



**HAL**  
open science

# La texturation par détente instantannée [sic] contrôlée DIC dans le développements [sic] de nouvelles opérations d'extraction d'huiles des graines oleagineuses

Cherif Jablaoui

## ► To cite this version:

Cherif Jablaoui. La texturation par détente instantannée [sic] contrôlée DIC dans le développements [sic] de nouvelles opérations d'extraction d'huiles des graines oleagineuses. Génie des procédés. Université de La Rochelle; Université de Carthage (Tunisie), 2018. Français. NNT : 2018LAROS015 . tel-02009847

**HAL Id: tel-02009847**

**<https://theses.hal.science/tel-02009847>**

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.



**Laboratoire des Science de l'Ingénieur pour L'Environnement**

**LaSIE UMR 7356 CNRS**

**THÈSE**

**Cherif JABLAOUI**

**Pour obtenir le grade de :**

**Docteur de L'Université de la Rochelle et de l'Institut National d'Agronomie de Tunisie**

**Discipline : Génie des Procédés**

**La texturation par détente instantannée contrôlée DIC dans le développement de nouvelles opérations d'extraction d'huiles des graines oleagineuses**

**Soutenue le 28 septembre 2018**

**Devant la commission d'examen composée de :**

Thierry AUSSENAC	Professeur, Institut Polytechnique ; UniLasalle ; Beauvais	Rapporteur
Mehrez ROMDHANE	Professeur, École Nationale d'Ingénieurs de Gabès (Tunisie)	Rapporteur
Nourhène BOUDHRIOUA MIHOUBI	Professeur, institut supérieur de biotechnologie -Tunisie	Examinatrice
Karim ALLAF	Professeur, Génie des Procédés, Université de la Rochelle	Directeur
Bassem JAMOSSI	Professeur, Laboratoire Matériaux-Molécules (ISEFC-Tunisie)	Directeur
Colette BESOMBES	MCF-HDR, Génie des Procédés, Université de la Rochelle	Examinatrice
Francisco Velazquez Escobar	Docteur, Génie Chimique, Technische Universität, Berlin	Invité
Meher AFFES	Directeur général, Carthage Grains, Tunisie	Invité



## REMERCIEMENTS

Grâce au soutien des personnes que j'ai côtoyées durant toute la période de mes travaux de recherche, cette thèse a pu être pour moi le moment clé et la période la plus importante d'une vie intense et enrichissante.

J'adresse mes remerciements en premier lieu à mes deux directeurs de thèse ; Karim ALLAF et Bassem JAMOSSI ainsi que Colette BESOMBES et Lassaad HEDHLI, sans qui cette thèse n'aurait pas existé. De part leur soutien, persévérance et rigueur sans relâche durant ces trois années de thèse, nous avons pu ensemble mener ce projet à son terme.

D'autre part, je remercie tous les membres du « Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement LaSIE UMR 7356 CNRS ; Université de La Rochelle ; France, en particulier Xavier FEAUGAS, Nadine SEGUIN, Antony GELICUS, pour m'avoir accordé leur aide et leur amitié. 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, le temps qu'ils m'ont consacré et les fructueuses conversations que nous avons échangées.

Je tiens tout autant à remercier les industriels impliqués dans ce projet de recherche, la société Tunisienne « CARTHAGE GRAINS » et la société Française « PRESSE DE GASCOGNE », représentées respectivement par leurs directeurs, Messieurs Meher AFFES et Didier DUPOUTS. Egalement je remercie Le projet européen « Kreative Habitat » avec l'ensemble des partenaires impliqués, l'Université de Carlos III (Madrid, Espagne), l'Université de Minho (Braga, Portugal), CTAG (Centre Technologique de l'Automobile de Galice, Madrid, Espagne), CTC (Centre de technologie des composants, Santander, Espagne), IrRADIARE (Braga, Portugal) et l'Université de La Rochelle.

Je souhaite également remercier les membres du jury, Madame Nourhène BOUDHRIQUA MIHOUBI, Madame Colette BESOMBES et Monsieur Francisco Velazquez Escobar d'avoir accepté de juger ces travaux de thèse, ainsi que les deux rapporteurs de ce manuscrit de thèse, Messieurs Thierry AUSSENAC et Mehrez ROMDHANE. Leur intérêt pour mes travaux, leurs analyses critiques et la discussion qui ont eu lieu lors de la préparation de la soutenance de thèse m'ont permis d'établir des échanges très constructifs avec eux.

Enfin j'aime bien remercier mes proches, dont le soutien permanent y est pour beaucoup dans l'achèvement de ce travail. Ma famille : mes parents qui sont la source de mes joies, secret de ma force, maman « Tounes » dans ta beauté, ta patience et ton dévouement pour moi et papa « Abdelkarim » dans ton détermination et honnêteté ainsi que mes sœurs Faouzi et Lassad, mes belles sœurs Henda et Hejja.

Amis et collègues durant ces trois ans. En particulier ghrab mahmoud, Deeb ahmad, kalfaoui amira, rachid cherif, zaeiter amal, ayadi amin, mahjoubi khaled, jlali naceur, hamouda sabeur, essid wael, ayadi ahmad, arfaoui amin, rahoui khalil, khriouf soufiane et Abbassi kais. Pour m'avoir encouragé et motivé sans fléchir durant cette thèse.





## Liste des Abreviations

DIC	Détente Instantanée Contrôlée
MFA	Multi-Flash Autovaporisation
HTST	Haute température courte durée/
MD	Macération Dynamique
RSM	Méthodologie de Surface de Réponse
CWD	Coupled Washing-Diffusion (couple lavage/diffusion)
$\delta Y_s$	Accessibilité initiale (g H <sub>2</sub> O/100 g MS)
$D_{eff}$	Diffusivité effective
RM	Matière Première
TMH	Tetramethylammonium hydroxide
b. s /db	Base sèche (dry basis)
DoE	Design of Experiment (Conception expérimentale)
ANOVA	Analyse de la Variance
GC-MS	Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectroscopie de Masse
GC	Chromatographie Gazeuse
HPLC	Chromatographie Phase liquide
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
$Y_{oil}$	Rendement maximal d'huile
MASE	microwave-assisted Soxhlet or solvent extraction
$Y_{huile-Pr}$	Rendement par extraction par pressage
IR	Taux d'amélioration
RY	Rendement Relatif
RIY	Rendement Industriel Relatif
RTO	Taux Total d'huile
AGMI	Acide Gras Mono-Insaturé
AGPI	Acide Gras Poly-Insaturé
CTP	Point de traitement Central
S	Surface Spécifique
$X_s$	Concentration de soluté
$K_e$	Coefficient d'interaction du soluté avec le solvant
$W_e$	Coefficient de dissolution à l'équilibre
$W_{solv}$	Concentration de Soluté dans le solvant
$\vec{V}_e$	Vitesse absolue du soluté
$\vec{V}_m$	Vitesse absolue de la matrice
$\rho_e$	Densité apparente du soluté
$\rho_m$	Densité apparente de la matrice
$E_a$	Energie d'activation
$R^2$	Coefficient de Régression
$X_i$	Facteurs (variables opératoires)
$Y$	Variable réponse mesurée

$\beta_i$	Coefficients de régression
$\varepsilon$	Erreur aléatoire
OCl <sub>s</sub>	Les organochlorés
OP <sub>s</sub>	Les organophosphorés
CAs	Les carbamates
W	Teneur en eau/ humidité
FA	Fatty acids
CCD	Central composite design
TRY	Time to get to Reference Yield



## RESUME

Durant les dernières années, les études des procédés de trituration ou d'extraction des huiles végétales à partir des graines oléagineuses se sont concentrées sur les impacts environnementaux, la consommation énergétique et les qualités nutritionnelles. Les travaux de recherche ont donc visé l'étude de l'intensification des procédés d'extraction des huiles et de leur raffinage à travers leur décontamination phytosanitaire, grâce à la texturation par Détente Instantanée Contrôlée DIC et à la technologie d'autovaporisation multi-flash (MFA), respectivement.

D'une part, ces travaux de recherche ont porté sur l'impact d'une texturation par la technologie de (DIC), qui est à l'origine d'une modification de l'aptitude technologique des graines, vis-à-vis de l'extraction et de la préservation de la qualité nutritionnelle des huiles extraites. Appliquée sur des graines oléagineuses (graines de colza et de soja) et sur la base d'un bilan quantitatif (rendements en huile), cette étude met en évidence l'impact de la technologie DIC comparée à des prétraitements conventionnels tels que la cuisson, le concassage, l'aplatissage et le traitement par expandeur.

D'autre part, sur la base d'une modélisation phénoménologique, les cinétiques d'extraction ont aussi été étudiée en vue de comparer les paramètres cinétiques d'extraction d'huiles végétales, citées plus haut, tels que la diffusivité effective et l'accessibilité initiale, par rapport aux systèmes conventionnels. Les résultats indiquent l'amélioration de la cinétique d'extraction des matières traitées par DIC d'une part, et la préservation de la qualité nutritionnelle des composés extraits, d'autre part.

Enfin, les travaux fondés sur la technologie d'autovaporisation multi-flash (MFA) ont porté sur le raffinage des huiles extraites principalement au plan de son contenu phytosanitaire. L'efficacité de cette technologie a été prouvée dans l'objectif d'une décontamination des résidus de pesticides (organochlorés) dans le cas de l'huile de colza brute.

### **Abstract**

Recently, studies of structural pretreatment and improvement of the sector of vegetal oil extraction from oilseeds have focused on the intensification of the concerned processes in both aspects of performance (environmental impacts, energy consumption, and kinetics) and quality (nutritional content, sensorial attributes...). Therefore, this research aimed to study the improvement of oil extraction processes and their phytosanitary decontamination, based on DIC texturing and multi-flash autovaporization (MFA), respectively.

First, the effect DIC texturing technology was studied as structural pretreatments in improving the technological aptitudes of processing seeds such as rapeseed and soybean, regarding the extraction kinetics and yields, and the preservation of the nutritional composition of the extracted oils. DIC was studied based on quantitative assessments of oil (yields, composition...), highlighting its impact following the conventional pretreatments such as cooking, crushing, flattening, and expanding.

Furthermore, founded on the Coupled Washing Diffusion CWD phenomenological model, in the specific cases of Negligible External Resistance NER extraction kinetics were also conducted to determine the fundamental extraction parameters of solvent vegetal oil extraction kinetics, such as the effective diffusivity and the starting accessibility, compared to conventional systems. The results denoted the improvement of extraction kinetics of the materials treated with DIC, on the one hand, and the preservation of the nutritional quality of the extracted compounds, on the other hand.

Finally, this work focused on the study of multi-flash autovaporization (MFA) technology and its effect on the phytosanitary aspect of the extracted oils. The effectiveness of this technology has been proven for pesticide residue decontamination (organochlorine) of crude rapeseed oil.



## Table des matières

Remerciements.....	iii
Résumé .....	viii
PARTIE I. INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I.A. Contexte de l'étude .....	3
CHAPITRE I.B. Principaux objectifs de la thèse .....	5
CHAPITRE I.C. Plan et organisation du document .....	7
production scientifique .....	7
PARTIE II. ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES .....	9
CHAPITRE II.A. Les huiles végétales .....	11
II.A.1. Généralité .....	11
II.A.2. Aspects généraux des lipides .....	11
II.A.3. Composition-propriétés et stabilité (préservation).....	12
II.A.3.1. Composition des huiles végétales .....	12
II.A.4. Qualité d'une huile alimentaire .....	16
II.A.4.1. Critères de contrôle de la qualité d'une huile .....	16
II.A.4.2. Paramètres influençant la qualité d'une huile .....	16
II.A.5. Contexte agricole mondial de la culture des grains oléagineux .....	17
II.A.6. Productions, structure et Composition des graines .....	18
II.A.6.1. Grains de soja .....	18
II.A.6.2. Colza.....	21
CHAPITRE II.B. Extraction des lipides.....	23
II.B.1. Procédés d'extraction des huiles .....	23
II.B.1.1. Extraction mécanique .....	23
II.B.2. Extraction industrielle par solvant organique .....	28
II.B.3. Facteurs influençant la performance de l'extraction .....	29
II.B.3.1. Nature et Composition du solvant.....	29
II.B.3.2. Surface d'échange et taille de particule .....	32
II.B.3.3. Température de l'extraction.....	32
II.B.3.4. Effet du temps ou durée d'extraction .....	33
II.B.3.5. Degré d'agitation .....	33
CHAPITRE II.C. Procédés industriels de production d'huile végétale .....	35
II.C.1. Procédés d'extraction d'huile à partir de graines oléagineuses.....	35
II.C.2. Procédés de traitement (mécanique, thermique, enzymatique) des oléagineux et impact sur l'aptitude technologique des grains.....	36
II.C.2.1. Traitements mécaniques .....	36
II.C.2.2. Traitements thermiques .....	39
II.C.2.3. Traitement enzymatique .....	39
II.C.3. Procédés alternatifs d'extraction d'huile .....	40
II.C.3.1. Extraction assistée par Ultrason .....	41
II.C.3.2. Extraction d'huile végétale par CO2 supercritique.....	41

II.C.3.3.	Extraction assistée par micro- ondes (MASE) .....	42
II.C.3.4.	Impact des procédés d'extraction sur la qualité et la stabilité d'huile.....	43
CHAPITRE II.D.	Les Produits Phytosanitaires dans huiles végétales .....	45
II.D.1.	Généralité .....	45
II.D.1.1.	Classification des pesticides .....	45
II.D.2.	Occurrence des pesticides dans les grains oléagineux.....	46
II.D.3.	Décontamination des pesticides.....	47
II.D.3.1.	Devenir des résidus de pesticides au cours des procédés d'extraction .....	47
II.D.3.2.	Dégradation des résidus de pesticides durant le raffinage .....	48
II.D.4.	Conclusion .....	49
PARTIE III.	MATERIALS AND METHODS.....	51
CHAPITRE III.A.	Matériels, protocoles et techniques d'analyse et d'identification .....	53
III.A.1.	Matières premières .....	53
III.A.1.1.	Grains de soja .....	53
III.A.1.2.	Grains de colza.....	53
III.A.1.3.	Huile de colza.....	54
III.A.2.	Standards analytiques et produits chimiques .....	54
III.A.2.1.	Standards pesticides.....	54
III.A.2.2.	Standards de tocophérols.....	54
III.A.2.3.	Solvants organiques et produits chimiques.....	54
III.A.2.4.	Techniques d'analyses .....	54
III.A.2.4.1.	Détermination de l'humidité .....	55
III.A.2.4.2.	Détermination de la granulométrie.....	56
III.A.2.4.3.	Détermination de la masse volumique absolue .....	56
III.A.2.4.4.	Chromatographie en phase gazeuse (analyses des acides).....	57
III.A.2.4.5.	Chromatographie phase liquide .....	57
III.A.2.4.6.	Extraction and dosage des organochlorés.....	57
III.A.2.4.7.	Etude de la volatilité des composés .....	59
III.A.2.4.8.	La volatilité relative .....	59
III.A.2.5.	Extraction and dosage des organochlorés.....	57
III.A.2.6.	Extraction and dosage des organochlorés.....	57
III.A.2.7.	Etude de la volatilité des composés .....	59
III.A.2.8.	La volatilité relative .....	59
III.A.3.	Opérations de prétraitement et d'extraction.....	59
III.A.3.1.	Traitement par détente instantanée contrôlée.....	59
III.A.3.2.	Traitement et séchage par multi-flash autovaporisation (MFA) .....	60
CHAPITRE III.B.	Techniques et Opérations d'extraction.....	63
III.B.1.	Extraction par presse mécanique .....	63
III.B.2.	Extraction par solvant.....	64
III.B.2.1.	Opération conventionnelle d'extraction par solvant .....	64
III.B.2.2.	Extraction assistée par ultra-sons.....	65
III.B.2.3.	Etude de la cinétique d'extraction et modélisation phénoménologique.....	66
III.B.3.	Art de stratégie expérimentale et analyse statistique .....	67
III.B.3.1.	Analyses statistiques.....	69
III.B.3.2.	Plan d'expérience pour les traitements DIC.....	69
PARTIE IV.	RESULTS AND DISCUSSIONS .....	71
CHAPITRE V.A.	Instant controlled pressure-drop (DIC) treatment to enhance the industrial soybean oil extraction .....	73

Abstract .....	73
V.A.1. Introduction .....	73
V.A.2. Materials and methods.....	77
V.A.2.1. Raw materials .....	77
V.A.2.2. Experimental Methodology .....	78
V.A.3. Experimental set up.....	79
V.A.4. Solvent extraction of soybean oil .....	80
V.A.4.1. Randall extraction.....	81
V.A.4.2. Dynamic Maceration (DM) .....	81
V.A.5. Study and modeling of the kinetic extraction .....	81
V.A.6. Assessments and Characteristics.....	83
V.A.6.1. Measure of Moisture Content .....	83
V.A.6.2. Gas chromatography analysis.....	83
V.A.7. Design of Experiment DoE .....	83
V.A.8. Results and discussions.....	84
V.A.8.1. Impact of DIC processing parameters on yield extraction .....	84
V.A.8.2. Statistical analysis .....	85
V.A.8.3. Impact of DIC treatment on cracked soybean seeds.....	86
V.A.8.4. Impact of DIC treatment on flaked soybean seeds .....	86
V.A.8.5. Impact of DIC treatment on expanded soybean seeds .....	87
V.A.8.6. Impact of DIC on extraction kinetics.....	87
V.A.8.7. Impact of DIC on the quality of soybean oil .....	89
V.A.8.8. Industrialization of DIC technology .....	90
V.A.9. Conclusion .....	91
CHAPITRE V.B. Etude de l'Impact d'une texturation par la technologie DIC sur le procédés d'extraction d'huile de colza (extraction par presse et par solvant organique).....	93
V.B.1. Introduction.....	93
V.B.2. Méthodologie et Protocole expérimental .....	93
V.B.3. Impact de la texturation par DIC sur le rendement d'extraction par presse mécanique .....	94
V.B.3.1. Grain de colza variété Jura.....	96
V.B.3.2. Grain de colza variété PR 72 (Pioneer 72) .....	96
V.B.3.3. Grain de colza variété Trappeur .....	97
V.B.4. Impact de l'Autovaporisation sur le rendement d'huile résiduelle au niveau de tourteau de colza .....	97
V.B.4.1. Tourteau colza variété Jura: .....	99
V.B.4.2. Tourteau colza variété PR72 (Pioneer 72) .....	99
V.B.4.3. Tourteau colza variété Trappeur .....	100
V.B.5. Impact de la texturation par DIC sur la qualité d'huile extraite par presse .....	100
V.B.5.1. Impact sur la qualité d'huile (variété Jura) .....	101
V.B.5.2. Impact sur la qualité d'huile (variété PR72) .....	101
V.B.5.3. Impact sur la qualité d'huile (variété trappeur.....	102
V.B.6. Conclusion .....	106
CHAPITRE V.C. Instant Controlled Pressure-Drop DIC as New Intensification Ways for Vegetal Oil Extraction.....	107
V.C.1. Introduction.....	107

V.C.2.	Phenomenological Analysis and Intensification Ways of Solvent Extraction Process.....	108
V.C.3.	Material and method.....	111
V.C.3.1.	Raw material.....	111
V.C.3.2.	Phenomenological Approach of Solvent Extraction Procedure .....	112
V.C.3.3.	Main intensification ways .....	116
V.C.3.4.	Assessments and characterization .....	118
V.C.4.	Results and discussion .....	119
V.C.4.1.	Oil yields issued from differently assisted operations of solvent extraction .....	119
V.C.4.2.	Kinetics of vegetal oil extraction.....	120
V.C.4.1.	Impact on oil quality .....	124
V.C.5.	Conclusion .....	127
CHAPITRE V.D.	Phytosanitary Decontamination of Crude Rapeseed Oil by Instant Multi-Flash Autovaporization (MFA) .....	129
Abstract	.....	129
Practical applications.....	.....	129
V.D.1.	Introduction.....	130
V.D.2.	Materials and methods.....	131
V.D.2.1.	Raw materials and Chemicals and Analytic Standards .....	131
V.D.2.2.	Experimental Methodology .....	132
V.D.2.3.	Treatment of crude oil by multi-flash autovaporization MFA.....	133
V.D.2.4.	Assessments and quality measurements .....	135
V.D.2.5.	Design of Experiments DoE.....	136
V.D.3.	Results and Discussion.....	137
V.D.3.1.	Determination and identification of pesticides residues .....	137
V.D.3.2.	Study of pesticides volatility .....	138
V.D.3.3.	Pesticide decontamination of rapeseed oil by multi-flash autovaporization MFA .....	139
V.D.3.4.	RSM modeling and optimization of decontamination of organochlorine pesticides of crude rapeseed oil .....	140
V.D.3.5.	Impact of multi-flash autovaporization MFA in the quality of crude rapeseeds oil.....	141
V.D.4.	Conclusion .....	145
PARTIE VI.	Conclusion générale et PERSPECTIVES .....	147
CHAPITRE VI.A.	Conclusion générale.....	149
CHAPITRE VI.B.	Perspectives .....	153
References .....	.....	155

## Liste des figures

Figure 1. différentes structures de lipides [7] .....	12
Figure 2. Structure generale des acides gras[5] .....	13
Figure 3. Structures des principaux phospholipides [13] .....	14
Figure 4. Structure chimique des tocophérols et Les polyphénols [25] .....	15
Figure 5. Répartition de la production mondiale (A) des graines d'oléagineux et (B) d'huiles végétales en 2006 [36] .....	17
Figure 6. Structure des cellules de grains de soja ; (PB) molécule de protéine et (OB) molécules huileuses [40]. ...	20
Figure 7. Configuration d'une presse en continue [53] .....	24
Figure 8. Presse mono-vis développée selon le concept d'une double étape de compression [59] .....	27
Figure 9. Procédés classiques d'extraction d'huile à partir de graines oléagineuses ([87]. .....	35
Figure 10. Configuration d'un expandeur en continue [97] .....	37
Figure 11. Images de grain de soja avant et après extrusion rapporté par Campbell and Glatz 2009 [40]. .....	38
Figure 12. installation simplifié d'une extraction par CO2 supercritique [125] .....	42
Figure 13. Différentes phases thermodynamiques de texturation par DIC. ....	60
Figure 14. Schematic diagram of DIC system: 1. processing vessel; 2-a. vacuum tank; 2-b. vacuum pump; 3. quick pneumatic motion valve; 4. steam generator; 5. air compressor; 6. reservoir of liquid; 7. Atmospheric pressure valve. ....	60
Figure 15. Procèdes de traitement par la technologie de multi-flash autovaporization MFA: 1/ Treatment vessel; 2/ Compressed air-heating source; 3/ Water-ring vacuum pump; 4/ Large section-instant opening valve; 5/ Vacuum tank; 6/ Generator of compressed air; 7/ Control and command board. ....	62
Figure 16. Variation de profil de la pression et de la température durant les étapes de traitement par multi-flash autovaporisation. ....	62
Figure 17. Presse mécanique model P500R .....	63
Figure 18. Cycle d'expansion et de compression induit par ultrasons. ....	65
Figure 19. Détermination expérimentale de la diffusivité effective $D_{eff}$ et de l'accessibilité initiale $\delta Y_s$ (modèle diffusionnel). ....	67
Figure 20. Répartitions des points au niveau d'un plan composite centré. ....	68
Figure 21. Process flow diagram solvent extraction of soybean oil production .....	76
Figure 22. Diagram and experimental protocol of soybean oil extraction inserting a DIC texturing stage. ....	79
Figure 23. Schematic diagram of DIC system: 1/ Treatment vessel; 2/ Vacuum tank; 3/ Large section-instant opening valve; 4/ Water-ring vacuum pump; 5/ Saturated steam generator with condensed water trap; 6. Control and command board. ....	80
Figure 24. Different stages of DIC treatment: A/ to place the product in treatment vessel, B/ first vacuum stage, C- inject saturated dry steam, D-high pressure/high temperature, E-pressure abruptly dropped toward a vacuum, F-second vacuum stage, G-releasing atmospheric pressure. ....	80
Figure 25. Variation of oil yields versus DIC treatments .....	85
Figure 26. Impact of DIC Parameters on oil yields in cracked C, flaked CF, and expanded CFEx soybean seeds.....	86
Figure 27. Impact of Instant Controlled Pressure-Drop DIC texturing on oil extraction kinetics of differently pretreated soybeans. ....	88
Figure 28. Protocole appliqué pour l'extraction de l'huile à partir des grains de colza .....	93

Figure 29. analyse statistique de l'impact de la variation des paramètres DIC sur le rendement d'extraction par presse mécanique .....	95
Figure 30. Analyse statistique de l'impact des paramètres DIC sur le rendement d'huile résiduelle au niveau du tourteau des grains de colza. ....	98
Figure 31. Diagram of experimental protocol of the current study including soybean and rapeseed oil extraction mainly using DIC texturing and/or ultrasound-assisted solvent extraction as intensification ways. ....	115
Figure 32. Schematic diagram of DIC laboratory scale unit: 1/ Treatment vessel; 2/ Vacuum tank; 3/ Large section-instant opening valve; 4/ water-ring vacuum pump; 5/ Saturated steam generator with condensed water trap. ....	116
Figure 33. Different stages of DIC and expanding treatments: A/ to place the product in treatment vessel, at atmospheric pressure and establishing a first vacuum stage for expanding and DIC, respectively; B/ to inject saturated dry steam increasing pressure and temperature till the treatment level, C/ to maintain the high pressure/high temperature for dozens of seconds, D/ to abruptly drop the pressure toward a vacuum (3-5 kPa) for DIC and towards atmospheric pressure, for expanding, E/ to release the system from the vacuum towards the atmosphere pressure (for DIC) and to perform a cooling stage from 100 °C towards an almost ambient temperature, for expanding. ....	117
Figure 34. Compared effects of various oleaginous materials versus different intensification of n-hexane solvent extraction processes, which are the conventional Solvent Extraction CSE; Ultra-Sound-assisted US-SE, Instant Controlled Pressure-Drop pretreatment DIC-SE, and DIC-US-SE.....	120
Figure 35. Compared kinetics of A/ Conventional Solvent Extraction <b>CSE</b> , B/ Ultrasound assisted solvent extraction <b>US-SE</b> , C/ Instant Controlled Pressure-Drop DIC-texturing as a structural pretreatment prior to the solvent extraction <b>DIC-SE</b> , and D/ Coupled DIC-texturing/US-assisted <b>SE DIC/US-SE</b> of various oleaginous samples. ....	122
Figure 36. Experimental protocol of rapeseeds oil decontamination by Multi-flash autovaporization MFA.....	132
Figure 37 (A and B). Schematic diagram of multi-flash autovaporization MFA system: 1/ Treatment vessel; 2/ Compressed air-heating source; 3/ Water-ring vacuum pump; 4/ Large section-instant opening valve; 5/ Vacuum tank; 6/ Generator of compressed air; 7/ Control and command board. ....	134
Figure 38. Chromatogram of the pesticide standard mixture at 100 µg. mL <sup>-1</sup> . (1) Tetrachloro-m-xylène. (2) α-BHC. (3) β-BHC. (4) γ-BHC (Lindane). (5) δ-BHC. (6) Heptachlore. (7) Aldrin. (8) Heptachlore epoxide. (9) γ-Chlordane. (10) Endosulfane. (11) α-Chlordane. (12) 4.4-DDE. (13) Dieldrin. (14) Endrin. (15) 4.4-DDD. (16) Endosulfan. (17) Endrin aldehyde. (18) 4.4-DDT. (19) Endosulfan sulfate. (20) Methoxychlore. (21) Endrin ketone. (22) Decachlorobiphenyl.....	137
Figure 39. Mass chromatograms of organochlorine pesticides in the degummed rapeseed oil: (1) Tetrachloro-m-xylène; (2) Aldrin; (3) γ-chlordane; (4) Dieldrin; and the intern-standard (P-Terphenyl) after the treatments MFA-7. ....	138
Figure 40. Vapor pressures versus temperature .....	138
Figure 41. Variation of Pesticides concentrations versus MFA treatments .....	139
Figure 42. Pareto chart, general trends, and response surface of the effect multi-flash autovaporization MFA decontamination of organochloride pesticides (mg pest/kg oil) .....	140



## Liste des tableaux

Table 1. Typical fatty acid compositions (% wt) of selected oils and fats [9] .....	13
Table 2. Différentes fractions de stérols (campesterol, stigmastérol and $\beta$ -sitostérol) dans huiles végétale [16]....	14
Table 3. Teneur en tocophérol dans les principales huiles végétales (mg/kg équivalent ppm)[20].....	15
Table 4. Répartition mondiale de la production de graines de soja ([36]) .....	18
Table 5. Principaux acides gras en fonction de leurs structures [36]. .....	21
Table 6. Répartition des principaux acides gras au niveau d'huile de colza [50]. .....	22
Table 7. Principaux résultats de l'étude de l'influence des conditions opératoires de pressage d'oléagineux en presse à vis .....	26
Table 8. Variation de la capacité et de rendement d'une extraction par presse « ANDERSON SUPER DUO 33 et 55 » en fonction de type de grains traités[58].....	27
Table 9. les solvants les plus usuels et leurs propriétés physiques [70]. .....	30
Table 10. Comparaison des différentes techniques d'extraction d'huile en fonction de la qualité, rendement et consommation de solvant ([115], [109]; [116]) .....	40
Table 11. Effet des différents procédés sur la qualité d'huile de soja [130] .....	43
Table 12. Quelques familles chimiques de pesticides, leurs cibles principales et leur classement CIRC.....	46
Table 13. Gamme de concentration (d'étalonnage) des standards de pesticides mixte (8081).....	58
Table 14. Plan d'expérience DIC pour les grains de colza et de soja.....	69
Table 15. plan d'expérience MFA pour huile de colza.....	70
Table 16. Soybean seeds composition (% dry weight basis $\pm$ standard-deviation).....	75
Table 17. content of fatty acids in soybean oil [164] .....	75
Table 18. Oil yields for 6-h Randall extraction of differently-pretreated samples of cracked (C), flacked (CF), and expanded (CFEx), and their DIC textured forms (C-DIC), (CF-DIC), and (CFEx-DIC) soybeans.....	84
Table 19. Parameters of the Coupled Washing Diffusion CWD phenomenological model (effective diffusivity $D_{eff}$ and starting accessibility $\delta Y_s$ ) and TRY (Time to get the Reference Yield).....	89
Table 20. Evolution of fatty acids distribution after a DIC-texturing.....	89
Table 21. Main data of industrial scale DIC treatment of soybean. ....	90
Table 22. Variation du rendement d'extraction par presse mécanique .....	94
Table 23. Modèle mathématique de l'impact des facteurs DIC sur le rendement d'extraction par presse mécanique.....	97
Table 24. Impact de la texturation par DIC sur le rendement d'extraction d'huile résiduelle par solvant.....	97
Table 25. Modèle mathématique de l'impact des facteurs DIC sur le rendement en huile au niveau du tourteau de colza.....	100
Table 26. Evaluation de la teneur en tocophérols et de la distribution en acides gras pour l'huile de colza (variété Jura).....	103
Table 27. Evaluation de la teneur en tocophérols et de la distribution en acides gras pour l'huile de colza (variété PR72). .....	103
Table 28. Evaluation de la teneur en tocophérols et de la distribution en acides gras pour l'huile de colza (variété Trappeur).....	103
Table 29. Impact of DIC treatment and ultrasound treatment on extraction kinetics: Yields done by Randall, 55°C; 160 min; kinetics done by Dynamic Maceration DM related by Coupled Washing Diffusion CWD	

phenomenological model with ( $D_{\text{eff}}$ and $\delta Y_s$ ) as model factors and equivalent time (min) to get the same yields equivalent to the conventional solvent extraction.....	125
Table 30. Variation of fatty acids profiles and content for different tocopherols fractions in soybean oil.....	126
Table 31. Variation of fatty acids profiles and content of different tocopherols fractions in rapeseed oil.....	126
Table 32. Independent variables (factors) and levels used in the treatment experimental process.....	137
Table 33. Multi-flash autovaporization MFA decontamination: Impact of parameters on pesticide concentration .....	139
Table 34. Empirical models of concentrations of pesticide compounds versus MFA parameters .....	140
Table 35. Impact of multi-flash autovaporization treatments on crude degummed rapeseed oil quality.....	141
Table 36. Statistical analyses (Anova) of effects on changes in Fatty acid profiles.....	143
Table 37. Statistical analyses (Anova) of effects on variation of tocopherol content.....	144

# **PARTIE I. INTRODUCTION GÉNÉRALE**



## **CHAPITRE I.A.**

### **CONTEXTE DE L'ETUDE**

Avec la croissance mondiale de l'exploitation des huiles végétales que ce soit à l'échelle alimentaire ou pour des applications industrielles (biodiesel), des industriels recherchent des technologies de trituration innovantes, ainsi que l'optimisation des procédés de production.

Comme tous mécanismes ou procédés d'extraction, l'amélioration de la trituration s'oriente vers une intensification permettant d'augmenter le rendement, les cinétiques d'extraction, tout en assurant la préservation de la qualité technologique des aliments, ainsi que vers une minimisation des coûts de production.

Le procédé conventionnel actuel de transformation des graines oléagineuses met en œuvre une succession d'opérations de prétraitements qui précèdent l'extraction (séchage, concassage, aplatissage, cuisson). L'extraction par presse mécanique est généralement effectuée à faibles températures et est suivie d'une extraction de l'huile résiduelle par solvant organique. Pour garantir la qualité recherchée par le consommateur, l'huile obtenue doit subir une succession de procédés de raffinage (dégommage, désodorisation, neutralisation et décoloration) permettant d'éliminer la majorité des impuretés et contaminants.

Le développement d'une nouvelle technologie ou technique d'extraction des huiles végétales, à partir d'une matière végétale, repose sur des études fondamentales, expérimentales, mais aussi sur l'évaluation des impacts environnementaux et technico économiques de ces nouvelles technologies. L'intensification de l'extraction par presse mécanique vise à augmenter les rendements d'extraction, réduire la durée de l'opération (accélérer la cinétique d'extraction), préserver la qualité du produit fini et, si possible, aboutir à une diminution du coût de l'opération (consommation énergétique). Dans le cas de l'extraction par solvant à partir des graines oléagineuses, le transfert de la matière (huile et solvant) est limité par la barrière que constitue la structure cellulaire des graines. Ainsi, afin d'aboutir à l'intensification de cette opération, nous pouvons tester les points suivants :

- 1- Intensification du transfert en agissant sur le degré d'agitation du solvant.
- 2- Optimiser la taille des particules par maîtrise du barème de broyage des graines.
- 3- Application de prétraitements enzymatiques, thermiques, mécaniques...

A partir de ces considérations, plusieurs techniques innovantes ont été mises au point et proposées, telles que l'extraction assistée par ultrasons, CO<sub>2</sub> supercritique et par micro-ondes. Ces techniques avaient pour objectif d'améliorer les aspects suivants :

## Introduction générale

- 1- Interaction entre le solvant et la matière
- 2- Diffusion du solvant dans la structure végétale
- 3- Diffusion du soluté dans le solvant utilisé

Malgré la conception de telles techniques capables d'améliorer les procédés d'extraction, ils ne répondent pas à toutes les problématiques d'intensification et d'amélioration pour l'extraction des huiles végétales au niveau industriel.

Dans notre travail de recherche, nous proposons une intervention au niveau de la structure végétale par l'application de traitements utilisant la technologie de DIC. Cette technologie basée sur l'instantanéité de la détente vers le vide, générant un phénomène d'autovaporisation, est à l'origine d'une modification de l'aptitude technologique des graines traitées. Afin de bien maîtriser l'intensification de l'opération d'extraction, une modélisation phénoménologique est indispensable ; elle nous permet d'identifier l'ensemble des facteurs limitants et donc de proposer des voies d'amélioration.

La culture des graines oléagineuses nécessite l'utilisation de pesticides, qui peuvent donc se retrouver dans les graines, mais aussi dans l'huile végétale. Pour assurer la sécurité alimentaire, il est donc indispensable de développer des technologies de décontamination des produits finis, que ce soit l'huile végétale ou le tourteau associé. Dans cet objectif, cette étude propose l'application de la technologie de Multi-Flash Autovaporisation (MFA), qui est basée sur le mécanisme de détente instantanée vers le vide, capable d'aboutir à l'élimination des molécules par autovaporisation, en fonction de la concentration et de la volatilité initiale de ces dernières, tout en préservant la qualité nutritionnelle du produit traité.

## **CHAPITRE I.B.**

### **PRINCIPAUX OBJECTIFS DE LA THESE**

Notre travail de recherche a été réalisé grâce à la collaboration de trois partenaires : le LaSIE-UMR CNRS7356, Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement de l'«Université de la Rochelle» qui développe les équipements DIC et MFA ; l'Institut Polytechnique Unilasalle spécialisé dans les analyses physico-chimiques ; et «Carthage grains», entreprise tunisienne, qui a eu la charge de gérer la fourniture de la matière première (graines de colza et soja) avec les différentes opérations de prétraitement de la matière (concassage, aplatissement... exceptée la DIC).

Cette thèse, intitulée « Etude des opérations de texturation des graines oléagineuses et intensification de l'extraction des huiles végétales : Analyse phénoménologique des processus, modélisation de la cinétique d'extraction et applications industrielles », a pour objectifs :

- 1- Evaluation de l'impact d'une texturation par la technologie de détente instantanée contrôlée sur les performances d'une trituration par presse mécanique et d'une extraction par solvant organique.
- 2- Etude de l'impact du couplage de la technologie DIC avec une extraction assistée par ultrasons sur la cinétique d'extraction par solvant (diffusivité effective et accessibilité initiale).
- 3- Etude de l'impact de différentes technologies développées sur la qualité nutritionnelle de l'huile extraite.
- 4- Etude de l'industrialisation de la technologie DIC pour opération d'extraction d'huile de soja.
- 5- Evaluation de l'efficacité de la technologie de Multi-Flash Autovaporisation (MFA) sur l'élimination des résidus de pesticides organochlorés contenus dans l'huile de colza dégommée.





## CHAPITRE I.C.

### PLAN ET ORGANISATION DU DOCUMENT

Cette thèse est répartie en quatre chapitres. Une partie bibliographique qui met en évidence tous les travaux effectués dans les domaines cités ci-dessus (chapitre 1). Après Une description de L'ensemble des matières premières, techniques analytiques, dispositifs expérimentaux et technologies utilisés pour cette étude sont décrits dans le chapitre 2. Un troisième chapitre récapitulant l'ensemble des résultats et discussions comporte quatre sous-chapitres. L'impact d'une texturation par la technologie DIC sur le procédé d'extraction d'huile de colza (extraction par presse et par solvant organique), L'effet de la DIC pour l'extraction d'huile de soja à différents niveaux (graines concassées, aplaties et expansées) (sous-chapitre-2), impact des paramètres opératoires d'une texturation sur les paramètres de la cinétique d'extraction par le n-hexane (effet combiné de la DIC et une extraction assistée par ultrasons). Enfin, une étude de la décontamination phytosanitaire (résidus des pesticides organochlorés) d'huile de colza par la technologie de Multi-Flash Autovaporisation (MFA) (sous-chapitre 4).

### PRODUCTION SCIENTIFIQUE

- Cherif JABLAOUI; Colette BESOMBES; Bassem JAMOSSI; Hanen ben ISMAIL; Larbi RHAZI; Karim ALLAF, Phytosanitary Decontamination of Crude Rapeseed Oil by Instant Multi-Flash Autovaporization (MFA), Saudi J. Eng. Technol., Vol-3, Iss-8 (Aug, 2018): 503-514. Article.
- Cherif JABLAOUI<sup>1,2</sup>; Amal ZEAITER<sup>1,3</sup>, Kamel BOUALLEGUE<sup>1,4</sup>, Bassam JEMOUSSI<sup>5</sup>; Colette BESOMBES<sup>1</sup>; Tamara ALLAF<sup>6</sup>; Karim ALLAF<sup>1</sup>, Instant Controlled Pressure-Drop DIC as New Intensification Ways for Vegetal Oil Extraction In Farid CHEMAT - Green Food Processing Techniques: Preservation, Transformation and Extraction; editorial Elsevier; 50 Hampshire Street, Cambridge MA 02139.
- Cherif JABLAOUI; Colette BESOMBES; Bassem JAMOSSI; Larbi RHAZI; Karim ALLAF, Instant controlled pressure-drop (DIC) treatment as relevant texturing soybeans and enhancing the industrial oil extraction, Food and Bioprocess Technologies. Article.
- Cherif JABLAOUI; Colette BESOMBES; Bassem JAMOSSI; Karim ALLAF, How to intensify the phenomena of drying and pressing extraction of rapeseed oil?, 6<sup>th</sup> Maghreb Conference on Drying Sciences and Technologies.



## **PARTIE II. ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES**



## **CHAPITRE II.A.**

### **LES HUILES VEGETALES**

#### **II.A.1. Généralité**

Les huiles végétales sont constituées de composés non volatiles, qui se caractérisent par leurs intérêts technologique et nutritionnel, mais aussi par leurs propriétés physico-chimiques. Au sein des plantes, les huiles se localisent généralement dans les structures dure et ligneuse de la graine ou au niveau des noyaux et se trouvent sous forme de petites gouttes enfermées dans les cellules oléifères. En raison d'une consommation qui augmente proportionnellement à la croissance démographique mondiale et d'une place primordiale au niveau de l'alimentation humaine, la production d'huile végétale représente, en moyenne, 75% du total de la production mondiale en corps gras. La production d'huile comestible a augmenté jusqu'à atteindre le record de 93 millions de tonnes (Mt) durant la saison 2002-2003, avec une prédominance de la production d'huile végétale, qui représente 91.8 millions de tonnes, contre 1.2 Mt pour l'huile extraite à partir d'animaux marins [1].

Avec un pourcentage qui a dépassé 30 % en 2015 [2], la production mondiale moyenne annuelle des huiles végétales, entre les années 1996 et 2000, représente  $105.10^6$  tonnes. Il est prévu qu'elle atteigne une valeur supérieure à  $184,7.10^6$  tonnes sur la période 2016-2020 [3]. Avec une large gamme d'applications industrielles, telles que les industries cosmétique, de la nutrition et pharmaceutique, certaines huiles végétales restent toujours à faible disponibilité dont l'extraction est plus au moins couteuse.

#### **II.A.2. Aspects généraux des lipides**

Les lipides sont des molécules organiques qui se caractérisent par leurs propriétés physico-chimiques hétérogènes, avec une solubilité et une densité inférieures à celles de l'eau. Ils se caractérisent par une solubilité généralement dans les solvants organiques apolaires (chloroforme, hexane, éther éthylique, acétone), mais insolubles dans les solutions polaires. Ce sont des molécules organiques complètement apolaires (lipides neutres) ou bipolaires (molécules amphiphiles, avec une tête polaire liée à une chaîne fortement apolaire) [4], Au niveau chimique, les lipides sont subdivisés en deux familles : des molécules généralement apolaires comme les monoglycérides, les diglycérides et les stérols et des composés polaires tels que les phospholipides, les acides gras libres et les sphingolipides [5]. Ils peuvent exister soit sous forme simple (libres) ou liée à des autres molécules, plus généralement, avec glucides ou protéines [6].

Figure 1 montre que les lipides se classent selon leur composition chimique, en lipides simples qui sont les plus courants et formés à base d'acides gras liés à des fonctions alcools [11]. La 2<sup>ème</sup> famille de lipides, nommés lipides complexes, se caractérisent par des liaisons multiples avec alcool, phosphore, soufre et/ou azote comme dans le cas des glycérophospholipides[4].

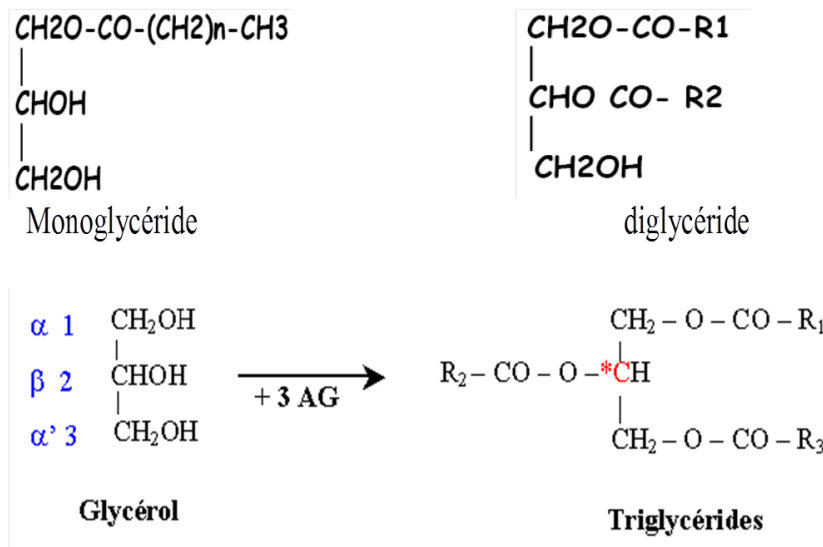


Figure 1. Différentes structures de lipides [7]

### II.A.3. Composition-propriétés et stabilité (préservation)

#### II.A.3.1. Composition des huiles végétales

Il s'agit principalement des triglycérides en pourcentage majeur accompagnés des monoglycérides, diglycérides et d'acides gras libres. Une fraction de composés à très faibles concentration appelées mineurs tel que les phospholipides, les phytostérols, les tocophérols (vitamine E), les phytostérols et les hydrocarbures [8].

##### II.A.3.1.1. Acides gras et esters

L'importance des huiles végétales dépend principalement de leurs propriétés physiques, chimiques et nutritionnelles, qui sont étroitement liées à leur composition en acides gras et en triglycérides. Table 1 illustre la variation de composition en acides gras libres en fonction du type d'huile ([10],[11]). Les acides gras naturels sont des hydrocarbures existants avec une grande diversification au niveau des huiles alimentaires. Leur identification/classification dépend principalement des paramètres comme la longueur de la chaîne hydrocarbonée et le nombre d'insaturation (double liaison). Les acides gras sont divisés en trois catégories : les acides saturés, les acides monoinsaturés et les acides polyinsaturés des familles oméga-6 (W<sub>6</sub>) et oméga-3 (W<sub>3</sub>) [9].

Table 1. Typical fatty acid compositions (% wt) of selected oils and fats [9]

Huiles	saturés			Mono-insaturés		Polyinsaturées	
	C14:0	C16:0	C18:0	C16:1	C18:1	C18:2	C18:3
Olive	-	10	2	-	78	7	1
Palm	-	46	4	-	40	10	-
Soja	-	11	4	-	22	53	8
Tournesol	-	6	5	-	20	60	-
Colza	-	4	2	-	56	26	10

## Acides gras

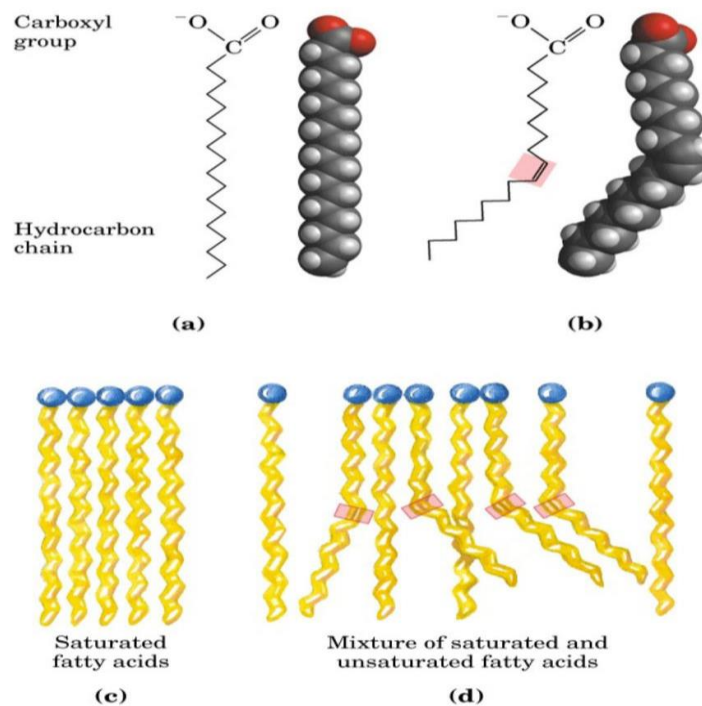


Figure 2. Structure generale des acides gras[5]

### II.A.3.1.2. Les Phospholipides

Les huiles brutes contiennent également des phospholipides et d'autres molécules lipidiques de type « lécithine », caractérisés par leurs propriétés amphiphiles. Comme l'indique la Figure 3, les principales molécules sont les phosphatidylcholines, les phosphatidyléthanolamines et les phosphatidylinositols). Leur importance réside dans leur utilisation comme additifs, au niveau de l'industrie alimentaire.

Ces produits sont sensibles aux procédés de raffinage et ils peuvent être éliminés par simple dégomme de l'huile brute. Les huiles de soja, de colza et de tournesol contiennent respectivement 1%, entre 1,5 et 2,5% et moins de 2,5% de phospholipides [12].

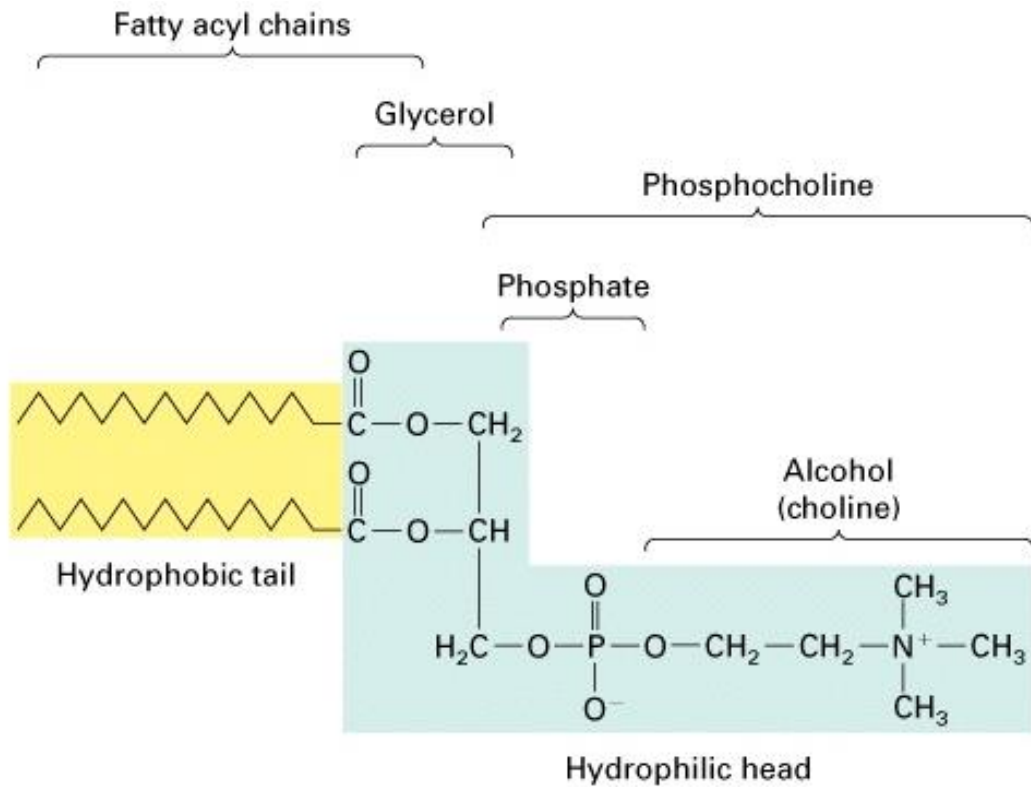


Figure 3. Structures des principaux phospholipides [13]

### II.A.3.1.3. Les stérols

La majorité des huiles végétales contient de faibles concentrations en stérols (1-5g/kg d'huile). Par exemple, les huiles de colza et de graines de maïs contiennent respectivement 5-11 et 8-22 g/ kg d'huile brute. Généralement, le phytostérol est le principal stérol et représente 50 à 80% des stérols totaux) avec d'autres fractions telles que le campesterol, stigmasterol and  $\beta$ -sitostérol (Table 2). Les stérols sont très sensibles aux traitements thermiques et aux différentes opérations de raffinage des huiles [14] [15].

Table 2. Différentes fractions de stérols (campesterol, stigmasterol and  $\beta$ -sitostérol) dans huiles végétale [16].

Huiles	Concentration en (mg/kg huile)			
	Total stérols (mg/kg)	Campesterol	Stigmasterol	$\beta$ -sitosterol
<b>Palm</b>	300-700	19-27	8-14	50-62
<b>Colza</b>	4500-11300	25-39	0-1	45-58
<b>Soja</b>	1800-4500	16-24	15-19	47-60
<b>Tournesol</b>	2400-5000	6-13	6-13	50-70

Durant le raffinage, la désodorisation permet l'élimination de certains composés mineurs à courte chaîne, tels que les aldéhydes, cétones, tocophérols, stérols, pesticides organochlorés et composés volatils ([17]; [18]).



#### II.A.3.1.4. Composés phénoliques et tocophérols

Les tocophérols sont des composés naturels très sensibles à l'oxydation, connus pour leurs pouvoir antioxydant et présents à de faibles concentrations (jusqu'à 500 ppm seulement). Il existe différentes fractions  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  de tocophérols. Les huiles végétales contiennent souvent de très faibles teneurs en tocophérols (200- 800 ppm) et, comme l'indique Table 3, cette concentration est fonction de la nature de l'huile et des procédés d'extraction [19].

Table 3. Teneur en tocophérol dans les principales huiles végétales (mg/kg équivalent ppm)[20]

Huiles Végétales	Total (mg/kg)	Tocophérols (mg/kg)			
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
Palme	150–1500	4–193	0–234	0–526	0–123
Colza	430–2680	100–386	0–140	189–753	0–22
Soja	600–3370	9–352	0–36	89–2307	154–932
Tournesol	440–1520	409–935	0-45	0–34	0–7

Cependant, les huiles obtenues par pressage sont plus riches en tocophérols que l'huile obtenue par extraction par hexane. L'huile d'olive contient une large gamme de composés phénoliques [21].

Grâce à leur structure en chaîne aliphatique (Figure 4), les tocophérols sont des vitamines solubles dans l'huile et sont à l'origine de l'activité anti-oxydante. D'un point de vue localisation, cette fraction est présente essentiellement au niveau de l'amande de la graine (74%) et un peu moins (26%) au niveau de la cuticule [22].

La teneur de l'huile en tocophérols est proportionnelle au taux d'acides gras insaturés [23]. Ils sont liés au membrane des oléosomes par le noyau chromanol [24].

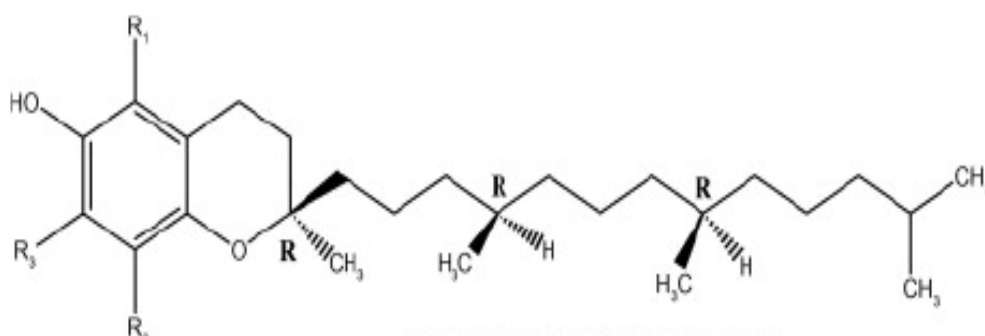


Figure 4. Structure chimique des tocophérols et Les polyphénols [25]

Les tocophérols sont le produit de métabolisme secondaire pour les structures végétales. Il s'agit d'une structure basée sur un cycle benzénique avec un groupement hydroxyles liés a des groupements alkyles, ester ou glucidiques [26].

## **II.A.4. Qualité d'une huile alimentaire**

Généralement, la qualité d'un produit définit l'ensemble ou la combinaison des caractéristiques qui déterminent le degré d'acceptation par le consommateur d'un produit fini à différentes étapes de production [27].

Dans la filière des corps gras, la qualité d'huile est définie par ses propriétés physiques, nutritionnelles, sensorielles et organoleptiques. Cependant, la composition de l'huile et sa stabilité oxydative peuvent entraîner une dégradation générant une odeur et des composés indésirables, qui représentent les deux facteurs limitants la qualité de l'huile végétale [28].

### **II.A.4.1. Critères de contrôle de la qualité d'une huile**

Les profils en acides gras, la teneur en antioxydants (tocophérols, polyphénols et phytostérols) et les marqueurs d'altération permettent de déterminer la qualité d'une huile.

#### **II.A.4.1.1. Indice d'acide**

Il sert à évaluer le degré d'altération des huiles. Des teneurs élevées en eau favorisent des phénomènes d'hydrolyse des huiles, par action soit chimique soit enzymatique [29]; Ollé, 2002). D'après le Codex Alimentarius (1999), l'indice d'iode ne doit pas dépasser 4 mg KOH/g d'huile brute.

#### **II.A.4.1.2. Indice de peroxyde**

Cet indice reflète le degré d'oxydation d'une huile, basé sur le dosage de l'oxygène actif dans un gramme de corps gras. Le Codex Alimentarius (1999) fixe l'indice de peroxyde à un maximum de 15 méq O<sub>2</sub>/kg d'huile brute.

### **II.A.4.2. Paramètres influençant la qualité d'une huile**

La composition des graines, les propriétés de l'huile et les conditions de stockage sont les facteurs majeurs à l'origine d'une dégradation éventuelle des huiles par oxydation.

#### **II.A.4.2.1. Composition de la graine et de l'huile**

Plus l'huile est riche en acides gras saturés, plus elle sera instable. Sa stabilité est inversement proportionnelle au degré d'insaturation des acides gras [30]. Les acides gras libres, les métaux et les chlorophylles sont des promoteurs d'oxydation de l'huile stockée [31]. Par contre des teneurs importantes en composés antioxydants favorisent une stabilité oxydative des huiles [32]. Les

tocophérols et les polyphénols sont les principaux antioxydants à l'origine de la stabilité d'une huile végétale.

#### II.A.4.2.2. Conservation de l'huile

Pour la filière de production des huiles végétales, le stockage est considéré comme un point critique durant laquelle plusieurs facteurs, comme une exposition à la lumière, peuvent contribuer à une dégradation en produisant des radicaux libres [33].

D'autre part, une température de conservation élevée est à l'origine d'une dégradation significative. Pour une durée de stockage d'huile de soja d'environ deux mois à des températures de 49°C, l'indice de peroxyde peut atteindre 100 méq O<sub>2</sub>/kg d'huile [34]. Cette dégradation est expliquée par une augmentation de la vitesse de dissolution des molécules d'oxygène au niveau de l'interface air-huile [35].

#### II.A.5. Contexte agricole mondial de la culture des grains oléagineux

Depuis 1973, la production des graines d'oléagineux a été triplée et est passée de 128 millions de tonnes en 1973 à 392,3 millions de tonnes en 2006. La culture des grains oléagineux est essentiellement destinée à la production d'huile et de tourteaux (Figure 5).

En 1993, le tournesol représentait 13% de la production des six huiles majeures, contre seulement 9% en 2006 (Figure 5), et ceci malgré une forte progression de la production d'huile (7,4 Mt en 1987 contre 10,9 Mt en 2006-2007). L'émergence du soja et du colza OGM en Amérique du Nord et du Sud, ainsi que la demande chinoise en protéines, ont réduit l'intérêt pour le tournesol, qui reste cependant la 4ème huile produite au monde.

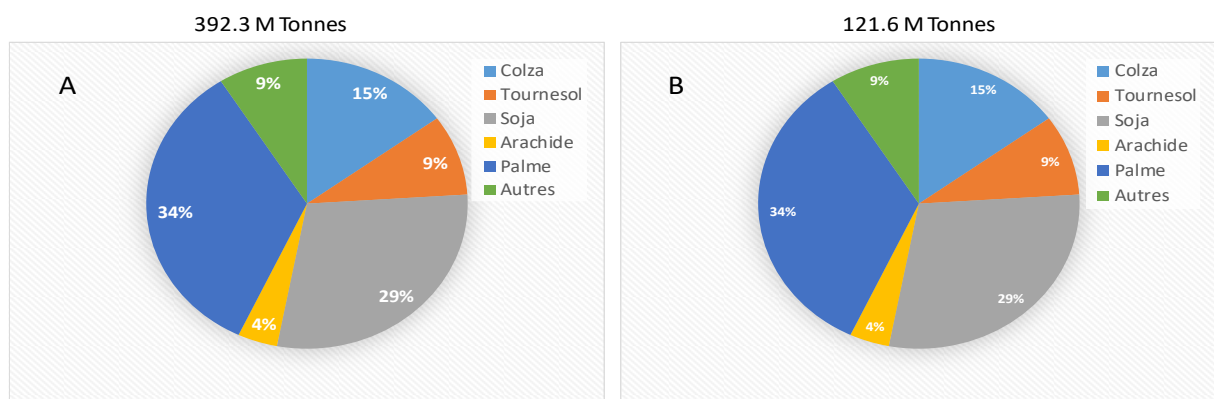


Figure 5. Répartition de la production mondiale (A) des graines d'oléagineux et (B) d'huiles végétales en 2006 [36]

La production en huile végétale a connu une augmentation proportionnelle à l'augmentation de la surface de production mondiale des cultures oléagineuses, qui a doublé en 30 ans aux dépens de la production des céréales qui a baissé (FAO, 2007).

## II.A.6. Productions, structure et Composition des graines

### II.A.6.1. Grains de soja

En raison de ses caractéristiques agronomiques favorables, de ses protéines de haute qualité et de sa précieuse huile comestible, le soja est la graine oléagineuse dominante produite à hauteur d'environ 47 % de l'ensemble des oléagineux dans le monde. En 2008, l'huile de soja représentait environ 80% de la consommation totale d'huile comestible aux États-Unis (USDA-NASS) en raison de sa disponibilité et de ses nombreuses caractéristiques remarquables, y compris sa composition et ses propriétés fonctionnelles. La production de graines et d'huile de soja est motivée par le besoin en farine de protéines de soja, qui est largement utilisée dans les aliments commerciaux pour la volaille, le porc et le bétail en général.

#### II.A.6.1.1. Production de soja à l'échelle mondiale

À l'échelle mondiale, le soja est l'une des graines oléagineuses les plus exploitées vu l'importance de sa valeur technologique. La demande en huile de soja augmente fortement en raison de ses nombreuses applications : alimentation humaine, transestérification le plus souvent en vue de la production de biodiesel et transformation en farines à haute teneur en protéines pour l'alimentation animale. Actuellement, en termes de capacité ou taux de production, comme le montre le Table 4, les États-Unis sont classés premiers, suivis par le Brésil, l'Argentine et la Chine (USDA-FAS, 2007). D'un point de vue historique de production, depuis des siècles le soja est exploité en Asie et, plus précisément, c'est la Chine qui fut le premier producteur de cette plante oléagineuse [37].

Table 4. Répartition mondiale de la production de graines de soja ([36])

Pays	Production de soja (milles tonnes)				
	2002-2003	2003-2004	2004-2005	2005-2006	2006-2007
<b>Etats unis</b>	75.01	66.78	85.01	83.37	86.77
<b>Brasil</b>	52.00	51.00	53.00	57.00	58.80
<b>Argentine</b>	35.50	33.00	39.00	40.50	45.50
<b>Chine</b>	16.51	15.39	17.40	16.35	16.20
<b>Inde</b>	4.00	6.80	5.85	6.30	7.30
<b>Paraguay</b>	4.50	3.91	4.05	4.00	5.50
<b>Canada</b>	2.34	2.26	3.04	3.16	3.50
<b>Autres pays</b>	6.92	7.37	8.39	9.25	9.92
<b>Total</b>	196.77	186.51	215.74	219.93	233.49

À partir du XXe siècle, les États-Unis sont devenus le premier producteur de soja à l'échelle mondiale avec une production actuelle de l'ordre de 37 %, suivis du Brésil avec 25%, l'Argentine 19% et la Chine 7% de la production mondiale durant l'année 2006-2007 (Table 4).

#### ***II.A.6.1.2. Caractéristiques des graines de soja : Microstructure cellulaire et composition***

Pour mieux comprendre le mécanisme d'extraction des huiles à partir de la graine de soja, il faut bien étudier l'ensemble des propriétés et caractéristiques microstructurelles de la graine elle-même. Le soja est une plante dicotylédone dont les graines sont constituées principalement de deux cotylédons entourés par un tégument, puis un péricarpe à l'extérieur. Typiquement la graine de soja contient 20 % d'huile, 40 % de protéines, 35 % de glucides (16 % solubles et 19 % insolubles) et 5 % de cendres sur une base sèche [13].

Généralement les matières lipidiques et protéiques sont stockées à l'intérieur des tissus des cotylédons dans des poches ou organes, appelés corps protéiques ou lipidiques. Comme le montre la Figure 6, les cellules ont une forme cylindrique d'environ 30  $\mu\text{m}$  de diamètre et de 70 à 80  $\mu\text{m}$  de longueur [38]. La paroi cellulaire reste la principale barrière face à l'extraction des molécules d'huiles à partir des cellules. Pour améliorer ou garantir une extraction totale, il faut donc rechercher la destruction des parois cellulaires [[39], [40]-[41]]. A l'échelle industrielle, cet objectif est visé par une opération de concassage, au cours de laquelle il est admis qu'il se produit une distorsion cellulaire. Les cellules végétales contiennent généralement une première couche de paroi en pectine et hémicellulose, puis une couche de microfibrilles de cellulose fusionnées avec des protéines. En progressant vers l'intérieur, nous rencontrons une paroi cellulaire secondaire composée de cellulose-hémicellulose [42].

Le transfert de masse à travers les parois cellulaires se produit par le biais des petites ouvertures d'un diamètre entre 20 et 80 nm, favorisant uniquement des molécules de faible taille (poids moléculaire de 900 Daltons)[43], L'extraction des huiles, ainsi que celle des protéines, dépend de plusieurs paramètres. Par exemple, dans des pH basiques et en présence d'un solvant adéquat, les fractions protéiques se dissolvent facilement et de manière proportionnelle au degré de perturbation cellulaire, qui favorise un transfert de masse efficace des solutés et des solvants [44].

Les particules lipidiques se caractérisent par une taille beaucoup plus faible que celle des protéines, allant de 0.2 à 0.5 nm de diamètre [38] Elles occupent les espaces inter-protéique et l'ensemble constitue une matrice cytoplasmique [12]. Les graines d'oléagineux se caractérisent par une

couche protéique d'environ 3.2 mg/m<sup>2</sup> [45] qui, en conjonction avec des phospholipides, joue un rôle très important dans la stabilisation des huiles in situ et dans les milieux aqueux [46].

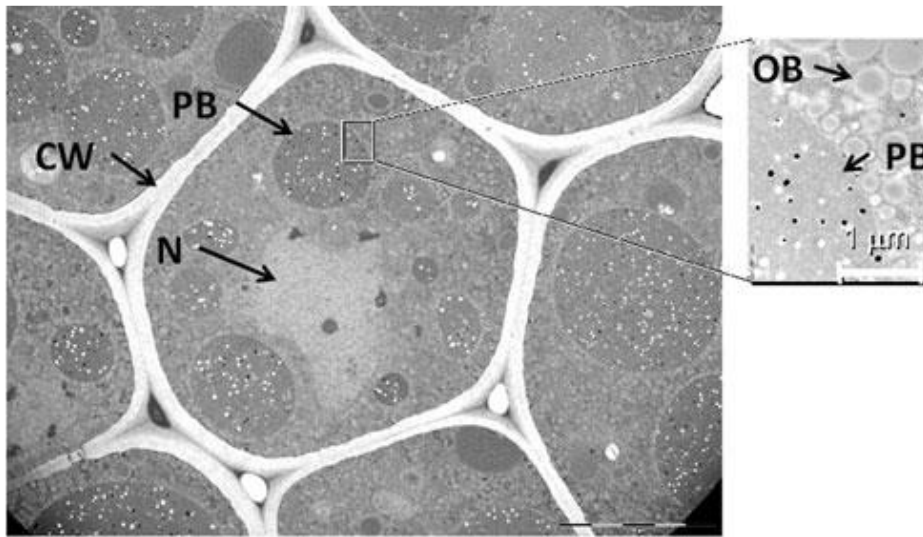


Figure 6. Structure des cellules de grains de soja ; (PB) molécule de protéine et (OB) molécules huileuses [40].

En général, les corps huileux sont très stables vers une suspension aqueuse et sont capables de survivre à des vitesses de cisaillement et de centrifugation relativement élevées (10 000 g), qui sont appliqués durant les procédés de séparation [47].

#### **II.A.6.1.3. Huile de soja**

Les lipides représentent l'une des plus importantes classes de composants du soja. Sur le plan économique, l'huile de soja représente environ 29 % de la production mondiale. Représentant 20 % de son poids, les lipides de soja se trouvent principalement dans le cotylédon[36].

En général, les lipides neutres sont solubles dans les solvants organiques (hydrophiles) et ne sont pas solubles dans l'eau. Cependant, certains composés lipidiques contiennent des groupes polaires qui, avec la partie hydrophobe, confèrent un caractère amphiphile à la molécule, favorisant ainsi la formation de micelles à partir de ces composés.

Table 5 illustre bien que, parmi les acides gras (AG) présents dans l'huile de soja, ceux qui prédominent sont généralement l'acide palmitique (16:0), stéarique (18:0), oléique (18:1), linoléique (18:2) et linoléique (18:3). Il existe une deuxième fraction, comprenant l'acide arachidique (20:0) et béhénique (22:0), présents mais avec des quantités mineures (<à 1%).

L'acide palmitique, avec 16 atomes de carbone, et l'acide stéarique avec 18 atomes de carbone, sont les acides gras saturés typiques (sans double liaison) dans l'huile de soja. Les acides oléique, linoléique et linoléique ont 18 atomes de carbone, avec une, deux ou trois doubles liaisons,

respectivement. Dans tous les cas, la configuration géométrique des doubles liaisons dans l'huile native est cis, et lorsqu'il y a plus d'une double liaison. (Table 5).

Table 5. Principaux acides gras en fonction de leurs structures [36].

Huile/acides gras	Palmitique (16:0)	Stéarique (18:0)	Oléique (18:1)	Linoléique (18:2)	Linolenique (18:3)
Huile de soja	10.82	4.89	25.21	51.61	7.47

## II.A.6.2. Colza

### II.A.6.2.1. Le grain de colza

Le colza appartient à la famille des crucifères ou Brassicacées, classé parmi les principaux oléagineux et possède trois sous-espèces : *Brassica napus* (colza), *B. juncea* (une moutarde de canola) et *B. rapa* (navet). C'est une plante cultivée généralement dans des régions possédant des climats plus ou moins tempérés depuis l'antiquité[48].

Les grains de colza ont une taille qui varie de 1 à 2 mm diamètres. Ils possèdent une paroi ou enveloppe très mince de couleur noire, jaune et parfois brune, avec une composition variable en fonction de la variété ou son stade de maturité. Comme tous les grains d'oléagineux, le colza est riche en protéines qui représentent 22%, il contient 42% de lipides, 7% de cellulose et 20% d'autres éléments minéraux avec une humidité au voisinage de 9%[49]. En raison de ses propriétés technologiques, le grain de colza est exploité comme principale source d'huile végétale de bonne qualité. De plus la richesse en protéines de bonne valeur nutritionnelle et fonctionnelle du tourteau, issu de la trituration par presse mécanique, suivie d'une extraction par solvant organique, explique qu'il soit généralement utilisé pour l'alimentation animale.

### II.A.6.2.2. Huiles de colza et compositions

Le colza est une source d'huile végétale importante (40-55%) et de bonne qualité. Ces deux éléments expliquent que ce type de plante fasse l'objet d'un développement conséquent, que ce soit à l'échelle de sa culture, mais aussi au niveau des procédés de trituration. Ces procédés s'appuient sur une succession d'opérations de prétraitement de la graine, suivie d'une extraction par presse ou par solvant organique, qui permet de séparer l'huile brute de la partie tourteau (très riche en protéines).

L'huile de colza est connue pour sa richesse en triglycérides, présents à 97 -99% de l'huile, avec des acides gras libres (0,5 - 2%) et des lipides mineurs (0.5 à 1%). Elle fait partie des huiles végétales les plus consommées, avec une richesse en acides gras particuliers, tels que l'acide  $\alpha$ -oléique et

d'autres acides insaturés à longue chaîne, de la famille  $\omega 3$  (9-9.7%) et  $\omega 6$  (19,6-22%). Les principaux acides gras de l'huile de colza se classe en 2 familles :

1. Celle des insaturés, tels que l'acide oléique (C18:1) présent à une teneur de 61-63%, l'acide linoléique (C18:2) présent à 20-22% et l'acide linoléique (C18:3) présent à 8,5-10% ;
2. celle des acides gras saturés, comme l'acide palmitique (C16:0) présent à 3,5-4% et l'acide stéarique (C18 :0) présent à 1,5-1,8% (Table 6)[50].

*Table 6. Répartition des principaux acides gras au niveau d'huile de colza [50].*

Acides % huile	Acides gras insaturés			Acides gras saturés	
	Oléique C18:	Linoléique C18:	Linoléique C18:	Palmitique C16:	Acide stéarique C18
%	61-63	8,5-10	20-22	3,5-4	1,5-1,8



## **CHAPITRE II.B.**

### **EXTRACTION DES LIPIDES**

Une extraction est une opération de séparation entre, généralement, des composés qui existent sous forme liquide ou gaz et des matrices solides. C'est un transfert d'un ou plusieurs composés, assez souvent alimentaires, sous forme d'un fluide à partir d'une matrice alimentaire ; transfert pouvant être suivi par récupération du ou des composé(s) à partir du fluide. Pour tous les types de matériaux, que la matrice utilisée soit d'origine animale ou végétale, seul le processus diffère et les travaux d'amélioration portent sur l'intensification de ces processus et visent à ce qu'il se déroule continu [39].

#### **II.B.1. Procédés d'extraction des huiles**

L'ensemble des étapes d'une extraction commence par des opérations de préparation des graines d'oléagineux. L'extraction est par la suite réalisée par presse mécanique ou par solvant organique (ou par CO<sub>2</sub>-supercritique), conduisant à une huile brute. L'extraction se poursuit par une succession d'étapes de raffinage en vue d'éliminer résidus et composés indésirables.

##### **II.B.1.1. Extraction mécanique**

Suite au nettoyage des graines oléagineuses, suivi parfois par un décorticage, les amandes sont soumises à la force d'une presse mono-vis, qui tourne à faible vitesse pour garantir une extraction appelée « à froid » et dont les températures ne dépassent pas 60°C. Il s'agit d'une extraction basée sur l'application d'une force de rotation ou de cisaillement, qui permet d'obtenir une huile vierge ou encore appelée « huile extraite à froid », qui se caractérise par sa saveur et sa couleur très spéciale. Cette huile a conservé ainsi tous ses composés et nutriments, comme les oméga-3, oméga-6, les antioxydants et l'ensemble des vitamines[51].

##### ***II.B.1.1.1. Extraction par Pressage mécanique***

Une extraction par presse a pour objectif de séparer l'huile sous sa forme liquide, des cellules de l'amande des graines sous l'effet d'une force de compression mécanique. Nous obtenons ainsi une huile brute et une partie résiduelle sous forme solide, le tourteau. A l'échelle industrielle, l'extraction dans la filière oléagineuse est effectuée par des presses hydrauliques de grande efficacité due à l'application de pressions de centaines de bars (Figure 7)[52].

Leur mise en œuvre est principalement de type expérimental capable d'étudier l'impact sur le rendement ou l'efficacité d'extraction de l'ensemble des facteurs dont la pression et la durée de pressage, la température et l'épaisseur de la pâte ou gâteau et la teneur en eau.

Quel que soit le type des graines d'oléagineux, l'efficacité d'une extraction est généralement proportionnelle à la pression hydraulique, à la température et à la durée de l'opération. Par contre des études montrent que des extractions sur des épaisseurs très faibles et avec des vitesses réduites permettent d'accroître ou améliorer le rendement d'extraction.

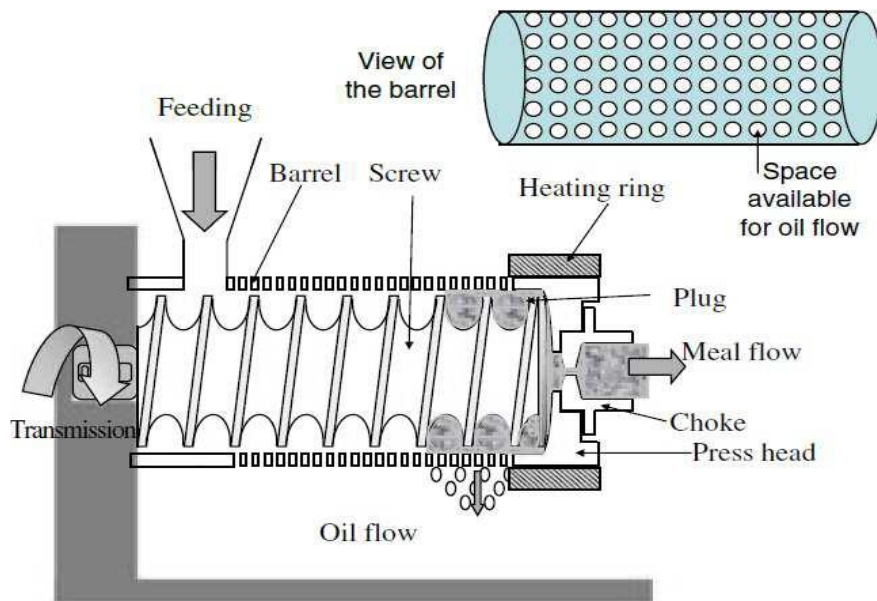


Figure 7. Configuration d'une presse en continue [53].

Dans l'exemple du tournesol, deux formes de graines ont été étudiées : entière et décortiquée. Ces études se basent sur le dosage de l'huile résiduelle (tourteau), suite à l'opération d'extraction. Elles ont combiné plusieurs paramètres, telles que la pression hydraulique appliquée (14, 28, 42, 56 et 70 MPa), la température d'extraction (20, 35, 50, 65 et 80°C) et la durée de presse exprimée en minutes (4, 5.5, 7, 8.5 et 10). L'ensemble des résultats montre des effets hautement significatifs de la pression, la durée d'extraction et la température dans l'ordre décroissant selon leur degré d'influence [54].

Par contre pour des grains entiers, le temps de pressage n'a pas d'effet sur le rendement d'extraction. En outre, une extraction par presse à 70 MPa durant 7 minutes appliquée sur des graines de tournesol non décortiquées ayant 6% d'humidité, permet d'obtenir une extraction presque totale, avec des teneurs en huile résiduelle (tourteau) qui ne dépassent pas 1%.

Des travaux ont été effectués sur 200 grammes des graines de lin, tournesol, ricin et de colza, qui contiennent respectivement 40.5%, 45.7%, 48.4%, et 48% de matière grasse. Avec une durée

d'extraction fixée à 600 minutes et une vitesse de compression de  $1 \text{ mms}^{-1}$ , des travaux ont étudié l'effet de la variation de la température (35, 55, 75, 95 et  $115^{\circ}\text{C}$ ) à une pression constante de 75 bars, ainsi que celui de la variation de la pression (20, 30, 50, 75 et 120 bars) à une température fixée à  $95^{\circ}\text{C}$ . L'ensemble des résultats montre que le rendement de pressage pour les quatre graines testées est toujours proportionnel à la pression. Par contre, l'étude montre que le rendement est indépendant de la température pour le colza et le tournesol, mais possède un effet hautement significatif pour les graines de ricin et de lin.

Par contre, pour une extraction effectuée sur 200 grammes de graines de colza, avec un temps et une pression appliqués fixés respectivement à 120 min et 100 bars, l'étude de l'effet de la variation de l'humidité (3.58, 6.55 et 9.62%) et de la température (85, 95, 105 et  $115^{\circ}\text{C}$ ) montre un effet hautement significatif sur le rendement d'extraction des huiles.

Actuellement, les presses utilisées à l'échelle industrielle sont des presses mono-vis, fonctionnant en continu. Le procédé se base sur une vis sans fin, installée à l'intérieur d'un fourreau, en présence de filtres jointifs. La vitesse de rotation de la vis est généralement faible, avec un réglage automatique en fonction du type de matière : le tourteau sort à partir des filières ou petites ouvertures installées à l'extrémité du fourreau, au niveau d'un espace annulaire plus ou moins rétréci (François, 1974).

Selon le degré ou le rendement de pressage, il est possible de classer les presses à vis en deux catégories :

1. Des presses dont l'extraction n'est pas totale, appelé prépresse, qui réalisent une extraction en produisant un tourteau (partie solide) qui contient des pourcentages d'huile résiduelle variant entre 15 à 30%. Généralement, ce type de presse est utilisé dans le cas de traitements de grands débits ou pour des capacités de traitement de matière pouvant atteindre 150 à 175 tonnes par jour, (MECMA presse, ANDERSON) avec une consommation énergétique qui atteint 20 à 40 kWh/t. Cette opération est suivie d'une extraction par solvant organique.
2. Une presse à haute pression dont l'extraction à partir des graines est presque totale, avec une quantité d'huile résiduelle, au niveau du tourteau qui ne dépasse pas les 5%. Par contre ce type de presse est plus adapté à des faibles débits ou des capacités de traitement, ne dépassant pas 45 tonnes par jour, pour une presse de type « SUPER DUO 33 »[58].

Table 7. Principaux résultats de l'étude de l'influence des conditions opératoires de pressage d'oléagineux en presse à vis

Nature de la graine	Type de presse	Facteurs étudiés et domaine expérimental	Influence globale	Meilleures conditions	Réf.
• Colza entier	• Presse à vis Mini 40 (SimonRosedowns Ltd. )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vitesse de rotation des vis (SS) : 70, 90, 120 rpm</li> <li>• Ouverture de l'entrefer (h) : 0.80, 0.61, 0.4: 0.32, 0.23 mm</li> <li>• &gt; 80°C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pression de pressage ↑ → SS ↓, h ↓</li> <li>• Capacité de pressage ↓ → SS ↓, h ↓</li> <li>• Teneur résiduelle en huile ↓ → SS ↓</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vitesse de rotation des vis minimale</li> <li>• Ouverture de l'entrefer minimale</li> </ul>	[55]
		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Température de graine (T) : 20, 40, 60, 80, 100°C</li> <li>• Teneur en eau de graine (H) : 4, 5, 6, 10%</li> <li>• &gt; 80°C, 120 rpm, 0.42 mm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pression de pressage ↑ → T ↑, H ↓</li> <li>• Capacité de pressage ↑ → T ↑, H ↓</li> <li>• Teneur résiduelle en huile ↓ → T ↑, H ↓</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Température de graine maximale</li> <li>• Teneur en eau de graine minimale</li> </ul>	
• Colza aplati	Presse à vis Mini 40 (SimonRosedowns Ltd. )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Température de graine (T) : 20, 40, 60, 80, 100°C</li> <li>• &gt; 80°C, 120 rpm, 0.42 mm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pression de pressage ↑ → T ↑</li> <li>• Capacité de pressage ↑ → T ↑</li> <li>• Teneur résiduelle en huile ↓ → T ↑</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Température de graine aplatie maximale</li> </ul>	
• Tournesol	Presse mono-vis (Suehiro Iron Worl	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Graine entière décortiquée et non décortiquée</li> <li>• 32 rpm, 19.4 - 22.9 kg/h</li> </ul>	Rendement ↑ et énergie consommée ↓	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Graine entière non décortiquée → 75% de rendement en huile et 0.1 kW. h/kg d'huile</li> </ul>	[56]
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lin entier</li> <li>• Lin décortiqué</li> </ul>	Presse à vis Komet (Model S 87G, IEF Monforts Gmbh & Co)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Teneur en eau de graine (H) : - 6.1 à 11.6% (entier) - 7.7 à 11.2% (lin décortiqué)</li> <li>• 60°C, 24 rpm, 6 mm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rendement ↑ → H ↓ (lin entier)</li> <li>• Rendement ↑ → H ↑ (lin décortiqué)</li> <li>• Rendement ↓ → graine décortiquée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Graine entière non décortiquée</li> <li>• Teneur en eau minimale</li> </ul>	[57]

Table 8. Variation de la capacité et de rendement d'une extraction par presse « ANDERSON SUPER DUO 33 et 55 » en fonction de type de grains traités[58]

Type de grains	ANDERSON super DUO 55		ANDERSON super DUO 33	
	Capacité (t/jour)	Huile résiduelle (%)	Capacité (t/jour)	Huile résiduelle (%)
Soja	33	3 - 5.4	25	4 - 45
Colza	27	4-5	22	4.5
Lin	27	4.5	22	4.5
Sesame	27	6	22	6

Des études effectuées sur le grain de colza et utilisant une presse mono-vis (Figure 8), montrent qu'une extraction, effectuée à 50°C avec une vitesse de 96 rpm et en utilisant des filières qui varient de 0.4 à 0.8 mm, permet d'obtenir les meilleurs rendements, qui atteignent 90.2%, avec un taux d'huile résiduelle de 5.74%. La consommation d'énergie dans ces conditions est inversement proportionnelle à la teneur en eau et, par exemple à 7.5% d'humidité, ne dépasse pas 51 W. h/kg [54].

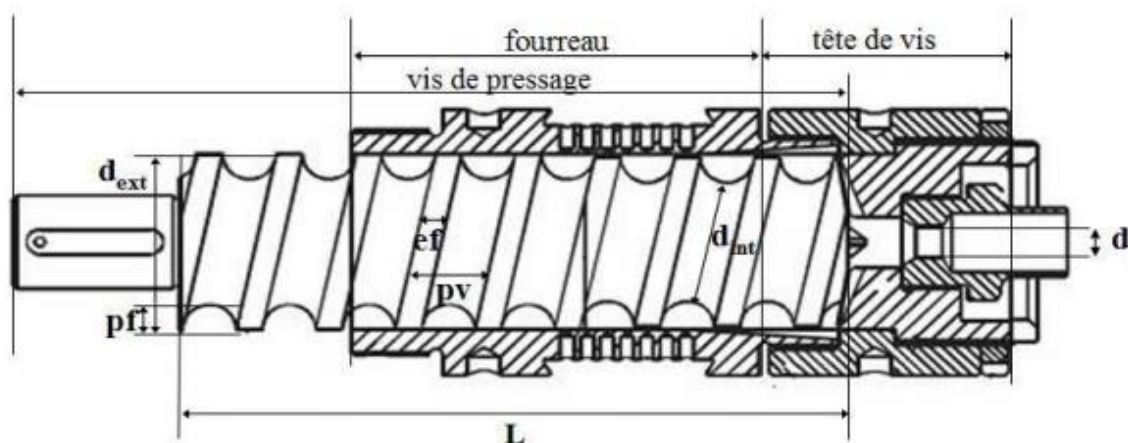


Figure 8. Presse mono-vis développée selon le concept d'une double étape de compression [59]

#### II.B.1.1.2. Extraction mécanique par centrifugation

La technologie d'extraction de l'huile végétale et plus spécifiquement l'huile d'olive, a permis de progresser considérablement depuis le début des années soixante-dix. Le système d'extraction par centrifugation a, ainsi, été développé. L'extraction par centrifugation est basée sur deux types de séparation selon le nombre de phases.

Par le biais de ce système, l'extraction d'huile peut être à plus haut rendement mais elle est effectuée en processus discontinu alors que l'extraction par presse mécanique reste continue.

Cependant, les tourteaux subissent généralement une seconde centrifugation pour extraire et récupérer l'huile résiduelle. Ils sont par la suite, soumis à une extraction avec de l'hexane afin d'augmenter le rendement total en huile. Notons qu'après l'ensemble des étapes de prétraitement des graines, une séparation par centrifugation peut avoir lieu selon l'un de deux modèles à deux

ou à trois phases. Ce nouveau système de centrifugation permet d'économiser l'eau et l'énergie [60].

### **II.B.2. Extraction industrielle par solvant organique**

La teneur en matière grasse pour les graines d'oléagineux est variable selon le type de graine et varie de 20 à 55 %. En outre, les procédés d'extraction peuvent être réalisés par la combinaison entre une extraction par presse mécanique (à froid, soit une température inférieure à 50°C), suivie d'une extraction par un solvant organique[61].

Pour l'extraction, le choix du solvant se fait en fonction de son affinité et sa solubilité avec le soluté (huile). Le solvant utilisé doit respecter les normes de qualité alimentaire, c'est-à-dire qu'il ne doit présenter aucun risque de toxicité alimentaire [62]; [63]; [64]

Parmi les solvants le plus souvent utilisés dans une extraction d'huile végétale, nous trouvons le n-hexane ([62]; [63]; [65]; [66]). Appliqué sur le tourteau, issu d'une extraction par presse mécanique à partir de graines de colza ou de tournesol, une extraction par l'hexane permet d'obtenir une extraction presque totale, avec des traces d'huile résiduelle qui ne dépassent pas 0.5 à 1.5% ([62]; [63]; [66]).

Néanmoins, vu l'exigence de l'industrie alimentaire, d'un point de vue qualité, mais aussi en raison de l'impact environnemental de l'hexane et de sa toxicité, les travaux de recherche visent à substituer ce solvant, par des solvants organiques alternatifs ([62],[63]). C'est dans ce cadre d'étude et notamment pour l'extraction d'huiles végétales à partir des graines d'oléagineux, que des travaux proposent l'utilisation de nombreux solvants pour l'extraction d'huiles végétales, y compris des bio-solvants [67].

La nature du solvant est d'abord définie en fonction des propriétés thermodynamiques du solvant lui-même. Selon le type de fluide à extraire et en fonction de la composition de la matrice généralement alimentaire et parmi les principales classes des solvants, nous pouvons citer :

- Les alcanes, les cyclo-alcanes et des hydrocarbures aromatiques [68].
- Les halogéno-alcanes, comme le dichlorométhane connu pour son efficacité d'extraction très élevée, qui sont moins inflammables que les autres mais possédant des effets nocifs pour l'humain et l'environnement [39].
- Les éthers, comme l'hexane, qui possèdent une bonne efficacité d'extraction et qui sont faciles à éliminer après une extraction (désolvantation), mais qui peuvent présenter des risques d'explosion en raison de leurs propriétés d'inflammabilité.

Une extraction, effectuée par presse mécanique ou par solvant, produit des huiles brutes qui contiennent généralement des éléments indésirables, comme des matières colorantes ou des composés responsables d'odeurs désagréables ou des acides gras libres. Tous ces éléments diminuent la qualité des produits finis, que ce soit à l'échelle de sa couleur, son goût, son acidité et sa capacité de conservation. Donc les huiles brutes subissent des opérations de dégommeage, qui permettent d'éliminer les résidus solides, les stérols et les lécithines conférant un goût amer ; par la suite l'application d'une opération de raffinage par des méthodes chimiques ou conventionnelles est indispensable.

Concrètement, le raffinage est une succession de procédés, tels que désacidification, neutralisation, décoloration, visant à éliminer les éléments métalliques, stérols, hydro-péroxydes et matières colorantes. Une dernière étape de désodorisation conventionnelle effectuée à des températures élevées (100-250°C) permet d'éliminer les composantes olfactives, gustatives et aussi d'autres substances, comme les peroxydes, les tocophérols, matières volatiles et pesticides [51].

### **II.B.3. Facteurs influençant la performance de l'extraction**

#### **II.B.3.1. Nature et Composition du solvant**

Un solvant, par définition, est une substance, généralement chimique, qui possède le pouvoir de mener à la formation d'une solution homogène avec un soluté donné [69]. Dans l'objectif de réaliser une opération de purification ou d'extraction, le choix d'un solvant est basé sur ses propriétés chimiques, comme sa solubilité vis-à-vis du soluté (affinité), son point d'ébullition, sa densité, sa viscosité et sa volatilité [70]. De plus, le choix du solvant se base sur ses caractéristiques économiques (prix et efficacité) et son impact environnemental (absence de caractère toxique et effets néfastes) [70]. Table 9 présente les principales propriétés des solvants les plus usuels.

L'efficacité d'une opération d'extraction dépend des propriétés du solvant, mais aussi de la structure végétale concernée. Cette dernière définit la porosité et la tortuosité et donc la diffusivité effective du solvant au sein de la matrice. Le processus d'extraction a pour « force motrice » le gradient de concentration du soluté à l'intérieur de la matrice. Ce sont les principaux éléments qui nous permettent de déterminer le pouvoir extractant d'un solvant donné. A l'échelle de l'industrie agroalimentaire, les principaux solvants appliqués sont les alcools (méthanol, éthanol) et surtout les hydrocarbures. Le n-hexane est utilisé pour l'extraction des huiles végétales, en raison de sa grande diffusivité, par contre les solvants de nature chlorés sont les moins utilisés [70].

Table 9. les solvants les plus usuels et leurs propriétés physiques [70].

Composés	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Solubilité à 15°C	Polarité	Tension superficielle (mN/m)	Point d'ébullition °C	Chaleur spécifique (kJ/(kg °C))
<b>Solvants Apolaires</b>						
Heptane	679	0.005	0		98	2.12
Hexane	655	0.014	0	18.4	69	2.20
Toluène	862	0.047	0	28.4	110	1.52
<b>Solvants faiblement polaires</b>						
Chloroforme	1479	0.621	1.05	27.3	61	0.97
Ether	707	7.42	1.14	17	34	2.18
Acétate d'éthyle	894	8.4	1.86	24.3	77	1.91
<b>Solvants trop polaires</b>						
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

La solubilité d'un solvant est fonction de la nature et la structure de la matière végétale. Pour une matrice contenant des composés avec des chaînes ou groupements hydrophobes comme les lipides, stérols et huiles essentielles, les solvants utilisés sont généralement des solvants organiques à faible polarité. Les solvants polaires comme l'acétone et l'eau se dissolvent dans les matrices riches en composés contenant des groupements hydrophiles, comme les sucres, les alcools et les acides qui se caractérisent par un faible poids moléculaire [70].

Au niveau des industries d'extraction d'huile végétale, l'hexane est le solvant usuel en raison de ses propriétés apolaires qui lui confèrent une excellente affinité envers les structures huileuses. Avec une température d'ébullition de 65 °C et une faible chaleur latente de vaporisation (330 kJ/kg), l'hexane est l'unique solvant apte à garantir une évaporation assez facile et poussée des lipides, ce qui permet d'assurer une extraction presque totale qui atteint 97%. Il est ainsi employé pour l'extraction des huiles végétales des grains oléagineuxes [71].

#### **II.B.3.1.1. Le pouvoir extractant**

L'efficacité d'un solvant vis-à-vis de l'extraction d'un soluté bien défini est dépendante du pouvoir de pénétration et de solubilisation dans la matière végétale. Ce pouvoir extractant est défini comme le pouvoir de diffusion du solvant au sein de la structure végétale et sa capacité à entrer en contact avec les molécules cibles. Il est clair qu'une extraction dépend de plusieurs paramètres, tels que le pouvoir solvant et extractant, l'affinité ou sélectivité du solvant et aussi bien l'ensemble des propriétés chimiques et physiques du solvant [72]. L'étude du pouvoir extractant d'un solvant nécessite l'étude de deux paramètres essentiels tels que :



### **II.B.3.1.2. Capacité de diffusion**

Le procédé d'extraction dépend essentiellement de la capacité de diffusion du solvant et des molécules d'huile dans la structure végétale. Donc pour intensifier ce phénomène d'extraction, il faut bien choisir le solvant, avec une masse volumique plus au moins faible, d'une viscosité réduite capable de garantir une accélération de la diffusivité et de l'agitation du solvant organique [ [73], [74]].

Généralement, c'est le principe d'un gradient de concentration ou de pression qui est à l'origine d'une diffusion. Il est possible de définir plusieurs types de diffusion, l'une ordinaire, où la diffusion est assurée par différence ou gradient de concentration, par opposition à une diffusion sous pression où la force est générée par un gradient de pression, ou encore une diffusion thermique (gradient de température ou chaleur) et une diffusion forcée où la diffusion résulte de l'application d'une force ou d'un apport énergétique externe.

Certaines études se basent sur l'équation de Stokes-Einstein, l'Équation 1 indiquée ci-après, pour déterminer le coefficient de diffusion d'un composé A dans une matrice B en phase liquide [[75], [76]].

$$D_{A-B} = \frac{RT}{6\pi\mu_B\gamma_A} \quad \text{Équation 1}$$

Avec :

T = Température exprime en K, R = Constante des gaz parfaits (8.314 J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>),  $\mu_B$  = Viscosité du solvant B,  $\gamma_A$  = rayon d'une molécule de soluté A.

Le coefficient de diffusion  $D_{A-B}$  est fonction de plusieurs paramètres, tels que la nature et la structure de la matière végétale. En raison de la complexité et de l'hétérogénéité de cette dernière, les modèles mathématiques sont insuffisants pour déterminer le coefficient de diffusion. Certaines études ont montré que le coefficient de diffusion d'un solvant est fonction de la viscosité [56] et de la structure végétale (taille des particules et l'humidité) [77]. Ainsi d'après Équation 2, la diffusivité dépend fortement de la viscosité cinématique ( $\nu$ ).

$$\frac{\mu}{\rho} = \nu \quad \text{Équation 2}$$

Où  $\rho$  est la masse volumique (exprimée en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $\mu$  est la viscosité dynamique (exprimée en  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  ou  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $\nu$  est la viscosité cinématique (exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

### II.B.3.2. Surface d'échange et taille de particule

L'étude de l'intensification des phénomènes d'extraction prouve l'impact de l'opération de broyage. Cette dernière permet une augmentation de la surface d'échange entre solvant et particules solides, mais une réduction de la distance de pénétration du solvant au sein de la matrice solide. En effet la surface d'échange est inversement proportionnelle à la taille des particules [[78]-[79]].

Par ailleurs, dans le cas des transferts par diffusion, un broyage permet de diminuer la taille des particules, ce qui génère une augmentation du gradient de concentration. Des études effectuées sur des graines de tournesol prouvent que l'efficacité d'extraction de quelques composés phénoliques est proportionnelle à la taille des particules [[80]-[81]].

Cependant, il faut bien optimiser les opérations d'intensification des phénomènes d'extraction, comme le broyage, pour garder une certaine perméabilité limite des matrices ou lits de solide, qui, si elle est dépassée, peut être à l'origine d'une génération d'une sorte de barrière bloquant l'extraction [73].

### II.B.3.3. Température de l'extraction

Pour la majorité des phénomènes d'extraction, la température est un facteur limitant. Elle agit sur la diffusion du solvant à l'intérieur des particules, en diminuant sa tension de surface et sa viscosité [82]. La température favorise aussi la solubilisation de la matière et peut intervenir par le mécanisme de dénaturation des parois cellulaires.

Au niveau d'un procédé d'extraction, la température doit être limitée par le point d'ébullition du solvant, d'une part et par une préservation de la qualité de produits à extraire d'autre part [73]. L'impact de la température sur la diffusivité est décrit par la loi d'Arrhenius (Équation 3).

$$D = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Équation 3}$$

R est la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), A le coefficient pré-exponentiel (représente la fréquence des collisions et des effets stériques) ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $E_a$  : Energie d'activation ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), T: la température (K).

Des travaux effectués sur l'extraction des huiles à partir des graines d'oléagineux ont démontré qu'une augmentation de la température améliore les cinétiques d'extraction pour les graines de tournesol[50], de colza[[39], [50]], de soja[83] et les graines de cameline[84].

#### **II.B.3.4. Effet du temps ou durée d'extraction**

Toutes les études confirment que le temps d'extraction agit positivement sur le rendement obtenu, le taux d'un extrait obtenu est fonction du temps de séjour ou de contact entre le solvant et le soluté au niveau des particules [72].

Dans le cas de l'extraction par macération dynamique, les études ont rapporté que plus le temps d'extraction est long, plus le rendement d'extraction est élevé. Par contre, dans la méthode de décoction, le temps de séjour ou de contact avec le solvant n'a pas un impact significatif [85]. Donc pour l'étude de l'impact ou le choix d'un solvant, il est indispensable de définir la température optimale ainsi que la quantité de solvant utilisée [50].

#### **II.B.3.5. Degré d'agitation**

Durant une extraction, l'agitation des particules permet d'homogénéiser la solution et de mettre le solvant en contact avec les particules solides en continu. Cet effet favorable sur l'opération s'explique par l'amélioration de la diffusivité du solvant utilisé.

Des études portant sur l'impact d'une extraction assistée par ultrasons montrent qu'une agitation poussée peut générer des chocs entre les particules. Ces derniers sont à l'origine de ruptures au niveau des membranes cellulaires de la matière végétale, qui facilitent la libération du contenu (extrait)[86].



## CHAPITRE II.C.

### PROCEDES INDUSTRIELS DE PRODUCTION D'HUILE VEGETALE

#### II.C.1. Procédés d'extraction d'huile à partir de graines oléagineuses

Au niveau industriel, l'extraction des huiles à partir des graines est généralement effectuée selon l'un des trois procédés ou types d'extraction présentés ci-après. Le choix est réalisé selon le type de la graine et la teneur en matière lipidique. Les trois procédés utilisés sont : 1/ une extraction par solvant organique, appliquée généralement pour les graines de soja, 2/une extraction par pression unique et 3/ par une combinaison ou couplage entre une extraction par presse mécanique suivie d'une extraction par solvant organique [87]. La Figure 9 illustre un exemple de procédé appliqué pour les graines oleagineuses.

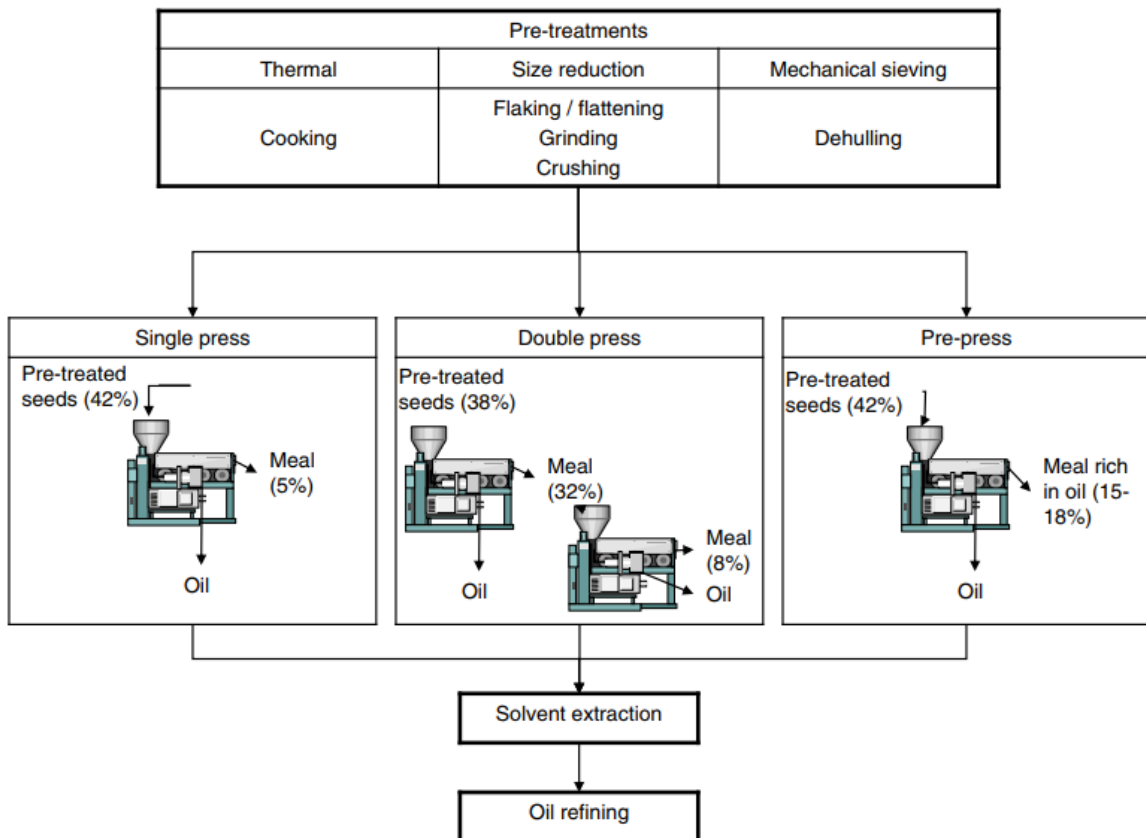


Figure 9. Procédés classiques d'extraction d'huile à partir de graines oléagineuses ([87].

Afin de faciliter l'extraction, les graines oléagineuses subissent une étape préalable de préparation [88]. Lors de ces dernières, différents types de traitements, généralement physique et thermique, comme nettoyage, séchage (humidité supérieure à 10%)... sont appliqués. Parmi les prétraitements les plus appliqués à l'échelle industrielle, nous avons aussi la cuisson, le flaconnage ou aplatissement et le décorticage [89].

## **II.C.2. Procédés de traitement (mécanique, thermique, enzymatique) des oléagineux et impact sur l'aptitude technologique des grains**

### **II.C.2.1. Traitements mécaniques**

Un broyage a pour objectif d'augmenter la surface d'échange d'un matériau, en le divisant en une infinité de particules (surface développée par unité de masse) de taille ou granulométrie différentes, en fonction du barème ou des paramètres de l'équipement utilisé. Le broyage peut être effectué en se basant sur le mécanisme d'écrasement-friction, par aplatissage ou par couplage de compression-cisaillement en utilisant des broyeurs à cylindres [90].

Un broyage vise toujours à obtenir des mélanges de particules de taille presque identique d'où l'homogénéité et l'uniformité de l'opération [91]. Des travaux relient la variation de la granulométrie à celle du rôle alimentaire au niveau des grains traités [90]. Par exemple, les travaux de Lebas effectués sur des graines d'oléagineux, tel que le canola, prouvent qu'une réduction de la taille des particules par broyage favorise ou améliore l'activité des enzymes digestives [92].

Pour l'extraction des huiles, un broyage permet la formation de petites particules à partir des graines d'oléagineux ce qui augmente la surface d'échange entre solvant utilisé et matière solide et facilite l'extraction même à l'intérieur des cellules végétales. Quel que soit le barème de broyage appliqué, cette opération n'implique aucune destruction ou rupture conséquente des parois cellulaires ; donc elle n'augmente pas le degré de disponibilité des composés à extraire.

#### **II.C.2.1.1. Broyage ou concassage**

Les trois modes conventionnels, concassage, aplatissage et extrusion, appliqués sur les graines d'oléagineux conduisent à la formation d'une farine huileuse ou grasse. Ce procédé entraîne une faible perturbation et/ou modification structurale et cellulaire, qui génère une modification de la morphologie des corps huileux et protéiques. Par contre un broyage optimisé peut provoquer une perturbation cellulaire plus importante en affectant environ 95% des cellules des cotylédons [40]. Et le couplage des différents types de broyage, écaillage et extrusion, permet d'améliorer l'efficacité de la modification cellulaire.

#### **II.C.2.1.2. Aplatissage (Flaking)**

L'aplatissage est une étape indispensable au niveau des opérations unitaires de préparation des graines d'oléagineuses avant trituration à l'hexane. Soumis à cette opération les graines seront fragmentées en 4 à 6 particules par graine. Si cette opération est suivie ou couplée à un broyeur

cylindrique à surfaces lisses, dont la température ne dépasse pas 60°C, il est possible d'obtenir des flocons d'environ 1 cm de diamètre et 250 µm d'épaisseur [40]. En tant que mécanisme d'amélioration structurelle, l'aplatissage provoque une distorsion cellulaire importante avec un degré plus important de perturbation des parois cellulaires, tout en préservant la morphologie des protéines et des corps oléagineux [[93], [94], [95]].

### **II.C.2.1.3. Extrusion (Expandeur)**

L'étude de l'impact d'une extrusion sur la morphologie des flocons de soja déshuilés grillés ou non se base sur l'étude de chaque élément de l'extrudeuse séparément. Elle prouve une amélioration de la modification ou rupture cellulaire. Il en résulte un effet d'expansion de la matière au fur et à mesure du passage de cette dernière le long de la vis d'extrusion et des filières utilisées (Figure 10). En détruisant le réseau cytoplasmique des cellules, cette extrusion peut provoquer en parallèle une dénaturation des réseaux protéiques de soja [96].

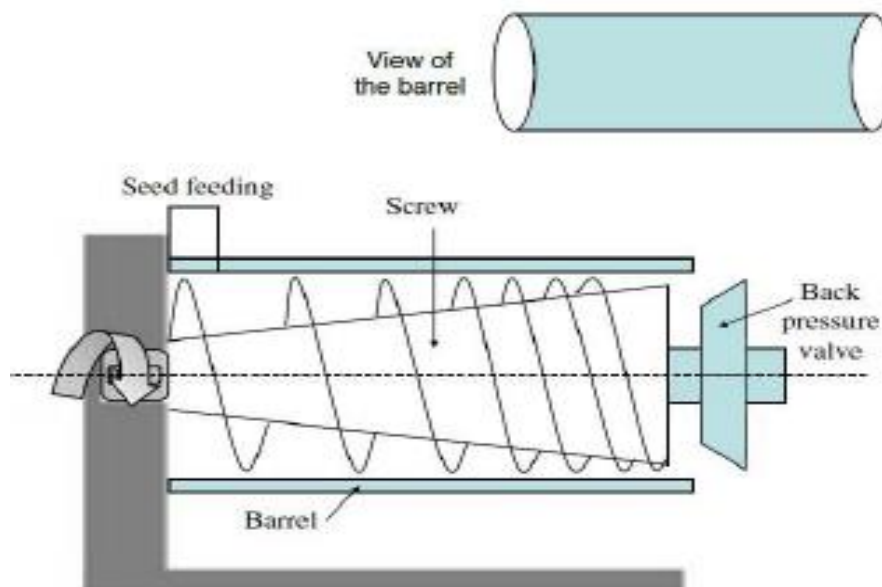


Figure 10. Configuration d'un expandeur en continu [97]

Après déformation, sous l'effet de refroidissement, les protéines peuvent former de nouveaux réseaux de réticulation, par des liaisons covalentes entre la lysine et les résidus de glutamine, bien que la dénaturation soit complète [[98],[99]]. Analysés par calorimétrie à balayage différentiel, les traces isoélectriques des extraits issus de flocons extrudés indiquent l'absence d'une dénaturation significative au niveau de la glycinine et de la b-glycinine, qui sont les deux principales protéines de stockage pour les graines d'oléagineux et nécessairement présentes dans les graines de soja [100].

Il est fort possible qu'en l'absence d'extraction des protéines dénaturées, ces dernières puissent se retrouver dans la fraction résiduelle. Néanmoins, l'opération d'extrusion peut aboutir à une destruction complète des complexes protéiques et des particules huileuses contenus dans les flocons ; l'huile sort alors sous forme de grosse gouttelettes coalescentes après extrusion [101].

Une modification cellulaire complète, sous l'effet d'une extrusion poussée, peut avoir un effet avantageux pour l'AEP ; par contre elle peut aussi mener à la formation d'un nouveau réseau protéique insoluble, qui piège les molécules d'huile dans un réseau complexe et agit donc négativement sur le rendement d'extraction des lipides (Figure 11) [102].

Une oxydation auto-catalytique peut être à l'origine d'une réaction de polymérisation des protéines. Lors de cette réaction, un radical peroxyde, généré à partir d'un peroxyde lipidique, réagit avec les résidus acides aminés, capables d'incorporer la protéine dans un polymère lipide-peroxyde-protéine comme l'illustre ci-dessous [103].

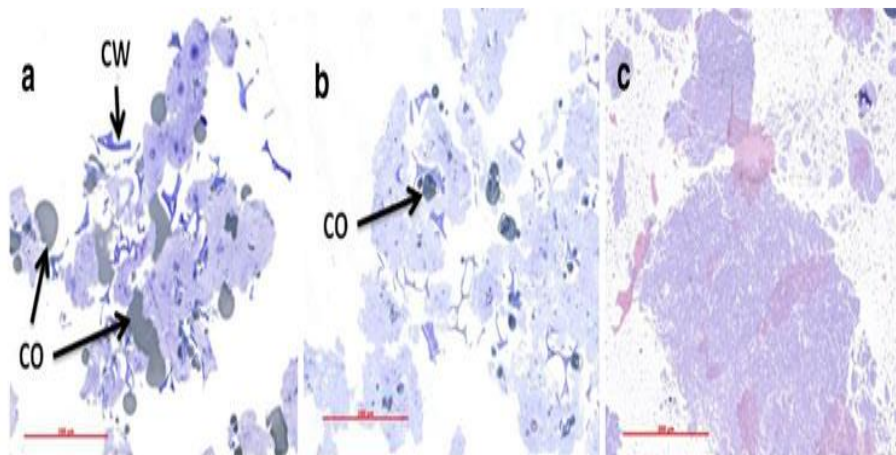


Figure 11. Images de grain de soja avant et après extrusion rapporté par Campbell and Glatz 2009 [40].

Ainsi, une extrusion vise à générer une modification ou rupture cellulaires à l'origine de former des complexes lipidiques tant avec les protéines qu'avec l'amidon [38]. Cette opération, cohérente avec les résultats obtenus sur des flacons de grains de soja extrudés [104], dépend de l'intensité ou du degré des liaisons covalentes obtenues entre les lipides et le réseau protéique. Cette réaction de polymérisation est à l'origine d'une amélioration ou une limitation de la réaction d'extraction des huiles végétales.

L'amélioration structurelle générée par l'opération d'aplatissage facilite le transfert de masse à l'intérieur des matériaux et surtout le passage du solvant et complexe solvant-soluté d'où une amélioration de l'extraction par un solvant organique. Des observations microscopiques effectuées suite à l'extraction confirment une coalescence de l'huile. Cependant, la matrice cytoplasmique autour des corps huileux et protéiques reste intacte, ainsi que la morphologie du corps protéique



même après l'opération d'extraction des huiles [105]. Même avec une texturation de broyage et aplatissage, l'extraction d'huile par solvant reste partielle et dépend d'autres propriétés structurelles telles que la porosité et la tortuosité des grains oléagineux.

### **II.C.2.2. Traitements thermiques**

Les traitements thermiques sont subdivisés en trois catégories selon les paramètres opératoires mis en jeux :

- Des traitements utilisant des voies sèches où l'énergie est transmise soit par convection (cas du four conventionnel), par conduction comme les opérations de cuisson et par rayonnement, comme dans les traitements à l'infra-rouge et micro-ondes. A l'échelle industrielle, les traitements les plus appliqués sont la torréfaction (roasting), l'expansion (popping) et l'infranisation (micronisation)[1].
- Des traitements hydro-thermiques lors desquels l'énergie est transmise par l'application d'une hydratation externe sous forme de vapeur d'eau à faible pression. Le principe se base sur le phénomène d'autoclavage. Ce système n'est pas encore très connu, ni appliqué à l'échelle industrielle, mais il est appliqué au niveau des stations de désolvantation (désolvanteur-toaster). Ces derniers fonctionnent à des températures de 105 à 120 °C par injection de vapeur [1].
- Une extrusion ou cuisson-extrusion, durant laquelle la matière subit une texturation, donnant une nouvelle structure et une nouvelle forme, conduisant à une amélioration des propriétés physico-chimiques. Cette opération consiste à soumettre le produit à l'effet d'une pression générée par injection de vapeur d'eau toute au long de l'extruder, avec un barème de température qui varie de 90 à 250°C.

### **II.C.2.3. Traitement enzymatique**

Du point de vue composition biochimique, une enzyme est un catalyseur de nature protéique c'est-à-dire une protéine qui n'est pas consommée ou qui n'intervient pas durant le processus et qui se trouve toujours sous sa forme intacte à la fin de la réaction. L'action d'une enzyme n'est pas universelle, en effet selon sa nature, une enzyme catalysera toujours la même transformation sur les mêmes corps chimiques.

Dans le cas des graines oléagineuses et dans des gammes de température modérée, quelques enzymes, telles que la patinasse et la cellulase, peuvent être à l'origine d'une destruction des parois cellulaires de la graine. Il en résulte une amélioration de l'ensemble de ses propriétés

fonctionnelles, des mécanisme d'extraction des huiles des graines d'oléagineux, comme le Jatropha, le soja notamment[[103],[106]], l'extraction des jus de pomme et pour autres applications [39].

D'un point de vue faisabilité, les traitements enzymatiques présentent certains inconvénients comme le temps de traitement assez élevé, le coût et la disponibilité de certaines enzymes et, surtout, ces traitements peuvent générer une dénaturation de certains composés d'où une dégradation de la qualité des huiles. Par contre un traitement enzymatique possède des avantages sur le plan environnemental et sanitaire.

### II.C.3. Procédés alternatifs d'extraction d'huile

Les technologies ou procédés d'extraction des huiles des graines oléagineuses sont basés sur le couplage d'une extraction par presse mécanique et d'une extraction de l'huile résiduelle par solvant (n-hexane généralement) [107].

Afin de s'affranchir des impacts environnementaux et techniques liées à une extraction par un solvant organique, l'industrie des corps gras cherche à développer des procédés alternatifs. Cet objectif explique les études des procédés d'extraction par voie enzymatique (qui est appliqué sur le noix de coco[108], de tournesol [109] et de l'avocat [110]).

Actuellement, l'extraction par presse mécanique et par le n-hexane sont les deux technologies les plus utilisées industriellement. Cependant la toxicité des solvants organiques, qui possèdent une grande affinité envers les molécules d'huile, reste l'inconvénient majeur à son utilisation[111].

Table 10. Comparaison des différentes techniques d'extraction d'huile en fonction de la qualité, rendement et consommation de solvant ([115], [109]; [116])

Procédé d'extraction	Rendt	Qualité de l'huile	Désolvantation	solvant (kg/kg d'huile)
<b>Enzymatique</b>	-	+	-	De 1 à 25
<b>Solvants organiques</b>	+	-	+/-	2
<b>Pressage mécanique</b>	+	+	+	/
<b>Pressage hydraulique</b>	-	+	+	/
<b>CO2 supercritique</b>	+	+	+	100

Les pouvoir extractants d'autres solvants, tels que l'éthanol [112], l'hexane, l'isopropanol [113] et l'heptane [114] est étudié est confirmé récemment. Ainsi que l'application de différentes techniques d'intensification telle que le CO2 supercritique. L'ensemble des résultats ou impacts sont résumés dans le Table 10.

Les innovations les plus récentes ont conduit à un optimum d'intensification de procédés d'extraction par couplage ou combinaison de plusieurs techniques. Ainsi, dans le cas de Venter, la

meilleure extraction des huiles végétales a été obtenue par presse mécanique assistée par CO<sub>2</sub> supercritique [117].

### **II.C.3.1. Extraction assistée par Ultrason**

Ce sont des ondes sonores capables de se propager dans différents types de matières et de générer une succession de phases d'expansion et de compression. Cette expansion peut être à l'origine de formation de bulles de liquide à l'intérieur de la matière, qui auront un impact sur la surface de la matière [118].

En fonction de la gamme d'intensités ou de fréquences appliquées, les ultrasons sont classés en deux types : 1/ des émissions de diagnostics, dont les fréquences ne dépassent pas 10 MHz et qui correspondent à des intensités inférieures à  $1W \cdot cm^{-2}$  ; 2/ les ultrasons de puissances, ayant des fréquences entre 20 kHz et 1 MHz et qui génèrent des intensités supérieures à  $1W \cdot cm^{-2}$ [119].

Les ultrasons possèdent des effets mécaniques qui favorisent une meilleure pénétration du solvant à l'intérieur de la structure végétale et augmentent le transfert de masse. Ils sont aussi à l'origine d'une perturbation de la structure cellulaire en agissant sur les parois et donc à une intensification dans la libération de leurs contenus. Le pouvoir de rupture cellulaire et d'augmentation du transfert de la matière définissent l'efficacité et la performance de ce type de traitements [120].

Dans l'objectif d'améliorer la cinétique et le rendement d'une extraction, mais aussi, afin de définir les conditions optimum de la technique d'extraction assistée par les ultrasons, comme la fréquence, la température et le temps de traitement, il est indispensable de définir la nature de la matière végétale, son humidité, sa granulométrie et la nature du solvant utilisé [121].

Définie comme une technique alternative peu coûteuse, l'utilisation des ultrasons est employée pour l'extraction des huiles végétales à partir des graines oléagineuses et pour l'extraction des molécules actives, telles que les huiles essentielles [122]. Les études de Cravotto et al prouvent l'efficacité d'une combinaison entre les ultrasons et la technique de micro-ondes pour l'extraction des huiles végétales [123].

### **II.C.3.2. Extraction d'huile végétale par CO<sub>2</sub> supercritique**

En 1822, le Baron Cagniard de la Tour a introduit l'existence d'un état supercritique. Cette théorie néglige le principe de l'existence d'une surface d'échange ou phase gaz-liquide dans le cas du chauffage d'un matériau en milieu fermé. Les travaux de Hogarth en 1879 justifient la capacité ou le pouvoir d'un fluide à solvater les structures solides[124].

Comme toute extraction conventionnelle, une extraction par CO<sub>2</sub> supercritique CO<sub>2</sub>-SC, décrite par Figure 12, implique deux étapes principales d'extraction suivie de séparation. Le CO<sub>2</sub>-SC en flux ascendant (A) est mis en contact avec la matière végétale pour en assurer l'extraction. Ensuite, est appliquée une étape de séparation de l'extrait et du gaz CO<sub>2</sub> [125].

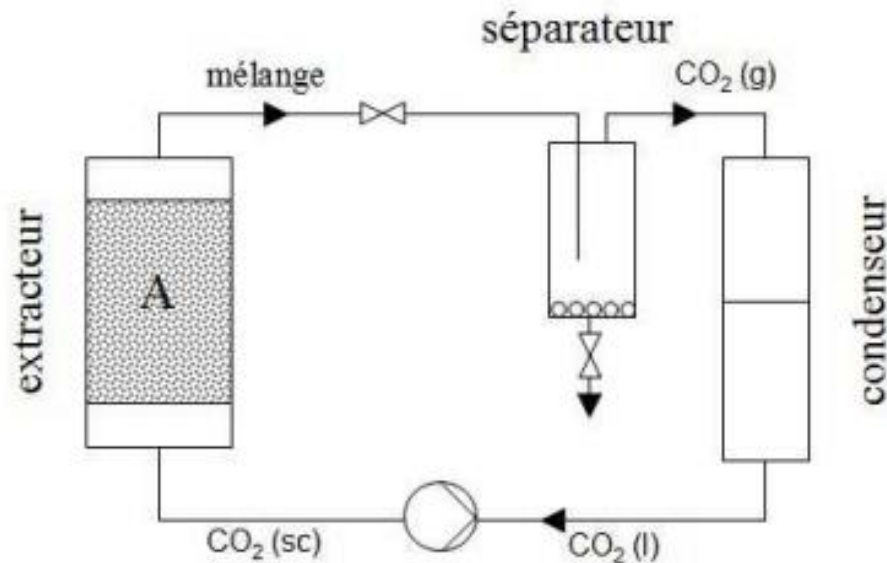


Figure 12. installation simplifié d'une extraction par CO<sub>2</sub> supercritique [125]

### II.C.3.3. Extraction assistée par micro- ondes (MASE)

Le principe d'une extraction assistée par micro-ondes se base sur l'application d'émissions de micro-ondes durant une extraction par solvant organique, généralement résistant à ces longueurs d'ondes. L'objectif est de perturber ou modifier l'arrangement des cellules végétales ou molécules en question (huile), par une augmentation de la pression pour avoir des pressions supérieures à celle de sa capacité d'expansion. Cette forte pression génère une rupture des structures et permet la libération et la dissolution du soluté dans le solvant utilisé. L'application de cette technique est développée par Ganzler et al. Pour des extractions biologiques. Après la gamme a été élargie pour concerner l'extraction des huiles essentielles, des antioxydants et des composés organiques [126].

Le choix d'un solvant pour une extraction assistée par micro-ondes est fonction de ses propriétés, comme son affinité ou solubilité avec le soluté, ainsi qu'en fonction de sa résistance aux émissions d'onde par absorbance. La température joue un rôle important durant ce procédé d'extraction et peut augmenter le rendement d'une manière très significative. Les solvants les plus utilisés sont généralement polaires et aptes à être chauffé par micro-ondes, comme l'éthanol, le méthanol et l'eau. La technique d'extraction par micro-ondes est considérée comme un procédé d'intensification des extractions liquide-solide. Elle permet d'accélérer la cinétique d'extraction,

une amélioration du rendement, une diminution de la quantité de solvant utilisée et une réduction des étapes du procédé[127]. L' MASE a été appliquée pour l'extraction des huiles et des graisses à partir des graines oléagineuses, de la viande et des algues [127]. Elle a aussi été utilisée pour l'extraction des produits thermosensibles comme les huiles essentielles [128] et les huiles végétales [129].

#### II.C.3.4. Impact des procédés d'extraction sur la qualité et la stabilité d'huile

L'ensemble des opérations de prétraitement des graines d'oléagineux, suivies par des procédés d'extraction et ensuite par des opérations de raffinage, permet une amélioration du rendement et d'atteindre parfois une extraction totale. Si l'ensemble de ces procédés n'est pas optimisé, cette amélioration peut être accompagnée d'une dégradation ou altération de la qualité des produits finis, en diminuant certains composés de stabilité. Ces composés sont généralement très bénéfiques ; c'est le cas des antioxydants comme les tocophérols et les phytostérols. Il peut y avoir aussi une apparition d'acides gras Trans, qui sont très néfastes pour l'alimentation humaine [51].

Donc, la stabilité des huiles vis-à-vis des traitements, généralement thermiques, est fonction de la composition en acides gras (la stabilité est inversement proportionnelle au degré d'insaturation) et de sa qualité, c'est-à-dire de son pouvoir antioxydant (teneur en tocophérols, phytostérols, flavonoïdes, ...). De plus, cette stabilité dépend fortement des conditions de stockage de l'huile après raffinage qui doit se faire en absence de lumière[15].

Les procédés conventionnels de raffinage qui visent généralement l'élimination des composés indésirables, peuvent conduire à une certaine diminution du taux de tocophérols et phytostérols (Table 11). La désodorisation est la phase la plus déterminante du raffinage ; elle peut éliminer acides gras libres, tocophérols, phytostérols, stérols estérifiés et glycérides.

Table 11. Effet des différents procédés sur la qualité d'huile de soja [130]

	Phosphore	Acide gras libre	Indice de peroxyde	Tocophérol
<b>Huile brute</b>	510	0.74	2.4	1670
<b>Huile dégommée</b>	120	0.36	10.5	1579
<b>Huile raffinée</b>	5	0.02	8.8	1546
<b>Huile Blanchie</b>	1	0.03	16.5	1467
<b>Huile Désodorisée</b>	1	0.02	0.0	1138

Vu l'importance de certains composés comme les molécules antioxydantes (phytostérols et tocophérols), de faible concentration ( $\mu\text{g/g}$  huile), l'industrie alimentaire est toujours à la recherche de nouvelles technologies de valorisation, capables d'extraire ces molécules à partir de l'huile ou du distillat de désodorisation [131].

En raison de leurs propriétés thermosensibles, certaines molécules comme les tocophérols, sont significativement affectées par la succession d'étapes d'extraction et de raffinage. Ceci peut conduire à des pertes allant de 25 à 75% de la teneur initiale en tocophérols. Afin d'éviter ou réduire cette perte, il est nécessaire d'avoir une maîtrise des principaux paramètres comme la température et la durée de chauffage. Enfin, la conservation des huiles doit se faire à l'obscurité [132].

Généralement pour les huiles végétales, une richesse élevée en molécules antioxydantes, telles que l' $\alpha$ -tocophérol, est un élément clé, conférant une certaine stabilité oxydative [133]. Ceci explique que des travaux d'amélioration des procédés de raffinage, visent principalement une meilleure préservation de ces molécules, et notamment les tocophérols. Notons, enfin, qu'aucun procédé conventionnel d'extraction ou de raffinage ne semble capable d'assurer la stabilité oxydative des huiles et la préservation de leur pouvoir vitaminique et nutritionnel.

## CHAPITRE II.D.

### LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES DANS HUILES VEGETALES

#### II.D.1. Généralité

Les pesticides sont des substances ou mélanges de substances chimiques, destinés à détruire, inhiber, réduire l'action de tout type de parasites, y compris les mauvais ou indésirables végétaux pour une culture ou production végétale. Ils peuvent aussi être employés pour lutter contre les insectes, arachnides ou autres parasites [134].

##### II.D.1.1. Classification des pesticides

Les pesticides, encore appelés produits phytosanitaires, désignent des substances généralement synthétiques. Ils sont employés dans le domaine de l'agriculture, contre l'action de certains éléments nuisibles d'origine animale, végétale et/ou bactérienne, dans l'objectif d'assurer une meilleure conduite et d'améliorer les rendements d'une culture végétale [135].

Selon leurs structures, propriétés physico-chimiques et applications, ces molécules sont classées en différents types : organophosphorés, organochlorés, carbamates, triazines, pyréthroides et thiocarbamates (Table 12).

##### II.D.1.1.1. Les organochlorés (OCIs)

Les organochlorés (OCIs) sont des hydrocarbures très stables, avec une fonction chlore qui leur confère un pouvoir de toxicité important. Ils sont résistants aux facteurs biologiques et même environnementaux. Parmi les plus importants insecticides, nous pouvons citer le DDT, l'aldine, le dieldrine, l'heptachlore, le toxaphène et le lindane, qui sont généralement utilisés dans le domaine agricole [136]. En raison de leur pouvoir toxique, en 1986, l'Agence américaine de protection de l'environnement (EPA) a mis fin à l'utilisation de certains organochlorés comme le DDT (PAN-UK, 2008). La plupart de ces pesticides sont solubles uniquement dans les solvants organiques [136].

Les risques de contamination peuvent atteindre toute la filière alimentaire en raison de la bioaccumulation dans les tissus animaux. Ainsi le DDT, par exemple, a pu attaquer toute la chaîne alimentaire [136]. Les études d'El-Bouraie montrent que les pesticides contaminants l'eau sont généralement le dieldrine [137], le DDT, le dichlorocyclohexane (DDE), le dichlorodiphényldichloroethylene (DDE), etc.

### II.D.1.1.2. Les organophosphorés (OPs)

Les organophosphorés (OPs) sont des esters d'acide phosphorique dont le risque phytosanitaire de la chaîne alimentaire est moindre [138]. En effet, les OPs constituent la famille d'insecticides la plus utilisée et, contrairement au OCl, ils ne persistent pas dans le temps, c'est pourquoi ils se distinguent par de moindres risques de contamination. Toutefois des espèces, comme le Tanzania, qui fait partie des plus utilisés (20%), peuvent avoir des effets très néfastes surtout au niveau de l'alimentation humaine [139].

### II.D.1.1.3. Les Carbamates (CAs)

Les carbamates sont des extraits composés principalement de la physostigmine, un ester méthyl carbamate. Ils se caractérisent par une toxicité relativement faible. Environ 25 carbamates sont utilisés comme produits pharmaceutiques. Leur toxicité dépend de la fonction phénol ou alcool, le carbaryl. Les Carbamates sont parmi les insecticides les plus appliqués ; ils inhibent l'enzyme Acétyl cholinestérase [140]. Les pesticides sont employés soit en phase *pré-récolte* ou *post-récolte*, comme c'est le cas des herbicides, insecticides et fongicides. Durant le processus de stockage des céréales/oléagineux, les doses de traitement sont très limitées, avec majoritairement les organochlorés et surtout les insecticides.

Table 12. Quelques familles chimiques de pesticides, leurs cibles principales et leur classement CIRC

Familles chimiques	Substances actives
<b>Organochlorés</b>	DDT, Chlordane, Lindane, Dieldrine, Heptachlore, Chlordécone, Toxaphène, Mirex, Aldrine, Endrine, Methoxychlore, Chlorothalonil, Chlorophénol
<b>Organophosphorés</b>	Malathion, Parathion, Chlorpyrifos, Diazinon, Coumaphos, Fonofos, Terbufos, Dichlorvos, Tetrachlorovinphos, Trichlorfon, Glyphosate
<b>Pyrethrinoides</b>	Permethrine, Deltaméthrine, Fenvalérate
<b>Carbamates</b>	Aldicarbe, Carbaryl, Carbofuran, Méthomyl, Mexacarbe, Asulame, Diallate, Terbucarbe, Triallate, Chloroprophame, Prophame, Benthiavalicarbe, Carbaryl
<b>Dithiocarbamates</b>	Mancozèbe, Manèbe, Thirame, Zinèbe, Ferbame, Ziram, sulfallate
<b>Thiocarbamate</b>	EPTC, Ethyl selenac
<b>Phtalimides</b>	Folpel, Captan, Captafol
<b>Triazines</b>	Atrazine, Simazine, Terbutylazine
<b>Phenoxyherbicides</b>	MCPA, 2,4-D, 2,4,5-T, chlorophenoxyherbicides
<b>Chloroacétamides</b>	Alachlore, Métolachlore
<b>Pyridines-bipyridiliums</b>	Paraquat, Diquat
<b>Dérivé du benzène</b>	Nitrofène
<b>Aminotriazole</b>	Amitrole
<b>Dicarboximide</b>	Captan

## II.D.2. Occurrence des pesticides dans les grains oléagineux

L'utilisation des pesticides est encore nécessaire, à grande échelle, dans les cultures végétales, pour lutter contre les ravageurs et les insectes, pour améliorer les rendements en huiles pour le



secteur des graines oléagineuses. Des travaux effectués par Dauguet (2006) et Lacoste (2005) confirment la présence de différents types de pesticides dans les grains entiers, aussi bien qu'au niveau de l'huile brute. Ces pesticides se retrouvent à des teneurs faibles de l'ordre de 0.1-0.25 mg/kg, mais peuvent atteindre des doses de l'ordre de 1 mg/kg [141].

Ces travaux montrent une contamination qui dépasse toujours les normes surtout au niveau de l'huile brute de colza et de tournesol. Pour le cas d'une extraction par solvant organique (n-hexane) la contamination est plus fréquente et importante au niveau de l'huile brute, par rapport au tourteau. Cette situation s'explique par les propriétés chimiques des pesticides qui sont lipophiles de base, ce qui favorise leur entraînement avec le solvant durant l'opération de l'extraction[142].

### **II.D.3. Décontamination des pesticides**

Les propriétés et la composition des différents pesticides dépendent de leurs natures et groupes de classement. En effet beaucoup de facteurs influencent l'ampleur de leur absorption, leur pénétration, ainsi que leurs dégradations.

Le degré de contamination et de déplacement des pesticides toute au long de la matière végétale dépend des conditions environnementales et surtout des propriétés des molécules de pesticides. La « demi-vie » d'un pesticide se définit comme le temps nécessaire pour avoir la disparition de 50% des résidus. Pour certains pesticides persistants, le temps de « demi-vie » peut atteindre des jours, jusqu'à des années. Un pesticide peut être dégradé par hydrolyse, photolyse, oxydo-réduction, traitements biologiques et traitements thermiques [143].

#### **II.D.3.1. Devenir des résidus de pesticides au cours des procédés d'extraction**

Les traitements des produits alimentaires impliquent généralement la transformation de la matière première en un produit, ayant une bonne qualité nutritionnelle et une durée de conservation la plus longue possible. Le taux de résidus de pesticides, au niveau des graines oléagineuses, est fonction des procédés de transformation des aliments, lors des traitements industriels, tels que décorticage, traitements thermiques, séchage et extraction des huiles.

##### **II.D.3.1.1. Le Séchage**

Les opérations de séchage agissent différemment sur les résidus de pesticides. Une certaine réduction peut être obtenue par photodégradation des résidus de pesticides. Bien que la perte d'eau au cours du séchage entraîne une réduction des réactions de transformation, le taux des résidus de pesticides dans les aliments séchés est généralement plus faible [144].

Le mécanisme de réduction de certains pesticides a été attribué à l'effet de la chaleur, de la co-distillation et/ou à l'action combinée de la chaleur et de la co-distillation. En outre, le type et la variété du produit traité peuvent jouer un rôle important sur l'efficacité de la dégradation des pesticides pendant le séchage [144].

#### ***II.D.3.1.2. Le décortilage***

La réduction du taux des pesticides par décortilage est étroitement liée à la nature du produit (propriétés physico-chimiques) et à son degré de pénétration du pesticide au sein de la matrice alimentaire. L'opération de décortilage favorise une grande réduction des contaminants phytosanitaires à des taux pouvant atteindre 70 à 100% [145].

#### ***II.D.3.1.3. Traitements thermiques***

Les résidus de pesticides peuvent être vaporisés, hydrolysés et/ou dégradés par la chaleur pendant la cuisson. Cependant, les procédés et les conditions utilisés pendant la cuisson des aliments sont très variés. La variation du temps, de la température et de l'humidité des produits détermine l'efficacité d'élimination des résidus de pesticides durant l'opération. En général, les taux de dégradation et de volatilisation des résidus sont proportionnels à la quantité de chaleur appliquée pendant la cuisson ou la pasteurisation. Dans différentes études sur les insecticides organophosphorés montrent que l'augmentation de l'humidité des produits alimentaires favorise leur dégradation [146] [147].

Ces dernières différences peuvent être dues à des températures et à des temps plus élevés utilisés dans les procédés de cuisson, car le séchage à des températures élevées et/ou entraîne également une réduction plus importante des pesticides (y compris les organophosphorés) dans les produits transformés. En outre, pendant la cuisson, certains pesticides résiduels sont transférés dans l'eau de cuisson à partir des matières premières[148].

#### ***II.D.3.2. Dégradation des résidus de pesticides durant le raffinage***

La variation de la concentration ou teneur des traces de pesticides est fonction de plusieurs paramètres, tels que leurs propriétés hydrophiles/hydrophobes et aussi en fonction des différents procédés que subit l'huile toute au long de sa production (raffinage). Des études ont montré que la concentration en dichlorvos au niveau de l'huile de soja diminue d'une façon significative après chaque étape de raffinage, par contre la décontamination de malathion est dépendante uniquement de l'opération d'alcalinité [149].

Des études de Mendez ont montré que l'élimination de la majorité des pesticides comme les malathion, parathion-méthyle, chlorfenvinphos, dichlorvos et de la simazine a lieu généralement suite à une opération d'une désodorisation conventionnelle à 240- 260 °C ([150]; [151]). Tandis que des pesticides, comme les méthomyl, furathiocarbe, bendiocarbe et le bendiocarbe, ont diminué de 80% suite à un blanchiment [152].

Avant même l'ensemble des opérations de raffinage, une extraction par presse mécanique d'huile de soja, effectuée à des températures plus au moins élevées, peut générer une réduction de 92% de chlorpyrifos. Par contre dans le cas d'une extraction par une presse à froid, la concentration sera plus importante. De la même manière, l'opération de dégomme peut engendrer une réduction pouvant atteindre 70% de l'oxamyl, thiodicarbe, Aldicarbe, aldicarbe sulfoxyde et du carbosulfan [153].

#### **II.D.4. Conclusion**

Les parties étudiées sont des sources indispensables pour l'étude des huiles végétales qui ont une composition en profil lipidique comparable. Ces huiles sont des biomasses avec une richesse nutritive et biochimique avec une dominance en acides gras et fraction protéique qui donnent aux huiles sont potentiel alimentaire. Vu une large gamme de production, les industries sont toujours intéressées par l'amélioration de la production et de la qualité des huiles des oléagineuses qui acquièrent de plus une place primordiale dans le monde. C'est dans ce cadre nos travaux de recherche s'intéressent à l'étude de l'ensemble des opérations unitaires qui permet d'intensifier l'extraction ainsi que le raffinage, en se basant sur des études comparatives des rendements et de la qualité technologique et phytosanitaire (résidus de pesticides) suite à l'application des traitements par détente instantanée contrôlée (DIC) et par multi-flash autovaporisation (MFA).



## **PARTIE III. MATERIALS AND METHODS**



## CHAPITRE III.A.

### MATERIELS, PROTOCOLES ET TECHNIQUES D'ANALYSE ET D'IDENTIFICATION

#### III.A.1. Matières premières

Notre projet de recherche s'est intéressé à l'étude des phénomènes d'extraction des huiles végétales et leurs décontaminations phytosanitaires pour les graines oléagineuses colza et soja. Dans cette partie nous présentons en détails les principales caractéristiques, variétés et origines des graines étudiées.

##### III.A.1.1. Grains de soja

Dans le cadre de notre collaboration tous les échantillons de grains de soja de **variété** américaine ont été fournis par **Carthage grains**, société tunisienne. Ces grains ont été envoyés sans aucune modification ou bien ont subi une ou plusieurs opérations unitaires : concassage, concassage suivi d'aplatissement, ou concassage suivi d'aplatissement et passage dans un expandeur. Suite à la réception, les échantillons ont été caractérisés afin d'ajuster l'humidité à 11% à l'aide d'un séchage à 40°C avec un flux d'air ayant une vitesse de 3ms<sup>-1</sup>. Le contenu en huile de soja a été quantifié par la méthode Randall en utilisant le n-hexane comme solvant.

Pour étudier l'impact de la DIC sur l'aptitude technologique des grains de soja, nous avons appliqué cette technologie après chaque opération unitaire. L'impact a été ensuite déterminé par l'étude comparative des rendements et de la qualité d'huile extraite.

##### III.A.1.2. Grains de colza

Trois variétés de grains de colza, Jura, Pioneer 72 et Trappeur ont été fournis par la société Carthage grains (Tunisie). L'humidité des graines a été ajustée à 6% par un séchage primordial en utilisant une étuve à 40°C et avec un flux d'air ayant une vitesse d'environ 3m/s. Ces graines ont été ensuite stockées à température ambiante. Par la suite, la matière première et les échantillons texturés subissent une extraction par n-hexane dans les mêmes conditions de température. Chaque essai a été reproduit à trois reprises.

### **III.A.1.3. Huile de colza**

L'huile de colza brute d'une production 100% tunisienne a été fournie par l'entreprise tunisienne Carthage grains (Tunisie). Cette huile a été analysée et caractérisée : profils d'acides gras, concentrations en différentes fractions de tocophérols et principaux pesticides notamment les organochlorés. Elle a été conservée à température ambiante.

### **III.A.2. Standards analytiques et produits chimiques**

#### **III.A.2.1. Standards pesticides**

L'institut polytechnique uni Lasalle nous a fourni 22 standards analytiques, commercialisés sous la référence Mixte 8081 par Sigma Aldrich, pour le dosage des pesticides résidus de concentration initiale de 200 µg/ml dans une solution d'hexane/toluène (1/1) et un standard interne p-terphenyl, également commercialisé par Sigma Aldrich.

#### **III.A.2.2. Standards de tocophérols**

Les standards de  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -Tocophérols ont été fournis par l'institut polytechnique uni Lasalle (France). Une solution mère de  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ -tocophérol avec des concentrations respectivement de 0.288, 0.656 et 0.348 µg/ml a été préparée en utilisant l'acétone comme solvant. Ces solutions ont été stockées à - 40°C.

#### **III.A.2.3. Solvants organiques et produits chimiques**

Tous les produits chimiques (solvant) tels qu'hexane, chloroforme, acetonitrile, méthanol, acétone, etc. ont été fournis par (UniLasalle-France).

#### **III.A.2.4. Techniques d'analyses**

##### ***III.A.2.4.1. Extraction par la technique Randall***

Les grains de soja et de colza ont été traités par DIC suivant le plan d'expérience bien défini. Suite à ce traitement, les grains ont été broyés, puis environ 3 g ont été prélevés pour être placés dans des cartouches de cellulose (30×80) mm en vue de leur extraction par le système **Velp-148 (Italie)**. Les béchers du système ont été remplis par 40 ml de n-hexane. Ce solvant a été porté à ébullition par le système de plaque chauffante. Un circuit d'eau de refroidissement assure la condensation du solvant. Les conditions opératoires définies pour cet équipement ont été les suivantes :



- 1- Température d'extraction à 180°C.
- 2- Temps d'immersion (cartouche et donc échantillon plongé dans le solvant) 0 min.
- 3- Temps de « lavage » (cartouche et donc échantillon placé au-dessus du solvant, traversés par le solvant évaporé et condensé) 360 minutes (6h).
- 4- Temps de récupération 30 min.

Au terme des 6 h d'extraction, le résidu solide est récupéré et les traces d'hexane sont éliminées sous courant d'air comprimé dans des tubes pyrex à des températures supérieures à 60°C, conformément à la norme ISO 659-1988 (Standardisation, 1998) pour les grains oléagineux

#### **III.A.2.4.2. Macération dynamique (DM)**

Comme pour l'extraction par Randall, 3 g de grains broyés sont prélevés, placés dans un flacon de 100 ml avec 40 ml de n-hexane. L'ensemble est placé 12 h dans un bain-Marie à une température optimisée de 55 °C (proche de la température d'ébullition du n-hexane), avec un système d'agitation de 200 tr/min.

Des prélèvements ont été effectués à l'aide d'une seringue. Ils ont été filtrés à 0,2 µm (filtres de type PTFE) afin d'éliminer toute trace de solide. Puis l'hexane a été éliminé par injection d'air comprimé à 60°C afin de pouvoir quantifier la quantité d'huile extraite.

#### **III.A.2.1. Détermination de l'humidité**

Pour la détermination de l'humidité des grains de soja, une quantité de 2 à 3 g est placée dans des coupelles et dans une étuve à une température de 105 °C pendant 24 heures (stabilisation de poids). L'humidité est exprimée en gramme de H<sub>2</sub>O par 100 g de matière sèche de l'échantillon (Équation 4).

Pour plus de précision nous avons comparé les résultats obtenus par étuve à ceux déterminés par l'analyseur infrarouge (Mettler Toledo LP-16 Infrared Dryer/Moisture Analyzer with Mettler Toledo PE360 Balance— (Bishop International Akron, OH—USA).

$$W = \% (db) = \frac{\text{masse de l'eau}}{\text{masse matiere seche (db)}} * 100 \quad \text{Équation 4}$$

### III.A.2.2. Détermination de la granulométrie

La granulométrie des graines broyées a été déterminée par tamisage. Les tamis sélectionnés possèdent les ouvertures suivantes : 100, 300, 400, 500, 600, 800, 1000, 1180, 1400, 1600 et 1700  $\mu\text{m}$ . La répartition massique des grains broyés a été obtenue après vibration des tamis superposés sur une tamiseuse (Retsche AS 200 Digit, Allemagne), à une amplitude de 55 Hz pendant 20 min.

### III.A.2.3. Détermination de la masse volumique absolue

La masse volumique absolue  $\rho_s$  est la masse par unité de volume de grain constitue le granulat sans tenir compte de volume de vide qui existe dans notre matrice alimentaire en question ce qui le rend différent de  $\rho$  qui représente la masse des grains par unité de volume,  $\rho_s$  représente les grains et le vide à l'intérieure et il est exprimé en  $\text{t/m}^3$ ,  $\text{kg/dm}^3$  ou en  $\text{g/cm}^3$ .

La masse volumique est calculée en mesurant le volume occupé par quelques grammes de matière première, traitée ou non, immergés dans un bain de poudre fine (catalyseur de cracking, diamètre 80  $\mu\text{m}$ ), qui ne diffuse pas dans les échantillons. Ce volume est déterminé par mesure de la différence de masse d'un système à volume constant. L'homogénéisation de l'état de la poudre est assurée par un dispositif de tapotage. Le volume constant est obtenu l'aide d'une éprouvette graduée de 25 ml. Dans cette dernière, nous avons placé l'échantillon et ajouté autant de poudre que nécessaire afin d'obtenir, au terme de la série de tapotages, un volume constant de 25 ml. L'ensemble éprouvette, poudre avec ou sans échantillon, a été pesé.

Pour déterminer  $\rho_s$ , nous avons utilisé la méthode de l'éprouvette graduée en choisissant un volume  $V_1$  du sable utilisé après tapotage. Pour chaque échantillon de masse  $M$  (g) inséré dans l'éprouvette, on détermine le volume  $V_2$  nécessaire pour obtenir le même volume initial après tapotage de l'éprouvette. Soit  $\rho_{\text{poudre}}$  la masse volumique apparente de la poudre après tapotage, on déduit  $\rho_s$  par l'Équation 5:

$$\rho_s = \rho_{\text{poudre}} \frac{M}{m_1 - m_2} \quad \text{Équation 5}$$

où  $m_1$  est la masse du volume initial constant (25 ml) de poudre sans échantillon et  $m_2$  la masse de la poudre versé sur l'échantillon pour atteindre ce même volume.

#### **III.A.2.4. Chromatographie en phase gazeuse (analyses des acides)**

Le dosage des différentes fractions d'acides gras a été effectué par chromatographie en phase gazeuse (19091S-433 ; Kyoto, Japon), équipée d'une colonne (HP-5MS 30m\*350µm\*0.25µm). La rampe de température du four a été de 155 à 240 °C, à raison de 45 °C/min, avant d'être stabilisée à 230 °C puis de 230 à 240 °C (pour une extraction de 50 min). L'hélium en tant que phase mobile était injecté avec un débit de 37 cm/s. Les échantillons ont été préparés suivant le protocole suivant : 15µl d'huile ont été mélangés avec 20 µl de Tetramethylammonium hydroxide (TMH) et avec 1ml d'une solution de méthanol-chloroforme (50/50). L'injection a été effectuée de façon automatique, à la dose de 1µl en mode split. L'identification et la détermination du pourcentage des différents acides gras a été réalisée à l'aide de la bibliothèque interne et selon la technique d'intégration des pics.

#### **III.A.2.5. Chromatographie phase liquide**

La quantification par chromatographie en phase liquide a été effectuée par un système Shimadzu équipé de deux pompes de distributions (LC-10AD), avec un détecteur FL/FR-10AXL, un injecteur automatique (25µl/échantillons) et une colonne de séparation Altimma RPC-18(250x4.6 mm, 5µm Associates Inc).

La phase mobile était une solution d'acétonitrile /méthanol (75-25) injectée à un débit de 1ml min<sup>-1</sup>. La température de la colonne a été stabilisée à 250°C, le détecteur fluorescence réglé à 298 nm pour l'excitation et à 344 nm pour l'onde d'émission. Le temps total de séparation a été de 40 minutes. L'identification et la détermination de la concentration des différentes fractions de tocophérols a été faite en fonction des temps de rétention et de la gamme d'étalonnage des standards  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

#### **III.A.2.6. Extraction and dosage des organochlorés**

##### ***III.A.2.6.1. Préparation et procédure d'extraction***

Afin de réaliser le dosage chromatographique des pesticides, il a été indispensable d'effectuer une phase préalable de séparation des molécules. Dans l'objectif de fixer une méthode adéquate à la purification des résidus de pesticides, nous avons procédé à une succession d'étapes de purification en utilisant une colonne Maxi-clean™ 900 mg Amino :

**Etape.1/** Une première phase d'activation de la colonne en injectant 4 ml d'hexane à deux reprises, **Etape.2/** Injection de 100 µg d'huile de colza dégommée, avec 20 µl d'une solution de standard interne p-terphenyl suivie de 8 ml d'une solution de chloroforme/isopropanol (2:1) pour avoir une fraction F1, **Etape.3/** Injection de 4 ml d'une solution d'éther diéthylique/ acide acétique (98 :2) définissant la fraction F2, **Etape.4/** Injection de 4 ml de méthanol (100%) pour récupérer la fraction F3, **Etape.5/** Évaporation des trois fractions F1, F2 et F3 sous sorbonne à 50°C sous un courant d'azote comprimé, **Etape.6/** Dans une nouvelle colonne conditionnée (activée), nous avons injecté 200 µl de la fraction F1 purifiée (après évaporation des solvants) avec 4 ml d'une solution d'hexane à 100% pour récupérer la fraction F4 et l'**Etape.7/** Une Purification de la fraction F4 qui contient le standard interne et standard mixte est effectuée sous Sorbonne par un courant d'azote comprimée à 40°C.

### III.A.2.6.2. GC-MS Analyses

L'analyse GC-MS a été réalisée par un GC modèle agilent 7890A, couplé à un injecteur automatique 7693. Le spectromètre de masse était un modèle agilent technologies polo CA. USA, associé à un logiciel d'identification et de calcul de type Masse-hunter B0700 agilent. La température d'injection a été réglée à 280°C. La séparation a eu lieu sur une colonne HP-5MS (30 x 0.25mm, 0.25 µm d'épaisseur).

L'hélium comme gaz vecteur à un débit de 1ml/min, pour un échantillon de 1 ml, assure une montée de température de 60 °C à 120 °C à raison de 40 °C/min, puis de 5 °C/min pour atteindre 280°C, niveau maintenu pour 30 min, soit une durée totale de séparation de 45 min.

L'identification des pics de composés obtenus a été réalisée en fonction du temps de rétention et ensuite par intégration de l'ensemble des pics. De plus l'injection d'un standard mixte (mix 8081) a permis de déterminer la concentration des pesticides identifiés sur la base d'une gamme ou courbe d'étalonnage à partir des concentrations indiquées dans Table 13.

Table 13. Gamme de concentration (d'étalonnage) des standards de pesticides mixte (8081)

<b>P-Terphenyl (std interne)</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>20</b>
<b>Std mixte 8081(200µg/ml)</b>	10	20	40	60	80	100
<b>Hexane/toluene</b>	170	160	140	120	100	80
<b>Gamme de concentration</b>	0.05	0.11	0.25	0.43	0.67	1.00

### **III.A.2.7. Etude de la volatilité des composés**

La volatilité décrit la tendance d'un composé à être sous l'état vapeur, dans un état d'équilibre thermodynamique entre l'état liquide et gazeux. Il s'établit à une température donnée et reflète l'énergie cinétique de fluctuation. En tant que propriété thermodynamique, la volatilité d'une molécule est strictement liée à la composition et à la densité de fluctuation d'énergie cinétique, qui est fonction de la température. En supposant que la pression de vapeur n'est plus liée à la concentration du mélange (solution liquide), la volatilité devient alors une fonction proportionnelle à la température. Plus la volatilité d'un composé, qui est liée à sa température d'ébullition, est forte, plus la pression de vapeur est élevée et donc plus un composé est volatil.

L'étude de la variation de la volatilité des produits, en fonction des paramètres expérimentaux (pression) a été déterminée par l'utilisation du logiciel **ACD/Labs Perceptra 14.2.0 (Build 1977)**. Ce dernier définit les profils de la volatilité (pression de vapeur saturante) exprimée en MPa en fonction de la température (°C).

### **III.A.2.8. La volatilité relative**

La volatilité relative de deux composés est définie par le rapport des pressions de vapeur à température déterminée. Plus les niveaux de pression des vapeurs des 2 composés seront proches, plus la volatilité relative deviendra proche de 1, ce qui rendra difficile une séparation de ces 2 composés par distillation.

## **III.A.3. Opérations de prétraitement et d'extraction**

### **III.A.3.1. Traitement par détente instantanée contrôlée**

Le traitement par Détente Instantanée Contrôlée DIC consiste en l'établissement d'une étape de haute température (généralement de 60°C à 165°C), haute pression de vapeur d'eau (de 0,05 à 1 MPa), courte durée (de 10 s à 1 min), suivie d'une détente abrupte vers le vide (jusqu'à 1,5 kPa) impliquant un taux de détente  $\Delta P/\Delta t$  supérieur à  $2.10^5 \text{ Pa s}^{-1}$  (Figure 13).

Cette opération implique une autovaporisation de l'eau, induisant ainsi un effet de refroidissement et de texturation. En outre, la décompression vers le vide fournit une plus grande différence de température entre les deux états justes avant et juste après la décompression. Le niveau de vapeur produite est donc largement suffisant pour développer le produit par autovaporisation avec une température de traitement plus basse [154] [155].

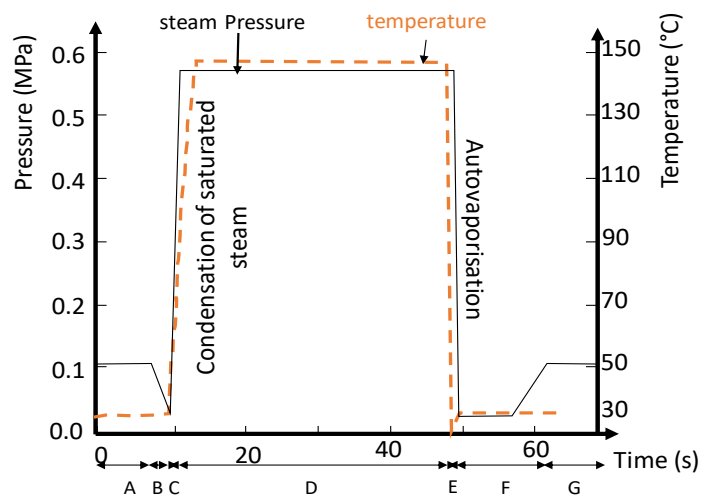


Figure 13. Différentes phases thermodynamiques de texturation par DIC.

L'autovaporisation issue de la détente vers le vide induit une expansion et, donc, une modification de l'aptitude technologique du produit alimentaire telle que la porosité, une certaine destruction des parois cellulaires, et une libération des composés volatils. De même l'instantanéité peut contribuer à des modèles phénoménologiques de changement de phases.

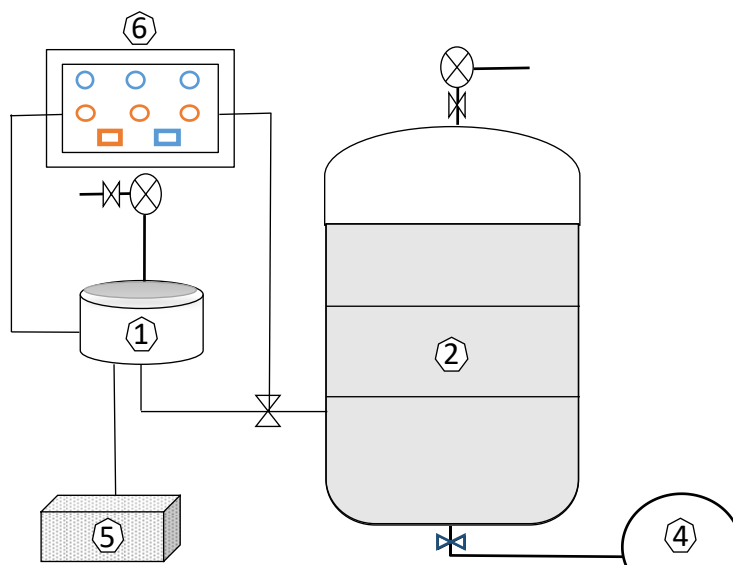


Figure 14. Schematic diagram of DIC system: 1. processing vessel; 2-a. vacuum tank; 2-b. vacuum pump; 3. quick pneumatic motion valve; 4. steam generator; 5. air compressor; 6. reservoir of liquid; 7. Atmospheric pressure valve.

### III.A.3.2. Traitement et séchage par multi-flash autovaporisation (MFA)

#### III.A.3.2.1. Principe

Basé sur le phénomène d'autovaporisation, la déshydratation par détentes successives DDS également appelée Multi-flash autovaporisation MFA, se distingue de la DIC par le fait de son

utilisation dans le cas des produits thermosensibles pour agir à des températures relativement basses (20-100°C), principalement sur les molécules volatiles. Durant cette opération, le produit subit une succession de cycles de compression d'air en dehors de toute injection de vapeur comme le nécessite la DIC. Enfin, comme pour la DIC, la détente instantanée est réalisée vers le vide (~5 kPa).

Au cours de chaque cycle, une partie des molécules volatiles est éliminée par autovaporisation. La quantité évaporée est fonction des propriétés physico-chimiques (volatilité) des molécules, mais dépend aussi de la surface d'échange produit-air comprimé, donc est sous l'influence de la structure du produit et des conditions opératoires appliquées (pression, température...). Tout au long du procédé MFA, l'autovaporisation se fait par injection de l'air comprimé à température ambiante en vue d'aboutir à la pression de traitement désirée.

#### **III.A.3.2.2. Schéma Experimental**

La technologie MFA (Figure 15) consiste à soumettre le produit placé dans une chambre hermétique (1), sous une variation cyclique de pression sous deux phases : a) une compression par air comprimé pouvant atteindre ou dépasser des valeurs de 6 bars, à l'aide d'un compresseur (2), contrôlée par une valve d'admission d'air (3) ; b) une deuxième phase de détente ou décompression assurée par une ouverture instantanée (quelques millisecondes) d'une vanne pneumatique (4) qui relie la chambre de traitement à un réservoir à vide (5) et la fermeture de cette vanne marque la fin de cycle et le début de cycle suivant.

Le profil de pression ainsi que celui de la température associée décrits dans la Figure 16, Montre que la pression mesurée au niveau de la chambre de traitement varie entre un niveau de pression haute noté  $P^+$  et un niveau de pression basse noté  $P^-$ . Le premier cycle commence par une mise sous vide initiale puis plusieurs étapes se succèdent :

- 1- Une mise sous pression de la chambre de traitement, pour atteindre, dans notre cas, 3 bars sous 90°C ; une fois la pression haute  $P^+$  atteinte, elle est maintenue pendant une durée de temps noté  $t^+$ .
- 2- Une deuxième phase de détente instantanée vers un niveau proche du vide (5 kPa), soit environ 33°C, maintenu pendant un certain temps noté  $t^-$  en vue d'évacuer les molécules évaporées ou volatilisées avant d'entamer un nouveau cycle de traitement.

Cet ensemble ( $t^+$  et  $t^-$ ) dure un temps  $t$  représentant la durée totale d'un cycle de traitement.

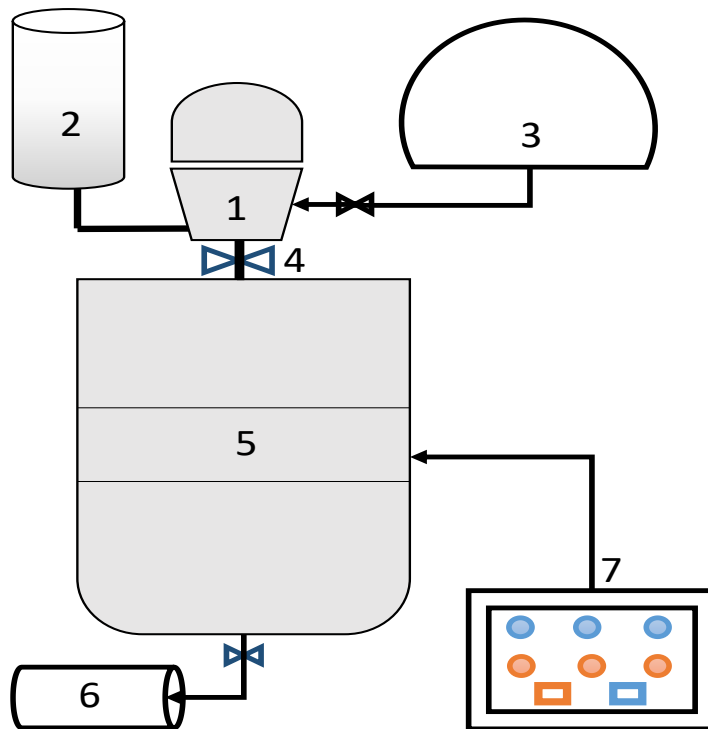


Figure 15. Procèdes de traitement par la technologie de multi-flash autovaporization MFA: 1/ Treatment vessel; 2/ Compressed air-heating source; 3/ Water-ring vacuum pump; 4/ Large section-instant opening valve; 5/ Vacuum tank; 6/ Generator of compressed air; 7/ Control and command board.

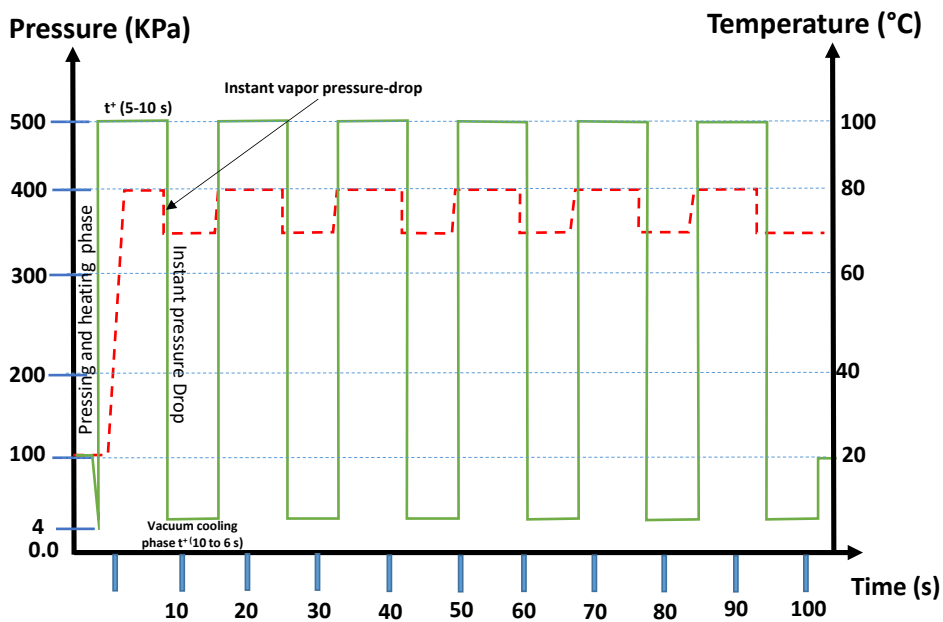


Figure 16. Variation de profil de la pression et de la température durant les étapes de traitement par multi-flash autovaporisation.

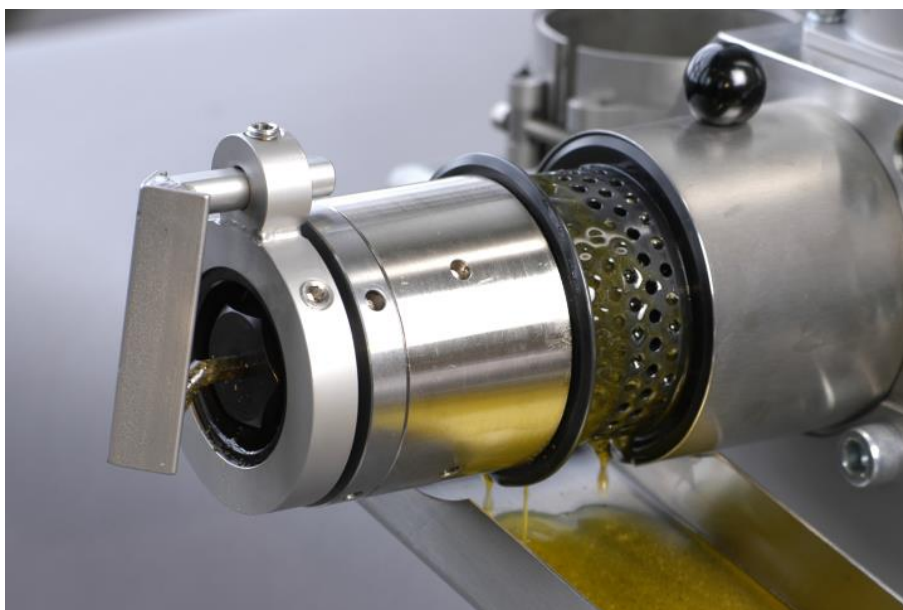


## CHAPITRE III.B.

### TECHNIQUES ET OPERATIONS D'EXTRACTION

#### III.B.1. Extraction par presse mécanique

Le procédé conventionnel d'extraction de l'huile de colza se base sur une succession de deux types d'extraction : une extraction par presse mécanique (phénomène d'extrusion) suivie de l'extraction de l'huile résiduelle (tourteau) par solvant organique. Le principe d'une extraction par presse mécanique est basé sur le phénomène d'extrusion dont la force de cisaillement exercée par la mono-vis favorise un broyage des grains de colza et permet la libération des molécules huileuses par la suite. La presse électrique utilisée pour notre étude est de fabrication allemande, sous la référence P500R, fréquence de 50HZ, tension de 400V et d'une puissance de l'ordre de 1.5 KW (Figure 17).



*Figure 17. Presse mécanique model P500R*

Suite aux traitements de texturation par DIC l'humidité des grains de colza a été ajustée à  $6\pm 0.1\%$  d'humidité base sèche, avant d'être introduits par l'entonnoir située en amont de la presse. Une force de cisaillement générée par le mouvement de rotation de la vis dans un seul sens permet le broyage et l'entraînement des grains de colza jusqu'à la zone de filtration où se passe une compression, cette partie permet la séparation du liquide huileux (extrait) et du tourteau extrudé par les buses de sortie, encore appelées filières de taille 6 mm.

Le rendement d'huile extraite par presse mécanique ( $Y_{\text{huile-Pr}}$ ) est déterminé à la base de l'Équation 6 est exprimé en gramme d'huile par gramme de matière sèche totale. L'efficacité ou le rendement d'extraction dépend généralement de plusieurs paramètres liés à la presse elle-même tels que la taille ou diamètre de la filière (buse) choisis et la vitesse de rotation de la vis, mais aussi lié aux propriétés de la graine, comme sa porosité, son degré de tortuosité, son humidité...

$$Y_{\text{huile - pr}} = \% \text{ (db)} = \frac{\text{masse d'huile}}{\text{masse des grains (db)}} * 100 \quad \text{Équation 6}$$

### III.B.2. Extraction par solvant

#### III.B.2.1. Opération conventionnelle d'extraction par solvant

L'extraction par solvant est l'une des méthodes développées spécifiquement pour l'extraction des composés liquides existants à faibles doses dans des matrices alimentaires. Elle est généralement appliquée dans les industries chimique, alimentaire et pharmaceutique.

L'échantillon soumis à l'extraction, est mis en contact avec un solvant organique choisi selon sa volatilité et affinité avec le composé à extraire. Les techniques les plus utilisées, comme Soxhlet, Randall et macération dynamique, se basent sur l'interaction du solvant avec le matériau solide afin de former le composé solvant-soluté.

L'étude de l'impact de la DIC sur l'aptitude technologique des grains de soja et de colza a été effectuée en déterminant les rendements en huile, mais aussi sur la base de la cinétique d'extraction par le n-hexane. Après chaque traitement, l'échantillon est broyé à l'aide d'un broyeur à grande vitesse (10000 tours/min), pendant 15 s, pour obtenir des particules de 0.4 mm de diamètre. Le rendement en huile extraite  $Y_{\text{huile}}$  a été déterminé selon l'Équation 7.

$$Y_{\text{huile}} = \% \text{ (db)} = \frac{\text{masse de l'extrait huile}}{\text{masse matière sèche (db)}} \quad \text{Équation 7}$$

### III.B.2.2. Extraction assistée par ultra-sons

#### III.B.2.2.1. Aspect fondamental et Principe

Un traitement ultrasonique consiste à soumettre un matériau à l'effet d'une émission d'ondes électromagnétiques pendant une durée bien déterminée. Selon la variation de l'intensité et des fréquences, on définit deux groupes de traitement :

- 3- Ultrasons de puissance ou encore appelés les ultras de basses fréquences entre 20 kHz et 5 MHz, qui sont généralement utilisés pour avoir des effets physico-chimiques sur le matériau traité, avec une large gamme.
- 4- Ultrasons à basse fréquence ou encore appelés diagnostique avec des fréquences qui varient entre 5 et 10 MHz et qui sont appliqués généralement dans le domaine médical.

Les ondes sonores se propagent dans la matière en impliquant des cycles d'expansion et de compression dans le milieu. L'expansion peut créer des bulles qui se forment, se développent et s'effondrent dans un liquide. Près d'une surface solide, l'effondrement de cavité est asymétrique et produit un jet de liquide à grande vitesse qui a un fort impact sur la surface solide. L'application comme l'accélération des réactions chimiques ou l'augmentation de la diffusion de l'eau (agriculture) aussi au niveau de l'industrie de transformation des matériaux [156].

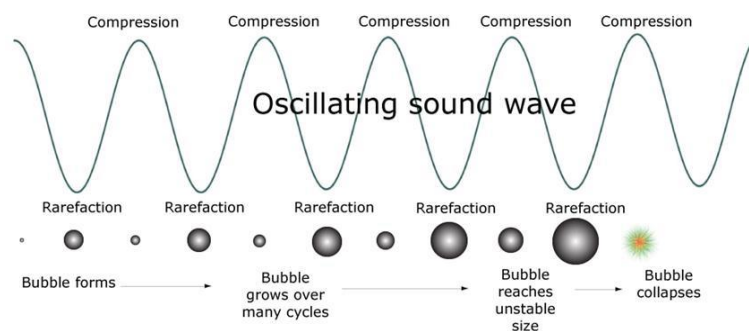


Figure 18. Cycle d'expansion et de compression induit par ultrasons.

La propagation de ces ondes favorise une agitation mécanique et donc une diffusion plus efficace du solvant à l'intérieur du matériau ce qui permet donc l'intensification des phénomènes de transfert de masse. Ces ondes peuvent d'autre part générer un phénomène de cavitation capable d'agir et assurer une certaine rupture des parois des cellules et une meilleure libération de leurs contenus.

Par conséquent, l'efficacité de l'agitation dans le transfert de masse et de la cavitation dans les ruptures des parois cellulaires sont deux facteurs principaux qui améliorent la performance de l'extraction suite à l'application de l'ultrason.

#### **III.B.2.2.2. Schéma expérimental**

L'extraction assistée par ultrasons a été réalisée par un sonificateur modèle **ultrasons série CPX3800H**, équipé d'un réglage automatique de tous les paramètres, comme la température qui peut atteindre 69°C, le temps de traitement en continu 99 minutes et les fréquences qui peuvent atteindre 40 kHz. Le modèle **CPX3800H** pèse environ 6.4 kg avec une taille 290x150x150 mm et un volume total de 5.7 litres.

Pour étudier l'impact du procédé ultrasons sur la vitesse d'extraction, nous avons appliqué les mêmes conditions que celles utilisées lors de l'extraction par macération dynamiques sur des échantillons traités et non traités par DIC.

Une quantité de 3 grammes de poudre d'échantillon a été introduite dans un flacon, avec 40 ml de n-hexane. L'ensemble a été placé à 55°C pendant une durée totale de 160 minutes, avec des émissions ultrasons réglées à 40 MHz.

#### **III.B.2.3. Etude de la cinétique d'extraction et modélisation phénoménologique.**

Une modélisation phénoménologique de la cinétique d'extraction par solvant définit deux phases principales : le lavage et la diffusion. La première phase correspond à des phénomènes d'interaction par convection entre le solvant et la surface d'échange des particules. Cette phase peut donc être intensifiée en augmentant la vitesse d'agitation et/ou par une granulométrie assez fine. La seconde phase est gouvernée par la diffusivité de la matrice, le transfert (extraction) dépend principalement du gradient de concentration en soluté qui devient la force motrice du phénomène, suivant la loi de Fick.

La première étape est généralement révélée par l'accessibilité initiale  $\delta Y_s$  (g/kg bss) ou l'accessibilité initiale relative (%), tandis que la seconde dépend de la diffusivité effective  $D_{eff}$  ( $m^2 s^{-1}$ ). Le rendement global d'extraction  $Y_{\infty}$  exprimé en g huile/g matière sèche dépend généralement des propriétés liées à la structure et à l'aptitude technologique de la matière. Pour étudier l'étape de diffusion de la cinétique d'extraction, nous avons utilisé la valeur d'extraction d'huile relative par rapport au temps (Équation 8) :

$$\frac{Y - Y_{t_0}}{Y_{\infty} - Y_{t_0}} = f(t) \tag{Equation 8}$$

Durant cette phase diffusionnelle, les résultats expérimentaux ne dépendent que de la diffusivité (temps  $t > 0$ ). Donc l’hypothèse est de ne considérer que les points distincts de la phase initiale ( $t=0$ ) afin d’avoir la certitude d’être pleinement dans une phase diffusionnelle.

L’accessibilité initiale ou starting accessibility  $\delta Y_0$ , exprimée en g huile/g db (matière sèche), correspond à la différence entre la valeur théorique du rendement notée  $Y_0$  obtenue par extrapolation vers  $t=0$  du modèle diffusionnel et celle expérimentale à ( $t=0$ ) notée  $Y_i$  (Équation 9).

$$\delta Y_s = Y_0 - Y_i = Y_0 \tag{Equation 9}$$

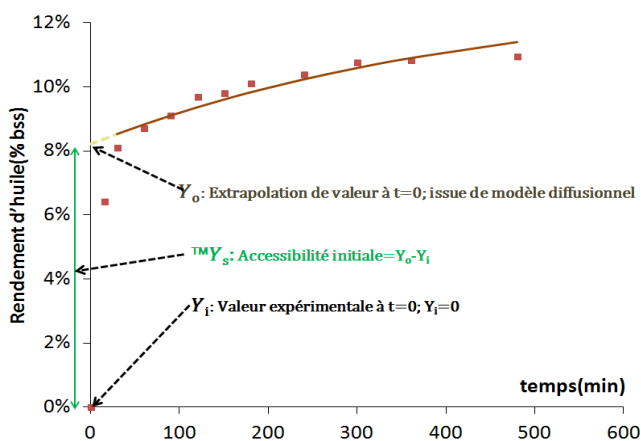


Figure 19. Détermination expérimentale de la diffusivité effective  $Deff$  et de l’accessibilité initiale  $\delta Y_s$  (modèle diffusionnel).

### III.B.3. Art de stratégie expérimentale et analyse statistique

Pour étudier l’impact d’un facteur sur une réponse bien définie de nombreux essais expérimentaux doivent être effectués en faisant varier à chaque fois un facteur ou variable et voir l’effet sur la réponse recherchée.

La méthodologie des plans d’expérience vient pour simplifier cette étude par une variation simultanée des variables indépendantes en étudiant les interactions en elles. Les plans d’expérience sont généralement appliqués pour l’étude et l’optimisation des phénomènes. Dans le cas de nouveaux procédés, ils permettent l’élaboration de lois mathématiques de types expérimentales qui facilitent la compréhension de principales interactions et phénomènes avec un minimum d’expériences.

Parmi les principaux types de plan d'expérience, nous avons les plans factoriels complets ou les surfaces de réponses. Les plans composites centrés ont été proposés pour la première fois par Box et Hunter (1951). Ce sont des plans à base factoriels ou fractionnaires qui conduisent à la définition de modèles mathématiques généralement sous formes de polynôme de second (2nd) degré avec variations des variables entre deux niveaux. Par exemple, la **Figure 20** décrit un plan composite centrée à deux facteurs. Pour plus de précision, il est possible d'ajouter des essais à l'extérieur du domaine défini (Box and Hunter, 1951).

Les principaux éléments d'un plan composite centré, pour k paramètres opératoires retenus comme variables indépendantes, sont :

- 1- Un plan factoriel à deux niveaux (-1) et (+1).
- 2- Un nombre de répétitions au niveau 0 pour garantir la répétabilité, noté  $n_0$ .
- 3- Des points axiaux qui définissent les effets quadratiques des k facteurs.

Les points axiaux représentent deux essais par paramètre opératoire retenu et sont situés sur les axes de chaque variable à une distance  $\alpha$  de part et d'autre du centre. La valeur de  $\alpha$  est fixée par la méthode statistique selon le nombre de paramètre expérimentaux k,  $\alpha$  à exprimer en fonction de k. Donc, pour un nombre de paramètres opératoires  $k = 2$ , la valeur de  $\alpha$  sera de 1,4142. De plus, pour un plan central composite à deux variables à cinq niveaux et trois répétitions au point central, le nombre de points expérimentaux sera :  $n = 2*2(\text{points factoriels}) + 5 (n_0) + 2*2(\text{points axiaux}) = 13$ .

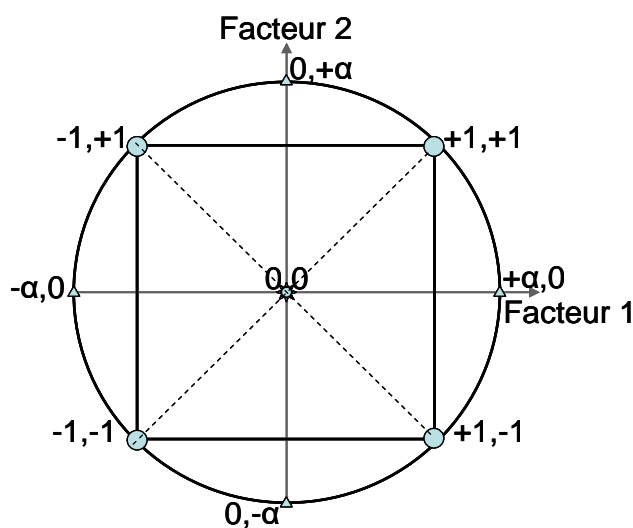


Figure 20. Répartitions des points au niveau d'un plan composite centré.

### III.B.3.1. Analyses statistiques

Les résultats ont été traités en utilisant le logiciel stratigraphique, qui permet d'étudier les effets et d'aboutir à une optimisation multidimensionnelle des différents traitements en fonction des variables définies  $X_i$  et des réponses correspondantes notées  $Y$ .

Généralement, pour  $k$  facteurs le modèle de deuxième ordre est l'Équation 10:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq i}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad \text{Équation 10}$$

Avec  $Y$  : réponse mesurée,  $\beta_i$ : les coefficients de régression,  $X_i$ : variables indépendantes,  $k$  : le nombre de facteurs et  $\varepsilon$  : l'erreur aléatoire.

Une optimisation des variables ou facteurs est possible en utilisant le modèle polynomial empirique RSM. A partir des résultats d'analyse de la variance (**ANOVA**) nous pouvons aussi déterminer les effets et les différences significatives entre les différentes variables indépendantes. L'évaluation de la faisabilité de l'incertitude est justifiée par les valeurs de test Fisher (valeur  $F$ ) et  $R^2$  de l'évaluation de la variance.

### III.B.3.2. Plan d'expérience pour les traitements DIC

Pour étudier l'impact de la variation des paramètres de traitement DIC, pression ( $P$ ) et temps de traitement ( $t$ ), un plan d'expérience composite centrée (tableau-1) a été défini sur la base des travaux effectués précédemment et selon les résultats obtenus lors de traitements préliminaires. Les réponses étudiées ont été le rendement d'extraction, la teneur en tocophérol et la diffusivité de la matière.

Table 14. Plan d'expérience DIC pour les grains de colza et de soja

Grain de colza et de soja	Niveaux				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Pression (MPa)	0.2	0.27	0.45	0.63	0.7
Temps (s)	20	34.64	70	105.36	120

#### III.B.3.2.1. Plan d'expérience pour les traitements MFA

Pour l'étude de l'élimination des pesticides par la technologie de multi-flash autovaporisation, les paramètres (variables) opératoires étaient la température de chauffage ( $T$ ) et le nombre de cycles. Comme réponse, nous avons mesuré la concentration en pesticides, exprimée en ( $\mu\text{g} / \text{g}$  huile). Les niveaux des deux variables sont présentés dans le tableau2.

Table 15. Plan d'expérience MFA pour huile de colza

Grain de colza et de soja	Niveaux				
	- $\alpha$	-1	0	+1	+ $\alpha$
Température (°C)	20	28.79	50	71.21	80
Nombre de cycles	66.66	178.94	450	721.05	833.33



## **PARTIE IV. RESULTS AND DISCUSSIONS**



## CHAPITRE V.A.

### INSTANT CONTROLLED PRESSURE-DROP (DIC) TREATMENT TO ENHANCE THE INDUSTRIAL SOYBEAN OIL EXTRACTION

#### ABSTRACT

The technological capability of the plants involved in oil solvent extraction should be enhanced in order to simultaneously improve yields, increase kinetics, and preserve final product quality. Indeed, the plenty process conditions obviously includes a well definition of nature, temperature, agitation rate, and dose to regulate the efficiency, reduce the production cost, and boost the environmental aspect. The modern industry of vegetable oil has added successive pretreatment operations for reaching the best technological aptitudes of oleaginous beans and seeds. In the specific case of soybeans, within the operations of dehulling and cooling, cracking, flaking, expanding are inserted prior to the solvent extraction. Our work justified and quantified the efficiency of these pretreatments in terms of i/ oil yields (0.20962, 0.23019, and 0.23551 g oil/g db dry basis, respectively for 10 h n-hexane solvent extraction), ii/ solvent diffusivity (0.032, 0.017, and  $0.027 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , respectively), and iii/ starting accessibility (0.1242, 0.1487, and 0.1663 g oil/g db, respectively). However, texturing by instant controlled pressure-drop DIC technology following each of these successive pretreatments, implied a precious cumulative intensification, with yields up to 0.24215, 0.24713, and 0.24895 g oil/g db, respectively, solvent diffusivity of 0.055, 0.034, and  $0.065 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , respectively, and starting accessibility of 0.1775, 0.1964, and 0.1996 g oil/g db, respectively. Moreover, despite the high-temperature of DIC texturing, its specific short time treatment resulted in great preservation of soybean oil quality, disclosed by similar percentages of fatty acids compared to the RM.

#### V.A.1. Introduction

Researchers and engineers in the extraction industry of huge range of the plant-based ingredients (vegetable oils, proteins, fibers, active molecules, etc. ) agree on the need to modify the natural structure of the plant prior to perform the properly said solvent extraction. Bean, fruit, leaf, etc. require, as important even indispensable initial pretreatment operations, 1/ husking or peeling, 2/ decreasing particle size such as cutting, crunching, cracking, grinding, or/and flaking, and 3/

improving porosity and tortuosity, etc. It is to say to carry out means to reach higher technological ability with respect to solvent extraction operations.

Vegetable oil extraction is one of the crucial unit operations in food industries, which mainly depend on agricultural conditions. In the sector of vegetable oil production, soybean oil represents 57% of the oil resources consumed throughout United States USA. Moreover, USA is ranked the world's first producer with a rate of 33% [157].

The extraction of oil from soybean is usually done by solvent, and the n-hexane is the most common solvent thanks to its adequacy with oil, high efficiency, and low cost [158].

The intensification of this unit operation of solvent oil extraction in both terms of yield and kinetics should be strictly correlated with the nature, quality and dose of the selected solvent. Such a selection has an important role in determining not only the productivity and the cost, as the main operation performances in both terms of energy consumption and environment, but also the quality of the final materials (oil and meals) [159].

In the case of vegetable oils, the modern industries systematically have inserted in the manufacturing industrial line numerous preliminary pre-treatment stages of oilseed grain preceding the unit operation of oil extraction. For attaining the best technological ability to extract oil by solvent, the soybean industry opted for the insertion of the following successive pretreatments: i/ dehulling, ii/ crushing, iii/ flattening, iv/ expansion, and, finally, v/ cooling. They allow: i/ removing the external membrane of beans, thus greatly reducing one of the greatest superficial mass transfer resistance, ii/ reduce the diffusion distance however without modifying the diffusivity, iii/ increase the specific exchange surface, iv/ creating some deep porosity to increase the diffusivity mass (solvent) transfer, respectively. Therefore, a strong modification of the structure of the oilseeds has usually been envisaged to allow them to be so porous and, subsequently, the solvent diffusivity within to become much greater than with the natural structure. It is well-known that the too fine powders are inadequate with industrial-scale operations and crunching and grinding of soybeans should be dramatically limited. The use of an expander may improve the accessibility of solvent within the seed. However, such a texturing operation is too limited because of lack of capacity of control of such texturing process (puffing, extrusion, etc. ). In the case of soybeans, expander is usually limited to about 500 to 600 kPa, with a temperature range of 150-160 °C. Since such pretreatment operation should respect the

consumer requirements of high quality of the extracted oil and final meals, the high temperature stage of expander should be so limited that a cooling step is crucial [160].

Soybean is one of the richest oleaginous plants in both terms of protein and fatty substances with a significant rate of remarkable minerals. At a worldly production ratio of 54, soybean seed is the main source of vegetable oil. Actually, many varieties of soybeans are cultivated according to their adaptation to various climate conditions and great resistance to contaminants. Generally, seeds are planted as one of the principal commercial food crops, usually devoted for both oil and cake production [161].

*Table 16. Soybean seeds composition (% dry weight basis ± standard-deviation)*

compounds	Protein	Lysine	Methionin <sub>i</sub>	Cysteine	Tryptopha <sub>i</sub>	Threonin <sub>i</sub>	Oil	Carbohydrat <sub>i</sub>
%	40.69±0.5	2.56±0.1	0.57±0.03	0.72±0.0	0.52±0.05	1.54±0.0	21.38±0.6	29.4±3.29

Typical composition of soybeans illustrated in Table 16 confirms its nutritional benefit with 21.38% oil and 40.69% protein on a dry basis [162].

Soybean oil is a concentrated liquid, hydrophobic, containing aromatic volatile compounds extracted from soybeans (Glycine max). It is commonly used in numerous industrial food transformations and cooking. Soybean oil represents 75% of the total vegetable oil in human.

Table 17 shows the fatty acid profile with a dominance of the polyunsaturated fatty acid fraction. It is noteworthy the remarkable presence of the combination between alpha-linolenic acid C18:3 (Omega 3) and linoleic acid C18:2 [163].

*Table 17. content of fatty acids in soybean oil [164]*

Fatty acid	Palmitic (C16:0)	Stearic (C18:0)	Oleic (C18:1)	Linoleic (C18:2)	Linoleic (C18:3)
MM (g/mol)	256	284	282	280	278
%	4.4	4.15	27.15	47.6	6.7

Currently, the industrial way of oil extraction by hexane process includes the preparation and pretreatment stages of seeds, as well as degumming and other refining stages as indicated in the production flowchart (Figure 21).

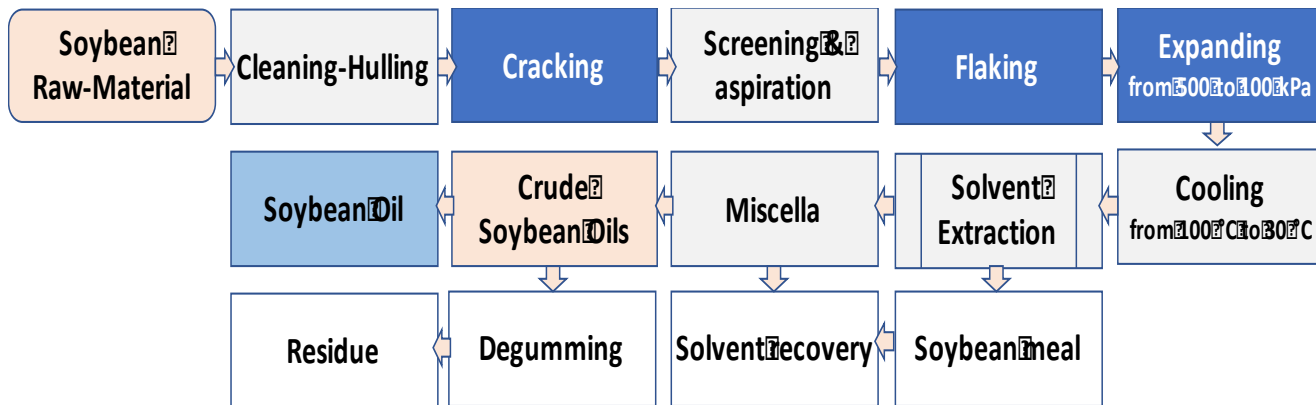


Figure 21. Process flow diagram solvent extraction of soybean oil production

By removing the external membrane, the dehulling allows the solvent to get a close contact with the bean and greatly remove the main superficial interaction resistance between solvent and solute (oil). The **cracking** operation results in breaking up the soybeans into small pieces thanks to the passage between two crenelated cylinders. Appropriate cracking and conditioning are important to reach grain distortion and breakage, which are necessary for better extraction by reducing the internal transfer distance while increasing the interaction surface, however without any sensible modification of diffusivity. **Grinding** resulting in the production of excessive amounts of too fine kernel particles normally leads to inappropriate solvent-fine particle interaction and weak extraction process. Also, a screening/aspiration stage of an adequate airflow aspiration is achieved to remove powder issued from different initial stages. The air stream removes the hull and fine particles with about 8% of seed weight. This stage results in increasing the protein level in the oil meal.

**Flaking** takes place after cracking. The soybean grain-pieces pass through a succession of high-temperature relative cylinders, which makes it possible to obtain flasks with small thickness varying between 0.2-0.3 mm. This operation increases the interaction surface between the solvent and the particles, but normally, with decreasing porosity and then, weaker diffusivity. However, the global impact of flaking on solvent extraction is known to be positive; it leads to increasing oil yields and kinetics [165].

**Extrusion** and, much more, **expander** began in the 1970s. The expander was used in the preparation of oilseeds. Although their use at industrial scale in the preparation of oilseeds is recent, with a certain essential impact on the oil extractability [166]. The specificity of the expander is to allow the passage of soy flakes throughout the screw within the treatment vessel. The high-pressure saturated steam injection heats up the product converting soya flakes into porous plugs

thanks to the abrupt decompression of the steam from the highest pressure to the atmospheric pressure. The main difference between expanding and extrusion resides in the heating energy source. Indeed, the heat in extrusion is mainly performed by shearing the grains between the screw and the vessel-wall [167]. In both cases, the operation impact greatly depends on the amount of vapor generated from the product by autovaporization. Their own impact is normally much lower than Instant Controlled Pressure-Drop DIC because of shorter difference of temperature during the instant decompression.

This study sought to 1/ examine, quantify, and analyze the intensification brought by the different conventional industrial pretreatments usually in the case of oil solvent extraction of soybeans; 2/ relevantly insert, measure, and optimize the processing parameters of the specific, well-controlled Instant Controlled Pressure-Drop DIC texturing treatment for a stronger and more relevant intensification; and iii/ establish the correlations between structural and functional properties of differently pre-treated soya beans.

In addition to defining and quantifying the intensification as a way of improving the process performances in terms of efficiency and kinetics, this study had included, later, the preservation of the quality of oil and cake. We, also held to assign this analysis to go beyond a simple optimization of the treatment at the laboratory scale, to integrate the industrialization bases through the determination of the energy consumption and environmental impact.

## **V.A.2. Materials and methods**

### **V.A.2.1. Raw materials**

Different samples of American soybean variety produced in USA were supplied by the Tunisian “Carthage Grains” company. Since raw material had to be differently pretreated at industrial scale within the solvent extraction line, this company provided us various samples of sequentially pretreated soybeans; cracked (C) seeds, cracked-flaked (CF) seeds, and cracked-flaked-expanded (CFEx) seeds. At each pretreatment stage, an amount of the concerned seeds was sampled and provided to be mainly DIC textured at various laboratory-scale treatment conditions. The initial moisture content was about 12.45%, depending on the pretreatment stage. The different samples were dried by airflow at 40 °C and 3 m/s to adjust the moisture to 11% wet basis.

### **V.A.2.2. Experimental Methodology**

Oil extraction was performed with n-hexane as a solvent. The selected differently pretreated samples C; CF; and CFEx were studied. To identify the best way of texturing soybean seeds, our approach was to i/ integrate the operation of Instant Controlled Pressure-Drop DIC, ii/ measure its impact in terms of the technological aptitude after each pretreatment stage, and iii/ make a comparative study with respect to the oil yield using the Randall method, extraction kinetics using the dynamic maceration, and extracted oil quality.

Our protocol based on the integration of the DIC texturing in the preparation stage of the soybean seeds before trituration.

Figure 22 illustrates our approach in comparing extraction yield and kinetics by adding DIC treatments on the basis of a well-defined Design of Experiment DoE on each type of pretreated seeds as well-defined at the industrial scale of solvent extraction line.

So, the application of DIC treatment should have different effects on the texturing, depending on the pretreatment level. Indeed, DIC modified the grain porosity and, subsequently, the diffusivity of solvent within this matrix. Moreover, the possibility of breaking the cell walls and increasing the tortuosity should also have a direct impact on oil availability within the grain. These both aspects of oil availability and solvent diffusivity should allow n-hexane extraction to modify yield and kinetics, respectively using Randall technique and dynamic maceration.

As shown in Figure 24, the impact of DIC treatment mainly depends on the difference of temperature just before and after the abrupt decompression. In the actual case, since the heating source was a saturated dry steam, the treatment temperature strictly depends on the pressure range (0.5 to 1 MPa). Its homogeneity within the seed depends on the thermal processing time, ranged here between 10 and 100 seconds. The crucial instantaneous pressure-drop towards a vacuum of 5 kPa, is performed in less than 20 ms, with a decompression rate  $dP/dt$  higher than  $5 \cdot 10^5 \text{ Pa s}^{-1}$ .

It is noteworthy that the first vacuum stage of DIC (stage B-Figure 24) is devoted to ensure a close contact between incoming steam stream and the effective surface of the material. The time of high-temperature, high-pressure level (stage D-Figure 24) should be devoted to imply reaching a significant homogeneity of both temperature and water content within the grain. It depends on both thermal and water diffusivities. Once the pressure abruptly dropped toward a vacuum, the



phenomenon of autovaporization of a part of the treated grain water occurs, inducing its cooling and texturation. Moreover, the vacuum level of DIC decompression implies about twice more gradient of temperature than expanding, with, for a similar initial treatment level of steam pressure of 500 kPa, almost (152-33=120 °C) against (152-100=52 °C) because of a final total pressure of 5 kPa and 100 kPa, respectively. The higher the amount (or volume) of vapor generated by autovaporization, the higher the texturing effect [168].

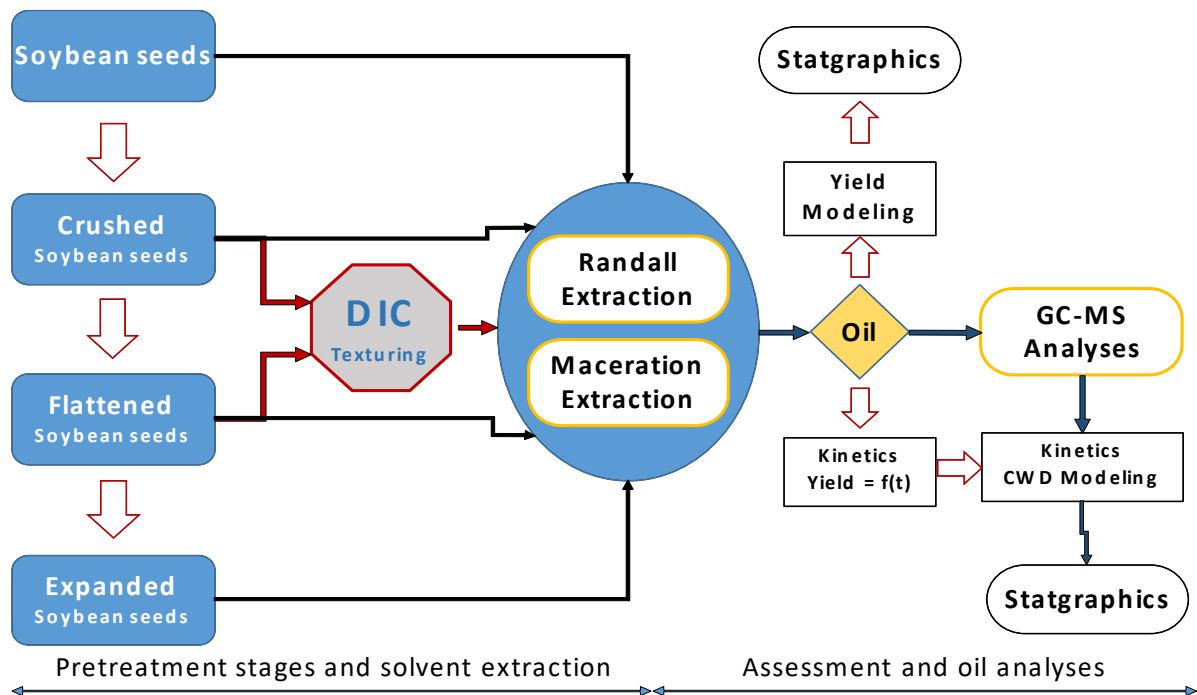


Figure 22. Diagram and experimental protocol of soybean oil extraction inserting a DIC texturing stage.

Consequently, the decompression into a vacuum (DIC) provokes a much more effective expansion that causes bigger porosity than expanding. DIC-texturing inevitably implies a greater modification of the technological aptitudes of the product in terms of diffusivity and starting accessibility through the modification of the porosity and the exchange surface, respectively. Furthermore, such a well-controlled autovaporization/texturing process may be so important that it allows some cell walls to break, thus increasing the availability of the molecules within the cells [169].

### V.A.3. Experimental set up

DIC equipment used to perform the treatments (DIC-MP “Middle-Pressure”; La Rochelle University, La Rochelle, France), is composed of three main elements as shown in Figure 23:

- 1- The high temperature/high pressure processing vessel (1), where the seeds to treat is put,

- 2- The vacuum system, which consists of a vacuum tank (2) whose volume, is 130 times greater than the processing vessel, and an adequate vacuum pump. The initial vacuum level is maintained at about 5 kPa in all the experiments.
- 3- A large-section, pneumatic instantaneous-opening valve (3) that assures an instant connection between the vacuum tank and the processing reactor. This valve can be opened in the very short time (less than 0.2 s) in order to ensure the abrupt pressure-drop ( $\Delta P/\Delta t > 0.5 \text{ MPa/s}$ ) within the reactor.

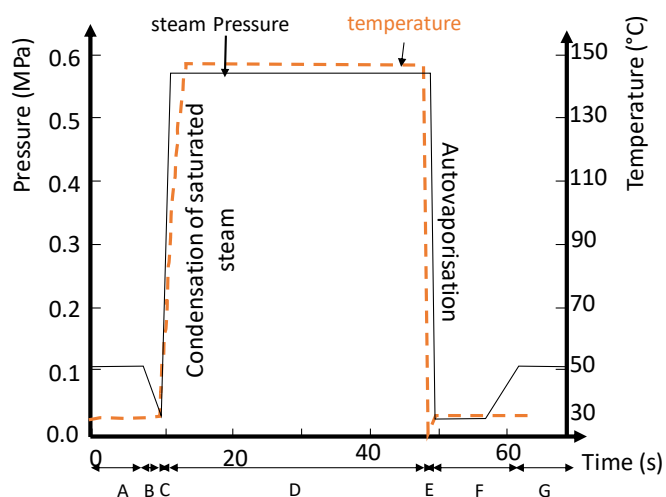
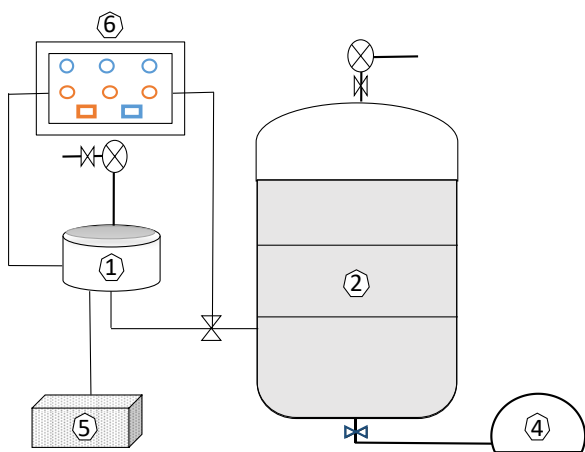


Figure 23. Schematic diagram of DIC system: 1/ Treatment vessel; 2/ Vacuum tank; 3/ Large section instant opening valve; 4/ Water-ring vacuum pump; 5/ Saturated steam generator with condensed water trap; 6. Control and command board.

Figure 24. Different stages of DIC treatment: A/ to place the product in treatment vessel, B/ first vacuum stage, C-injection saturated dry steam, D-high pressure/high temperature, E pressure abruptly dropped toward a vacuum, F-second vacuum stage, G-releasing atmospheric pressure.

#### V.A.4. Solvent extraction of soybean oil

The impact of DIC in technological aptitude of soybeans at different industrial pretreatment stages was studied by determining oil yields and kinetics of n-hexane extraction. After each treatment, the sample was milled using an industrial mill at 10000 T/min for 15 s, to have particles of 0.4 mm in diameter. The calculation principle of yield was based on the following Equation 11. (ISO 659:1998 - Oilseeds -- Determination of oil content).

$$Y(g \text{ oil}/g \text{ db}) = \frac{\text{masse of extracted oil}}{\text{masse of dry basis (db)}} \tag{Equation 11}$$

#### V.A.4.1. Randall extraction

After DIC treatments on the frame of a well-defined DoE, the soybean samples were grinded and taking about 3 g placed in cellulose cartridges of (30 mm × 80 mm) of an extraction Randall system **Velp 148-solvent extractors** (Italy). As stated in the standard for oil seed, an amount of 40 ml of n-hexane was used in the presence of a cooling water circuit that generates the condensation in fixed duration of each parameter as follows: extraction temperature 65 °C, washing time 360 min (6 h), recovery time 30 min, extraction-condensation cycles for 6 h, micelle and hexane residue evaporation were recovered under compressed air in Pyrex tubes [171].

#### V.A.4.2. Dynamic Maceration (DM)

After grinding, a quantity of 3 g of sample powder was introduced into a 100-ml flask in which 40 ml of n-hexane were added. The whole mixture was placed for 12 h in a water bath at 55 °C (close to the boiling temperature of n-hexane) in the presence of an agitation system of 200 rpm. Samples were taken by the syringe filtered at 0.2 µm (PTFE filters) and then quantified. The mixtures of hexane/oil solutions were separated under vacuum by a nitrogen flow.

#### V.A.5. Study and modeling of the kinetic extraction

The Coupled Washing/Diffusion (CWD) phenomenological model was adopted to study the solvent extraction kinetics. After a starting stage of solvent-surface convective extraction, the two phenomena of diffusion of solvent-solute within the grain, and mass convective interaction between the solvent and the exchange surface of the grains, simultaneously take place. By increasing the stirring speed, the external surface transport is so intensified that the internal effective diffusion step of the solvent extraction operation quickly becomes NER-type (Negligible External Resistance second-stage). Since such an operation has the concentration gradient as driving force, it is modeled as a similar Fick's law using the effective diffusivity  $D_{\text{eff}}$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) to show the global deep liquid transfer [172]. Thus, different mathematical solutions depend on the initial conditions, grain shape and sizes, and the limiting conditions. When the effective diffusivity is assumed as constant, Crank solutions (Équation 12) are well-known as series or error functions for small diffusion times, or trigonometric series or Bessel functions for larger time [173].

$$\frac{Y - Y_{t0}}{Y_{\infty} - Y_{t0}} = \sum_{i=1}^{\infty} A_i e^{-q_i^2 t} \quad \text{Équation 12}$$

By linearizing Équation 13, we easily can identify the slope K used to calculate the effective diffusivity as one of the main response parameters:

$$\ln\left(\frac{Y-Y_{t_0}}{Y_{\infty}-Y_{t_0}}\right) = f(t) = Kt + a \quad \text{Équation 13}$$

Where Y,  $Y_{\infty}$ , and  $Y_{t_0}$  refer to the oil yields at t time, t infinite (final yield) and  $t_0$ , respectively.

Since this diffusion-model part only divulges the experimental data out of the first starting phase that is correlated with the superficial interaction, we started this modeling by being sure that the modification of stirring speed did not modify the second stage of solvent extraction (NER conditions). Thus, we avoid using the experimental data for time less than an approximate value  $t_0$ , and only the experimental data of  $t > t_0$  were used in seeking the effective diffusivity. By extrapolating this theoretical model towards the origin ( $t=0$ ), an initial yield  $Y_0$  usually higher than  $Y_{i=0}$  should reveal the **starting accessibility**  $\delta Y_s$  yield (Équation 14):

$$\delta Y_s = Y_0 - Y_i = Y_0 \quad \text{Équation 14}$$

In such models of solvent extraction kinetics, this CWD approach of [174], based on assuming a constant effective diffusivity during this NER part of extraction process, was used for identifying the impact of DIC texturing for the different trials of the DIC-DoE and un-textured seeds. The correlations between these response parameters of starting accessibility, effective diffusivity and expansion rate, and their evolution versus the DIC processing parameters were a highly interesting way to understand, quantify, and optimize the DIC texturing pretreatment.

The starting accessibility  $\delta Y_s$  (g oil/g db) reveals the oil quantity extracted in very short time from the particle surface during the first phase of simple solvent convection extraction. Since the NER has the diffusion-type phenomenon as the limiting phase, both effective diffusivity  $D_{\text{eff}}$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) and starting accessibility  $\delta Y_s$  disclose the impact of DIC texturing on structural modifications and functional extractability aptitudes.

## V.A.6. Assessments and Characteristics

### V.A.6.1. Measure of Moisture Content

In order to determine the moisture value of soya beans, 2 to 3 grams were placed in cups and then put in an oven at 105 ° C for 24 h until having weight stabilization. Water content was expressed as a percentage of wet basis (% wb total basis) or dry basis as g H<sub>2</sub>O/g db (Équation 15). Other quick analyses were achieved using an infrared analyzer (Mettler Toledo LP-16 Infrared Dryer/Moisture Analyzer coupled with Mettler Toledo Balance PE360- (Bishop International Akron, OH-USA).

$$W(g\ H_2O/g\ db) = \frac{\text{masse of water}}{\text{masse of dry basis (db)}} \quad \text{Équation 15}$$

### V.A.6.2. Gas chromatography analysis

Dosing the different fractions of free fatty acids was performed using Agile Gas Chromatography 19091S-433 (Kyoto, Japan) equipped with a column (HP-5MS 30m\*350µm\*0.25µm). The oven temperature was set to increase from 155 to 230 °C with a rate of 45 °C/min to reach and stabilize the temperature at 240°C for 50 min. The mobile phase of helium as carrying gas was sent at a speed of 0.37 m/s.

We prepared 15 µl of oil samples in a vial, added 20 µl of TMH and 1 ml of methanol-chloroform solution (50/50). A 1 µl injection of each sample was set up automatically in split mode (1/200). The identification of fatty acids and the concentration rates were determined based on an integration of the peaks using the internal program library [175].

### V.A.7. Design of Experiment DoE

To select the response parameters of the crucial DIC processing, we began our study from the large literature, the know-how of our research team, and some preliminary experiments performed in this specific field. The saturated dry steam absolute pressure (P) and the processing heating time (t) were selected as the independent variables while the oil yield  $Y_{\infty}$ , the effective diffusivity, and the starting accessibility were the dependent variables. Since the objective of this experimental work was to study and optimize the DIC conditions, a 5-level central composite design CCD as a design of experiment DoE was used. The response surface methodology (RSM) allows constructing, for each response, an empirical second order (quadratic) polynomial model. It is worth noting that

such a CCD doesn't need using complete five-level factorial experiments. The responses (dependent variables) were the oil extraction yield, the starting accessibility and the effective diffusivity, as well as the expansion ratio or porosity. Through RSM, the statgraphic software allowed determining from the experimental results the Analyses Of Variance (ANOVA), with p-value of 5% probability level ( $p < 0.05$ ), and revealed through Pareto chart the possibly significant impacts of independent variables. Thus, the fit-degree of the model was analyzed to estimate the lack of correspondence, Fisher-test value, p-value, and  $R^2$  from the evaluation of ANOVA to allow, then building the response surface from a quadratic equation empirical model.

## V.A.8. Results and discussions

### V.A.8.1. Impact of DIC processing parameters on yield extraction

The solvent extraction of differently-pretreated soybean samples (C), (CF), and (CFEx), and their DIC textured forms (C-DIC), (CF-DIC), and (CFEx-DIC) was carried out with n-hexane using 6-h Randall **velp-148** technique. Table 18 and Figure 25 shows the values of oil yield expressed in (g oil/g db).

Table 18. Oil yields for 6-h Randall extraction of differently-pretreated samples of cracked (C), flaked (CF), and expanded (CFEx), and their DIC textured forms (C-DIC), (CF-DIC), and (CFEx-DIC) soybeans.

DIC par.	P (MPa)	t (s)	Cracked C seeds	Flaked CF seeds	Expanded CFEx seeds
			Yield in g oil/g db (RIE %)		
<b>Pre-treated samples :</b>			0.20962 (100.00%)	0.23019 (100.00%)	0.23551 (100.00%)
<b>DIC-CPA</b>	0.45	70	0.2300± 0.0020 (109.71±0.95%)	0.2439± 0.0006 (105.95±0.25%)	0.2250± 0.0055 (95.53±2.33%)
<b>DIC2</b>	0.70	70	0.21597 (103.03%)	0.23352 (101.45%)	0.23715 (100.70%)
<b>DIC3</b>	0.45	120	0.24215 (115.52%)	0.24216 (105.20%)	0.22672 (96.27%)
<b>DIC5</b>	0.63	105	0.23145 (110.42%)	0.24713 (107.36%)	0.23975 (101.80%)
<b>DIC6</b>	0.63	35	0.22590 (107.77%)	0.23539 (102.26%)	0.22861 (97.07%)
<b>DIC8</b>	0.27	35	0.22839 (108.95%)	0.23559 (102.35%)	0.23594 (100.18%)
<b>DIC9</b>	0.27	105	0.22114 (105.49%)	0.23839 (103.56%)	0.23511 (99.83%)
<b>DIC11</b>	0.20	70	0.21719 (103.61%)	0.23505 (102.11%)	0.24455 (103.84%)
<b>DIC12</b>	0.45	20	0.22210 (105.95%)	0.23598 (102.52%)	0.23212 (98.56%)
<b>Optimal DIC texturing</b>			0.24014 (114.56%)	0.24187 (105.08%)	0.24895 (105.71%)

*P*: DIC saturated dry steam pressure (MPa); *t*: DIC processing time (s);  $Y_{oil}$ : n-hexane Oil yield (g oil/g db: dry basis); RIE (Ratio of Improvement of oil Extraction) =  $Y_{oil-DIC}/Y_{oil-RM}$  (%); CPA: Central Points (DIC1, 4, 7, 10, and 13).

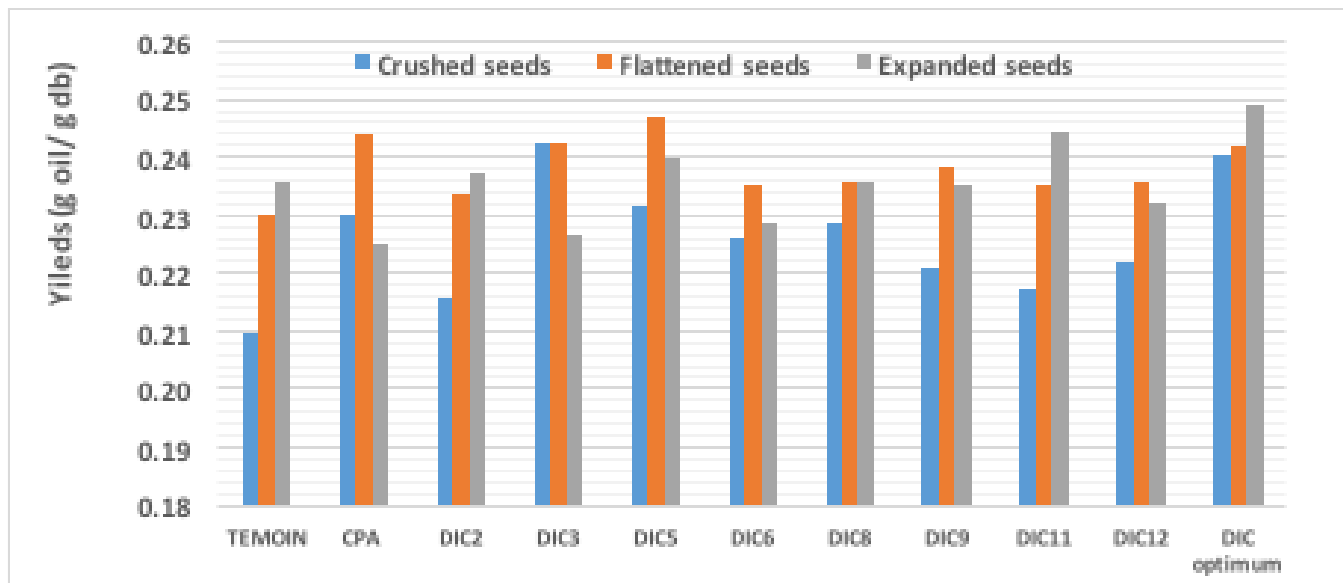
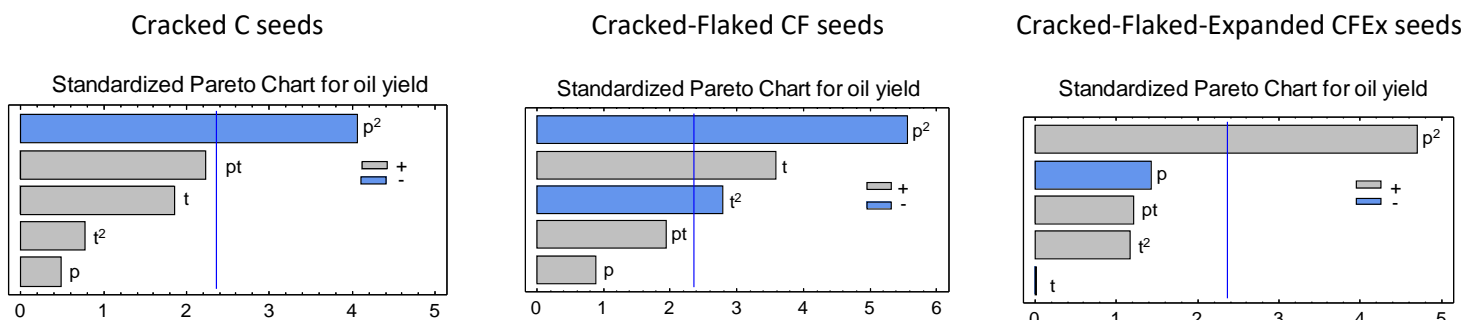


Figure 25. Variation of oil yields versus DIC treatments

In the same solvent extraction conditions and for the three industrially pretreated soya seeds, oil yields really increased with the successive operations (cracking C, cracking-flaking CF, and cracking-flaking-expanding CFE). However, DIC texturing systematically generated great increases in yield compared to each concerned pretreated material. The DIC texturing technology improved the oil availability of cracked C, flaked CF, and expanded CFE soybeans by 15.55%, 7.34% and 7.31%, respectively.

**V.A.8.2. Statistical analysis**

To well evaluate the impact of DIC texturing parameters of saturated dry steam pressure and processing time on the kinetics of solvent extraction of oil (yields,  $D_{eff}$ , and  $\delta Y_s$ ), we resorted using the software statgraphic to analyze the variance of the experimental data. The normalized Pareto charts were introduced to identify the possible significant impacts of linear, quadratic, and interaction of DIC parameters. As response, the statistical results are represented in Figure 26.



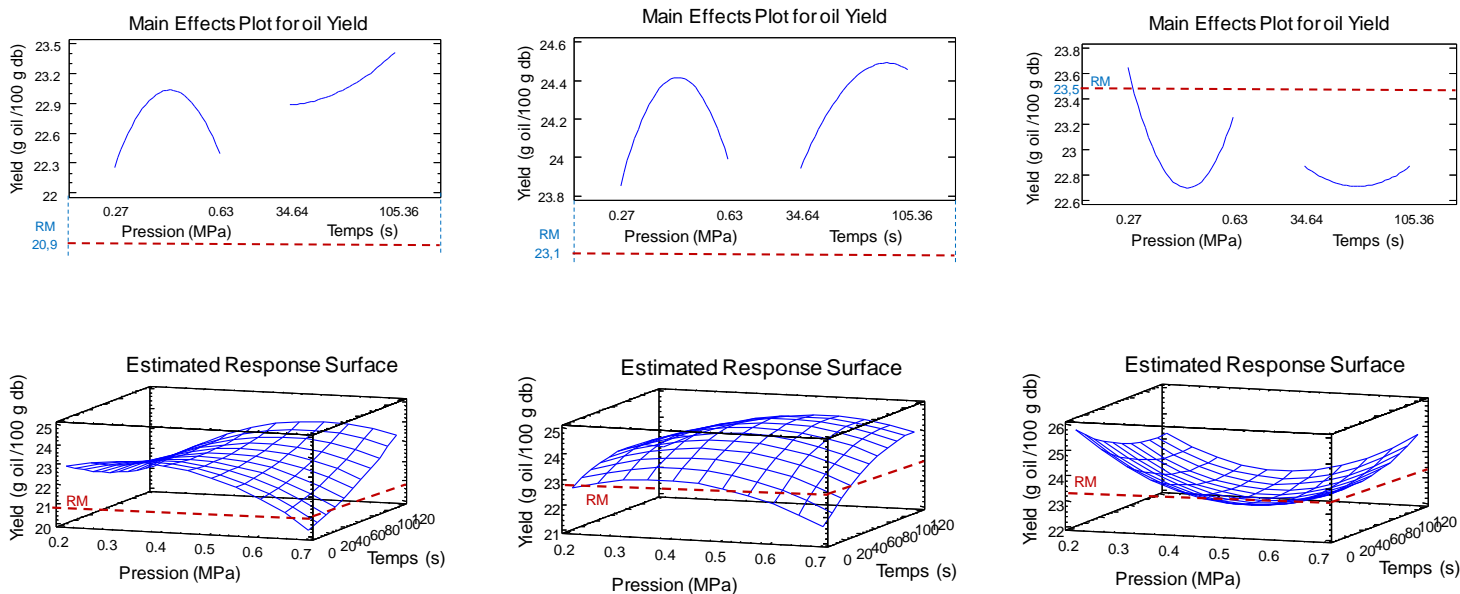


Figure 26. Impact of DIC Parameters on oil yields in cracked C, flaked CF, and expanded CFEx soybean seeds

**V.A.8.3. Impact of DIC treatment on cracked soybean seeds**

Pareto diagrams, effect plots, and estimated surface response of oil yields confirmed that the effects of P and t were highly significant with a regression coefficient  $R^2=81.72\%$  with a p-value of 0.05 (Figure 26). Équation 16 represents the second-order empirical regression model of extraction yields  $Y_{oil}$  is expressed in g oil/g db, versus DIC parameters; P in MPa and t in s:

$$Y_{oil} = 0.2088 + 0.14P - 0.0004t - 0.22P^2 + 0.001Pt + 9.2 \cdot 10^{-7}t^2 \quad \text{Équation 16}$$

An optimization of DIC conditions allows getting the maximum yield of 0.24215 g oil/g db; therefore, an increase of 0.033 g oil/g db or 13.83% compared to the simply C pre-treated seeds, and 0.00664 g oil/g db or about 3% more than CFEx seeds.

**V.A.8.4. Impact of DIC treatment on flaked soybean seeds**

In the case of cracked-flaked CF soybeans and always based on statistical results, Figure 26 shows a highly significant effect of the DIC steam pressure P and processing time t on the extraction yield with a regression coefficient  $R^2=89.13$  and p-value of 0.05. Oil availability  $Y_{oil}$  versus P and t is presented by the empiric regression model Équation 17.

$$Y_{oil} = 0.2091 + 0.11P - 0.000015t - 0.15P^2 + 0.00035Pt + 1.7 \cdot 10^{-6}t^2 \quad \text{Équation 17}$$



A DIC texturing of flaked soybeans at **0.49 MPa** for **96 s** allowed getting a yield of 0.2452 g oil/g db meaning an increase of 0.017 g oil/g db compared to the simply CF pre-treated seeds.

#### **V.A.8.5. Impact of DIC treatment on expanded soybean seeds**

During this last phase of soybean seeds preparation and just before the trituration, the soybean is in a flake form already expanded, the analysis of the variance shows that the high DIC steam pressure has a significant decreasing effect on the oil yield. As explained and proved by [176], this should be caused by an expulsion process due to the high stream flow accompanying the DIC autovaporization.

At a determined treatment range (low pressure and short duration), the extraction yield increased compared to the un-textured seeds. The empiric model (Équation 18) shows a maximum of yield extraction (24.89%), at low pressure 0.2 MPa and short duration limited to 20 seconds. Thus, in these conditions, DIC textured expanded seeds had an increase of 5.71% compared to the simply-expanded level.

$$Y_{oil} = 0.2978 - 0.25P - 0.00036t + 0.23P^2 + 0.0004Pt + 1.3 \cdot 10^{-6}t^2 \quad \text{Équation 18}$$

---

So, DIC texturing at differently pretreated soybean seeds always leads to a highly significant increase of oil yield extraction by about 13%. This proves that the technological aptitude modification thanks to expansion had positive effects, which correlates the previous studies on colza and Jatropha seeds [177].

#### **V.A.8.6. Impact of DIC on extraction kinetics**

To study the impact of various modifications of seed structure through the pretreatment operations (cracking, flaking, and expanding) and DIC texturing technology on the kinetic of oil extraction by n-hexane at each pretreated level of soybean, it was interesting to carry out an adequate study of the extraction yields as a function of time. The purpose of the dynamic maceration extraction was to compare the TRY (time required to achieve the same yields) for both untreated and suitably DIC-textured seeds (under optimal DIC conditions). The experimental results (Figure 27) show that regardless of the level of pretreatment; Cracked, flaked, or expanded, DIC texturing greatly accelerated the extraction process. Thus, while for cracked soybeans, the oil yield of 0.2073 g of oil/g db was reached in 160 min, a DIC-texturing made it possible to obtain this level in only 50 min (TRY = 50 min), which means three times higher extraction capacity. For flaked

soybean seeds, the application of DIC texturing at optimal conditions of 0.63 MPa for 105 s (Table 18), allowed reaching the highest value of oil extraction of 0.2125 g oil/g db in **TRY** of 44 min against 160 min for un-treated seeds. This means that for flaked seeds, DIC texturing should imply about four times higher solvent extraction capacity. Similarly, for the expanded-soybean, DIC-texturing allowed reaching the yield of 0.2243 g oil/g db in **TRY** of 52.5 min instead of 160 min for un-textured seeds.

Thus, whatever the pretreatment level was, DIC-texturing should imply increasing of both solvent effective diffusivity and effective surface of interaction. Accordingly, we proceeded to adequately model the extraction kinetics of both untreated raw material and DIC-texturing seeds. The dynamic maceration (with high steering speed of rotation) was modeled through the Coupled Washing Diffusion CWD phenomenological model. Indeed, such an operation has a negligible external surrounding transport of solute (oil) in-solvent (n-hexane) resistance compared to the internal diffusion transfer (NER conditions). The results of kinetics were studied for 160 min for each pretreatment type of seeds.

Figure 27 shows the presentation of this model compared with the experimental results. Impact of DIC parameters of effective diffusivity and starting accessibility

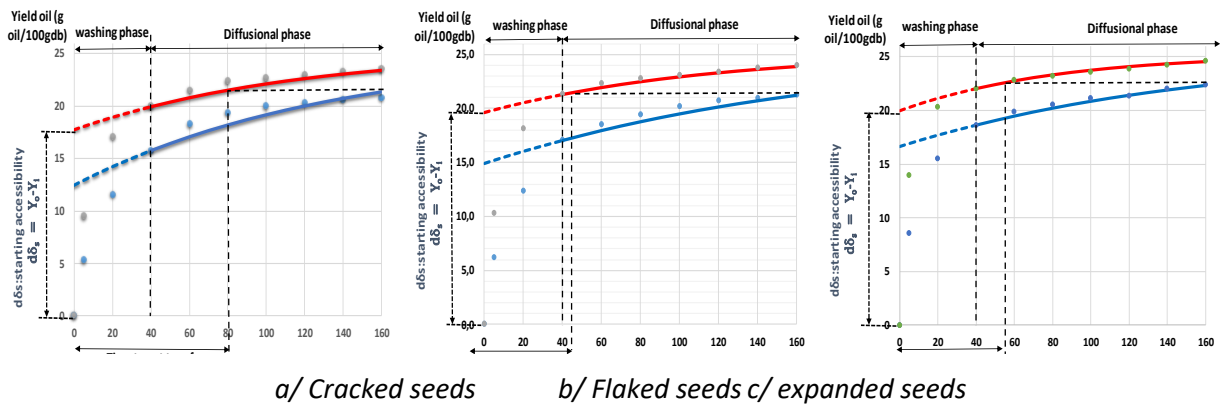


Figure 27. Impact of Instant Controlled Pressure-Drop DIC texturing on oil extraction kinetics of differently pretreated soybeans.

By assuming that the particles were in a spherical form and after determining the slope  $K$  ( $s^{-1}$ ) (Équation 19), we determined both effective diffusivity  $D_{eff}$  ( $m^2/s$ ) and starting accessibility  $\delta Y_s$  (g oil/g db). This last expresses the extracted oil quantity prior to the non-diffusional phase, as the oil extracted from the particle surface through a direct interaction contact with the solvent. It is determined by a simple subtraction of the extrapolated value  $Y_0$  at  $t=0$  of the diffusional phase and the experimental initial value  $Y_i$  (at  $t=0$ ), which is null from the yield at  $t=0$ :

$$\delta Y_s = Y_o - Y_i = Y_o$$

Équation 19

Table 19. Parameters of the Coupled Washing Diffusion CWD phenomenological model (effective diffusivity  $D_{eff}$  and starting accessibility  $\delta Y_s$ ) and TRY (Time to get the Reference Yield).

Soybean Samples	$D_{eff}$		$\delta Y_s$		TRY (mi)
	Value ( $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ )	Relative improve (%)	Value (g oil/g db)	Relative improve (%)	
Un-textured cracked seeds	3.2	100%	0.1242	100%	160
Textured cracked seeds	3.4	172.2%	0.1775	142.9%	57.5
Un-textured flaked seeds	1.7	100%	0.1487	100%	160
Textured flaked seeds	3.4	201.9%	0.1964	132%	50
Un-textured expanded seeds	2.7	100%	0.1663	100%	160
Textured expanded seeds	6.5	238.5%	0.1996	120%	55

It is worth noting that CF soybean sample has lower diffusivity ( $1.7$  against  $3.2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ), but higher  $\delta Y_s$  ( $0.1487$  against  $0.1242 \text{ g oil/g db}$ ) than C seeds. This behavior is normally correlated with the decreasing of porosity and increasing of the exchange surface the flaking normally brings. Obviously, since the DIC-texturing brings much higher porosity than expanding, it resulted in almost twice greater effective diffusivity and 20-40% higher starting accessibility (Table 19). These values prove that although the texturing effect of DIC is crucial resulting in a much higher diffusivity, the apparent exchange surface remains relatively low. The possible expulsion effect would also elucidate this relatively low improvement of the starting accessibility.

#### V.A.8.7. Impact of DIC on the quality of soybean oil

The fatty acid profile was assessed and established by gas chromatography measurements. Table 16 and Table 20 show that DIC treatment did not notably modify the saturated and unsaturated profile of fatty acids of soybean oil. Thus, the three fractions of saturated fatty acids of palmitic acid (C16:0), stearic acid (C18:0), and arachidic acid (C20:0) maintained their initial percentages of 11%, 4.5%, and 0.4%, respectively. Same for the unsaturated fatty acids with oleic acid (C18:1), linoleic acid (C18:2), and linoleic (C18:3) at percentages of 24.1%, 53% and 7%, respectively.

Table 20. Evolution of fatty acids distribution after a DIC-texturing.

Fatty acids	Cracked C soybean seeds		Flaked CF soybean seeds		Expanded CFEx soybean seeds	
	RM	DIC	RM	DIC	RM	DIC
C16:0	11.02%	11.01%	10.87%	10.83%	11.01%	10.96%
C18:0	4.50%	4.51%	4.53%	4.46%	4.50%	4.55%

<b>C18:1</b>	24.04%	23.81%	24.76%	24.02%	23.87%	24.13%
<b>C18:2</b>	52.85%	53.11%	52.37%	53.10%	53.00%	52.99%
<b>C18:3</b>	7.07%	7.12%	7.10%	7.19%	7.19%	6.95%
<b>C20:0</b>	0.52%	0.44%	0.39%	0.41%	0.42%	0.42%

The similarity profile of oils extracted from untreated soybean seeds (RM) and DIC-textured seeds prove that a well-defined (or optimized) DIC texturing allows an increase of yield and enhancement of kinetics while preserving the oil quality. As a high-temperature/short-time treatment, a suitably optimized DIC involves significant conservation of the biochemical composition, even for temperature sensitive molecules.

#### V.A.8.8. Industrialization of DIC technology

The whole study sought to identify a relevant and effective basis of the industrialization operation of solvent extraction of soybean oil. Based on the results obtained with flaked soybeans, an instantaneous controlled expansion treatment at 0.49 MPa for 96 seconds enhances an improvement in extraction efficiency of 0.2419 instead of 0.2302 g oil/g db with a great reduction in extraction time of about 68% (50 minutes instead of 160 minutes).

By substituting flaking, expanding, cooling, and aspiration by only DIC operation at industrial scale, energy consumption including heating and vacuum pumping has been reduced. Thus, with the industrial DIC unit of 160-liter treatment vessel, the hourly treatment capacity of soybeans is about 5 tons/h, and the volume of the vacuum tanks is 16 m<sup>3</sup>. Since the DIC treatment conditions have been defined as 0.5 MPa of saturated dry steam (152 °C), for 100 s, the heating energy required for the operation is 251 kW. It is worth highlighting that the preservation of vacuum from the end of a cycle (about 10 kPa of vapor) to the following cycle (5 kPa) requires a small amount of mechanical and cooling energy, which is, in our case less than 17 kW. Table 21 proves that DIC texturing sensibly reduces the total energy consumption compared with conventional operations performed as a pretreatment prior to solvent extraction.

Table 21. Main data of industrial scale DIC treatment of soybean.

<b>Apparent density</b>	875 kg/m <sup>3</sup>
<b>Volume of the treatment vessel</b>	0.16 m <sup>3</sup>
<b>Treatment cycle</b>	100 s
<b>Treatment capacity</b>	5040 kg/h
<b>Volume Tank</b>	16 m <sup>3</sup>
<b>Vacuum level</b>	5000 Pa

<b>Vacuum level 2</b>	<b>10000 Pa</b>
<b>Condensing Vacuum power</b>	<b>17 kW</b>
<b>Treatment pressure</b>	500000 Pa
<b>Heating power</b>	<b>251 kW</b>
<b>Water content dry basis db</b>	0.11 g H <sub>2</sub> O/g db
<b>Treatment temperature</b>	<b>152 °C</b>

### V.A.9. Conclusion

In order to reach the best technological aptitudes of soybean, the successive pretreatment operations of cracking, flaking, expanding, which were inserted by the modern industry of vegetable oil prior to the solvent extraction, were replaced in the present paper by the only texturing by Instant Controlled Pressure-Drop DIC. Instead of an oil yields of 0.20962, 0.23019, and 0.23551 g oil/g db, respectively, DIC resulted in a yield up to 0.24895 g oil/g db. This was identified as resulted from higher solvent diffusivity up to  $0.065 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  against 0.022, 0.017, and  $0.027 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , respectively, and a starting accessibility up to 0.1996 g oil/g db against 0.1242, 0.1487, and 0.1663 g oil/g db, respectively. Moreover, DIC resulted in improving oil extraction kinetics, with significant impacts of processing parameters of saturated dry steam pressure and treatment time. Thus, the insertion of DIC treatments prior to the n-hexane solvent extraction resulted in increasing the oil availability by 15.52%, 7.36% and 5.71%, respectively. DIC also resulted in greater kinetics with the extraction time to reach the same yields as the non-textured materials was almost 40 min instead of 160 min.

The study of the oil quality generated from the matrixes treated by DIC confirmed similarity of the fatty acid profiles. This means a well-important preservation of the final oil quality, thus revealing the absence of biochemical modifications after the DIC texturing. Despite the high-temperature of DIC texturing, its specific short time treatment resulted in great preservation of soybean oil quality, disclosed by similar percentages of fatty acids compared to the RM. Thus, for various DIC conditions, the various fatty acids of C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, and C18:3 had the percentages of 10.9%, 4.5%, 24.1%, 52.9%, and 6.9%, respectively. This proves the perfect preservation of the extracted oil quality.

Based on the obtained results, DIC is proved to be an impressive economical way to advantageously replace the conventional successive pretreatment operations of cracking, flaking, expanding in intensifying soybean oil extraction. Optimized DIC increases the yields, greatly reduces the extraction time, while preserving the quality of final product chain at industrial scale.



## CHAPITRE V.B.

### ETUDE DE L'IMPACT D'UNE TEXTURATION PAR LA TECHNOLOGIE DIC SUR LE PROCEDES D'EXTRACTION D'HUILE DE COLZA (EXTRACTION PAR PRESSE ET PAR SOLVANT ORGANIQUE)

#### V.B.1. Introduction

L'extraction est une opération complexe dont l'étude a fait l'œuvre de nombreux travaux expérimentaux ainsi que des modélisations empiriques et fondamentaux, souvent spécifiques à différentes situations, aux divers cas et aux types des matériaux considérés.

#### V.B.2. Méthodologie et Protocole expérimental

Cette partie est consacrée à l'évaluation des principaux résultats d'extraction d'huile de colza par deux procédés différents : une extraction traditionnelle par presse mécanique et la même extraction mais précédée d'une étape de prétraitement par DIC. Afin d'évaluer l'efficacité de ces deux opérations, nous avons mesurée la quantité d'huile extraite pour définir le rendement des deux procédés d'extraction. Le rendement obtenu constituera notre première réponse : **rendement par pressage.**

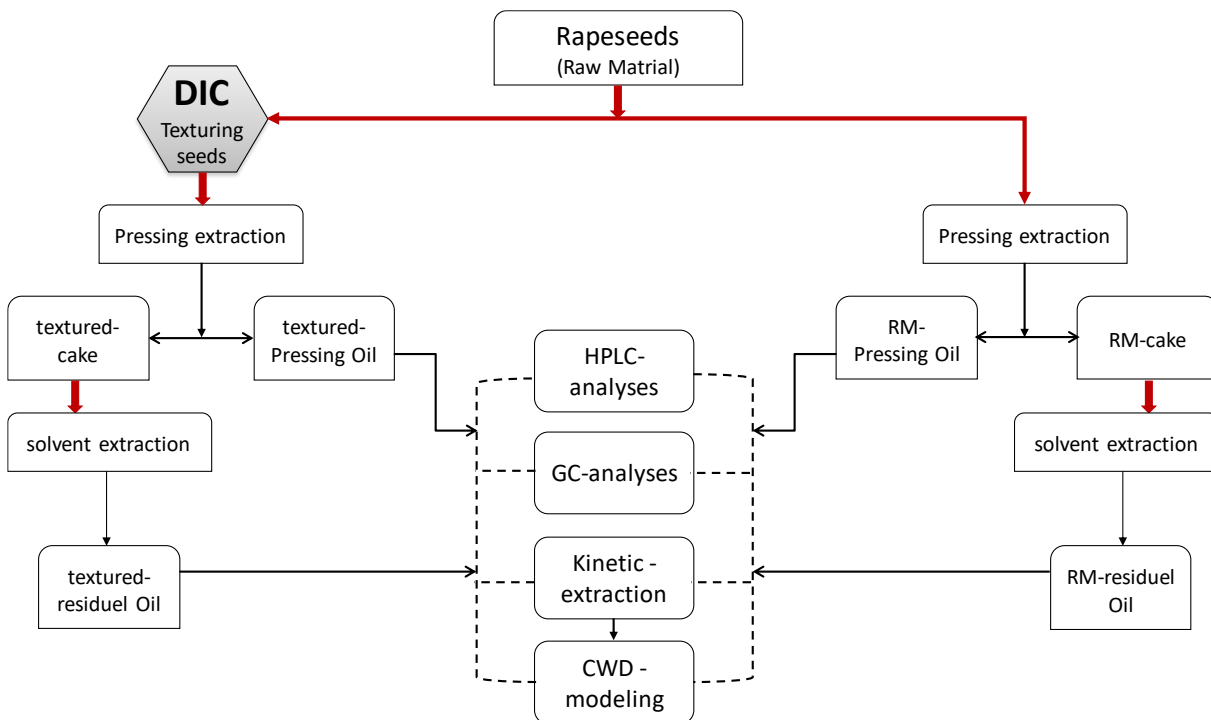


Figure 28. Protocole appliqué pour l'extraction de l'huile à partir des grains de colza

Par ailleurs, nous avons réalisé une caractérisation de l’huile obtenue par pressage d’une part et du tourteau d’autre part. Pour aboutir à sa caractérisation, ce dernier subit une extraction par solvant organique afin d’obtenir l’huile résiduelle. Cette huile résiduelle sera aussi quantifiée pour donner une deuxième réponse : **rendement d’extraction par solvant**. La qualité des huiles obtenues par pressage sans ou avec DIC et par extraction par solvant sur les tourteaux sera notre troisième réponse : **qualité**. La Figure 28 décrit le protocole ainsi défini.

### V.B.3. Impact de la texturation par DIC sur le rendement d’extraction par presse mécanique

L’impact de la texturation par détente instantanée contrôlée est effectué sur trois variétés de grains de colza. En vue de mettre en évidence l’impact des paramètres expérimentaux de la DIC : la pression et le temps de traitement, évalué sur le **rendement par pressage**, c’est-à-dire celui obtenu par utilisation d’une presse mécanique. Cet impact sera ensuite étudié en fonction du **rendement d’extraction par solvant**. Cette extraction sera réalisée sur les tourteaux résiduels obtenus suite à l’application de la presse mécanique. Cette extraction par solvant sera effectuée à l’aide d’un appareillage de type de Randall, mais aussi par le biais d’une macération dynamique.

Table 22. Variation du rendement d’extraction par presse mécanique

Traitements	Paramètres DIC		Jura		PR72		Trappeur	
	Pression (MPa)	Temps (s)	Rendement en MS	RIE (%)	Rendement en MS	RIE (%)	Rendement en MS	RIE (%)
TEMOIN	-	-	27.91	100	28.60	100.0	26.50	100.0
CPA	0.45	70	29.89±0.14	107.09±0.49	31.77±0.21	111.08±0.87	28.80±0.30	108.68±1.14
DIC2	0.70	70	30.71	110.02	31.74	110.98	29.98	113.14
DIC3	0.45	120	29.65	106.23	32.11	112.26	28.55	107.72
DIC5	0.63	105	30.96	110.94	31.53	110,22	30.11	113.62
DIC6	0.63	35	29.62	106.11	29.83	104.30	27.72	104.61
DIC8	0.27	35	28.20	101.04	29.50	103.16	27.37	103.30
DIC9	0.27	105	28.73	102.93	30.44	106.43	27.53	103.89
DIC11	0.20	70	28.60	102.48	29.74	103.99	26.98	101.81
DIC12	0.45	20	29.16	104.48	30.01	104.94	27.12	102.36

Le Table 22 illustre la variation des rendements pour les trois variétés de grains de colza exprimés en (g huile/100g db). Le **témoin** correspond à la matière brute non traitée par DIC, les valeurs pour le point CPA (Central Point A...) sont la moyenne des mesures effectuées pour les 5 points centraux (DIC1, 4, 7, 10 et 13) et les autres points notés DIC-n sont les autres points du plan d’expérience. Pour chacune des variétés, deux réponses sont données : le rendement en % par rapport à la



matière sèche dans la première colonne, l'augmentation par rapport au témoin dans la deuxième colonne (RIE : coefficient d'amélioration de rendement).

Nous avons réalisé l'étude statistique des résultats ci-dessus. Nous nous sommes basés sur l'analyse de la variance (**Anova**) et les effets normalisés de diagramme de Pareto avec un p-value ( $p=0.05$ ). Nous avons également étudié les effets séparés, ainsi la représentation selon la méthode de la surface de réponse.

L'ensemble des résultats statistiques est présenté dans la Figure 29 en désignant **Y**, comme étant le rendement d'extraction par presse mécanique (g huile/g MS), **t**, le temps de traitement en seconde (s) et **P**, la pression appliquée en  $10^6$  Pa (MPa). Par ailleurs, l'optimisation a été effectuée sur le niveau de rendement le plus élevé possible.

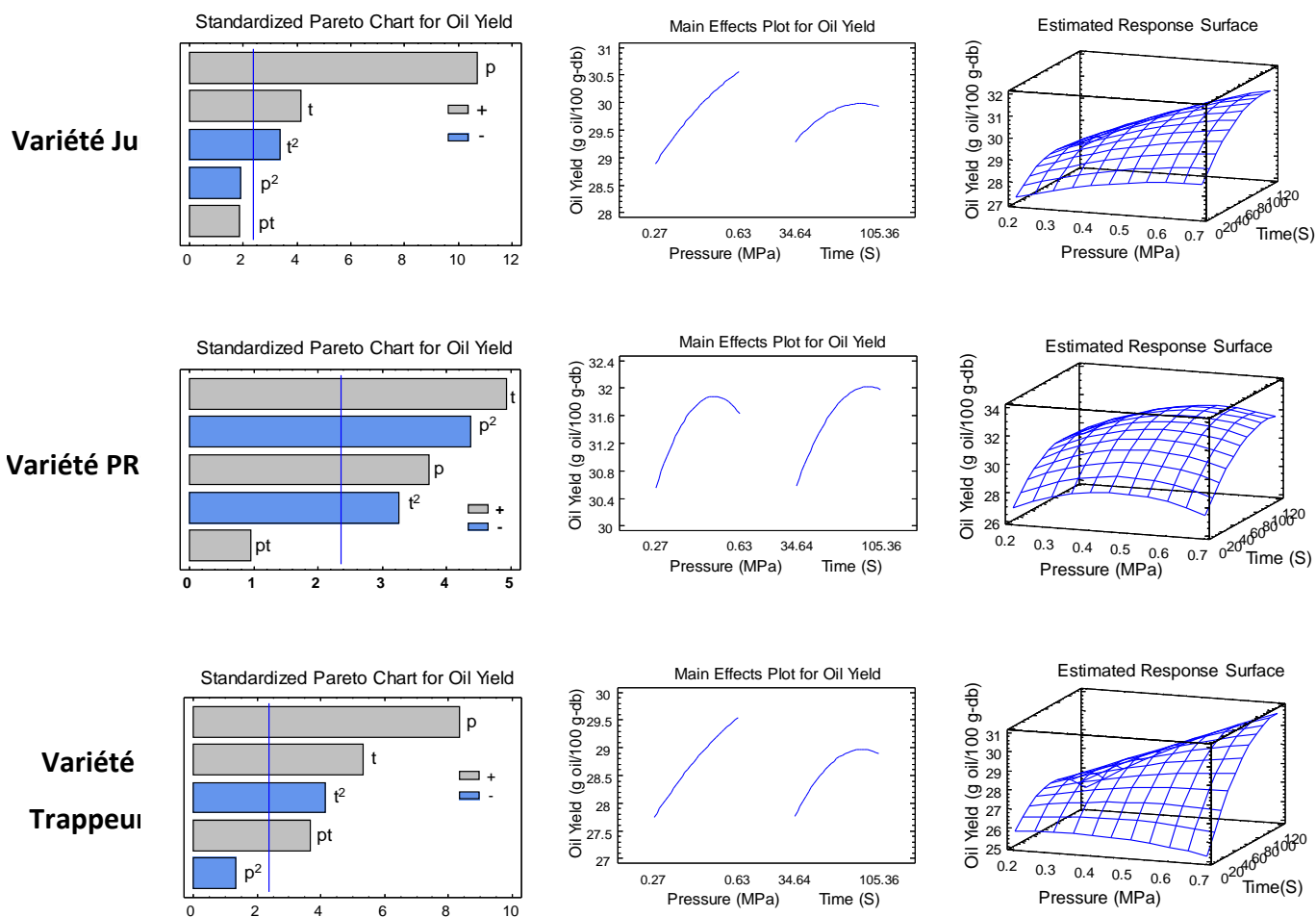


Figure 29. analyse statistique de l'impact de la variation des paramètres DIC sur le rendement d'extraction par presse mécanique

### **V.B.3.1. Grain de colza variété Jura**

Le diagramme de Pareto confirme un effet significatif des deux paramètres opératoires de la DIC, la pression (p) et le temps (t), sur le rendement d'extraction par presse. Toutefois, l'impact de la pression est nettement plus marqué que celui du temps. Le diagramme des effets séparés montre la même tendance, c'est-à-dire une augmentation du rendement qui augmente linéairement avec la pression entre 0.27 et 0.63 MPa. Cette augmentation du rendement existe aussi avec la durée de traitement dans l'intervalle 34-105 secondes, mais cette augmentation est moins notable.

La surface de réponse montre aussi cette amélioration significative du rendement en fonction des deux paramètres. Cette représentation permet une optimisation des paramètres opératoires afin d'atteindre un rendement d'extraction maximum.

Après optimisation, il est possible d'établir un modèle de régression empirique (Table 23). Le coefficient de régression  $R^2=95.5\%$ , démontre la bonne cohérence entre le modèle proposé et les données expérimentales dans notre domaine d'étude.

L'étude de l'impact d'une texturation par Autovaporisation et dans les conditions optimales de traitement, 0.7 MPa durant 108 secondes permet d'obtenir une extraction mécanique de 31.06%, avec une amélioration de 11.3% par rapport aux grains non traités par DIC ( $Y=27.91\%Ms$ ).

### **V.B.3.2. Grain de colza variété PR 72 (Pioneer 72)**

Un effet significatif de la pression et du temps de traitement sur le rendement d'extraction est confirmé par l'étude des paramètres séparés, impliquant une amélioration proportionnelle dans les domaines de pression et temps étudiés. Les paramètres, pression et temps, ont un impact significatif atteignant un niveau de maximum de rendement.

Le diagramme de surface de réponse montre une amélioration avec une sensibilité importante de la réponse en fonction de la variation des conditions opératoires. Le modèle empirique (Table 23) est associé à un coefficient de régression de 90.4%, soit une bonne corrélation avec l'expérience.

Cette étude prouve qu'une texturation à 0.54 MPa durant 98 s permet d'avoir un rendement de l'ordre de 32.19%, soit une augmentation de 12.55% en comparaison avec le rendement obtenu sur des produits non traités par DIC et qui est de 28.60%.

**V.B.3.3. Grain de colza variété Trappeur**

L'étude statistique montre l'effet hautement significatif de la pression et du temps de texturation sur l'amélioration de rendement d'extraction. Cet impact est plus conséquent pour la pression et il a une valeur maximale pour le temps de traitement. L'étude des effets séparés confirme l'existence d'un impact des deux paramètres de la DIC. Le diagramme de surface de réponse montre une augmentation proportionnelle du rendement en huile par l'application de traitements à pression élevée pendant des durées importantes. Le modèle empirique obtenu dans le tableau.2 possède un coefficient de régression de 94.9%, qui démontre la validité du modèle proposé.

L'étude montre que, suite à une expansion des grains de colza par DIC, l'extraction mécanique est améliorée et atteint xx% avec une amélioration de 25.06% par rapport au rendement témoin (Y=33.14%).

*Table 23. Modèle mathématique de l'impact des facteurs DIC sur le rendement d'extraction par presse mécanique*

Variété colza	Cte	P2	t 2	p	t	P*t	Optimum	R-squared %
Jura	26.1	-5.0	-2.24E-04	6.9	2.60E-02	3.18E-02	0.7-108	95,5
PR72	23.8	-21.1	-3.96E-04	19.9	6.18E-02	2.99E-02	0.54-98	90,4
Trappeur	25.3	-4.9	-3.80E-04	3.3	2.99E-02	8.76E-02	0.7-120	90.3

**V.B.4. Impact de l'Autovaporisation sur le rendement d'huile résiduelle au niveau de tourteau de colza**

Selon le protocole établi, suite à l'étude de l'effet de la texturation par la technologie de détente instantanée (DIC) sur les rendements d'extraction par presse mécanique, il est également indispensable d'évaluer cet effet au niveau du tourteau correspondant (c'est-à-dire tenter d'extraire de la matrice résiduelle, appelé tourteau, l'huile éventuellement encore présente).

Le tableau-3 indique la variation des rendements déterminés par la technique de Randall, selon les différentes conditions de traitements prédéfinis, suivant le même plan d'expérience. Les rendements sont toujours exprimés en (g huile/100 g db) et comparés à un rendement résiduel témoin déterminé à partir du tourteau non texturé. La pression est en 10<sup>6</sup> Pa (MPa) et la durée de traitement est en secondes (s).

*Table 24. Impact de la texturation par DIC sur le rendement d'extraction d'huile résiduelle par solvant*

Paramètres DIC		Jura		PR72		Trappeur		
Traitements	Pression (MPa)	Temps (s)	Rendement en % MS	RIE %	Rendement en % MS	RIE %	Rendement en % MS	RIE %
TEMOIN	-	-	15.65	100	16.56	100	11.64	100

## Résultats et Discussions

CPA	0.45	70	17.32±0.18	110.67±1.13	16.32±0.33	98.56±1.9	11.82±0.36	101.54±3.09
DIC2	0.70	70	17.28	110.43	16.64	100.48	11.77	101.09
DIC3	0.45	120	16.61	106.14	17.10	103.28	12.35	106.13
DIC5	0.63	105	16.06	102.60	16.87	101.91	11.47	98.54
DIC6	0.63	35	17.37	111.01	17.44	105.32	13.77	118.29
DIC8	0.27	35	18.32	117.07	16.91	102.10	12.48	107.18
DIC9	0.27	105	17.14	109.53	16.98	102.54	12.36	106.18
DIC11	0.20	70	18.26	116.67	17.79	107.42	13.00	111.69
DIC12	0.45	20	18.16	116.03	17.07	103.07	13.17	113.11

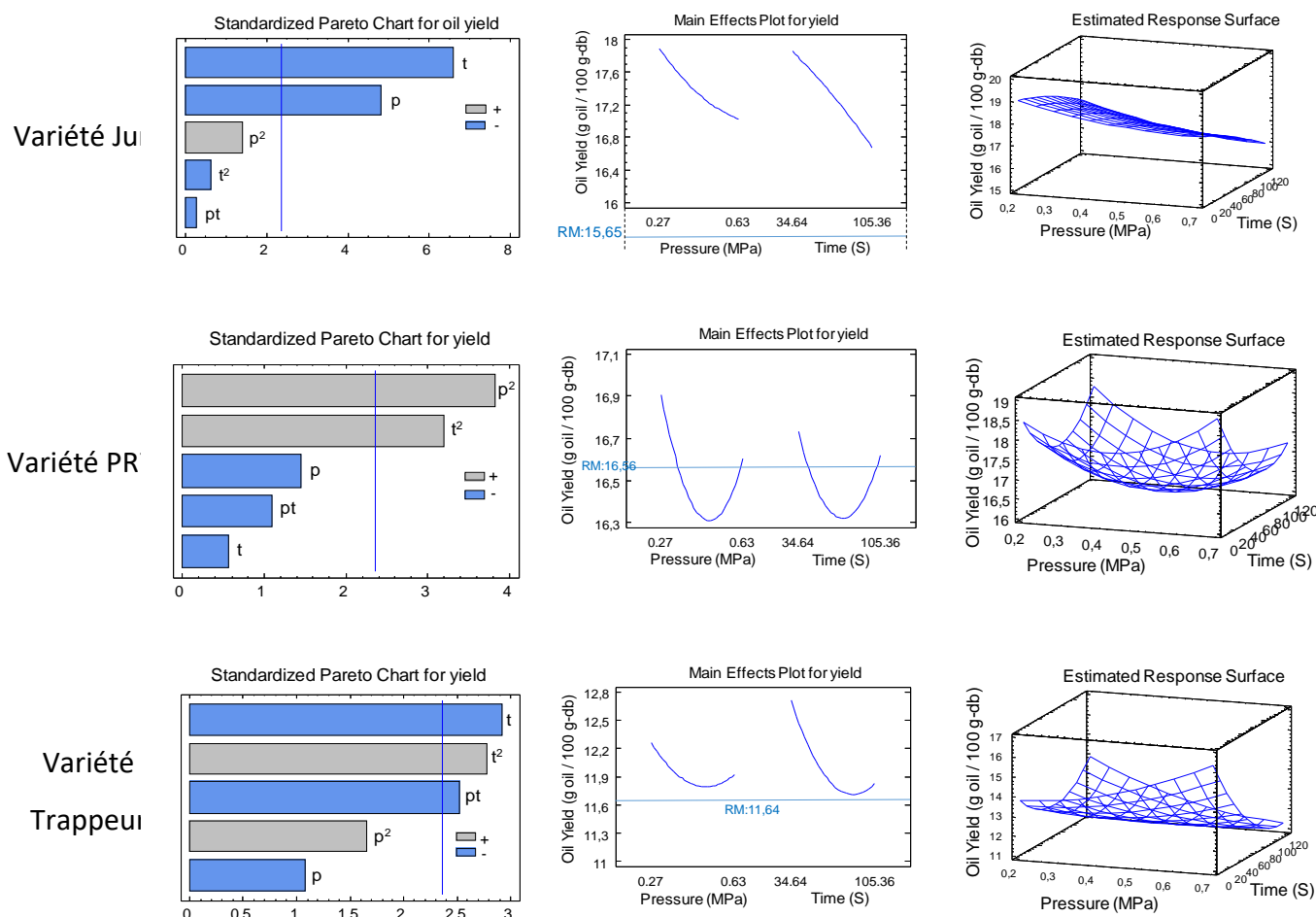


Figure 30. Analyse statistique de l'impact des paramètres DIC sur le rendement d'huile résiduelle au niveau du tourteau des grains de colza.

Comme pour l'étude de l'impact de la DIC sur le rendement en huile obtenue par extraction mécanique, nous avons fait la même étude statistique pour identifier l'impact de ce même traitement sur la teneur en huile encore présente au niveau de tourteau des grains de colza, après l'opération d'extraction mécanique. Selon les deux paramètres indépendants, la pression et le temps de traitement par DIC, l'ensemble des réponses statistiques (Pareto, effets séparés et surface de réponse) est représenté dans la figure 3. L'objectif visé par l'extraction mécanique préalable est d'avoir la plus faible quantité possible en huile résiduelle dans les tourteaux, donc

notre mesure de cette quantité doit être la plus basse possible, ce qui nous amènera à effectuer une optimisation sur le rendement plus faible.

#### **V.B.4.1. Tourteau colza variété Jura:**

Le diagramme Pareto (figure-4) montre l'impact hautement significatif des deux paramètres indépendants sur le rendement en huile au niveau de tourteau de colza pour la variété Jura. La représentation des effets séparés confirme cette situation. Elle nous montre qu'il s'agit d'un effet négatif, c'est-à-dire que le rendement diminue quand pression et/ou temps augmentent.

Le diagramme de surface de réponse illustre également cette diminution significative du rendement lors de l'augmentation des deux paramètres. Ces différents éléments nous permettent d'obtenir un modèle empirique de régression (tableau-3). Ce dernier est affecté d'un coefficient de régression  $R^2 = 90.8\%$ , qui indique l'adéquation entre le modèle ainsi défini et les données expérimentales, dans notre domaine d'étude.

L'étude pour la variété Jura montre qu'une texturation à 7 bar durant 120 secondes permet de minimiser la teneur en huile résiduelle au niveau de tourteau de l'ordre de 15.97% avec une amélioration de 2% par rapport au tourteau issu des grains non traités par DIC (15.65%).

#### **V.B.4.2. Tourteau colza variété PR72 (Pioneer 72)**

Le diagramme de Pareto indique qu'il existe une valeur minimale concernant le rendement pour les deux paramètres, pression et temps de traitement. Au-delà et en-deçà de cette valeur, le rendement augmente ( $p^2$  et  $t^2$  sont au-delà de la barre verticale, qui marque la limite de signification des effets). Cette situation est confirmée par les graphiques des effets séparés, qui nous montre une diminution du rendement quand pression et temps de traitement augmentent, jusqu'à un certain niveau, au-delà duquel ce rendement connaît une augmentation dès lors que les 2 paramètres s'accroissent.

La surface de réponse montre également la même évolution du niveau de rendement. Le modèle empirique (tableau-4) possède un coefficient de régression de 68.7%. Même si ce coefficient est bien inférieur aux valeurs obtenues dans les autres cas, nous pouvons considérer qu'il traduit bien la relation mathématique polynomiale entre le rendement, la pression et le temps de traitement.

Dans les conditions optimales (0.48 MPa durant 74 s), il serait possible d’atteindre une teneur en huile de 16.30%, soit 1.6% de moins que le rendement obtenu à partir des échantillons non texturés (16.56%).

### V.B.4.3. Tourteau colza variété Trappeur

L’analyse de diagramme de Pareto montre que bien la température a un effet significatif sur le rendement, mais aussi que, dans la limite supérieure de notre domaine d’étude, il existe une valeur minimale pour le rendement. Nous pouvons supposer que si le temps de traitement était encore plus élevé, il se pourrait que le rendement augmente. Par ailleurs, comme « p. t » est aussi significatif, il existe une corrélation entre les deux paramètres, pression et temps.

Une surface de réponse traduit la diminution de rendement en fonction des conditions opératoires. Le modèle empirique obtenu dans Table 25 avec un coefficient de régression de 78.6% traduit cette proportionnalité.

Table 25. Modèle mathématique de l’impact des facteurs DIC sur le rendement en huile au niveau du tourteau de colza

Variété	Cte	p <sup>2</sup>	t <sup>2</sup>	p	t	pt	Optimum	R <sup>2</sup> (%)
Jura	20.01	5.8	7.6E <sup>-03</sup>	-4.17	-5.11E <sup>-03</sup>	-4.72E <sup>-05</sup>	0.7MPa-120s	90.8
PR72	20.11	13.36	2.83E <sup>-04</sup>	-11.09	-2.99E <sup>-02</sup>	-2.51E <sup>-02</sup>	0.48MPa-74s	68.7
Trappeur	13.95	8.58	3.65E <sup>-04</sup>	-2.66	-2.52E <sup>-02</sup>	-8.56E <sup>-02</sup>	0.7MPa-116s	78.6

Pour avoir un minimum de rendement au niveau du tourteau de colza (variété trappeur), l’étude d’optimisation définit un traitement par Autovaporisation de 0.7 MPa pendant 116 secondes. Un tel traitement permettrait d’atteindre un taux de 11.32 % contre 11.64% pour les grains non traités par DIC. Les valeurs dans la colonne « Optimum » indique respectivement les valeurs de pression et de temps permettant d’obtenir la valeur optimale.

### V.B.5. Impact de la texturation par DIC sur la qualité d’huile extraite par presse

L’étude de la qualité des huiles extraites par presse mécanique et/ou par solvant organique se base sur la détermination des profils en acides gras par dosage chromatographique (phase gazeuse), confirmée par une étude de l’activité antioxydante, par le dosage de la teneur en différentes fractions de α, β et γ- tocophérols effectué par chromatographie en phase liquide.

L’objectif de cette étude était d’évaluer l’impact des paramètres DIC (pression et temps de traitement) sur la qualité des huiles. Une étude comparative de la concentration en tocophérols

**( $\mu\text{g/g}$  huile)** et le pourcentage des principaux acides gras a été réalisée sur des échantillons traités et non traités par DIC.

#### **V.B.5.1. Impact sur la qualité d'huile (variété Jura)**

L'étude de cette qualité a été faite par la détermination du profil d'acides gras de l'huile de colza obtenue d'une part suite à une extraction par presse mécanique et d'autre part à l'aide d'une extraction par solvant organique effectuée sur la matrice résiduelle (tourteau). Le

Table 26 montre une dominance de la fraction des acides gras insaturés avec une légère variation selon le type d'extraction. Pour l'huile extraite par une presse mécanique à froid (40°C) l'acide palmitique C16 :0 et l'acide stéarique C18 :0 représentent respectivement 3.9% et 1.9% de l'extrait. Pour les acides gras insaturés, l'acide oléique C18 :1, l'acide linoléique C18 :2 et l'acide linoléique C18 :3 affichent des pourcentages respectifs de 69.3%,15.9% et 7.7%. La teneur totale en tocophérols est de 258.9 µg/mg huile, elle se décompose en 3 fractions gamma, alpha et beta-tocophérol, qui ont été dosées respectivement à 212.2, 42.1 et 4.8 (µg/mg).

Pour l'huile résiduelle extraite par solvant organique (n-hexane), l'acide palmitique C16 :0 et l'acide stéarique C18:0 représentent 4.7% et 1.9%. Les acides gras insaturés tel que l'acide oléique C18 :1, l'acide linoléique C18 :2 et l'acide linoléique C18 :3 ont été dosés respectivement à 60.9%,20.4% et 9.5%. L'huile extraite par solvant est plus riche en antioxydants avec un total en tocophérols de 475.1 µg/g, qui se décompose en 331.9, 134.5 et 8.7 (µg/mg) respectivement pour les fractions gamma, alpha et beta-tocophérol.

Les résultats du tableau 5 montrent une similitude au niveau de la teneur en tocophérols et des profils d'acides gras pour les grains de colza non traités (RM) et les grains texturés par DIC, ce qui prouve qu'une texturation par Autovaporisation permet une amélioration de rendement tout en préservant la qualité des huiles étudiées, puisque ces résultats démontrent l'absence d'une dégradation significative.

#### **V.B.5.2. Impact sur la qualité d'huile (variété PR72)**



Table 26. Evaluation de la teneur en tocophérols et de la distribution en acides gras pour l'huile de colza (variété Jura).

Echantillon	Témoin	CPA	DIC 2	DIC 3	DIC 5	DIC 6	DIC 8	DIC 9	DIC 11	DIC 12	DIC-opt
Pression (MPa) -		0.45	0.70	0.45	0.6	0.6	0.27	0.27	0.20	0.45	0.7
Temps (s) -		70	70	120	105	35	35	105	70	20	120
Huile extraite par presse mécanique											
Beta	4.77±0.60	4.51±0.43	4.4	4.1	3,8	5,2	5.1	5.19	4.7	4,10	4.5
Gama	212±4	224.32±10.55	225.2	221.7	215.5	236.1	235.9	242.8	219.5	220.6	223.1
Alpha	42.01±0.15	53±5	39.5	54.7	45.5	61.3	59.3	49.9	50.1	54.6	49.6
Toco total	259±4	282±14	269.1	280.4	264.8	302.6	300.3	297.9	274.3	279.3	277.1
C16:0	3.86±0.01	3.86±0.21	3.8	3.9	3.9	3.8	3.8	3.9	3.8	3.9	4.3
C18:0	1.96±0.01	1.97±0.07	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8
C18:1	69±1	69±2	69.3	69.5	69,5	69.4	69.1	69.4	69.2	69.4	65.5
C18:2	15.9±0.4	15.93±0.37	15.9	15.9	15.9	15.8	15.9	16.1	15.9	16.1	19.1
C18:3	7.73±0.02	7.77±0.09	7.7	7.7	7.7	7.7	7.8	7.9	7.8	7.9	7.9
Huile extraite par solvant											
Beta	8.70±0.32	8.65±0.74	9.51	9.19	9.32	9.43	9.34	8.92	8.36	8.91	7.52
Gamma	332±32	330±7	303.9	330.6	323.7	334.3	345.1	341.8	338.7	339.5	300.1
Alpha	134±27	151±22	76.9	131.4	123.5	140.8	151.1	144.7	166.2	163.3	105.2
Toco total	475±59	490±25	390.4	471.1	456.5	484.6	505.5	495.4	513.2	511.8	412.7
C16:0	4.6±0.1	4.75±0.06	4.8	4.7	4.6	4.7	4.8	4.7	4.7	4.7	4.7
C18:0	1.84±0.04	1.85±0.01	1.9	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
C18:1	60,8±0.3	60.04±0.22	59.9	60.1	60.2	60.1	59.9	60.0	60.0	60.4	60.0
C18:2	20.13±0.34	20.58±0.12	20.5	20.5	20.4	20.5	20.7	20.6	20.6	20.5	20.6
C18:3	9.25±0.29	9.42±0.04	9.4	9.4	9.5	9.4	9.3	9.4	9.4	9.4	9.4

Table 27 montre une composition qui se caractérise par la présence d'une fraction en acides gras insaturés tel que l'acide oléique C18:1, l'acide linoléique C18:2 et l'acide linoléique C18:3 qui représentent 93.2% de l'extrait. La teneur en tocophérols est de l'ordre de 391µg/mg avec une légère variation en fonction du type d'extraction.

L'huile extraite par une presse mécanique contient 4.8% d'acide palmitique (C16:0), 1.9% d'acide stéarique (C18:0), 64.4% d'acide oléique (C18 :1), 20.3% d'acide linoléique (C18:2) et 8.4% d'acide linoléique (C18:3). La teneur totale en tocophérols est de 267.9 µg/mg huile avec 227.2, 34.2 et 6.5 (µg/mg) respectivement pour les fractions gamma, alpha et beta-tocophérols.

L'huile extraite à partir du tourteau contient essentiellement, dans la fraction des acides gras saturés, l'acide palmitique C16:0 et l'acide stéarique C18:0 avec des teneurs respectives de 3.9% et 2.7%. Pour la fraction insaturée, nous pouvons observer une dominance des acides oléique C18:1, linoléique C18:2 et linoléique C18:3, qui représentent respectivement 65.1%,16.2% et 7.9% de l'extrait. La teneur totale en tocophérols est de 391.6 µg/g d'huile extraite par solvant.

### **V.B.5.3. Impact sur la qualité d'huile (variété trappeur**

La composition en acides gras et en teneur de tocophérols (**tableau-7**) détermine deux fractions, les acides gras saturés et insaturés et une concentration en tocophérols qui atteint 391µg/mg d'huile. L'huile extraite par presse mécanique contient 3.6% et 1.65% respectivement pour l'acide palmitique C16:0 et l'acide stéarique C18:0. Parmi les acides gras insaturés, nous trouvons l'acide oléique C18:1, l'acide linoléique C18:2 et l'acide linoléique C18:3 avec des pourcentages de 58.28%,16.96% et 8.13%. La teneur totale en tocophérols est de 255.9 µg/mg huile.

L'huile résiduelle contient 3.68 et 1.58% d'acide palmitique (C16:0) et d'acide stéarique (C18:0). L'acide oléique C18:1, l'acide linoléique C18:2 et l'acide linoléique C18:3 représentent respectivement 52.36%,16.56% et 8.64% de l'extrait. L'huile extraite par solvant à partir des matrices traitées par DIC est plus riche en antioxydants que la matrice non traitée qui affiche une teneur de 391.6 µg/g, à une exception près (le point DIC n°2).

Suite à une texturation par détente instantanée contrôlée, l'étude de la qualité des l'huiles obtenues que ce soit par presse mécanique ou une extraction par solvant organique montre une similitude au niveau des profils d'acides gras et de la teneur en tocophérols. Ceci confirme qu'une texturation par Autovaporisation (traitement haute température-courte durée) permet une

## Résultats et Discussions

amélioration des rendements tout en préservant la qualité des produits finis, c'est-à-dire une absence d'une dégradation significative.

Table 26. Evaluation de la teneur en tocophérols et de la distribution en acides gras pour l'huile de colza (variété Jura).

Echantillon	Témoin	CPA	DIC 2	DIC 3	DIC 5	DIC 6	DIC 8	DIC 9	DIC 11	DIC 12	DIC-opt	
Pression (MPa) -			0.45	0.70	0.45	0.6	0.6	0.27	0.27	0.20	0.45	0.7
Temps (s) -			70	70	120	105	35	35	105	70	20	120
Huile extraite par presse mécanique												
Beta	4.77±0.60	4.51±0.43	4.4	4.1	3,8	5,2	5.1	5.19	4.7	4,10	4.5	
Gama	212±4	224.32±10.55	225.2	221.7	215.5	236.1	235.9	242.8	219.5	220.6	223.1	
Alpha	42.01±0.15	53±5	39.5	54.7	45.5	61.3	59.3	49.9	50.1	54.6	49.6	
Toco total	259±4	282±14	269.1	280.4	264.8	302.6	300.3	297.9	274.3	279.3	277.1	
C16:0	3.86±0.01	3.86±0.21	3.8	3.9	3.9	3.8	3.8	3.9	3.8	3.9	4.3	
C18:0	1.96±0.01	1.97±0.07	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8	
C18:1	69±1	69±2	69.3	69.5	69,5	69.4	69.1	69.4	69.2	69.4	65.5	
C18:2	15.9±0.4	15.93±0.37	15.9	15.9	15.9	15.8	15.9	16.1	15.9	16.1	19.1	
C18:3	7.73±0.02	7.77±0.09	7.7	7.7	7.7	7.7	7.8	7.9	7.8	7.9	7.9	
Huile extraite par solvant												
Beta	8.70±0.32	8.65±0.74	9.51	9.19	9.32	9.43	9.34	8.92	8.36	8.91	7.52	
Gamma	332±32	330±7	303.9	330.6	323.7	334.3	345.1	341.8	338.7	339.5	300.1	
Alpha	134±27	151±22	76.9	131.4	123.5	140.8	151.1	144.7	166.2	163.3	105.2	
Toco total	475±59	490±25	390.4	471.1	456.5	484.6	505.5	495.4	513.2	511.8	412.7	
C16:0	4.6±0.1	4.75±0.06	4.8	4.7	4.6	4.7	4.8	4.7	4.7	4.7	4.7	
C18:0	1.84±0.04	1.85±0.01	1.9	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
C18:1	60,8±0.3	60.04±0.22	59.9	60.1	60.2	60.1	59.9	60.0	60.0	60.4	60.0	
C18:2	20.13±0.34	20.58±0.12	20.5	20.5	20.4	20.5	20.7	20.6	20.6	20.5	20.6	
C18:3	9.25±0.29	9.42±0.04	9.4	9.4	9.5	9.4	9.3	9.4	9.4	9.4	9.4	

Table 27. Evaluation de la teneur en tocophérols et de la distribution en acides gras pour l'huile de colza (variété PR72).

Echantillon	Témoin	CPA	DIC 2	DIC 3	DIC 5	DIC 6	DIC 8	DIC 9	DIC 11	DIC 12	DIC opt
Pression (MPa-		0.45	0.70	0.45	0.63	0.63	0.27	0.27	0.20	0.45	0.49
Temps (s)	-	70	70	120	105.4	34.6	34.6	105.4	70	20	95
Huile extraite par presse mécanique											
Beta	6.48±0.38	6.49±0.32	6.35	7.86	6.75	7.01	7.42	6.08	6.46	7.19	4.3
Gamma	227.2±10.79	236.7±13.11	239.1	269.8	247.6	241.3	250.3	238.8	243.4	251.5	196.3
Alpha	34.15±3.77	53.73±10.29	53.35	66.00	56.89	55.68	53.78	57.77	72,02	67,33	63.46
Toco total	267.8±14.94	296.9±23.27	298.8	343.6	311.3	303.9	311.5	302.6	321.9	326.1	264.1
C16:0	4.79±0.09	4.64±0.33	4.76	4.76	4.66	4.68	4.66	4.55	4.47	4.61	4.64
C18:0	1.88±0.12	1.88±0.04	1.87	1.86	1.89	1.89	1.90	1.86	1.84	1.89	1.88
C18:1	64.37±0.43	64.64±2.37	64.24	64.23	64.42	64.34	64.58	65.11	65,35	64.75	64.64
C18:2	20.38±0.43	20.36±1.64	20.47	20.50	20.41	20.57	20.38	20.11	20.05	20.44	20.36
C18:3	8.35±0.06	8.49±0.45	8.66	8.66	8.63	8.52	8.48	8.37	8.29	8.31	8.49
huile extraite par solvant											
Beta	5.93±1.02	7.12±0.77	6.61	7.25	7.39	8.17	7.52	6.41	7.31	7.09	8.70
Gamma	273.09±46.71	304.62±30.45	280.3	296.7	298.1	329.8	333.6	311.4	297.9	298.9	331.9
Alpha	112.55±29.00	118.17±13.10	88.01	100.6	106.5	135.9	144.9	137.4	122.8	132.1	134.5
Toco total	391.57±76.73	429.9±43.54	374.9	404.6	411.9	473.8	486.1	455.2	428.1	438.1	475.1
C16:0	3.88±0.12	3.80±0.08	3.8	3.9	3.80	3.78	3.80	3.87	3.66	3.81	3.80
C18:0	2.70±0.11	1.95±0.02	1.9	1.9	1.93	1.93	1.93	1.97	1.91	1.95	1.95
C18:1	65.10±0.46	66.55±0.74	65.9	67.5	66.33	65.9	66.6	67.8	67,5	66.6	66.55
C18:2	16.17±0.20	16.23±0.41	15.9	16.36	15.86	15.7	15.90	16.9	16.16	15.9	16.23
C18:3	7.95±0.05	7.85±0.18	7.62	7.64	7.71	7.61	7.75	7.72	7.64	7.71	7.85

Table 28. Evaluation de la teneur en tocophérols et de la distribution en acides gras pour l'huile de colza (variété Trappeur).

Echantillon	Témoin	CPA	DIC 2	DIC 3	DIC 5	DIC 6	DIC 8	DIC 9	DIC 11	DIC 12	DIC opt
Pression (MPa)	-	0.45	0.70	0.45	0.63	0.63	0.27	0.27	0.20	0.45	0.7
temps(s)	-	70	70	120	105	35	35	105	70	20	120
<b>Huile extraite par presse mécanique</b>											
<b>Beta</b>	4.32±0.39	4.56±0.78	5.39	4.40	4.12	5.08	5.61	3.75	5.13	4.08	4.98
<b>Gamma</b>	208.33±19.17	226.27±26.13	209.5	239.1	234.6	230.3	263.4	200.2	239.3	219.1	206.2
<b>Alpha</b>	43.23±1.97	53.14±5.57	37.49	58.99	49.5	59.82	66.27	43.77	54.60	54.28	35.55
<b>Toco total</b>	255.89±21.53	283.98±31.35	252.4	302.5	288.3	295.2	335.3	247.7	299.1	277.5	246.7
<b>C16:0</b>	3.51±0.14	3.63±0.04	3.54	3.50	3.58	3.54	3.63	3.61	3.76	3.71	3.68
<b>C18:0</b>	1.55±0.14	1.64±0.03	1.61	1.63	1.63	1.60	1.65	1.62	1.63	1.64	1.62
<b>C18:1</b>	58.40±0.16	56.97±1.21	55.20	56.21	56.61	55.63	58.96	58.74	56.15	56.81	57.41
<b>C18:2</b>	17.02±0.08	16.98±0.25	16.50	16.54	16.97	16.63	17.18	17.16	17.32	17.35	17.22
<b>C18:3</b>	8.18±0.08	8.22±0.27	8.45	8.11	8.46	8.47	8.14	8.25	7.99	7.94	8.08
<b>C22 :0</b>	11.08±0.10	12.29±1.29	14.35	13.63	12.42	13.79	10.11	10.28	13.16	12.55	11. .84
<b>Huile extraite par solvant</b>											
<b>Beta</b>	5.93±1.02	5.93±0.77	6.61	7.25	7.39	8.17	7.52	6.41	7.31	7.09	7.61
<b>Gama</b>	273.1±46.7	320.2±30.4	280.3	296,72	298.1	329.77	333.57	311.4	297.9	298.9	312.5
<b>Alpha</b>	112.5±29.0	125.8±13.1	88.01	100,64	106.5	135.90	144.9	137.4	122.8	132.1	101.1
<b>Toco total</b>	391.6±76.7	451.9±43.5	374.9	404.6	411.9	473.8	486.1	455.2	428.1	438.1	421.2
<b>C16:0</b>	3.68±0.33	3.63±0.02	3,67	3.76	3.68	3.75	3,70	3.71	3.58	3.60	3.56
<b>C18:0</b>	1.58	1.57±0.00	1.55	1.56	1.56	1.56	1.57	1.58	1.55	1.55	1.56
<b>C18:1</b>	52.36	52.01±0.35	51.49	52.15	52.21	52.03	52.00	52.41	51.21	50.92	51.02
<b>C18:2</b>	16.56	16.63±0.13	16.67	16.87	16.79	16.86	16.77	16.86	16.45	16.56	16.52
<b>C18:3</b>	8.64	8.67±0.06	8.85	8.69	8.68	8.63	8.60	8.61	8.77	8.74	8.70
<b>C22 :0</b>	11.08±0.10	12.29±1.29	14.35	13.63	12.42	13.79	10.11	10.28	13.16	12.55	11. .84

### **V.B.6. Conclusion**

La présente étude confirme l'efficacité de la technologie de détente instantanée contrôlée comme moyen de texturation et de modification de l'aptitude technologique des grains oléagineux et plus précisément pour le cas de grains de colza avec ces différentes variétés. Avec une légère variation d'une variété à une autre, cette texturation améliore à la fois le rendement et la cinétique d'extraction en préservant la qualité des produits finis. Ces travaux montrent une amélioration au niveau de rendement d'extraction par presse mécanique (40°C) et une diminution de la quantité d'huile résiduelle extrait à partir du tourteau par la suite.

La sensibilité des grains de colza vis-à-vis de la texturation par DIC varie selon la variété étudiée. Par exemple pour le cas de la variété Jura, un traitement à 0.7 MPa durant 66 secondes permet une amélioration de rendement globale de 10%.

L'objectif de nos travaux était d'améliorer le rendement et la cinétique d'extraction en agissant sur l'aptitude technologique et la structure interne des matrices, tout en préservant la qualité des divers composés thermosensibles qui sont recherchés. Les résultats de cette étude montrent qu'une texturation par DIC, qui est un traitement haute température mais de très courte durée, ne dépassant pas 120 secondes, est un moyen plus approprié que le traitement thermique conventionnel, d'une durée beaucoup plus longue (plus de 15 min).

## CHAPITRE V.C.

### INSTANT CONTROLLED PRESSURE-DROP DIC AS NEW INTENSIFICATION WAYS FOR VEGETAL OIL EXTRACTION

Solvent extraction of plant-based ingredients is a crucial process in food and pharmaceutical industries. Huge studies have aimed to increase the procedure efficiency, reduce the production cost, and improve the environmental aspect. They separately used the well-known instant pressure-drop DIC texturing as a controlled plant pretreatment, and the Ultra-Sound US technology during the solvent interaction process. The DIC modification of the plant structure improves the technological aptitude of the grain throughout higher solvent diffusivity issued from greater porosity and tortuosity with possibly more broken-wall cells. Moreover, the use of Ultra-Sound US allows improving the properly-said solvent extraction process. By phenomenologically modeling oil solvent extraction kinetics using the (Neglected External Resistance) NER conditions to integrate the Washing-Diffusion Model WDM, a constant effective diffusivity  $D_{\text{eff}}$  was obtained. This reveals that the main US impact was to create a permanent micro-agitation of the solvent within the pore possibly without significantly generating along 160-min extraction time exploded cells by cavitation effects. This experimental and modeling study proved the synergetic impacts that DIC as texturing technology and ultrasound US as assisting solvent extraction operation can trigger. Moreover, DIC treatment was proved to be much more effective compared to expanding. Another low-temperature DIC treatment performed under various cycles can also be used for deodorization, decontamination, etc. By dropping the pressure towards a primary vacuum of about 3-5 kPa, DIC has concerned a large range of starch-free products even thermally sensitive materials, which can be effectively expanded with a completely controlled manner. Most existing conventional flash depressurization processes of texturing operations such as puffing, cooking/extrusion, expanding, steam explosion, etc. require up to fourth times higher saturated dry steam pressure and are up to twice more expensive for poorer performance and too limited to starch-based materials.

#### V.C.1. Introduction

Extraction is one of the most common unit operations used in food and pharmaceutical industries to recover and purify plant-based ingredients such as edible oil, phytochemicals, flavors and



fragrances [1]. Conventional extraction processes are based on the use of a suitable solvent to dissolve and remove the desired compounds from the interior of the plant tissues. The yields and kinetics of extraction depend on several factors such as the nature of the solvent [2], the particle size, properties, and structure [3], and the operative conditions such as pressure and temperature [4]. The most widely used solvent for extracting edible oils from vegetable sources is hexane, which is highly available at low cost, with low boiling temperature, which facilitates its separation from oil and its recovery [5].

### **V.C.2. Phenomenological Analysis and Intensification Ways of Solvent Extraction Process**

Numerous empiric models have been used to examine both ratio and kinetics of extraction. They usually permit to explore the scaling-up but without extending the analyses towards a fundamental identification of the processes and boundaries. Conversely, phenomenological modeling has the advantage to recognize the specific processes at different conditions and identify the transfer resistance of each operation at each step. By addressing the highest resistance, the intensification may be performed for improving the whole unit operation. In the specific cases of solvent extraction, phenomenological modeling is mainly achieved through an effective comparison between the external interaction and the internal transfers. Indeed, the operation begins by the solvent interacting with the specific ingredient at the sample surface. This “washing/starting accessibility” stage mainly depends on the mass convection which is function of the relative velocity, viscosity, dissolubility and saturation level of the concerned ingredient, etc. It normally produces a gradient within the grain between the core and the surface usually resulting in adequate internal diffusion of both solvent and the ingredient it dissolves. This initial "washing" stage is normally characterized by its rapidity and short duration, starting at the beginning of process [6]. The second diffusional phase due to the oil concentration gradient, behaves the solvent penetration to the depth of the particles, desolventation and diffusion. It should normally be a slow phase according to a diffusional mechanism and some studies describe it as Coupled Washing/Diffusion phenomenological model. For adequate agitation of the solvent through a mechanical way (dynamic maceration) and/or specific ultrasound agitation within the surrounding medium, and far from the saturation level of dissolving, the whole operation would usually be characterized by a Negligible External Resistance NER, and the extraction kinetics should reveal and be revealed by the internal diffusion process.

Thus, the first **process intensification** should concern some macroscopic pretreatments of the plant-based material such as grinding/crushing of the grains in order to increase the interaction surface and reduce the internal diffusion distance. It is worth noticing that such a “pretreatment” does not imply notable nor significant internal diffusivity.

The most widespread way to increase the diffusivity is to use its well-known correlation with temperature. Indeed, from the properly said definition of temperature as the **average density of kinetic energy of the translational isotropic random micro-agitation**, the thermal micro-agitation is the principal reason that causes the liquid/solid or liquid/liquid diffusion interaction. The higher the temperature and, thus the higher the microscopic translational random micro-agitation, the higher the diffusivity. Arrhenius-type normally leads to identify the activation-energy of this correlation. However, the boiling-temperature and the thermal degradation possibly triggered during the operation practically constraint a highest temperature level of the extraction process.

Recently, since 1998, another means of increasing diffusion during a solvent extraction process has been associated with appropriate macroscopic texturing using Instant Controlled Pressure-Drop DIC. This results in greater porosity and better tortuosity of the new textured matrix with a perfectly controlled generation of broken-wall cells. The solvent extraction process then becomes more efficient both in terms of yields and kinetics, with greater starting accessibility  $\delta Y_s$  and higher effective diffusion  $D_{\text{eff}}$ .

A microwave treatment [7] during the extraction can bring some broken-wall cells, as well as the cavitation produced by ultrasound US assisting solvent extraction [8]. Since the US has the specificity to allow the interaction between waves and the material to increase the agitation of the material pores, the solute motion within solvent in each full-in-solvent-pore does not become limited to the Fick-type diffusion but performed by a possible solute mass-convection; this greatly contributes increasing the effective diffusivity [9].

DIC texturing involves a high-temperature/short-time (HTST) treatment of the product prior to an abrupt pressure-drop (decompression) toward a vacuum [10]. It systematically results in an autovaporization possibly leading to a controlled expansion, that grants the refinement of the matrix microstructure. Hence, the technological aptitude of DIC-treated plants versus numerous transformation operations (drying, extraction, chemical and enzymatic transformations...) is generally enhanced through the solid-fluid interaction. Moreover, since DIC is a HTST thermal

treatment generally performed at a treatment pressure of the saturated-dry steam usually limited at 400-800 kPa, ending by a final vacuum level of 4-5 kPa as absolute pressure, an instant cooling is achieved towards a final product temperature lower than 33 °C. Expander and extrusion also use a flash depressurization from the same level of treatment steam pressure but ending by an atmospheric pressure, which means a final temperature of 100 °C. Thus, DIC is distinguished by much less severe conditions, while allowing much greater amount of autovaporized water. Indeed, as defined by (ALLAF and ALLAF, 2014), the DIC generates by autovaporization a quantity of vapor much higher than expander or extruder (Équation 20):

$$m_v = \frac{m_d(C_{p,d} + W_{p,H2O})(T_t - T_f)}{L} \quad \text{Équation 20}$$

Where  $m_d$  is the mass of the dry material, while  $c_{pd}$  and  $c_{p,H2O}$  are the specific heats of the dry material and the water, respectively.  $W$  is the dry water content, while  $T_t$  and  $T_f$  are the treatment temperature and the final equilibrium temperature after depressurization, respectively. The difference in temperature just before and right after the pressure-drop reflects the amount of vapor produced. It is for the expander and DIC (150-100) °C = 50 °C and (150-33) °C = 117 °C, respectively. Thus, a similar report must be acquired for the amounts of vapor generated.

Consequently, for an initial humidity of 10% and specific heats of 1.2 kJ/kg K<sup>-1</sup> for the dry matter and 4.18 kJ/kg K<sup>-1</sup> for water, the generated vapor by expander, puffing, or extrusion is 3.6 against 8.4 g vapor/100 g db for DIC. Thus, compared to expander, the DIC generates 235% more vapor; the expansion ratio and porosity should become twice higher when the seeds are textured by DIC than by expander.

Thus, compared to expanding and puffing/extrusion, DIC is the most effective texturing operation while it is capable of preserving the molecular profile of compounds, even for numerous heat-sensitive ingredients.

By achieving expanded plant materials, the interaction surface between the product and the fluid increases. Such coupled high porosity and tortuosity result in higher effective diffusivity. Besides, depending on the treatment conditions, DIC can be induce perfectly controlled broken cell-walls; this may imply greater ingredient availability, and thus, possibly higher extraction yields.

Since the two operations of DIC as a pretreatment texturing way and US assisting the properly said extraction process from the porous material are both particularly simple from technical point of

view without real strains at industrial level and/or economic limitations, it has been worth analyzing the combination of their contribution at laboratory, pilot, and industrial scales. One of the most interesting queries to seek would be to identify the possibility of a synergistic DIC/US mixture to, consequently, allow the researchers and engineers to adjust the extraction procedures to fulfill the best strategic conditions. Based on these studies, we assumed that a coupling between an instant controlled pressure drop texturing and an ultrasound assisted extraction should synergistically improve solvent extraction. The objective of this study was to verify this hypothesis by determining the influence on extraction kinetics such as the effective diffusivity  $D_{\text{eff}}$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) and the starting accessibility  $\delta Y_s$  (g oil/g db), determined using the phenomenological Coupled Washing/Diffusion modeling CWD for NER extraction conditions.

### **V.C.3. Material and method**

#### **V.C.3.1. Raw material**

##### **V.C.3.1.1. Soybean**

Various samples of American soybeans were supplied by Carthage Grain. These grains were sequentially exposed to crushing, flattening, and expanding, and systematically, their humidity was adjusted at about 11% using a drying airflow of 40 °C and 3 m s<sup>-1</sup>. The soy oil content was assessed by the n-hexane Randall method at 55 °C for 6h. The DIC treatment conditions of cracked, flaked and expanded soybeans were 550 kPa for 120 s; 490 kPa for 96s; and 200 kPa for 20 s respectively.

A comparative study of solvent oil extraction was achieved between these industrially cracked, flaked and expanded soybeans, and the DIC-textured beans submitted all to a conventional dynamic maceration and an ultrasound-assisted operation. The impact was then defined through yields and kinetic parameters for NER conditions, as well as the quality of the extracted oil.

##### **V.C.3.1.2. Rapeseed pressing cake**

The two varieties of rapeseed had similar moisture content of about 10-12% and oil content of 0.4356 and 0.4252 g oil/g db (dry basis), were provided by the Tunisian Company Carthage Grains. The optimized DIC factors for both varieties jura and pioneer, were the saturated dry steam pressure of 700 kPa for 65 s and for 120 s, respectively, the rapeseeds were dried in an air flow at 45 °C and 0.3 m s<sup>-1</sup> to reach a moisture content of about 6%. Subsequently, all the treated samples underwent an oil cold-pressing extraction. The oil cake was subsequently subjected to a solvent

(n-hexane) extraction operation. A comparative study was achieved between a conventional dynamic maceration and an ultrasound-assisted operation, both performed with un-textured raw material and DIC-textured material. The comparative study was detailed in terms of yields and quality of the oil extracted, as well as kinetic parameters.

### **V.C.3.2. Phenomenological Approach of Solvent Extraction Procedure**

From a technological point of view, processes of extraction and separation/refining by solvent are based on the dissolution of a specific molecule. The solvent must be defined according to the solute (polarity...). On the other hand, when the solvent extraction relates to a structured (porous) material, the motion of the solvent (liquid) in the solid material has the main purpose of carrying with it one or more compounds or molecules. Depending on these properties, the solvent is capable of dissolving the molecules that promote their extraction by forming the solvent-solute complex. During extraction, when the process is performed under Negligible External Resistance NER conditions, the extraction rate  $1/$  starts depending on the interaction between the solvent and the external surface, and  $2/$  is continued by diffusion of the solvent within the solid porous matrix and/or solvent-solute complex as a function of the driving force of a concentration gradient inside the solid, reaching the exchange surface and vanishing within the surrounding medium by diffusion or by mass convection (e. g. dynamic maceration).

#### ***V.C.3.2.1. Basis of the Coupled Washing/Diffusion phenomenological Kinetic Model***

The extraction kinetics generally expresses the amount of extracted molecule expressed in g/g db (dry basis) as a function of extraction time or per unit of time  $Y=f(t)$ .

The specific study of vegetable oil extraction by n-hexane in Negligible External Resistance NER conditions allows determining the solvent-solute diffusivity from experimental data. This requires removing the data related to the short-duration initial phase of interaction between the particle surfaces and the solvent relative to the starting accessibility  $\delta Y_s$ , expressed in (g oil/g db) [4]. Then, in the second phase, since the highest resistance of the solvent extraction turns out to be correlated and limited by the solvent/solute diffusion within the solid matrix, with an overall transfer driving force of the solute concentration gradient can follow Fick law with an effective diffusivity  $D_{eff}$  ( $m^2 s^{-1}$ ) as described in the phenomenological modeling defined by [11]. The most general function revealing the Fick law is done by the Equation 21 [12]:

$$\frac{\rho_s}{\rho_m} (\vec{v}_s - \vec{v}_m) = -D_{eff} \vec{\nabla} \left( \frac{\rho_s}{\rho_f} \right) \quad \text{Équation 21}$$

With:

$\rho_s$ : Apparent density of solvent/solute (kg. m<sup>-3</sup>),  $\rho_m$ : Apparent density of the solid matrix of the porous medium (kgm<sup>-3</sup>),  $\vec{v}_s$ : Absolute average velocity of the solvent in the solid matrix of the porous medium (m s<sup>-1</sup>),  $v_m$ : Absolute mean velocity of the solid matrix (m s<sup>-1</sup>) and  $D_{eff}$ : Effective diffusivity of the solvent in the solid matrix of the porous medium (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>).

$D_{eff}$  is a function of the solvent properties and temperature and also of particle shape and size, and structural characteristics (porosity, tortuosity, etc. ).  $D_{eff}$  can be assumed as a constant for the whole extraction process only when we can assume the homogeneity of structure and temperature, and when there is no changing in shape and/or size, structure, porosity, tortuosity, shrinkage, breaking of cell-walls, etc. during this unit operation process: ( $D_{eff}$ =constant,  $v_m=0$  and  $\rho_m$ =constant) (Équation 22):

$$\rho_s \vec{v}_s = -D_{eff} \vec{\nabla} \rho_s \quad \text{Équation 22}$$

Conservation of mass and continuity lead to the establishment of a relationship of Fick's law-type concentration versus time (Équation 23):

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \vec{\nabla} [D_{eff} \vec{\nabla} (\rho_s)] \quad \text{Équation 23}$$

And, by embedding the effective diffusivity  $D_{eff}$  as a constant (Mounir and Allaf, 2008), Équation 24 becomes:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = D_{eff} \vec{\nabla} [\vec{\nabla} (\rho_s)] \quad \text{Équation 24}$$

The standard Crank solutions depend on the form (spherical, cylindrical, plate, etc. ); it allows defining from the part of concerned experimental data, the effective diffusivity  $D_{eff}$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) [13]. Indeed, the most known procedure is:

- a) To get  $t_0$  as a time value selected as a time value able to be considered as incontestably belonging to the stage for what the solvent extraction is limited by the diffusion process,
- b) To compute the experimental values of  $[(Y_{lim}-Y)/(Y_{lim}-Y_{t0})]$  versus  $(t-t_0)$  where  $Y$  is the oil yield at time  $t$ ;  $Y_{lim}$  is the maximum oil yield reached when  $t \rightarrow t_{\infty}$ ;  $Y_{t0}$  is the oil yield at  $t = t_0$ .

For a relevant use of the CWD model to determine the values of  $\delta Y_s$  and  $D_{eff}$ , it is advisable to follow the following five-C method:

1. To check the validity of the assumptions admitting  $D_{eff}$  as a constant,
2. To concept analytical or numerical solutions of the differential diffusion equation (Équation 25),
3. To compare the difference between the modeled CWD values and the experimental results . . . (By decreasing the extraction time from the reference point  $t_0$  till the origin  $t = 0$ , the CWD model should deviate more and more from the experimental values,
4. To consider the theoretical value  $Y_0$  of the calculated yield at the origin of time  $t = 0$  via the diffusion model CWD,
5. To compute the initial accessibility  $\delta Y_s$  (g oil/g db) as the difference between  $Y_0$  and the initial yield  $Y_{ini}$  at  $(t = 0)$ ; the  $\delta Y_s$  is obviously calculated as (Équation 25):

$$\delta Y_s = Y_0 - Y_i = Y_0 \quad \text{Équation 25}$$

### ***V.C.3.2.2. Intensification methodology and experimental Protocol***

The current research work was to study and compare the two types of intensification ways of the oleaginous oil extraction in the cases of three grains. They were 1/ the DIC **structural pretreatment**, and 2/ the impact of ultra-sound US on the **properly said solvent extraction**.

The study aimed at defining the most general integration of DIC texturing followed by extraction by dynamic maceration assisted or not by ultrasound. As illustrated in Figure 31, our scientific study was based on comparing the oil extraction yields  $Y_{lim}$  and kinetic parameters of effective diffusivity  $D_{eff}$  and starting accessibility  $\delta Y_s$ , issued from the phenomenological Coupled Washing Diffusion CWD model.

Indeed, (Zhang et al, 2014) have mentioned a significant improvement of yields and kinetics by inserting ultrasound-assisted solvent extraction. They accorded the reasons of this behavior to the cavitation and also the agitation the ultrasound can bring within the material [14].

Separately, (Sabah mounir and allaf, 2014) have proven the ability of DIC texturing to cause significant impacts on the technological ability of plant-based materials versus solvent extraction. The case of oleaginous grains versus oil extraction has a particularly high technological and economic impacts. By increasing both porosity and tortuosity, as well as possibly getting higher number of broken-wall cells, DIC was able to significantly increase availability and extraction rate, through greater yields, diffusivity and starting accessibility [15].

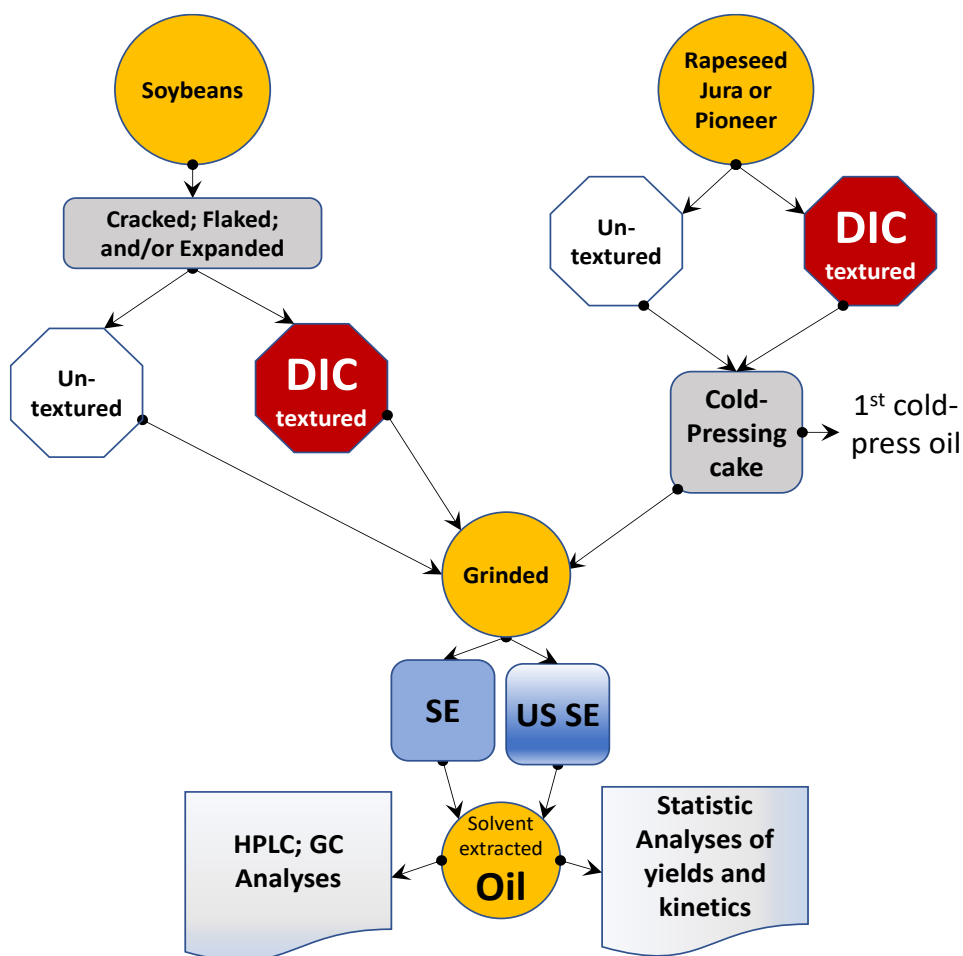


Figure 31. Diagram of experimental protocol of the current study including soybean and rapeseed oil extraction mainly using DIC texturing and/or ultrasound-assisted solvent extraction as intensification ways.

Here, the three types of oleaginous materials were used in order to establish a general comparative study of:

- a. the effect of different forms of cracked, flaked, and expanded pretreated soybeans, and the cold-pressing cake of rapeseeds versus conventional solvent extraction,
- b. the effect of DIC texturing as a structural pretreatment of solvent extraction,
- c. the effect of a simple conventional ultrasound-assisting solvent extraction,
- d. The effect of coupling the DIC-pretreatment with ultrasound-assisting solvent extraction.



The amounts of yields and kinetic parameters were considered as basis of the process performance of this comparison. On the other hand, the comparison study of these different intensification ways of extraction has also concerned the extracted oil quality. This was performed by chromatographic analysis to determine the fatty acid profiles and the tocopherol content.

### V.C.3.3. Main intensification ways

#### V.C.3.3.1. Instant controlled pressure drop technology

The Instant controlled pressure-drop (DIC) technology has been defined, patented and developed by Allaf et al. (1993) (Allaf et al., 1993). This technology is well known as based on a fundamental study of expansion and has targeted huge number of industrial applications in response to issues of controlling and improving quality, coupled with higher process performance revealed through the yield, the kinetics, and the reduction of energy costs. The DIC unit used in our study (Figure 32) was a laboratory type facility (Medium Pressure MP-DIC unit), which is characterized, as any DIC unit, by a very fast connection (in some 20 ms) between the reduced-volume treatment vessel and a (100-130 times greater volume) vacuum tank.

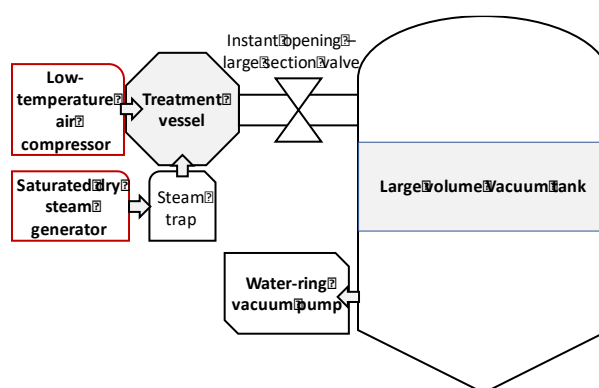


Figure 32. Schematic diagram of DIC laboratory scale unit: 1/ Treatment vessel; 2/ Vacuum tank; 3/ Large section-instant opening valve; 4/ water-ring vacuum pump; 5/ Saturated steam generator with condensed water trap.

DIC treatment is a high temperature short time heating (HTST) (up to 160 °C, during some tens of seconds) followed by an instant pressure drop towards the vacuum (about 5 kPa), which causes autovaporization and product cooling. The abrupt pressure drop can induce a whole swelling of the product and a possible controlled destruction of cell walls; other volatile compounds can also be released. During the exceptionally short time of pressure-drop (dozens of milliseconds), the thermodynamics of instantaneity should elucidate this process greatly; the **anisotropic translational random micro-agitation** should greatly contribute to the abrupt cooling, modify the glass transition, and improve the phase separation.

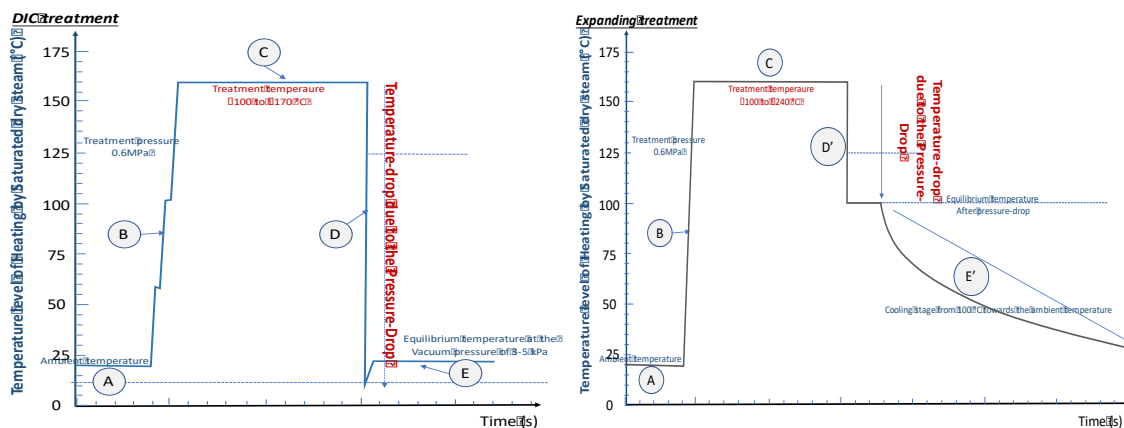


Figure 33. Different stages of DIC and expanding treatments: A/ to place the product in treatment vessel, at atmospheric pressure and establishing a first vacuum stage for expanding and DIC, respectively; B/ to inject saturated dry steam increasing pressure and temperature till the treatment level, C/ to maintain the high pressure/high temperature for dozens of seconds, D/ to abruptly drop the pressure toward a vacuum (3-5 kPa) for DIC and towards atmospheric pressure, for expanding, E/ to release the system from the vacuum towards the atmosphere pressure (for DIC) and to perform a cooling stage from 100 °C towards an almost ambient temperature, for expanding.

### V.C.3.3.2. Ultrasound assisted solvent extraction

#### V.C.3.3.2.1. Physical parameters

Ultrasonic US treatment involves subjecting a material to the effect of mechanic wave acting on liquid or possibly gas medium, generally at frequencies above 20 kHz for a definite period of time. Usually, the intensity of the US wave defines two sectors of ultrasonic applications:

- a. Low-intensity or else called diagnostic US assessment: it is largely used as analytical techniques in the medical field, with frequencies exceeding 100 kHz and a generated energy lower than 1 W cm<sup>-2</sup>.
- b. Power Ultrasound: Its frequencies must be below 100 kHz with a specific energy greater than 10 W cm<sup>-2</sup>. A wide range of these US applications affect the processed material by generating a huge cavitation impacts and/or a simple effective agitation [16].

#### V.C.3.3.2.2. Ultrasound techniques for extraction

Ultrasonic-assisted solvent extraction was performed by a CPX3800H series ultrasound model, equipped with an automatic adjustment of all the parameters, such as the temperature which can reach 69 °C, the treatment time up to 99 min and the frequencies of about 40 kHz; the power was selected to be 150 W, which means 3.6 W/g of the mixture solvent and seeds-in-solvent [17].

#### **V.C.3.4. Assessments and characterization**

##### ***V.C.3.4.1. Measure of Moisture Content***

In order to determine the moisture content of the material, cups of 2 to 3 g are placed in an oven at a temperature of 105 °C for 24 h (weight stabilization). Moisture is expressed in g H<sub>2</sub>O/g db (dry basis). For convenience, these measurements were duplicated with an infrared analyzer (Mettler Toledo LP-16 IR Dryer/Moisture Analyzer with Mettler Toledo PE360 Balance - (Bishop International Akron, OH-USA).

##### ***V.C.3.4.2. Randall Extraction***

The dosage of oil of various oleaginous samples was carried out by Randall (velp-148) extraction technique. After milling, 3 g of powder were placed in a 30x80 mm cellulose cartridge. An amount of 40 ml of n-hexane was placed in the extraction chamber where the solvent temperature was kept almost constant at 55 °C for 6 h. The system implies continuous washing cycles excluding the immersion phase, and is related to a condensation recovery system. The oil yields were expressed in g oil/g db (Équation 26):

$$Y(g\ oil/g\ db) = \frac{\text{mass of extracted oil}}{\text{mass of dry matter (db)}} \quad \text{Équation 26}$$

##### ***V.C.3.4.3. Dynamic Maceration***

A quantity of 3 g of powder was placed in a 100-ml vial with 40 ml of n-hexane. The flasks were placed in a bath with a stirring system of 200 rpm and a temperature of 55 °C. For each sample, the solution was filtered using PTFE filters (0.2 µm) and the solvent was evaporated by injecting a nitrogen stream at 40 °C.

##### ***V.C.3.4.4. Sieving instrument***

Sieving was achieved in a vibratory sieve shaker Analysette 3 Pro from C2M technology (Florange, France) for the coarse grinding with sieves of 2000-1400-1000-800-600-200-71 µm, and the fine grinding of 800-600-560-400-280-200-140-100-71 µm. The vibration amplitude of sieving was fixed at 1.2 mm.

#### **V.C.3.4.5. Gas chromatography conditions**

The different portions of free fatty acids were determined by an Agilent gas phase chromatography 19091S-433 (Kyoto, Japan) equipped with a column (HP-5MS 30 m\*350  $\mu$ m\*0.25  $\mu$ m). The oven temperature was set to increase from 155 to 230°C with a rhythm of 45 °C/min. The final phase was defined by a temperature stabilized at 240°C for 50 min. The mobile phase (the carrying gas) was helium flux with a speed of 37 cm/s. 15  $\mu$ l of oil samples were put in a vial with 20  $\mu$ l TMH and 1 ml of methanol-chloroform solution (50/50). Split mode (1/200) was set up automatically to inject 1  $\mu$ l of each sample. The fatty acids were identified from their peaks using the internal program library, while their concentration ratios were calculated by integrating the correspondent peaks.

#### **V.C.3.4.6. Liquids chromatography analysis**

For liquid chromatography assessment, a Shimadzu system was used equipped with two distribution pumps (LC-10AD), an Altima RPC-18 separation column (250x4.6 mm.5 $\mu$ m Associates Inc), a FL/FR-10AXL detector and an automatic injector (25 $\mu$ l/samples).

An acetonitrile/methanol solution (75/25) was the mobile phase, which was injected at a flow rate of 1 ml/min. The column temperature stabilized at 250°C and the fluorescence detector set at 298 nm for excitation and 344 nm for emission wave. Total separation time was 40 min. Retention times and the calibration range of the standard  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  were used for the identification and determination of the different concentrations of tocopherol fractions.

### **V.C.4. Results and discussion**

#### **V.C.4.1. Oil yields issued from differently assisted operations of solvent extraction**

With the objective of comparing the impacts of the differently intensified n-hexane solvent extraction processes, which are the conventional CSE, Ultra-Sound-assisted US-SE, Instant Controlled Pressure-Drop pretreatment DIC-SE, and DIC-US-SE, each oleaginous was studied with the same conditions of grinding. The extraction trials were triplicated. The yield measurements were performed using the Randall solvent extraction (55 °C; 160 min).

It should be emphasized that, whatever the products we considered, the same evolution of increase in yields was observed according to the envisaged processes. Thus, systematically, with respect to the conventional solvent extraction CSE, the increase in yields was successively observed

with US-assisted SE, followed by SE of DIC-textured materials, to achieve the maximum yield by combining DIC pretreatment with US-assisted solvent extraction. They successively were, for the original materials from 108% to 113%; 112% to 119%; and 117% to 120%, respectively, and for cold-pressing cake, from 103% to 105%, 107% to 110% and 112% to 113%, respectively.

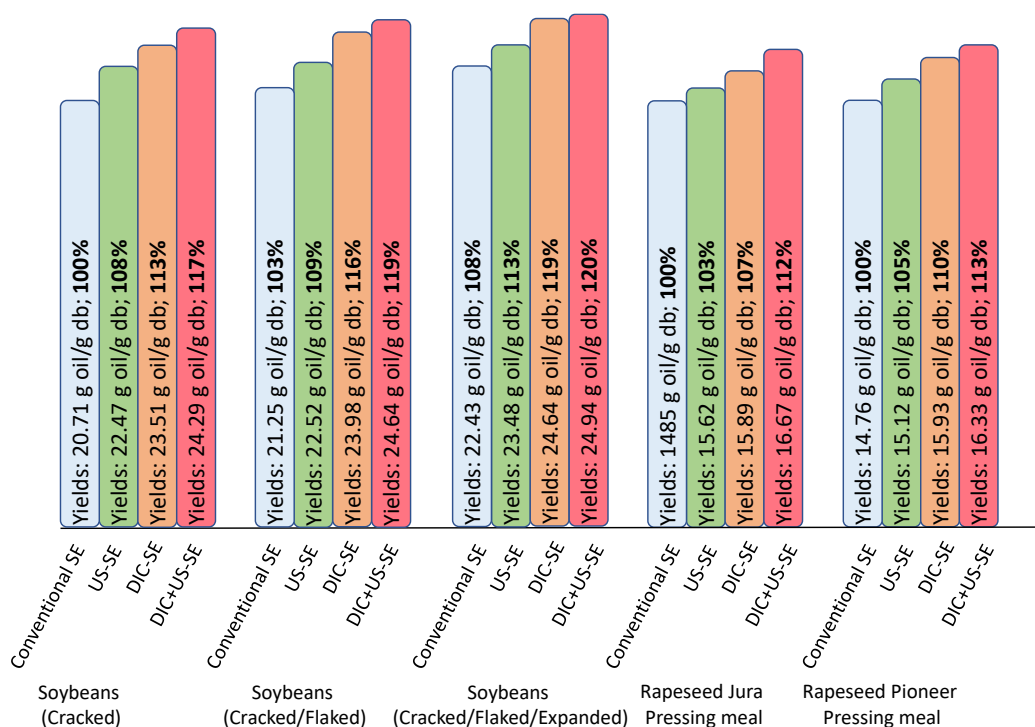


Figure 34. Compared effects of various oleaginous materials versus different intensification of n-hexane solvent extraction processes, which are the conventional Solvent Extraction CSE; Ultra-Sound-assisted US-SE, Instant Controlled Pressure-Drop pretreatment DIC-SE, and DIC-US-SE.

It is also worth noticing that DIC alone and significantly better when combined with Ultrasounds, has resulted in the greatest improvement in oil extraction efficiencies. Thus, in comparison with the case of expander, it is obvious that DIC has been the most effective in breaking cell walls. Indeed, the increasing order of oil yield should have revealed that DIC has generated many more broken-wall cells than both ultrasonic cavitation and expander autovaporization taken out separately or even coupled.

#### V.C.4.2. Kinetics of vegetal oil extraction

The main objective of this part of the study was to evaluate the impact of coupled DIC texturing as a pretreatment with ultrasonic as intensification way of n-hexane extraction technique in terms of kinetics and rate. This approach was based on the development of extraction kinetics from different oilseeds possibly after an expander treatment, and from cakes issued from cold pressing of the two different varieties of rapeseeds indicated above.

**V.C.4.2.1. Time to obtain the equivalent oil yields as conventional solvent extraction**

For each type of the oleaginous materials, experiments of extraction kinetics were performed for 160 min using the dynamic maceration, attended or not by ultrasound. The evolution of yields always expressed in g oil/g db (not including water content) was enunciated as a function of the time:  $W=f(t)$ . Henceforth, the impacts of DIC pretreatment and ultrasound on n-hexane extraction kinetics were evaluated relatively to conventional oil extraction of each raw material.

As shown in Figure 35 and Table 29, whatever the nature and variety of the product, and even after modification of the structure by expanding, the set of extraction kinetics separately justified the both operations of Ultrasound and DIC to significantly intensify the solvent extraction technique. However, systematically, the highest impact was reported with an evident synergistic effect when these both intensification technologies DIC and US were coupled. Thus, the comparison of kinetics was carried out for the following oil extraction processes of: A/ Conventional Solvent Extraction CSE, B/ Ultrasound assisted solvent extraction US-SE, C/ Instant Controlled Pressure-Drop DIC-texturing as a structural pretreatment prior to the solvent extraction DIC-SE, and D/ Coupled DIC-texturing/US-assisted SE DIC/US-SE.

The times required for reaching similar yields were, respectively:

CSE  $t_A=160$  min, US-SE  $t_B=106\pm 24$  min, DIC-SE  $t_C=65\pm 34$  min, and DIC/US-SE  $t_D=41\pm 25$  min

This allows positing that, by coupling adequate DIC texturing and US-assisted solvent extraction, the time of the operation becomes about four times less than the conventional CSE operation.

**V.C.4.2.2. Kinetic parameters defined from CWD phenomenological model**

Figure 35 shows the experimental data, generally triplicated of the variation of oil yields versus time according to the type of materials. These data were used to identify the main kinetic parameters issued from the Coupled Washing/Diffusion (CWD) phenomenological model. It is worth noting that CWD stipulates a first washing stage followed by a **constant-diffusivity** second diffusional stage.

The Table 29 brings together the values of  $R^2$ , effective diffusivity  $D_{eff}$  ( $m^2 s^{-1}$ ) and starting accessibility  $\delta Y_s$  (g oil/g db). The values of  $R^2$  should reveal the validity degree of the **NER** and **constant-diffusivity** hypotheses.

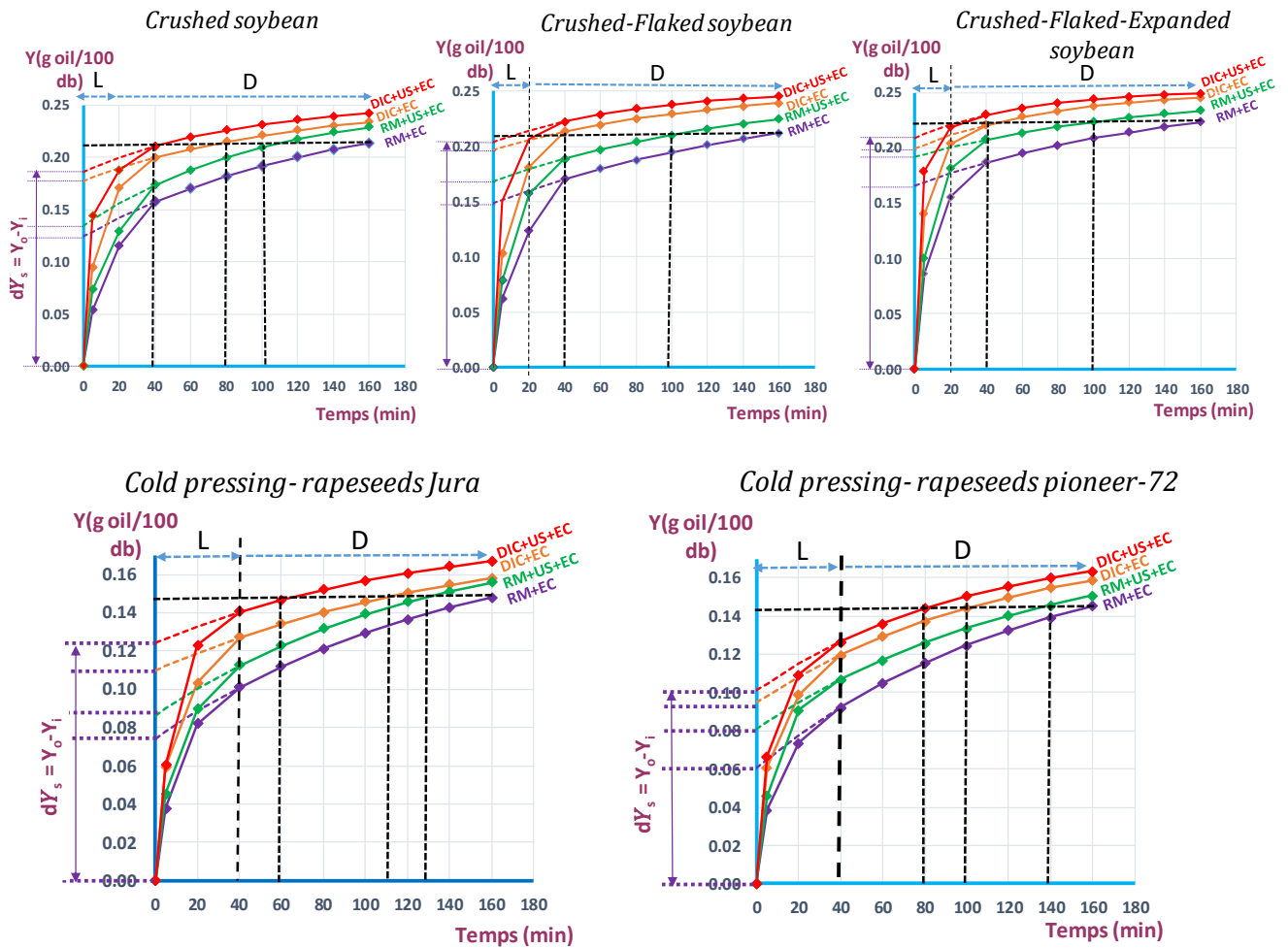


Figure 35. Compared kinetics of A/ Conventional Solvent Extraction CSE, B/ Ultrasound assisted solvent extraction US-SE, C/ Instant Controlled Pressure-Drop DIC-texturing pretreatment prior to the solvent extraction DIC-SE, and D/ Coupled DIC-texturing/US-assisted SE DIC/US-SE of various oleaginous samples.

Established over 160 minutes, the results obtained from the DIC-treated oleaginous seeds all have exhibited the highest increase in the extraction yield, the lowest extraction time, the most significant improvement in both mean effective diffusivity  $D_{eff}$  and starting accessibility  $\delta Y_s$ .

#### V.C.4.2.2.1. Effect of flash depressurization by expander and DIC pretreatments on extraction kinetics

In the case of flaked soybeans resulted, it was possible to perform the rapid depressurization of **optimized expander** pretreatment. This resulted in increasing yields from 0.2125 to 0.2243 g oil/g db, effective diffusivity from 0.017 to 0.027  $m^2/s$ , and starting accessibility from 0.149 to 0.166 g oil/g db. However, much deeper modifications were observed in DIC flash depressurization. Henceforth, DIC pretreatment allowed reducing the effective extraction time to a quarter compared with the expander (46 against 160 min). Figure 33 can easily justify such a much deeper

impact of DIC than expander with, as example, the amount of vapor autovaporized with 8.4 g vapor/100 g db for DIC as against 3.6 g vapor/100 g db caused by the expander system.

Although the flash depressurizations by expander and DIC both result in oilseed pretreatment prior to the solvent extraction, it is possible to easily distinguish the difference in intensification provided by each of these two operations. Thus, both operations obviously bring an intensification of the extraction phenomenon through a modification of the technological ability such as porosity, tortuosity, and the number of broken-wall cells of the different materials. However, the DIC stands out as being:

- 1/ the lowest severe operation, ending in a much lower temperature level (30 instead of 100 °C);
- 2/ with no need of an additional final cooling stage;
- 3 / creating a much higher swelling rate;
- 4 / needing a much lower energy cost.

#### **V.C.4.2.2.2. Intensification effect induced by ultrasound technique**

The well-known effect of US as able to significantly intensify the solvent extraction kinetics was confirmed by the huge experiments presented in the present paper. Accordingly, the extraction time defined as the time required for getting an equivalent oil yield, varied between 140 and 68 min (with an average value of  $106 \pm 24$  min) against 160 min for CSE. This means a relative time value of about  $66 \pm 23\%$ .

The phenomenological CWD model based on the assumption of a constant diffusivity, was applied for the ultrasound-assisted solvent extraction US-SE operations for crushed, flaked, and expanded soybeans, and cold-pressing cakes of rapeseeds Jura and Pioneer. The values of  $R^2$  were 93.7%, 97.0%, 99.0%, 97.9%, 99.4%, respectively. This has been a way to assume a constant diffusivity. Subsequently, it would be much more plausible that the US impact doesn't result from a continuous structural change during the whole solvent extraction. US would be intensifying solvent extraction not through a gradual generation of new broken-wall cells by some cavitation (and cell explosion) but rather through its impact in stirring the solvent into the matrix pores.

US applied to non-textured seeds improved the extraction kinetics through higher effective diffusivity  $D_{\text{eff}}$  by  $128 \pm 25\%$  for crushed, flaked, and expanded soybeans, and cold-pressing cakes of



rapeseeds Jura and Pioneer (134%, 112%, 111%, 118%, and 100%, respectively), and starting accessibility  $\delta Y_s$  by  $114 \pm 9\%$  (108%, 113%, 116%, 115%, and 133%, respectively).

#### **V.C.4.2.2.3. Impact of coupling DIC with ultrasound technique on solvent extraction kinetics**

In the current study, the greatest intensification was obtained by coupling DIC-texturing prior to a US-assisted solvent extraction. The statistical analysis based on the P value confirms their significant and synergistic effect on greatly increasing yields, kinetics, starting accessibility and effective diffusivity.

Texturing by DIC technology applied under optimal conditions of operating parameters (pressure and treatment time) followed by ultrasound-assisted extraction allows for crushed, flaked, and expanded soybeans, and cold-pressing cakes of rapeseeds Jura and Pioneer a maximum of oil yield of  $115 \pm 3\%$ , (117%, 116%, 111%, 119%, and 111%, respectively). The effective diffusivity increased by  $292 \pm 118\%$  (228%, 276%, 307%, 182%, and 183%, respectively), while the effective diffusivity enlarged by  $140 \pm 21\%$  (150%, 136%, 126%, 166%, and 166%, respectively). This implied a highly reduced extraction equivalent time of  $26 \pm 15\%$  (30%, 17%, 18%, 39%, and 52%, respectively).

The set of phenomenological modeling results confirm the hypothesis of a constant diffusivity during the diffusional phase of extraction kinetics. This allows us to impute the effect of DIC texturing to a change in the technological aptitudes of the previously swelled with broken-wall cell materials. By cons, the effect of ultrasound would result mainly from the phenomenon of micro-agitation within the pores during the extraction and not provided by a gradual cavitation which seems, in our cases, negligible.

#### **V.C.4.1. Impact on oil quality**

With these differently DIC treated soybeans, and rapeseeds, the oil composition study (Table 30 and Table 31, respectively) shows a highly satisfying preservation of the oil quality whatever the DIC pretreatments and US-assisted solvent extraction ways.

Table 29. Impact of DIC treatment and ultrasound treatment on extraction kinetics: Yields done by Randall, 55°C; 160 min; kinetics done by Dynamic Maceration DM related by Coupled Washing Diffusion CWD phenomenological model with ( $D_{eff}$  and  $\delta Y_s$ ) as model factors and equivalent time (min) to get the same yields equivalent to the conventional solvent extraction.

RM	Type of technology	Oil yields		Kinetic CWD Model of Solvent oil extraction DM				Time for getting equivalent yields		R <sup>2</sup> of CWD model
		Randall, 55°C; 160 min		Diffusivity $D_{eff}$		Starting accessibility $\delta Y_s$		(min) ▷	(%)	
		(g oil/100g db)	(%)	(10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> /s)	(%)	(g oil/100 db)	(%)			
Crushed soybean	Crushed CSE	20.71	100%	0.032	100%	12.4	100%	$t_A = 160$ min ▷	100%	86.57%
	Crushed +US	22.47	108%	0.043	134%	13.4	108%	$t_B = 112$ min ▷	70%	93.67%
	DIC Textured	23.51	114%	0.055	172%	17.7	143%	$t_C = 75$ min ▷	47%	95.45%
	DIC Textured +US	24.29	117%	0.073	228%	18.6	150%	$t_D = 48$ min ▷	30%	98.71%
Flaked soybean	Flaked CSE	21.25	100%	0.017	100%	14.9	100%	$t_A = 160$ min ▷	100%	95.55%
	Flaked +US	22.52	106%	0.019	112%	16.9	113%	$t_B = 108$ min ▷	68%	96.96%
	DIC Textured	23.98	113%	0.034	200%	19.6	132%	$t_C = 40$ min ▷	25%	98.48%
	DIC Textured +US	24.64	116%	0.047	276%	20.3	136%	$t_D = 27$ min ▷	17%	97.08%
Expanded soybean	Expander textured CSE	22.43	100%	0.027	100%	16.6	100%	$t_A = 160$ min ▷	100%	98.64%
	Expander textured +US	23.48	105%	0.03	111%	19.2	116%	$t_B = 101$ min ▷	63%	98.96%
	DIC Textured	24.64	110%	0.065	241%	20	120%	$t_C = 47$ min ▷	29%	97.52%
	DIC Textured +US	24.94	111%	0.083	307%	20.9	126%	$t_D = 28$ min ▷	18%	99.32%
Rapeseeds Jura	Cold Pressing cake CSE	14.85	100%	0.038	100%	7.4	100%	$t_A = 160$ min ▷	100%	97.21%
	Cold Pressing cake +US	15.62	105%	0.045	118%	8.5	115%	$t_B = 128$ min ▷	80%	97.86%
	DIC Cold Pressing cake	15.89	107%	0.05	132%	11	149%	$t_C = 118$ min ▷	74%	92.77%
	DIC +US Cold Pressing cake	16.67	112%	0.069	182%	12.3	166%	$t_D = 63$ min ▷	39%	97.08%
Rapeseeds PIONEER	Cold Pressing cake CSE	14.76	100%	0.048	100%	6.1	100%	$t_A = 160$ min ▷	100%	98.79%
	Cold Pressing cake +US	15.12	102%	0.048	100%	8.1	133%	$t_B = 140$ min ▷	88%	99.38%
	DIC Cold Pressing cake	15.93	108%	0.066	138%	9.5	156%	$t_C = 102$ min ▷	64%	98.78%
	DIC +US Cold Pressing cake	16.33	111%	0.088	183%	10.1	166%	$t_D = 83$ min ▷	52%	96.81%

The different soybean oils all were characterized by a dominance of the unsaturated fraction (84.06%) that includes oleic C18: 1, linoleic C18: 2, and linolenic acid C18: 1 at 24.1, 53.01, and 6.95%, respectively. The saturated fatty acid family shows a dominance for palmitic acid C16: 0 (11%). Similar ascertainment was observed on the content for different Tocopherol fractions (Table 30). The presence of the gamma, beta, and alpha-tocopherol fractions had the same values of 301.7, 183.3, and 33.56 µg/g oil, respectively.

Table 30. Variation of fatty acids profiles and content for different tocopherols fractions in soybean oil.

	Crushed soybean oil				Flattened soybean oil				Expanded soybean oil			
	RM	RM+US	DIC	DIC+US	RM	RM+US	DIC	DIC+US	RM	RM+US	DIC	DIC+US
<b>C16:0</b>	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	10.9	11.0	10.8	11.0	11.0	11.0
<b>C18:0</b>	4.55	4.49	4.50	4.54	4.51	4.55	4.53	4.51	4.46	4.53	4.50	4.51
<b>C18:1</b>	24.1	24.0	24.0	24.0	23.8	24.0	24.8	24.0	24.0	24.1	23.9	24.1
<b>C18:2</b>	53.0	53.0	52.8	53.0	53.1	52.9	52.4	53.0	53.1	52.9	53.0	52.9
<b>C18:3</b>	6.95	7.15	7.07	7.05	7.12	7.03	7.10	7.11	7.19	7.09	7.19	7.08
<b>C22:0</b>	0.42	0.41	0.52	0.41	0.44	0.41	0.39	0.41	0.41	0.41	0.42	0.41
<b>Beta</b>	183.3	161.6	182.3	172.8	176.2	179.6	194.1	166.1	182.0	187.7	183.9	167.9
<b>Gama</b>	301.7	303.8	335.9	301.0	298.2	289.7	311.3	288.8	290.1	309.0	285.9	274.6
<b>Alpha</b>	33.56	32.92	34.96	33.03	38.10	35.87	37.43	35.76	36.23	38.39	36.69	31.25
<b>Total Toc</b>	518.5	498.2	553.2	506.7	512.4	505.2	542.9	490.6	508.3	535.1	506.5	473.8

Regarding the two types of rapeseeds (Jura and Pioneer), the chromatographic analysis shows a similarity of composition either for the distribution of fatty acid profiles or the content of different fractions of tocopherols expressed in µg/g oil (Table 31).

Table 31. Variation of fatty acids profiles and content of different tocopherols fractions in rapeseed oil.

Compounds	rapeseed Jura				rapeseed PR72			
	CSE-RM	SE-US	DIC-SE	DIC+US-SE	CSE-RM	SE-US	DIC-SE	DIC+US-SE
<b>C16:0</b>	<b>4.69</b>	4.66	4.76	4.69	<b>3.88</b>	3.80	3.79	3.80
<b>C18:0</b>	<b>1.86</b>	1.86	1.83	1.86	<b>2.70</b>	1.93	1.90	1.93
<b>C18:1</b>	<b>60.56</b>	60.22	60.03	60.12	<b>65.10</b>	66.45	66.99	66.33
<b>C18:2</b>	<b>3.05</b>	3.34	3.33	3.34	<b>2.91</b>	2.17	2.09	2.08
<b>C18:3</b>	<b>20.38</b>	20.46	20.66	20.46	<b>16.17</b>	15.97	16.54	15.86
<b>C22:0</b>	<b>9.46</b>	9.47	9.39	9.47	<b>7.95</b>	7.78	7.92	7.71
<b>Beta</b>	<b>8.48</b>	8.66	6.97	9.31	<b>5.09</b>	5.35	6.01	5.07
<b>Gama</b>	<b>309.6</b>	331.4	296.4	323.7	<b>297.2</b>	310.3	301.4	304.9
<b>Alpha</b>	<b>115.2</b>	123.5	116.5	151.2	<b>93.5</b>	114.0	97.9	114.0
<b>Total tocopherol</b>	<b>433.3</b>	463.6	419.9	484.2	<b>395.8</b>	429.6	405.3	423.9

Rapeseed oil contains approximately 83.99% of unsaturated fatty acids; C18: 1 oleic acid, C18: 2 linoleic acid, and C18: 3 linolenic acid at 60.56%, 3.05%, and 20.38%, respectively. On the other hand, the various DIC treatments of rapeseeds and different intensifications of solvent extraction allowed also, preserving oil contents of gamma, alpha, and beta-tocopherols (Table 31), at about 309.6, 115.2, and 8.48 µg/g oil, respectively. This means 433.3 µg/g of total tocopherol well-known as an important antioxidant of oils.

GC gas chromatographic results show that there is no change in the fatty acid content of DIC-assisted textured samples with non-textured (RM) samples.

The study of the quality of extracted oils shows a similarity of composition in terms of the distribution or profiles of the main fatty acids as well as for the tocopherol contents. This confirms the possible very weak degradation of the product quality after the different unit operations of grains pretreatment before trituration and oil extraction. Hence, the best intensification way of the n-hexane extraction of vegetal oil, an integration of DIC texturing coupled with ultrasound-assisted extraction is highly recommended as it allows obtaining high oil yield levels, low extraction time, and satisfying preservation of the quality.

### **V.C.5. Conclusion**

Conducted on the study of the intensification of oilseed extraction processes in the vegetable oil industry, this work confirms the high potential of Instant Controlled Pressure Drop technology coupled with ultrasound-assisted extraction on improving extraction kinetics such as the effective diffusivity  $D_{\text{eff}}$  ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) of the solvent used and the starting accessibility  $\delta Y_s$  (g oil/g db).

Compared with conventional extraction and based on the Coupled Washing Diffusion CWD phenomenological model, the study of extraction kinetics variation as a function of the intensification processes showed that a treatment with DIC applied under optimum conditions (t, P) is at the origin of an improvement explained by a modification of the technological ability generated by a texturing.

This study confirms the effectiveness of ultrasonic treatments on the intensification of oil extraction phenomena from oleaginous grains. Based on the assumption of constant diffusivity, the US technology's effect is explained rather by a micro-agitation and not by cavitation (and blast cells) which remains negligible. All the results have concluded that a better extraction is achieved due to the coupling of DIC texturing technology followed by ultrasound-assisted extraction.

This work has shown quality preservation of the extracted oil confirmed by a similarity or a slight non-significant variation in the composition of free fatty acids and the content of different fractions of tocopherols.



## CHAPITRE V.D.

### PHYTOSANITARY DECONTAMINATION OF CRUDE RAPESEED OIL BY INSTANT MULTI-FLASH AUTOVAPORIZATION (MFA)

#### ABSTRACT

Despite their well-known harmfulness to human health, pesticides persist largely used for plant cultivation. These molecules are highly resistant to degradation by plant metabolism, while their excessive presence as traces is dangerous at phytosanitary quality and environment impact. Now, due to regulations and quality standards, food industries seek to control these contamination risks and conduct research on technologies able to efficiently eliminate pesticide residue traces. Since the mechanisms of removing residue molecules are classified in three main ways: evaporation, dissolution and thermal degradation; their decontamination value depends on three important factors: i/ the nature of the products (technological aptitude and composition), ii/ the nature of the pesticides (volatility, solubility, and thermal stability), and iii/ the type of the disinfection process. The instant treatment operations have the particularity of 1/ reducing the thermal degradation effects because of their HTST (high-temperature/short-time) nature; 2/ falling the solubilizing possibility by using steam instead of soaking liquids as a heating fluid, and 3/ favoring Autovaporization as a disinfection mechanism. Hence, the current study was to apply multi-flash Autovaporization MFA technology for treating tetrachloro-m-xylene, aldrin,  $\gamma$ -chlordane, and dieldrin pesticide residues in the case of (crude) rapeseed oil. It led to decrease levels by 45.2%; 30.6%; 32.2%; and 29.2%, respectively for the initial concentrations of 5, 4.51, 1.98 and 3.98 ( $10^{-2}$  mg/kg oil), respectively. The 51-cycle MFA operation at a heating temperature of 50 °C reduced the total pesticide concentration from 15.39 to 9.99 ( $10^{-2}$  mg/kg oil).

#### PRACTICAL APPLICATIONS

In the field of edible oil industry, all the research work carried out is generally aimed at improving the extraction and refining procedure to ensure higher yields with preservation or improvement of oil quality. Nevertheless, the phytosanitary quality (pesticides) of rapeseed oil has become a critical issue on an industrial scale because of the pesticide residues toxicity as well as the oil sensitivity to the process of degradation or decontamination. Based on the theory of evaporation

and volatility using the new design or technology of Multi-Flash Autovaporization (MFA), the main objective is the efficiency study of a high-temperature / short treatment -time (MFA) at the level of decontamination process eliminating the traces of organochlorine pesticides.

### **V.D.1. Introduction**

Vegetables play a particularly important key role in healthy eating because of the nutrients and minerals they contain. However, at the same time, agricultural procedures can also make them a source of pernicious toxic substances such as pesticides [191]. Indeed, the conventional strategy of agricultural techniques involves the use of pesticides as plant protection molecules acting against pests, insects, diseases and weeds and regulating their growth. Dauguet (2006) and Lacoste (2005) confirm the presence in oilseeds levels that can easily reach 0.1 to 0.25 mg of various types of pesticides/kg, or possibly 1 mg/kg [192].

Numerous study works have proved that such a contamination may exceed the internationally recommended standards especially in the case of oleaginous. Furthermore, in the case of oil extraction by organic solvent (n-hexane), the contamination level increases and becomes more frequent and more significant by combining pesticides with solvent, in both crude oil and meal, because the lipophilic nature of numerous pesticides greatly favor their entrainment with the solvent during the extraction operation [193].

The use of pesticides for growing oilseeds is generally regulated by rules of good practice. However, despite this, various analytical studies have clearly shown that crude vegetable oils may contain too high residual levels of different pesticides. Classic refining methods seem unsuitable or unable for dealing with this situation [194].

Therefore, developing profitable and adequate treating procedures to eliminate pesticides is crucial. Some conventional procedures using physical, chemical or biological operations were ineffective for mineralizing or eliminating the pesticides and allowed only their removal to another phase which involves supplementary separation procedures that increases operational costs [195] [196]. The aim of this research was to study the effectiveness of multi-flash autovaporization MFA technology in phytosanitary decontamination by eliminating organochlorine pesticides.

In the current research work, four pesticides were studied: dichlorvos, malathion, pirimiphos-methyl, and fenitrothion [197]. Their behavior greatly depends on their own physicochemical properties and thermal stability. The conventional way of steam flow deodorization is a high temperature treatment as a key factor to guarantee an effective rejection of these pesticides [198].

For a higher level of pesticide residues, different refining steps must be managed, including a specific strong use of a high temperature deodorization and a large amount of scrubbing steam.

Heat treatments such as drying, pasteurization, sterilization, and bleaching are among the most applied processes in the thermal treatment of food products for guaranteeing quality preservation throughout the production chain [199].

All these treatments would degrade or neutralize macromolecules however without completely removing all such traces of pesticides [200]. They also may result in inducing some quality degradation of these foodstuffs [201]. Heating of a food product unavoidably results in increasing pressure of vapors of water and other volatile compounds; hence the phenomenon of co-distillation would be able to decontaminate the foodstuffs by denaturing or evaporating pesticide molecules [202].

Hence, since food processing is a succession of techniques and unit operations that act differently on the raw material to obtain a finished product with well-defined physicochemical properties, the sensitivity of pesticides versus extraction and refining techniques depends on their physical and chemical properties (hydrophilic/hydrophobic...) [203]. For example, Miyahara et Saito proved that the soybean oil concentration in dichlorvos and marathion considerably decreases after each Alkali-refining operation [204].

A succession of operations of solvent extraction and refining processes of soybean oil shows a highly significant decrease in pesticide concentration up to 70% reduction [205], and previous studies show that deodorization processes at temperatures of 240-260 °C remove most pesticides [206] et [198].

## **V.D.2. Materials and methods**

### **V.D.2.1. Raw materials and Chemicals and Analytic Standards**

Crude and degummed rapeseed oil (variety Pioneer 72) from Tunisian production was supplied from the Tunisian company "Carthage Grains (Tunis)". After assessing their concentrations of fatty acid profiles and different fractions of tocopherols, the main pesticides including organochlorines were identified and measured. Then, the oil was kept at room temperature (about 20 °C) for treatments.

Analytical standards of 22 pesticides residues at initial concentration of 200 µg/ml (Figure 36) provided under the reference Mixed 8081 from Sigma Aldrich. All chemicals (solvents such as



hexane, chloroform, Acetonitrile, methanol, acetone...), as well as the standards of  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ -Tocopherols were supplied by UniLasalle-France. Acetone as solvent was used to prepare a stock solution of  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ -tocopherol with concentrations of 0.288, 0.656, and 0.348  $\mu\text{g/ml}$ , respectively. The solution was stored at  $-40^{\circ}\text{C}$ .

### V.D.2.2. Experimental Methodology

Generally, disinfection techniques of phytosanitary are classified according to three mechanisms: a/ **thermal degradation** of the pesticides, b/ **solubilizing** of the pesticides within water/solvent, and/or c/ **co-distillation** based on evaporating and removing the vapor of the concerned pesticides.

In order to preserve the quality of processed food product and the thermosensitive compounds it contains, our research work was initiated on the use of autovaporization.

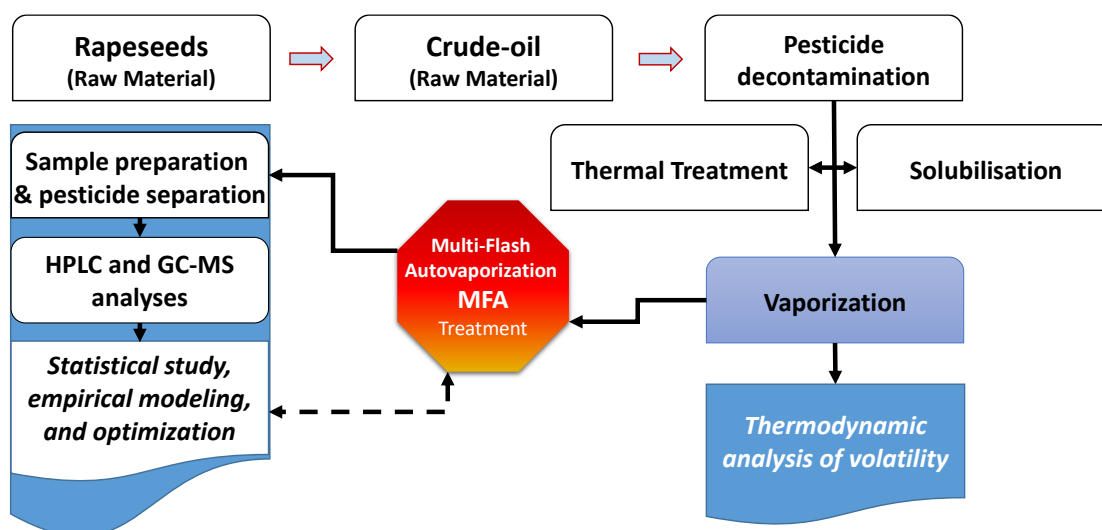


Figure 36. Experimental protocol of rapeseeds oil decontamination by Multi-flash autovaporization MFA

A specific process of multi-flash autovaporization MFA was studied at low temperature and short duration of each cycle of the treatment. Although these conditions weren't severe and shouldn't imply any thermal degradation, this work aimed to study the possible elimination of pesticides by similar co-distillation process.

Figure 36 presents our applied investigation protocol. It began by a fundamental thermodynamic study of the autovaporization phenomenon and the volatility of the main pesticides. These theoretical measurements allowed defining the ranges of MFA processing parameters as the independent operating variables and expressing a relevant basis to well-express an adequate Design of Experiments DoE. Following the preparation and purification of the solutions, a chromatographic assay by GC-MS aimed to determine the concentrations of traces of pesticides

(in ppm). The final product quality was recognized through the determination of profiles and concentrations of fatty acids and tocopherol fractions by both GC and HPLC.

### **V.D.2.3. Treatment of crude oil by multi-flash autovaporization MFA**

#### **V.D.2.3.1. Principe**

Based on the phenomena of instantaneous autovaporization due to an abrupt pressure-drop, the operation of multi-flash autovaporization MFA differs from Instant Controlled Pressure-Drop DIC by the fact that it is applied at much lower temperature as an evaporation process which often greatly acts on even weakly volatile molecules.

Technically, MFA is used for thermosensitive products which can undertake even at low temperature treatments (ambient-100 °C). MFA allows the product to undergo a succession of compression/pressure-drop cycles using the compressed dry air instead of saturated dry steam, which is used in the case of the DIC. In both cases, for each cycle, the short-time compression stage is followed by an instantaneous release towards a lower pressure (5 kPa).

During each cycle, a part of the volatile molecules will be removed by autovaporization and the quantity evaporated depends on 1/ the physicochemical properties (volatility) of the molecules themselves, 2/ the surface of exchange product/compressed gas, 3/ the structure of product, and, also 4/ the processing conditions (atmosphere pressure and temperature, . . . ). In the present case of pesticide decontamination, MFA autovaporization was performed using compressed air at room temperature.

#### **V.D.2.3.2. Experimental set up**

The MFA technology shown in Figure 37 Consists in subjecting the sample to a cyclic pressure variation after placing it in a hermetic chamber (1). Each treatment cycle is composed of two phases one of compression up to 1 MPa (2), which is controlled by an air intake valve (3) and an abruptly-opening pneumatic valve (4) providing an instantaneous decompression phase ( $dP/dt > 5 \text{ MPa s}^{-1}$ ) by connecting both treatment chamber and vacuum tank (5). The closing of this valve marks the end of a cycle and the beginning of the next cycle.

The profile of the pressure described in Figure 37 shows that the pressure measured at the treatment chamber level varies between a high-pressure level rated  $P^+$  and a low-pressure level rated  $P^-$ . The first cycle starts by establishing an initial vacuum stage followed by the several following steps:

1/ a high air-pressure of 316 kPa. Independently, the product may be heated by various ways of hot air and/or Infra-Red IR, usually up to 100 °C, for a time period noted  $t^+$  of about 10 s. The temperature level of the surface of the product should define the vapor pressure values  $p_i^+$  of each of the different volatile compounds.

2/ an instantaneous decompression phase towards a vacuum pocket pressure (5 kPa). This passage reduces by  $\alpha$  the ratio of molecules removed of each vapor compound (Équation 27):

$$\alpha = \frac{P_i^+ - P_i^-}{P_i^+} = \frac{P^+ - P^-}{P^+} \approx \frac{316kPa - 5kPa}{316kPa} \approx 98\% \quad \text{Équation 27}$$

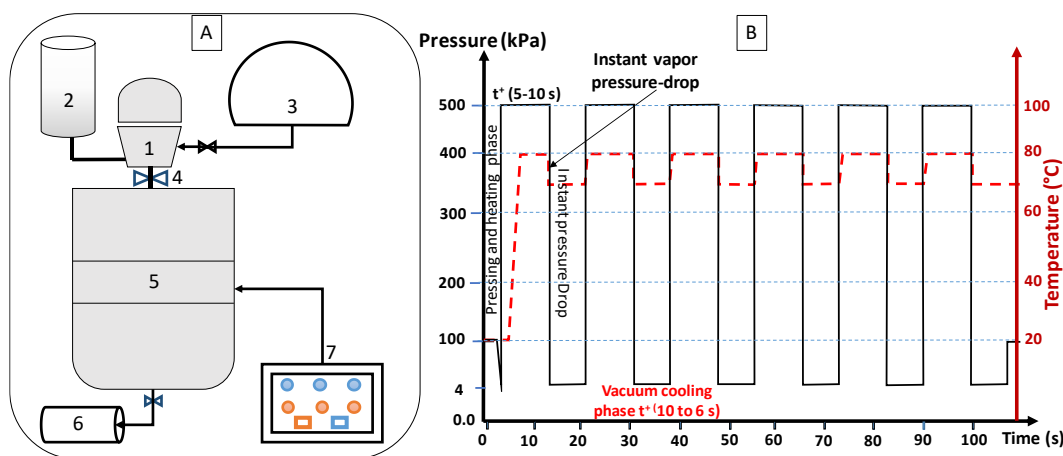


Figure 37 (A and B). Schematic diagram of multi-flash autovaporization MFA system: 1/ Treatment vessel; 2/ Compressed air-heating source; 3/ Water-ring vacuum pump; 4/ Large section-instant opening valve; 5/ Vacuum tank; 6/ Generator of compressed air; 7/ Control and command board.

This reveals that in the present case, at each pressure drop, 98% of the concentration of volatile molecules in the "atmosphere are rejected and eliminated. Since the decompression is instantaneous and due to the presence of a vacuum, the amount of heat exchanged on the surface of the product is low, even during the entire tempering time noted  $t^-$  usually of 10 s. Thus, just after decompression, the oil surface temperature doesn't change and was maintained at the initial value. Hence, the oil surface instantly releases the same amount of vapors present just before the pressure drops. Due to this instant autovaporization process, the product cools and a certain quantity of volatile molecules is captured by the relatively cooler surface.

At this time, the next cycle occurs and by injecting the airstream of the next cycle, the heating of the product surface occurs. Cycle after cycle, a probably relevant elimination of volatile compounds takes place. This is the basis of the new deodorization process of Multi-Flash Autovaporization MFA.

#### **V.D.2.4. Assessments and quality measurements**

##### ***V.D.2.4.1. Extraction and analysis of organochlorine pesticides***

###### **V.D.2.4.1.1. Sample preparation and extraction procedure**

The separation method used a Maxi-clean™ 900 mg Amino column, with methanol, solutions of (2:1) chloroform/isopropanol and (98:2) diethyl ether/acetic acid solutions. The column was first activated by twice injecting 2 ml of hexane and then 100-120 µl of oil into the column with 20 µl of an internal p-terphenyl standard.

Step.1/A first phase of activation of the column was carried out by twofold injecting 4 ml of hexane. Step.2/ An injection of 100 µg of degummed rapeseed oil + 20µl of a p-terphenyl internal standard solution was followed by injecting 8 ml of a chloroform/isopropanol solution (2:1) to have the fraction F1. Step.3/ An injection of 4 ml of a diethyl ether/acetic acid solution (98:2) gave the fraction F2. Step.4/ An injection of 4 ml of methanol (100%) was performed to recover the fraction F3. Step.5/ The evaporation of the three fractions F1, F2, and F3 under Sorbonne was achieved with compressed nitrogen at a temperature of 50°C. Step.6/ In a new conditioned column (activated), 200 µl of the purified F1 fraction (after evaporation of the solvents) with 4 ml of a 100 % hexane solution were injected to recover the F4 fraction. Finally, the Step.7/ The purification of the fraction F4 which contains the internal standard, and mixed standard was operated under Sorbonne.

###### **V.D.2.4.1.2. GC-MS conditions**

The GC-MS analysis was performed by a GC model Agilent 7890A using an automatic injector 7693. The mass detector MS (model Agilent technologies polo; CA, USA) had an identification and quantification software of type Masse-hunter B0700 Agilent. At a set injection, a separation temperature of 280 °C took place on a HP-5MS column (30 x 0.25mm, 0.25 µm thick).

The carrier gas was helium with a flow rate of 1ml/min with a sample volume set at 1µl. The temperature variation throughout the separation was programmed to rise from 60 to 120 °C with a rate of 40 °C/min, to reach 280 °C (5 °C/min) and remain stable at this level for 30 min. The total separation time was 45 min per injection.

The identification of the pesticide spikes obtained was determined on the basis of retention time. This was followed by integrating all the spikes plus an injection of a mixed standard concentration range (**ref: 8081**) to determine the concentration of the already identified pesticides.

#### **V.D.2.4.2. Gas chromatography conditions**

The different fractions of the free fatty acids were dosed by an Agile Gas Chromatography 19091S-433 (Kyoto, Japan) equipped with a column (HP-5MS 30 m\*350  $\mu$ m\*0.25  $\mu$ m). The oven temperature was set to increase from 155 to 230 °C with a progression of 45 °C/min.

The final phase temperature was stabilized at 240 °C for 50 min. The mobile phase or the carrying gas was helium sent at a speed of 37 cm/s. We prepared 15  $\mu$ l of oil samples in a vial + 20  $\mu$ l TMH+1 ml of methanol-chloroform solution (50/50). A 1  $\mu$ l injection of each sample was set up automatically in split mode (1/200). The identification and the concentration rates of fatty acids were determined based on an integration of the peaks and the internal program library.

#### **V.D.2.4.3. Liquids chromatography analysis**

Liquid chromatography quantification used i/ a shimadzu system equipped with two distribution pumps (LC-10AD) and a FL/FR-10AXL detector, ii/ an automatic injector (25 $\mu$ l/samples), and iii/ Altima RPC-18 separation column (250x4.6 mm.5 $\mu$ m Associates Inc. ).

The mobile phase was an acetonitrile/methanol solution (75:25) injected at a flow rate of 1 ml/min. The column temperature was stabilized at 250 °C and the fluorescence detector was set at 298 nm for excitation and 344 nm for emission wave. Total separation time was 40 min. The identification and determination of the concentration of the different tocopherol fractions were based on the retention times with the calibration range of the standards  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ .

#### **V.D.2.5. Design of Experiments DoE**

The principle of experimental designs is to perfectly identify the independent experimental parameters, as well as their ranges in order to best describe the operation. The use of this methodology allows the maximum response to be obtained from a reduced number of tests. To study the effects of the three MFA parameters: heating temperature (T) and treatment time defined by the number of cycles (C) on the concentration of the four (organochlorine) pesticides in crude rapeseed oil (response), a composite central plan with two variables was adopted using the response surface methodology (RMS).

The empirical polynomial regression methodology is used to optimize the applied parameters (factors), based on the analysis of the variance of the experimental results (ANOVA). This allows the identification of significant differences between the independent variables (heating temperature T and number of cycles C). The Independent variables had a statistical significance of

5% probability level ( $p < 0.05$ ) were revealed through Pareto charts. Then to build response surface, the software used a quadratic model equation.

Table 32. Independent variables (factors) and levels used in the treatment experimental process.

MFA parameters: Coded values	Temperature T (°C) Real values	Number of cycles (C) Real values
- $\alpha$	20	200
-1	29	539
0	50	1350
1	71	2163
+ $\alpha$	80	2500

### V.D.3. Results and Discussion

#### V.D.3.1. Determination and identification of pesticides residues

The GC-MS chromatographic analysis allowed detecting, identifying, and measuring the four major pesticide spikes based on retention time; by injecting a mixed standard (22 pesticides, ref:8081).

The detection of Tetrachloro-m-xylene ( $C_8H_6Cl_4$ , 243/94  $g \cdot mol^{-1}$ ), Aldrin ( $C_{12}H_8Cl_6$ / 364.90  $g \cdot mol^{-1}$ ),  $\gamma$ -chlordane ( $C_{10}H_6Cl_8$ / 409.78  $g \cdot mol^{-1}$ ), Dieldrin ( $C_{12}H_8Cl_6O$ / 380.91  $g \cdot mol^{-1}$ ), and P-Terphenyl was used as the internal standards (Figure 38 and Figure 39).

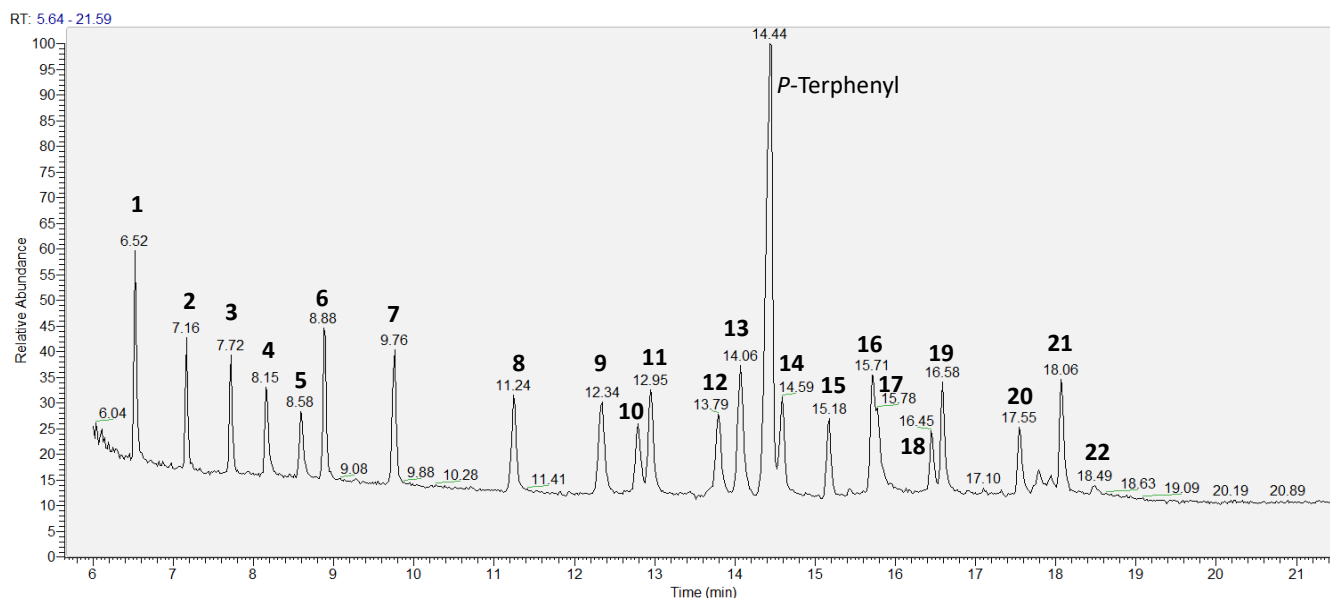


Figure 38. Chromatogram of the pesticide standard mixture at  $100 \mu g \cdot mL^{-1}$ . (1) Tetrachloro-m-xylène. (2)  $\alpha$ -BHC. (3)  $\beta$ -BHC. (4)  $\gamma$ -BHC (Lindane). (5)  $\delta$ -BHC. (6) Heptachlore. (7) Aldrin. (8) Heptachlore epoxide. (9)  $\gamma$ -Chlordane. (10) Endosulfane. (11)  $\alpha$ -Chlordane. (12) 4.4-DDE. (13) Dieldrin. (14) Endrin. (15) 4.4-DDD. (16) Endosulfan. (17) Endrin aldehyde. (18) 4.4-DDT. (19) Endosulfan sulfate. (20) Methoxychlore. (21) Endrin ketone. (22) Decachlorobiphenyl.

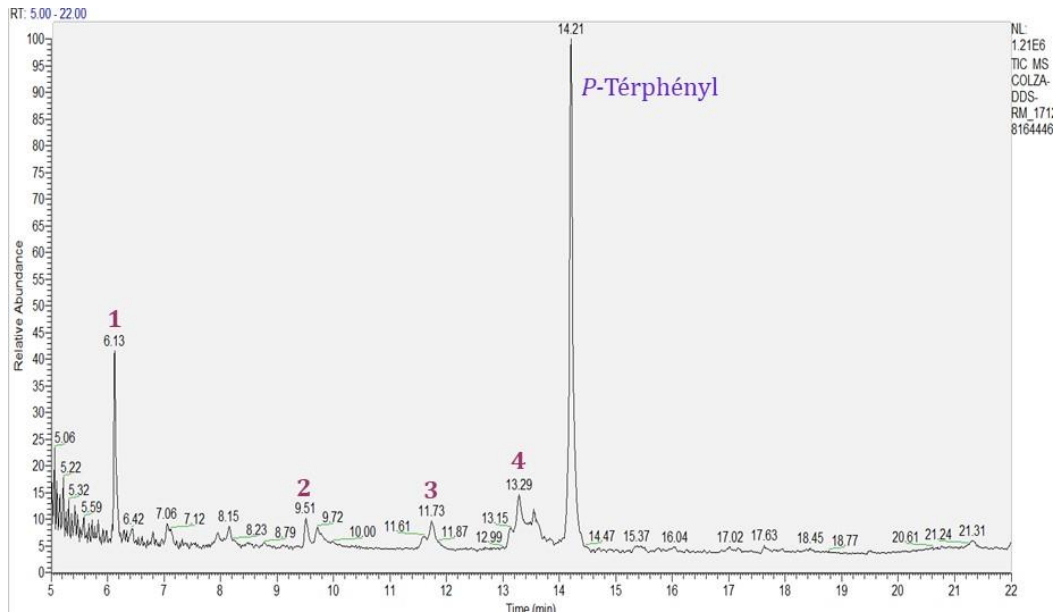


Figure 39. Mass chromatograms of organochlorine pesticides in the degummed rapeseed oil: (1) Tetrachloro-*m*-xylène; (2) Aldrin; (3)  $\gamma$ -chlordane; (4) Dieldrin; and the intern-standard (*P*-Terphenyl) after the treatments MFA-7.

### V.D.3.2. Study of pesticides volatility

The absolute volatility of different identified pesticide molecules was studied to recognize the possible decontamination source versus the autovaporization technology.

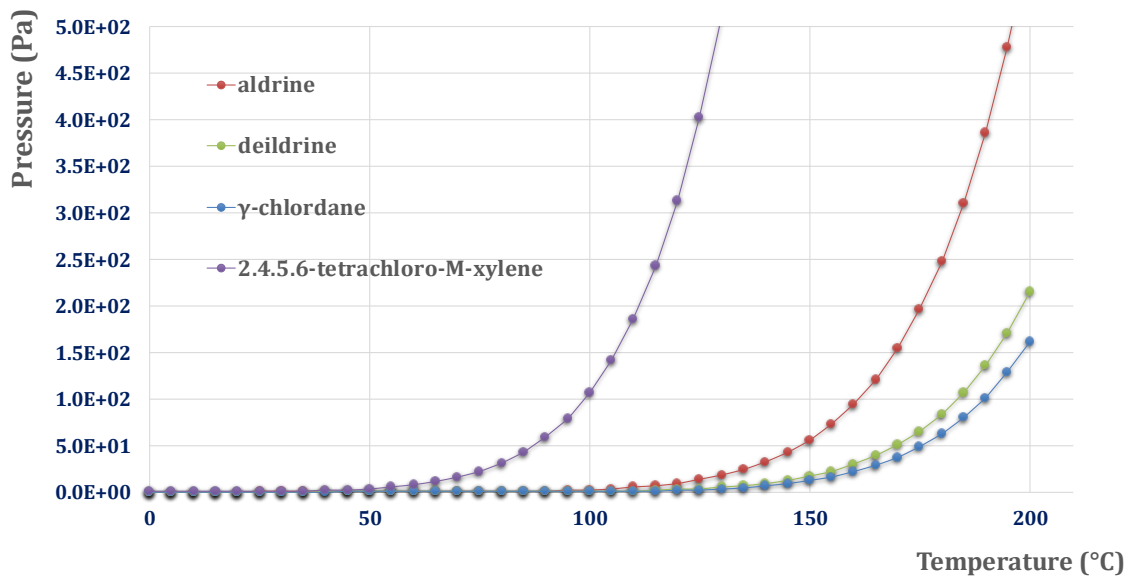


Figure 40. Vapor pressures versus temperature

The measurement of the absolute volatility (vapor pressure) expressed in Pascale (Pa) of the different pesticides as a function of temperature (°C) was illustrated in

Figure 40.

**V.D.3.3. Pesticide decontamination of rapeseed oil by multi-flash autovaporization MFA**

The Table 33 and Figure 41 represents the variation in pesticide concentration (mg/kg oil) versus the operating parameters temperature T (°C) and the number of cycles C of MFA treatment. The concentration of pesticides determined by chromatographic assay (GC-MS) is expressed in (mg pesticide/kg crude oil).

Table 33. Multi-flash autovaporization MFA decontamination: Impact of parameters on pesticide concentration

Pesticides	RM	CPA	MFA2	MFA3	MFA5	MFA6	MFA8	MFA9	MFA11	MFA12
MFA cycles C	-	1350	1350	2500	2163	537	537	2163	1350	200
MFA temperature T (°C)	-	50.0	80.0	50.0	71.2	71.2	28.8	28.8	20.0	50.0
<b>Tetrachloro</b>	Pesticides (mg/kg) / MFA treatment	0.050	0.030	0.028	0.027	0.028	0.035	0.037	0.034	0.035
	Pesticides (mg/kg) /MFA cycle	1.5E-01	1.6E-01	9.1E-01	1.0E-01	2.7E-01	2.4E-01	7.3E-01	1.1E-01	7.0E-05
	volatility	3.3E+0	3.1E+0	3.3E+0	1.5E+0	1.5E+0	5.4E-01	5.4E-01	1.9E-01	3.3E+00
	DR (%)	39.8	43.3	45.2	43.5	29.2	25.7	31.7	30.0	27.9
<b>Aldrin</b>	Pesticides (mg/kg) / MFA treatment	0.045	0.034	0.033	0.031	0.032	0.040	0.043	0.042	0.043
	Pesticides (mg/kg) /MFA cycle	7.9E-01	8.3E-01	5.5E-01	5.9E-01	9.4E-01	2.8E-01	1.4E-01	2.0E-01	8.4E-06
	volatility	2.5E-01	4.6E-01	2.5E-01	1.9E-01	1.9E-01	2.3E-01	2.3E-01	5.8E-01	2.5E-02
	DR (%)	23.7	24.9	30.6	28.3	11.2	3.4	6.9	5.9	3.7
<b>γ-chlordane</b>	Pesticides (mg/kg) / MFA treatment	0.018	0.013	0.014	0.013	0.012	0.016	0.016	0.016	0.016
	Pesticides (mg/kg) /MFA cycle	3.9E-01	3.7E-01	2.4E-01	2.8E-01	4.5E-01	3.7E-01	1.1E-01	1.9E-01	1.0E-05
	volatility	2.1E-01	5.6E-01	2.1E-01	2.1E-01	2.1E-01	1.4E-01	1.4E-01	3.0E-01	2.1E-03
	DR (%)	28.1	26.1	31.1	32.2	12.8	10.6	12.0	13.2	10.8
<b>Dieldrin</b>	Pesticides (mg/kg) / MFA treatment	0.039	0.029	0.028	0.028	0.035	0.037	0.036	0.036	0.036
	Pesticides (mg/kg) /MFA cycle	7.6E-01	8.5E-01	4.7E-01	5.3E-01	8.1E-01	4.5E-01	1.8E-01	2.7E-01	1.5E-05
	volatility	3.7E-01	8.9E-01	3.7E-01	3.3E-01	3.3E-01	2.6E-01	2.6E-01	5.8E-01	3.7E-03
	DR (%)	25.7	28.6	29.2	28.6	10.9	6.0	9.7	9.2	7.6
<b>Total PE</b>	Pesticides (mg/kg) / MFA treatment	0.153	0.107	0.104	0.099	0.101	0.127	0.135	0.128	0.130
	Pesticides (mg/kg) /MFA cycle	3.4E-01	3.6E-01	2.2E-01	2.4E-01	4.9E-01	3.5E-01	1.2E-01	1.8E-01	1.0E-04
	DR (%)	30.0	32.2	35.1	33.8	17.2	12.2	16.3	15.5	13.4

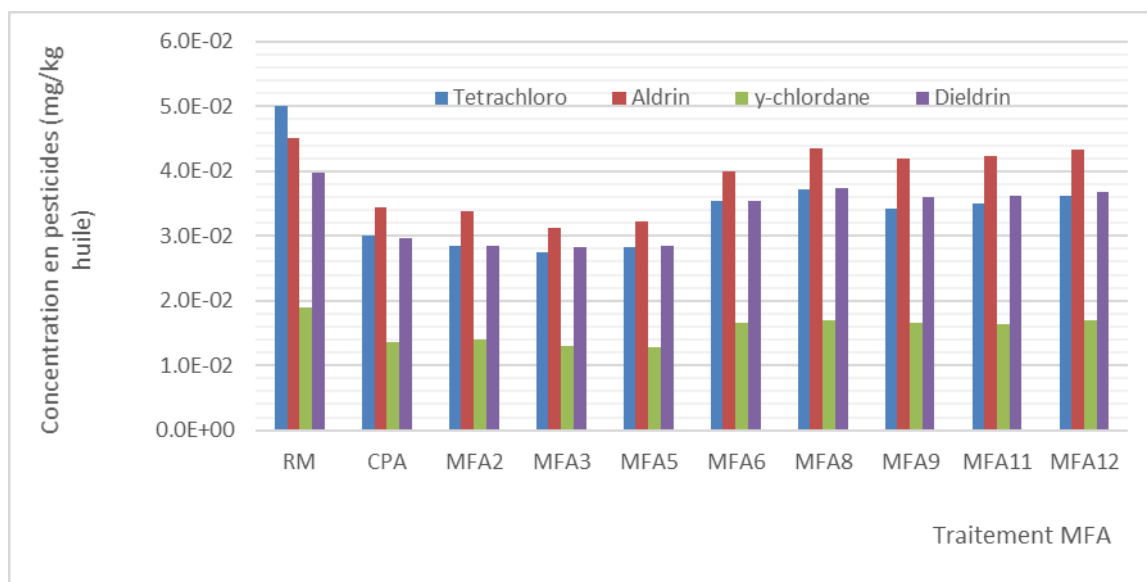


Figure 41. Variation of Pesticides concentrations versus MFA treatments



**V.D.3.4. RSM modeling and optimization of decontamination of organochlorine pesticides of crude rapeseed oil**

Statistical (stratigraphic) studies based on analysis of variance (ANOVA) (Table-2). Pareto diagrams, estimated response area and standardized effects (Figure 42; A, B, C, and D) whose independent variables are heating temperature(°C) and number of MFA cycle applied for decontamination of each pesticide (mg/kg) with ( $P_{value}=0.05$ ).

The results in Table 2 and Figure 2 confirm the highly significant effect of the variation in the two operating parameters, MFA temperature and number of cycles of treatments on the reduction in the concentration of the four pesticides detected. The optimum conditions reached 45.2%, 30.6%, 32.2%, and 29.2% for Tetrachloro-m-xylene, Aldrin,  $\gamma$ -chlordane, and Dieldrin, respectively.

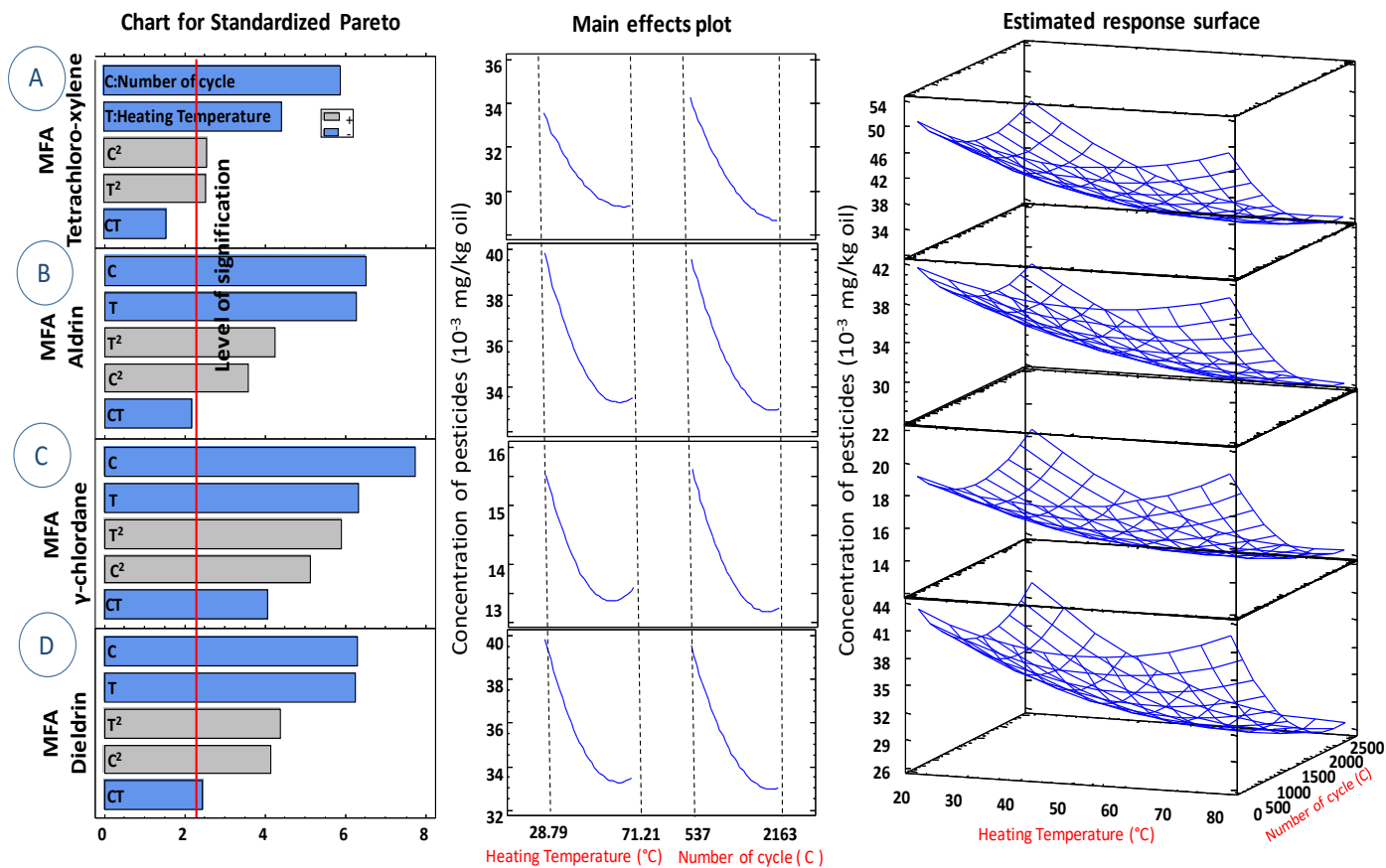


Figure 42. Pareto chart, general trends, and response surface of the effect multi-flash autovaporization MFA decontamination of organochloride pesticides (mg pest/kg oil)

Table 34. Empirical models of concentrations of pesticide compounds versus MFA parameters

[ ] pesticides	cte	C	T	C <sup>2</sup>	T <sup>2</sup>	C * T	R <sup>2</sup>
[ Tetrachloro ]	4.4810 <sup>-2</sup>	-4.7210 <sup>-6</sup>	2.4610 <sup>-4</sup>	1.5910 <sup>-9</sup>	2.2910 <sup>-6</sup>	-6.0910 <sup>-8</sup>	90%
[ Aldrine ]	6.0910 <sup>-2</sup>	-8.3910 <sup>-6</sup>	-5.9210 <sup>-4</sup>	3.2710 <sup>-9</sup>	5.6510 <sup>-6</sup>	-8.9810 <sup>-8</sup>	94%
[ Y-Chlordane ]	2.2210 <sup>-2</sup>	-2.4510 <sup>-6</sup>	-1.9710 <sup>-4</sup>	1.3210 <sup>-9</sup>	2.2010 <sup>-6</sup>	-5.0710 <sup>-8</sup>	96%
[ Dieldrine ]	5.0210 <sup>-2</sup>	-7.1310 <sup>-6</sup>	-4.2710 <sup>-4</sup>	2.9910 <sup>-9</sup>	4.1810 <sup>-6</sup>	-8.2610 <sup>-8</sup>	94%

The

equations

of

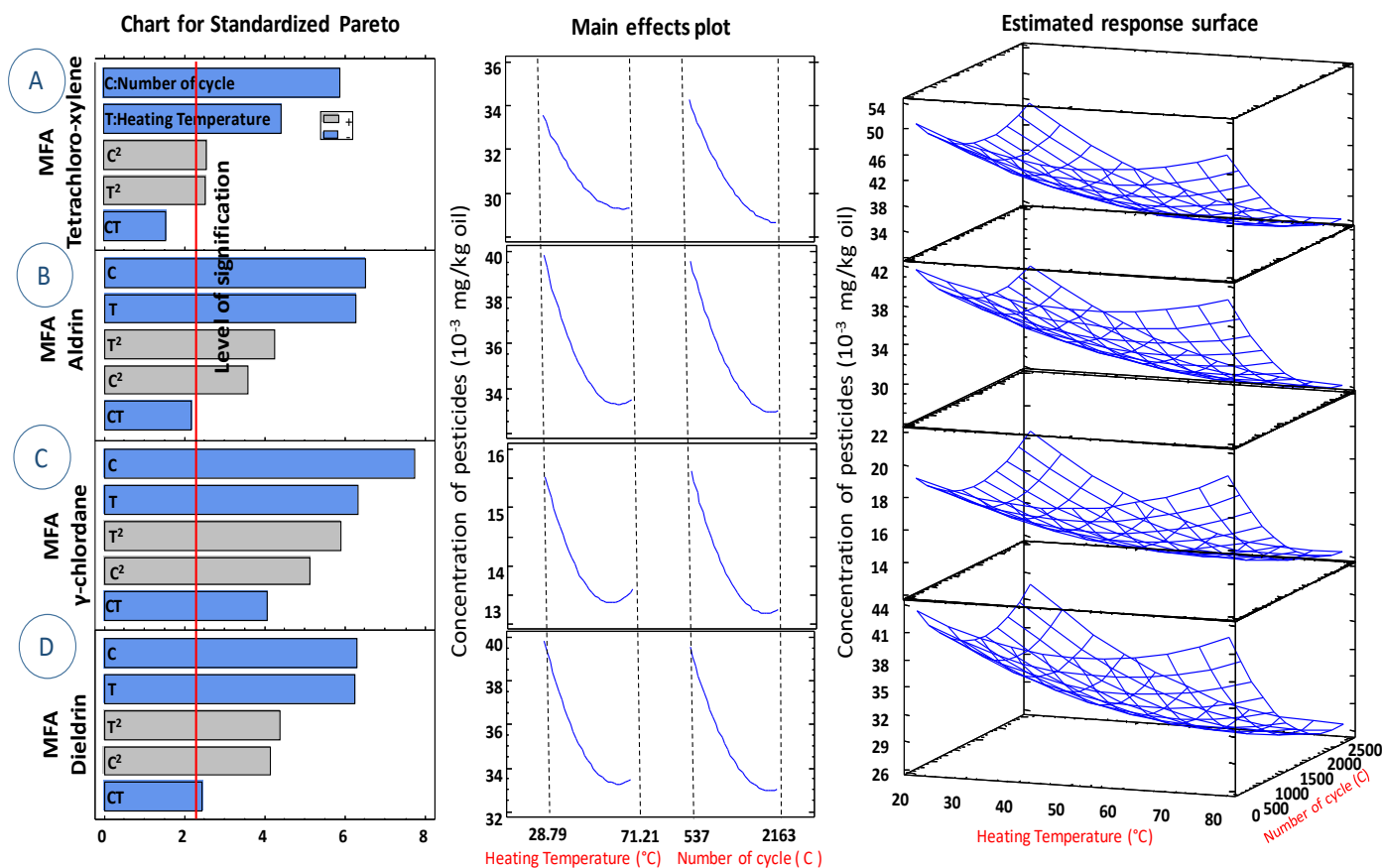


Figure 42. Pareto chart, general trends, and response surface of the effect multi-flash autovaporization MFA decontamination of organochloride pesticides (mg pest/kg oil)

Table 34 illustrated the empirical regression models of pesticide concentration as a function of the two independent variables (MFA conditions) with a regression coefficient R<sup>2</sup> of 90%, 94%, 96%, and 94% for Tetrachloro-m-xylene, Aldrin,  $\gamma$ -chlordane, and Dieldrin, respectively.

This variation in sensitivity or resistance of molecules to decontamination with MFA technology depended on the nature and structure of the pesticide molecules and their physicochemical properties such as solubility and saturated vapor pressure (absolute volatility).

### V.D.3.5. Impact of multi-flash autovaporization MFA in the quality of crude rapeseeds oil

#### V.D.3.5.1. Impact on the Fatty acid profiles

The determination of fatty acid profiles by gas chromatography shows the presence of two major fractions, the saturated fatty acids that are palmitic acid (C16:0; 4.68%) and stearic acid (C18:0; 2.02%) and unsaturated fraction split into mono-unsaturated (64.03%) oleic acid (C18:1), and polyunsaturated contains (20.77%) linoleic acid (C18:2) and 7.69% linolenic acid (C18:3).

The study of the impact of the variation of the parameters of the multi-flash autovaporization MFA process on the variation of the fatty acid profiles represented in Impact on tocopherol Content

The chromatographic analyses of the different fractions of tocopherol in crude rapeseed oil show a dominance for the fraction  $\gamma$ -tocopherol compared to  $\alpha$ -tocopherol, and  $\beta$ -tocopherol with 240.04, 65.37, and 8.38  $\mu\text{g/g}$  oil, respectively.

The Table 4 represents the variation in tocopherol content in different fractions ( $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ ) following the application of different MFA treatments.

The statistical analysis represented by the analysis of variance (**Anova**) Table 36 and confirm the non-significant effect of MFA treatments on the variation of fatty acid profiles and the content of different fractions of tocopherol. No significant difference was observed between MFA treated and untreated oil with a coefficient of variance of 0.0648, 0.0343, 0.0917, and 0.0438 for  $\beta$ ,  $\gamma$ , and  $\alpha$ -tocopherol, respectively. It is worth highlighting that such a similarity in tocopherol content confirms the preservation of the quality and antioxidant power of MFA treated rapeseed oils.

As a short-time/high-temperature treatment, the Multi-flash Autovaporization MFA technology should preserve the quality of rapeseeds crude oil treated with similarity in the fatty acid profiles thus on the tocopherol content.

The similarity profile of untreated oils (RM) and MFA treated oils proved that MFA allows a decrease of organochlorides pesticides concentration on crude oil while preserving the oil quality with a significant conservation of the biochemical properties.

Table 35 clearly shows a similarity of the profiles between the samples treated and not treated with MFA (raw material) with a non-significant variation factor (less than 10%) which proves a preservation of the quality of oil after the MFA treatment.

#### ***V.D.3.5.1. Impact on tocopherol Content***

The chromatographic analyses of the different fractions of tocopherol in crude rapeseed oil show a dominance for the fraction  $\gamma$ -tocopherol compared to  $\alpha$ -tocopherol, and  $\beta$ -tocopherol with 240.04, 65.37, and 8.38  $\mu\text{g/g}$  oil, respectively.

The Table 4 represents the variation in tocopherol content in different fractions ( $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ ) following the application of different MFA treatments.

The statistical analysis represented by the analysis of variance (**Anova**) Table 36 and confirm the non-significant effect of MFA treatments on the variation of fatty acid profiles and the content of different fractions of tocopherol. No significant difference was observed between MFA treated and untreated oil with a coefficient of variance of 0.0648, 0.0343, 0.0917, and 0.0438 for  $\beta$ ,  $\gamma$ , and  $\alpha$ -tocopherol, respectively. It is worth highlighting that such a similarity in tocopherol content confirms the preservation of the quality and antioxidant power of MFA treated rapeseed oils.

As a short-time/high-temperature treatment, the Multi-flash Autovaporization MFA technology should preserve the quality of rapeseeds crude oil treated with similarity in the fatty acid profiles thus on the tocopherol content.

The similarity profile of untreated oils (RM) and MFA treated oils proved that MFA allows a decrease of organochlorides pesticides concentration on crude oil while preserving the oil quality with a significant conservation of the biochemical properties.

Table 35. Impact of multi-flash autovaporization treatments on crude degummed rapeseed oil quality.

Treatments	MFA parameters		Fatty acids (%)						Tocopherols (µg/g)			
	T(°C)	N- cycles	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	Beta	Gama	Alpha	Total
<b>RM</b>	-	-	4.68	2.02	64.03	20.77	7.69	0.52	9.28	252.16	62.73	324.17
<b>CPA</b>	50.0	1350	4.66	2.04	63.84	20.60	7.21	0.53	10.14	260.18	63.08	333.40
<b>MFA2</b>	80.0	1350	4.63	2.01	63.66	20.56	7.31	0.52	9.93	264.75	68.47	343.14
<b>MFA3</b>	50.0	2500	4.64	2.04	63.81	20.52	7.15	0.54	9.82	270.48	71.34	351.63
<b>MFA5</b>	71.2	2163	4.64	2.01	63.30	20.80	7.47	0.52	11.03	272.51	67.58	351.12
<b>MFA6</b>	71.2	537	4.64	2.04	63.70	20.58	7.21	0.54	10.06	264.97	64.99	340.03
<b>MFA8</b>	28.8	537	4.67	2.05	64.28	20.66	7.50	0.54	8.69	254.48	59.86	323.04
<b>MFA9</b>	28.8	2163	4.66	2.04	64.28	20.67	7.50	0.54	9.48	261.16	63.14	333.78
<b>MFA11</b>	20.0	1350	4.68	2.04	64.28	20.66	7.49	0.55	9.64	244.35	56.91	310.89
<b>MFA12</b>	50.0	200	4.67	2.05	63.95	20.68	6.80	0.54	10.40	269.61	77.90	357.90
<b>Average of MFA treated oil</b>			4.66	2.03	63.91	20.65	7.33	0.53	9.85	261.46	65.60	336.91
<b>and Standard deviation</b>			0.02	0.02	0.32	0.09	0.25	0.01	0.64	8.96	6.02	14.76
<b>Coefficient of variance</b>			0.0040	0.0077	0.0050	0.0043	0.0345	0.0178	0.0648	0.0343	0.0917	0.0438

Table 36. Statistical analyses (Anova) of effects on changes in Fatty acid profiles.

Source	T: heating temperature	C: Number o cycles	T <sup>2</sup>	TC	C <sup>2</sup>	Total error	Total (corr)	
<b>Sum of Squar</b>	C 16:0	0.00003143	0.00024357	0.00010446	0.00202500	0.00026098	0.00260750	0.00532308
	C 18:0	0.00001250	0.00011250	0.00010446	0.00062500	0.00000880	0.00135750	0.00223077
	C 18:1	0.08900980	0.45935200	0.00376040	0.02890000	0.11441900	0.92070900	1.61269000
	C 18:2	0.00355749	0.07293280	0.00069563	0.02250000	0.00278275	0.19481000	0.29770800
	C 18:3	0.28343200	0.00827410	0.01544870	0.00902500	0.00997933	0.40473600	0.73463100
	C 22:0	0.00034357	0.00011250	0.00005261	0.00002500	0.00000043	0.00077393	0.00130769
	<b>Mean Squar</b>	C 16:0	0.00003143	0.00024357	0.00010446	0.00202500	0.00026098	0.00037250
	C 18:0	0.00001250	0.00011250	0.00010446	0.00062500	0.00000880	0.00019393	
	C 18:1	0.08900980	0.45935200	0.00376040	0.02890000	0.11441900	0.13153000	
	C 18:2	0.00355749	0.07293280	0.00069563	0.02250000	0.00278275	0.02783000	
	C 18:3	0.28343200	0.00827410	0.01544870	0.00902500	0.00997933	0.05781950	
	C 22:0	0.00034357	0.00011250	0.00005261	0.00002500	0.00000043	0.00011056	
<b>F-Ratio</b>	C 16:0	0.08	0.65	0.28	5.44	0.70		

	C 18:0	0.06	0.58	0.54	3.22	0.05
	C 18:1	0.68	3.49	0.03	0.22	0.87
	C 18:2	0.13	2.62	0.02	0.81	0.10
	C 18:3	4.90	0.14	0.27	0.16	0.17
	C 22:0	3.11	1.02	0.48	0.23	0.00
<b>P-Value</b>	C 16:0	0.7799	0.4453	0.6128	0.0525	0.4302
	C 18:0	0.8069	0.4711	0.4868	0.1157	0.8373
	C 18:1	0.4378	0.1039	0.8705	0.6535	0.3820
	C 18:2	0.7312	0.1495	0.8788	0.3984	0.7611
	C 18:3	0.0624	0.7164	0.6211	0.7045	0.6903
	C 22:0	0.1213	0.3467	0.5125	0.6489	0.9518

Table 37. Statistical analyses (Anova) of effects on variation of tocopherol content.

<b>Source</b>		<b>T: heating temperature</b>	<b>C: Number of cycles</b>	<b>T<sup>2</sup></b>	<b>TC</b>	<b>C<sup>2</sup></b>	<b>Total error</b>	<b>Total (corr)</b>
<b>Sum of Squares</b>	alpha	0.564	1.117	0.011	0.235	0.189	3.196	5.328
	beta	53.832	66.380	10.316	227.557	45.226	455.423	865.428
	gamma	58.939	11.961	40.354	90.060	1.094	299.913	504.800
	total	248.431	160.302	93.359	627.252	67.354	1401.970	2622.500
<b>Mean Square</b>	alpha	0.564	1.117	0.011	0.235	0.189	0.457	
	beta	53.832	66.380	10.316	227.557	45.226	65.060	
	gamma	58.939	11.961	40.354	90.060	1.094	42.845	
	total	248.431	160.302	93.359	627.252	67.354	200.282	
<b>F-Ratio</b>	alpha	1.24	2.45	0.02	0.52	0.41		
	beta	0.83	1.02	0.16	3.50	0.70		
	gamma	1.38	0.28	0.94	2.10	0.03		
	total	1.24	0.80	0.47	3.13	0.34		
<b>P-Value</b>	alpha	0.303	0.162	0.879	0.496	0.541		
	beta	0.393	0.346	0.702	0.104	0.432		
	gamma	0.279	0.614	0.364	0.190	0.878		
	total	0.302	0.401	0.517	0.120	0.580		

#### **V.D.4. Conclusion**

This study confirms the effectiveness of the Multi-flash Autovaporization MFA as a technology for the decontamination of pesticide traces in crude rapeseed oil. This significant reduction or elimination reached, in our work, up to 48%. However, these values would depend on the volatility and structure of the molecules. Its rate also should depend on the exchange surface and heating temperature. These feasibility aspects should be deeply studied in next research work to adequately optimize the operation. For numerous pesticides, the variation in operating parameters (heating temperature and time or number of cycles) should significantly decrease the concentration of pesticides.

The study of the quality of the treated products proves that a MFA treatment allowed a significant decontamination of pesticides while preserving the quality and antioxidant power of contaminated products.

The present study has highlighted that the short-time/high-temperature treatment of Multi-Flash Autovaporization MFA technology is a pesticide decontaminating process perfectly adequate with heat sensitive food products.





## **PARTIE VI. CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**



## CHAPITRE VI.A.

### CONCLUSION GENERALE

Comme le cas de toutes les filières agro-industriel, et sous l'effet de l'augmentation des coûts de productions et la concurrence de commercialisation de ces produits finis à l'échelle internationale, l'industrie de la trituration des graines oléagineuses vise au développement et optimisation des nouvelles procédés d'extraction en augmenter leurs productivités et leurs rentabilités.

Sur la base des études fondamentales et expérimentales, Cette étude confirme efficacité des technologies de la détente instantanée (DIC) et de Multi-Flash Autovaporisation (MFA) respectivement au niveau de l'intensification des phénomènes extractions des huiles végétales et de leurs décontaminations phytosanitaires (résidus de pesticides).

Mise en évidence par un temps de traitement à courte durée couplée au phénomène de refroidissement instantané lors de la phase de détente, la technologie de DIC favorise une expansion de la matrice alimentaire permettant un contrôle de l'aptitude de la matière végétale vis-à-vis des technologies sollicitées.

Pour le cas de la DIC, L'analyse de L'ensemble des résultats par RMS et par une modélisation phénoménologique prouvent une modification de l'aptitude technologique des graines de soja et de colza par la DIC, par génération d'une expansion hautement significative qui est à l'origine de l'intensification des phénomènes d'extraction en préservant la qualité nutritionnelle des produits finis.

Pour les grains de soja dans la Partie **1**, nous avons pu conclure que l'intégration de cette technologie comme procédé de préparation des grains de soja concassés, aplatis et expandés, permet d'améliorer la performance de procédés d'extraction en préservant la qualité des extrais huileuses.

De même pour les cas des grains de colza (partie **2**), l'étude de l'impact d'une texturation par la technologie de l'Autovaporisation confirme l'effet thermomécanique qui est à l'origine d'une expansion significative avec une sensibilité variable en fonction de la variété de colza.

Une étude de d'industrialisation montre qu'une installation DIC répond absolument aux tendances de l'industrie de la trituration des graines oléagineuses cohérente avec une grande faisabilité d'installation, une réduction des coûts de fonctionnement en énergie, une amélioration au niveau

de l'amortissement des installations et de façon nettement plus avantageuse de point de vue rendement et qualité d'huile extraite.

De même, sur la base d'une modélisation phénoménologique l'étude de l'intensification des cinétiques d'extractions appliquée sur les grains de colza et soja confirme hypothèse que l'optimum consiste au couplage entre une texturation par la technologie de DIC suivie d'une extraction assistée par le technique ultrason.

Ainsi, l'étude de développement et de la mise en œuvre d'un tel procédé de trituration d'huile des graines oléagineuses illustre parfaitement l'intérêt de la technologie DIC et la technique des ultrasons. En effet, les traitements par DIC permettent d'avoir des structures plus aptes « rigides ou résistantes » au mécanisme de transfert de matière en générale et aux procédés d'extraction par solvant organique précisément. Par contre l'impact de la technique des ultrasons régit par une micro-agitation au cours de l'extraction et pas par le phénomène de cavitation qui reste très peu négligeable.

La filière des oléagineux est un foyer pour différents types de contaminations surtout les résidus de pesticides qui sont avec des doses dépassants les normes et les règlements alimentaires. Cette étude mit en place l'évaluation de la technologie de Multi-Flash Autovaporisation (MFA) pour l'élimination des pesticides organochlorés contaminants les huiles de colza.

Suite aux traitements par MFA sur la base d'une plan d'expérience bien défini, les analyses chromatographiques par GC-MS ont été optimisés pour la détermination de la concentration des résidus organochlorés de Tetrachloro-m-xylène, Aldrine, Dieldrine et  $\gamma$ -chlordane dans les huiles brutes dégommeés issus d'une extraction par le n-hexane des grains de colza.

Comme les traitements par la technologie MFA sont des traitements haute température courte durée basés sur une succession de cycles détente vers le vide génératrices d'un processus d'Autovaporisation, son effet potentiel sur la qualité nutritionnelle d'huiles végétales a également été étudié détermination des profils d'acides gras et la teneur en antioxydants (tocophérols) par GC et HPLC.

Cette étude confirme hypothèse d'une élimination ou réduction de la concentration en résidus des pesticides par le mécanisme de vaporisation ou volatilisation en préservant la qualité technologique des produits traités.

L'ensemble des résultats obtenus (partie 4) confirme l'efficacité de la technologie MFA pour la décontamination de Tetrachloro-m-xylène, Aldrin, Dieldrine et  $\gamma$ -chlordane dans les huiles

## Conclusion Générale et Perspectives

étudiées avec un taux de réduction qui est fonction des propriétés physico-chimiques des pesticides, nombre de cycles appliqués et température de chauffage et qui atteint 48%.

Ainsi configurée (maîtrisée), en améliorant de la surface d'échange, et la température de chauffage, la technologie MFA permet d'envisager une nouvelle conception de décontamination des traces de pesticides dans les produits alimentaires.

L'ensemble des travaux de recherche réalisés contribuent au développement de tels procédés à l'échelle industriel, tant pour l'extraction des huiles des graines oléagineuses, que pour la décontamination des résidus des pesticides.



## **CHAPITRE VI.B.**

### **PERSPECTIVES**

L'ensemble des résultats obtenus soulèvent de nouvelles problématiques ou questions ainsi plusieurs perspectives.

Dans les futures recherches il serait important d'approfondir et d'élargir la gamme d'étude de l'impact des traitements de préparations ou texturation par la technologie de DIC au niveau de l'intensification des phénomènes d'extraction (transfert en général).

Dans nos travaux, et pour améliorer les cinétiques d'extractions des huiles des oléagineuses, nous avons étudié l'impact de couplage de la technologie de détente instantanée avec une extraction assistée par ultrasons. Pour mieux poursuivre la compréhension des phénomènes de transferts durant l'extraction, il serait alors nécessaire d'étudier le couplage d'une expansion par DIC avec d'autres techniques d'extraction tel que les micro-ondes, traitement enzymatiques...

Définie comme un traitement de haute température - courte durée l'étude qualitative des matériaux traités prouve une légère variation de la concentration en tocophérols, acides gras, et protéines qui confirme une préservation de la qualité nutritive des extraits. Et pour mettre en évidence cette amélioration de la qualité technologique. Il est donc intéressant d'étudier l'impact de la DIC sur la qualité nutritionnelle des extraits. Ainsi, l'étude de l'impact sur les protéines au niveau du tourteau du point de vue de la préservation et l'amélioration de leurs propriétés technologiques (élasticités, solubilités...) sera indispensable. Ainsi qu'une étude de l'effet sur les composés antinutritionnelles tels que les glucosinolates, inositolhexaphosphate, myrosinase....

En perspective d'une intégration de la technologie de la DIC à l'échelle industrielle d'extraction d'huile de soja (concassé, aplati et expansé), il est indispensable l'élargir (agrandir) l'échelle de l'étude permettant d'avoir des modèles dans les conditions les plus proches des procédés industriels.

Suite à cette étude comparative de l'impact de procédé expandeur et la technologie de DIC il est temps de penser à une modification et/ou conception/développement de cette technique d'extrusion de garantir un meilleur rendement, une préservation de la qualité des produits et surtout de minimiser la consommation énergétique (coût de production) et l'impact sur l'environnement.

D'une autre part, appliquée sur des huiles de colza brute, notre étude a prouvé un impact très significatif de la technologie de multi-flash autovaporisation-MFA (appliquée à l'échelle laboratoire) vis-à-vis de la décontamination (dégradation) des résidus des pesticides organochlorés.

Dans l'objectif d'améliorer et de confirmer cette théorie basée sur le mécanisme d'autovaporisation, il est possible d'améliorer la conception de la machine par une augmentation de surface d'échange liquide-gaz par l'installation d'un système de préchauffage et de buse d'injection.

Il serait par la suite essentiel de réaliser des études de l'impact de la technologie MFA sur une gamme de produits avec des concentrations plus importantes en pesticides et/ou molécules indésirables (volatiles ou non volatiles) pour confirmer la théorie utilisée.

Enfin, bien qu'il soit possible d'améliorer les mécanismes de transferts que se soit pour l'extraction ou la décontamination des composés indésirables, quel est le devenir ou l'emplacement de ces deux technologies au niveau des opérations de trituration ainsi que de raffinage des huiles ?



## REFERENCES

- [1] D. Ollivier, "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*, vol.10, no.4, pp.315–320, Jul.2003.
- [2] J. Vollmann and I. Rajcan, *Oil Crops*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [3] W. -C. Wang, T. L. Turner, L. F. Stikeleather, and W. L. Roberts, "Exploration of process parameters for continuous hydrolysis of canola oil, camelina oil and algal oil," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* , vol.57–58, pp.51–58, Jul.2012.
- [4] C. Jammes, *Co-valorisation d'effluents graisseux et de résidus lignocellulosiques : déshydratation mécanique et compostage*. Limoges, 2007.
- [5] J. E. Vance and D. E. Vance, *Biochemistry of Lipids, Lipoproteins and Membranes*. Elsevier, 2008.
- [6] E. Khodapanahi, "Study of Field Pea Accessions for Development of an Oilseed Pea," p.107.
- [7] J. E. Vance and D. E. Vance, *Biochemistry of Lipids, Lipoproteins and Membranes*. Elsevier, 2008.
- [8] F. Gunstone, *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*. John Wiley & Sons, 2011.
- [9] H. Tang, R. C. D. Guzman, S. O. Salley, and K. Y. S. Ng, "Formation of Insolubles in Palm Oil-, Yellow Grease-, and Soybean Oil-Based Biodiesel Blends After Cold Soaking at 4 °C," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.85, no.12, pp.1173–1182.
- [10] I. Debruyne, "Novel soybean oil products for a healthier nutrition – Recent developments, market introduction and targeted commercialization," *Lipid Technol.* , vol.19, no.6, pp.128–131.
- [11] R. S. Wilkes, "Low linolenic soybeans and beyond," *Lipid Technol.* , vol.20, no.12, pp.277–279.
- [12] W. J. Wolf and F. L. Baker, "Scanning electron microscopy of soybeans and soybean protein products," p.14.
- [13] E. G. Perkins, "Chapter 2 - Composition of Soybeans and Soybean Products," in *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*, D. R. Erickson, Ed. AOCS Press, 1995, pp.9–28.
- [14] T. Verleyen, M. Forcades, R. Verhe, K. Dewettinck, A. Huyghebaert, and W. D. Greyt, "Analysis of free and esterified sterols in vegetable oils," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.79, no.2, pp.117–122.
- [15] T. Verleyen *et al.* , "Influence of the vegetable oil refining process on free and esterified sterols," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.79, no.10, pp.947–953.
- [16] W. Hamm, R. J. Hamilton, and G. Calliauw, *Edible Oil Processing*. John Wiley & Sons, 2013.
- [17] J. -W. Kao, E. G. Hammond, and P. J. White, "Volatile compounds produced during deodorization of soybean oil and their flavor significance," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.75, no.12, pp.1103–1107, Dec.1998.

- [18] C. F. Torres, T. Fornari, G. Torrelo, F. J. Señoráns, and G. Reglero, "Production of phytosterol esters from soybean oil deodorizer distillates," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* , vol.111, no.5, pp.459–463.
- [19] J. C. Evans, D. R. Kodali, and P. B. Addis, "Optimal tocopherol concentrations to inhibit soybean oil oxidation," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.79, no.1, pp.47–51, Jan.2002.
- [20] K. Warner, "Increasing gamma- and delta-tocopherols in oils improves oxidative stability," *Lipid Technol.* , vol.19, no.10, pp.229–231.
- [21] F. Gunstone, *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*. John Wiley & Sons, 2011.
- [22] B. D. Oomah, E. O. Kenaschuk, and G. Mazza, "Tocopherols in Flaxseed," *J. Agric. Food Chem.* , vol.45, no.6, pp.2076–2080, Jun.1997.
- [23] R. Przybylski, "Flax Oil and High Linolenic Oils," in *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, American Cancer Society, 2005.
- [24] I. D. Fisk, D. A. White, A. Carvalho, and D. A. Gray, "Tocopherol—An intrinsic component of sunflower seed oil bodies," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.83, no.4, pp.341–344.
- [25] G. Boschini and A. Arnoldi, "Legumes are valuable sources of tocopherols," *Food Chem.* , vol.127, no.3, pp.1199–1203, Aug.2011.
- [26] A. Escarpa and M. C. Gonzalez, "An Overview of Analytical Chemistry of Phenolic Compounds in Foods," *Crit. Rev. Anal. Chem.* , vol.31, no.2, pp.57–139, Apr.2001.
- [27] W. A. Gould, *Total Quality Management for the Food Industries*. Elsevier, 2013.
- [28] E. Choe and D. B. Min, "Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* , vol.5, no.4, pp.169–186.
- [29] N. Frega, M. Mozzon, and G. Lercker, "Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.76, no.3, pp.325–329.
- [30] T. D. Parker, D. A. Adams, K. Zhou, M. Harris, and L. Yu, "Fatty Acid Composition and Oxidative Stability of Cold-pressed Edible Seed Oils," *J. Food Sci.* , vol.68, no.4, pp.1240–1243.
- [31] D. B. Min, *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology, Third Edition*. CRC Press, 2008.
- [32] E. Choe and D. B. Min, "Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* , vol.5, no.4, pp.169–186.
- [33] G. R. List, T. Wang, and V. K. S. Shukla, "Storage, Handling, and Transport of Oils and Fats," in *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, American Cancer Society, 2005.
- [34] L. H. Going, "Oxidative deterioration of partially processed soybean oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.45, no.9, pp.632–634, Sep.1968.
- [35] L. H. Going, "Oxidative deterioration of partially processed soybean oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.45, no.9, pp.632–634, Sep.1968.
- [36] L. A. Johnson, P. J. White, and R. Galloway, *Soybeans: Chemistry, Production, Processing, and Utilization*. Elsevier, 2015.
- [37] T. Hymowitz, "On the domestication of the soybean," *Econ. Bot.* , vol.24, no.4, pp.408–421, Oct.1970.

- [38] C. W. Bair, "Microscopy of soybean seeds: cellular and subcellular structure during germination, development and processing with emphasis on lipid bodies," p.286.
- [39] A. Rosenthal, D. L. Pyle, and K. Niranjana, "Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction," *Enzyme Microb. Technol.*, vol.19, no.6, pp.402–420, Nov.1996.
- [40] K. A. Campbell and C. E. Glatz, "Mechanisms of Aqueous Extraction of Soybean Oil," 29-Oct-2009. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf902298a>. [Accessed: 11-Jul-2018].
- [41] A. Rosenthal, D. L. Pyle, and K. Niranjana, "Simultaneous Aqueous Extraction of Oil and Protein from Soybean: Mechanisms for Process Design," *Food Bioprod. Process.*, vol.76, no.4, pp.224–230, Dec.1998.
- [42] H. Domínguez, M. J. Núñez, and J. M. Lema, "Enzymatic pretreatment to enhance oil extraction from fruits and oilseeds: a review," *Food Chem.*, vol.49, no.3, pp.271–286, Jan.1994.
- [43] J. M. Aguilera and D. W. Stanley, *Microstructural Principles of Food Processing and Engineering*. Springer Science & Business Media, 1999.
- [44] C. -H. Lee, C. -S. Kim, and H. -C. Yang, "Microstructure and Hydrodynamic Properties of Soybean Protein Bodies in Solutions," *J. Food Sci.*, vol.48, no.3, pp.695–702.
- [45] J. Tzen, Y. Cao, P. Laurent, C. Ratnayake, and A. Huang, "Lipids, Proteins, and Structure of Seed Oil Bodies from Diverse Species," *Plant Physiol.*, vol.101, no.1, pp.267–276, Jan.1993.
- [46] J. T. Tzen and A. H. Huang, "Surface structure and properties of plant seed oil bodies," *J. Cell Biol.*, vol.117, no.2, pp.327–335, Apr.1992.
- [47] J. T. C. Tzen, C. -C. Peng, D. -J. Cheng, E. C. F. Chen, and J. M. H. Chiu, "A New Method for Seed Oil Body Purification and Examination of Oil Body Integrity Following Germination," *J. Biochem. (Tokyo)*, vol.121, no.4, pp.762–768, Apr.1997.
- [48] I. El Kadiri, "Contribution à l'amélioration de l'utilisation alimentaire du tourteau de canola : Décoloration par du peroxyde d'hydrogène et impact sur le produit," 2012.
- [49] R. Briones, L. Serrano, R. B. Younes, I. Mondragon, and J. Labidi, "Polyol production by chemical modification of date seeds," *Ind. Crops Prod.*, vol.34, no.1, pp.1035–1040, Jul.2011.
- [50] O. Boutin and E. Badens, "Extraction from oleaginous seeds using supercritical CO<sub>2</sub>: Experimental design and products quality," *J. Food Eng.*, vol.92, no.4, pp.396–402, Jun.2009.
- [51] M. I. V. Bredan, A. A. Carelli, and G. H. Crapiste, "Changes in composition and quality of sunflower oils during extraction and degumming," *Grasas Aceites*, vol.51, no.6, pp.417–423, Dec.2000.
- [52] A. O. Arişanu, "MECHANICAL CONTINUOUS OIL EXPRESSION FROM OILSEEDS: OIL YIELD AND PRESS CAPACITY," Oct.2013.
- [53] R. Savoie, *Etude multi-échelles de la séparation solide-liquide dans la trituration du lin oléagineux*.2008.
- [54] K. K. Singh, D. P. Wiesenborn, K. Tostenson, and N. Kangas, "Influence of moisture content and cooking on screw pressing of crambe seed," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol.79, no.2, pp.165–170.
- [55] V. S. Vadke and F. W. Sosulski, "Mechanics of oil expression from canola," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol.65, no.7, pp.1169–1176.

- [56] S. Isobe, F. Zuber, K. Uemura, and A. Noguchi, "A new twin-screw press design for oil extraction of dehulled sunflower seeds," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.69, no.9, p.884, Sep.1992.
- [57] Y. Zheng, D. P. Wiesenborn, K. Tostenson, and N. Kangas, "Screw pressing of whole and dehulled flaxseed for organic oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.80, no.10, pp.1039–1045.
- [58] K. Hill, F. Hirsinger, and H. Kгаа, "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*, vol.99, no.6, pp.229–229.
- [59] "Development of a Small Capacity Double Stage Compression Screw Press for Oil Expression | Vegetable Oil | Propeller," *Scribd*. [Online]. Available: <https://www.scribd.com/document/215681962/Development-of-a-Small-Capacity-Double-Stage-Compression-Screw-Press-for-Oil-Expression>. [Accessed: 04-Jul-2018].
- [60] J. A. Alburquerque, J. González, D. García, and J. Cegarra, "Agrochemical characterisation of 'alperujo', a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction," *Bioresour. Technol.* , vol.91, no.2, pp.195–200, Jan.2004.
- [61] "Processing of agricultural fats and oils using membrane technology - ScienceDirect." [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877496000532>. [Accessed: 04-Jul-2018].
- [62] L. A. Johnson and E. W. Lusas, "Comparison of alternative solvents for oils extraction," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.60, no.2, pp.229–242, Feb.1983.
- [63] "Alternative hydrocarbon solvents for cottonseed extraction - Wan - 1995 - Journal of the American Oil Chemists' Society - Wiley Online Library. " [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1007/BF02635650>. [Accessed: 04-Jul-2018].
- [64] J. B. Snape and M. Nakajima, "Processing of agricultural fats and oils using membrane technology," *J. Food Eng.* , vol.30, no.1, pp.1–41, Oct.1996.
- [65] E. J. Conkerton, P. J. Wan, and O. A. Richard, "Hexane and heptane as extraction solvents for cottonseed: A laboratory-scale study," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.72, no.8, pp.963–965, Aug.1995.
- [66] A. Proctor and C. D. Harris, "Soy hull carbon as an adsorbent of minor crude soy oil components," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.73, no.4, pp.527–529, Apr.1996.
- [67] R. J. Hron, S. P. Koltun, and A. V. Graci, "Biorenewable solvents for vegetable oil extraction," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.59, no.9, pp.674A-684A.
- [68] M. K. Abu-Arabi, M. A. Allawzi, H. S. Al-Zoubi, and A. Tamimi, "Extraction of jojoba oil by pressing and leaching," *Chem. Eng. J.* , vol.76, no.1, pp.61–65, Jan.2000.
- [69] M. Gérin, *Solvants industriels : santé, sécurité, substitution*. Masson, 2002.
- [70] M. Vigneron and R. Charonnat, *Fractionnements par solvants extraction solide-liquide, extraction liquide-liquide, fractionnements par chromatographie d'adsorption et de répartition, échanges d'ions*. Paris: Vigot frères, 1954.
- [71] F. Fine, M. A. Vian, A. -S. F. Tixier, P. Carre, X. Pages, and F. Chemat, "Les agro-solvants pour l'extraction des huiles végétales issues de graines oléagineuses," *OCL*, vol.20, no.5, p. A502, Sep.2013.

- [72] B. B. Amor, C. Lamy, P. Andre, and K. Allaf, "Effect of instant controlled pressure drop treatments on the oligosaccharides extractability and microstructure of *Tephrosia purpurea* seeds," *J. Chromatogr. A*, vol.1213, no.2, pp.118–124, Dec.2008.
- [73] K. Dibert, E. Cros, and J. Andrieu, "Solvent extraction of oil and chlorogenic acid from green coffee. Part II: Kinetic data," *J. Food Eng.* , vol.10, no.3, pp.199–214, Jan.1989.
- [74] K. Dibert, *Contribution à l'étude de l'extraction solide - liquide de l'huile et de l'acide chlorogénique du café vert*. Lyon 1, 1989.
- [75] R. B. Bird, "Transport phenomena," *Appl. Mech. Rev.* , vol.55, no.1, pp. R1–R4, Jan.2002.
- [76] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, and R. E. Meredith, "Transport Phenomena," *J. Electrochem. Soc.* , vol.108, no.3, pp.78C-79C, Mar.1961.
- [77] M. Kristiawan, V. Sobolik, L. Klíma, and K. Allaf, "Effect of expansion by instantaneous controlled pressure drop on dielectric properties of fruits and vegetables," *J. Food Eng.* , vol.102, no.4, pp.361–368, Feb.2011.
- [78] J. M. del Valle and E. L. Uquiche, "Particle size effects on supercritical CO<sub>2</sub> extraction of oil-containing seeds," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.79, no.12, pp.1261–1266, Dec.2002.
- [79] J. W. King and G. R. List, *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*. The American Oil Chemists Society, 1996.
- [80] L. Gao and G. Mazza, "Extraction of Anthocyanin Pigments from Purple Sunflower Hulls," *J. Food Sci.* , vol.61, no.3, pp.600–603, Aug.2006.
- [81] A. -K. R. Landbo, "Enzymatic enhancement and antioxidant activities of anthocyanins and other phenolic compounds in black currant juice," *Biol. -Act. Phytochem. Food*, pp.354–356, 2001.
- [82] M. Ericsson and A. Colmsjö, "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.* , vol.75, no.7, pp.1713–1719, Apr.2003.
- [83] K. C. Rhee, C. M. Cater, and K. F. Mattil, "Simultaneous Recovery of Protein and Oil from Raw Peanuts in an Aqueous System," *J. Food Sci.* , vol.37, no.1, pp.90–93.
- [84] W. -G. Zhang and G. -M. Jin, "Microwave puffing-pretreated extraction of oil from *Camellia oleifera* seed and evaluation of its physicochemical characteristics," *Int. J. Food Sci. Technol.* , vol.46, no.12, pp.2544–2549.
- [85] L. Lagunez Rivera, "Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffé par induction thermomagnétique directe," 11-Jul-2006. [Online]. Available: <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000333/>. [Accessed: 04-Jul-2018].
- [86] H. S. G. Tulbentçi, "Extraction of rapeseed, linseed, safflowerseed and tobacco seed with a new laboratory extractor," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.63, no.11, pp.1465–1469.
- [87] P. J. Wan and P. J. Wakelyn, *Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils*. The American Oil Chemists Society, 1997.
- [88] D. Anderson, *1 A Primer on Oils Processing Technology*. .

- [89] E. Dimic, D. Karlovic, and J. Turkulov, "Pretreatment efficiency for physical refining of sunflowerseed oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.71, no.12, pp.1357–1361, Dec.1994.
- [90] M. Ndiaye, "Optimisation du blanchiment du tourteau de canola par du peroxyde d'hydrogène, extraction des protéines et caractérisation de leurs propriétés fonctionnelles," 2013.
- [91] J. P. Melcion, "La granulométrie de l'aliment : principe, mesure et obtention," *Prod. Anim.2 13 81-97 2000*, 2000.
- [92] F. Lebas, "Granulométrie des aliments composés et fonctionnement digestif du lapin," *Prod. Anim.2 13 109-116 2000*, 2000.
- [93] "Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization - 1st Edition. " .
- [94] C. W. Bair and H. f Snyder, "Ultrastructural Changes in Soybeans During Processing to Yield Desolventized-Toasted Meal," *J. Food Sci.* , vol.45, no.3, pp.529–533.
- [95] S. H. Yiu, I. Altosaar, and R. G. Fulcher, "The effects of commercial processing on the structure and microchemical organization of rapeseed," *Food Microstruct. USA*, 1983.
- [96] J. M. Aguilera and F. V. Kosikowski, "Ultrastructural Changes Occurring During Thermoplastic Extrusion of Soybean Grits," *J. Food Sci.* , vol.41, no.5, pp.1209–1213.
- [97] R. Savoie, J. -L. Lanoisellé, and E. Vorobiev, "Mechanical Continuous Oil Expression from Oilseeds: A Review," *Food Bioprocess Technol.* , vol.6, no.1, pp.1–16, Jan.2013.
- [98] J. Y. (Feed I. Ko, J. K. Ha, and H. D. (Seoul N. U. Kim, "Effect of extrusion on the physical property of soybean, in sacco nitrogen disappearance and in vivo digestibility in the sheep," *Korean J. Anim. Sci. Korea Repub.* , 1992.
- [99] S. Jung, A. Mahfuz, and D. Maurer, "Structure, Protein Interactions and In Vitro Protease Accessibility of Extruded and Pressurized Full-Fat Soybean Flakes," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.86, no.5, pp.475–483.
- [100] I. H. (Kansas S. U. Kim, K. G. (Tyson F. Friesen, and C. S. (Dankook U. Kim, "Use of soy protein for early weaned pigs," *Korean J. Anim. Nutr. Feedstuff Korea Repub.* , 1995.
- [101] S. Jung and A. A. Mahfuz, "Low temperature dry extrusion and high-pressure processing prior to enzyme-assisted aqueous extraction of full fat soybean flakes," *Food Chem.* , vol.114, no.3, pp.947–954, Jun.2009.
- [102] M. E. Camire, A. Camire, and K. Krumhar, "Chemical and nutritional changes in foods during extrusion," *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* , vol.29, no.1, pp.35–57, Jan.1990.
- [103] A. Rosenthal, D. L. Pyle, K. Niranjan, S. Gilmour, and L. Trinca, "Combined effect of operational variables and enzyme activity on aqueous enzymatic extraction of oil and protein from soybean," *Enzyme Microb. Technol.* , vol.28, no.6, pp.499–509, Apr.2001.
- [104] B. P. Lamsal, P. A. Murphy, and L. A. Johnson, "Flaking and extrusion as mechanical treatments for enzyme-assisted aqueous extraction of oil from soybeans," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.83, no.11, pp.973–979, Nov.2006.
- [105] S. P. Freitas, L. Hartman, S. Couri, F. H. Jablonka, and C. W. P. de Carvalho, "The combined application of extrusion and enzymatic technology for extraction of soybean oil," *Lipid Fett*, vol.99, no.9, pp.333–337.

- [106] S. Shah, A. Sharma, and M. N. Gupta, "Extraction of oil from *Jatropha curcas* L. seed kernels by combination of ultrasonication and aqueous enzymatic oil extraction," *Bioresour. Technol.*, vol.96, no.1, pp.121–123, Jan.2005.
- [107] O. Morin and X. Pagès-Xatart-Parès, "Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel," *Ol. Corps Gras Lipides*, vol.19, no.2, pp.63–75, Mar.2012.
- [108] Y. B. C. Man, Suhardiyono, A. B. Asbi, M. N. Azudin, and L. S. Wei, "Aqueous enzymatic extraction of coconut oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol.73, no.6, pp.683–686, Jun.1996.
- [109] S. Latif and F. Anwar, "Effect of Aqueous Enzymatic Processes on Sunflower Oil Quality," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol.86, no.4, pp.393–400.
- [110] M. Buenrostro and A. C. López-Munguia, "Enzymatic extraction of avocado oil," *Biotechnol. Lett.*, vol.8, no.7, pp.505–506, Jul.1986.
- [111] L. A. Johnson, "Recovery, Refining, Converting, and Stabilizing Edible Fats and Oils," *Food Lipids*, 17-Apr-2002. [Online]. Available: <https://www.taylorfrancis.com/>. [Accessed: 11-Jul-2018].
- [112] S. Ferreira-Dias, D. G. Valente, and J. M. F. Abreu, "Comparison between ethanol and hexane for oil extraction from *Quercus suber* L. fruits," *Grasas Aceites*, vol.54, no.4, pp.378–383, Dec.2003.
- [113] F. Zhang, K. C. Rhee, and S. S. Koseoglu, "Isopropyl Alcohol Extraction of Cottonseed Collets: Efficiency and Performance," *J. Food Lipids*, vol.9, no.2, pp.147–160.
- [114] A. P. Gandhi *et al.*, "Studies on alternative solvents for the extraction of oil-I soybean," *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol.38, no.3, pp.369–375.
- [115] M. Parmentier, S. Guillemin, R. Barbar, M. Linder, and J. Fanni, "De nouveaux procédés d'extraction des huiles pour des produits finis de haute qualité," *Ol. Corps Gras Lipides*, vol.11, no.6, pp.377–380, Nov.2004.
- [116] P. Willems, "Gas assisted Mechanical Expression of oilseeds," Sep.2007.
- [117] M. J. Venter, P. Willems, N. J. M. Kuipers, and A. B. de Haan, "Gas assisted mechanical expression of cocoa butter from cocoa nibs and edible oils from oilseeds," *J. Supercrit. Fluids*, vol.37, no.3, pp.350–358, May 2006.
- [118] J. L. Luque-García and M. D. Luque de Castro, "Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: an expeditive approach for solid sample treatment: Application to the extraction of total fat from oleaginous seeds," *J. Chromatogr. A*, vol.1034, no.1, pp.237–242, Apr.2004.
- [119] N. Rombaut, A. -S. Tixier, A. Bily, and F. Chemat, "Green extraction processes of natural products as tools for biorefinery," *Biofuels Bioprod. Biorefining*, vol.8, no.4, pp.530–544.
- [120] A. Demirdöven and T. Baysal, "The Use of Ultrasound and Combined Technologies in Food Preservation," *Food Rev. Int.*, vol.25, no.1, pp.1–11, Dec.2008.
- [121] M. Romdhane and C. Gourdon, "Investigation in solid–liquid extraction: influence of ultrasound," *Chem. Eng. J.*, vol.87, no.1, pp.11–19, May 2002.
- [122] S. Chemat, A. Lagha, H. AitAmar, P. V. Bartels, and F. Chemat, "Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of carvone and limonene from caraway seeds," *Flavour Fragr. J.*, vol.19, no.3, pp.188–195.

- [123] Y. -C. Yang, M. -C. Wei, and S. -J. Hong, "Ultrasound-assisted extraction and quantitation of oils from *Syzygium aromaticum* flower bud (clove) with supercritical carbon dioxide," *J. Chromatogr. A*, vol.1323, pp.18–27, Jan.2014.
- [124] G. Brunner, "Supercritical fluids: technology and application to food processing," *J. Food Eng.*, vol.67, no.1, pp.21–33, Mar.2005.
- [125] H. Sovová and R. P. Stateva, "Supercritical fluid extraction from vegetable materials," *Rev. Chem. Eng.*, vol.27, no.3–4, pp.79–156, 2011.
- [126] K. Ganzler, A. Salgó, and K. Valkó, "Microwave extraction: A novel sample preparation method for chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol.371, pp.299–306, Dec.1986.
- [127] M. Virost, V. Tomao, C. Ginies, F. Visinoni, and F. Chemat, "Microwave-integrated extraction of total fats and oils," *J. Chromatogr. A*, vol.1196–1197, pp.57–64, Jul.2008.
- [128] A. Brachet, P. Christen, and J. -L. Veuthey, "Focused microwave-assisted extraction of cocaine and benzoylecgonine from coca leaves," *Phytochem. Anal.*, vol.13, no.3, pp.162–169.
- [129] G. Cravotto, L. Boffa, S. Mantegna, P. Perego, M. Avogadro, and P. Cintas, "Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves," *Ultrason. Sonochem.*, vol.15, no.5, pp.898–902, Jul.2008.
- [130] S. Jung, B. P. Lamsal, V. Stepien, L. A. Johnson, and P. A. Murphy, "Functionality of soy protein produced by enzyme-assisted extraction," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol.83, no.1, pp.71–78, Jan.2006.
- [131] P. Fernandes and J. M. S. Cabral, "Phytosterols: applications and recovery methods," *Bioresour. Technol.*, vol.98, no.12, pp.2335–2350, Sep.2007.
- [132] M. Tasan and M. Demirci, "Total and individual tocopherol contents of sunflower oil at different steps of refining," *Eur. Food Res. Technol.*, vol.220, no.3–4, pp.251–254, Mar.2005.
- [133] K. Warner and M. Gupta, "Potato Chip Quality and Frying Oil Stability of High Oleic Acid Soybean Oil," *J. Food Sci.*, vol.70, no.6, pp. s395–s400.
- [134] T. E. and M. Filipic, "Organophosphorous Pesticides - Mechanisms of Their Toxicity," *Pestic. - Impacts Pestic. Expo.*, 2011.
- [135] W. M. Caudle, J. R. Richardson, M. Wang, and G. W. Miller, "Perinatal Heptachlor Exposure Increases Expression of Presynaptic Dopaminergic Markers in Mouse Striatum," *NeuroToxicology*, vol.26, no.4, pp.721–728, Aug.2005.
- [136] D. Mackay, W. Y. Shiu, and K. -C. Ma, *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties of Environmental Fate for Organic Chemicals*. CRC Press, 1997.
- [137] M. M. E. Bouraie, A. A. E. Barbary, and M. Yehia, "Determination of Organochlorine Pesticide (OCPs) in Shallow Observation Wells from El-Rahawy Contaminated Area, Egypt," 2011.
- [138] M. Crane, C. Attwood, D. Sheahan, and S. Morris, "Toxicity and bioavailability of the organophosphorus insecticide pirimiphos methyl to the freshwater amphipod *Gammarus pulex* L. In laboratory and mesocosm systems," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol.18, no.7, pp.1456–1461.
- [139] A. V. F. Ngowi, T. J. Mbise, A. S. M. Ijani, L. London, and O. C. Ajayi, "Smallholder vegetable farmers in Northern Tanzania: Pesticides use practices, perceptions, cost and health effects," *Crop Prot.*, vol.26, no.11, pp.1617–1624, Nov.2007.



- [140] R. Krieger, *Handbook of Pesticide Toxicology, Two-Volume Set: Principles and Agents*. Academic Press, 2001.
- [141] F. Lacoste *et al.* , “Contrôle des composés indésirables dans les huiles végétales et mise en place d’observatoires,” *Ol. Corps Gras Lipides*, vol.12, no.5–6, pp.372–377, Sep.2005.
- [142] S. Dauguet *et al.* , “La filière oléagineuse se mobilise autour de la problématique des résidus d’insecticides,” *Ol. Corps Gras Lipides*, vol.13, no.6, pp.373–377, Nov.2006.
- [143] U. Bajwa and K. S. Sandhu, “Effect of handling and processing on pesticide residues in food- a review,” *J. Food Sci. Technol.* , vol.51, no.2, pp.201–220, Feb.2014.
- [144] P. Cabras *et al.* , “Pesticide Residues in Raisin Processing,” *J. Agric. Food Chem.* , vol.46, no.6, pp.2309–2311, Jun.1998.
- [145] M. F. Cengiz, M. Certel, B. Karakaş, and H. Göçmen, “Residue contents of captan and procymidone applied on tomatoes grown in greenhouses and their reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest culinary applications,” *Food Chem.* , vol.100, no.4, pp.1611–1619, Jan.2007.
- [146] M. L. Fernández-Cruz, M. Villarroya, S. Llanos, J. L. Alonso-Prados, and J. M. García-Baudín, “Field-Incurred Fenitrothion Residues in Kakis: Comparison of Individual Fruits, Composite Samples, and Peeled and Cooked Fruits,” *J. Agric. Food Chem.* , vol.52, no.4, pp.860–863, Feb.2004.
- [147] M. L. Fernández-Cruz, M. Barreda, M. Villarroya, A. Peruga, S. Llanos, and J. M. García-Baudín, “Captan and fenitrothion dissipation in field-treated cauliflowers and effect of household processing,” *Pest Manag. Sci.* , vol.62, no.7, pp.637–645.
- [148] T. Nagayama, “Behavior of Residual Organophosphorus Pesticides in Foodstuffs during Leaching or Cooking,” *J. Agric. Food Chem.* , vol.44, no.8, pp.2388–2393, Jan.1996.
- [149] M. Miyahara and Y. Saito, “Pesticide removal efficiencies of soybean oil refining processes,” *J. Agric. Food Chem.* , vol.41, no.5, pp.731–734, May 1993.
- [150] T. Fukazawa, T. Tsutsumi, S. Tokairin, H. Ehara, T. Maruyama, and I. Niiya, “Behavior of Organophosphorus Pesticides Obtained from Oils by Refining Treatment,” *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* , vol.48, no.3, pp.247–251,261, Mar.1999.
- [151] M. V. R. Méndez \*, I. P. D. L. Rosa, A. J. Márquez, and M. U. Ojeda, “Elimination of pesticides in olive oil by refining using bleaching and deodorization,” *Food Addit. Contam.* , vol.22, no.1, pp.23–30, Jan.2005.
- [152] T. Fukazawa, T. Kobayashi, S. Tokairin, K. Chimi, T. Maruyama, and T. Yanagita, “Behavior of N-Methylcarbamate Pesticides during Refinement Processing of Edible Oils,” *J. Oleo Sci.* , vol.56, no.2, pp.65–71, 2007.
- [153] L. Zhao, J. Ge, F. Liu, and N. Jiang, “Effects of storage and processing on residue levels of chlorpyrifos in soybeans,” *Food Chem.* , vol.150, pp.182–186, May 2014.
- [154] N. Louka and K. Allaf, “Expansion ratio and color improvement of dried vegetables texturized by a new process ‘Controlled Sudden Decompression to the vacuum’: Application to potatoes, carrots and onions,” *J. Food Eng.* , vol.65, no.2, pp.233–243, Nov.2004.
- [155] T. Iguedjal, N. Louka, and K. Allaf, “Sorption isotherms of potato slices dried and texturized by controlled sudden decompression,” *J. Food Eng.* , vol.85, no.2, pp.180–190, Mar.2008.

- [156] T. J. Mason, "Ultrasound in synthetic organic chemistry," *Chem. Soc. Rev.* , vol.26, no.6, pp.443–451, Jan.1997.
- [157] M. H. Cheng and K. A. Rosentrater, "Economic feasibility analysis of soybean oil production by hexane extraction," *Ind. Crops Prod.* , vol.108, no. February, pp.775–785, 2017.
- [158] Hammond Earl G. , Johnson Lawrence A. , Su Caiping, Wang Tong, and White Pamela J. , "Soybean Oil," *Baileys Ind. Oil Fat Prod.* , Jul.2005.
- [159] A. Rosenthal, D. L. Pyle, and K. Niranjana, "Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction," *Enzyme Microb. Technol.* , vol.19, no.6, pp.402–420, 1996.
- [160] E. E. Perez, A. A. Carelli, and G. H. Crapiste, "Temperature-dependent diffusion coefficient of oil from different sunflower seeds during extraction with hexane," *J. Food Eng.* , vol.105, no.1, pp.180–185, 2011.
- [161] S. J. Britz, D. F. Kremer, and W. J. Kenworthy, "Tocopherols in Soybean Seeds: Genetic Variation and Environmental Effects in Field-Grown Crops," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.85, no.10, pp.931–936, Oct.2008.
- [162] T. Brumm, C. Hurburgh, and G. Rippke, "Quality of the 2004 Soybean Crop from the United States," *Agric. Biosyst. Eng. Tech. Rep. White Pap.* , Nov.2004.
- [163] M. -H. Cheng, J. J. K. Sekhon, K. A. Rosentrater, T. Wang, S. Jung, and L. A. Johnson, "Environmental impact assessment of soybean oil production: Extruding-expelling process, hexane extraction and aqueous extraction," *Food Bioprod. Process.* , vol.108, pp.58–68, Mar.2018.
- [164] R. F. Beims *et al.* , "Experimental data of thermal cracking of soybean oil and blends with hydrogenated fat," *Data Brief*, vol.17, pp.442–451, Apr.2018.
- [165] F. Zhang, S. S. Koseoglu, and K. C. Rhee, "Effects of expander process on the phospholipids in soybean oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.71, no.10, pp.1145–1148, Oct.1994.
- [166] Johnson L. A. and Lusas E. W. , "Comparison of alternative solvents for oils extraction," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.60, no.2Part1, pp.229–242, Feb.1983.
- [167] M. Mat Yusoff, M. H. Gordon, and K. Niranjana, "Aqueous enzyme assisted oil extraction from oilseeds and emulsion de-emulsifying methods: A review," *Trends Food Sci. Technol.* , vol.41, no.1, pp.60–82, Jan.2015.
- [168] B. Ben Amor and K. Allaf, "Impact of texturing using instant pressure drop treatment prior to solvent extraction of anthocyanins from Malaysian Roselle (*Hibiscus sabdariffa*)," *Food Chem.* , vol.115, no.3, pp.820–825, Aug.2009.
- [169] T. Allaf and K. Allaf, Eds. , *Instant Controlled Pressure Drop (D. I. C. ) in Food Processing: From Fundamental to Industrial Applications*. New York: Springer-Verlag, 2014.
- [170] "ISO 659:1998 - Oilseeds -- Determination of oil content (Reference method). " [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/23297.html>. [Accessed: 05-Apr-2018].
- [171] S. Ben-Youssef, J. Fakhfakh, C. Breil, M. Abert-Vian, F. Chemat, and N. Allouche, "Green extraction procedures of lipids from Tunisian date palm seeds," *Ind. Crops Prod.* , vol.108, pp.520–525, Dec.2017.

- [172] M. B. Fernández, E. E. Perez, G. H. Crapiste, and S. M. Nolasco, "Kinetic study of canola oil and tocopherol extraction: Parameter comparison of nonlinear models," *J. Food Eng.* , vol.111, no.4, pp.682–689, Aug.2012.
- [173] N. Lebovka, E. Vorobiev, and F. Chemat, *Enhancing Extraction Processes in the Food Industry*. CRC Press, 2016.
- [174] K. Bouallegue, T. Allaf, C. Besombes, R. B. Younes, and K. Allaf, "Phenomenological modeling and intensification of texturing/grinding-assisted solvent oil extraction: case of date seeds (Phoenix dactylifera L. )," *Arab. J. Chem.* , Mar.2015.
- [175] de Carvalho Claudio Guilherme Portela *et al.* , "Fatty Acid Profiles in Sunflower Grains During Storage in Different Environments," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.95, no.1, pp.61–67, Feb.2018.
- [176] D. Q. Nguyen, "Étude comparative expérimentale des opérations d'atomisation et d'autovaporisation : application à la gomme arabique et au soja," phdthesis, Université de La Rochelle, 2014.
- [177] K. BOUALLEGUE, T. ALLAF, C. N. VAN, and R. BEN, "Impact of texturing/cooling by Instant controlled pressure drop DIC on pressing and/or solvent extraction of vegetal oil," *Int. J. Eng. Res.* , vol.2, no.1, p.12, Jan.2016.
- [178] K. Liu, *Soybeans: Chemistry, Technology and Utilization*. Springer US, 1997.
- [179] T. P. Hensarling and T. J. Jacks, "Solvent extraction of lipids from soybeans with acidic hexane," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.60, no.4, pp.783–784, Apr.1983.
- [180] H. Kadi, S. Meziane, and O. Lamrous, "Kinetic study of oil extraction from olive foot cake," *Grasas Aceites Esp.* , 2006.
- [181] M. B. Fernández, E. E. Perez, G. H. Crapiste, and S. M. Nolasco, "Kinetic study of canola oil and tocopherol extraction: Parameter comparison of nonlinear models," *J. Food Eng.* , vol.111, no.4, pp.682–689, Aug.2012.
- [182] A. G. Serrato, "Extraction of oil from soybeans," *J. Am. Oil Chem. Soc.* , vol.58, no.3, pp.157–159, Mar.1981.
- [183] K. Bouallegue, T. Allaf, C. Besombes, R. B. Younes, and K. Allaf, "Phenomenological modeling and intensification of texturing/grinding-assisted solvent oil extraction: case of date seeds (Phoenix dactylifera L. )," *Arab. J. Chem.* , Mar.2015.
- [184] "Green extraction processes of natural products as tools for biorefinery - Rombaut - 2014 - Biofuels, Bioproducts and Biorefining - Wiley Online Library. " [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/bbb.1486>. [Accessed: 19-Jun-2018].
- [185] Z. Pan, W. Qu, H. Ma, G. G. Atungulu, and T. H. McHugh, "Continuous and pulsed ultrasound-assisted extractions of antioxidants from pomegranate peel," *Ultrason. Sonochem.* , vol.18, no.5, pp.1249–1257, Sep.2011.
- [186] T. J. Mason, "Sonochemistry: Uses of Ultrasound in Chemistry and Related Disciplines," in *Ultrasound Angioplasty*, Springer, Boston, MA, 1996, pp.25–54.
- [187] B. Ben Amor and K. Allaf, "Impact of texturing using instant pressure drop treatment prior to solvent extraction of anthocyanins from Malaysian Roselle (Hibiscus sabdariffa)," *Food Chem.* , vol.115, no.3, pp.820–825, Aug.2009.

- [188] S. Mounir, T. Allaf, B. Berka, A. Hassani, and K. Allaf, "Instant Controlled Pressure Drop technology: From a new fundamental approach of instantaneous transitory thermodynamics to large industrial applications on high performance–high controlled quality unit operations," *Comptes Rendus Chim.* , vol.17, no.3, pp.261–267, Mar.2014.
- [189] M. Paiva, "Méthode nouvelle de résolution de l'équation de transport de matière dans un milieu hétérogène avec diffusion (application au transport des gaz dans le poumon humain)," *Biophysik*, vol.8, no.4, pp.280–291, Dec.1972.
- [190] N. Rombaut, A. -S. Tixier, A. Bily, and F. Chemat, "Green extraction processes of natural products as tools for biorefinery," *Biofuels Bioprod. Biorefining*, vol.8, 8, no.4, 4, Jun.2018.
- [191] Z. Knežević and M. Serdar, "Screening of fresh fruit and vegetables for pesticide residues on Croatian market," *Food Control*, vol.20, no.4, pp.419–422, Apr.2009.
- [192] F. Lacoste *et al.* , "Contrôle des composés indésirables dans les huiles végétales et mise en place d'observatoires," *Ol. Corps Gras Lipides*, vol.12, no.5–6, pp.372–377, Sep.2005.
- [193] S. Dauguet *et al.* , "La filière oléagineuse se mobilise autour de la problématique des résidus d'insecticides," *Ol. Corps Gras Lipides*, vol.13, no.6, pp.373–377, Nov.2006.
- [194] A. M. Balinova, R. I. Mladenova, and D. D. Shtereva, "Effects of processing on pesticide residues in peaches intended for baby food," *Food Addit. Contam.* , vol.23, no.9, pp.895–901, Sep.2006.
- [195] C. G. Joseph, G. L. Puma, A. Bono, Y. H. Taufiq-Yap, and D. Krishnaiah, "Operating parameters and synergistic effects of combining ultrasound and ultraviolet irradiation in the degradation of 2,4,6-trichlorophenol," *Desalination*, vol.276, no.1, pp.303–309, Aug.2011.
- [196] S. Mosleh, M. R. Rahimi, M. Ghaedi, K. Dashtian, and S. Hajati, "Photocatalytic degradation of binary mixture of toxic dyes by HKUST-1 MOF and HKUST-1-SBA-15 in a rotating packed bed reactor under blue LED illumination: central composite design optimization," *RSC Adv.* , vol.6, no.21, pp.17204–17214, 2016.
- [197] S. M. (Andong N. U. Kang and M. G. (Andong N. U. Lee, "Fate of Some Pesticides during Brining and Cooking of Chinese Cabbage and Spinach," *Food Sci. Biotechnol.* , 2005.
- [198] M. V. R. Méndez \*, I. P. D. L. Rosa, A. J. Márquez, and M. U. Ojeda, "Elimination of pesticides in olive oil by refining using bleaching and deodorization," *Food Addit. Contam.* , vol.22, no.1, pp.23–30, Jan.2005.
- [199] U. Uygun, B. Senoz, S. Öztürk, and H. Koxsel, "Degradation of organophosphorus pesticides in wheat during cookie processing," *Food Chem.* , vol.117, no.2, pp.261–264, Nov.2009.
- [200] T. Đorđević and R. Đurović-Pejčev, "Food processing as a means for pesticide residue dissipation," *Pestic. Fitomedicina*, vol.31, no.3–4, pp.89–105, 2016.
- [201] J. Sharma, S. Satya, V. Kumar, and D. K. Tewary, "Dissipation of pesticides during bread-making," *Chem. Health Saf.* , vol.12, no.1, pp.17–22, Jan.2005.
- [202] P. Cabras *et al.* , "Pesticide Residues in Raisin Processing," *J. Agric. Food Chem.* , vol.46, no.6, pp.2309–2311, Jun.1998.
- [203] A. Shabeer T. P. *et al.* , "Residue dissipation and processing factor for dimethomorph, famoxadone and cymoxanil during raisin preparation," *Food Chem.* , vol.170, pp.180–185, Mar.2015.

- [204] M. Miyahara and Y. Saito, "Pesticide removal efficiencies of soybean oil refining processes," *J. Agric. Food Chem.* , vol.41, no.5, pp.731–734, May 1993.
- [205] T. Fukazawa, T. Kobayashi, S. Tokairin, K. Chimi, T. Maruyama, and T. Yanagita, "Behavior of N-Methylcarbamate Pesticides during Refinement Processing of Edible Oils," *J. Oleo Sci.* , vol.56, no.2, pp.65–71, 2007.
- [206] T. Fukazawa, T. Tsutsumi, S. Tokairin, H. Ehara, T. Maruyama, and I. Niiya, "Behavior of Organophosphorus Pesticides Obtained from Oils by Refining Treatment," *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* , vol.48, no.3, pp.247-251,261, Mar.1999.