaf et al., 2013b). All operating parameters of MFA were kept constant (high pressure level P+= 0.3 MPa; high-pressure time t+ and low-pressure time t-, at 10 s, each). For MFA, only the two operating parameters of the number of cycles (C) and the compressed air temperature (T) varied from 500 to 2500 cycles, and from 20 to 80°C, respectively. While for the CTE, the processing parameters were the processing time (t) and the compressed air temperature (T) ranged from 167 to 834 min and from 20 to 80°C, respectively (Table 37).

Table 37. Values of the processing parameters of temperature T and number of cycles C of Multi-Flash Autovaporization MFA; and temperature level T and treatment time t of the conventional thermal evaporation CTE as deodorization processes of crude cold-press vegetable oil.

Coded levels :	(-α)	(-1)	(0)	(+1)	(+α)
MFA treatment temperature (T °C)	20	29	50	71	80
MFA number of cycles (c)	500	793	1500	2207	2500
CTE treatment temperature (T °C)	20	29	50	71	80
CTE treatment time t (min)	167	265	501	736	834

IV.2.2.4.2. Statistical analyses

The experimental results were statistically analyzed using STATGRAPHICS® plus software for Windows® (Statgraphics centurion XV, StatPoint Technologies, Inc., Rockville, USA). Each response being considered as dependent parameter Y was function of the independent processing parameters x_i . Variance (ANOVA) with a p-value of 5% was selected to determine the significant differences between the independent variable parameters. The Pareto diagram presents a vertical bar chart that indicates the significance level and identifies the impact of each processing parameter. The second-order empirical model of the response parameter Y as a function of the independent operating parameters can be checked by the regression coefficients R^2 . General trends, response surfaces and optimal treatment conditions were presented to manifest Y as functions of the independent operating parameters.

IV.2.2.4.3. Assessment methods and processes

IV.2.2.4.3.1. Evaluation of the deodorization process by isolating and identifying the aroma molecules

The analyses of the aroma compounds were performed using Solid Phase Micro-Extraction (SPME) coupled to a Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) system. 100 mg of oil were placed in a 20-ml headspace and subjected to slow treatment. Before closing the vial, the headspace was rinsed with nitrogen to avoid auto-oxidation of the samples, which were balanced in an auto-sampler furnace at 60 °C for 10 min. Once equilibrium was reached, a silica fiber (Supelco, 595 North Harisson Road, Bellefonte, PA 16823-0048 USA) was used covered with polymer film and protected in the hollow needle to expose the volatile molecules of sample in the headspace to 60 °C for 15 min. After exposure, the fiber was dipped directly into a GC injector heated and again deployed out of the protective hollow needle for the volatile desorption. The SPME fiber was left in the injection port for reconditioning before being exposed to the free space of the next sample for 20 min (Snyder et al., 1985) (Carasek and Pawliszyn, 2006).

To quantitatively and qualitatively achieve such analyses, a Gas Chromatography GC (Agilent 7890A C.A.; USA) system was used with automatic injector 7693, coupled to a mass detector MS (Agilent technologies polo C.A.; USA). The column of HP-5MS (5% Phenyl Methyl Siloxane) (30 x 0.25 mm, 0.25 μ m thick), had a temperature program initially maintained for 1 min at 40 °C, followed by a ramp of 5 °C/min up to 250 °C with a 2-min holding time. The vector gas was helium at 1 ml min⁻¹ and a detector temperature of 250 °C. The SPME injection was split less mode, with 5 min desorption at 250 °C. The total analysis time was 45 min for each molecule, and volatile compounds were identified by NIST library MS mass spectra as well from the literature. They were also identified from the experimental retention indices (Bocci and Frega, 1996) (Leão et al., 2014).

IV.2.2.4.3.2. Determination of the free fatty acids

The fatty acid profile was quantified by Gas Chromatography GC Agilent 19091S-43 (Kyoto, Japan). The GC unit was equipped with a HP-5MS (5% Phenyl Methyl Siloxane) 30 m*350 μ m capillary column and the 0.25 μ m film thickness. Hydrogen was used as a carrier gas. The initial oven temperature was 155 °C for 10 min and a maximum of 240 °C.

A volume of 0.8 μ l of each sunflower oil sample was eluted and injected using a syringe in split mode and the injector temperature was maintained at 270 °C. Fatty acids were identified using the National Institute of Standards and Technology of the United States (NIST'98, Gaithersburg, MD, USA) National Library MS Spectral Mass Database.

IV.2.2.4.3.3. Determination of tocopherol content

Tocopherol has a great antioxidant activity (Drissi et al., 2004). The identification and determination of the different forms of tocopherols (α , β , γ and δ) of the oleic variety of sunflower oil were analyzed by high performance liquid chromatography HPLC (SpectraPhysics, Thermo Separation Products, USA)

in accordance with ISO 9936 (Tan and Brzuskiwicz, 1989). Total tocopherol was determined by the sum of the concentrations of the 4 forms expressed in $\mu\text{g/g}$ oil. Tocopherol separation was performed by an HPLC equipped with a fluorescence detector with 298 nm as excitation wavelength and 344 nm as emission wavelength. Manipulation consisted of mixing 1 g of sunflower oil with 1 ml of acetone; vortex for a few seconds before injecting the mixture on a C18 column (250 mm*4.6 mm) and 5 μm in particle size (Macherey-Nagel Ltd., Düren, Germany). The mobile phase consisting of acetonuria and methanol (75 :25 v/v), was supplied with a flow rate of 1 cm^3/min by the Delta Chrom SDS 030 HPLC pump. The integration was performed using the chromatographic station software CSW32 (Data Apex Ltd., Prague, Czech Republic) by comparing the retention times of the molecules to those of the standard solutions.

IV.2.3. Results and Discussions

IV.2.3.1. Fundamentals thermodynamic analysis

The first fundamental thermodynamic analysis was achieved based on the absolute volatility (expressed in Pa) of each component which contributes to the formation of the aroma flavor. Absolute volatility is determined as the vapor pressure versus the temperature. These computed data should be a first basis of the definition of deodorization by CTE and/or MFA treatments in terms of the processing temperature range. The low volatility of these aroma components can be correlated with the requirements of specific experimental process considering their specific individual behavior versus both CTE and MFA. Data issued from the software ACD/I-Lab allow getting the absolute pressure of each compound vapor versus the equilibrium temperature (one example is given in Figure 62). Because of the weak volatility of these molecules, the MFA should better be used for removing a main part of the aroma vapor with each cycle. In the current work, without requiring high temperature level, the successive MFA cycles assured an effective and relevant deodorization.

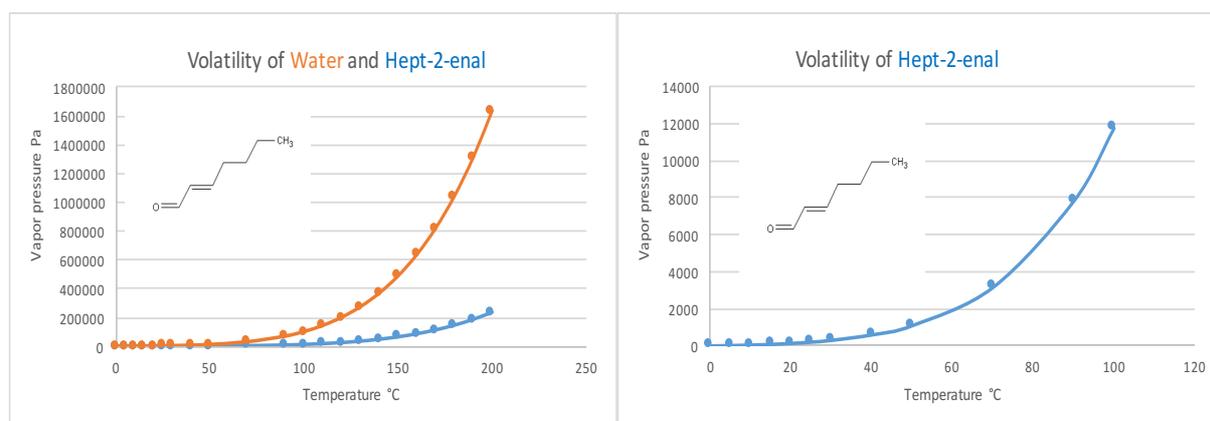


Figure 62. Thermodynamic evaluation of the volatility of water and Hept-2-enal versus temperature.

IV.2.3.2. Multi-Flash Autovaporization MFA deodorization vs CTE by GC-MS

Table 38 and Table 39 represent the variation of the reduction ratio of some aroma molecules of sunflower oil versus the different processing conditions of MFA and CTE, respectively. These molecules were identified thanks to their retention times and by using the internal library of GC-MS system.

Table 38. Impact of the Multi-Flash Autovaporization MFA conditions on the deodorization reduction ratio DRR of sunflower oil, where RT= 13.05 is Hept-2-enal, and RT= 21.34 is non-2-enal and for RT=38.85; RT=41.94 are the Terpenic alcohols/aldehydes

Run	T	c	Deodorization Reduction Ratio DRR of sunflower oil			
			RT (min) :13.05	RT (min) : 21.34	RT (min) : 39.85	RT (min) :41.94
RM	0	0	0%	0%	0%	0%
MFA-AST	50	1500	32%	96%	69%	88%
2	80	1500	77%	92%	98%	95%

3	50	2500	86%	95%	95%	82%
5	71	2207	97%	82%	99%	98%
6	71	793	82%	89%	73%	95%
8	29	793	92%	88%	55%	96%
9	29	2207	97%	72%	87%	84%
11	20	1500	63%	64%	94%	81%
12	50	500	73%	97%	85%	95%

*<AST>: Average of samples treated

The use of the instant autovaporization as a deodorization process was proved to be highly efficient compared to the use of the CTE. In a further step, statistical analysis results (Figure 64 and Figure 63) graphically represent the Pareto Chart, direct trends, response surface, second-order empirical model with the regression coefficient R^2 and the optimal point. These results define the impact of the effects of the two operating parameters of MFA temperature (T) and number of treatment cycles (C) and the temperature (T) and the treatment time (t) of the CTE of sunflower oil.

Table 39. Impact of the conventional thermal evaporation CTE conditions on the Deodorization Reduction Ratio DRR of sunflower oil where RT= 13.05 is Hept-2-enal, and RT= 21.34 is non-2-enal and for RT=38.85; RT=41.94 are the Terpenic alcohols/aldehydes

Run	T (°C)	t (min)	Deodorization Reduction Ratio DRR of sunflower oil			
			RT (min) :13.05	RT (min) :21.34	RT (min) :39.85	RT (min) :41.94
RM	0	0	0%	0%	0%	0%
CTE-AST	50	500	43%	46%	82%	75%
2	80	500	90%	31%	95%	10%
3	50	834	8%	29%	95%	94%
5	71	736	68%	42%	77%	18%
6	71	264	68%	29%	90%	74%
8	29	264	6%	14%	98%	75%
9	29	736	87%	30%	90%	37%
11	20	500	6%	47%	96%	81%
12	50	167	92%	33%	94%	64%

*<AST>: Average of samples treated

The Pareto Chart (Figure 64.A) which reveals the analysis of variance (ANOVA) shows a very significant effect of the variation of the two MFA operating parameters on the reduction of the four most important aroma molecules of sunflower oil in comparison with the conventional deodorization (Figure 63). Moreover, the diagram of the main trends and the response surface (Figure 64. B.C) confirm these correlations versus the two operating parameters T and c.

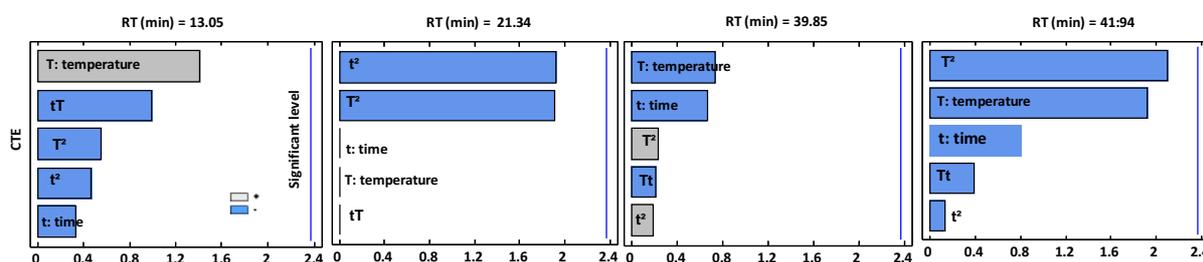


Figure 63. Standardized Pareto Charts of the effect of parameters of CTE of sunflower oil.

Table 40. Empirical models of the MFA deodorization of sunflower oil.

$Y_{13.05} = 2.8923 - 0.05396t - 0.001717c + 0.0005174t^2 + 0.0000019tc + 5.633E-7c^2$	$R^2 = 88.25\%$
$Y_{21.34} = 0.40349 + 0.022602t - 0.0000673c - 0.00022029t^2 + 0.00000156tc - 1.83296E-8c^2$	$R^2 = 84.70\%$
$Y_{39.85} = 1.19363 - 0.01886t - 0.0002448c + 0.0002254t^2 - 0.0000010578tc + 1.41792E-7c^2$	$R^2 = 68.96\%$
$Y_{41.94} = 1.182 - 0.0046t - 0.0002715c + 0.0000266t^2 + 0.00000260tc + 3.16174E-8c^2$	$R^2 = 81.75\%$

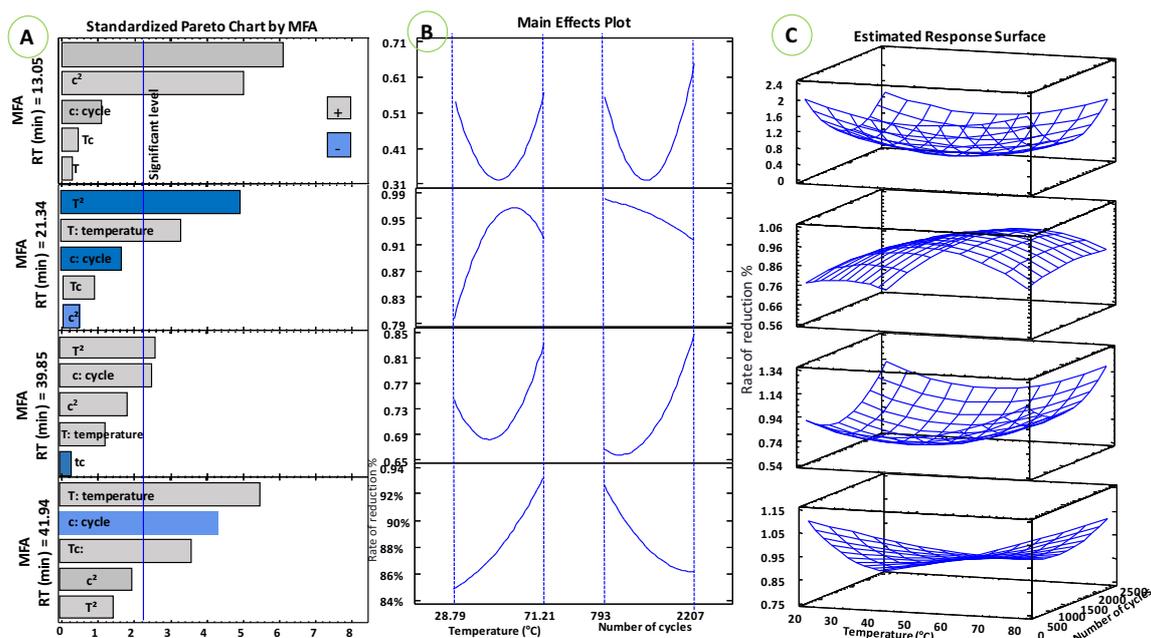


Figure 64. Effect of MFA on the deodorizing molecules of sunflower oil. A) Standardized Pareto Chart; B) Direct effects (separate) and C) Estimated response area.

Second-order empirical models (Table 40) were established from a statistical study with a p-value of 0.05 which represents equations for each retention time (13.05; 21.34; 39.95; 41.94) with their regression coefficients R^2 of the order 88.25%; 84.70%; 68.96%; 81.75%, respectively. As well, these analyses give us optimal conditions of the two operating parameters necessary for the reduction of these molecules designated by their retention times with a reduction that can reach (32%; 56%; 65%; 75%, respectively).

These results highlight the efficiency of well controlled refining operations according to the industry requirements versus the MFA processing parameters in their impacts on the deodorization.

IV.2.3.2.1. Fatty acid compounds of sunflower oil vs MFA and CTE treatment conditions

Table 41. Average values of fatty acid compounds of the oleic variety sunflower oil for raw material (RM), and MFA and CTE treatments

Sample ID	MFA				CTE			
	C16 :0	C18 :0	C18 :1	C18 :2	C16 :0	C18 :0	C18 :1	C18 :2
1	3.56	2.57	87.68	5.48	3.44	2.54	86.78	5.69
2	3.58	2.57	87.44	5.7	3.75	2.62	87.85	5.78
3	3.52	2.55	87.02	5.7	3.49	2.52	86.94	5.5
4	3.56	2.56	87.59	5.58	3.43	2.52	86.16	5.67
5	3.57	2.55	87.66	5.52	3.61	2.65	87.87	5.87
6	3.57	2.56	87.49	5.68	3.64	2.62	87.9	5.84
7	3.56	2.55	87.61	5.58	3.53	2.55	87.43	5.53
8	3.66	2.58	86.8	6.27	3.62	2.57	87.35	5.77
9	3.56	2.56	87.59	5.58	3.69	2.59	87.89	5.84
10	3.57	2.57	87.37	5.79	3.64	2.58	87.91	5.87
11	3.56	2.56	87.45	5.72	3.63	2.58	87.95	5.84
12	3.59	2.57	87.46	5.68	3.43	2.55	87.04	5.55
13	3.57	2.56	87.61	5.56	3.71	2.61	87.81	5.86
<AST>*	3.57±0.03	2.56±0.01	87.4±0.3	5.68±0.20	3.59±0.11	2.58±0.04	87.5±0.6	5.7±0.1
RM	3.57±0.005	2.56±0.005	87.6±0.1	5.60±0.1	3.57±0.005	2.56±0.005	87.6±0.09	5.6±0.1

*<AST> : Average of samples treated

GC gas chromatographic analyses were used to determine the fatty acid compounds of sunflower oil. Table 41 represents the composition of saturated and unsaturated fatty acids of the oleic variety, consisting mainly of palmitic acid (C16:0), stearic acid (C18:0), oleic acid (C18:1) and linoleic acid (C18:2) after MFA treatment and by CTE. The results of these analyses prove that, whatever the processing conditions of MFA and of CTE were, the composition of the fatty acid was almost similar to that of untreated fatty acids (RM).

Furthermore, the statistical analyses revealed by Pareto Charts (Figure 65, A and B) and analysis of variance (ANOVA) confirm this observation by an absence of any significant effect of the operating parameters. This proves a preservation of oil quality after both treatments.

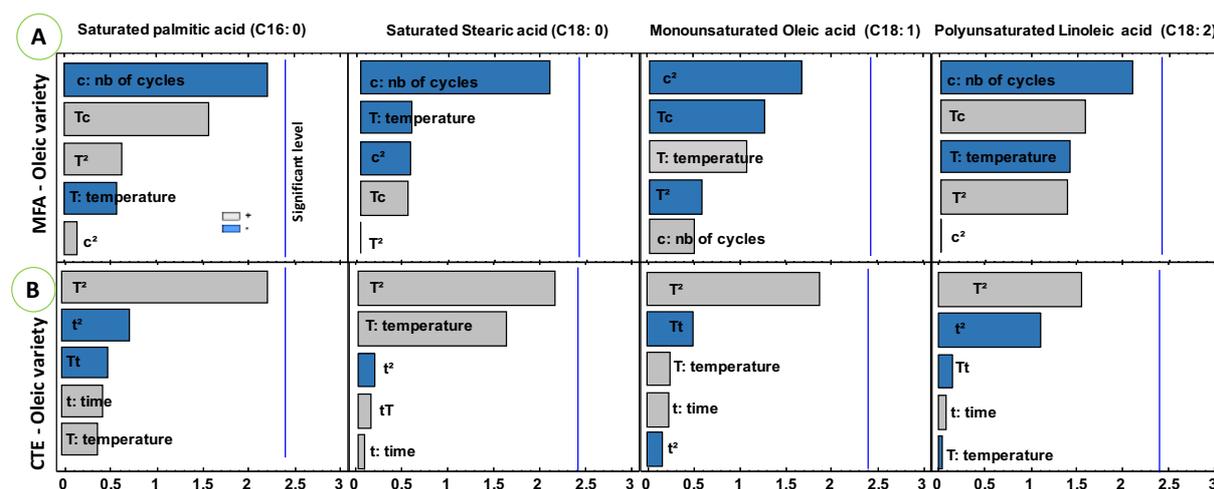


Figure 65. Pareto charts of the evolution of the fatty acid compounds of cold pressed sunflower oil following deodorization by MFA and CTE

Tocopherol content of sunflower oil versus MFA and CTE treatment conditions

Table 42. Tocopherol contents of sunflower oil (oleic variety) for the diverse MFA and CTE treatment conditions.

Content of tocopherol in oleic variety ($\mu\text{g/g}$ oil)		
Run no	MFA	CTE
1	668.33	653.53
2	652.81	694.22
3	646.08	649.05
4	637.10	611.25
5	640.02	682.20
6	630.69	604.31
7	647.62	685.86
8	633.51	601.58
9	644.28	643.94
10	643.56	689.44
11	649.87	614.84
12	639.07	609.65
13	661.64	638.93
<AST> : Average of samples treated	645.7 \pm 10.7	644.5 \pm 34.7
RM	636.7 \pm 6.3	636.7 \pm 6.3

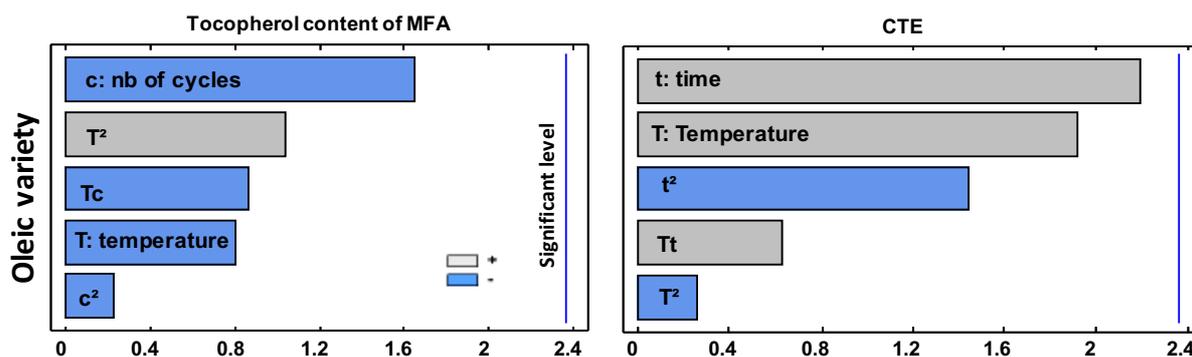


Figure 66. Standardized Pareto Diagrams for Tocopherol contents of sunflower oil for oleic variety versus MFA and CTE

The HPLC analyses of tocopherol content expressed in ($\mu\text{g/g}$ oil) of oleic variety sunflower oil are illustrated in Table 42. These results show a weak variation in tocopherol content following the application of different treatment conditions by MFA and CTE compared to those not treated. In addition, Pareto Charts (Figure 66) confirm the absence of degradation of tocopherol content by the absence of significant effect of any processing parameter.

IV.2.4. Conclusion

From the oilseed industry's perspective, the process of deodorizing vegetable oil is one of the most important steps in the production and refining lines. This process is devoted to eliminating the main part of the aromatic compounds thus improving the organoleptic characteristics. However, such an operation should be performed without any impact in deteriorating the nutritional quality and the lipid composition of the finished products. Thus, the conventional thermal evaporation CTE issues are correlated with low efficiency and high degradation of quality. Indeed, the CTE deodorization requires a high-temperature level which normally leads to an alteration of the oil quality. The current work was aimed at the study of the new Autovaporisation Multi-Flash MFA as an innovative deodorization operation and its realization at a temperature close to ambient temperature, involving numerous instantaneous pressure-drop cycles of about 300 kPa towards a low pressure of 3-5 kPa. Statistical analyzes of experimental results through ANOVA with a p-value of 0.05, the Pareto charts, direct trends, the response surface, and the second-order empirical model with the regression coefficient R^2 reveal the significant impact effects of the two MFA operating parameters of the temperature (T) and the number of treatment cycles (c) on the reduction of the aroma molecules of the extracted cold sunflower oil. This innovative operation makes it possible to replace the conventional methods of deodorizing oil with high temperature of different types of oils, while preserving the stability of the quality, with a low energy consumption.

Abbreviation list:

IFA:	Instant Flash Autovaporization
MFA:	Multi-Flash Autovaporization
CTE:	Conventional Thermal Evaporation
DIC:	Instant Control Pressure-Drop
CCD:	Central Composite Design
DoE:	Design of Experiments
RT:	Retention Time
c:	Number of cycles
T:	Temperature ($^{\circ}\text{C}$);
t:	Time (min)
RM:	Raw Material
CPA:	Central Point Average

P: Absolute pressure (Pa)
s: second
 α Atmosphere reduction ratio (%)
 P_{int} : Absolute initial pressure (Pa)
 P_{fin} : Absolute final pressure (Pa)
DRR: Deodorization Relative Ratio:

$$DRR\% = \frac{\text{Initial Chromatogram Peak area} - \text{Actual Chromatogram Peak area}}{\text{Initial Chromatogram Peak area}}$$

Acknowledgements

This work was supported by the ABCAR-DIC Process Center for Technology and Multi-Flash Autovaporization MFA Design.

Reference

- Allaf, T., Fine, F., Tomao, V., Nguyen, C., Ginies, C., Chemat, F., 2014. Impact of instant controlled pressure drop pre-treatment on solvent extraction of edible oil from rapeseed seeds. *OCL* 21, A301. <https://doi.org/10.1051/ocl/2014002>
- Allaf, T., Tomao, V., Besombes, C., Chemat, F., 2013a. Thermal and mechanical intensification of essential oil extraction from orange peel via instant autovaporization. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 72, 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.06.005>
- Allaf, T., Tomao, V., Ruiz, K., Bachari, K., El Maataoui, M., Chemat, F., 2018. Deodorization by instant controlled pressure drop autovaporization of rosemary leaves prior to solvent extraction of antioxidants. *LWT - Food Sci. Technol.* 51, 51. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.11.07>
- Allaf, T., Tomao, V., Ruiz, K., Bachari, K., ElMaataoui, M., Chemat, F., 2013b. Deodorization by instant controlled pressure drop autovaporization of rosemary leaves prior to solvent extraction of antioxidants. *LWT - Food Sci. Technol.* 51, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.11.007>
- Black, J.M. (Ed.), 2009. *Temas Selectos en Aceites y Grasas Volumen 1- Procesamiento*, Cincias Exatas edition. ed. Editorial Blucher, São Paulo (SP).
- Brevedan, M.I.V., Carelli, A.A., Crapiste, G.H., 2000. Changes in composition and quality of sunflower oils during extraction and degumming. *Grasas Aceites* 51, 417–423. <https://doi.org/10.3989/gya.2000.v51.i6.460>
- Carasek, E., Pawliszyn, J., 2006. Screening of Tropical Fruit Volatile Compounds Using Solid-Phase Microextraction (SPME) Fibers and Internally Cooled SPME Fiber. *J. Agric. Food Chem.* 54, 8688–8696. <https://doi.org/10.1021/jf0613942>
- Drissi, A., Girona, J., Cherki, M., Godàs, G., Derouiche, A., Messal, M.E., Saile, R., Kettani, A., Solà, R., Masana, L., Adlouni, A., 2004. Evidence of hypolipemiant and antioxidant properties of argan oil derived from the argan tree (*Argania spinosa*). *Clin. Nutr.* 23, 1159–1166. <https://doi.org/10.1016/j.clnu.2004.03.003>
- Erickson, D.R., 1995. Chapter 5 - Overview of Modern Soybean Processing and Links Between Processes, in : *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. AOCS Press, pp. 56–64. <https://doi.org/10.1016/B978-0-935315-63-9.50009-7>
- Evrard, J., Pagès-Xatart-Pares, X., Argenson, C., Morin, O., 2007. Procédés d'obtention et compositions nutritionnelles des huiles de tournesol, olive et colza. *Cah. Nutr. Diététique* 42, 13–23. [https://doi.org/10.1016/S0007-9960\(07\)91235-3](https://doi.org/10.1016/S0007-9960(07)91235-3)

- Gotor, A.A., Rhazi, L., 2016. Effects of refining process on sunflower oil minor components : a review. OCL 23, D207. <https://doi.org/10.1051/ocl/2016007>
- Kruidenberg, M., 2009. Method for processing vegetable oils. US7598407B2.
- Lamas, D.L., Crapiste, G.H., Constenla, D.T., 2014. Changes in quality and composition of sunflower oil during enzymatic degumming process. LWT - Food Sci. Technol. 58, 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.02.024>
- Leão, K.M.M., Sampaio, K.L., Pagani, A.A.C., Da Silva, M.A.A.P., 2014. Odor potency, aroma profile and volatiles composition of cold pressed oil from industrial passion fruit residues. Ind. Crops Prod. 58, 280–286. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.04.032>
- Medina-Juárez, L.A., Gámez-Meza, N., Ortega-García, J., Noriega-Rodriguez, J.A., Angulo-Guerrero, O., 2000. *Trans* fatty acid composition and tocopherol content in vegetable oils produced in Mexico. J. Am. Oil Chem. Soc. 77, 721–724. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0116-3>
- Mnayer, D., 2014. Eco-Extraction des huiles essentielles et des arômes alimentaires en vue d'une application comme agents antioxydants et antimicrobiens (phdthesis). Université d'Avignon.
- Morin, O., Pagès-Xatart-Parès, X., 2012. Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel. Ol. Corps Gras Lipides 19, 63–75. <https://doi.org/10.1051/ocl.2012.0446>
- Pal, U.S., Patra, R.K., Sahoo, N.R., Bakhara, C.K., Panda, M.K., 2015. Effect of refining on quality and composition of sunflower oil. J. Food Sci. Technol. 52, 4613–4618. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1461-0>
- Petrauskaitė, V., De Greyt, W.F., Kellens, M.J., 2000. Physical refining of coconut oil : Effect of crude oil quality and deodorization conditions on neutral oil loss. J. Am. Oil Chem. Soc. 77, 581–586. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0093-6>
- Rasor, A.S., Duncan, S.E., 2014. Fats and Oils - Plant Based, in : Clark, S., Jung, S., Lamsal, B. (Eds.), Food Processing. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, pp. 457–480. <https://doi.org/10.1002/9781118846315.ch20>
- Tan, B., Brzuskiwicz, L., 1989. Separation of tocopherol and tocotrienol isomers using normal- and reverse-phase liquid chromatography. Anal. Biochem. 180, 368–373. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(89\)90447-8](https://doi.org/10.1016/0003-2697(89)90447-8)
- Tasan, M., Gecgel, U., Demirci, M., 2011. Effects of storage and industrial oilseed extraction methods on the quality and stability characteristics of crude sunflower oil (*Helianthus annuus* L.). Grasas Aceites 62, 389–398. <https://doi.org/10.3989/gya.126010>
- Torres-González, M., Angulo-Guerrero, O., Oliart-Ros, R.M., Medina-Juárez, L.A., 2009. Effect of physical refining on chemical and sensory quality of coconut oil. Grasas Aceites 60, 96–101. <https://doi.org/10.3989/gya.043608>
- Tsiadi, A.V., Stavrides, E., Handa-Corrigan, A., 2001. Nitrogen bubble refining of sunflower oil in shallow pools. J. Am. Oil Chem. Soc. 78, 381–385. <https://doi.org/10.1007/s11746-001-0272-5>
- Verleyen, T., Sosinska, U., Ioannidou, S., Verhe, R., Dewettinck, K., Huyghebaert, A., Greyt, W.D., 2002. Influence of the vegetable oil refining process on free and esterified sterols. J. Am. Oil Chem. Soc. 79, 947–953. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0585-4>

PARTIE V. CONCLUSION

CHAPITRE V.1. CONCLUSION

Dans la présente recherche et dans la première partie, une analyse fondamentale et expérimentale a été établie concernant l'effet de la texturation par détente instantanée contrôlée (DIC) sur les phénomènes de transfert au cours du processus de séchage. Les produits qui ont subi la modification de la structure sont : les différentes parties de la graine de caroube, gomme et germe ainsi que les graines de tournesol de la variété linoléiques et oléiques. D'une part, ce traitement a eu pour but d'intensifier les processus de séchage par flux d'air en termes de performance du procédé (cinétique de séchage) et de préservation de la qualité nutritionnelle du produit fini. L'étude expérimentale a été couplée au modèle phénoménologique CWD (Coupled Washing/Diffusion) ce qui nous a conduit à évaluer l'impact de la texturation à travers la diffusivité effective D_{eff} et de l'accessibilité initiale δW_s . D'autre part, nous avons ensuite étudié l'effet des paramètres opératoires fonctionnels de la DIC, la pression de vapeur saturée (P), temps de traitement (t), et le nombre de cycles (c) sur l'ensemble des performances de l'opération ainsi que sur les comportements rhéologiques de la gomme de caroube.

A partir des résultats d'expériences, la texturation par "Instant Controlled Pressure Drop DIC" des graines de caroube se traduit par une intensification du séchage avec un grand impact positif capable de réduire considérablement et systématiquement le temps de séchage ce qui permet une bonne économie d'énergie. Les paramètres de fonctionnement sont les variables indépendantes de la pression de vapeur saturée sèche (P), le temps de traitement (t) et le nombre de cycles (c). Des résultats similaires sont apparus au plan du traitement DIC des graines de tournesol à travers un impact très positif sur la cinétique de séchage.

En outre, la DIC apporte une amélioration de la diffusivité effective (D_{eff}) et de l'accessibilité initiale (δW_s) qui ont été définies et déterminées à travers le modèle phénoménologique de Coupled Washing/Diffusion CWD (Lavage/diffusion couplés). De plus, l'effet mécanique de la DIC à travers la chute brusque de pression se traduit par une matrice expansée. Cette modification de structure entraîne une amélioration de l'aptitude technologique du matériau avec un temps de traitement thermique court ce qui a permis une meilleure préservation de la qualité du produit. Par conséquent, la chute instantanée contrôlée de pression (DIC) en tant que processus de texturation a un impact direct sur les propriétés rhéologiques de la gomme de caroube en termes de profils de viscosité et de comportement d'écoulement en fonction de la température. Ceci a conduit dans le cas de la gomme de caroube et du germe de caroube, à la mise au point d'un nouveau procédé de séchage qui peut être utilisé à l'échelle industrielle pour obtenir un produit de haute qualité.

L'industrie manufacturière de l'huile de tournesol cherche à développer et optimiser de nouveaux procédés d'extraction d'huile avec une amélioration du taux de rendement en vue de préserver sans dégradation la qualité de l'huile extraite et du tourteau. Dans la présente recherche et au niveau de la graine de tournesol, des études expérimentales et analyses fondamentales ont été réalisées et traduites par des phénomènes de corrélation entre la structure de la matrice végétale et les performances fonctionnelles des procédés dans la technologie de l'extraction de l'huile.

Par ailleurs, l'étude ainsi établie sert à confirmer qu'une modification de la structure à travers une génération de l'expansion de la matrice végétale induit une intensification de nombreux procédés et opérations unitaires. Cette étude de la technologie thermomécanique de détente instantanée contrôlée DIC a, ainsi permis de contrôler l'aptitude de la matière vis-à-vis des technologies sollicitées. Cependant, une telle intensification spécifique du processus augmente normalement la valeur du coefficient de perméabilité initiale par une porosité plus élevée et une meilleure tortuosité de la matrice. De plus, la texturation DIC a également permis d'aboutir à une rupture contrôlée des parois cellulaires, ce qui permet d'augmenter la disponibilité de l'huile. Une analyse phénoménologique de la cinétique d'extraction prouve l'importance de la modification structurale de la matrice végétale et la qualité du produit fini.

L'étude fondamentale et expérimentale des procédés d'extraction d'huile de tournesol des deux variétés linoléiques et oléiques décrits dans la deuxième partie de la thèse a été basée sur la texturation par DIC comme moyen possible de modifier la structure de la matière première de la graine de tournesol pour avoir des rendements d'extraction d'huile par pressage à froid tout en préservant probablement la qualité de l'huile extraite et du tourteau. En plus, ce procédé joue un rôle important au niveau économique en raison du faible coût énergétique du DIC. Par conséquent, ces opérations innovantes permettent de remplacer avantageusement les méthodes conventionnelles de traitement thermique en vue de l'augmentation des rendements en huile de presse

Nous nous sommes focalisées sur l'extraction mécanique par presse à froid des huiles de tournesol sur le tourteau résiduel ainsi que sur l'ensemble des graines de tournesol extraites par solvant n-hexane. La DIC agissant sur la structure de la matrice a permis un grand impact sur les rendements en huile traduisant par une amélioration significative des taux de rendement de l'extraction d'huile par presse sur le tourteau résiduel ainsi que sur l'ensemble des graines pour les variétés linoléique et oléique, tout en préservant la qualité de l'huile et du tourteau sans aucune dégradation.

Différentes techniques de transformation utilisées pour extraire l'huile des graines oléagineuses se sont ensuite poursuivies par le raffinage qui sert d'obtenir une huile de qualité. L'huile extraite par presse mécanique ou par solvant dite huile brute contient un certain nombre d'impuretés. Ainsi, le rôle du raffinage est d'éliminer ces impuretés de l'huile et d'en améliorer les propriétés organoleptiques et sensorielles. Le raffinage de l'huile de tournesol comprend plusieurs étapes : dégommeage, neutralisation, blanchiment et désodorisation de l'huile qui est l'étape finale du raffinage. Du point de vue de l'industrie des oléagineux, le processus de désodorisation de l'huile végétale est l'une des étapes les plus importantes dans la chaîne de production et de raffinage. Le processus consacré à l'élimination de la majeure partie des composés aromatiques, permet d'améliorer les caractéristiques organoleptiques. Toutefois, une telle opération doit être effectuée sans que la qualité nutritionnelle et la composition lipidique des produits finis ne se détériorent.

L'industrie concernée cherche la définition, le développement et l'optimisation de nouvelles opérations de désodorisation d'huile qui soient si efficaces qu'elles seraient adaptées aux exigences de qualité des consommateurs. Notre étude au cours de la troisième partie de la thèse visait à réaliser de nouveaux procédés de désodorisation en faisant tout particulièrement appel au procédé MFA (autovaporisation Multi-Flash) à froid. Cette opération innovante MFA a permis d'effectuer la désodorisation à température presque ambiante et les composés volatils responsables des odeurs dans l'huile sont éliminés avec des cycles successifs de baisse de pression instantanée. Les analyses des résultats expérimentaux révèlent les effets significatifs des deux paramètres de fonctionnement de MFA : la température (T) et le nombre de cycles de traitement (c) ont un impact direct sur la réduction des molécules d'arôme de l'huile de tournesol extraite à froide. Cette opération innovante permet de remplacer avantageusement les méthodes conventionnelles de désodorisation de l'huile à haute température, tout en préservant la stabilité de la qualité, avec une faible consommation d'énergie.

Le procédé d'extraction d'huile a été réalisé par la technique Randall pour la quantification du taux de rendement. Le traitement par DIC a permis d'accéder à une expansion et de parvenir à une intensification de processus de l'extraction. Un plan d'expériences CCD-DoE adopté avec des analyses statistiques des résultats expérimentaux nous a permis de réaliser une optimisation multicritère des paramètres de traitement par (DIC) et MFA. Les paramètres opératoires fonctionnels sont : la pression de vapeur saturée (P) et temps de traitement (t) puis la température de traitement (T) et le nombre de cycles (c) respectivement pour la DIC et MFA.

Finalement et d'après les résultats expérimentaux, différentes cinétiques d'extraction d'huile de tournesol par macération dynamique (MD) ont été réalisés en vue d'une approche plus approfondie de l'intensification de courte durée par DIC. D'autre part, nous avons pu établir une comparaison entre la cinétique des échantillons texturés par DIC, et celle des produits également traités par DIC, mais

effectuée avec un couplage avec l'ultrason. Ils ont été étudiés à travers une modélisation phénoménologique couplée au modèle washing/diffusion (CWD) basée sur l'échange de surface et la diffusion interne. Cette étude nous a permis de déterminer la diffusivité effective D_{eff} et l'accessibilité de départ δY_s . Les résultats montrent une amélioration significative du rendement et de la cinétique d'extraction des échantillons texturés par DIC. En plus, l'amélioration hautement significative provient de la combinaison des deux procédés. En effet, les ultrasons induisent une amélioration qui semble exclusivement due à une agitation générant une convection interne de soluté à l'intérieur des pores de la matrice elle-même. Les procédés innovants ainsi étudiés sont caractérisés par des propriétés fonctionnelles pour répondre de manières judicieuses aux divers besoins industriels.

CHAPITRE V.2. PERSPECTIVES ET RECOMMANDATIONS

V.2.1. Au niveau de grains de caroube :

Grâce aux propriétés stabilisante, épaississante, agglomérante et gélifiante, la gomme mucilagineuse de la gomme de caroube a conquis des domaines de plus en plus pointus comme l'industrie alimentaire, pharmaceutique, textile et cosmétique. Il est nécessaire dans les perspectives de l'application industrielle, d'étudier la durée de conservation de la gomme traitée par la technologie de détente instantanée contrôlée (DIC) et évaluer l'évolution des composantes nutritionnelles pendant la période d'entreposage.

Etudier l'impact de différentes variétés des graines de caroube sur les comportements rhéologiques en termes de la viscosité et seuil d'écoulement suivi d'un traitement.

V.2.2. Au niveau de grains de tournesol :

Appliquée la Détente Instantanée Contrôlée (DIC) sur les graines de tournesol **décortiquées** de types linoléique et oléique et aboutir à une modification de la structure de la matière conduisant éventuellement à l'amélioration des aptitudes technologiques de la matière végétale afin d'intensifier les opérations d'extraction de l'huile avec une conservation presque parfaite de la composition biochimique de l'huile et du tourteau résiduel. Leur extraction est souvent considérée comme un objectif propre.

Une optimisation multicritères des paramètres d'exploitation DIC ; (P) et (t) a été réalisée à travers un CCD à 5 niveaux et des analyses statistiques. L'analyse de rendements des huiles montrera l'intérêt d'une combinaison d'une extraction mécanique par pressage à froid assistée par et de l'extraction par presse de l'huile par rapport à la matière première non-traitée ou par centrifugation à différentes températures. Les figures ci-dessous montrent que l'extraction par presse mécanique à froid suivi d'un traitement par DIC des graines de tournesol décortiquées induit une amélioration des tourteaux. On trouve en premier lieu qu'il y a une différence de couleur entre les échantillons traités par DIC (à droite) par rapport aux non-traités (à gauche). Il sera d'un grand intérêt d'approfondir l'étude de cet aspect et de mener à bien l'analyse de l'impact sur la qualité protéique de la matière.

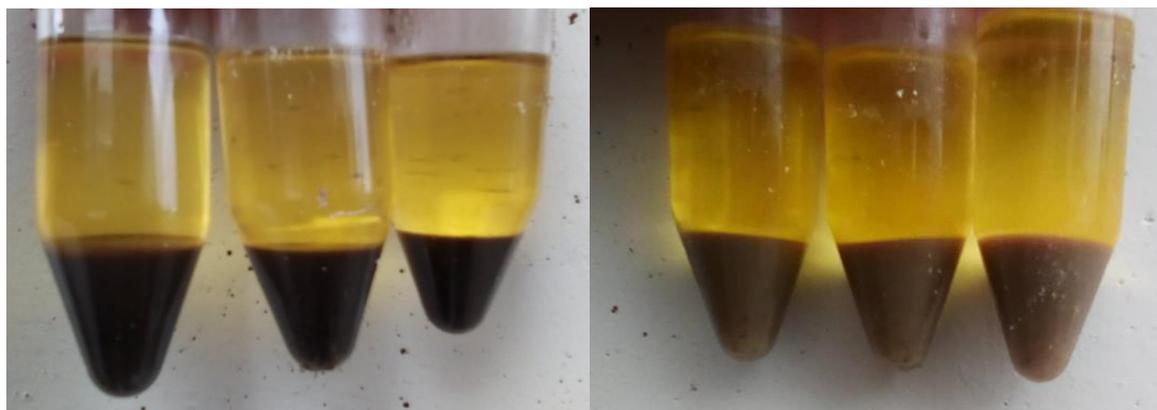


Figure 67. Huile de tournesol décortiquée extraite par presse mécanique

Etudier le couplage de la technologie Instant Controlled Pressure Drop assistée à l'extraction par ultrasons dans le but d'améliorer la cinétique d'extraction d'huile telle que la diffusivité effective D_{eff} (m^2s^{-1}) du solvant utilisé et la disponibilité initiale δY_s (g huile/g db) en utilisant le solvant n-hexane.

Etudier l'impact de la texturation par DIC sur la qualité du tournesol décortiqué. Il sera nécessaire de faire des analyses sur la variation de taux de protéines solubles et savoir leur utilisation. Ainsi que de

faire une analyse sur la teneur en acides gras saturé et insaturé de l'huile de tournesol et la teneur en tocophérols totaux.

Par ailleurs, la possibilité d'augmenter la concentration des composés antioxydants dans l'huile suite à un traitement par la DIC sera d'un grand intérêt.

Utiliser la technologie de l'Autovaporisation Multi-Flash (MFA) sur le raffinage de l'huile de tournesol décortiqué dans l'étape de désodorisation répliquée pour des centaines de cycles, dans des conditions de traitement non sévères et à basse température (entre 20 et 80°C) tout en préservant la qualité finale. Evaluer le profil des composés volatils par chromatographie en phase gazeuse- spectrométrie de masse (CG-SM) permettra encore de mieux identifier les possibilités d'élimination des traces de solvant dans les huiles extraites après traitement par MFA.

Enfin, Pour faire face à un besoin croissant en huile végétale, il faudra poursuivre l'étude des technologies industrielles innovantes permettant d'optimiser leurs performances, d'intensifier leurs rendements, leur qualité ainsi que la réduction des coûts de production. Dans une perspective d'application industrielle, des tests de performance à plus grande échelle sont nécessaires avec l'objectif d'obtenir des informations sur le procédé dans des conditions plus proches d'un procédé réel industriel.

REFERENCE

- Aguilera, J.M., Simpson, R., Welti-Chanes, J., Aguirre, D.B., and Barbosa-Canovas, G. (2010). *Food Engineering Interfaces* (Springer Science & Business Media).
- Al Haddad, M., Mounir, S., Sobolik, V., and Allaf, K. (2007b). Fruits & vegetables drying combining hot air, dielectric technology and microwaves. In *The Proceedings of the 5th Asia-Pacific Drying Conference*, (World Scientific Publishing Company), pp. 1064–1069.
- Al Mahmud, K.A.H., Zulkifli, N.W.M., Masjuki, H.H., Varman, M., Kalam, M.A., Mobarak, H.M., Imran, A., and Shahir, S.A. (2013). Working Temperature Effect of A-C : H/A-C : H and Steel/Steel Contacts on Tribological Properties in Presence of Sunflower Oil as a Bio Lubricant. *Procedia Eng.* 68, 550–557.
- Albitar, N., Mounir, S., Besombes, C., and Allaf, K. (2011a). Improving the Drying of Onion Using the Instant Controlled Pressure Drop Technology. *Dry. Technol.* 29, 993–1001.
- Allaf, K. (2002). Analyse de l'instantanéité dans les Processus Thermodynamiques ; Lois Fondamentales de la Thermodynamique de l'instantanéité. In *1er Symposium Franco-Libanais Sur Les Technologies et Études En Génie Des Procédés et Biochimie*", Beyrouth, p.
- Allaf, K. (2014). Closing Remarks : Instantaneity and Autovaporization. In *Instant Controlled Pressure Drop (D.I.C.) in Food Processing*, (Springer, New York, NY), pp. 177–178.
- Allaf, K., and Vidal, P. (1988). Feasibility study of a new process of drying/swelling by instantaneous decompression toward vacuum of in pieces vegetables in view of a rapidfire-hydration. *Gradient Act. Plotting Univ. Technol. Compiegne Utc In.*
- Allaf, T., and Allaf, K. (2013a). *Instant Controlled Pressure Drop (D.I.C.) in Food Processing : From Fundamental to Industrial Applications* (Springer Science & Business Media).
- Allaf, T., Tomao, V., Ruiz, K., Bachari, K., ElMaataoui, M., and Chemat, F. (2013a). Deodorization by instant controlled pressure drop autovaporization of rosemary leaves prior to solvent extraction of antioxidants. *LWT - Food Sci. Technol.* 51, 111–119.
- Allaf, T., Tomao, V., Besombes, C., and Chemat, F. (2013b). Thermal and mechanical intensification of essential oil extraction from orange peel via instant autovaporization. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 72, 24–30.
- Allaf, T., Fine, F., Tomao, V., Nguyen, C., Ginies, C., and Chemat, F. (2014a). Impact of instant controlled pressure drop pre-treatment on solvent extraction of edible oil from rapeseed seeds. *OCL* 21, A301.
- Allaf, T., Tomao, V., Ruiz, K., and Chemat, F. (2018a). Instant controlled pressure drop technology and ultrasound assisted extraction for sequential extraction of essential oil and antioxidants. *Ultrason. Sonochem.* 20, 20.
- Allaf, T., Tomao, V., Ruiz, K., Bachari, K., El Maataoui, M., and Chemat, F. (2018b). Deodorization by instant controlled pressure drop autovaporization of rosemary leaves prior to solvent extraction of antioxidants. *LWT - Food Sci. Technol.* 51, 51.
- Alonzo-Macías, M., Montejano-Gaitán, G., and Allaf, K. (2014). Impact of Drying Processes on Strawberry (*Fragaria* var. Camarosa) Texture : Identification of Crispy and Crunchy Features by Instrumental Measurement : Texture Measurement of Dried Strawberry Slices. *J. Texture Stud.* 45, 246–259.
- Amor, B.B., Lamy, C., Andre, P., and Allaf, K. (2008). Effect of instant controlled pressure drop treatments on the oligosaccharides extractability and microstructure of *Tephrosia purpurea* seeds. *J. Chromatogr. A* 1213, 118–124.

- Andrade, C.T., Azero, E.G., Luciano, L., and Gonçalves, M.P. (1999). Solution properties of the galactomannans extracted from the seeds of *Caesalpinia pulcherrima* and *Cassia javanica* : comparison with locust bean gum. *Int. J. Biol. Macromol.* *26*, 181–185.
- Arnaud, J.P., Choplin, L., and Lacroix, C. (1988). Rheological Behavior of Kappa-Carrageenan/ Locust Bean Gum Mixed Gels. *J. Texture Stud.* *19*, 419–429.
- Assidjo, E., Yao, B., Akou, E., and Ado, G. (2005). Optimisation of the treatment conditions of cocoa butter in order to reduce non-quality. *J. Chemom.* *19*, 543–548.
- Aubin Dakia, P., Wathélet, B., and Paquot, M. (2010). Influence de la teneur en galactose sur les interactions moléculaires et sur les propriétés physico-chimiques des galactomannanes en solution. BASE.
- Ayerdi Gotor, A., Berger, M., Labalette, F., Centis, S., Daydé, J., and Calmon, A. (2016). Comparative analysis of fatty acids, tocopherols and phytosterols content in sunflower cultivars (*Helianthus annuus*) from a three-year multi-local study. *Phyton Int. J. Exp. Bot.* *84*, 14–25.
- Ayerdi-Gotor, A., Berger, M., Labalette, F., Centis, S., Eychenne, V., Daydé, J., and Calmon, A. (200811-12). Variabilité des teneurs et compositions des composés mineurs dans l'huile de tournesol au cours du développement du capitule. *Oleacutagineux Corps Gras Lipides* 400–406.
- Azero, E.G., and Andrade, C.T. (2002a). Testing procedures for galactomannan purification. *Polym. Test.* *21*, 551–556.
- Barrozo, M.A.S., Souza, A.M., Costa, S.M., and Murata, V.V. (2001). Simultaneous heat and mass transfer between air and soybean seeds in a concurrent moving bed. *Int. J. Food Sci. Technol.* *36*, 393–399.
- Batal, H.E., Hasib, A., Ouattmane, A., Boulli, A., Dehbi, F., and Jaouad, A. (2013). Yield and composition of carob bean gum produced from different Moroccan populations of carob (*Ceratonia siliqua* L.). *6*.
- Berka-Zougali, B., Hassani, A., Besombes, C., and Allaf, K. (2010). Extraction of essential oils from Algerian myrtle leaves using instant controlled pressure drop technology. *J. Chromatogr. A* *1217*, 6134–6142.
- Berot, S., and Briffaud, J. (1983). Parameters for obtaining concentrates from rapeseed and sunflower meal. *Qual. Plant. Plant Foods Hum. Nutr.* *33*, 237–242.
- Besombes, C., Berka-Zougali, B., and Allaf, K. (2010). Instant controlled pressure drop extraction of lavandin essential oils : Fundamentals and experimental studies. *J. Chromatogr. A* *1217*, 6807–6815.
- Biner, B., Gubbuk, H., Karhan, M., Aksu, M., and Pekmezci, M. (2007). Sugar profiles of the pods of cultivated and wild types of carob bean (*Ceratonia siliqua* L.) in Turkey. *Food Chem.* *4*, 1453–1455.
- Bocci, F., and Frega, N. (1996). Analysis of the volatile fraction from sunflower oil extracted under pressure. *J. Am. Oil Chem. Soc.* *73*, 713–716.
- Bordin, K., Sawada, M.M., Rodrigues, C.E. da C., da Fonseca, C.R., and Oliveira, C.A.F. (2014). Incidence of Aflatoxins in Oil Seeds and Possible Transfer to Oil : A Review. *Food Eng. Rev.*
- Bouallegue, K., Allaf, T., Besombes, C., Younes, R.B., and Allaf, K. (2015). Phenomenological modeling and intensification of texturing/grinding-assisted solvent oil extraction : case of date seeds (*Phoenix dactylifera* L.). *Arab. J. Chem.*
- Bouallegue, K., Allaf, T., Younes, R.B., and Allaf, K. (2016). Texturing and Instant Cooling of Rapeseed as Pretreatment Prior to Pressing and Solvent Extraction of Oil. *Food Bioprocess Technol.* *9*, 1521–1534.
- Boutin, O., and Badens, E. (2009a). Extraction from oleaginous seeds using supercritical CO₂ : Experimental design and products quality. *J. Food Eng.* *92*, 396–402.

- Boutin, O., and Badens, E. (2009b). Extraction from oleaginous seeds using supercritical CO₂ : Experimental design and products quality. *J. Food Eng.* *4*, 396–402.
- Bouzdoudi, B.E., Saïdi, R., El Ansari, Z.N., El Kbiach, M.L., Martin, P., Badoc, A., and Lamarti, A. (2017). Micropropagation of Carob (< i> Ceratonia siliqua < /i> L.) through Adventitious Buds of Immature Embryonic Cotyledons. *Am. J. Plant Sci.* *08*, 2180–2195.
- Bouzouita, N., Khaldi, A., Zgoulli, S., Chebil, L., Chekki, R., Chaabouni, M., and Thonart, P. (2007). The analysis of crude and purified locust bean gum : A comparison of samples from different carob tree populations in Tunisia. *Food Chem.* *101*, 1508–1515.
- Brachet, A., Christen, P., and Veuthey, J.L. (2002). Focused microwave-assisted extraction of cocaine and benzoylecgonine from coca leaves. *Phytochem. Anal. PCA* *13*, 162–169.
- Brevedan, M.I.V., Carelli, A.A., and Crapiste, G.H. (2000). Changes in composition and quality of sunflower oils during extraction and degumming. *Grasas Aceites* *51*, 417–423.
- BUREŠ, P., PAVLÍČEK, T., HOROVÁ, L., and NEVO, E. (2004). Microgeographic Genome Size Differentiation of the Carob Tree, *Ceratonia siliqua*, at ‘Evolution Canyon’, Israel. *Ann. Bot.* *93*, 529–535.
- Cacace, J.E., and Mazza, G. (2003a). Optimization of Extraction of Anthocyanins from Black Currants with Aqueous Ethanol. *J. Food Sci.* *68*, 240–248.
- Cacace, J.E., and Mazza, G. (2003b). Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. *J. Food Eng.* *59*, 379–389.
- Calín-Sánchez, Á., Figiel, A., Wojdyło, A., Szarycz, M., and Carbonell-Barrachina, Á.A. (2014). Drying of Garlic Slices Using Convective Pre-drying and Vacuum-Microwave Finishing Drying : Kinetics, Energy Consumption, and Quality Studies. *Food Bioprocess Technol.* *7*, 398–408.
- Calixto, F.S., and Cañellas, J. (1982). Components of nutritional interest in carob pods (*Ceratonia siliqua*). *J. Sci. Food Agric.* *33*, 1319–1323.
- Campbell, J.D., and Tesser, A. (1983). Motivational interpretations of hindsight bias : An individual difference analysis. *J. Pers.* *51*, 605–620.
- Cancalon, P. (1971). Chemical composition of sunflower seed hulls. *J. Am. Oil Chem. Soc.* *48*, 629.
- Carasek, E., and Pawliszyn, J. (2006). Screening of Tropical Fruit Volatile Compounds Using Solid-Phase Microextraction (SPME) Fibers and Internally Cooled SPME Fiber. *J. Agric. Food Chem.* *54*, 8688–8696.
- Castro, C., and Leite, R.M.V.B.C. (2018). Main aspects of sunflower production in Brazil. *OCL* *25*, D104.
- Chakraverty, E., and Dekker, M. *Handbook of Post-harvest Technology.* *4*.
- Champolivier, L., and Merrien, A. (1996). Effects of water stress applied at different growth stages to *Brassica napus* L. var. *oleifera* on yield, yield components and seed quality. *Eur. J. Agron.* *5*, 153–160.
- Choe, E., and Min, D.B. (2009). Mechanisms of Antioxidants in the Oxidation of Foods. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* *8*, 345–358.
- Connor, D.J., and Hall, A.J. (1997). Sunflower Physiology. *Sunflower Technol. Prod. agronomy monogra*, 113–182.
- Connor, D.J., and Sadras, V.O. (1992). Physiology of yield expression in sunflower. *Field Crops Res.* *30*, 333–389.
- Correia, P.J., and Martins-Loução, M.A. (1993). Effect of N-nutrition and irrigation on fruit production of carob (*Ceratonia siliqua*). *Physiol. Plant.* *89*, 669–672.

- Cravotto, G., Boffa, L., Mantegna, S., Perego, P., Avogadro, M., and Cintas, P. (2008). Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. *Ultrason. Sonochem.* *15*, 898–902.
- Cu, J.-Q., Perineau, F., Deltnas, M., and Gaset, A. (1989). Comparison of the chemical composition of carrot seed essential oil extracted by different solvents. *Flavour Fragr. J.* *4*, 225–231.
- Cui, Z.-W., Xu, S.-Y., and Sun, D.-W. (2003). Dehydration of Garlic Slices by Combined Microwave-Vacuum and Air Drying. *Dry. Technol.* *21*, 1173–1184.
- Cường N.V. (2013). IMPACT OF TEXTURING BY INSTANT CONTROLLED PRESSURE DROP (DIC) ON SOLVENT EXTRACTION OF JATROPHA CURCAS OIL. *Hue Univ. J. Sci. HU JOS* *69*.
- Daas, P.J.H., Schols, H.A., and de Jongh, H.H.J. (2000). On the galactosyl distribution of commercial galactomannans. *Carbohydr. Res.* *329*, 609–619.
- Dakia, P. (2003). Extraction et caractérisation de la gomme de caroube (*Ceratonia siliqua* L.). *Mém. Fac. Univ. Sci. Agron. Gembloux Belg.*
- Dakia, P.A., Wathélet, B., and Paquot, M. (2007). Isolation and chemical evaluation of carob (*Ceratonia siliqua* L.) seed germ. *Food Chem.* *102*, 1368–1374.
- Dakia, P.A., Blecker, C., Robert, C., Wathélet, B., and Paquot, M. (2008). Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. *Food Hydrocoll.* *22*, 807–818.
- Dakia, P.A., Wathélet, B., and Paquot, M. (2010). Influence de la teneur en galactose sur les interactions moléculaires et sur les propriétés physico-chimiques des galactomannanes en solution. *Biotechnol Agron Soc Env.* *11*.
- Dea, I.C.M., and Morrison, A. (1975). Chemistry and Interactions of Seed Galactomannans. In *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, R.S. Tipson, and D. Horton, eds. (Academic Press), pp. 241–312.
- Dibert, K. (1989). Contribution à l'étude de l'extraction solide - liquide de l'huile et de l'acide chlorogénique du café vert (Lyon 1).
- Dickinson, E. (2003a). Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocoll.* *17*, 25–39.
- Dickinson, E. (2003b). Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocoll.* *17*, 25–39.
- Dos Santos, V.R.F., Souza, B.W.S., Teixeira, J.A., Vicente, A.A., and Cerqueira, M.A. (2015). Relationship between galactomannan structure and physicochemical properties of films produced thereof. *J. Food Sci. Technol.* *52*, 8292–8299.
- Doublier, J.L., and Launay, B. (1981). RHEOLOGY OF GALACTOMANNAN SOLUTIONS : COMPARATIVE STUDY OF GUAR GUM AND LOCUST BEAN GUM. *J. Texture Stud.* *12*, 151–172.
- Drissi, A., Girona, J., Cherki, M., Godàs, G., Derouiche, A., Messal, M.E., Saile, R., Kettani, A., Solà, R., Masana, L., et al. (2004). Evidence of hypolipemiant and antioxidant properties of argan oil derived from the argan tree (*Argania spinosa*). *Clin. Nutr.* *23*, 1159–1166.
- Dudrow, F.A. (1983). Deodorization of edible oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* *60*, 272–274.
- Egger, G., Liang, G., Aparicio, A., and Jones, P.A. (2004). Epigenetics in human disease and prospects for epigenetic therapy. *Nature* *429*, 457–463.
- El Batal, H., Hasib, A., Ouattmane, A., Dehbi, F., Jaouad, A., and Boulli, A. (2016). Sugar composition and yield of syrup production from the pulp of Moroccan carob pods (*Ceratonia siliqua* L.). *Arab. J. Chem.* *9*, S955–S959.

- EL KAHKAHI, R., MOUSTAINE, M., MOUHAJIR, A., BACHIR, S., LEMRHARI, A., ZOUHAIR, R., AIT CHITT M., M., and Errakhi, R. (2016a). Technical sheet on the culture carob tree (*Ceratonia Siliqua L.*) in Morocco.
- EL KAHKAHI, R., MOUSTAINE, M., MOUHAJIR, A., BACHIR, S., LEMRHARI, A., ZOUHAIR, R., AIT CHITT M., M., and Errakhi, R. (2016b). Technical sheet on the culture carob tree (*Ceratonia Siliqua L.*) in Morocco.
- Erickson, D.R. (1995). Chapter 5 - Overview of Modern Soybean Processing and Links Between Processes. In *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*, (AOCS Press), pp. 56–64.
- Ericsson, M., and Colmsjö, A. (2003). Dynamic Microwave-Assisted Extraction Coupled On-Line with Solid-Phase Extraction and Large-Volume Injection Gas Chromatography : Determination of Organophosphate Esters in Air Samples. *Anal. Chem.* *75*, 1713–1719.
- Eskilsson, C.S., and Björklund, E. (2000). Analytical-scale microwave-assisted extraction. *J. Chromatogr. A* *902*, 227–250.
- Evrard, J., Pagès-Xatart-Pares, X., Argenson, C., and Morin, O. (2007). Procédés d'obtention et compositions nutritionnelles des huiles de tournesol, olive et colza. *Cah. Nutr. Diététique* *42*, 13–23.
- Farmer, R.F., Kosty, D.B., Seeley, J.R., Gau, J.M., Duncan, S.C., Walker, D.D., and Lewinsohn, P.M. (2016). Association of Comorbid Psychopathology with the Duration of Cannabis Use Disorders. *Psychol. Addict. Behav. J. Soc. Psychol. Addict. Behav.* *30*, 82–92.
- Fasina, O.O., and Ajibola, O.O. (1990). Development of equations for the yield of oil expressed from conophor nut. *J. Agric. Eng. Res.* *46*, 45–53.
- FAYE, M. Nouveau procédé de fractionnement de la graine de Neem (*Azadirachta Indica A. Jussi*) sénégalais : production d'un biopesticide, d'huile et de tourteau. 267.
- Fernandes, L., Pereira, J.A.C., Lopéz-Cortés, I., Salazar, D.M., and Ramalhosa, E.C.D. (2015). Physicochemical Changes and Antioxidant Activity of Juice, Skin, Pellicle and Seed of Pomegranate (cv. Mollar de Elche) at Different Stages of Ripening. *Food Technol. Biotechnol.* *53*, 397–406.
- Fine, F., Vian, M.A., Tixier, A.-S.F., Carre, P., Pages, X., and Chemat, F. (2013). Les agro-solvants pour l'extraction des huiles végétales issues de graines oléagineuses. *OCL* *20*, A502.
- Forny, L., Saleh, K., Pezron, I., Komunjer, L., and Guigon, P. (2009). Influence of mixing characteristics for water encapsulation by self-assembling hydrophobic silica nanoparticles. *Powder Technol.* *189*, 263–269.
- Ganzler, K., Salgó, A., and Valkó, K. (1986). Microwave extraction. A novel sample preparation method for chromatography. *J. Chromatogr.* *371*, 299–306.
- Gao, L., and Mazza, G. (1996). Extraction of Anthocyanin Pigments from Purple Sunflower Hulls. *J. Food Sci.* *61*, 600–603.
- Garti, N., and Reichman, D. *Hydrocolloids as Food Emulsifiers and Stabilizers*. 17.
- Gérin, M. (2002). *Solvants industriels : santé, sécurité, substitution* (Masson).
- Gharnit, N., Mtili, N.E., Ennabili, A., and Sayah, F. (2004). FLORAL CHARACTERIZATION OF CAROB TREE (*CERATONIA SILIQUA L.*) FROM THE PROVINCE OF CHEFCHAOUEN (NW OF MOROCCO). 11.
- Gharnit, N., Mtili, N.E., Ennabili, A., and Sayah, F. (2006). Pomological characterization of carob tree (*Ceratonia siliqua L.*) from the province of Chefchaouen (NW of Morocco). 11.
- Ghazani, S.M., and Marangoni, A.G. (2013). Minor Components in Canola Oil and Effects of Refining on These Constituents : A Review. *J. Am. Oil Chem. Soc.* *90*, 923–932.

- Gillet, S., Simon, M., Paquot, M., and Richel, A. (2014a). Synthèse bibliographique de l'influence du procédé d'extraction et de purification sur les caractéristiques et les propriétés d'une gomme de caroube. BASE.
- Gillet, S., Simon, M., Paquot, M., and Richel, A. (2014b). Synthèse bibliographique de l'influence du procédé d'extraction et de purification sur les caractéristiques et les propriétés d'une gomme de caroube. BASE.
- Gotor, A.A., and Rhazi, L. (2016a). Effects of refining process on sunflower oil minor components : a review. OCL 23, D207.
- Gotor, A.A., and Rhazi, L. (2016b). Effects of refining process on sunflower oil minor components : a review. OCL 23, D207.
- Gotor, A.A., and Rhazi, L. (2016c). Effects of refining process on sunflower oil minor components : a review. OCL 23, D207.
- Gubbuk, H., Kafkas, E., Guven, D., and Gunes, E. (2010). Physical and phytochemical profile of wild and domesticated carob (*Ceratonia siliqua* L.) genotypes. Span. J. Agric. Res. 8, 1129–1136.
- Gunasekaran, S. (1990). Grain Drying Using Continuous and Pulsed Microwave Energy. Dry. Technol. 8, 1039–1047.
- Gunstone, F. (2009). The Chemistry of Oils and Fats : Sources, Composition, Properties and Uses (John Wiley & Sons).
- Gunstone, F. (2011). Vegetable Oils in Food Technology : Composition, Properties and Uses (John Wiley & Sons).
- Haddad, M.A., Mounir, S., Sobolik, V., and Allaf, K. (2008). Fruits & Vegetables Drying Combining Hot Air, DIC Technology and Microwaves. Int. J. Food Eng. 4.
- Heiser, C.B. (2008). The sunflower (*Helianthus annuus*) in Mexico : further evidence for a North American domestication. Genet. Resour. Crop Evol. 55, 9–13.
- Hill, K., Hirsinger, F., and Kгаа, H. (1997). Oils and fats manual : A comprehensive treatise — properties, production, application. Edited by A. Karleskind and J.-P. Wolff. 1527 pages. TEC & DOC Lavoisier, France, 1996, Price 465 US\$, 2189 FF. ISBN 1-898298-08-4. (French language version ISBN 2-852066-62-9). Lipid Fett 99, 229–229.
- Hua, T.-C. (2010). Freeze-drying of pharmaceutical and food products (Woodhead Publishing).
- Hui, Y.H., and Evranuz, E.Ö. (2015). Handbook of Vegetable Preservation and Processing, Second Edition (CRC Press).
- Iseki, T., Takahashi, M., Hattori, H., Hatakeyama, T., and Hatakeyama, H. (2001). Viscoelastic properties of xanthan gum hydrogels annealed in the sol state. Food Hydrocoll. 15, 503–506.
- Isobe, S., Zuber, F., Uemura, K., and Noguchi, A. (1992). A new twin-screw press design for oil extraction of dehulled sunflower seeds. J. Am. Oil Chem. Soc. 69, 884–889.
- Ixtaina, V.Y., Vega, A., Nolasco, S.M., Tomás, M.C., Gimeno, M., Bázquez, E., and Tecante, A. (2010). Supercritical carbon dioxide extraction of oil from Mexican chia seed (*Salvia hispanica* L.) : Characterization and process optimization. J. Supercrit. Fluids 55, 192–199.
- Ixtaina, V.Y., Martínez, M.L., Spotorno, V., Mateo, C.M., Maestri, D.M., Diehl, B.W.K., Nolasco, S.M., and Tomás, M.C. (2011). Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction. J. Food Compos. Anal. 24, 166–174.
- Jayaraman, K.S., and Das Gupta, D.K. (1992). DEHYDRATION OF FRUITS AND VEGETABLES - RECENT DEVELOPMENTS IN PRINCIPLES AND TECHNIQUES. Dry. Technol. 10, 1–50.

- Kalla, A.M., and R., D. (2017). Microwave energy and its application in food industry : A review. *Asian J. Dairy Food Res.*
- Kalua, C.M., Allen, M.S., Bedgood, D.R., Bishop, A.G., Prenzler, P.D., and Robards, K. (2007). Olive oil volatile compounds, flavour development and quality : A critical review. *Food Chem.* *100*, 273–286.
- Karaj, S., and Müller, J. (2011). Optimizing mechanical oil extraction of *Jatropha curcas* L. seeds with respect to press capacity, oil recovery and energy efficiency. *Ind. Crops Prod.* *34*, 1010–1016.
- Kemény, Z., Recseg, K., Hénon, G., Kóvári, K., and Zwobada, F. (2001). Deodorization of vegetable oils : Prediction of *trans* polyunsaturated fatty acid content. *J. Am. Oil Chem. Soc.* *78*, 973–979.
- Keszler, Á., Héberger, K., and Gude, M. (1998). Identification of Volatile Compounds in Sunflower Oil by Headspace SPME and Ion-Trap GC/MS. *J. High Resolut. Chromatogr.* *21*, 368–370.
- Kivrak, N.E., Aşkın, B., and Küçüköner, E. (2015). Comparison of Some Physicochemical Properties of Locust Bean Seeds Gum Extracted by Acid and Water Pre-Treatments. *Food Nutr. Sci.* *06*, 278–286.
- Kök, M.S., Hill, S., and Mitchell, J. (1999). A comparison of the rheological behaviour of crude and refined locust bean gum preparations during thermal processing. *Carbohydr. Polym.* *38*, 261–265.
- KONATÉ, I., FILALI-MALTOUF, A., and BERRAHO, E.B. DIVERSITY ANALYSIS OF MOROCCAN CAROB (*CERATONIA SILIQUA* L.) ACCESSIONS USING PHENOTYPIC TRAITS AND RAPD MARKERS. *12*.
- Kruidenberg, M. (2009). Method for processing vegetable oils.
- Lamas, D.L., Crapiste, G.H., and Constenla, D.T. (2014). Changes in quality and composition of sunflower oil during enzymatic degumming process. *LWT - Food Sci. Technol.* *58*, 71–76.
- Leão, K.M.M., Sampaio, K.L., Pagani, A.A.C., and Da Silva, M.A.A.P. (2014). Odor potency, aroma profile and volatiles composition of cold pressed oil from industrial passion fruit residues. *Ind. Crops Prod.* *58*, 280–286.
- Lebovka, N., Vorobiev, E., and Chemat, F. (2011). *Enhancing Extraction Processes in the Food Industry* (CRC Press).
- Lebovka, N., Vorobiev, E., and Chemat, F. (2016). *Enhancing Extraction Processes in the Food Industry* (CRC Press).
- Lentz, R., and Mortensen, D.T. (2008). An Empirical Model of Growth Through Product Innovation. *Econometrica* *76*, 1317–1373.
- Lopes da Silva, J.A., and Gonçalves, M.P. (1990). Studies on a purification method for locust bean gum by precipitation with isopropanol. *Food Hydrocoll.* *4*, 277–287.
- Mahmoud, R.I. (2009). Preparation and Characterization of Poly Acrylic Acid-Locust Bean Gum. *J. Reinf. Plast. Compos.* *28*, 2413–2427.
- Makris, D.P., and Kefalas, P. (2004a). Carob Pods (*Ceratonia siliqua* L.) as a Source of Polyphenolic Antioxidants. *Food Technol. Biotechnol.* *42*, 105–108.
- Makris, D.P., and Kefalas, P. (2004b). Carob Pods (*Ceratonia siliqua* L.) as a Source of Polyphenolic Antioxidants. *4*.
- Maritza, A.-M., Sabah, M., Anaberta, C.-M., Montejano-Gaitán, J.G., and Allaf, K. (2012). Comparative Study of Various Drying Processes at Physical and Chemical Properties of Strawberries (*Fragaria var. camarosa*). *Procedia Eng.* *42*, 267–282.
- McMinn, W.A.M., and Magee, T.R.A. (1999). Principles, Methods and Applications of the Convective Drying of Foodstuffs. *Food Bioprod. Process.* *77*, 175–193.

- Medina-Juárez, L.A., Gámez-Meza, N., Ortega-García, J., Noriega-Rodríguez, J.A., and Angulo-Guerrero, O. (2000). *Trans* fatty acid composition and tocopherol content in vegetable oils produced in Mexico. *J. Am. Oil Chem. Soc.* *77*, 721–724.
- Mnayer, D. (2014). *Eco-Extraction des huiles essentielles et des arômes alimentaires en vue d'une application comme agents antioxydants et antimicrobiens*. phdthesis. Université d'Avignon.
- Moreau, R.A., Whitaker, B.D., and Hicks, K.B. (2002). Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods : structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses. *Prog. Lipid Res.* *41*, 457–500.
- Moreira, L.R.S., and Filho, E.X.F. (2008). An overview of mannan structure and mannan-degrading enzyme systems. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* *79*, 165.
- Morin, O., and Pagès-Xatart-Parès, X. (2012a). Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel. *Ol. Corps Gras Lipides* *19*, 63–75.
- Morin, O., and Pagès-Xatart-Parès, X. (2012b). Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel. *Ol. Corps Gras Lipides* *19*, 63–75.
- Mounir, S., and Allaf, K. (2008a). Three-Stage Spray Drying : New Process Involving Instant Controlled Pressure Drop. *Dry. Technol.* *26*, 452–463.
- Mounir, S., and Allaf, K. (2008b). Three-Stage Spray Drying : New Process Involving Instant Controlled Pressure Drop. *Dry. Technol.* *26*, 452–463.
- Mounir, S.M., and Allaf, K. (2007). PRÉSERVATION DE LA PRODUCTION AGRICOLE PAR COUPLAGE DU SECHAGE CLASSIQUE A LA TEXTURATION PAR DETENTE INSTANTANEE CONTROLEE DIC. *7*.
- Mounir, S., Besombes, C., Al-Bitar, N., and Allaf, K. (2011a). Study of Instant Controlled Pressure Drop DIC Treatment in Manufacturing Snack and Expanded Granule Powder of Apple and Onion. *Dry. Technol.* *29*, 331–341.
- Mounir, S., Halle, D., and Allaf, K. (2011b). Characterization of pure cheese snacks and expanded granule powders textured by the instant controlled pressure drop (DIC) process. *Dairy Sci. Technol.* *91*, 441.
- Mounir, S., Besombes, C., Al-Bitar, N., and Allaf, K. (2011c). Study of Instant Controlled Pressure Drop DIC Treatment in Manufacturing Snack and Expanded Granule Powder of Apple and Onion. *Dry. Technol.* *29*, 331–341.
- Mounir, S., Besombes, C., Al-Bitar, N., and Allaf, K. (2011d). Study of Instant Controlled Pressure Drop DIC Treatment in Manufacturing Snack and Expanded Granule Powder of Apple and Onion. *Dry. Technol.* *29*, 331–341.
- Mounir, S., Allaf, T., Mujumdar, A.S., and Allaf, K. (2012a). Swell Drying : Coupling Instant Controlled Pressure Drop DIC to Standard Convection Drying Processes to Intensify Transfer Phenomena and Improve Quality—An Overview. *Dry. Technol.* *30*, 1508–1531.
- Mounir, S., Allaf, T., Mujumdar, A.S., and Allaf, K. (2012b). Swell Drying : Coupling Instant Controlled Pressure Drop DIC to Standard Convection Drying Processes to Intensify Transfer Phenomena and Improve Quality—An Overview. *Dry. Technol.* *30*, 1508–1531.
- Mounir, S., Allaf, T., Mujumdar, A.S., and Allaf, K. (2012c). Swell Drying : Coupling Instant Controlled Pressure Drop DIC to Standard Convection Drying Processes to Intensify Transfer Phenomena and Improve Quality—An Overview. *Dry. Technol.* *30*, 1508–1531.
- Mounir, S., Albitar, N., and Allaf, K. (2014). DIC Decontamination of Solid and Powder Foodstuffs. In *Instant Controlled Pressure Drop (D.I.C.) in Food Processing*, (Springer, New York, NY), pp. 83–94.

- Mujumdar, A.S. (2016). Instant Controlled Pressure Drop (DIC) in Food Processing. *Dry. Technol.* *34*, 2026–2026.
- Neukom, H. (1988). Carob bean gum : properties and applications. In *Proceedings of the II International Carob Symposium* (P. Fito and A. Mulet, Eds.). Valencia, Spain, pp. 551–555.
- Nguyen, D.Q. (2014). Étude comparative expérimentale des opérations d'atomisation et d'autovaporisation : application à la gomme arabique et au soja. phdthesis. Université de La Rochelle.
- Nguyen, T.H. (2015). Étude expérimentale et modélisation du procédé de séchage des végétaux. 243.
- Ollivier, D. (2003). Recherche d'adultération dans les huiles végétales : application à la qualité des huiles vierges et notamment de l'huile d'olive. *Ol. Corps Gras Lipides* *10*, 315–320.
- Pages, X., Morin, O., Birot, C., Gaud, M., Fazeuilh, S., and Gouband, M. (2010). Raffinage des huiles et des corps gras et élimination des contaminants. *Ol. Corps Gras Lipides* *17*, 86–99.
- Pal, U.S., Patra, R.K., Sahoo, N.R., Bakhara, C.K., and Panda, M.K. (2015). Effect of refining on quality and composition of sunflower oil. *J. Food Sci. Technol.* *52*, 4613–4618.
- Patmore, J.V., Goff, H.D., and Fernandes, S. (2003). Cryo-gelation of galactomannans in ice cream model systems. *Food Hydrocoll.* *17*, 161–169.
- Pelletier, X., Belbraouet, S., Mirabel, D., Mordret, F., Perrin, J.L., Pages, X., and Debry, G. (1995). A diet moderately enriched in phytosterols lowers plasma cholesterol concentrations in normocholesterolemic humans. *Ann. Nutr. Metab.* *39*, 291–295.
- Pereira, C.G., and Meireles, M.A.A. (2010). Supercritical Fluid Extraction of Bioactive Compounds : Fundamentals, Applications and Economic Perspectives. *Food Bioprocess Technol.* *3*, 340–372.
- Pereira, M.L., Trajãpani, N., and Sadras, V.O. (1999). Genetic improvement of sunflower in Argentina between 1930 and 1995 II. Phenological development, growth and source±sink relationship. *Field Crops Res.* *8*.
- Pereira, P., Cebola, M.-J., and Bernardo-Gil, M. (2009). Evolution of the Yields and Composition of Essential Oil from Portuguese Myrtle (*Myrtus comunis* L.) through the Vegetative Cycle. *Molecules* *14*, 3094–3105.
- Petrauskaitė, V., De Greyt, W.F., and Kellens, M.J. (2000). Physical refining of coconut oil : Effect of crude oil quality and deodorization conditions on neutral oil loss. *J. Am. Oil Chem. Soc.* *77*, 581–586.
- Pollard, M., Kelly, R., Wahl, C., Fischer, P., Windhab, E., Eder, B., and Amado, R. (2007). Investigation of equilibrium solubility of a carob galactomannan. *Food Hydrocoll.* *21*, 683–692.
- Prajapati, V.D., Jani, G.K., Moradiya, N.G., Randeria, N.P., and Nagar, B.J. (2013). Locust bean gum : a versatile biopolymer. *Carbohydr. Polym.* *94*, 814–821.
- Ranjan, A., Patil, C., and Moholkar, V.S. (2010). Mechanistic Assessment of Microalgal Lipid Extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.* *49*, 2979–2985.
- Rashid, U., Anwar, F., Moser, B.R., and Ashraf, S. (2008). Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. *Biomass Bioenergy* *32*, 1202–1205.
- Rasor, A.S., and Duncan, S.E. (2014). Fats and Oils - Plant Based. In *Food Processing*, S. Clark, S. Jung, and B. Lamsal, eds. (Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd), pp. 457–480.
- Rehorek, A. (2004). Application of power ultrasound for azo dye degradation. *Ultrason. Sonochem.* *11*, 177–182.
- Rinaldi, M., Losavio, N., and Flagella, Z. (2003). Evaluation and application of the OILCROP–SUN model for sunflower in southern Italy. *Agric. Syst.* *78*, 17–30.

- Rinaudo, M. (2001). Relation between the molecular structure of some polysaccharides and original properties in sol and gel states. *Food Hydrocoll.* *15*, 433–440.
- RIVERA, L.L. Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffé par induction thermomagnétique directe. 335.
- Roche, J., Essahat, A., Bouniols, A., Asri, M.E., Mouloungui, Z., Mondières, M., and Alghoum, M. (2004). (*Helianthus annuus* L.) SEEDS WITHIN CULTURAL. 26.
- Rombaut, N., Tixier, A.-S., Bily, A., and Chemat, F. (2014a). Green extraction processes of natural products as tools for biorefinery. *Biofuels Bioprod. Biorefining* *8*, 530–544.
- Rombaut, N., Tixier, A.-S., Bily, A., and Chemat, F. (2014b). Green extraction processes of natural products as tools for biorefinery. *Biofuels Bioprod. Biorefining* *8*, 530–544.
- Rosenthal, A., Pyle, D.L., and Niranjana, K. (1996). Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction. *Enzyme Microb. Technol.* *19*, 402–420.
- Rosenthal, A., Pyle, D.L., Niranjana, K., Gilmour, S., and Trinca, L. (2001). Combined effect of operational variables and enzyme activity on aqueous enzymatic extraction of oil and protein from soybean. *Enzyme Microb. Technol.* *28*, 499–509.
- Sáez, V., Esclapez, M.D., Bonete, P., Walton, D.J., Rehorek, A., Louisnard, O., and González-García, J. (2011). Sonochemical degradation of perchloroethylene : The influence of ultrasonic variables, and the identification of products. *Ultrason. Sonochem.* *18*, 104–113.
- Saha, D., and Bhattacharya, S. (2010). Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food : a critical review. *J. Food Sci. Technol.* *47*, 587–597.
- Sahena, F., Zaidul, I.S.M., Jinap, S., Karim, A.A., Abbas, K.A., Norulaini, N.A.N., and Omar, A.K.M. (2009). Application of supercritical CO₂ in lipid extraction – A review. *J. Food Eng.* *95*, 240–253.
- Sandolo, C., Coviello, T., Matricardi, P., and Alhaique, F. (2007). Characterization of polysaccharide hydrogels for modified drug delivery. *Eur. Biophys. J. EBJ* *36*, 693–700.
- Savoire, R., Lanoisellé, J.-L., and Vorobiev, E. (2013). Mechanical Continuous Oil Expression from Oilseeds : A Review. *Food Bioprocess Technol.* *6*, 1–16.
- Secouard, S., Grisel, M., and Malhiac, C. (2007). Flavour release study as a way to explain xanthan–galactomannan interactions. *Food Hydrocoll.* *21*, 1237–1244.
- Shah, S., Sharma, A., and Gupta, M.N. (2005). Extraction of oil from *Jatropha curcas* L. seed kernels by combination of ultrasonication and aqueous enzymatic oil extraction. *Bioresour. Technol.* *96*, 121–123.
- Shahidi, F. (2005). Quality Assurance of Fats and Oils. In *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, (American Cancer Society), p.
- Sidina, M.M., El Hansali, M., Wahid, N., Ouattmane, A., Boulli, A., and Haddioui, A. (2009). Fruit and seed diversity of domesticated carob (*Ceratonia siliqua* L.) in Morocco. *Sci. Hortic.* *123*, 110–116.
- Snyder, J.M., Frankel, E.N., and Selke, E. (1985). Capillary gas chromatographic analyses of headspace volatiles from vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* *62*, 1675.
- Sovová, H., and Stateva, R.P. (2011). Supercritical fluid extraction from vegetable materials. *Rev. Chem. Eng.* *27*.
- Šťastová, J., Jež, J., Bártlová, M., and Sovová, H. (1996). Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—III. Extraction from sea buckthorn. *Chem. Eng. Sci.* *51*, 4347–4352.
- Tan, B., and Brzuskiwicz, L. (1989). Separation of tocopherol and tocotrienol isomers using normal- and reverse-phase liquid chromatography. *Anal. Biochem.* *180*, 368–373.

- Tang, W., Zhang, M., and Fang, Z. (2015). Optimization of ultrasound-assisted-extraction of porcine placenta water-soluble proteins and evaluation of the antioxidant activity. *J. Food Sci. Technol.* *52*, 4042–4053.
- Tasan, M., Gecgel, U., and Demirci, M. (2011). Effects of storage and industrial oilseed extraction methods on the quality and stability characteristics of crude sunflower oil (*Helianthus annuus* L.). *Grasas Aceites* *62*, 389–398.
- Téllez-Pérez, C., Sabah, M.M., Montejano-Gaitán, J.G., Sobolik, V., Martínez, C.-A., and Allaf, K. (2012). Impact of Instant Controlled Pressure Drop Treatment on Dehydration and Rehydration Kinetics of Green Moroccan Pepper (*Capsicum Annuum*). *Procedia Eng.* *42*, 978–1003.
- Toma, J.G., Akhavan, M., Fernandes, K.J., Barnabé-Heider, F., Sadikot, A., Kaplan, D.R., and Miller, F.D. (2001). Isolation of multipotent adult stem cells from the dermis of mammalian skin. *Nat. Cell Biol.* *3*, 778–784.
- Torres-González, M., Angulo-Guerrero, O., Oliart-Ros, R.M., and Medina-Juárez, L.A. (2009). Effect of physical refining on chemical and sensory quality of coconut oil. *Grasas Aceites* *60*, 96–101.
- Tsiadi, A.V., Stavrides, E., and Handa-Corrigan, A. (2001). Nitrogen bubble refining of sunflower oil in shallow pools. *J. Am. Oil Chem. Soc.* *78*, 381–385.
- Tsotsas, E., and Mujumdar, A.S. (2011). *Modern Drying Technology, Volume 3 : Product Quality and Formulation* (John Wiley & Sons).
- del Valle, J.M., and Uquiche, E.L. (2002). Particle size effects on supercritical CO₂ extraction of oil-containing seeds. *J. Am. Oil Chem. Soc.* *79*, 1261–1266.
- Van, C.N. (2010). *Maîtrise de l'aptitude technologique des oléagineux par modification structurale : applications aux opérations d'extraction et de transestérification in-situ.* phdthesis. Université de La Rochelle.
- Velasco, J., and Dobarganes, C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* *104*, 661–676.
- Venkateswarlu, G., Let, M.B., Meyer, A.S., and Jacobsen, C. (2004). Chemical and olfactometric characterization of volatile flavor compounds in a fish oil enriched milk emulsion. *J. Agric. Food Chem.* *52*, 311–317.
- Verleyen, T., Sosinska, U., Ioannidou, S., Verhe, R., Dewettinck, K., Huyghebaert, A., and Greyt, W.D. (2002a). Influence of the vegetable oil refining process on free and esterified sterols. *J. Am. Oil Chem. Soc.* *79*, 947–953.
- Verleyen, T., Sosinska, U., Ioannidou, S., Verhe, R., Dewettinck, K., Huyghebaert, A., and Greyt, W.D. (2002b). Influence of the vegetable oil refining process on free and esterified sterols. *J. Am. Oil Chem. Soc.* *79*, 947–953.
- Vigneron, M. (1954). *Fractionnements par solvants, extraction solide-liquide, extraction liquide-solide, fractionnements par chromatographie d'adsorption et de répartition, échanges d'ions.* Préface de M. le professeur Charonnat. 1re édition ... (Vigot frères).
- Viot, M., Tomao, V., Ginies, C., Visinoni, F., and Chemat, F. (2008). Microwave-integrated extraction of total fats and oils. *J. Chromatogr. A* *1196–1197*, 57–64.
- Vlahakis, C., and Hazebroek, J. (2000). Phytosterol accumulation in canola, sunflower, and soybean oils : Effects of genetics, planting location, and temperature. *J. Am. Oil Chem. Soc.* *77*, 49–53.
- (2009). *Temas Selectos en Aceites y Grasas Volumen 1- Procesamiento* (São Paulo (SP) : Editorial Blucher).