



HAL
open science

Étude de l'extraction des huiles végétales en milieu aqueux assistée par des tensioactifs

Yancie Gagnon

► **To cite this version:**

Yancie Gagnon. Étude de l'extraction des huiles végétales en milieu aqueux assistée par des tensioactifs. Génie des procédés. Université de Technologie de Compiègne, 2021. Français. NNT : 2021COMP2654 . tel-03667948

HAL Id: tel-03667948

<https://theses.hal.science/tel-03667948v1>

Submitted on 13 May 2022

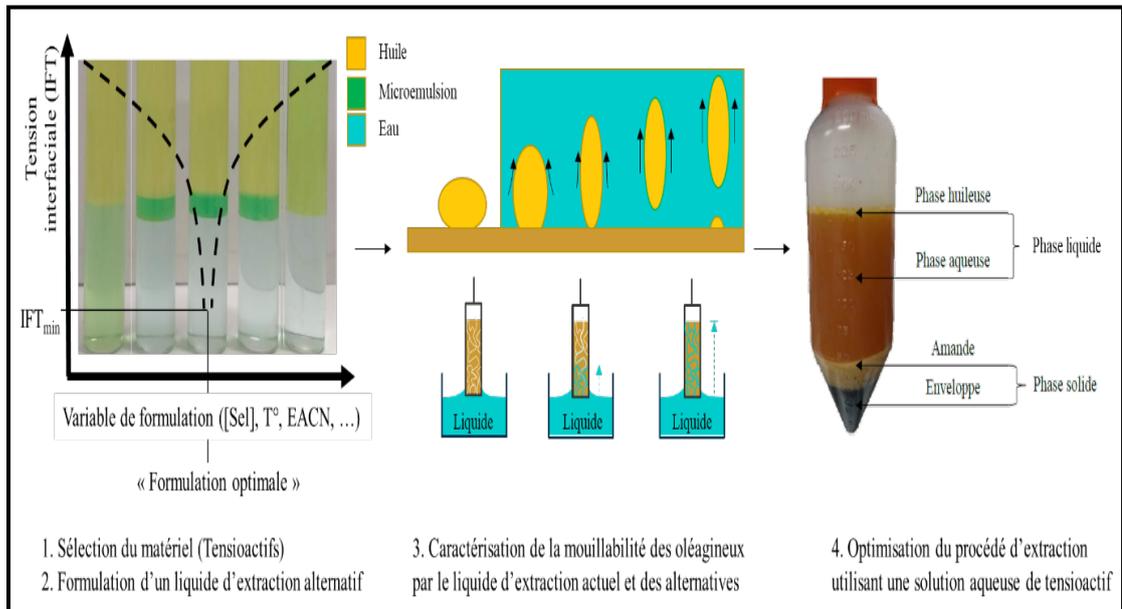
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

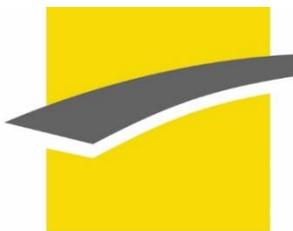
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Par Yancie GAGNON

Étude de l'extraction des huiles végétales en milieu aqueux assistée par des tensioactifs

Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur de l'UTC





utc Docteur
Formation

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE DE
COMPIÈGNE

Présentée par Madame Yancie Gagnon

en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE DE COMPIÈGNE

École doctorale : Sciences pour l'ingénieur

Spécialité : Génie des Procédés

Unité de recherche : Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable (TIMR)

**Étude de l'extraction des huiles végétales en milieu aqueux
assistée par des tensioactifs**

Thèse soutenue à Compiègne

Le 17 décembre 2021

Devant le jury composé de

Pr. Jean-Louis LANOISELLÉ, Université Bretagne Sud

Pr. Fernando LEAL-CALDERON, Bordeaux INP

Dr. Valérie MOLINIER, Total Énergies

Dr. Audrey DRELICH, Université de Technologie de Compiègne

Pr. Catherine SARAZIN, Université de Picardie Jules Verne

Pr. Romdhane KAROUI, Université d'Artois

Dr. Elisabeth VAN HECKE, Université de Technologie de Compiègne

Dr. Houcine MHEMDI, ESCOM

Dr. Frédéric DELBECQ, ESCOM

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Examinatrice

Examinatrice

Examineur

Directrice de thèse

Directeur de thèse

Invité

“UNLESS someone like you cares a whole awful lot, nothing is going to get better. It's not.”

— Dr. Seuss, *The Lorax* (1971)

Table des matières

Résumé / Abstract	9
Listes des Tableaux, Figures, Abréviations et symboles	11
Introduction générale.....	23
Chapitre 1 : État de l'art	29
1. Les oléagineux	31
1.1. Généralités	31
1.2. Données économiques	31
1.3. Structure des oléagineux	33
1.4. Les huiles végétales	35
1.5. Le tourteau	38
2. Procédé de transformation	39
2.1. Historique.....	39
2.2. Récolte et conditionnement des graines.....	39
2.3. Opérations de transformation.....	41
2.4. Raffinage.....	47
2.5. Analyse du procédé conventionnel dans le contexte sociétal actuel.....	48
2.6. Les procédés alternatifs	49
3. L'extraction aqueuse assistée par tensioactifs	56
3.1. Tension interfaciale et immiscibilité.....	56
3.2. Tensioactifs	57
3.3. Tensioactifs et graines oléagineuses	67
3.4. Conditions opératoires du procédé	72
3.5. Qualité des produits	73
3.6. Analyse du procédé d'extraction aqueux assisté par des tensioactifs.....	73
4. Positionnement et objectifs de l'étude.....	75
Références.....	77

Chapitre 2 : Sélection et caractérisation des tensioactifs.....	87
1. Introduction.....	89
2. Matériels	91
2.1. Tensioactifs rallongés	91
2.2. Tensioactifs conventionnels pétro-sourcés	93
2.3. Tensioactifs agro/biosourcés.....	94
2.4. Autres ingrédients pour la formulation.....	98
3. Méthodes.....	99
3.1. Analyse du comportement des phases	99
3.2. Étude des propriétés interfaciales	101
3.3. Étude des propriétés superficielles.....	103
3.4. Formulation des solutions optimales	106
4. Résultats et discussion	107
4.1. Étude préliminaire : Comportement des phases	107
4.2. Étude des propriétés interfaciales des tensioactifs rallongés	111
4.3. Recherche de tensioactifs alternatifs biosourcés.....	114
4.4. Caractérisation fine des tensioactifs sélectionnés.....	115
4.5. Formulation optimale des tensioactifs sélectionnés.....	121
5. Synthèse de la sélection et de la caractérisation des tensioactifs.....	125
Références.....	127
Chapitre 3 : Étude des systèmes liquide-graines oléagineuses	131
1. Introduction.....	133
2. Matériels	134
2.1. Graines oléagineuses.....	134
2.2. Liquides	137
3. Méthodes.....	139
3.1. Mesure de l'angle de contact par la méthode de Washburn	139
3.2. Mesure de l'imbibition spontanée par la méthode d'Amott	142
4. Résultats et discussion	144

4.1. Étude de la mouillabilité par la méthode de Washburn	144
4.2. Étude de l'imbibition spontanée par la méthode d'Amott	161
5. Synthèse de l'étude des systèmes liquides-graines oléagineuses	164
Références.....	167
Chapitre 4 : Étude et développement d'un procédé d'extraction aqueuse assistée par tensioactifs.....	169
1. Introduction.....	171
2. Matériels	172
2.1. Tourteau de colza.....	172
2.2. Solutions de tensioactifs	172
3. Méthodes.....	174
3.1. Diffusion aqueuse assistée par tensioactifs.....	174
3.2. Pressage assisté par tensioactifs.....	175
4. Résultats et discussion	181
4.1. Diffusion aqueuse assistée par tensioactifs.....	181
4.2. Pressage assisté par tensioactifs.....	186
5. Synthèse de l'étude et du développement d'un procédé d'extraction aqueuse assistée par des tensioactifs	193
Références.....	195
Conclusion et perspectives.....	197
Annexes	201
Valorisation scientifique	207
Remerciements	209

Résumé

L'une des préoccupations actuelles majeures des acteurs de la trituration repose sur l'identification d'une alternative au procédé utilisant l'hexane en raison de son impact sur l'environnement, la qualité des produits et la santé humaine. L'utilisation de l'eau comme solvant de substitution présente plusieurs avantages, mais cette piste a été longtemps écartée en raison de la non miscibilité de l'eau et des huiles. La solution proposée suggère d'utiliser une solution aqueuse de tensioactifs permettant la réduction de la tension interfaciale entre l'eau et l'huile sous les 10^{-2} mN/m (i.e. la formation de microémulsion).

Cette thèse vise donc à étudier l'extraction des huiles végétales à partir de graines oléagineuses en milieux aqueux en présence de tensioactifs. L'objectif principal est d'acquérir une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu et notamment des interactions physicochimiques entre les différents composés du système.

Différentes questions ont été abordées dans cette thèse de façon à prendre en considération pas à pas le rôle et l'impact de chaque constituant du système. D'abord, la caractérisation physicochimique de différents types de tensioactifs, en particulier les tensioactifs dits rallongés et les tensioactifs biosourcés largement moins étudiés dans la littérature, a permis de sélectionner ceux capables de solubiliser un maximum d'huile végétale dans l'eau. Ensuite, les systèmes étudiés se complexifient par la prise en compte des graines oléagineuses, et donc de l'interface solide-liquide jamais étudiée dans la littérature. Des hypothèses quant aux mécanismes d'action des tensioactifs sur la modification de la mouillabilité des surfaces oléagineuses ont pu être proposées. Finalement, l'étude du procédé d'extraction a été abordée. L'influence des paramètres opératoires sur les rendements d'extraction a été appréhendée. Les résultats obtenus offrent des perspectives de poursuite, dans le but d'envisager l'émergence de cette technologie à l'échelle industrielle.

Mots clés : oléagineux, huile végétale, extraction, tensioactif, tension interfaciale ultra-faible, microémulsion, mouillabilité, Washburn

Abstract

One of the major current concerns in the crushing industry is to identify an alternative to the process that uses hexane because of its impact on the environment, product quality, and human health. The use of water as a substitute solvent has several advantages, but this path has long been set apart due to the immiscibility of water and oils. The proposed solution suggests using an aqueous solution of surfactants allowing the reduction of the interfacial tension between water and oil below 10^{-2} mN/m (i.e., the formation of microemulsion).

This thesis, therefore, aims to study the extraction of vegetable oils from oilseeds in aqueous media in the presence of surfactants. The main objective is to acquire a better understanding of the mechanisms involved, in particular, the physicochemical interactions between the different compounds of the system.

Different questions have been addressed in this thesis to consider step by step the role and the impact of each constituent of the system. First, the physicochemical characterization of different types of surfactants, in particular, the so-called extended surfactants and bio-based surfactants that are largely less studied in the literature, which made it possible to select those capable of solubilizing a maximum of vegetable oil in water. Then, the studied systems become more complex by considering the oilseeds, therefore the solid-liquid interface, which has never been studied in the literature. Hypotheses as to the mechanisms of action of surfactants on the wettability modification of oleaginous surfaces have been proposed. Finally, the study of the extraction process was approached. The influence of the operating parameters on the extraction yields has been apprehended. The results obtained offer prospects for further action to consider the emergence of this technology on an industrial scale.

Key words: oilseeds, vegetable oil, extraction, surfactant, ultra-low interfacial tension, microemulsion, wettability, Washburn

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Teneur moyenne en lipides de quelques espèces végétales [1]–[3].....	31
Tableau 1-2 : Composition moyenne en acides gras des huiles des neuf grandes cultures d'oléagineux [3]	36
Tableau 1-3 : Comparatif d'une sélection de solvants alternatifs [43], [44].....	51
Tableau 1-4 : Conditions optimales d'extraction des huiles végétales en milieu supercritique.....	53
Tableau 1-5 : Différences majeures et fondamentales entre les (macro)émulsions et les microémulsions [95].....	60
Tableau 1-6 : EACN calculé à l'aide de l'équation (1-3), pour différentes huiles végétales en fonction de la longueur moyenne de la chaîne des acides gras saturés (ASC) et du pourcentage de chaînes d'acides gras insaturés (UC) (adapté de Wittayapanyanon <i>et al.</i> (2006) [101])	64
Tableau 1-7 : Méthodes conventionnelles pour évaluer l'angle de contact d'une poudre (à partir de [113]).....	68
Tableau 2-1 : Variation de la longueur de la chaîne aliphatique des quatre tensioactifs de références	91
Tableau 2-2 : Variation structurale des deux tensioactifs rallongés non-ioniques.....	92
Tableau 2-3 : Structure des quatre différents tensioactifs conventionnels sélectionnés	94
Tableau 2-4 : Détermination des propriétés de surfaces pour les tensioactifs rallongés de référence à partir des résultats de la CMC	116
Tableau 2-5 : Valeurs de salinité optimale pour l'huile de colza en présence de chaque tensioactif (concentration 0,1 %), et EACN associé.....	122
Tableau 2-6 : Concentration micromicellaire critique ($C_{\mu C}$) des tensioactifs avec l'huile de colza	124
Tableau 3-1 : Propriétés physicochimiques des solides à l'étude	137
Tableau 3-2 : Propriétés physicochimiques des liquides à 20 °C.	138
Tableau 3-3 : Références de la mouillabilité d'un solide par la valeur de l'angle de contact que forme le liquide	139
Tableau 3-4 : Porosité des lits déterminée par le pycnomètre ou à partir du volume réel de chaque liquide imbibé par l'expériences d'ascension capillaire (ϵ_{eff})	148
Tableau 3-5 : Angles de contact déterminés par ascension capillaire, en supposant que l'huile de colza est un liquide parfaitement mouillant (*)......	152

Liste des tableaux

Tableau 3-6 : Porosité des lits déterminée à partir du volume réel de chaque liquide imbibé par l'expérience d'ascension capillaire (ϵ_{eff})	158
Tableau 3-7 : Angle de contact déterminé par ascension capillaire de l'huile, en fonction de la nature du tensioactif enrobant, en supposant que le tensioactif 145 a permis un mouillage parfait (*).	160
Tableau 4-1 : Propriétés physicochimiques des solides à l'étude	172
Tableau 4-2 : Formulations optimales des solutions aqueuses pour la solubilisation de l'huile de colza	173
Tableau 4-3 : Domaine expérimental pour les plans d'expériences	178
Tableau 4-4 : Matrice des essais pour un plan composite centré à 3 facteurs.....	179
Tableau 4-5 : Modèles obtenus pour chaque solution aqueuse et leur fiabilité	189
Tableau 4-6 : Gains moyens en rendement d'extraction pour les solutions aqueuses assistées de tensioactifs.....	191

Liste des figures

Figure 1-1 : Production des principaux oléagineux dans l'Union Européenne : colza, tournesol et soja [5].....	32
Figure 1-2 : Évolution de la production (A) des neuf principales cultures oléagineuses, (B) de leurs huiles végétales et (C) tourteaux de 1961 à 2022, par grandes zones géographiques, à partir des données de l'USDA [7]	32
Figure 1-3 : (A) Coupe transversale d'une graine de colza montrant une pellicule de protection, l'embryon et deux cotylédons matures, barre = 200 μm [11], (B) Composition chimique moyenne sur une base sèche (wt %) d'une graine de colza et de ses fractions [12].....	34
Figure 1-4 : (a) Schématisation de l'huile à l'intérieur des oléosomes, (b) Image de microscopie confocale d'oléosomes de tournesol, les lipides sont représentés en vert et les protéines en rouge [14]	34
Figure 1-5 : (A) Microphotographie d'une section de graine de colza mature (1 mm d'épaisseur), grossissement x 580, (B) et (C) Images de microscopie électronique en transmission montrant la structure des cellules de cotylédons d'une graine de colza mature, grossissement x 3700 [15]....	35
Figure 1-6 : Projection de Fisher d'un triglycéride, $R_{1,2,3}$ = chaînes aliphatiques	36
Figure 1-7 : Frise chronologie du procédé d'extraction des huiles végétales (données extraites de [23]).....	39
Figure 1-8 : Schématisation du procédé général de trituration des graines oléagineuses, valeurs associées aux graines de colza [27].....	41
Figure 1-9 : Imagerie confocale d'arachide avec les réactif Nile red pour le marquage de la matière grasse en rouge et FTIC (Fluorescein isothiocyanate isomer) pour le marquage des gras protéines en vert. Les oléosomes coalescés sont notés par la lettre C, les débris de membranes cellulaires par les lettres CWD et ICC représente des cellules du cotylédon intactes. (c) représente des arachides avec 11 passages rapides dans l'aplatisseur, (i) des arachides avec 3 passages lents dans l'aplatisseur [32].....	43
Figure 1-10 : Imagerie confocale d'arachide avec les réactif Nile red pour le marquage de la matière grasse (O) en rouge et FTIC (Fluorescein isothiocyanate isomer) pour le marquage des gras protéines (P) en vert. Les oléosomes qui coalescent sont notés par la lettre C et les membranes cellulaires par les lettres CW. (a) et (b) sont respectivement les arachides crues et grillées [32].	44
Figure 1-11 : Représentation schématique d'une presse à vis [30].....	45
Figure 1-12 : Raffinage par voie chimique [40].....	47
Figure 1-13 : Raffinage par voie physique [40]	48
Figure 1-14 : Schéma des arrangements de vis Reinartz (A) et Olexa (B) [30].....	50

Liste des figures

Figure 1-15 : Principe d'extraction par CO ₂ supercritique à partir du diagramme de phases.....	52
Figure 1-16 : Flux du processus d'extraction aqueux [66].....	54
Figure 1-17 : Représentation des différentes classes de tensioactifs.....	57
Figure 1-18 : Évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactifs (exemple tensioactifs formant des micelles directes)	58
Figure 1-19 : Différents types de microémulsions et leur structure	60
Figure 1-20 : Variation du type de microémulsion grâce aux variables de formulation.....	62
Figure 1-21 : Relation tension interfaciale et HLD	62
Figure 1-22 : Diagramme de phase des microémulsions Winsor selon la concentration de tensioactifs et en fonction de la variable de balayage choisie (cas sans alcool)	63
Figure 1-23 : Salinité optimale, <i>LnS</i> *, en fonction du nombre de carbone de l'alcane équivalent, EACN, calculée à partir de l'équation 1-4 et des données de Salager (2001) [86], pour quatre tensioactifs ioniques conventionnels	65
Figure 1-24 : Formules chimiques typiques de molécules tensioactives conventionnelle (a) et rallongée (b). Cas des tensioactifs comportant une chaîne de 12 carbones et une tête sulfatée.....	65
Figure 1-25 : Différents scénarios d'une goutte de liquide sur une surface. (A) la goutte mouille le solide et s'étale sur la surface ($\theta < 90^\circ$). (B) la goutte ne mouille pas le solide et forme une sphère ($\theta > 90^\circ$). (C) la surface est rugueuse et l'angle de contact peut différer entre à l'échelle macroscopique et microscopique (adapté de [109]).....	67
Figure 2-1 : Structure des quatre tensioactifs de références utilisés pour la production de microémulsions d'huile végétale.....	91
Figure 2-2 : Structure des deux tensioactifs rallongés non-ioniques commerciaux.....	92
Figure 2-3 : Structure générale des tensioactifs APG	94
Figure 2-4 : Structure générale des tensioactifs Brij	95
Figure 2-5 : Structure générale du polyricinoléate de polyglycérol (PGPR) (R = COCCC...).....	96
Figure 2-6 : Structure générale des rhamnolipides.....	96
Figure 2-7 : Structure générale des esters de sorbitane (Span)	97
Figure 2-8 : Structure générale des esters de sorbitane polyéthoxylés (Tween).....	97
Figure 2-9 : Méthode HLD, corrélation entre le comportement des phases et la tension interfaciale (Adapté de Salager, 2001 [7])	99
Figure 2-10 : Exemples de formes de gouttes en fonction de la tension interfaciale et de la vitesse de rotation.....	102
Figure 2-11 : Schématisation de la méthode de la lame de Wilhelmy	105

Figure 2-12 : Photographies des scans en salinité (de la gauche vers la droite, la concentration en sel augmente de 1 % par tube entre 0,5 et 9,5 %). (Tensioactifs : 1 %, Co-tensioactifs (Butan-2-ol) : 3 %, Température 20-25 °C, Huile de colza).....	107
Figure 2-13 : Photographies des scans en salinité (de la gauche vers la droite, la concentration en sel augmente de 1 % par tube entre 0,5 et 9,5 %). (Tensioactifs : 1 %, Co-tensioactifs (Butan-2-ol) : 3 %, Température 20-25 °C, Huile de colza).....	108
Figure 2-14 : Photographies des scans en salinité et en température (Tensioactifs : 1 %, Co-tensioactifs (Butan-2-ol) : 3 %, Huile de colza).....	109
Figure 2-15 : Photographies des scans en salinité (de la gauche vers la droite, la concentration en sel augmente de 1 % par tube entre 0,5 et 9,5 %). (Tensioactifs : 1 %, Co-tensioactifs (Butan-2-ol) : 3 %, Température 20-25 °C, Huile de colza).....	110
Figure 2-16 : Tension interfaciales entre les solutions aqueuses utilisées pour l'analyse du comportement des phases et l'huile de colza	111
Figure 2-17 : Impact de la température sur la variation de la tension interfaciale pour des solutions de tensioactifs à 0,1 % avec une variation de la concentration en NaCl entre 0 et 9,5 % (valeurs croissantes en fonction de la taille et du degré d'obscurité des points).....	112
Figure 2-18 : Évolution de la tension interfaciale en fonction de la température pour différentes solutions de tensioactifs à 0,1 % dont la concentration en NaCl est fixée à 9,5 %	114
Figure 2-19 : Variation de la salinité optimale ($\pm 0,25$ %) en fonction du nombre de carbone (ACN) de l'alcane. Tensioactifs G12 à 0,1 %.....	120
Figure 2-20 : Corrélation entre le logarithme de la salinité optimale en fonction de la longueur de l'huile. Concentration en Tensioactifs : 0,1 %.....	120
Figure 2-21 : Évolution de la tension interfaciale entre l'huile de colza et la solution aqueuse de tensioactif à 0,1% en fonction de la concentration en NaCl, à température ambiante pour les tensioactifs rallongés (Gauche), et lors d'un balayage en température, pour le tensioactif Tween 80 (Droite)	122
Figure 2-22 : Évolution de la tension interfaciale entre l'huile de colza et la solution aqueuse de tensioactif en fonction de la concentration en tensioactif, à température ambiante (concentration en sel variable selon la salinité optimale de chaque tensioactif) pour les tensioactifs rallongés (Gauche), et lors d'un balayage en température, à 17 % en sel, pour le tensioactif Tween 80 (Droite).....	123
Figure 3-1 : Photo des graines de colza utilisées lors de ce travail de thèse	134
Figure 3-2 : Photo des flocons de colza après aplatissage (gauche) à l'aide de l'aplatisseur à rouleaux rotatif Grenier (droite).....	134
Figure 3-3 : Schéma (Gauche) et photographie (Droite) de la presse Komet S87G.....	135

Liste des figures

Figure 3-4 : Accessoires de la presse Komet utilisés lors de ces travaux de thèse. (Gauche) Foureau, (Droite) filières de 15 à 6 mm de diamètre interne de la gauche vers la droite et (Bas) vis.	135
Figure 3-5 : Photos du tourteau de colza (Gauche) et de la poudre de tourteaux de colza (Droite)	136
Figure 3-6 : Images MEB de la surface des particules (Gauche = graines, Droite = tourteau) ...	137
Figure 3-7 : Rappel des structures des tensioactifs rallongés (Gauche) et du Tween 80 (droite)	138
Figure 3-8 : Représentation schématique de l'équipement	140
Figure 3-9 : Profil type de l'ascension capillaire, en termes de carré de la masse (m^2) d'un liquide montant dans un lit en fonction du temps (t) (Adapté de [13]). Représentations schématiques de (A) l'imbibition du filtre et du ménisque, (B) la montée du liquide dans le lit poreux et (C) l'obtention d'un état stationnaire montrant que le liquide est monté jusqu'au sommet du lit.	140
Figure 3-10 : 1,000 g de farine de tourteaux dans un tube en verre (A) avant le protocole de compactage et compression, (B) après la procédure de compression et (C) après l'expérience d'ascension capillaire avec l'heptane.	141
Figure 3-11 : Profils m^2-t de (A) l'eau, (B) l'heptane, (C) le MeTHF, (D) l'hexadécane et (E) l'huile de colza à travers les lits de graines (lignes pointillées) et de tourteau (lignes continues) en poudres dont un changement de référentiel a été effectué, par exclusion des premiers instants de mouillage du filtre et du ménisque. Trois répétitions.....	145
Figure 3-12 : Prise de volume maximale dans les lits de graines et de tourteau de presse	148
Figure 3-13 : Modélisation des expériences d'ascension capillaire d'heptane. Données expérimentales (lignes noires) pour les graines (ligne pointillée) et le tourteau (ligne continue). Modèle cubique (Éq.3-2) pour les graines broyées (ligne rouge) et loi de Washburn (Éq.1-10) pour le tourteau (ligne orange).	150
Figure 3-14 : Produits $r_0 \cdot \cos\theta$ pour chaque système solide-liquide déterminés par le coefficient du premier ordre du modèle de Washburn	150
Figure 3-15 : Taux de constriction du rayon effectif des pores dans le lit de graines broyées, pour chaque liquide déterminé par l'équation de Washburn modifiée (forme cubique), en supposant que l'angle de contact de l'huile de colza sur ce lit est de 0°	153
Figure 3-16 : Variation de la tension interfaciale entre une solution aqueuse de tensioactifs, avant et après passage au travers du filtre de l'ascension capillaire, et l'huile de colza (Exemple de la formulation optimale du tensioactif G12)	155
Figure 3-17 : Profils m^2-t de l'eau à travers les lits de tourteau en poudre enrobé ou non de tensioactifs. Un changement de référentiel a été effectué, par exclusion des premiers instants de mouillage du filtre et du ménisque. Trois répétitions.....	156

Figure 3-18 : Profils m^2 vs t de l'huile de colza à travers les lits de tourteau en poudre non enrobé de tensioactifs (A), ou enrobé à l'aide des tensioactifs G12 (B), 123 (C), 145 (D), G16 (E) ou Tween 80 (F). Un changement de référentiel a été effectué, par exclusion des premiers instants de mouillage du filtre et du ménisque. Trois répétitions.....	157
Figure 3-19 : Produits $r_0 \cdot \cos\theta$ du tourteau (déterminé par le modèle de Washburn) en fonction de la nature du tensioactif d'enrobage	159
Figure 3-20 : Variation de la tension interfaciale et du pourcentage de déplacement d'huile de colza en fonction de la salinité du HLD.	162
Figure 3-21 : Corrélation entre le déplacement total de l'huile et la tension interfaciale en présence de tensioactifs.....	163
Figure 4-1 : Rappel des structures des tensioactifs rallongés (Gauche) et du Tween 80 (droite)	172
Figure 4-2 : Méthodologie expérimentale.....	174
Figure 4-3 : Photographie de la micro-presse Stable Micro Systems [11].....	176
Figure 4-4 : Pièces et assemblage de la microcellule de pressage [11].....	176
Figure 4-5 : Représentation d'un plan composite centré à 3 facteurs.....	178
Figure 4-6 : Photographie des phases obtenues suite à la centrifugation de la solution obtenue après extraction (Exemple : tensioactif G12 à concentration optimale, 30 minutes d'agitation, centrifugation 4000 g – 30 minutes)	181
Figure 4-7 : Images par microscopie optique de la phase aqueuse de tensioactifs obtenue après extraction. (Exemple : tensioactif G12 à concentration optimale, 30 minutes d'agitation, centrifugation 4000 g – 30 minutes)	182
Figure 4-8 : Rendement en huile au cours du temps pour le procédé d'extraction aqueuse (Solution aqueuse de tensioactifs à concentration optimale, centrifugation 4000 g – 30 minutes) (nombre de répétition : 3)	183
Figure 4-9 : Variation du rendement en huile en fonction de la concentration en tensioactifs (Tensioactifs G12, 30 minutes d'agitation, centrifugation 4000 g – 30 minutes) (nombre de répétition : 3)	184
Figure 4-10 : Variation du rendement d'extraction en fonction de la force centrifuge (Tensioactifs G12 à concentration optimale, 30 minutes d'agitation, centrifugation 30 minutes) (nombre de répétition : 3)	185
Figure 4-11 : Variation du rendement en huile en fonction de la concentration en tensioactifs (Tensioactifs G12, Extraction : 2 Bar, 100 secondes, 10 pressages, RSL de 0,5) (nombre de répétition : 3)	186

Liste des figures

Figure 4-12 : Valeurs des effets de chaque facteur expérimental sur le rendement. I = Taux d'imbibition, T = Température, NbC = Nombre de cycle de compression. Lignes pointillées = erreur-type.	187
Figure 4-13 : Évaluation de la linéarité du modèle selon les résultats expérimentaux des extractions effectués à l'aide de la solution aqueuse du tensioactifs Tween 80 à forte concentration (75 C μ C)	188
Figure 4-14 : Corrélation entre les données expérimentales et les données prédites par les modèles établis (équation 4-5 à 4-8).....	190

Liste des abréviations

123	Tensioactif de type rallongé (12-13C, 8 PO, Sulfate)
145	Tensioactif de type rallongé (14-15C, 8 PO, Sulfate)
AEP	Aqueous Extraction Process (Procédé d'Extraction Aqueuse)
APG	Alkyle Poly Glucoside
Brij	Éthers gras de polyoxyéthylène
C	Nombre de carbone
C _μ C	Concentration Micromicellaire Critique
CMC	Concentration Micellaire Critique
CMR	Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique
COV	Composés Organiques Volatils
EACN	Equivalent Alkane Carbone Number (nombre de carbones de l'alcane équivalent)
EAEP	Enzyme-assisted Aqueous Extraction Process (Procédé d'Extraction Aqueuse assistée par des enzymes)
EO	Oxyde d'éthylène
EON	Ethylene oxide number (nombre d'unités d'oxyde d'éthylène du tensioactif non-ionique)
EOR	Enhanced Oil Recovery (Récupération assistée du pétrole)
G12	Tensioactif de type rallongé (12C, 8 PO, Sulfate)
G16	Tensioactif de type rallongé (16C, 8 PO, Sulfate)
HLD	Déviation Hydropile Lipophile
IFT	Tension Interfaciale
LMR	Limites Maximales autorisées en Résidus
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MeTHF	Methyl Tetra Hydro Furane
MM	Masse Molaire
PGPR	PolyRicinoléate de PolyGlycérol
PO	Oxyde de propylène
ppm	partie par million

Liste des abréviations

RDT	Rendement
REACH	Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals (Enregistrement, évaluation et autorisation des produits chimiques)
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
rpm	rotation par minutes
RSL	Ratio Solide/Liquide
SAEP	Surfactant-assisted Aqueous Extraction Process (Procédé d'Extraction Aqueuse assistée par tensioactifs)
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate
Span	Esters de sorbitane
Tween	Esters de sorbitane polyéthoxylés (Polysorbate)

Liste des symboles

<u>Symbole</u>	<u>Unité</u>	<u>Signification</u>
<i>A</i>	% massique	Concentration en alcool (co-tensioactif)
<i>a</i>	m.s ⁻¹	Taux de constriction du rayon des pores/capillaires
<i>A_{min}</i>	Å ²	Section transversale minimale de la molécule tensioactive
<i>C</i>	m ⁵	Constante capillaire du solide poreux
<i>D_{3,2}</i>	m	Diamètre moyen en surface des particules
<i>D_{4,3}</i>	m	Diamètre moyen en volume des particules
<i>D₅₀</i>	m	Diamètre médian des particules
<i>h</i>	m	Hauteur du liquide lors de l'ascension capillaire
<i>I</i>	-	Taux d'imbibition
<i>I_{A-H}</i>	-	Indice de mouillabilité Amott-Harvey
<i>I_o</i>	-	Indice de mouillabilité de l'huile (méthode d'Amott)
<i>I_w</i>	-	Indice de mouillabilité de l'eau (méthode d'Amott)
<i>m</i>	g	Masse du liquide lors de l'ascension capillaire
<i>m_{max}</i>	g	Masse maximale du liquide dans le lit de particules lors de l'ascension capillaire
<i>NbC</i>	-	Nombre de cycles de compression
<i>P</i>	Bar ou Pa	Pression
<i>Q</i>	m.h ⁻¹	Débit ascendant du liquide lors de l'ascension capillaire
<i>r</i>	m	Rayon d'un capillaire/d'un pore
<i>r₀</i>	m	Rayon initial des pores
<i>r_{eff}</i>	m	Rayon effectif des pores
<i>S</i>	% massique	Concentration en sel
<i>S*</i>	% massique	Salinité optimale

Liste des symboles

T	K ou °C	Température
t	h ou s	Temps
t_i	%	Teneur initiale en huile
t_r	%	Teneur résiduelle en huile
V_{of}	L	Volume d'huile imbibé de façon forcée
V_{os}	L	Volume d'huile imbibé spontanément
V_{wf}	L	Volume d'eau imbibé de façon forcée
V_{ws}	L	Volume d'eau imbibé spontanément
α, k, σ, t	-	Paramètres des tensioactifs (équation HLD)
γ	N.m ⁻¹	Tension interfaciale
$\gamma_{\text{éq}}$	N.m ⁻¹	Tension interfaciale à l'équilibre
Γ_{max}	mol.m ⁻²	Concentration maximale en tensioactifs adsorbés à l'interface
ε	%	Porosité
ε_{eff}	%	Porosité effective
η	Pa.s	Viscosité
θ	°	Angle de contact
ρ	g.cm ⁻³	Masse volumique
σ	N.m ⁻¹	Tension superficielle
σ_{CMC}	N.m ⁻¹	Tension superficielle à la CMC
$\sigma_{\text{éq}}$	N.m ⁻¹	Tension superficielle à l'équilibre
$\sum of$	L	Somme des volumes d'huile déplacés de manière forcée
$\sum wf$	L	Somme des volumes d'eau déplacés de manière forcée
\emptyset	m	Diamètre des graines oléagineuses
ω	rad.s ⁻¹	Vitesse angulaire

Introduction générale

La place primordiale des huiles végétales en tant que matière première pour l'industrie n'est plus à démontrer. En effet, elles se distinguent des autres huiles et corps gras par la complexité de leur composition, qui conduit à des propriétés technologiques variées, largement mises à profit dans plusieurs usages du quotidien. Leurs utilisations sont multiples et diverses : alimentaires (huiles de cuisson, mayonnaises, vinaigrettes, agents texturants), énergétiques (biocarburants) et industrielles diverses (oléochimie verte, tensioactifs, émoullients) [1]. Bien devant les graisses animales, les huiles et graisses végétales sont la première forme de graisse, naturelle et renouvelable, utilisée par des centaines de millions de personnes à travers le monde [2].

Dans les graines oléagineuses, l'huile se trouve emprisonnée sous forme de fines gouttelettes extrêmement stables, les oléosomes. L'extraire relève d'un défi en soi. L'évolution des techniques a permis entre autres d'augmenter les rendements [3]. D'ailleurs, la production annuelle d'huile ne cesse d'augmenter, conjointement à la demande en tourteaux destinés, eux, à l'alimentation animale pour leur richesse en protéines de qualité [1]. Cet essor repose en grande partie sur deux grandes cultures, le soja et le colza, graines qui font partie du patrimoine mondial et français respectivement [1], [4].

Malgré la diversité des graines oléagineuses, il existe un procédé commun d'extraction des huiles, suffisamment développé pour permettre à l'ensemble des origines végétales une exploitation efficace et rentable [5]. C'est ce qui fait d'ailleurs la richesse de ce procédé. Industriellement, le procédé consiste à extraire l'huile généralement en deux étapes successives : une extraction mécanique par pressage suivi d'une extraction par solvant, préférentiellement l'hexane. Ce procédé est donc dépendant d'une ressource carbonée, l'hexane, dont les réserves sont finies, et la production conduit au réchauffement climatique. En outre, l'hexane est impropre à la consommation, et est classé dans plusieurs catégories de produits chimiques à risque, ce qui engendre des contraintes drastiques lors de son utilisation. En s'appuyant sur la demande grandissante du respect de l'environnement et de l'authenticité des produits exprimée par les consommateurs, il convient donc de se tourner vers des solvants dits « verts » et le développement de nouvelles technologies. Pour atteindre cet objectif, les chercheurs et les industriels travaillent ensemble sur plusieurs voies alternatives afin de se passer de l'utilisation de l'hexane. Parmi ses alternatives on peut citer les procédés 100 % mécanique, les fluides supercritiques, les autres solvants et l'extraction aqueuse assistée. Les travaux de cette thèse s'appliquent à cette dernière option.

L'extraction aqueuse assistée est un procédé se basant sur la solubilisation de l'huile dans un solvant particulier : l'eau. Il existe toutefois des inconvénients majeurs à ce type de procédé. Par exemple, le rendement en huile est faible comparativement à l'extraction chimique, en raison de la faible solubilité de l'huile dans l'eau [6]. En outre, l'eau entraîne également des composés hydrosolubles ce qui la rend difficile à recycler. Enfin, parmi les composés solubilisés dans l'eau

Introduction générale

on trouve des protéines qui vont piéger l'huile sous forme de gouttelettes qu'il sera par la suite difficile à déstabiliser afin de récupérer l'huile [6], [7]. Toutefois, de nombreux avantages contrebalancent ces inconvénients. Par exemple, les protéines du tourteau sont nettement moins endommagées que lors de l'extraction classique [5]. Le procédé est plus sûr, de par la réduction des risques d'incendie et d'explosion. Enfin, le bilan environnemental de ce procédé bénéficie de la suppression de l'utilisation de l'hexane, tant au niveau de l'appauvrissement des ressources fossiles qu'en termes d'émission de gaz à effet de serre.

Le rendement insuffisant en huile ne semble pas forcément être un problème insurmontable. L'utilisation de tensioactifs peut en effet permettre de rehausser la libération de l'huile par diminution de la tension interfaciale entre l'eau et l'huile, l'idéal étant de rendre cette tension négligeable de manière à ce que ces deux liquides deviennent miscibles [8]. La récupération du pétrole assistée par tensioactifs (Enhanced Oil Recovery EOR) est d'ailleurs connue pour être l'une des techniques les plus avancées pour l'exploitation des réservoirs [9], [10]. Or, les hydrocarbures du pétrole et les triglycérides des huiles végétales sont insuffisamment semblables pour faire la transposition technologique directement. Depuis 1995, la production d'une nouvelle classe de tensioactifs, qualifiés de « rallongés » [11] en raison de la présence de groupements intermédiaires entre leur tête très hydrophile et leur queue très lipophile, laisse pourtant penser que le procédé d'extraction aqueuse des huiles végétales à l'aide de tensioactifs peut se développer. Grâce à ceux-ci, il a été possible de diminuer la tension interfaciale entre les huiles végétales et l'eau jusqu'à des valeurs de l'ordre de 10^{-2} mN/m. Un article scientifique, daté de 2010 [12], affiche des rendements en huile proches de 95 %, à l'échelle laboratoire, suite à l'utilisation de ce type de tensioactifs.

Afin d'effectuer la transition technologique, il est toutefois indispensable d'accroître les connaissances et la compréhension des phénomènes impliqués au niveau des différents constituants du système. Dans cette optique, la contribution de notre étude a pour objectif de répondre à des enjeux à la fois fondamentaux et appliqués dont les principaux sont :

- Une meilleure connaissance des tensioactifs rallongés et, en particulier, de leur rôle essentiel pour une solubilisation maximale des huiles végétales dans l'eau.
- La recherche de tensioactifs plus « verts » ayant un potentiel équivalent à celui des tensioactifs rallongés pour la solubilisation des huiles végétales dans l'eau.
- La prise en compte de l'interface solide-liquide, c'est-à-dire graine oléagineuse-solvant, mais aussi graine oléagineuse-huile, et des phénomènes qui s'y rapportent : mouillabilité, capillarité.
- Le développement d'un procédé adapté à l'extraction aqueuse des huiles végétales, assistée par tensioactifs.

Réalisée au sein du laboratoire Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable (TIMR) de l'Université de Technologie de Compiègne (UTC), cette thèse, financée par une allocation du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, réunit les compétences de l'équipe Interfaces et Milieux Divisés (IMiD) et de l'équipe Transformations Agro-Industrielles (TAI) afin de couvrir les différents domaines scientifiques concernés.

Ce manuscrit est rédigé de façon à prendre en considération pas à pas le rôle et l'impact de chaque constituant du système à savoir les tensioactifs, l'eau, l'huile, les graines oléagineuses et enfin, le procédé et ses paramètres opératoires. Afin de présenter les différents travaux réalisés au cours de cette thèse, le manuscrit se compose de quatre parties.

Le premier chapitre est dédié à l'état de l'art de la problématique abordée. L'objectif est de faire le point sur ce qui est connu jusqu'à présent dans la littérature tout en rappelant quelques concepts généraux relatifs à chaque élément du système, afin de bien discerner le rôle de chacun dans l'extraction des huiles végétales. Après quelques informations sommaires sur les oléagineux, le procédé d'extraction actuel, encore appelé procédé de trituration, est décrit en détail, en faisant le point sur ses avantages et ses inconvénients. Les principaux procédés alternatifs proposés dans la littérature sont ensuite présentés, jusqu'au procédé d'extraction aqueuse assistée par des tensioactifs. En s'intéressant au principe de fonctionnement de ce procédé alternatif, les concepts fondamentaux relatifs aux tensioactifs sont alors présentés dans le cadre précis de leurs interactions avec les huiles végétales et l'eau.

Le deuxième chapitre est centré sur la caractérisation physicochimique de différents types de tensioactifs en vue de la sélection de ceux qui seront capables de solubiliser un maximum d'huile végétale dans l'eau. Différentes formulations aqueuses de tensioactifs ont ainsi été préparées et différents types d'huile utilisés. L'effet de la température est également pris en compte et présenté. Une attention particulière est portée à l'identification de tensioactifs agro-biosourcés adaptés à l'objectif. Le positionnement de ces tensioactifs agro-biosourcés par rapport à des tensioactifs rallongés pétro-sourcés est étudié. Dans ce chapitre, ce sont exclusivement les propriétés interfaciales (eau-air et surtout eau-huile) qui sont abordées.

Dans le troisième chapitre, les systèmes étudiés se complexifient par la prise en compte des graines oléagineuses, et donc de l'interface solide-liquide. Ainsi, une étude de la mouillabilité des surfaces oléagineuses y est développée. Puisque ce genre d'étude n'a jamais été mentionné dans la littérature, les différentes méthodes développées sont tout d'abord présentées. Les résultats obtenus en présence de solvants de référence, tels que des alcanes, puis en présence des tensioactifs sélectionnés, sont commentés. Des hypothèses sur les mécanismes d'action des tensioactifs sur l'altération de la mouillabilité par l'huile des surfaces oléagineuses sont finalement proposées.

Enfin, le quatrième chapitre concerne tous les éléments du système dans son ensemble puisqu'il s'agit d'implémenter, à l'échelle laboratoire, le procédé d'extraction aqueuse assistée par tensioactifs. Ici, les connaissances acquises dans les chapitres 2 et 3 sont mises à profit pour mettre en œuvre un procédé d'extraction utilisant les solutions aqueuses de tensioactifs a priori optimales. L'objectif est d'évaluer, dans ces conditions, l'influence des paramètres opératoires du procédé sur le rendement en huile. Après avoir décrit et commenté les résultats dans le cas d'un procédé simple d'extraction par diffusion, l'accent est mis sur un procédé combinant le pressage et l'action des tensioactifs. L'influence des paramètres opératoires est finalement modélisée sur la base d'un plan d'expériences.

Introduction générale

Pour finir, la conclusion de ce travail met en avant les principaux résultats obtenus, à la fois pour la caractérisation du comportement des tensioactifs à l'interface eau-huile et à l'interface solide, et pour la mise en œuvre, la modélisation et l'optimisation du procédé d'extraction aqueuse assistée par tensioactifs. Des perspectives de poursuite de cette étude seront également proposées.

Références

- [1] « Données statistiques récoltes des graines oléagineuses », *Terre Inovia*, 2019. <https://www.terresinovia.fr/>
- [2] A. J. Dijkstra, « Corps gras », *Techniques de l'ingénieur*, vol. K330 V3, p. 23, 2013.
- [3] G. Hoffmann, *The Chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products*. London: Academic Pr, 1989.
- [4] J.-P. Charvet, « Oléagineux », *Encyclopédia Universalis France*. Consulté le: avr. 28, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/oleagineux/>
- [5] X. Pagès-Xatart-Parès, « Technologies des corps gras (huiles et graisses végétales) », *Techniques de l'ingénieur*, vol. F6070, p. 28, 2008.
- [6] C. M. Cater, K. C. Rhee, R. D. Hagenmaier, et K. F. Mattil, « Aqueous extraction-An alternative oilseed milling process », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 51, n° 4, p. 137-141, avr. 1974, doi: 10.1007/BF02639723.
- [7] S. Guillemain, « Extraction aqueuse d'huile de colza assistée par hydrolyse enzymatique : optimisation de la réaction, caractérisation de l'émulsion et étude de procédés de déstabilisation », Mémoire de Thèse pour l'obtention du grade de Docteur de L'INPL, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [8] J. L. Salager, R. Anton, J. M. Anderez, et J.-M. Aubry, « Formulation des microémulsions par la méthode du HLD », *Techniques de l'ingénieur*, vol. J2157 V1, p. 23, 2001.
- [9] C. Negin, S. Ali, et Q. Xie, « Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery », *Petroleum*, vol. 3, n° 2, p. 197-211, juin 2017, doi: 10.1016/j.petlm.2016.11.007.
- [10] M. Moiré, « Etude des propriétés interfaciales eau/huile/tensioactifs par microfluidique: application à l'EOR chimique », Thèse de doctorat de Physico-chimie, Université Pierre et Marie Curie, 2015.
- [11] M. Miñana-Perez, A. Graciaa, J. Lachaise, et J.-L. Salager, « Solubilization of polar oils with extended surfactants », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 100, p. 217-224, juill. 1995, doi: 10.1016/0927-7757(95)03186-H.
- [12] L. D. Do et D. A. Sabatini, « Aqueous Extended-Surfactant Based Method for Vegetable Oil Extraction: Proof of Concept », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 87, n° 10, p. 1211-1220, oct. 2010, doi: 10.1007/s11746-010-1603-0.

Chapitre 1 : État de l'art

1. Les oléagineux.....	31
1.1. Généralités	31
1.2. Données économiques	31
1.3. Structure des oléagineux.....	33
1.4. Les huiles végétales	35
1.4.1. Triglycérides	35
1.4.2. Composition chimique des huiles	36
1.4.3. Propriétés des huiles	37
1.5. Le tourteau	38
2. Procédé de transformation	39
2.1. Historique	39
2.2. Récolte et conditionnement des graines	39
2.2.1. La récolte	40
2.2.2. Le nettoyage.....	40
2.2.3. Le séchage.....	40
2.3. Opérations de transformation	41
2.3.1. Le broyage	42
2.3.2. Le décortilage ou dépelliculage.....	42
2.3.3. L'aplatissage	42
2.3.4. La cuisson	43
2.3.5. L'extraction d'huile	44
2.4. Raffinage.....	47
2.5. Analyse du procédé conventionnel dans le contexte sociétal actuel	48
2.6. Les procédés alternatifs	49
2.6.1. L'extraction sans solvant	49
2.6.2. Les solvants alternatifs.....	50
2.6.3. L'extraction par fluides supercritiques	52

2.6.4. L'extraction aqueuse assistée par enzymes ou tensioactifs	53
3. L'extraction aqueuse assistée par tensioactifs	56
3.1. Tension interfaciale et immiscibilité	56
3.2. Tensioactifs.....	57
3.2.1. Structure chimique et nomenclature	57
3.2.2. Propriétés des tensioactifs.....	58
3.2.3. Formulation.....	59
3.2.4. Tensioactifs et huiles végétales.....	63
3.2.5. Tensioactifs rallongés	66
3.3. Tensioactifs et graines oléagineuses	67
3.3.1. Angle de contact	67
3.3.2. Imbibition spontanée.....	70
3.4. Conditions opératoires du procédé	72
3.4.1. Ratio solide/liquide	72
3.4.2. Température	72
3.4.3. Procédés séparatifs.....	72
3.5. Qualité des produits	73
3.6. Analyse du procédé d'extraction aqueux assisté par des tensioactifs.....	73
4. Positionnement et objectifs de l'étude	75
Références	77

Ce chapitre est consacré à l'état de l'art de la problématique abordée. Il commence par donner quelques informations sommaires sur les oléagineux. Ensuite, une brève présentation du procédé de trituration met l'accent sur l'opération d'extraction et les procédés alternatifs. Finalement, une présentation du principe de l'extraction assistée par tensioactifs rappelle les données fondamentales liées à l'utilisation des tensioactifs, aux émulsions et à la tension interfaciale, en lien avec l'application visée.

1. Les oléagineux

1.1. Généralités

Des huiles ou graisses peuvent être obtenues à partir de pratiquement toutes les espèces végétales [1]. La teneur en huile/graisse, c'est-à-dire en réserve lipidique, est toutefois dépendante de chaque espèce (Tableau 1-1). Pour une certaine famille de végétaux, la dénomination « oléagineux » leur est réservée puisque leurs organes de réserve possèdent une teneur en lipides supérieure à celle de la plupart des espèces végétales, et pouvant aller jusqu'à 70-80 % de la masse du végétal [1].

Tableau 1-1 : Teneur moyenne en lipides de quelques espèces végétales [1]-[3]

Espèces végétales de tous types	Lipides (%)	Espèces oléagineuses	Lipides (%)
Pomme de terre	0,1	Graine de coton	15
Raisin (sec)	0,9	Graine de soja	19
Lentilles (sèches)	1	Olive	28
Aneth (frais)	1,1	Graines de colza	39
Cannelle (poudre)	1,2	Arachide	40
Champignon (sec)	3	Graine de tournesol	41
Flocons d'avoine	6,5	Palmiste	45
Germe de blé	9,5-11	Palme	48
Grain de café	15,4	Coprah	62

1.2. Données économiques

Une richesse naturelle en matière grasse est un critère important pour qu'une plante soit adaptée à la production à grande échelle d'huile végétale. Alors qu'aujourd'hui plusieurs plantes sont connues pour produire des lipides en grande quantité, neuf d'entre elles gardent le monopole du marché avec plus de 95 % de la production mondiale d'oléagineux (les neuf espèces oléagineuses citées dans le Tableau 1-1) [4]. Aujourd'hui, le premier rang des cultures mondiales est attribué au soja, puisqu'il est cultivé sur les cinq continents détenant 45 % de la superficie mondiale et représentant plus de 55 % de la production mondiale correspondante [4], [5]. Le colza garde toutefois la première place des cultures d'oléagineux en Europe, suivi par le tournesol et le soja (Figure 1-1).

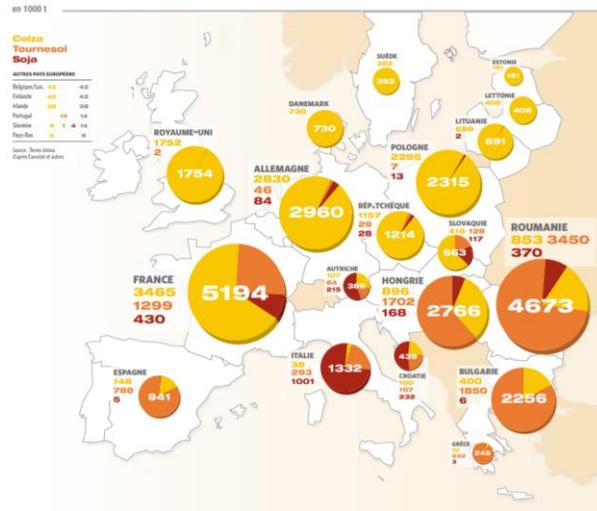


Figure 1-1 : Production des principaux oléagineux dans l'Union Européenne : colza, tournesol et soja [5]

Globalement, les acteurs de la filière oléagineuse, de l'amont à l'aval, valorisent les produits oléagineux en répondant aux besoins de sous marchés économiques étroitement liés entre eux : les graines et fruits oléagineux (secs, crus, en farine, ...), les huiles végétales et les tourteaux [6].

Au cours des années, la production mondiale des oléagineux conjointement liée à la production d'huiles végétales et de tourteaux n'a cessé d'augmenter. Des relevés statistiques, depuis un peu plus d'un demi-siècle, démontrent une multiplication par dix de la production des neuf principales oléagineux, liée par le fait même, à une augmentation équivalente de la production d'huiles végétales et de tourteaux (Figure 1-2).

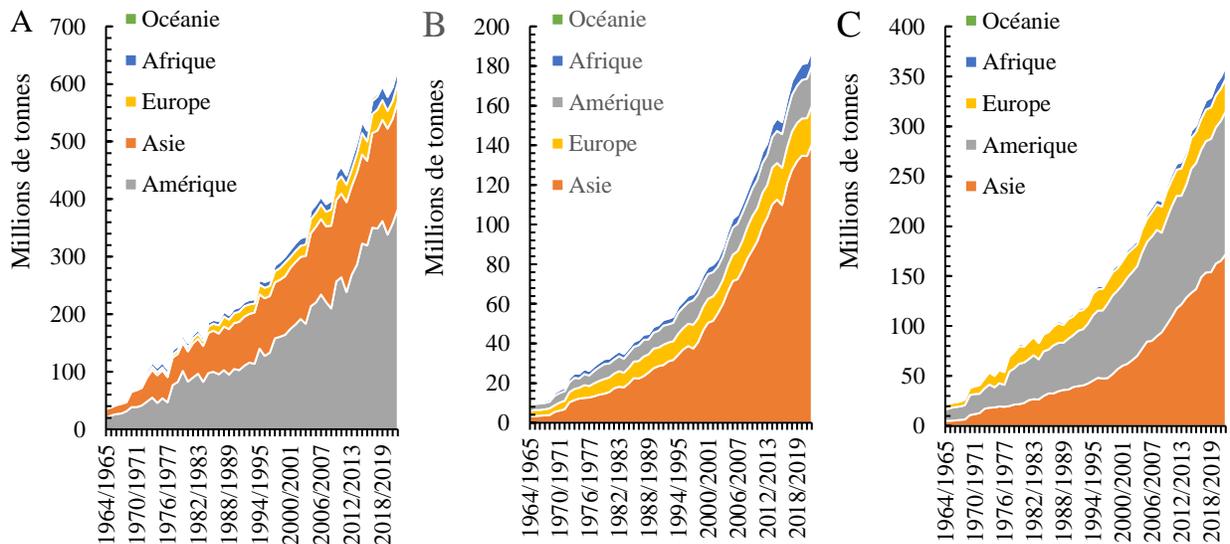


Figure 1-2 : Évolution de la production (A) des neuf principales cultures oléagineuses, (B) de leurs huiles végétales et (C) tourteaux de 1961 à 2022, par grandes zones géographiques, à partir des données de l'USDA [7]

Il est estimé que la production d'huile végétale devrait encore augmenter de 4 % au cours de la prochaine année, représentant plus de 4 millions de tonnes d'huile [7]. En effet, la production des huiles provenant des neuf plus grandes cultures est en constante augmentation, ce qui est principalement dû à leurs multiples applications. Les produits à base d'huile végétale se répartissent sur des usages alimentaires (huiles de cuisson, mayonnaises, vinaigrettes, agents texturants), énergétiques (biocarburants) et industriels divers (oléochimie verte, tensioactifs, émoullissants) [5]. Selon ces estimations, le marché ayant la plus grande expansion serait le biodiesel avec une augmentation prévisionnelle de 26 % de sa production au courant de la prochaine année [7].

Les tourteaux, quant à eux, prennent une place de plus en plus importante dans un contexte d'expansion des activités d'élevage intensif, puisqu'ils constituent une source de protéines de qualité. Ces caractéristiques font des tourteaux d'oléagineux les principaux ingrédients protéiques utilisés dans les fermes pour l'alimentation du bétail [4].

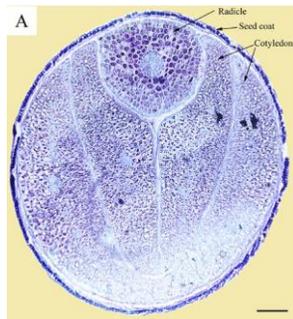
1.3. Structure des oléagineux

Les oléagineux regroupent deux grandes familles : les fruits oléagineux (olive, palme, coprah, avocat) et les graines oléagineuses (lin, colza, coton, tournesol, soja, ...).

Les huiles de coprah, de palme et d'olive, par exemple, sont contenues dans l'enveloppe charnue du fruit de la plante oléagineuse [8]. La structure des fruits, basiquement, est représentée par deux éléments : un péricarpe, qui renferme une ou des graines. Dans le cas des fruits oléagineux, le péricarpe est caractérisé par une abondance en lipides [9]. L'accumulation lipidique est donc généralement retrouvée dans la partie molle du fruit et est ainsi facilement accessible [8]. Puisque cette pulpe possède aussi une forte teneur en eau, il est préférable de procéder à l'extraction de l'huile rapidement après la récolte [1]. L'endommagement des cellules, étant facile, mènerait à des dégradations microbiologiques, enzymatiques et chimiques (oxydation).

Le noyau ou les graines des fruits peuvent aussi accumuler des lipides. Ces huiles peuvent être considérées comme des ressources intéressantes soit par leur quantité, notamment pour l'huile de palmiste, soit par leur composition, par exemple, l'huile de pépins de raisins qui possède une forte teneur en acides gras oméga-6 [3].

Dans les graines oléagineuses, la réserve lipidique se retrouve enfermée dans la substance dure et ligneuse de celles-ci, l'amande [8]. Les graines possèdent généralement une enveloppe externe désignée tégument. Cette coque ou pellicule protectrice est riche en polysaccharides et en fibres [2]. À l'intérieur de cette structure, une amande est généralement formée d'un albumen, d'un embryon et de cotylédons, tous trois riches en lipides et en protéines [2], [10]. Un exemple de structure d'une graine, celle du colza, est représenté en Figure 1-3, ainsi que la composition chimique de chacune de ses fractions.



B

Constituant	Rendements	Protéines	Lipides	Fibres	Cendres
Graine entière	100	47,82	55,97	5,80	5,48
Tégument	17	14,20	8,37	38,23	5,66
Amande	83	38,16	48,45	15,72	5,69

Figure 1-3 : (A) Coupe transversale d'une graine de colza montrant une pellicule de protection, l'embryon et deux cotylédons matures, barre = 200 µm [11], (B) Composition chimique moyenne sur une base sèche (wt %) d'une graine de colza et de ses fractions [12]

Dans les graines, l'accumulation lipidique est contrainte à un fort cloisonnement. Les lipides sont stockés dans des compartiments subcellulaires extrêmement stables. À l'intérieur du cytoplasme de la cellule oléifère, l'huile ne coalesce pas du fait de cette compartimentation. Ces compartiments sont désignés oléosomes ou 'lipid bodies' en anglais [13]. Les oléosomes se retrouvent sous forme de fines gouttelettes sphériques allant de 0,2 à 10 µm [14]. Au cœur de cette structure, des lipides neutres, triglycérides, sont entourés par une monocouche de phospholipides (Figure 1-4). Ces molécules amphiphiles sont composées d'une tête hydrophile et de queues hydrophobes. L'organisation de ces molécules, de façon à ce que les queues hydrophobes soient orientées vers le centre de l'oléosome et que seule la tête hydrophile soit au contact du milieu aqueux extérieur, permet une séparation nette entre chaque oléosome. La stabilité de cette organisation structurale provient aussi de protéines, appelées protéines intégrales membranaires, insérées dans cette monocouche de phospholipides : les oléosines, les caléosines et les stéréoléosines [13]. En raison de la stabilisation des oléosomes, les phospholipides et les protéines intégrales membranaires ont un impact important sur l'extractabilité de l'huile des corps lipidiques.

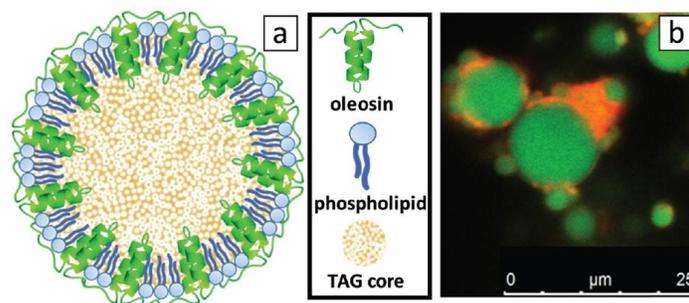


Figure 1-4 : (a) Schématisation de l'huile à l'intérieur des oléosomes, (b) Image de microscopie confocale d'oléosomes de tournesol, les lipides sont représentés en vert et les protéines en rouge [14]

En plus des protéines intégrales membranaires, d'autres protéines sont accumulées sous forme de corps protéiques appelés grains d'aleurone ou 'protein bodies' en anglais. Ces corps, plus ou moins

sphériques, ont une taille maximale d'environ 90 μm [15]. Les corps protéiques sont donc 10 à 100 fois plus grands que les corps lipidiques. Les protéines majoritaires des graines oléagineuses sont les albumines et les globulines. Celles-ci peuvent représenter plus de 85 % des protéines totales de la graine [16]. Il est à noter que les albumines sont totalement solubles dans l'eau, alors que les globulines sont solubles dans des solutions alcalines diluées [16]. D'autres protéines sont présentes, mais sont minoritaires, telles que les gluténines et les prolamines.

Les illustrations suivantes (Figure 1-5) représentent l'organisation cellulaire d'une graine de colza. Les grains d'aleurone sont colorés en bleu avec le réactif bleu d'aniline (pb), les oléosomes sont incolores (lb) et les polysaccharides ont une coloration magenta grâce au réactif de Schiff. La faible quantité d'amidon repéré dans le cotylédon indique que les protéines et les lipides sont les principaux constituants de la réserve énergétique de cette graine mature. Ces illustrations permettent aussi de bien saisir toute la complexité de cette ultra-compartimentation et la difficulté qui en découle pour libérer l'huile de la graine (Figure 1-5).

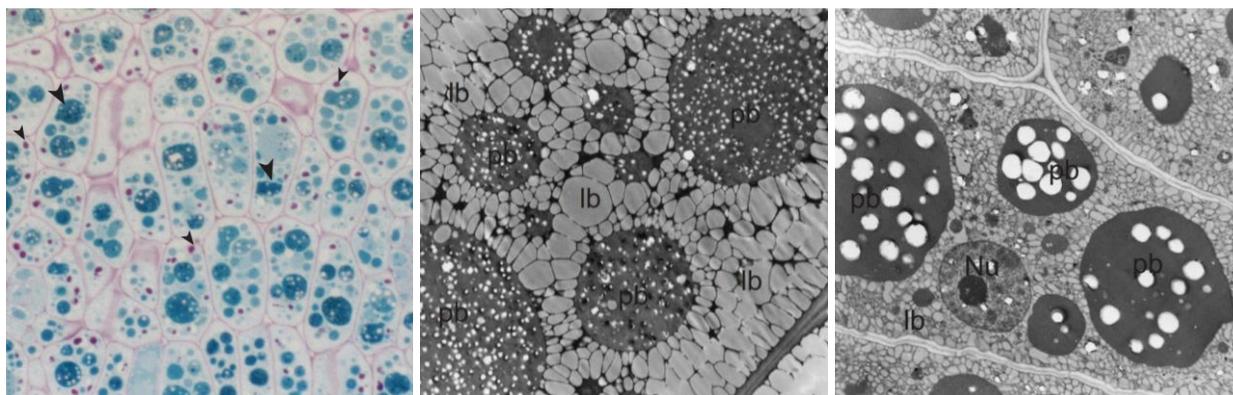


Figure 1-5 : (A) Microphotographie d'une section de graine de colza mature (1 mm d'épaisseur), grossissement x 580, (B) et (C) Images de microscopie électronique en transmission montrant la structure des cellules de cotylédons d'une graine de colza mature, grossissement x 3700 [15].

En bref, les graines et les fruits récoltés ont des propriétés très différentes (taille, structure, dureté, ...). Ce qui distingue principalement les graines des fruits est la présence d'une coque de protection et d'une faible teneur en eau dans les graines. Ces différences vont jouer un rôle important dans les procédés d'extraction de leur huile. Ainsi, ce manuscrit traitera exclusivement du procédé d'extraction des huiles à partir des graines oléagineuses.

1.4. Les huiles végétales

1.4.1. Triglycérides

Tel que mentionné précédemment, la réverse lipidique des cellules végétales est composée de triglycérides. Les triglycérides sont, d'ailleurs, les lipides majoritaires (98 %) des huiles

végétales [8]. Ces molécules sont complexes et volumineuses. Elles sont formées de trois acides carboxyliques estérifiés sur un squelette glycérol [8] tel que représenté en Figure 1-6. Il en résulte une double caractéristique de ces molécules : très hydrophobe en périphérie, et très polaire au cœur. Il est important de noter que les trois acides gras des triglycérides ne sont pas nécessairement les mêmes ($R_{1,2,3}$). En effet, les triglycérides des huiles végétales combinent plusieurs acides gras différents par leur longueur, la présence de ramifications ou de doubles liaisons et la configuration *cis* / *trans* de ces doubles liaisons. Les 2 % restant, constituant les huiles végétales, sont des constituants cellulaires mineurs liposolubles (acides gras libres, mono- et diglycérides, phospholipides et des insaponifiables) [8].

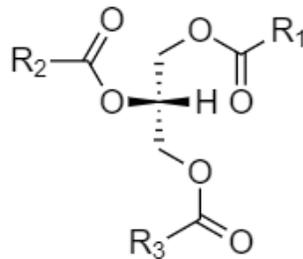


Figure 1-6 : Projection de Fisher d'un triglycéride, $R_{1,2,3}$ = chaînes aliphatiques

1.4.2. Composition chimique des huiles

Ces chaînes d'acides gras variables comportent un nombre pair d'atomes de carbone, allant de 4 à 22 [17]. Dans le règne végétal, cinq acides gras sont prédominants (Tableau 1-2). Ce sont les acides gras saturés : palmitique (C16 :0) et stéarique (C18 :0) et insaturés : oléique (C18 :1), linoléique (C18 :2) et α -linoléique (C18 :3). Quant au degré d'insaturation, il peut concerner jusqu'à six doubles liaisons.

Tableau 1-2 : Composition moyenne en acides gras des huiles des neuf grandes cultures d'oléagineux [3]

Acide gras Constituant (g/100g)	Coprah	Palme	Palmiste	Tournesol	Arachide	Colza	Olive	Soja	Coton
6 :0 Caproïque	0,4	0	0,2	0	0	0	0,01	0	0
8 :0 Caprylique	5,4	0	3,3	0	0	0	0,01	0	0
10 :0 Caprique	4,9	0	3,7	0	0	0	0,01	0	0
12 :0 Laurique	45,8	0,1	47	0,1	0,1	0,1	0,01	0	0
14 :0 Myristique	16,6	1,0	16,4	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1	0,8
16 :0 Palmitique	8,2	43,5	8,0	6,0	8,9	4,5	11,8	10,0	22,7
18 :0 Stéarique	2,8	4,3	2,8	3,8	2,4	1,7	2,8	4,0	2,3
18 :1 (n-9) Oléique	8,6	36,6	0	29,4	49,5	55,2	69,8	21,9	17
18 :2 (n-6) Linoléique	1,6	9,1	0	54,4	25,7	19,4	6,5	52,0	51,5
18 :3 (n-3) α-linoléique	0	0,2	0	0,1	0,2	7,5	0,7	6,9	0,2
20 :4 (n-6) Arachidonique	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0,1
20 :5 (n-3) EPA	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0
22 :6 (n-3) DHA	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0

1.4.3. Propriétés des huiles

Du fait de ces compositions différentes, ces huiles ont plusieurs propriétés et applications propres à elles-mêmes. Par exemple, les huiles de coprah, de palme et de palmiste sont, elles, solides à température ambiante. En effet, leur point de fusion est supérieur à 20 °C [6]. Ceci leur permet d'offrir des propriétés de texture spécifiques. En revanche, l'huile de colza, elle, aurait pour effet de diminuer le cholestérol sanguin, puisque cette huile possède la plus faible teneur en acides gras saturés (< 6 %) [6], et donc la plus forte teneur en acides gras mono et polyinsaturés. En particulier, elle possède la plus forte teneur en acides gras essentiels oméga-3. Enfin, puisqu'il n'est pas possible de parler d'oméga-3 sans parler d'oméga-6, l'huile de tournesol se distingue par sa plus forte teneur en cet acide gras essentiel.

Toutefois, la composition en acides gras et la teneur en matière grasse mise en réserve vont tout de même varier en fonction de plusieurs facteurs tels que la saison, la géographie, la température et la génétique. Ce dernier facteur reste le plus important. Le travail de sélection, en amont, permet d'isoler des lignées en particulier. Deux exemples en particulier peuvent être cités : les lignées oléique et érucique. Ces lignées sont issues de sélections génétiques destinées à faire varier les compositions en acides gras.

Les lignées traditionnelles possèdent généralement une forte teneur en acide linoléique (65-70 %). À l'opposé, les lignées oléiques inversent les proportions (acide linoléique < 9 %, acide oléique > 80 %) ce qui a pour effet d'améliorer la stabilité des huiles face à l'oxydation [2].

En ce qui concerne les lignées faisant varier la composition en acide érucique ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$), elles répondent principalement à une réglementation. En effet, l'huile à destination de la consommation alimentaire est réglementée en ce qui concerne la teneur maximale en acide érucique, puisque l'acide érucique serait impliqué dans des troubles cardiaques (lipidose myocardique) [18]. Ainsi, dans l'Union européenne, la teneur en acide gras érucique dans les huiles et graisses végétales ne peut excéder 20 g/kg, à l'exception des huiles de bourache (50 g/kg), de cameline (50 g/kg), et de moutarde (35 – 50 g/kg) qui ont une teneur maximale légèrement supérieure [19]. Des variétés, le colza 00 par exemple dont la teneur en acide érucique ne dépasse pas 0,4 %, ont été développées pour répondre aux demandes du marché alimentaire [20]. Pour ce qui est de la lignée haute, le colza érucique est l'un des seuls oléagineux permettant des rendements intéressants (50 %) en acides gras à chaînes longues, chaînes de 22 atomes de carbones. Cette lignée offre ainsi une teneur en acide gras érucique élevée, à destination d'une filière à haute valeur ajoutée, l'oléochimie, avec notamment la fabrication d'érucamide pour la fabrication de tensioactifs ou d'additifs, ou encore d'alcool béhénique à des fins technologiques tel que l'élévation du point de fusion de formulations grasses [2], [5], [20].

Dans un même ordre d'idée, il existe aussi des variétés, haute et basse, en glucosinolates. Le développement de la variété à faible teneur en glucosinolates a permis d'augmenter la valeur nutritive et le taux d'incorporation du tourteau de colza dans l'alimentation du porc [21].

1.5. Le tourteau

Le tourteau est le coproduit obtenu une fois l'huile extraite des graines. Ce dernier ne contient qu'une très faible teneur en matière grasse résiduelle (< 5 %) [22], mais est fortement concentré en protéines (> 35 %). D'ailleurs, une grande majorité des oléagineux sont également riches en protéines et sont ainsi désignés oléoprotéagineux [4]. Le coproduit généré lors de l'extraction de leur huile est un tourteau riche en matière protéique. Le tourteau est utilisé essentiellement dans l'alimentation animale, mais de nouvelles utilisations alimentaires sont en développement. La qualité du tourteau se verra toutefois être très dépendante du procédé de transformation.

2. Procédé de transformation

2.1. Historique

D'un point de vue technologique, plusieurs progrès ont permis de répondre à la demande croissante de la production des huiles végétales et des tourteaux. En effet, l'extraction de l'huile s'est vue développée au cours des années, passant de procédés rudimentaires aux plus technologiques. L'extraction de l'huile d'olive, par exemple, peut facilement être effectuée sous la pression de quelques olives entre les doigts. L'évolution des techniques a permis entre autres d'augmenter les rendements (Figure 1-7).

Deux dates ont particulièrement marqué l'histoire de l'industrialisation de l'extraction des huiles. La première, 1795, est la date à laquelle Bramah inventa la presse hydraulique qui permit de remplacer le travail de l'animal au broyeur rotatif [23]. Cette invention fut, à plusieurs reprises, améliorée jusqu'à l'introduction de la presse à vis en 1906 par Andersen [23]. La deuxième date importante, 1855, est celle à laquelle Deiss mit au point le premier procédé d'extraction par solvant en utilisant le sulfure de carbone afin d'extraire l'huile résiduelle à partir des grignons d'olive [23], [24]. Cette invention ne tarda pas à être améliorée. En effet, en 1864, Richardson et Lundy remplacèrent le sulfure de carbone par des solvants d'hydrocarbures menant au procédé actuel [23].

Le procédé de trituration est donc traditionnel et a peu évolué depuis un peu plus d'un siècle [25]. Il a rapidement évolué à son apparition sur le marché pour atteindre des rendements satisfaisants. Depuis, plusieurs études ont été menées afin de remplacer les hydrocarbures par des solvants plus respectueux de l'environnement. Encore aujourd'hui, les recherches continuent puisqu'il n'y a toujours pas de technologie plus performante que celle utilisant des hydrocarbures [22].

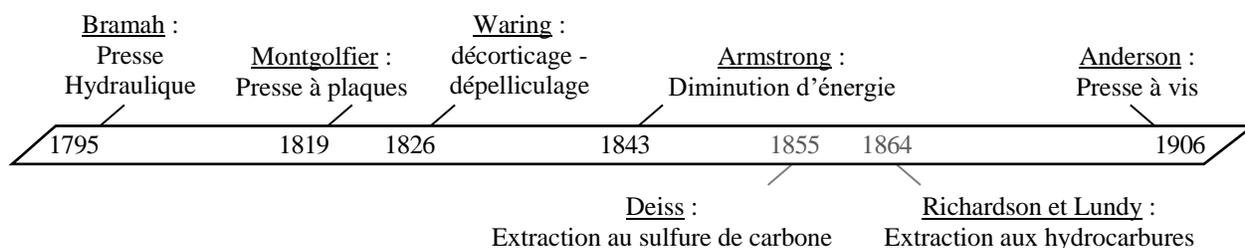


Figure 1-7 : Frise chronologique du procédé d'extraction des huiles végétales (données extraites de [23])

2.2. Récolte et conditionnement des graines

De façon générale, les graines sont dans un premier temps, conditionnées suite à la récolte. La qualité des produits finis dépend de la propreté générale des opérations de préparation/conditionnement ; récolte, nettoyage, séchage et stockage. Un mauvais choix variétal [21], une graine trop chargée en chlorophylle [26], un mauvais taux d'humidité [27], des corps étrangers [5], [28] sont des éléments d'altération qui conduisent à la contamination par des micro-organismes (moisissures, levures, bactéries) et à l'oxydation ou l'hydrolyse des triglycérides

(action de l'air ou des enzymes endogènes) [27]. Ces opérations servent donc à maintenir des graines saines jusqu'à leur utilisation.

2.2.1. La récolte

La récolte des graines oléagineuses doit se faire à maturité, en fonction de l'humidité globale des graines. Les paramètres optimaux dépendent toutefois de l'espèce. Il est recommandé d'atteindre les niveaux d'humidité suivants pour la récolte : 14 à 16 % pour le soja, 8 à 11 % pour le tournesol et environ 9 % pour le colza [29]. À ce stade, les graines sont peu chargées en chlorophylle, responsables des phénomènes d'oxydation et de la dégradation de l'huile, ce qui permet d'alléger l'étape de raffinage [26].

2.2.2. Le nettoyage

Lors de la récolte, il est implicite que plusieurs impuretés (poussières) et corps étrangers soient récoltés avec les grains d'où la nécessité d'une étape de nettoyage. Les opérations de nettoyage et de séchage sont généralement effectuées immédiatement après la récolte de sorte à limiter les sources d'altérations [27]. Le nettoyage sert principalement à éliminer les corps étrangers. Ceux-ci portent un risque en termes de préservation des équipements et de durée de conservation des graines. La surchauffe des chauffoirs en présence de matières sèches (feuilles, branches, pailles) et le bris des presses par la présence de matériaux rigides (cailloux, débris de métaux) en sont des exemples [30]. Les feuilles et les branches sont des matières pauvres en huile et en protéines, donc sans intérêt dans les produits finis. La décomposition de celles-ci, beaucoup plus rapide que celle des graines, serait un facteur d'accélération de la détérioration et du développement microbologique lors du stockage. La suppression de ces matières présage d'une meilleure qualité de l'huile et du tourteau.

Dans des installations variables d'une industrie à l'autre, ce processus comprend toujours des étapes de tamisage combinées à un système d'agitation. Ainsi les fines particules (sable) et les grosses particules (cailloux, tiges, feuilles) peuvent être éliminées [29]. Grâce à un système pneumatique, les particules légères (poussières) sont retirées par aspiration. L'élimination des objets métalliques se fait à cette étape, à l'aide d'aimants [28]. En aval de cette étape, les graines propres sont récupérées. Toutefois, par ce processus, certaines impuretés de même taille et densité que les graines ne peuvent être séparées.

2.2.3. Le séchage

Le premier objectif de l'étape de séchage est d'ajuster la teneur en eau des graines afin d'assurer leur bonne conservation. Ceci permet une longue durée de conservation des graines vis-à-vis de trois causes d'altération. En effet, l'ajustement de la teneur en eau permet d'éviter l'acidification des graines, d'inhiber le développement microbien et de limiter la présence de nuisibles (animaux,

insectes) lors du stockage. Le taux d'humidité préconisé pour le stockage est toujours dépendant de l'espèce : 7 à 8 % pour le tournesol, 8 à 9 % pour le colza et 12 à 13 % pour le soja [27].

Cette étape est effectuée dans des sécheurs verticaux (jusqu'à 15 m de hauteur) [31]. Les graines sont séchées par convection. Un courant d'air chaud ou un gaz de combustion circule par des conduites qui traversent les colonnes [31].

2.3. Opérations de transformation

Le procédé de transformation des graines oléagineuses menant à l'extraction d'huile, communément appelé le procédé de trituration, se déroule ensuite en plusieurs étapes comme le montre la Figure 1-8. Il est composé de deux étapes centrales d'extraction, mais aussi d'étapes en amont et en aval. Plusieurs prétraitements mécaniques et thermiques (dépelliculage, décorticage, broyage, aplatissage, cuisson) vont d'abord préparer les graines pour l'étape d'extraction.

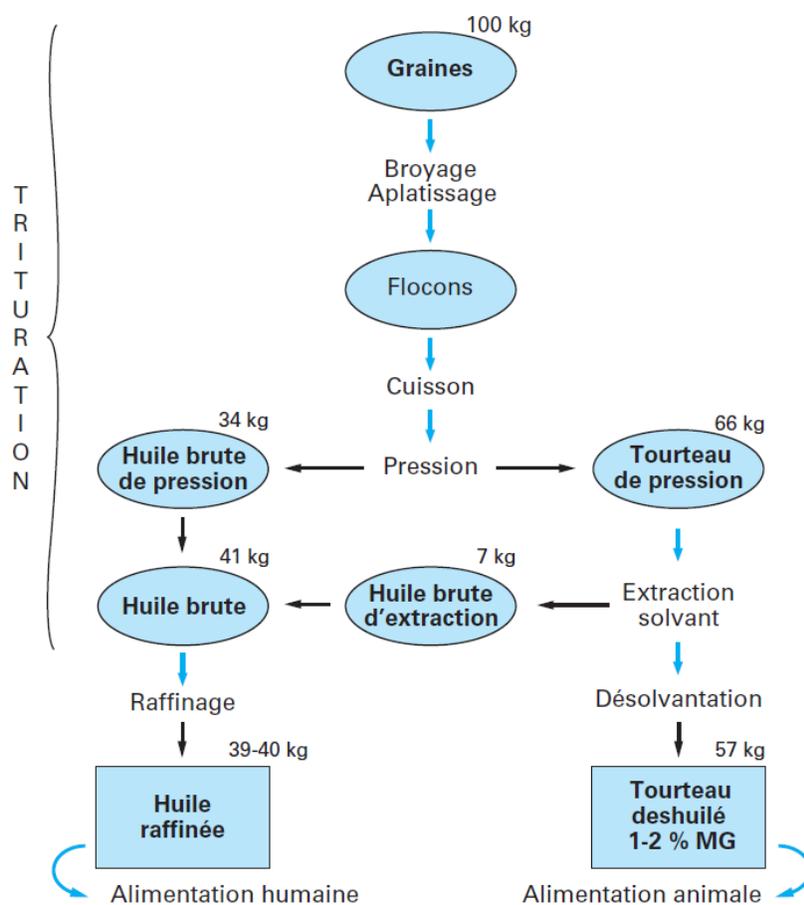


Figure 1-8 : Schématisation du procédé général de trituration des graines oléagineuses, valeurs associées aux graines de colza [27]

2.3.1. Le broyage

Le broyage, ou fractionnement, est un traitement mécanique induisant des perturbations cellulaires. Il est préparatoire au décortilage pour certaines graines [26], [30], [32], par exemple, pour le tournesol dont la coque présente une barrière plus rigide à percer pour atteindre l'amande. Le fractionnement est aussi préparatoire à l'aplatissage des graines oléagineuses de grande taille telles que le soja [29] ($\varnothing = 5$ à 11 mm) ou l'arachide [29] ($\varnothing = 15$ à 20 mm). La réduction de la taille des graines améliore aussi le transfert de chaleur lors de la cuisson. Cette étape est toutefois inutile pour les graines de petite taille ou les graines dont la pellicule est fine, tel que le colza [29] ($\varnothing = 2$ mm). Ces graines sont directement aplaties [27]. La réduction de la dimension entraînerait la production de particules fines néfastes pour le procédé global [30].

Le broyage se fait généralement par passage gravitaire à travers de cylindres cannelés horizontaux successifs.

2.3.2. Le décortilage ou dépelliculage

Les coques ou les pellicules de certaines graines sont riches en fibres cellulosiques. Elles peuvent nuire aux traitements suivants tels que le transfert de chaleur lors de l'étape de cuisson. De plus, il est parfois économiquement plus intéressant de séparer la coque/pellicule et l'amande avant l'extraction. Par exemple, il convient de retirer la coque ligneuse des arachides [27] pour concentrer les protéines dans le tourteau [27]. Les coques ou pellicules retirées sont valorisées en chaufferie pour la production d'énergie [27].

Cette étape ne doit toutefois pas être faite de façon systématique et/ou intensive. Le colza, par exemple, possède une fine pellicule dont l'élimination demanderait des coûts énergétiques plus élevés que le gain apporté. Ward [33] et Bogaert *et al.* [34] ont rapporté que les coques et les pellicules limitent les phénomènes de colmatage à l'intérieur de la presse. Un taux optimal d'incorporation des pellicules permettrait de drainer efficacement l'huile.

Directement après le broyage, le décortilage/dépelliculage se fait selon deux méthodes. Pour les coques dont la paroi est très rigide et facilement décorticable, la percussion est la méthode adaptée afin d'éclater la structure [31]. Pour les coques adhérentes une méthode d'abrasion est nécessaire pour ne récupérer que l'amande. Dans les deux cas, la récupération de la coque séparément de l'amande se fait par aspiration et densité, comme pour la méthode de nettoyage [28], [31]. Les particules fines sont aspirées alors que les amandes sont récupérées par gravité.

2.3.3. L'aplatissage

Comme le broyage, l'aplatissage est un traitement qui induit des perturbations cellulaires [26], [30], [32]. Néanmoins, l'aplatissage est plus performant puisqu'il est difficile de retrouver des cotylédons intacts après cette opération [32], [35]. Préalablement à l'aplatissage, les graines sont souvent chauffées afin d'augmenter leur plasticité et de diminuer les défauts de broyage (allant

d'un mauvais écrasement des graines jusqu'à l'obtention de graine encore entière). L'aplatissage est par la suite réalisé à chaud à l'aide de cylindres compresseurs horizontaux lisses. Ces cylindres possèdent des vitesses différentes de façon à écraser et cisailer les graines. L'aplatissage permet d'augmenter la surface d'échange et facilite ainsi les étapes suivantes de cuisson et d'extraction d'huile.

Lors de l'aplatissage, la vapeur et l'éclatement de la graine entraînent une destruction des membranes cellulaires [35]. Selon Li *et al.* [32], plusieurs cycles de faible intensité d'aplatissage seraient à privilégier plutôt qu'un seul passage à forte intensité. En effet, un broyage à grande vitesse laisserait des régions cellulaires intactes alors que plusieurs cycles courts permettraient une perturbation cellulaire plus complète (Figure 1-9). Une fois les cellules éclatées, les barrières à la libération de l'huile sont moins nombreuses. La matière obtenue est désignée par le terme de « flocons ».

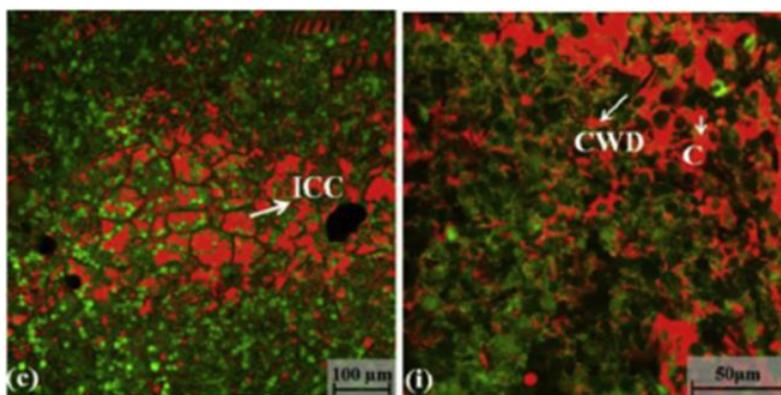


Figure 1-9 : Imagerie confocale d'arachide avec les réactif Nile red pour le marquage de la matière grasse en rouge et FTIC (Fluorescein isothiocyanate isomer) pour le marquage des gras protéines en vert. Les oléosomes coalescés sont notés par la lettre C, les débris de membranes cellulaires par les lettres CWD et ICC représente des cellules du cotylédon intactes. (c) représente des arachides avec 11 passages rapides dans l'aplatisseur, (i) des arachides avec 3 passages lents dans l'aplatisseur [32].

Cette étape est aussi indispensable que limitée dans le temps. En libérant l'huile, les enzymes endogènes (lipases, phospholipases) sont aussi libérées par la rupture des membranes cellulaires. Les enzymes sont donc plus à même d'altérer l'huile. Celles-ci portent donc un risque sur la qualité et la conservation des huiles. D'une certaine façon, cette étape constitue ainsi le début des opérations d'extraction. Les flocons doivent en effet être dirigés directement vers les étapes suivantes, sans stockage intermédiaire jusqu'à ce que l'huile soit extraite.

2.3.4. La cuisson

Si la teneur en eau a déjà été ajustée pour la conservation des graines, elle est encore souvent trop élevée pour le pressage. Une humidité trop élevée entrainerait la production d'une pâte difficile à

presser. L'étape de préparation thermique diminue la teneur en eau à moins de 5 % d'humidité [36]. L'amélioration de la « pressabilité » s'en suit.

Les chauffoirs acheminent les flocons pour une cuisson entre 75 et 100 °C [27], [36]. L'évaporation de l'eau est le premier effet recherché par cette étape, car l'ajustement de la teneur en eau permet aussi d'augmenter le rendement d'extraction d'huile à l'aide du solvant d'extraction très apolaire. Plusieurs autres impacts sont tout de même à noter (Figure 1-10). L'augmentation de la température permet la dénaturation des protéines. Il s'agit d'une seconde étape à la coagulation des parois cellulaires les rendant perméables à l'huile [27]. En effet, la cuisson entraîne la contraction des cellules du cotylédon [32]. La libération des globules lipidiques est favorisée par la modification rhéologique des lipides. En effet, les hautes températures permettent de diminuer la viscosité de l'huile. La cuisson permet de détruire les émulsions protéines-lipides et donne place à une agglomération de l'huile par la coalescence des globules lipidiques [32]. La cuisson réduit les interactions entre l'huile et la surface de la graine. Finalement, les hautes températures de la cuisson, et surtout la rapide montée en température, inactivent les enzymes endogènes (telles que la myrosinase du colza) qui ont été libérées par la rupture des membranes cellulaires [36].

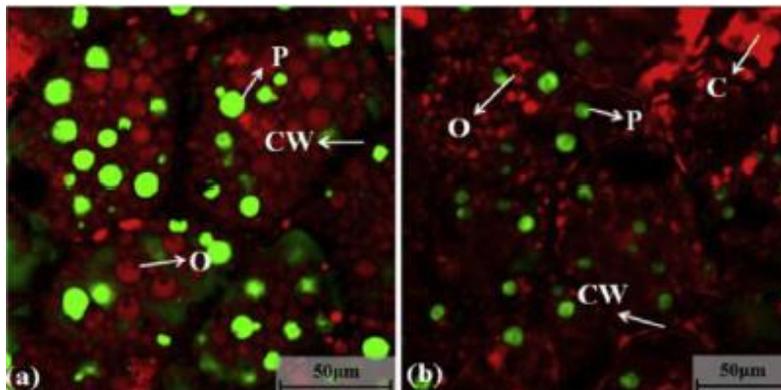


Figure 1-10 : Imagerie confocale d'arachide avec les réactif Nile red pour le marquage de la matière grasse (O) en rouge et FTIC (Fluorescein isothiocyanate isomer) pour le marquage des gras protéines (P) en vert. Les oléosomes qui coalescent sont notés par la lettre C et les membranes cellulaires par les lettres CW. (a) et (b) sont respectivement les arachides crues et grillées [32].

2.3.5. L'extraction d'huile

L'extraction d'huile se fait ensuite essentiellement par deux techniques, selon la teneur en huile : pressage mécanique et/ou extraction par solvant. Les graines dites « riches » en huile (teneur en huile > 20 %, cas du colza ou du tournesol [27]) sont tout d'abord triturées par pressage mécanique. Ce procédé permet la récupération d'une huile de très grande qualité, mais reste toutefois incomplet (20 % de matière grasse résiduelle dans le tourteau de pression) et demande d'être finalisé par une extraction solide/liquide à l'aide de l'hexane. Les graines végétales classées « pauvres » en huile (teneur en huile < 20 %, tel que le soja [31] ou le coton) sont directement traitées par extraction au

solvant après les prétraitements présentés précédemment. Cette dernière méthode d'extraction permet une récupération quasi complète ($> 97\%$) de l'huile contenue dans tout type de graine.

2.3.5.1. L'extraction mécanique par pressage

L'extraction mécanique par pressage est la méthode la moins couteuse et la moins invasive. Son principe repose sur l'expulsion de l'huile de la graine sous l'effet d'une compression mécanique. Ce type de production induit des mécanismes naturels tels que la compaction du tourteau due à l'augmentation de la pression au sein des pores, ce qui provoque un déshuilage par drainage. La réduction du volume du gâteau est possible jusqu'à ce que la porosité de celui-ci soit trop petite et résistante à l'écoulement. L'huile obtenue s'intitule l'huile brute de pression.

À l'échelle industrielle, le pressage se fait à l'aide de presses à vis continues (Figure 1-11). Le principe de fonctionnement repose sur une réduction volumique entraînant l'expulsion de l'huile par une augmentation de la pression.

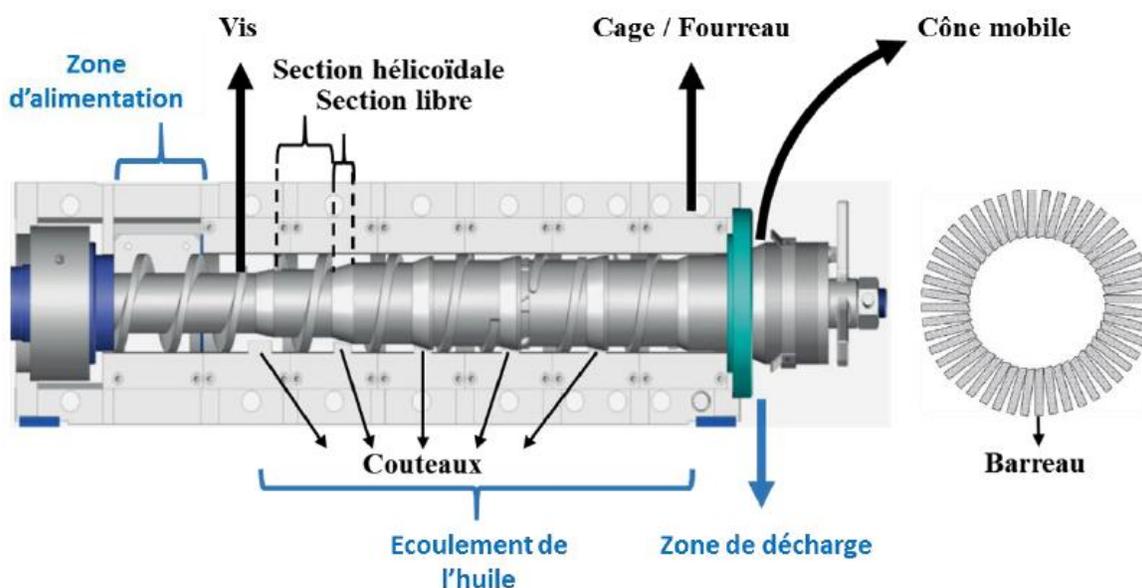


Figure 1-11 : Représentation schématique d'une presse à vis [30]

Le rendement en huile de l'extraction mécanique dépend de la géométrie de la vis, des propriétés des graines (humidité, granulométrie, prétraitements) et des conditions opératoires (vitesse de rotation, température). Généralement, un pressage à froid permet d'extraire environ 70-80 % de l'huile contenue dans les graines. Il en résulte un tourteau gras qui contient encore 20 % de lipides. Un rendement mécanique parfait serait au détriment de l'outillage industriel. Il serait économiquement défavorable d'user l'équipement de la sorte.

Puisque l'extraction mécanique permet le passage de fines particules dans l'huile, 10 à 15 % en masse [37], riche en enzymes endogènes (lipases), une étape de clarification est nécessaire pour une bonne conservation de l'huile. La clarification se fait généralement en deux étapes, d'abord par tamis et ensuite par filtres ou décanteurs [27].

Le tourteau, lui, subit ensuite une extraction à l'hexane pour extraire l'huile résiduelle.

2.3.5.2. L'extraction par solvant

L'extraction par solvant est appliquée pour récupérer l'huile difficile d'atteinte, telle que l'huile présente dans le tourteau de presse ou dans les graines oléagineuses pauvres en huile. Il s'agit de la technique d'extraction la plus efficace, puisqu'elle assure la récupération quasi totale de l'huile (> 97 %). Au niveau industriel, un seul solvant est utilisé pour l'extraction d'huile. Ainsi cette étape est souvent nommée, extraction à l'hexane. L'hexane est sélectionné pour plusieurs propriétés avantageuses. D'abord pour sa très grande sélectivité pour les lipides, mais aussi pour son faible coût et sa capacité de recyclage.

Actuellement, cette étape est réalisée dans des extracteurs continus à contre-courant, et entre 50 et 60 °C. D'un côté, un miscella (mélange d'huile et d'hexane) est obtenu par percolation au travers de la matière à traiter. De l'autre côté, un gâteau pratiquement déshuilé, contenant < 2 % d'huile, mais environ 25 à 30 % d'hexane, est récupéré.

Cette méthode est généralement privilégiée pour des raisons de coûts, malgré les inconvénients liés à l'utilisation de l'hexane. En effet, l'hexane est impropre à la consommation et est classé dangereux par rapport à plusieurs critères : CMR (cancérigène, mutagène, reprotoxique) facilement inflammable, reprotoxique de catégorie 3, nocif, irritant et dangereux pour l'environnement [38].

Après l'étape d'extraction, il est important de retirer l'hexane du miscella et du tourteau avant toute autre opération. Afin de l'éliminer, des étapes de désolvatation et de distillation sont nécessaires. Ces étapes sont basées sur l'évaporation de l'hexane dont la température d'ébullition est de 69 °C. À l'aide d'un cuiseur, les vapeurs de l'hexane sont récupérées et envoyées vers une étape de distillation. Ces étapes sont nécessaires afin de respecter la directive 2009/32/CE (teneur en hexane < 500 ppm dans le tourteau [25], teneur en hexane < 1 ppm dans l'huile [39]). Toutefois, elles engendrent la formation d'amas de protéines, par la dénaturation de celles-ci. Ainsi la qualité nutritionnelle du tourteau est grandement affectée. Développer un procédé alternatif à l'extraction au solvant qui soit moins dénaturant serait donc un avantage (cf. section 2.6.).

Le miscella, quant à lui, est directement traité par distillation. La distillation a pour but de séparer thermiquement le miscella en une fraction d'huile liquide et une fraction de vapeur de solvant. L'huile obtenue est qualifiée d'huile brute. Pour poursuivre l'exploitation des huiles en usage alimentaire, le raffinage est alors indispensable.

2.4. Raffinage

Au cours du procédé d'extraction des huiles végétales à partir de graines oléagineuses, la destruction des cellules, entraîne la libération d'autres constituants cellulaires liposolubles. Ces constituants mineurs sont des acides gras libres, des glyco et phospholipides et des composés insaponifiables. Ces composés limitent la stabilité et sont préjudiciables aux qualités nutritionnelles et organoleptiques de l'huile. Le raffinage permet d'éliminer ces constituants mineurs et d'autres impuretés tels que les pigments, les odeurs et les résidus de pesticides. Par exemple, il est particulièrement important de procéder au raffinage des huiles dont la production agricole utilise des pesticides. Selon Pagès *et al.* [40], au cours du procédé de trituration, les résidus de pesticides présents dans les graines oléagineuses seraient concentrés dans l'huile brute selon un facteur de 4,8. Ces molécules, liposolubles pour la plupart, sont essentiellement extraites avec l'huile lors de l'extraction à l'hexane [40]. Les pesticides dépassent ainsi les limites maximales autorisées en résidus (LMR) dans les produits agricoles (Règlement CE n° 396/2005). Le raffinage des huiles végétales permet d'obtenir des huiles raffinées dont pratiquement toutes les teneurs résiduelles en pesticides sont inférieures aux LMR. Les huiles obtenues après raffinage ont un aspect et un goût neutre ainsi qu'une meilleure résistance à l'oxydation.

Il existe deux modes de raffinage, chimique ((Figure 1-12) ou physique (Figure 1-13), dont la principale différence porte sur la nature de l'étape d'élimination des acides gras libres. En effet, le raffinage chimique les élimine par une étape de neutralisation à la soude. Le raffinage physique désacidifie l'huile par distillation sous vide poussé avec injection de vapeur.

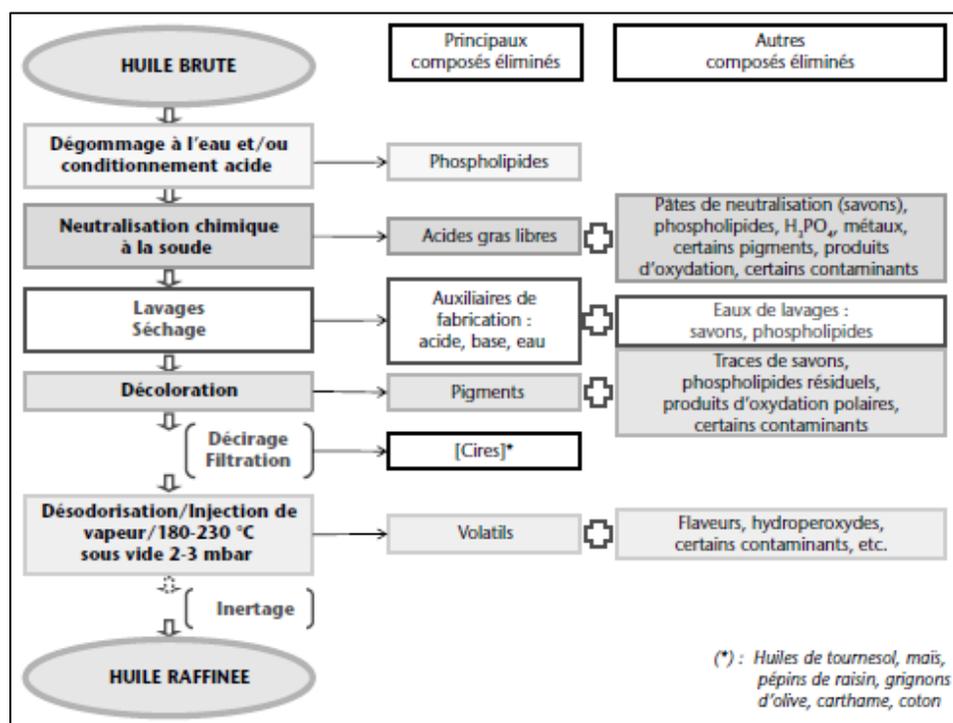


Figure 1-12 : Raffinage par voie chimique [40]

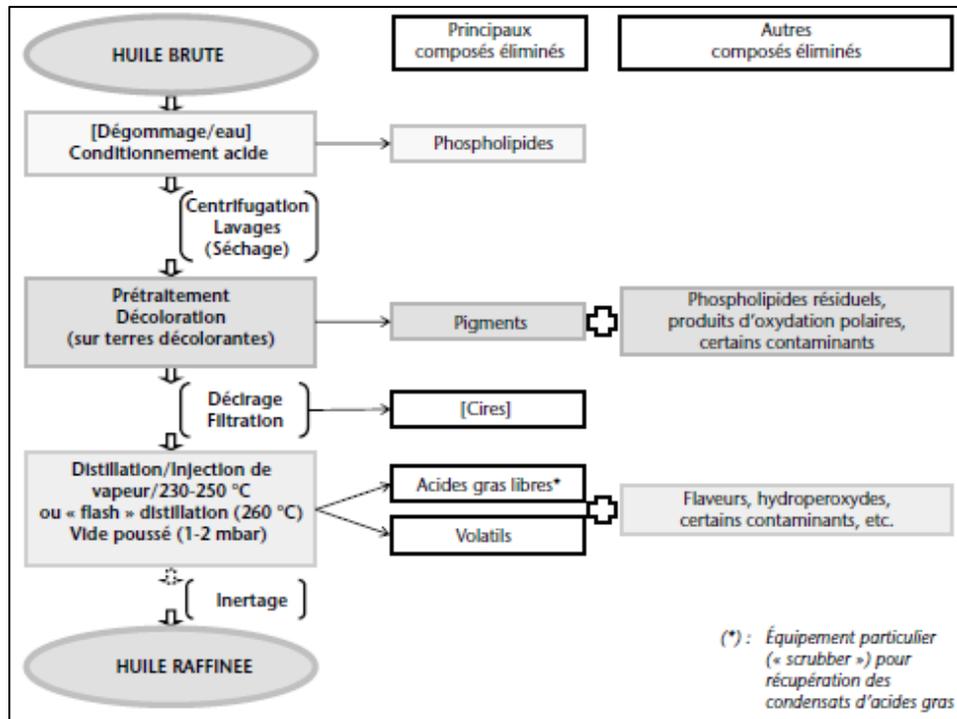


Figure 1-13 : Raffinage par voie physique [40]

2.5. Analyse du procédé conventionnel dans le contexte sociétal actuel

Globalement, le procédé de trituration conventionnel est rentable, puisqu'il permet d'extraire un maximum d'huile à un faible coût. Bien que ce procédé emploie d'énormes quantités d'auxiliaires chimiques, l'hexane est un solvant peu coûteux, d'autant que le procédé a été optimisé au cours des années de sorte à minimiser les pertes de ce solvant. De plus, il est possible de le recycler par une utilisation en boucle. La valorisation du tourteau en alimentation animale rend ce procédé d'autant plus viable économiquement.

Cependant, la qualité d'un procédé ne peut plus être définie aujourd'hui uniquement par sa rentabilité. La préoccupation croissante en matière de santé et de respect de l'environnement a fait naître plusieurs concepts tels que les 6 principes de l'éco-extraction [41] ou les 12 principes de la chimie verte [42]. Ces concepts ont été développés afin d'adapter les procédés existants ou de développer des nouveaux procédés permettant de produire des composés d'intérêts dans une démarche durable afin de limiter l'impact sur l'environnement. Un diagnostic environnemental, économique, social et sociétal est ainsi proposé. Les problématiques de sécurité sont aussi mentionnées dans chacun de ces concepts. À partir de quelques mots clés, il est possible de remarquer que le procédé de trituration conventionnel peut être amélioré sur plusieurs aspects.

Plus précisément, le caractère particulièrement pénalisant de ce procédé provient de l'utilisation du solvant organique d'origine fossile, l'hexane, qui engendre plusieurs contraintes. En effet, il n'est pas sécuritaire pour l'homme et l'environnement, ce qui le lie à de fortes réglementations tel que

le règlement REACH, les directives européennes en termes d'émissions de COV (composés organiques volatils) ou les directives 2004/73/CE [41] en plus de celles présentées précédemment dans le corps du procédé. D'autres contraintes telles que l'ajout d'opérations unitaires de désolvatation et de raffinage sont associées à l'ajout d'installations et donc d'investissements. D'autant plus que ces opérations unitaires sont très énergivores. De surcroît, l'utilisation de l'hexane entraîne la dégradation de la digestibilité des protéines du tourteau ce qui est impactant pour les animaux monogastriques tel que le porc et les volailles [22].

De tels inconvénients ont encouragé autant les chercheurs que les industriels à étudier et évaluer de nouvelles méthodes d'extraction répondant aux exigences d'un concept allant vers les processus verts, durables. Le développement d'un procédé n'utilisant pas l'hexane apparaît par conséquent d'un intérêt industriel majeur.

2.6. Les procédés alternatifs

Idéalement, le substitut à l'extraction à l'hexane doit offrir une efficacité et une sélectivité comparable, tout en étant issu de ressources naturelles et renouvelables. Il doit être sécuritaire et peu coûteux [22], [41]. Tout nouveau procédé préservant la digestibilité des protéines et produisant un tourteau avec une teneur en huile en-dessous de 5 à 6 % serait industriellement acceptable [22], [27].

Afin de poursuivre l'extraction de l'huile de façon naturelle, il convient donc de se tourner vers des procédés dits « verts » et le développement de nouvelles technologies. Pour atteindre cet objectif, plusieurs options s'offrent aux industriels telles que les procédés d'extraction sans solvant, l'utilisation des solvants alternatifs, l'option des fluides supercritiques et les extractions aqueuses assistées par des enzymes ou des tensioactifs. Dans cette section, seront présentés les différents procédés alternatifs et les principaux résultats obtenus pour chaque procédé.

2.6.1. L'extraction sans solvant

Aujourd'hui, l'extraction au solvant vient souvent compléter l'extraction mécanique. Au plus simple, éliminer l'extraction au solvant reviendrait à utiliser un procédé d'extraction uniquement mécanique. L'extraction mécanique reste une étape d'extraction durable et économiquement favorable. Avant d'investir dans d'autres équipements, il peut être intéressant d'optimiser au maximum la presse en place. Plusieurs développements par le passé ont d'ailleurs permis d'améliorer les performances des presses.

Par exemple, améliorer les rendements du pressage sans trop user l'équipement industriel a mené à des progrès dans la conception et le design des presses. Dans une étude récente à l'échelle pilote, il a été montré que l'efficacité du pressage est très dépendante de la géométrie de la presse et des conditions opératoires [30]. L'introduction de zones de mélange ou de relaxation de la matière, par

l'introduction d'éléments à pas inversé (Figure 1-14 (A)) ou conique (Figure 1-14 (B)) est un exemple de variation favorable de la géométrie de la presse.

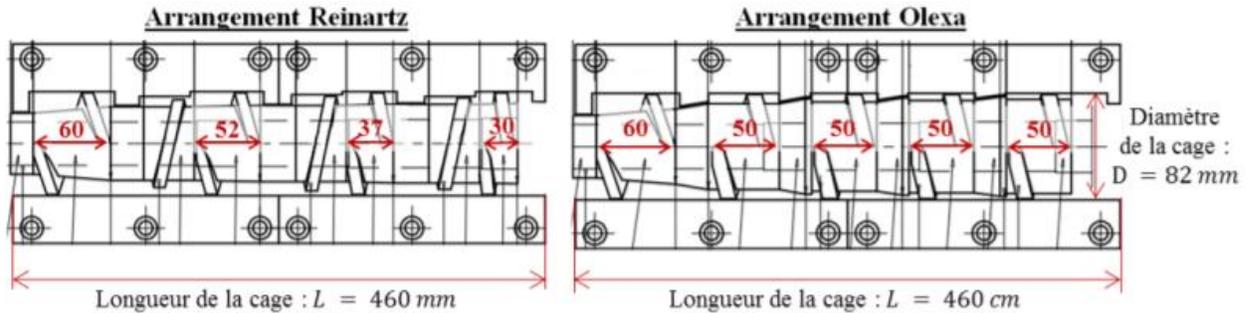


Figure 1-14 : Schéma des arrangements de vis Reinartz (A) et Olexa (B) [30]

L'ajout de ces sections a eu un impact sur les performances de la presse en termes de rendement d'extraction, de capacité de traitement et de consommation énergétique [30].

En ce qui concerne les conditions opératoires, il a été montré une forte influence de la vitesse de rotation de la vis. Par exemple, augmenter la vitesse de rotation s'accompagne d'avantages importants : l'augmentation de la capacité de traitement et la réduction de la consommation énergétique en sont des exemples, mais aussi d'un inconvénient majeur : l'augmentation de la teneur résiduelle en huile. Ainsi, il a été préférable d'avoir un temps de passe long au détriment de la capacité de la presse : une réduction de 15 fois la vitesse de rotation a permis d'augmenter les rendements d'extraction de l'huile de colza de 7 %. Cette méthode ne serait toutefois pas rentable à l'échelle industrielle.

En outre, les prétraitements opérés avant le pressage sont d'une importance capitale, afin de rompre non seulement les membranes cellulaires, mais aussi la membrane protéique et phospholipidique des oléosomes pour ainsi faciliter l'extraction de l'huile. Tel que vu précédemment, les deux étapes à ne pas négliger restent l'aplatissage et le traitement thermique qui permettent d'accélérer la cinétique et d'augmenter le rendement d'extraction lors du pressage [34].

Cependant, bien que la méthode d'extraction mécanique soit la plus ancienne et puisse encore être optimisée, tout en offrant une qualité d'huile irréprochable, elle ne permettra sans doute jamais d'obtenir des rendements en huile satisfaisants à elle seule.

2.6.2. Les solvants alternatifs

Le remplacement de l'hexane par des solvants moins dénaturants et plus écologiques appelés solvants verts est une piste qui est explorée par les chercheurs et les industriels depuis de nombreuses années. En effet, cette voie évite de modifier les installations et les investissements qui y sont associés. Le solvant doit avoir une efficacité équivalente à celle de l'hexane en termes

d'extraction d'huile. Il doit être apolaire avec un bon pouvoir solvant pour solubiliser efficacement les triglycérides. Son efficacité dépendra aussi des conditions opératoires de mise en œuvre lors de l'extraction (temps et température), mais aussi des conditions de son élimination du miscella et du tourteau en aval de l'extraction. Par ailleurs, ce solvant alternatif idéal devrait donc être issu de ressources renouvelables, être inoffensif envers les opérateurs et l'environnement et avoir un coût raisonnable [41]. Parmi les alternatives renouvelables, on retrouve plusieurs solvants tel que les agro-solvants, les solvants de synthèse et les alcools. Quelques-uns sont regroupés dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3 : Comparatif d'une sélection de solvants alternatifs [43], [44]

Solvant	Point d'ébullition (°C)	Enthalpie de vaporisation (kJ/kg)
<i>Hexane</i>	69	337
Acétate d'éthyle	78	366
Éthanol	78	855
2-Methyl Tetra Hydro furane (2-MeTHF)	80	375
Isopropyl alcool	82	666
Méthoxycyclopentane (CPME)	106	289
Isoamyl alcool	131	501
Glycérol	290	663
Méthanol	338	1104

Dans cette sélection, seulement le 2-MeTHF et l'acétate d'éthyle possèdent des propriétés thermodynamiques réellement comparables à celles de l'hexane. Le choix de ces deux propriétés en particulier est en lien direct avec les principales opérations d'extraction suivies des étapes de distillation/désolvatation du procédé conventionnel. En effet, il est primordial que les dépenses énergétiques et le recyclage du solvant soient pris en considération dans l'investigation d'un solvant alternatif.

En 2015, Sicaire *et al.* [45] ont d'ailleurs obtenu des rendements en huile de colza égaux à ceux obtenus avec l'hexane en utilisant le 2-MeTHF. Toutefois, le 2-MeTHF est inflammable, corrosif et irritant. De plus, il n'est toujours pas autorisé en usage alimentaire.

Malgré une enthalpie de vaporisation relativement différente, l'éthanol a aussi fait l'objet de plusieurs études récentes [46]–[48]. Ces études démontrent bien la faisabilité de remplacer l'hexane par l'éthanol. Toutefois, une analyse des coûts montre que ces solvants, autant l'éthanol que le 2-MeTHF, ne sont pas compétitifs en termes de coût [45]. Comme l'huile et le tourteau sont des produits à faible valeur ajoutée, l'augmentation du prix de production risque d'être un échec à l'échelle commerciale.

Un autre verrou à lever de ce procédé vient du fait que des traces de solvants seront toujours retrouvées dans l'extrait et le produit. Une réglementation stricte gouvernerait sans doute toujours

les opérations. De plus, des étapes de rédaction de la réglementation, puis de mise en conformité, devront ainsi être développées par les instances appropriées.

2.6.3. L'extraction par fluides supercritiques

Le procédé alternatif utilisant des fluides supercritiques se base sur des principes de la thermodynamique reliant l'état physique de la matière à des valeurs précises de température et de pression. L'état supercritique est un pseudo-état entre l'état liquide et l'état gazeux. De ce fait, l'état supercritique possède les propriétés de solvation des liquides et de diffusivité des gaz. Il est obtenu quand la température et la pression sont supérieures aux valeurs critiques (Figure 1-15). À l'état supercritique, le solvant possède des propriétés remarquables intermédiaires entre un liquide et un gaz (viscosité, densité, diffusivité) [49]. Le CO₂ est le solvant le plus utilisé pour l'extraction en conditions supercritiques en raison de ses valeurs modérées de pression et de température critiques (73,8 bars et 31,1 °C, respectivement), de son abondance, sa non-toxicité, son non inflammabilité et son coût modéré. Le CO₂ est apolaire d'où son utilisation pour l'extraction des huiles végétales.

La mise en œuvre de l'extraction par CO₂ supercritique demande une maîtrise des états du solvant (Figure 1-15). Le solvant en conditions supercritiques diffuse à l'intérieur de la matrice poreuse, à cœur, pour solubiliser la ou les molécules d'intérêt en fonction des conditions de pression et de température [49]. L'extrait « fluide supercritique + composés solubilisés » est ensuite séparé par une simple détente contrôlée afin que le CO₂ redevienne gazeux alors que l'extrait est récupéré sous forme liquide. En faisant varier les conditions de pression et de température, il est possible de fractionner les composés extraits [49]. La possibilité de travailler avec des co-solvants (eau, éthanol) permet en outre de varier l'affinité du fluide supercritique pour des composés apolaires à polaires.

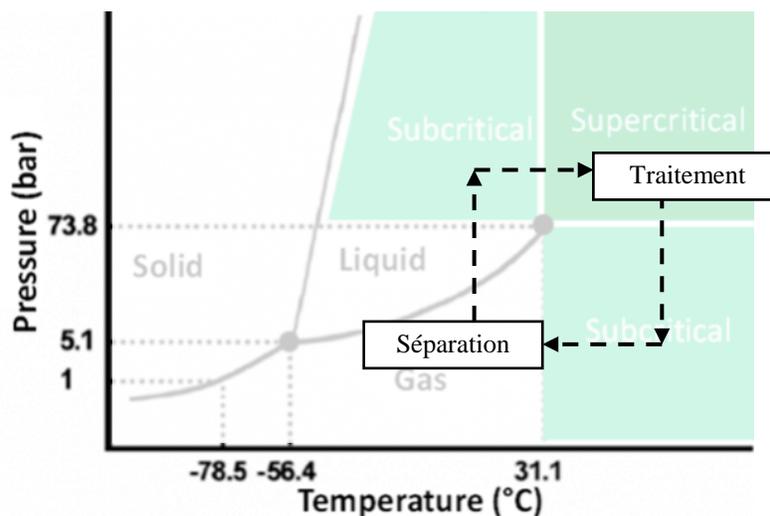


Figure 1-15 : Principe d'extraction par CO₂ supercritique à partir du diagramme de phases

L'extraction des huiles végétales par CO₂ supercritique est apparue comme procédé alternatif dès la fin des années 1970 [49]. Le CO₂ supercritique est alors considéré comme solvant vert, non inflammable, non explosif, non toxique et peu cher. Depuis, ce procédé a été largement étudié et est très documenté dans la littérature. Les études menées ont montré une variabilité des conditions optimales d'extraction des huiles végétales selon l'espèce (Tableau 1-4). La plupart des études indiquent que cette technique d'extraction permet d'obtenir une huile de meilleure qualité que par la méthode conventionnelle.

Tableau 1-4 : Conditions optimales d'extraction des huiles végétales en milieu supercritique

Produit	Volume traité	Conditions opératoires optimales	Temps d'extraction	Rendement en huile	Auteurs
Amande	84 g	35 MPa, 40 °C, 1,43 kg CO ₂ /h	~ 8 h	50 %	[50]
Carthame	100 g	29 MPa, 34,86 °C, 0,98 kg CO ₂ /h	6 h	~ 90 %	[51]
Colza	30 g	29,7 MPa, 52,14 °C, 0,194 kg CO ₂ /h	3,36 h	28,27 %	[52]

Toutefois, à l'heure actuelle, les temps d'extraction longs, la forte consommation de CO₂ et la difficulté de travailler en continu bloquent le développement industriel de cette technique pour des huiles végétales de faible valeur marchande. De plus, l'investissement dans un nouvel équipement reste un inconvénient majeur par rapport aux deux alternatives précédentes.

Afin de pallier aux inconvénients de l'extraction par CO₂ supercritique, quelques améliorations du procédé ont été proposées. D'abord, il a été montré qu'il est préférable d'abaisser la température et la pression d'extraction au profit d'une augmentation de la pression de récupération du produit afin de conduire à une minimisation du coût total de production [53]. En plus de réduire le coût de production de l'huile de tournesol de 5 €/kg à 0,67 €/kg, le temps d'extraction a été réduit sous la barre de l'heure (environ 40 min d'opération) pour une production d'huile qui a pratiquement doublé (x1,6) à partir d'un volume de graine traitée de 365 kg [54].

Aussi, un nouveau procédé appelé pressage assisté par CO₂ supercritique a été développé il y a quelques années [55], [56]. Ce procédé hybride combine donc l'action de la pression mécanique et du CO₂ à l'état supercritique afin de traiter la matière. Ainsi, le procédé combiné a permis d'améliorer les rendements d'extraction par comparaison aux deux techniques séparées, de réduire le temps d'extraction et d'extraire des huiles de meilleure qualité que par la méthode conventionnelle utilisant l'hexane. À l'heure actuelle, il reste malgré tout un point bloquant : la transposition d'échelle et vers un système en continu.

2.6.4. L'extraction aqueuse assistée par enzymes ou tensioactifs

Apparu il y a plus de 50 ans, le procédé d'extraction par voie aqueuse (Aqueous Extraction Process - AEP) a rapidement été proposé comme alternative à l'extraction à l'hexane [57]. L'utilisation de l'eau permet de palier aux inconvénients mentionnés précédemment. En effet, l'eau est reconnue

comme étant le solvant le plus sécuritaire sur les plans environnemental, sanitaire et opérationnel et il permet de maintenir un faible coût en capital [41].

Comme le procédé mettant en œuvre les fluides supercritiques, ce procédé se base sur une libération du contenu lipidique lorsque les graines sont immergées dans le solvant à haute température, sans toutefois, ici, y varier la pression. Théoriquement, au retour aux conditions ambiantes, l'instabilité thermodynamique du mélange eau-huile tendrait vers la démixtion et le crémage de l'huile à la surface. Toutefois, expérimentalement, les faibles performances d'extraction et la production d'une émulsion stable huile dans l'eau ont limité le développement de cette technologie [36], [57]. Le faible rendement d'extraction de l'huile par l'eau résulte principalement de l'immiscibilité entre l'eau et l'huile. Une forte tension interfaciale entre l'eau et les huiles végétales (19-24 mN/m) limite la solubilisation de l'huile dans l'eau [58]. Toutefois, lorsqu'elle est extraite, l'obtention d'une émulsion stable est due à la coextraction d'agents stabilisants tel que les phospholipides, les glycolipides ou les protéines présentes dans les graines.

Le faible rendement est donc le point limitant de ce procédé. En réponse à ce problème, des méthodes faisant intervenir des enzymes (Enzymes-assisted Aqueous Extraction Process – EAEP) [59]–[62] ou des tensioactifs (Surfactant-assisted Aqueous Extraction Process – SAEP) [63]–[65] ont été développées. Les enzymes, en association avec les étapes de prétraitement, vont agir sur la destruction des parois cellulaires et donc l'accessibilité de l'huile. Les enzymes peuvent aussi être utilisées après l'extraction, en vue d'avoir un impact sur la déstabilisation de l'émulsion. Les tensioactifs (cf. section 3.2) vont plutôt jouer sur l'affinité entre l'eau et l'huile en réduisant la tension qui les sépare. Les tensioactifs diminuent la tension entre l'eau et l'huile en se positionnant à l'interface entre ces deux liquides grâce à leur structure amphiphile.

Plusieurs preuves de concept à l'échelle laboratoire ont permis des rendements supérieurs à 95 % dans les deux cas [66], [67]. La mise en œuvre du procédé aqueux assisté est multi-étapes telles que représenté à la Figure 1-16.

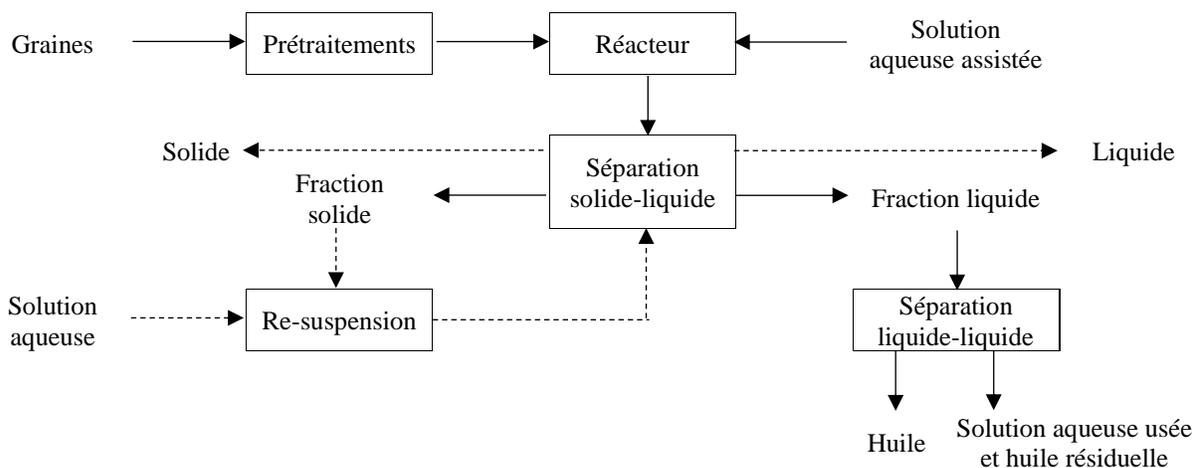


Figure 1-16 : Flux du processus d'extraction aqueux [66]

Le procédé compte deux étapes principales, qui sont (1) l'extraction et (2) la séparation [68]. Pour l'étape d'extraction, les graines sont complètement immergées dans la solution aqueuse comportant soit des enzymes, soit des tensioactifs. L'extraction implique la solubilisation de l'huile dans la solution aqueuse. Pour améliorer la mobilisation de l'huile, le système est agité pendant une durée donnée (2 h maximum en présence de tensioactifs) [66]. Ce temps d'extraction est considéré comme court par rapport aux enzymes dont le processus d'extraction aqueuse peut aller jusqu'à 36 h [67].

Pour l'étape de séparation, la première étape vise à séparer les phases solide et liquide. Cette première séparation est généralement réalisée par centrifugation. La fraction liquide de cette séparation contient l'huile extraite et la solution aqueuse formant ainsi un mélange qui doit à nouveau être séparé et purifié pour obtenir l'huile seule.

Dans ce manuscrit, pour ses avantages de coût et de durée, l'alternative traitée plus profondément est l'extraction aqueuse assistée par des tensioactifs. Ainsi, les caractéristiques et les propriétés des tensioactifs déjà testés, en particulier leurs propriétés interfaciales dans les systèmes eau/huile végétale seront présentées dans le prochain paragraphe. De plus, les connaissances actuelles sur l'extraction aqueuse assistée par des tensioactifs (SAEP) des huiles végétales seront relatées ainsi que les verrous à lever pour l'industrialisation de cette méthode d'extraction.

3. L'extraction aqueuse assistée par tensioactifs

Utiliser des tensioactifs pour l'extraction d'huile a été étudié et implanté au début du 20^e siècle dans le secteur pétrolier pour la récupération assistée du pétrole (Enhance Oil Recovery - EOR) [69]. Dans le procédé d'extraction du pétrole par voie chimique, des tensioactifs sont ajoutés à l'eau qui sert à la poussée du pétrole afin de vaincre les forces capillaires en diminuant fortement la tension interfaciale entre l'eau et l'huile [69]–[71]. Ce n'est pas tout, l'utilisation des tensioactifs permettrait aussi d'adapter les forces liant des liquides (solution aqueuse ou l'huile même) à la surface oléagineuse [72]. Le succès de l'extraction aqueuse assistée par des tensioactifs (SAEP) dans le secteur pétrolier a inspiré plusieurs chercheurs à transposer ces connaissances à l'extraction d'huile végétale.

En 2010, Do et Sabatini [63] ont publié le premier article prouvant que l'extraction d'huile végétale en milieu aqueux assistée par des tensioactifs était réalisable avec un rendement en huile satisfaisant (au moins 93 % de rendement en huile d'arachide et de canola) à l'échelle du laboratoire [66]. De plus, la méthode a conduit à une qualité d'huile nettement meilleure en termes de clarté, d'odeur et de teneur en acides gras libres, sans la nécessité d'étapes supplémentaires de purification ou de raffinage, par rapport à la méthode d'extraction conventionnelle utilisant l'hexane [66]. Au cours de ces dix dernières années, seulement quelques études traitant de l'utilisation des tensioactifs pour l'extraction aqueuse d'huile végétale assistée par des tensioactifs ont été publiées [65], [73]–[78].

Afin de comprendre le principe de fonctionnement de l'extraction aqueuse en présence de tensioactifs, nous allons présenter dans les sections suivantes les notions de base sur les tensioactifs, leurs propriétés, leur rôle dans la réduction de la tension interfaciale entre l'eau et l'huile (pétrolière ou végétale).

3.1. Tension interfaciale et immiscibilité

L'eau et l'huile forment probablement l'exemple le plus pertinent de l'immiscibilité. À l'interface entre deux liquides non miscibles, il existe une force, appelée tension interfaciale. Entre l'eau et l'air (un gaz), la force est nommée tension superficielle.

La tension, interfaciale ou superficielle, est causée par une force attractive entre des molécules d'une même espèce, notamment au niveau des molécules en surface, force qui les attire vers l'intérieur de la phase, de manière à réduire la surface de contact avec l'autre espèce de molécule. La tension interfaciale est d'une certaine façon l'énergie nécessaire à fournir afin d'augmenter l'aire de l'interface entre deux liquides non miscibles. Ainsi, plus la tension interfaciale est faible, plus il est facile d'augmenter l'aire de l'interface, ce qui se traduit par une plus grande miscibilité des deux phases [79], [80]. Les tensioactifs, comme leur nom l'indique, agissent sur la tension de surface comme sur la tension interfaciale, en l'abaissant. Afin d'utiliser l'eau comme solvant d'extraction de l'huile, il est primordial de réduire cette tension afin de rendre les deux liquides davantage miscibles.

3.2. Tensioactifs

3.2.1. Structure chimique et nomenclature

Les tensioactifs sont des espèces chimiques dites amphiphiles. Cette particularité provient de leur structure chimique présentant deux parties de polarité différente. Leur tête hydrophile, qui possède une bonne affinité pour l'eau, fait contrepartie à la chaîne aliphatique lipophile, qui est plutôt attirée par les phases apolaires, l'huile dans notre cas. Les variabilités au sein de ces deux parties permettent d'offrir une multitude de structures tensioactives et donc de façons de faire interagir deux phases non miscibles.

Les tensioactifs sont généralement classés en fonction de la nature de leur tête polaire en quatre classes : non-ionique, anionique, cationique et zwitterionique (Figure 1-17).

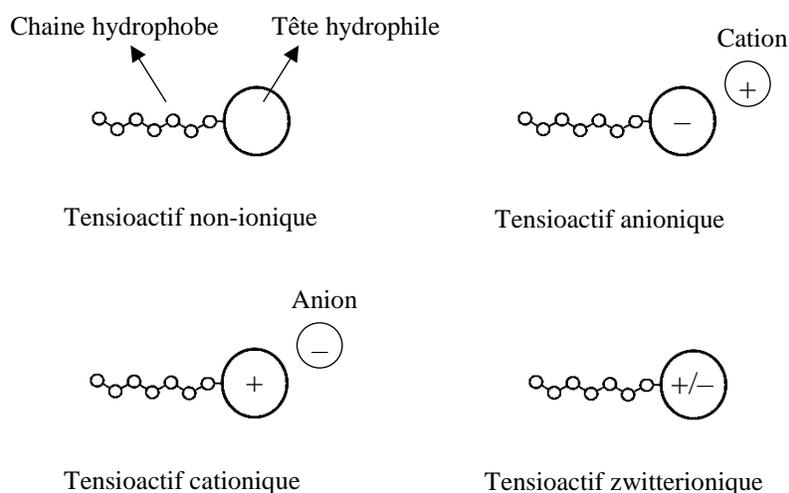


Figure 1-17 : Représentation des différentes classes de tensioactifs

Les tensioactifs non-ioniques sont les seuls tensioactifs à ne pas avoir une charge. Ils sont formés de groupements fonctionnels polaires non chargés tel qu'un alcool, un ester, un éther ou un amide, et contiennent des hétéroatomes comme l'azote ou l'oxygène [81]. Les têtes polaires les plus courantes sont les oxydes d'éthylènes (C_2H_4O) et les dérivés de sucres ($C_6H_{12}O_6$) [82].

Les tensioactifs anioniques, chargés négativement, sont principalement des sulfates ($R-SO_4^-$), des sulfonates ($R-SO_3^-$), des phosphates ($R-PO_4^-$) ou des carboxylates ($R-CO_2^-$) [82].

À l'inverse, les tensioactifs cationiques, chargés positivement, sont principalement des dérivés d'ammoniums quaternaires (NR_4^+) [82].

Finalement, les tensioactifs zwitterioniques sont des tensioactifs globalement neutres par la combinaison de charges positives et négatives. Les bétaines en sont le principal exemple (sulfobétaines : $R_{2,3,4}N^+R_1SO_3^-$).

Les variations de la chaîne hydrophobe permettent, elles, de faire varier le caractère lipophile de celui-ci. Il croît avec l'augmentation du nombre de carbone (généralement 10 à 20 unités $-CH_2-$) et le nombre de ramification de la chaîne hydrocarbonée, alors qu'il décroît avec l'augmentation du nombre d'insaturations de celle-ci.

Structuré ainsi (une tête hydrophile directement connectée à une chaîne hydrophobe), les tensioactifs sont dits conventionnels. D'autres types de tensioactifs, dérivés de cette structure di-bloque, sont plus complexes.

3.2.2. Propriétés des tensioactifs

L'une des principales caractéristiques des tensioactifs est leur capacité à réduire la tension, superficielle ou interfaciale, entre deux phases non miscibles. En effet, ces tensions varient principalement en fonction de la concentration en tensioactifs (Figure 1-18).

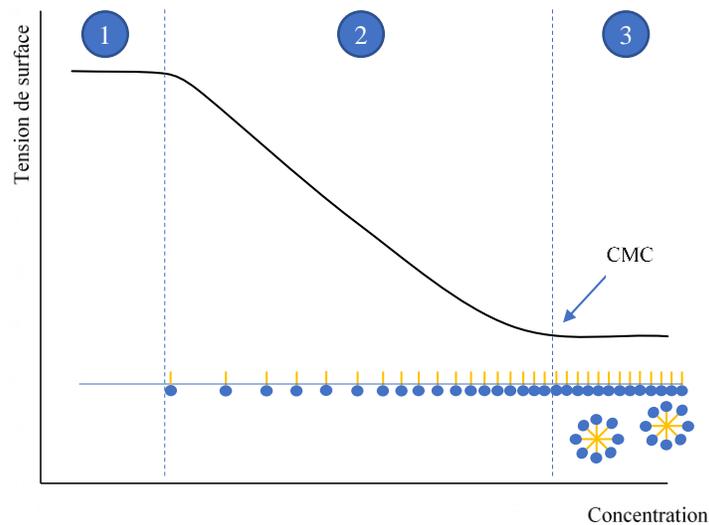


Figure 1-18 : Évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactifs (exemple tensioactifs formant des micelles directes)

À la Figure 1-18 (1), il est possible de voir qu'avant l'ajout de tensioactif, la tension est donc non nulle [83].

À de faibles concentrations (Figure 1-18, (2)), les tensioactifs existent uniquement sous forme de monomères. Le caractère amphiphile des tensioactifs les pousse à migrer spontanément à l'interface, c'est-à-dire entre les produits non miscibles. Chaque partie de la structure s'étend dans sa phase d'affinité pour limiter les contacts avec la phase de non-affinité. C'est par ce comportement d'adsorption à l'interface que le tensioactif a la capacité de réduire la tension (superficielle ou interfaciale). Plus la concentration augmente, plus la tension diminue.

À une concentration spécifique, appelée concentration micellaire critique (CMC), l'interface est saturée et les tensioactifs s'auto-agrègent de façon à former une structure appelée micelle qui satisfait leur caractère amphiphile. Les micelles sont une organisation sphérique des tensioactifs pour créer une « zone de sécurité ». Par exemple, les têtes hydrophiles orientées vers l'extérieur et les chaînes hydrophobes orientées vers l'intérieur créent une « zone de sécurité hydrophobe » au cœur des micelles (illustré en Figure 1-18). À l'intérieur, des molécules lipophiles peuvent se réunir. Cette structure augmente la solubilité des liquides apolaires, comme les huiles dans notre cas, dans le milieu aqueux. Elle permet donc de créer des émulsions dites directes. Une courbure spontanée est associée à chaque type de molécule tendant à davantage former des émulsions directes ou inverses, selon le caractère, hydrophile ou lipophile respectivement, du tensioactif. La géométrie des structures micellaires est variée : sphère, cylindre, lamelle, en passant par des phases éponge ou cubique.

L'augmentation de la concentration en tensioactifs au-delà de la CMC n'abaissera plus la tension (Figure 1-18 (3)). En d'autres termes, l'ajout de tensioactifs supplémentaires formera simplement davantage de micelles.

3.2.3. Formulation

En pratique, des sels et des alcools sont souvent ajoutés aux solutions de tensioactifs pour améliorer leurs propriétés et ainsi diminuer à la fois la CMC [79] et la tension superficielle ou interfaciale minimale [84].

Les principaux sels utilisés sont le NaCl, le KCl et le CaCl₂. Les sels monovalents sont, cependant, préférés, car les ions divalents peuvent provoquer la précipitation des tensioactifs [69]. Les sels ont un impact sur les répulsions électrostatiques des têtes polaires dans le cas des tensioactifs ioniques [85], mais aussi sur la répulsion stérique entre les chaînes hydrophobes [84]. Les sels « étirent » également les chaînes carbonées plus profondément dans la phase lipophile (effet salt-out) [84]. De plus, la solubilisation de sels dans une solution aqueuse diminue l'activité de l'eau et par conséquent la capacité de l'eau à interagir avec le tensioactif [86]. Les sels induisent, d'une certaine façon, un comportement plus lipophile des tensioactifs en les forçant à sortir de la phase aqueuse. Cependant, dans la pratique, l'ajout d'une quantité importante de sel dans un procédé industriel d'extraction pourrait être très problématique en raison de leur effet corrosif, de leur coût et surtout la complexité de leur élimination lors d'un potentiel processus de purification.

Les alcools sont également fréquemment utilisés avec des tensioactifs dans les formulations. Ceux-ci vont de l'éthanol à des alcools à chaîne moyenne comme l'octanol et le décanol [86]–[88]. En général, les alcools à chaîne courte sont facilement solubilisés dans l'eau, tandis que les alcools à longue chaîne ont un comportement inverse, en faveur de la phase lipophile. Les alcools à chaîne moyenne sont situés à l'interface, où ils peuvent plus efficacement assouplir le film interfacial [86]. Autrement dit, les alcools jouent le rôle de co-tensioactifs. Cependant, les alcools n'ont pas d'impact direct sur la tension [86]. L'ajout d'alcool favorise la déconstruction du film interfacial et évite

certaines phénomènes indésirables comme la cristallisation et la gélification [85], [89]. De plus, les alcools peuvent renforcer l'effet des sels et augmenter la solubilisation des tensioactifs dans la phase lipophile.

3.2.3.1. Formulation optimale et microémulsions

De nombreuses méthodes de formulation ont pour objectif d'optimiser le choix et la concentration en tensioactifs, en sel et en alcool afin d'atteindre une tension interfaciale la plus faible possible. Lorsqu'elle est inférieure à 10^{-2} mN/m, la tension interfaciale est qualifiée d'ultra-faible et les systèmes d'huile et d'eau sont alors appelés « microémulsions » [90]. Ces systèmes sont idéaux pour la cosolubilisation de l'huile et de l'eau [86].

Tout comme les (macro)émulsions, les microémulsions peuvent être de type huile dans eau (Winsor type I) ou eau dans huile (Winsor type II) (Figure 1-19). Toutefois, plusieurs différences existent entre les (macro)émulsions et les microémulsions (Tableau 1-5). En particulier, les microémulsions peuvent aussi être des systèmes « Winsor de type III ». Ces dernières sont très spéciales, puisqu'elles sont formées d'une structure bicontinue [91] entre l'eau et l'huile [90], [92], [93] (Figure 1-19). Les phases huileuses et aqueuses coexistent alors à une échelle quasi-moléculaire, dans le nano-domaine, typiquement de 5 à 50 nm [86]. Dans ce cas, les phases huileuse et aqueuse se mélangent spontanément sans aucun apport énergétique extérieur [94]. Ainsi, un système homogène, transparent et thermodynamiquement stable est obtenu.

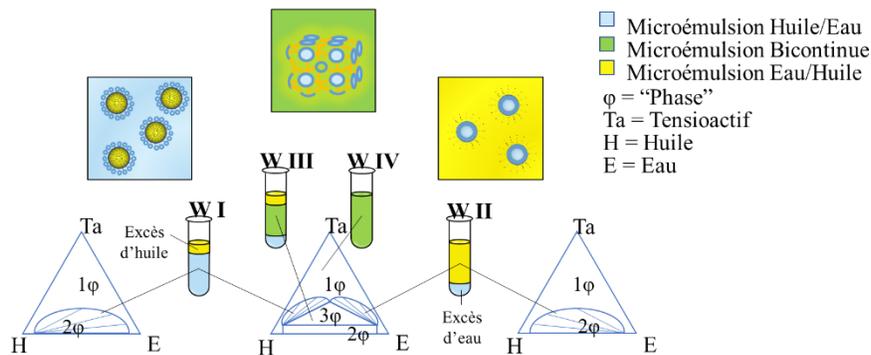


Figure 1-19 : Différents types de microémulsions et leur structure

Tableau 1-5 : Différences majeures et fondamentales entre les (macro)émulsions et les microémulsions [95]

Caractéristiques	(Macro)émulsions	Microémulsions
Taille	1,5 à 100 μm	5 à 50 nm
Système	Micelles gonflées	Mélange quasi-moléculaire
Apparence	Laiteuse	Transparente (ou bleutée par effet Tyndall)
Stabilité	Instable thermodynamiquement	Stable thermodynamiquement
Comportement des phases	Biphasique	Mono, bi, triphasique
Viscosité	Élevée	Faible
Tension interfaciale	Élevée	Ultra-faible
Préparation	Énergie mécanique nécessaire	Sans apport énergétique extérieur

La formulation optimale qui permet d'atteindre une tension interfaciale ultra-faible coïncide avec la formation d'une microémulsion bicontinue Winsor de type III [90]. Les microémulsions de type IV représentent une bicontinuité complète entre l'eau et l'huile lorsque la quantité de tensioactif par rapport au type III est suffisante augmentée.

En règle générale, le choix du type de tensioactifs, de sel et d'alcool et leur concentration dépend des caractéristiques physicochimiques de la microémulsion ciblée [95]. Selon la règle de Bancroft, qui dit que la phase continue est la phase de solubilisation du tensioactifs, quatre corrélations empiriques ont été proposées pour formuler des microémulsions : le ratio-R de Winsor [96], la Balance Hydrophile-Lipophile (HLB) [97], [98], la Température d'Inversion de Phase (PIT) [99] et la Déviation Hydrophile-Lipophile (HLD) [86]. Cependant, la plupart des corrélations empiriques ont leurs limites. De nos jours, la méthode la plus complète est la dernière, c'est-à-dire, le modèle HLD, basé sur une sommation de chaque partie contributive au système [86].

3.2.3.2. Concept de la formulation par la Déviation Hydrophile-Lipophile

Le concept HLD a été développé sur la base de plusieurs balayages de formulation expérimentale dans le domaine des alcanes et du pétrole brut. Il visait à mieux comprendre et modéliser les impacts de chaque variable de la formulation ainsi que d'éventuelles interactions entre elles. Ce concept, basé sur plusieurs expériences de formulation, est résumé en deux sommations algébriques (Équations (1-1) et (1-2), pour les tensioactifs ioniques et non-ioniques, respectivement) qui ont été prouvées pertinentes dans de nombreux cas depuis une quarantaine d'années, notamment dans le domaine pétrolier [100] :

$$HLD_i = \sigma + \ln Sel - k \cdot EACN + t \cdot \Delta T + a \cdot A \quad \text{Éq. 1-1}$$

$$HLD_n = \alpha - EON + b \cdot Sel - k \cdot EACN + t \cdot \Delta T + a \cdot A \quad \text{Éq. 1-2}$$

Avec :

i, n	ionique, non-ionique	a	Constante caractéristique de l'alcool
σ, α, k, t	constantes caractéristiques du tensioactif	A	concentration de l'alcool (%)
Sel	concentration en sel (%)	ΔT	écart de température par rapport à 25°C
$EACN$	nombre de carbones de l'alcane équivalent, (Equivalent Alkane Carbon Number), caractéristique de l'huile	EON	nombre d'unités d'oxyde d'éthylène du tensioactif non-ionique (Ethylene oxide number)
		b	constante caractéristique du sel

Les microémulsions bicontinues Winsor de type III correspondent à un $HLD = 0$, alors qu'un $HLD < 0$ indique une microémulsion Winsor de type I (huile dans eau), et un $HLD > 0$, une microémulsion Winsor type II (eau dans huile). L'équation HLD montre qu'une augmentation des variables : Sel , ΔT ou A , ou une diminution de la variable $EACN$, provoque une augmentation de la valeur du HLD. Ainsi une transition à partir d'un Winsor Type I (microémulsion huile dans eau, $HLD < 0$) à un Winsor Type III (microémulsion bi-continue, $HLD = 0$), et enfin à un Winsor Type II (microémulsion eau dans huile, $HLD > 0$) peut être observée en faisant varier une seule variable de formulation (Figure 1-20).

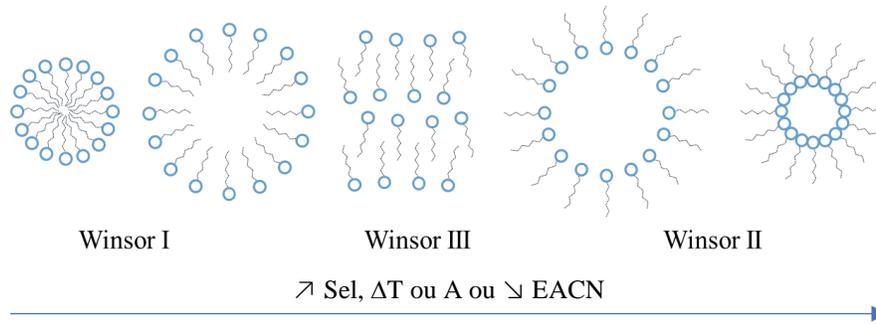


Figure 1-20 : Variation du type de microémulsion grâce aux variables de formulation

Selon le concept HLD, un HLD s'écartant de la valeur de 0 signifie un écart par rapport à la formulation optimale, où la tension interfaciale est minimale et la courbure de l'interface est nulle (Figure 1-21). L'optimum signifie également des quantités équivalentes d'huile et d'eau mutuellement solubilisées dans la microémulsion, quantités maximales compte tenu de la concentration en tensioactif.

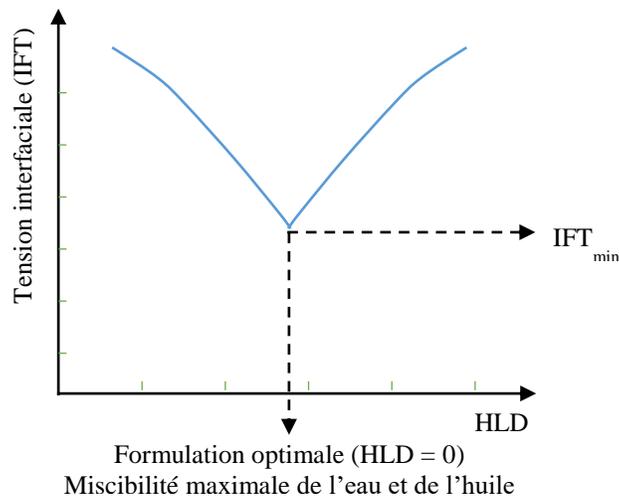


Figure 1-21 : Relation tension interfaciale et HLD

En pratique, la formulation optimale est généralement atteinte grâce à des balayages expérimentaux (augmentation ou diminution progressive d'une variable de formulation à la fois) dans une série de formulations [86]. Les tensioactifs ioniques réagissent généralement plus significativement aux variations d'électrolytes. Les tensioactifs non-ioniques sont plus susceptibles de présenter des transitions notables en fonction de la température, comme le dictent plusieurs autres théories telles que le point trouble ou la température d'inversion de phase [79], [86]. Le sel (NaCl) est donc fréquemment utilisé comme variable expérimentale lorsque la formulation le permet. La salinité

optimale (S^*) est alors définie comme la concentration en sel qui permet d'obtenir une microémulsion Winsor de type III en atteignant une tension interfaciale minimale.

Ainsi, chaque tensioactif à une concentration donnée, avec un sel donné et un alcool, a sa propre formulation optimale ($HLD = 0$) pour une huile en particulier.

De plus, selon la théorie du HLD [86], une fois que la variable de balayage est définie à son niveau optimale ($HLD = 0$), pour un tensioactif donné, l'augmentation de la concentration en tensioactifs, pour cette variable définie optimalement, ne devrait que faire augmenter la quantité d'eau et d'huile mutuellement solubiliser dans la microémulsion passant d'un Winsor III à un Winsor IV ou l'entièreté de l'huile et de l'eau se trouve sous forme bicontinue (Figure 1-22).

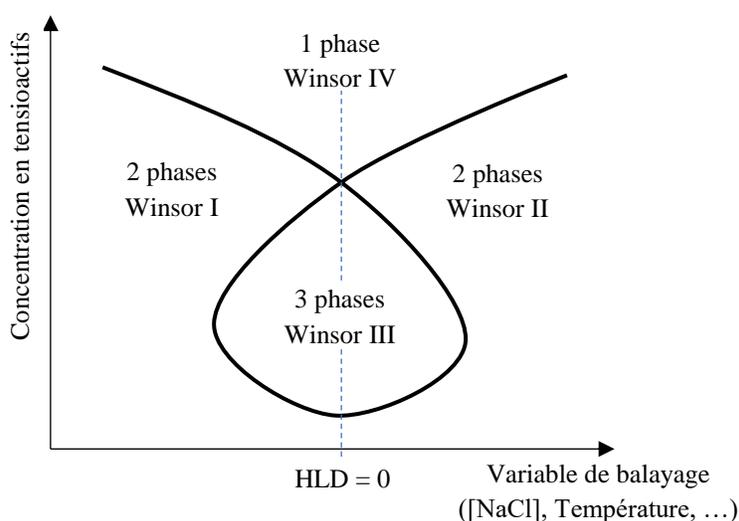


Figure 1-22 : Diagramme de phase des microémulsions Winsor selon la concentration de tensioactifs et en fonction de la variable de balayage choisie (cas sans alcool)

3.2.4. Tensioactifs et huiles végétales

Malgré la grande diversité de tensioactifs disponibles sur le marché, la première difficulté est de trouver le tensioactif capable de solubiliser, en microémulsion, les huiles végétales dans l'eau. Pour rappel, les huiles végétales sont des molécules volumineuses, composées d'un mélange de triglycérides formés de chaînes hydrophobes relativement longues (de 16-18 carbones en moyenne) et d'un squelette glycérol légèrement hydrophile.

Afin de représenter ces grosses molécules dans les relations HLD (Équations 1-1 et 1-2), le nombre de carbone équivalent en alcane (EACN) de l'huile tient compte de toutes ces variations chimiques. L'EACN d'une huile végétale correspond au nombre de carbones de l'alcane linéaire qui produirait la formulation optimale dans les mêmes conditions expérimentales que l'huile. Grâce à des balayages de formulation, des corrélations ont été établies pour les triglycérides entre l'EACN et les principales caractéristiques structurales des acides gras qui les composent [101] :

$$EACN_{triglycérides} = 2.05 \cdot ASC + 0.071 \cdot UC - 24 \quad \text{Éq. 1-3}$$

où ASC est la longueur moyenne de la chaîne des acides gras saturés et UC est le pourcentage de chaînes d'acides gras insaturés.

Le terme constant négatif dans l'équation (1-3) (-24) provient de la présence du groupe glycérol qui apporte de la polarité à la molécule [101]. L'EACN des huiles végétales va de 13 (huile de palme) à 22 (huile d'arachide), comme indiqué dans le Tableau 1-6. Par rapport au nombre de carbone des alcanes standards, les valeurs élevées d'EACN observées pour les triglycérides résultent de la forte hydrophobie des acides gras à longues chaînes, caractéristiques des huiles végétales [102].

Tableau 1-6 : EACN calculé à l'aide de l'équation (1-3), pour différentes huiles végétales en fonction de la longueur moyenne de la chaîne des acides gras saturés (ASC) et du pourcentage de chaînes d'acides gras insaturés (UC) (adapté de Wittayapanyanon *et al.* (2006) [101])

Huiles	ASC	UC (%)	EACN calculé
Palm	16.1	50	13
Soja	16.5	85	16
Maïs	16.3	87	16
Colza	16.6	94	17
Tournesol	16.8	88	17
Arachide	19.5	82	22

Selon la théorie HLD, la concentration optimale en sel (S^*) nécessaire pour obtenir une microémulsion avec la plus faible tension interfaciale (Winsor type III, HLD = 0) est directement proportionnelle à l'EACN. Dans le cas des tensioactifs ioniques, la relation, pour une solution aqueuse sans alcool et à 25 °C, est décrite par l'équation (1-4) :

$$\ln S^* = k \cdot EACN - \sigma \quad \text{Éq. 1-4}$$

où k et σ sont des paramètres du tensioactif.

La Figure 1-23 montre les corrélations entre $\ln S^*$ et l'EACN pour des tensioactifs conventionnels. Cette corrélation permet de calculer la teneur en sel nécessaire pour obtenir une tension interfaciale minimale en fonction de l'huile utilisée. En utilisant le tensioactif iso-C12 benzènesulfoate de sodium par exemple, pour des EACN compris entre 13 et 22 (représentatif des huiles végétales), le $\ln S^*$ est supérieur à 2,5. C'est-à-dire, ce tensioactif nécessiterait théoriquement des concentrations en sel, S^* , très élevées (supérieures à 12 %) pour solubiliser les huiles végétales, ce qui est inapplicable industriellement allant jusqu'à physiquement impossible pour certain.

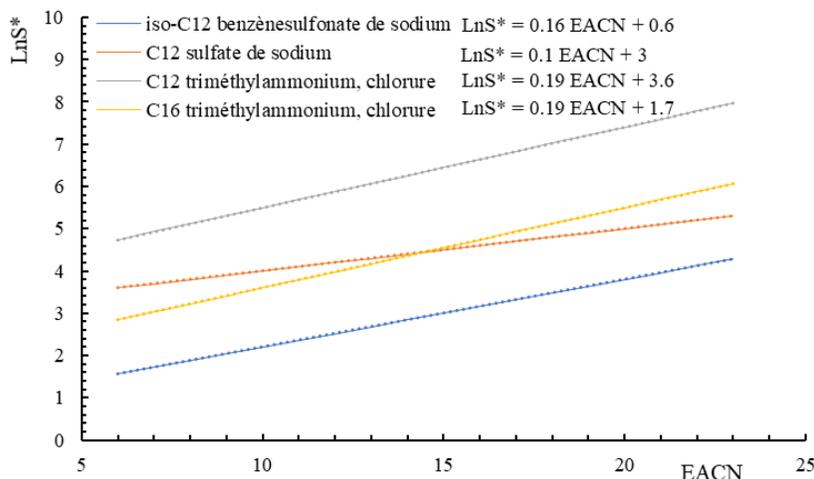


Figure 1-23 : Salinité optimale, LnS^* , en fonction du nombre de carbone de l'alcane équivalent, EACN, calculée à partir de l'équation 1-4 et des données de Salager (2001) [86], pour quatre tensioactifs ioniques conventionnels

Cette figure illustre ainsi la faiblesse des tensioactifs conventionnels face à la solubilisation des huiles végétales puisque leur EACN sont élevés.

En raison de leur structure chimique variable et de leur encombrement, les triglycérides interagissent moins facilement avec la chaîne hydrophobe des tensioactifs que les huiles à chaîne courte comme les alcanes des huiles pétrolières [95], [103]. À l'interface entre l'eau et l'huile végétale, la queue lipophile du tensioactif conventionnel n'arrive donc pas à interagir avec les chaînes grasses des triglycérides des huiles végétales et « préfèrent » donc interagir avec l'eau. Augmenter les interactions entre des tensioactifs pour huile pourrait être obtenu en augmentant la longueur de leur chaîne hydrophobe, tel que présenté précédemment [85], [104]. Cependant, un tel allongement diminuerait leurs interactions avec l'eau et ainsi leur solubilité dans l'eau, ce qui affaiblirait leur capacité à diminuer la tension interfaciale.

Pour augmenter le caractère lipophile d'un tensioactif sans sacrifier sa solubilité dans l'eau, Miñana-Perez *et al.* [105] ont proposé, en 1995, une classe de tensioactifs particuliers nommés « extended surfactants » en anglais, soit « tensioactifs rallongés » en français. Ces tensioactifs possèdent des groupements intermédiaires (tel que des oxydes d'éthylène (EO) ou des oxydes de propylène (PO)) placés entre la tête hydrophile et la chaîne hydrophobe (Figure 1-24). Une telle structure moléculaire a donné aux tensioactifs la capacité de réduire la tension interfaciale entre l'eau et une large gamme d'huiles, y compris celles formées de triglycérides.



Figure 1-24 : Formules chimiques typiques de molécules tensioactives conventionnelle (a) et rallongée (b). Cas des tensioactifs comportant une chaîne de 12 carbones et une tête sulfatée

3.2.5. Tensioactifs rallongés

Le concept des tensioactifs rallongés suggère que les oligomères PO et EO améliorent les interactions eau-huile de chaque côté de l'interface, en particulier avec les huiles polaires telles que les triglycérides.

Lorsque la tête polaire du tensioactif est non-ionique, une augmentation du nombre d'unités EO gonfle la structure hydrophile de la molécule ce qui augmente son affinité pour la phase aqueuse [105]. D'autre part, un groupement ionique (généralement sulfaté) est fréquemment ajouté à l'unité EO terminale, conférant au tensioactif un double caractère non-ionique et anionique [105], tout en minimisant le caractère hydrophile des oligomères EO.

Concernant les unités PO intermédiaires, elles augmentent le caractère lipophile du tensioactif sans sacrifier la solubilité de celui-ci dans l'eau. Leur rôle ne se limite toutefois pas qu'à une extension de la longueur de la chaîne hydrophobe. L'ajout d'unités PO intermédiaires fournit trois propriétés bénéfiques par rapport à une simple élongation de la chaîne alkyle (ajout de $-CH_2-$) : (i) ajout de polarité, (ii) augmentation de la mobilité, et (iii) diversification de la conformation 3D.

3.2.5.1. Polarité

Avec un hétéroatome d'oxygène pour trois carbones, les unités PO intermédiaires rendent le tensioactif plus accessible à l'eau qu'une simple chaîne hydrocarbonée ($-CH_2-$). De plus, cette partie du tensioactif peut interagir plus facilement avec des triglycérides à la fois hydrophobes à leur périphérie et polaires au cœur. En effet, à l'interface, cette structure s'adapte aux huiles polaires où la structure intermédiaire légèrement polaire interagit avec la région glycérol des triglycérides tandis que la chaîne alkyle très lipophile s'oriente vers les trois chaînes hautement lipophiles [106].

3.2.5.2. Mobilité

Du côté tête hydrophile, les atomes d'oxygène des premières unités PO ont également tendance à être hydratés. Cela favorise une structure non linéaire (enroulement ou effet zig-zag) de cette partie du tensioactif et brouille l'interface [84]. Par cela, une transition plus douce relie l'huile et l'eau en présence de tensioactifs rallongés, contrairement à l'utilisation de tensioactifs conventionnels [107]. Plus précisément, les unités PO épaissiraient l'interface d'environ 30–40 Å pour 10 unités PO par rapport à une transition directe observée entre la queue très lipophile et la tête très hydrophile d'un tensioactif conventionnel [105].

3.2.5.3. Conformation 3D

La région du tensioactif ainsi hydratée grâce aux unités PO intermédiaires lui permet différentes conformations à l'interface. Les différentes conformations des tensioactifs simuleraient alors un

mélange de tensioactifs. Or, il est connu que les mélanges de tensioactifs sont généralement plus performants pour diminuer la tension interfaciale que les tensioactifs utilisés seuls [79]. Par exemple, la concentration en tensioactifs nécessaire pour atteindre une même valeur de tension interfaciale est généralement inférieure pour un système contenant deux tensioactifs différents plutôt qu'un tensioactif seul [108]. Selon Muherei et Junin [108], cet effet est dû à une synergie et à une adaptation de la conformation des tensioactifs. De plus, dans le cas particulier des tensioactifs ioniques, la présence d'unités PO intermédiaires augmente l'encombrement des molécules et contribue ainsi à diminuer la densité de la charge des têtes polaires et les effets répulsifs des mêmes charges [79].

3.3. Tensioactifs et graines oléagineuses

Jusqu'à présent l'efficacité d'une solution aqueuse de tensioactifs a été évaluée sur sa capacité d'interagir efficacement avec les huiles végétales dans un mélange binaire, en oubliant complètement le rôle des graines oléagineuses, la matière solide contenant l'huile. L'intégration de l'impact des graines dans la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'extraction d'huile à l'aide d'une solution aqueuse de tensioactifs fait intervenir des interactions physicochimiques entre non seulement l'eau et l'huile, mais aussi entre les graines oléagineuses et l'huile ainsi qu'entre les graines oléagineuses et la solution de tensioactifs (diffusion dans la graine puis solubilisation de l'huile).

La compréhension des forces d'interaction entre des liquides et un solide est devenue un critère de performance standard dans le domaine de la récupération assistée du pétrole [109]. La mouillabilité de la surface du solide est un paramètre clé pour comprendre les interactions entre la surface du solide et ces liquides. De nombreuses méthodes ont été proposées pour étudier la mouillabilité et son altération : l'angle de contact statique, l'ascension capillaire, l'imbibition spontanée, l'imagerie à l'échelle des pores, la résonance magnétique nucléaire (RMN) et le potentiel zêta [110], [111]. Les deux méthodes les plus utilisées sont basées sur la mesure de l'angle de contact ou celle de l'imbibition spontanée [109], [112].

3.3.1. Angle de contact

Comme illustré sur la Figure 1-25, la mouillabilité est généralement exprimée comme l'angle de contact, θ , d'une gouttelette de liquide placée sur une surface solide idéale et plate.

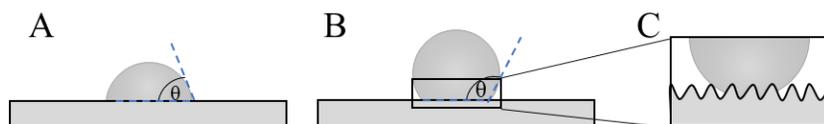


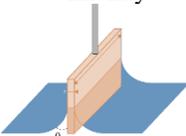
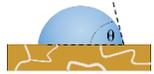
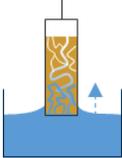
Figure 1-25 : Différents scénarios d'une goutte de liquide sur une surface. (A) la goutte mouille le solide et s'étale sur la surface ($\theta < 90^\circ$). (B) la goutte ne mouille pas le solide et forme une sphère ($\theta > 90^\circ$). (C) la surface est rugueuse et l'angle de contact peut différer entre à l'échelle macroscopique et microscopique (adapté de [109]).

Pour les surfaces solides non planes comme les poudres/matériaux poreux, la mesure directe de l'angle de contact apparent n'est pas fiable et les résultats peuvent différer de l'angle de contact réel en raison de la rugosité de la surface, comme le montre la Figure 1-25 (C).

Dans le cas des poudres, trois méthodes sont le plus souvent rapportées : la lame de Wilhelmy, la goutte sessile et l'ascension capillaire [113]. Chacune de ces méthodes possède des avantages et des inconvénients listés dans le

Tableau 1-7.

Tableau 1-7 : Méthodes conventionnelles pour évaluer l'angle de contact d'une poudre (à partir de [113])

Méthode	Substrat	Avantages	Inconvénients
 <p>Lame de Wilhelmy</p>	Poudre (milligramme) compactée ou collée sous la forme d'une plaque rectangulaire	<ul style="list-style-type: none"> · Large gamme de mouillabilité, · Reproductible 	<ul style="list-style-type: none"> · Imbibition et gonflement = angle de contact sous-estimé, · Altération des poudres par le compactage, · Périmètre réel inconnu, · Impact du revêtement adhésif
 <p>Goutte Sessile</p>	Poudre (15 mg à 10 g) compactée sous haute pression (70-700 MPa) sous la forme d'un comprimé	<ul style="list-style-type: none"> · Simple, · Reproductible 	<ul style="list-style-type: none"> · Altération des poudres par le compactage, · La rugosité de surface = angle de contact apparent \neq angle de contact réel, · Imbibition et gonflement = pré-saturation obligatoire
 <p>Ascension capillaire</p>	Poudre (~100 mg à 10 g) conditionnée dans un tube avec support poreux à sa base	<ul style="list-style-type: none"> · Simple, · Reproductible, · Obtention de l'énergie de surface d'une poudre 	<ul style="list-style-type: none"> · Utilisation d'un liquide de référence (parfaitement mouillant : $\theta = 0^\circ$), · Un liquide test peut être plus mouillant que le liquide de référence, · Possible pénétration irrégulière du liquide, · Non recommandé pour les poudres contenant des intra-pores, ou dont les particules sont non sphériques et non mono-disperses, ni pour les poudres qui pourraient gonfler par le liquide mouillant, · Ne convient pas si l'angle de contact est supérieur à 90°, ni si le liquide est non-newtonien

L'ascension capillaire d'un liquide à travers un lit de poudre/matériaux poreux est généralement plus adaptée à ce type de matériaux [114]. Elle semble moins dénaturer le substrat solide. Le revêtement adhésif dans le cas de la méthode par lame de Wilhelmy ou la pré-saturation dans le cas de la méthode de goutte Sessile semblait être des inconvénients trop importants à ce stade puisqu'aucune information n'est encore connue sur la mouillabilité des graines oléagineuses. Cette méthode considère la dynamique de l'absorption de liquide dans un lit de particules par les forces d'attraction capillaire entre le liquide et la surface solide [113], [114].

Le modèle capillaire de base, pour l'expérience de l'ascension capillaire, est la loi de Washburn [115]. Dans un premier temps, Washburn a utilisé la loi de Poiseuille (Éq.1-5) pour corréler le débit ascendant, Q , d'un liquide dans un tube capillaire cylindrique vertical de rayon r , à une pression d'entraînement totale, $\sum P$:

$$Q = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \sum P}{8 \cdot \eta \cdot h} \quad \text{Éq. 1-5}$$

Où η est la viscosité du liquide s'élevant jusqu'à une certaine hauteur, h .

La pression d'entraînement totale, $\sum P$, est théoriquement composée de trois pressions indépendantes, la pression atmosphérique (P_a), la pression capillaire ou pression de Laplace (P_c) et la pression hydrostatique (P_h) [115]. Tant que h reste modéré et en raison de l'échelle micro/nanométrique d'un tube capillaire, Washburn a supposé que P_a et P_h pouvaient être négligés par rapport à P_c . Alors $\sum P$ a été réécrit comme suit (Éq. 1-6) :

$$\sum P = P_c = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos\theta}{r} \quad \text{Éq. 1-6}$$

où σ est la tension superficielle du liquide et θ est l'angle de contact entre le liquide et la surface solide, dans ce cas, le tube capillaire cylindrique.

D'autre part, le débit, Q varie avec h et peut être exprimé comme suit (Éq. 1-7) :

$$Q = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot dh}{dt} \quad \text{Éq. 1-7}$$

Par conséquent, la vitesse d'un liquide montant dans un seul tube capillaire est corrélée à l'angle de contact entre le tube et le liquide comme indiqué dans l'équation 1-8 :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\sigma \cdot \cos\theta \cdot r}{4 \cdot \eta \cdot h} \quad \text{Éq. 1-8}$$

où θ est plus rigoureusement ici l'angle de contact d'avancement.

Dans le cas d'un matériau poreux comme un lit de poudre, au lieu d'un seul tube capillaire, certaines modifications doivent être apportées à l'Éq.1-8. Premièrement, la loi de Washburn considère le matériau poreux comme un assemblage de tubes capillaires parallèles de différentes tailles et formes, dont le rayon, r , est remplacé par un rayon moyen, ou effectif, r_{eff} . Deuxièmement, la vitesse du liquide ascendant, $\frac{dh}{dt}$, est souvent convertie en un débit massique, $\frac{dm}{dt}$, car la mesure d'une hauteur ascendante à travers un milieu poreux est la plupart du temps problématique en

pratique (front de liquide peu visible, pas toujours précis ou régulier) [116], [117]. Cette conversion nécessite l'introduction de la masse volumique du liquide, ρ , mais aussi d'un facteur de porosité, ε , représentant la fraction volumique de vide dans le lit (Éq. 1-9) :

$$\varepsilon = \frac{m}{\rho \cdot A \cdot h} \quad \text{Éq. 1-9}$$

avec A , la section transversale du lit.

Par conséquent, la loi de Washburn dans le cas d'une approche masse-temps prend la forme de l'équation 1-10 :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\sigma \cdot \cos\theta \cdot \rho^2 \cdot r_{eff} \cdot A^2 \cdot \varepsilon^2}{4 \cdot \eta \cdot m} \quad \text{Éq. 1-10}$$

r_{eff} , A et ε sont des caractéristiques qui ne dépendent que du lit poreux, c'est-à-dire du solide. Celles-ci sont fondamentalement supposées être constantes et souvent regroupées en un « facteur géométrique du milieu poreux » [118] ou en une « constante capillaire » du solide [119], C , comme suit (Éq. 1-11) :

$$C = \frac{r_{eff} \cdot A^2 \cdot \varepsilon^2}{2} \quad \text{Éq. 1-11}$$

Étant donné que les propriétés du liquide, ρ , η et σ , sont également des constantes, la forme intégrale de la loi de Washburn poids-temps indique que les courbes m^2-t sont linéaires. La détermination de la pente donne ainsi l'angle de contact, θ , si la constante capillaire du lit, C , a été préalablement déterminée en utilisant un liquide complètement mouillant (c'est-à-dire tel que $\theta = 0^\circ$ ou $\cos\theta = 1$), ce qui est généralement le cas des alcanes courts C_6-C_{10} [113].

3.3.2. Imbibition spontanée

Là où l'angle de contact représente le niveau d'affinité d'un liquide pour la surface d'un solide, l'imbibition spontanée représente la facilité avec laquelle un liquide peut en remplacer un autre à la surface d'un solide [109], dans notre cas, la facilité avec laquelle l'eau (ou une solution aqueuse de tensioactifs) peut remplacer l'huile à la surface de la graine. Selon Ma *et al.* (1999) [120] les mesures d'imbibition spontanée, comme le test d'Amott et le test USBM, sont les méthodes les plus couramment utilisées pour caractériser la capacité de mouillage d'un milieu poreux.

Dans le test d'Amott, la surface d'un solide est d'abord saturée par un liquide. Ensuite, un second liquide est ajouté. Le déplacement des liquides est analysé en termes de déplacement spontané ou forcé, c'est-à-dire via des forces externes tel que la centrifugation. L'imbibition spontanée (s) du second liquide, déplaçant ainsi le premier liquide, est alors comparée à l'imbibition forcée (f) de

celui-ci dans les indices de mouillabilité d'Amott : I_w pour l'eau (solution aqueuse de tensioactifs dans notre cas) imbibé qui déplace l'huile ou I_o pour l'imbibition de l'huile qui déplace l'eau (ou phase aqueuse) (Équations 1-12 et 1-13) :

$$I_w = \frac{V_{ws}}{V_{ws} + V_{wf}} \quad \text{Éq. 1-12}$$

$$I_o = \frac{V_{os}}{V_{os} + V_{of}} \quad \text{Éq. 1-13}$$

où V_{ws} représente le volume d'eau imbibé spontanément (le volume d'huile déplacé spontanément par l'eau), V_{wf} le volume d'eau imbibé de manière forcée (le volume d'huile déplacé par l'eau de manière forcée) et inversement V_{os} et V_{of} représente les volumes d'huile imbibée de manière spontanée ou forcée respectivement.

Si le déplacement spontané est dominant, l'indice se rapprochera de 1. Le système présente alors une forte mouillabilité par le liquide en question [120]. Par exemple, si le volume de solution aqueuse de tensioactifs imbibée (volume d'huile déplacé) est plus élevé, la surface des graines est alors plus facilement mouillable par la solution aqueuse que par l'huile qui, en conséquence, se libère de la surface de la graine [110].

Pour vérifier l'altération de la mouillabilité, certains utilisent l'indice de mouillabilité Amott-Harvey (I_{A-H}) qui soustrait l'équation 1-12 à l'équation 1-13 pour obtenir une échelle continue de -1 fortement mouillable par l'huile à +1 fortement mouillable par l'eau [111].

Aux États-Unis, pour le test du Bureau of Mines (USBM), seul le déplacement forcé est analysé pour obtenir un indice de mouillabilité USBM, N_{USBM} :

$$N_{USBM} = \log \left(\frac{\sum of}{\sum wf} \right) \quad \text{Éq. 1-14}$$

où $\sum of$ et $\sum wf$ représente la somme des déplacements forcés (de l'eau par l'huile ou de l'huile par l'eau respectivement) obtenue suite à une série de vitesses de centrifugation différentes, où les forces centrifuges représentent la pression capillaire [110]. L'équilibre des forces capillaires entre l'imbibition forcée de l'eau et le drainage de l'huile indique si la surface est plus mouillable par l'huile ou par l'eau.

À notre connaissance, la mouillabilité des substrats oléagineux n'a jamais été étudiée. Dans le domaine de l'extraction d'huile végétale, l'étude de la mouillabilité pourrait permettre d'estimer l'importance des interactions entre l'huile et la surface de la graine ainsi que le comportement d'étalement des différentes solutions de tensioactifs sur cette surface, afin de libérer l'huile.

3.4. Conditions opératoires du procédé

Suite à une meilleure analyse des mécanismes mis en jeu et notamment des interactions physicochimiques entre les différents composés du système, l'optimisation des conditions d'extraction est nécessaire. L'efficacité du procédé d'extraction dépend de nombreux paramètres opératoires comme le ratio solide/liquide (RSL), la vitesse d'agitation, la température et le temps d'extraction. L'opération de séparation est, elle, généralement menée par centrifugation.

3.4.1. Ratio solide/liquide

Le ratio solide sur liquide (RSL) représente la masse de matières premières rapportée à la masse de solution de tensioactifs utilisée, l'objectif étant de produire le rendement en huile le plus élevé. Contre-intuitivement, les études ont montré qu'un grand RSL fait référence à un rendement en huile plus élevé [66]. Les RSL les plus élevés, de 0,2 à 0,25, ont conduit à des rendements en huile de 82,5 à 95 %, alors que les RSL les plus bas, de 0,04 et 0,05, ont conduit à 77 % (huile extraite) et 47,4 % (huile extraite sans nécessairement être récupérée) de rendement en huile respectivement [63], [65], [68], [76], [121], [122].

3.4.2. Température

Dans la littérature, les extractions sont majoritairement réalisées à température ambiante, mais certaines études ont été effectuées à des températures plus élevées (60–80 °C) [68], [121]–[123]. Selon Radi *et al.* [68], l'utilisation de températures élevées permet surtout de faciliter l'étape de séparation liquide-liquide lorsqu'un système tensioactif ne réduit la tension interfaciale qu'à haute température. Ainsi, en diminuant la température, après l'opération d'extraction, l'huile devrait se libérer très facilement de l'émulsion du fait de l'éloignement des conditions optimales (au sens de la formulation optimale).

3.4.3. Procédés séparatifs

Après séparation solide-liquide, la fraction liquide contenant l'eau, les tensioactifs et l'huile doit être fractionnée pour récupérer l'huile libre. Comme mentionné précédemment, la réduction de la tension interfaciale assure l'extraction de l'huile par un processus de micro-émulsification. Ainsi, la fraction liquide est un système eau-huile-tensioactif relativement stable. Afin de récupérer l'huile de cette fraction liquide, il est indispensable de déstabiliser le système. Cependant, il n'y a pas encore de méthode qui ait fait ses preuves.

Tuntiwiwattanapun *et al.* [124] et Kadioglu *et al.* [64] ont, par exemple, utilisé successivement trois procédés de déstabilisation : une variation de la température, un ajout d'agents chimiques et l'application de contraintes mécaniques. Ainsi, une étape de refroidissement visait tout d'abord à congeler la fraction d'eau tout en récupérant un maximum d'huile libre. Cette méthode n'est

évidemment possible que pour les huiles dont la température de solidification est inférieure à celle de l'eau. Puis, l'ajout d'hexane à l'émulsion restante permettait de séparer l'eau des liquides apolaires (hexane-huile) qui, eux, étaient par la suite séparés par centrifugation et évaporation. Cependant, ce processus n'est pas durable en ce qui concerne l'utilisation de l'hexane. Ainsi, Do et Sabatini (2011) [76] n'ont utilisé que des étapes de centrifugation pour récupérer huile.

3.5. Qualité des produits

L'impact du procédé d'extraction sur la qualité des produits (huile et tourteau) est un point clé à analyser. Pour l'huile, le profil en acides gras, les indices de peroxyde et d'iode, la teneur en acides gras libres, la couleur ainsi que la teneur en composés polaires sont souvent mesurées et analysées pour évaluer la qualité de l'huile et sa stabilité oxydative lors de la conservation. Tuntiwiwattanapun *et al.* [124] ont comparé l'huile obtenue par SAEP et l'huile obtenue de façon conventionnelle avec l'hexane. Ils ont montré que les deux huiles présentent une teneur en eau similaire. De plus, la teneur en acides gras libres de l'huile SAEP était significativement plus faible. Dans une autre étude, Radi *et al.* [68] ont rapporté que l'indice de peroxyde de l'huile SAEP était d'environ 4 fois inférieur à celui de l'huile extraite à l'hexane. Un faible indice de peroxyde reflète une plus grande stabilité de l'huile contre l'oxydation et le rancissement pendant l'étape de stockage. Par ailleurs, Do et Sabatini [63] ont montré que l'huile obtenue par SAEP était environ 10 fois moins concentrée en acides gras libres que l'huile classiquement extraite à l'hexane. Ce résultat est cohérent avec l'indice de peroxyde.

Pour le tourteau qui est principalement utilisé en alimentation animale, sa qualité est étroitement liée à sa valeur nutritionnelle, elle-même directement reliée à la qualité et la teneur en protéines. Même si certains auteurs ont rapporté que le SAEP était meilleur en termes de qualité des protéines, aucun résultat objectif n'est disponible dans la littérature.

Concernant la qualité du procédé SAEP lui-même, la composition de la solution de tensioactifs en fin de process doit également être analysée. C'est aussi un critère important à considérer en vue d'une utilisation en boucle de recyclage. Cependant, la réutilisation potentielle de la solution n'a pas encore été démontrée. Naksuk *et al.* [73] ont d'ailleurs signalé une perte élevée en tensioactifs (77 à 96 %).

3.6. Analyse du procédé d'extraction aqueux assisté par des tensioactifs

Une rapide analyse du procédé d'extraction aqueux assisté par des tensioactifs (SAEP) montre que son développement permet de retravailler plusieurs problématiques liés à l'utilisation de l'hexane dans le procédé conventionnel d'extraction des huiles végétales. Les premiers travaux ont permis de valider la preuve de concept, mais de nombreuses investigations supplémentaires sont encore nécessaires avant d'envisager sa mise en œuvre industrielle.

Selon la littérature, ce nouveau procédé apparaît comme une technologie éprouvée pour différentes sortes d'oléagineux, offrant des rendements comparables à la méthode conventionnelle. Toutefois, il faut prendre ces résultats avec précautions car les études, sources de ces résultats, ont été réalisées à l'échelle laboratoire sur des petites quantités de 0,5 à 150 g [66] ce qui induit une marge d'erreur élevée et pourrait conduire à des résultats significativement différents au moment du scale-up.

De point de vue énergétique, la suppression des étapes très énergivores comme l'évaporation de l'hexane et la désolvatation du tourteau par les opérations unitaires de séparation (centrifugation, extraction liquide/liquide) du nouveau de procédé d'extraction et la réduction du nombre d'opérations unitaires jouent en faveur de ce nouveau procédé d'extraction.

En ce qui concerne le coût de ce nouveau procédé d'extraction, malgré l'utilisation de l'eau qui est un solvant abondant et peu coûteux, le prix des tensioactifs rallongés devra être pris en compte. Il ne faut pas oublier que le marché de transformation des oléagineux est un marché très concurrentiel avec des marges relativement faibles. De plus, l'impossibilité de travailler en boucle de recyclage représente un coût de production non négligeable.

Dans cette ligne, le recyclage des tensioactifs et l'identification de tensioactifs bon marché sont des défis pour la rentabilité économique du procédé. Bien que les tensioactifs rallongés aient montré leur supériorité en termes de capacité de réduction de la tension interfaciale avec les huiles végétales, ceux-ci sont d'origine pétrochimiques, non biodégradables et très écotoxiques, soulevant les mêmes problématiques environnementales que l'hexane. L'identification de nouveaux tensioactifs de type rallongés, biosourcés, biodégradables et plus respectueux de l'environnement est une piste d'investigation qui sera toutefois nécessaire. Leur remplacement fait donc partie des enjeux majeurs afin que le SAEP soit une alternative crédible.

En termes d'améliorations, la provenance des ressources, la sécurité et la qualité des produits et coproduits sont à mentionner. L'élimination de l'hexane permet une bien meilleure protection des opérateurs. La sécurité complète n'est toutefois pas atteinte, puisque les tensioactifs rallongés sont toxiques et néfastes pour l'environnement. Enfin, la qualité de l'huile et du tourteau obtenus par ce procédé devrait être mieux caractérisée. De plus, la sélectivité d'extraction est un paramètre important qui doit également être évalué. De nouvelles voies de valorisation peuvent être identifiées selon la composition des produits obtenus.

En outre, bien que la preuve de concept de ce procédé ait été montrée dans la littérature, il est essentiel de comprendre les mécanismes survenant lors de l'extraction et, principalement, les interactions entre les différentes phases (eau, huile, tensioactifs et graines). Les recherches antérieures ont évalué l'efficacité de la solution aqueuse à interagir efficacement avec les huiles végétales dans un mélange binaire, en oubliant complètement le rôle des graines, la matière contenant l'huile. La diffusivité de l'eau à l'intérieur des graines est probablement plus lente par rapport à celle de l'hexane. Par conséquent, le temps de contact entre le solvant et le matériau solide devra sans doute être adapté. Pour ce faire, il est indispensable de comprendre et de caractériser ces phénomènes de transfert de matière (transfert externe, mouillabilité, diffusion de l'eau dans la graine, diffusion de l'huile, transfert de matière à l'interface solvant/graine...etc).

4. Positionnement et objectifs de l'étude

Cet état de l'art a rappelé l'importance de trouver une alternative qui permet de pallier aux contraintes environnementales du procédé d'extraction actuel des huiles végétales à partir de graines oléagineuses basé sur l'utilisation de l'hexane comme solvant. L'alternative proposée est l'extraction aqueuse assistée par des tensioactifs. Bien que la preuve de concept de ce procédé ait été montrée dans la littérature, plusieurs verrous scientifiques restent à lever pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, ainsi que de développer et optimiser ce nouveau procédé d'extraction.

Une meilleure compréhension des mécanismes gouvernant cette extraction passe essentiellement par la compréhension des phénomènes interfaciaux entre l'eau, l'huile et les tensioactifs, mais aussi les graines. Les études portant sur le SAEP ont largement montré l'importance d'une tension interfaciale ultra-faible. L'utilisation de tensioactifs issus de la pétrochimie est à l'heure actuelle un point bloquant. En outre, aucun de ces travaux ne permet de prendre en compte l'ensemble des mécanismes impliqués dans le procédé. En effet, la compréhension des mécanismes en présence des graines oléagineuses n'a pas été étudiée jusqu'à présent. Des modèles décrivant la mouillabilité sont pourtant déjà associés à des critères de performance standards dans l'extraction du pétrole. Ils permettent d'estimer les interactions entre le liquide d'extraction et le solide contenant l'huile ainsi que l'évolution du liquide à l'intérieur du solide.

Le procédé repose sur un déshuilage des graines dans un mélange solide-liquide et de plusieurs étapes de séparation qui peinent à récupérer l'huile libre. Le développement et l'optimisation du procédé reste toutefois à l'échelle laboratoire et par batch.

Ce sujet de thèse vise à lever un certain nombre de verrous scientifiques et à aider à la compréhension de certains phénomènes physicochimiques associés au procédé étudié. Sur le plan technologique, le travail s'inscrit dans une démarche d'éco-extraction avec comme objectif le développement d'une nouvelle méthode d'extraction des huiles végétales à partir de graines oléagineuses.

Les principaux objectifs sont :

1- Une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu et notamment des interactions physicochimiques entre les différents composés du système.

Afin d'apporter des éléments de réponses à la compréhension des mécanismes, nous avons choisi de les travailler en deux temps. C'est-à-dire, les interactions physicochimiques seront d'abord étudiées au Chapitre 2 entre l'eau, l'huile et les tensioactifs par un criblage d'une cinquantaine de molécules tensioactives. L'étude porte alors principalement sur la tension interfaciale dans des conditions qui favorisent l'apparition de microémulsions Winsor de type III. La variation de la concentration en sel et de la température a pour but de révéler ces formulations optimales.

Dans un deuxième temps, des interactions physicochimiques faisant intervenir les graines oléagineuses seront traitées au Chapitre 3. Des mesures d'angles de contact et d'imbibition spontanée serviront à étudier la mouillabilité de ces surfaces. Cette approche permet de proposer

Chapitre 1 : État de l'art

pour la première fois des hypothèses pour le mode d'action des tensioactifs et le transport de l'huile en présence des graines oléagineuses.

2- L'optimisation des conditions d'extraction en présence de tensioactifs. L'impact de différents paramètres sur le rendement d'extraction de l'huile sera étudié et optimisé.

Plus précisément, l'extraction sera d'abord traitée par la méthode générale citée dans la littérature. La variation du temps d'extraction, de la concentration en tensioactifs et de la force appliquée permettent d'étoffer les connaissances actuelles sur ce procédé. Puis, au cours du chapitre 4 un procédé de pressage assisté de tensioactif sera proposé, étudié et optimisé. An variant le taux d'imbibition, la température et le nombre d'opération de compression, l'idée est de se placer dans une situation favorable à l'extraction de l'huile en fonction de chacune des cinq différentes solutions d'extraction proposées.

3- L'établissement d'éventuelles corrélations entre les caractéristiques physicochimiques du système et l'efficacité de l'extraction.

Au cours de l'étude de l'extraction à proprement parler, au cours du chapitre 4, les mécanismes étudiés aux chapitres 2 et 3 seront proposés et seront donc confrontés aux rendements d'extractions. Leurs effets sur le rendement seront donc évalués.

4- L'identification de nouveaux tensioactifs biosourcés, plus biodégradables et éco-compatibles que ceux cités dans la bibliographie.

Tout au long du manuscrit, des tensioactifs agro-biosourcés seront étudiés afin de d'évaluer leur capacité à remplacer les tensioactifs rallongés. Plus précisément au chapitre 2, un criblage de six familles de tensioactifs agro/biosourcés comportant une structure comparable aux tensioactifs rallongés sont étudiés. À la fin du chapitre 2 et aux chapitres 3 et 4, un tensioactif a été sélectionné et est étudié en profondeur à titre de potentielle alternative.

Globalement, l'objectif de cette thèse vise à étudier l'extraction des huiles végétales en milieu aqueux en présence de tensioactifs capable de créer de faibles tensions interfaciales. Sur le long terme, le projet vise à proposer aux tritrateurs un nouveau procédé d'extraction moins dénaturant et plus respectueux de l'environnement. Cela aurait pour conséquence la réduction de l'empreinte carbone et de la dépendance aux ressources fossiles dans une démarche plus générale d'éco-extraction/chimie verte et de développement durable.

Références

- [1] M. Bockisch, *Fats and oils handbook*. Champaign, Ill.: AOCS Press, 1998. Consulté le: sept. 01, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=1053005>
- [2] F. D. Gunstone, *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*, vol. 36. Osney Mead, Oxford OX2 0EL, UK: Blackwell publishing, 2002. Consulté le: févr. 11, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0963996903000334>
- [3] « Table de composition nutritionnelle des aliments », *Ciqual*. <https://ciqual.anses.fr/> (consulté le avr. 19, 2021).
- [4] J.-P. Charvet, « Oléagineux », *Encyclopédia Universalis France*. Consulté le: avr. 28, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/oleagineux/>
- [5] « Terre Univia ». <http://www.terresunivia.fr> (consulté le mai 05, 2021).
- [6] M. A. A. Matallah, « Marché mondiale des oléagineux », Institut National Agronomique, Alger, 2006. [En ligne]. Disponible sur: https://www.memoireonline.com/08/08/1485/m_marche-mondial-des-oleagineux0.html#toc0
- [7] « United States Department of Agriculture Foreign Agricultural Service », *USDA*. <https://apps.fas.usda.gov/>
- [8] AGRICE Agriculture pour la chimie et l'énergie et ADEME Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, *Tensioactifs et oléagineux: étude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen*. Paris: ADEME : AGRICE, 2001.
- [9] J.-L. Regnard et R. Ulrich, « Fruits », *Encyclopaedia Universalis France*. Consulté le: avr. 20, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.universalis-edu.com.ezproxy.utc.fr/encyclopedie/fruits/>
- [10] G. Mangelot, « Graine », *Encyclopaedia Universalis France*. Consulté le: avr. 20, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.universalis-edu.com.ezproxy.utc.fr/encyclopedie/graine/>
- [11] Z.-Y. Hu, W. Hua, L. Zhang, L.-B. Deng, X.-F. Wang, G.-H. Liu, W.-J. Hao, et H.-Z. Wang, « Seed Structure Characteristics to Form Ultrahigh Oil Content in Rapeseed », *PLoS ONE*, vol. 8, n° 4, p. e62099, avr. 2013, doi: 10.1371/journal.pone.0062099.
- [12] P. Carré, M. Citeau, G. Robin, et M. Estorges, « Hull content and chemical composition of whole seeds, hulls and germs in cultivars of rapeseed (*Brassica napus*) », *Oilseeds and fats, Crops and Lipids*, vol. 23, n° 3, p. A302, mai 2016, doi: 10.1051/ocl/2016013.
- [13] Y. Gohon, J.-D. Vindigni, A. Pallier, F. Wien, H. Celia, A. Giuliani, C. Tribet, T. Chardot, et P. Briozzo, « High water solubility and fold in amphipols of proteins with large hydrophobic regions: Oleosins and caleosin from seed lipid bodies », *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, vol. 1808, n° 3, p. 706-716, mars 2011, doi: 10.1016/j.bbamem.2010.12.002.

- [14] D. Karefyllakis, A. Jan van der Goot, et C. V. Nikiforidis, « The behaviour of sunflower oleosomes at the interfaces », *Soft Matter*, vol. 15, n° 23, p. 4639-4646, 2019, doi: 10.1039/C9SM00352E.
- [15] A. Kuang, « Influence of Microgravity on Ultrastructure and Storage Reserves in Seeds of *Brassica rapa* L. », *Annals of Botany*, vol. 85, n° 6, p. 851-859, juin 2000, doi: 10.1006/anbo.2000.1153.
- [16] G. Branlard et E. Bancel, « Protein Extraction from Cereal Seeds », in *Plant Proteomics*, vol. 355, New Jersey: Humana Press, 2006, p. 15-26. doi: 10.1385/1-59745-227-0:15.
- [17] K. Raynal-Ljutovac, J. Bouvier, C. Gayet, N. Simon, F. Joffre, F. Fine, J.-L. Venduvre, C. Lopez, J.-M. Chardigny, M.-C. Michalski, C. Genot, et membres du RMT Listral, « Organisation structurale et moléculaire des lipides dans les aliments : impacts possibles sur leur digestion et leur assimilation par l'Homme », *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, vol. 18, n° 6, p. 324-351, nov. 2011, doi: 10.1051/ocl.2011.0415.
- [18] « L'acide érucique, un risque sanitaire possible pour les enfants fortement exposés », *European Food Safety Authority (EFSA)*, nov. 09, 2016. <https://www.efsa.europa.eu/fr/press/news/161109>
- [19] « Rectificatif au règlement (UE) 2019/1870 de la Commission du 7 novembre 2019 modifiant et corrigeant le règlement (CE) no 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales en acide érucique et en acide cyanhydrique dans certaines denrées alimentaires », n° Règlement (UE) 1881/2006, nov. 2019.
- [20] P. Tonin, « Les productions françaises d'oléagineux de spécialité : des démarches en filière pour créer de la valeur dans nos territoires », *Oilseeds and fats, Crops and Lipids*, vol. 25, n° 2, p. D203, mars 2018, doi: 10.1051/ocl/2018015.
- [21] D. Bourdon, « Les nouveaux colzas à basse teneur en glucosinolates : composition chimique et valeur nutritive des tourteaux et graines pour le porc. », *INRA Productions Animales*, p. 267-273, nov. 1989.
- [22] F. Fine, J.-L. Lucas, J.-M. Chardigny, B. Redlingshöfer, et M. Renard, « Pertes alimentaires dans la filière oléagineuse », *Innovations Agronomiques*, vol. 48, p. 97-114, 2015.
- [23] G. Hoffmann, *The Chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products*. London: Academic Pr, 1989.
- [24] A. Payen, *Précis théorique et pratique des substances alimentaires et des moyens de les améliorer, de les conserver et d'en reconnaître les altérations*, 4^e éd., vol. 1, 582 vol. Paris, 1865. [En ligne]. Disponible sur: <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k91895s/f5.item.zoom>
- [25] J. Evrard, « Protéines et lipides : des technologies adaptées aux usages actuels et futurs », *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, vol. 10, n° 1, p. 57-60, janv. 2003, doi: 10.1051/ocl.2003.0057.
- [26] R. Savoie, « Etude multi-échelles de la séparation solide - liquide dans la trituration du lin oléagineux », Grade de Docteur de l'UTC, Université de technologies de compiègne, Compiègne, 2008.
- [27] X. Pagès-Xatart-Parès, « Technologies des corps gras (huiles et graisses végétales) », *Techniques de l'ingénieur*, vol. F6070, p. 28, 2008.

- [28] J. P. Galloway, « Cleaning, cracking, dehulling, decorticating, and flaking of oil-bearing materials », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 53, n° 6Part1, p. 271-274, juin 1976, doi: 10.1007/BF02605699.
- [29] « Données statistiques récoltes des graines oléagineuses », *Terre Inovia*, 2019. <https://www.terresinovia.fr/>
- [30] L. Bogaert, « Etude et modélisation du pressage continu des graines oléagineuses », Université de Technologie de Compiègne, Compiègne, 2017.
- [31] I. Debruyne, « Soja : transformation et aspects industriels », *Techniques de l'ingénieur*, vol. F 6 030, p. 21, 2001.
- [32] P. Li, M. A. A. Gasmalla, W. Zhang, J. Liu, R. Bing, et R. Yang, « Effects of roasting temperatures and grinding type on the yields of oil and protein obtained by aqueous extraction processing », *Journal of Food Engineering*, vol. 173, p. 15-24, mars 2016, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2015.10.031.
- [33] J. A. Ward, « Pre-Pressing of oil from rapeseed and sunflower », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 61, n° 8, p. 1358-1361, août 1984, doi: 10.1007/BF02542242.
- [34] L. Bogaert, H. Mhemdi, et E. Vorobiev, « Impact of pretreatments on the solid/liquid expression behavior of canola seeds based on the simplified computational method », *Industrial Crops and Products*, vol. 113, p. 135-141, mars 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2017.12.053.
- [35] B. P. Lamsal, P. A. Murphy, et L. A. Johnson, « Flaking and extrusion as mechanical treatments for enzyme-assisted aqueous extraction of oil from soybeans », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 83, n° 11, p. 973-979, nov. 2006, doi: 10.1007/s11746-006-5055-5.
- [36] S. Guillemin, « Extraction aqueuse d'huile de colza assistée par hydrolyse enzymatique : optimisation de la réaction, caractérisation de l'émulsion et étude de procédés de déstabilisation », Mémoire de Thèse pour l'obtention du grade de Docteur de L'INPL, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [37] S. W. Head, A. A. Swetman, T. W. Hammonds, A. Gordon, K. H. Southwell, et R. V. Harris, *Small scale vegetable oil extraction*. Chatham: Natural Resources Institute, 1995.
- [38] F. Fine, M. A. Vian, A.-S. F. Tixier, P. Carre, X. Pages, et F. Chemat, « Les agro-solvants pour l'extraction des huiles végétales issues de graines oléagineuses », *Oilseeds and fats, Crops and Lipids*, vol. 20, n° 5, p. A502, sept. 2013, doi: 10.1051/ocl/2013020.
- [39] « Directive 2009/32/CE du Parlement Européen et du conseil du 23 avril 2009 relative au rapprochement des législations des États membres concernant les solvants d'extraction utilisés dans la fabrication des denrées alimentaires et de leurs ingrédients », n° DIRECTIVE 2009/32/CE, p. 9, avr. 2009.
- [40] X. Pages, O. Morin, C. Birot, M. Gaud, S. Fazeuilh, et M. Gouband, « Raffinage des huiles et des corps gras et élimination des contaminants », *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, vol. 17, n° 2, p. 86-99, mars 2010, doi: 10.1051/ocl.2010.0302.
- [41] F. Chemat, A.-S. Fabiano-Tixier, et M. Abert-Vian, « Les six principes de l'éco-extraction du végétal », *Techniques de l'ingénieur*, vol. J49922 V1, p. 19, 2018.

- [42] P. T. Anastas et J. C. Warner, *Green chemistry: theory and practice*, 1. paperback. Oxford: Oxford Univ. Press, 2000.
- [43] S. S. de Jesus et R. M. Filho, « Recent advances in lipid extraction using green solvents », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 133, p. 110289, nov. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110289.
- [44] M. Kutz, Éd., *Mechanical engineers' handbook. Vol. 4: Energy and power*, 4th edition., vol. 4. Hoboken, NJ: Wiley, 2014.
- [45] A.-G. Sicaire, M. Vian, F. Fine, F. Joffre, P. Carré, S. Tostain, et F. Chemat, « Alternative Bio-Based Solvents for Extraction of Fat and Oils: Solubility Prediction, Global Yield, Extraction Kinetics, Chemical Composition and Cost of Manufacturing », *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 16, n° 12, p. 8430-8453, avr. 2015, doi: 10.3390/ijms16048430.
- [46] T. A. Toda, M. M. Sawada, et C. E. C. Rodrigues, « Kinetics of soybean oil extraction using ethanol as solvent: Experimental data and modeling », *Food and Bioproducts Processing*, vol. 98, p. 1-10, avr. 2016, doi: 10.1016/j.fbp.2015.12.003.
- [47] E. R. Bäumlér, M. E. Carrín, et A. A. Carelli, « Extraction of sunflower oil using ethanol as solvent », *Journal of Food Engineering*, vol. 178, p. 190-197, juin 2016, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2016.01.020.
- [48] M. C. Capellini, L. Chiavoloni, V. Giacomini, et C. E. C. Rodrigues, « Alcoholic extraction of sesame seed cake oil: Influence of the process conditions on the physicochemical characteristics of the oil and defatted meal proteins », *Journal of Food Engineering*, vol. 240, p. 145-152, janv. 2019, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2018.07.029.
- [49] K. Benaïssi, « Le CO₂ supercritique appliqué à l'extraction végétale », *Techniques de l'ingénieur*, vol. CHV 4 015, p. 21, 2013.
- [50] C. Marrone, M. Poletto, E. Reverchon, et A. Stassi, « Almond oil extraction by supercritical CO₂: experiments and modelling », *Chemical Engineering Science*, vol. 53, n° 21, p. 3711-3718, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00150-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00150-X).
- [51] X. Han, L. Cheng, R. Zhang, et J. Bi, « Extraction of safflower seed oil by supercritical CO₂ », *Journal of Food Engineering*, vol. 92, n° 4, p. 370-376, juin 2009, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2008.12.002.
- [52] M. Cvjetko, S. Joki, et I. Radoji, « Optimization of the Supercritical CO₂ Extraction of Oil from Rapeseed Using Response Surface Methodology », *Food Technol. Biotechnol*, vol. 50, n° 2, p. 208-215, 2012.
- [53] R. Gani, G. Hytoft, et C. Jakssland, « Design and analysis of supercritical extraction processes », *Applied Thermal Engineering*, vol. 17, n° 8-10, p. 889-899, août 1997, doi: 10.1016/S1359-4311(96)00083-X.
- [54] M. Bravi, R. Bubbico, F. Manna, et N. Verdone, « Process optimisation in sun ower oil extraction by supercritical CO₂ », *Chemical Engineering Science*, p. 12, 2002.
- [55] M. J. Venter, P. Willems, N. J. M. Kuipers, et A. B. de Haan, « Gas assisted mechanical expression of cocoa butter from cocoa nibs and edible oils from oilseeds », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 37, n° 3, p. 350-358, mai 2006, doi: 10.1016/j.supflu.2005.12.015.

- [56] P. Willems, N. J. M. Kuipers, et A. B. de Haan, « Gas assisted mechanical expression of oilseeds: Influence of process parameters on oil yield », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 45, n° 3, p. 298-305, juill. 2008, doi: 10.1016/j.supflu.2008.01.010.
- [57] C. M. Cater, K. C. Rhee, R. D. Hagenmaier, et K. F. Mattil, « Aqueous extraction-An alternative oilseed milling process », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 51, n° 4, p. 137-141, avr. 1974, doi: 10.1007/BF02639723.
- [58] A. G. Gaonkar, « Interfacial tensions of vegetable oil/water systems: Effect of oil purification », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 66, n° 8, p. 1090-1092, août 1989, doi: 10.1007/BF02670090.
- [59] L. Jiang, D. Hua, Z. Wang, et S. Xu, « Aqueous enzymatic extraction of peanut oil and protein hydrolysates », *Food and Bioproducts Processing*, vol. 88, n° 2-3, p. 233-238, juin 2010, doi: 10.1016/j.fbp.2009.08.002.
- [60] K. A. Campbell, G. Vaca-Medina, C. E. Glatz, et P.-Y. Pontalier, « Parameters affecting enzyme-assisted aqueous extraction of extruded sunflower meal », *Food Chemistry*, vol. 208, p. 245-251, oct. 2016, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.03.098.
- [61] J. Liu, M. A. A. Gasmalla, P. Li, et R. Yang, « Enzyme-assisted extraction processing from oilseeds: Principle, processing and application », *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, vol. 35, p. 184-193, juin 2016, doi: 10.1016/j.ifset.2016.05.002.
- [62] M. P. Casas et H. Domínguez González, « Enzyme-Assisted Aqueous Extraction Processes », in *Water Extraction of Bioactive Compounds*, Elsevier, 2017, p. 333-368. doi: 10.1016/B978-0-12-809380-1.00013-9.
- [63] L. D. Do et D. A. Sabatini, « Aqueous Extended-Surfactant Based Method for Vegetable Oil Extraction: Proof of Concept », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 87, n° 10, p. 1211-1220, oct. 2010, doi: 10.1007/s11746-010-1603-0.
- [64] S. I. Kadioglu, T. T. Phan, et D. A. Sabatini, « Surfactant-Based Oil Extraction of Corn Germ », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 88, n° 6, p. 863-869, juin 2011, doi: 10.1007/s11746-010-1719-2.
- [65] A. J. Petts, L. Hou, D. A. Sabatini, et T. C. G. Kibbey, « Aqueous Surfactant-Based Extraction of Cottonseed Collets from an Industrial Oilseed Processing Facility », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 94, n° 8, p. 1121-1127, août 2017, doi: 10.1007/s11746-017-3006-y.
- [66] Y. Gagnon, H. Mhemdi, F. Delbecq, et E. Van Hecke, « Extended surfactants and their tailored applications for vegetable oils extraction: An overview », *Oilseeds and fats, Crops and Lipids*, vol. 28, p. 7, 2021, doi: 10.1051/ocl/2020062.
- [67] M. Mat Yusoff, M. H. Gordon, et K. Niranjana, « Aqueous enzyme assisted oil extraction from oilseeds and emulsion de-emulsifying methods: A review », *Trends in Food Science & Technology*, vol. 41, n° 1, p. 60-82, janv. 2015, doi: 10.1016/j.tifs.2014.09.003.
- [68] M. Radi, S. Abbasi, Z. Hamidi, et M.-H. Azizi, « Development of a new method for extraction of canola oil using lecithin based microemulsion systems », *Agro FOOD Industry Hi Tech*, vol. 24, p. 3, 2013.

- [69] C. Negin, S. Ali, et Q. Xie, « Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery », *Petroleum*, vol. 3, n° 2, p. 197-211, juin 2017, doi: 10.1016/j.petlm.2016.11.007.
- [70] E. C. Donaldson, G. V. Chilingarian, et T. F. Yen, *Enhanced oil recovery, I: Fundamentals and analyses*. Elsevier Science Publishers B.V., 1985.
- [71] V. C. Santanna, F. D. S. Curbelo, T. N. Castro Dantas, A. A. Dantas Neto, H. S. Albuquerque, et A. I. C. Garnica, « Microemulsion flooding for enhanced oil recovery », *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 66, n° 3-4, p. 117-120, juin 2009, doi: 10.1016/j.petrol.2009.01.009.
- [72] A. B. Fuseni, B. H. Al-Zahrani, A. J. Al-Shehri, et A. M. AlSofi, « Evaluation of Surfactants Wettability Alteration Using the Washburn Contact Angle Method », in *SPE International Heavy Oil Conference and Exhibition*, Kuwait City, Kuwait, 2018, p. 8. doi: 10.2118/193751-MS.
- [73] A. Naksuk, D. A. Sabatini, et C. Tongcumpou, « Microemulsion-based palm kernel oil extraction using mixed surfactant solutions », *Industrial Crops and Products*, vol. 30, n° 2, p. 194-198, sept. 2009, doi: 10.1016/j.indcrop.2009.03.008.
- [74] T. T. Phan, A. Witthayapanyanon, J. H. Harwell, et D. A. Sabatini, « Microemulsion-Based Vegetable Oil Detergency Using an Extended Surfactant », *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 13, n° 3, p. 313-319, juill. 2010, doi: 10.1007/s11743-010-1184-9.
- [75] T. T. Phan, J. H. Harwell, et D. A. Sabatini, « Effects of Triglyceride Molecular Structure on Optimum Formulation of Surfactant-Oil-Water Systems », *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 13, n° 2, p. 189-194, avr. 2010, doi: 10.1007/s11743-009-1155-1.
- [76] L. D. Do et D. A. Sabatini, « Pilot Scale Study of Vegetable Oil Extraction by Surfactant-Assisted Aqueous Extraction Process », *Separation Science and Technology*, vol. 46, n° 6, p. 978-985, mars 2011, doi: 10.1080/01496395.2010.541401.
- [77] L. D. Do, T. L. Stevens, T. C. G. Kibbey, et D. A. Sabatini, « Preliminary formulation development for aqueous surfactant-based soybean oil extraction », *Industrial Crops and Products*, vol. 62, p. 140-146, déc. 2014, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.08.026.
- [78] L. D. Do, C. Attaphong, J. F. Scamehorn, et D. A. Sabatini, « Detergency of Vegetable Oils and Semi-Solid Fats Using Microemulsion Mixtures of Anionic Extended Surfactants: The HLD Concept and Cold-Water Applications », *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 18, n° 3, p. 373-382, mai 2014, doi: 10.1007/s11743-014-1659-1.
- [79] C. Larpent, « Tensioactifs », *Techniques de l'ingénieur*, vol. K342 V1, juin 1995.
- [80] B. Le Neindre, « Tensions superficielles et interfaciales », *Techniques de l'ingénieur*, vol. K475 V1, p. 15, 1993.
- [81] C. Noirjean, « Microémulsions Solidifiées: une nouvelle voie vers les conducteurs protoniques? », Grade de Docteur, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, France, 2014.
- [82] R. Bois, « Étude des relations structures - propriétés - fonctionnalités de tensioactifs dérivés de sucres : caractérisation et anticipation des propriétés moussantes », Doctorat, Université de technologies de compiègne, Compiègne, 2019.

- [83] C. Wohlfarth, M. D. Lechner, H. Landolt, R. Börnstein, et W. Martienssen, *Numerical data and functional relationships in science and technology: new series. Group 4 Vol. 24: Physical chemistry Surface tension of pure liquids and binary liquid mixtures: supplement to IV/16*. Berlin: Springer, 2008.
- [84] Z. He, M. Zhang, Y. Fang, G. Jin, et J. Chen, « Extended surfactants: A well-designed spacer to improve interfacial performance through a gradual polarity transition », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 450, p. 83-92, mai 2014, doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.03.012.
- [85] T. Doan, E. Acosta, J. F. Scamehorn, et D. A. Sabatini, « Formulating middle-phase microemulsions using mixed anionic and cationic surfactant systems », *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 6, n° 3, p. 215-224, juill. 2003, doi: 10.1007/s11743-003-0264-3.
- [86] J. L. Salager, R. Anton, J. M. Anderez, et J.-M. Aubry, « Formulation des microémulsions par la méthode du HLD », *Techniques de l'ingénieur*, vol. J2157 V1, p. 23, 2001.
- [87] E. A. Melo-Espinosa, Y. Sanchez-Borroto, M. Errasti, R. Piloto-Rodriguez, R. Sierens, J. Roger-Riba, et A. Christopher-Hansen, « Surface Tension Prediction of Vegetable Oils Using Artificial Neural Networks and Multiple Linear Regression », *Energy Procedia*, vol. 57, p. 886-895, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.10.298.
- [88] S. Abbasi et M. Radi, « Food grade microemulsion systems: Canola oil/lecithin:n-propanol/water », *Food Chemistry*, vol. 194, p. 972-979, mars 2016, doi: 10.1016/j.foodchem.2015.08.078.
- [89] C. Tongcumpou, E. J. Acosta, J. F. Scamehorn, D. A. Sabatini, N. Yanumet, et S. Chavadej, « Enhanced triolein removal using microemulsions formulated with mixed surfactants », *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 9, n° 2, p. 181-189, juin 2006, doi: 10.1007/s11743-006-0388-5.
- [90] J. L. Salager, « Formulation concepts for the emulsion maker », *Pharmaceut Emuls Suspens*, New York, 2000.
- [91] L. E. Scriven, « Equilibrium bicontinuous structure », *Nature*, vol. 263, p. 3, sept. 1976.
- [92] S. Martellucci et A. N. Chester, *Progress in Microemulsions*. New York: Plenum Press, 1989. Consulté le: févr. 11, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://link.springer.com/openurl?genre=book&isbn=978-1-4899-0811-7>
- [93] P. A. Winsor, « Solvent properties of amphiphilic compounds », *Butterworth Scientific Publications. London*, vol. 58, n° 12, p. 1103-1104, 1954, doi: <https://doi.org/10.1002/lipi.19560581222>.
- [94] T. Nishimi, « The Formation of Middle-Phase Microemulsions of Polar Oils », *Macromolecular Symposia*, vol. 270, n° 1, p. 48-57, août 2008, doi: 10.1002/masy.200851006.
- [95] A. D. Gadhav, « A short review on microemulsion and its application in extraction of vegetable oil », *International Journal of Research in Engineering and Technology*, vol. 03, n° 09, p. 147-158, sept. 2014, doi: 10.15623/ijret.2014.0309022.
- [96] P. A. Winsor, « Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes », *Transactions of the Faraday Society*, vol. 44, p. 376-398, 1948, doi: DOI <https://doi.org/10.1039/TF9484400376>.

- [97] J. T. Davies, « A quantitative kinetic theory of emulsion type. I. Physical chemistry of the emulsifying agent », in *Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces.*, Butterworths, London, 1957, p. 13.
- [98] W. C. Griffin, « Classification of surface-active agents by “HLB” », *Journal of Cosmetic Science*, vol. 1, p. 311-326, oct. 1949.
- [99] K. Shinoda, « The comparison between the PIT system and the HLB-value system to emulsifier selection ». Proceedings of the 5th International Congress of Surface Activity, 1969.
- [100] J.-L. Salager, A. Forgiarini, et R. Marquez, « Extended Surfactants Including an Alkoxylated Central Part Intermediate Producing a Gradual Polarity Transition-A Review of the Properties Used in Applications Such as Enhanced Oil Recovery and Polar Oil Solubilization in Microemulsions », *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 22, n° 5, p. 935-972, sept. 2019, doi: 10.1002/jsde.12331.
- [101] A. Witthayapayanon, E. J. Acosta, J. H. Harwell, et D. A. Sabatini, « Formulation of ultralow interfacial tension systems using extended surfactants », *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 9, n° 4, p. 331-339, déc. 2006, doi: 10.1007/s11743-006-5011-2.
- [102] L. D. Do, A. Withayapayanon, J. H. Harwell, et D. A. Sabatini, « Environmentally Friendly Vegetable Oil Microemulsions Using Extended Surfactants and Linkers », *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 12, n° 2, p. 91-99, mai 2009, doi: 10.1007/s11743-008-1096-0.
- [103] I. A. Raman, H. Suhaimi, et G. J. T. Tiddy, « Liquid crystals and microemulsions formed by mixtures of a non-ionic surfactant with palm oil and its derivatives », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 106, n° 1-3, p. 109-127, déc. 2003, doi: 10.1016/S0001-8686(03)00107-6.
- [104] R. F. Joubran, D. G. Cornell, et N. Parris, « Microemulsions of triglyceride and non-ionic surfactant - effect of temperature and aqueous phase composition », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 80, n° 2-3, p. 153-160, déc. 1993, doi: 10.1016/0927-7757(93)80194-J.
- [105] M. Miñana-Perez, A. Graciaa, J. Lachaise, et J.-L. Salager, « Solubilization of polar oils with extended surfactants », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 100, p. 217-224, juill. 1995, doi: 10.1016/0927-7757(95)03186-H.
- [106] M. Miñana-Perez, A. Graciaa, J. Lachaise, et J.-L. Salager, « Systems containing mixtures of extended surfactants and conventional nonionics. Phase behavior and solubilization in microemulsion », in *4th World Surfactants Congress*, Barcelone, 7/06 1996, vol. 2, p. 226-234.
- [107] A. Klaus, G. J. T. Tiddy, R. Rachel, A. P. Trinh, E. Maurer, D. Touraud, et W. Kunz, « Hydrotrope-Induced Inversion of Salt Effects on the Cloud Point of an Extended Surfactant », *Langmuir*, vol. 27, n° 8, p. 4403-4411, avr. 2011, doi: 10.1021/la104744e.
- [108] M. A. Muherei et R. Junin, « Potential of surfactant washing to solve drilling waste environmental problems offshore », *Emirates Journal for Engineering Research*, vol. 12, n° 2, p. 1-10, 2007.

- [109] W. Abdallah, J. S. Buckley, A. Carnegie, J. Edwards, E. Fordham, A. Graue, T. Habashy, N. Seleznev, C. Signer, H. Hussain, B. Montaron, et M. Ziauddin, « Fundamentals of Wettability », *Oilfield Review*, p. 18, 2007.
- [110] J. J. Sheng, « Chapter Nine : EOR mechanisms of wettability alteration and its comparison with IFT », in *Enhanced Oil Recovery in Shale and Tight Reservoirs*, Elsevier, 2020, p. 213-278. doi: 10.1016/B978-0-12-815905-7.00009-8.
- [111] J. Song, S. Rezaee, W. Guo, B. Hernandez, M. Puerto, F. M. Vargas, G. J. Hirasaki, et S. L. Biswal, « Evaluating physicochemical properties of crude oil as indicators of low-salinity-induced wettability alteration in carbonate minerals », *Scientific Reports*, vol. 10, n° 1, p. 3762, déc. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-60106-2.
- [112] N. R. Morrow et G. Mason, « Recovery of oil by spontaneous imbibition », *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 6, p. 321-337, 2001.
- [113] A. Alghunaim, S. Kirdponpattara, et B. Z. Newby, « Techniques for determining contact angle and wettability of powders », *Powder Technology*, vol. 287, p. 201-215, janv. 2016, doi: 10.1016/j.powtec.2015.10.002.
- [114] S. Kirdponpattara, M. Phisalaphong, et B. Z. Newby, « Applicability of Washburn capillary rise for determining contact angles of powders/porous materials », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 397, p. 169-176, mai 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.01.033.
- [115] E. W. Washburn, « The Dynamics of Capillary Flow », *Physical Review*, vol. 17, n° 3, p. 273-283, mars 1921, doi: 10.1103/PhysRev.17.273.
- [116] I. Pezron, G. Bourgain, et D. Quéré, « Imbibition of a Fabric », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 173, p. 319-327, 1995, doi: 10.1006/JCIS.1995.1331.
- [117] D. Geogiou et E. P. Kalogianni, « Height–time and weight–time approach in capillary penetration: Investigation of similarities and differences », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 495, p. 149-156, juin 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.02.004.
- [118] M. F. Pucci, P.-J. Liotier, et S. Drapier, « Capillary wicking in flax fiber reinforcements; orthotropic issues and comparison with carbon reinforcements », in *20th International Conference on Composite Materials*, Copenhagen, 24/07 2015, p. 11.
- [119] A. Klimenko, V. Molinier, et M. Bourrel, « Mechanisms underlying the adhesion of crude oil to mineral surfaces: Relevance of oil-brine interactions », *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 190, p. 13, juill. 2020, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107036.
- [120] S. M. Ma, X. Zhang, N. R. Morrow, et X. Zhou, « Characterization of wettability from spontaneous imbibition measurements », *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol. 38, n° 13, p. 8, 1999.
- [121] N. H. Ramly, R. Zakaria, et M. N. Naim, « Surfactant-assisted aqueous extraction of palm-pressed mesocarp fiber residual oil with Tween 80 solution », *Separation Science and Technology*, vol. 52, n° 11, p. 1796-1805, juill. 2017, doi: 10.1080/01496395.2017.1303507.
- [122] J. Chen, X. Yu, Q. Geng, et M. Li, « Combination of Span 20 and pH-assisted walnut oil extraction during aqueous extraction process », *LWT - Food Science and Technology*, vol. 91, p. 477-483, mai 2018, doi: 10.1016/j.lwt.2018.01.091.

Chapitre 1 : État de l'art

- [123] H. Qin, J. Ma, W. Qing, H. Liu, M. Chi, J. Bai, et L. Zhang, « Shale oil recovery from oil shale sludge using solvent extraction and surfactant washing », *Oil Shale*, vol. 32, n° 3, p. 269, 2015, doi: 10.3176/oil.2015.3.06.
- [124] N. Tuntiwiwattanapun, C. Tongcumpou, D. Haagenson, et D. Wiesenborn, « Development and Scale-up of Aqueous Surfactant-Assisted Extraction of Canola Oil for Use as Biodiesel Feedstock », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 90, n° 7, p. 1089-1099, juill. 2013, doi: 10.1007/s11746-013-2237-9.

Chapitre 2 : Sélection et caractérisation des tensioactifs

1. Introduction	89
2. Matériels.....	91
2.1. Tensioactifs rallongés	91
2.1.1. Tensioactifs commercialisés	91
2.1.2. Synthétisés au laboratoire TIMR	92
2.2. Tensioactifs conventionnels pétro-sourcés	93
2.3. Tensioactifs agro/biosourcés	94
2.3.1. Alkylpolyglucosides (APG).....	94
2.3.2. Éthers gras de polyoxyéthylène (Brij)	95
2.3.3. Polyricinoléate de polyglycérol (PGPR).....	95
2.3.4. Rhamnolipides	96
2.3.5. Esters de sorbitane (Span).....	97
2.3.6. Esters de sorbitane polyéthoxylés (Polysorbate – Tween)	97
2.4. Autres ingrédients pour la formulation.....	98
3. Méthodes	99
3.1. Analyse du comportement des phases	99
3.1.1. Principe de l'analyse	100
3.1.2. Protocole expérimental	100
3.2. Étude des propriétés interfaciales	101
3.2.1. Principe de mesure par la méthode de la goutte tournante	101
3.2.2. Protocole expérimental	103
3.3. Étude des propriétés superficielles	103
3.3.1. Principe de mesure par la méthode de la lame de Wilhelmy.....	105
3.3.2. Protocole expérimental	105
3.4. Formulation des solutions optimales	106
3.4.1. Principe : méthode « par balayage »	106
3.4.2. Protocole expérimental	106

4. Résultats et discussion	107
4.1. Étude préliminaire : Comportement des phases	107
4.1.1. Impact de la tête polaire.....	107
4.1.2. Impact des unités intermédiaires.....	108
4.1.3. Impact de la température.....	109
4.1.4. Impact de la longueur de la chaîne aliphatique.....	110
4.2. Étude des propriétés interfaciales des tensioactifs rallongés	111
4.2.1. Tension interfaciale minimale et microémulsions de type Winsor III.....	111
4.2.2. Impact de la température et de la tête hydrophile sur la tension interfaciale.....	112
4.3. Recherche de tensioactifs alternatifs biosourcés	114
4.4. Caractérisation fine des tensioactifs sélectionnés.....	115
4.4.1. Propriétés superficielles.....	115
4.4.2. Propriétés interfaciales des tensioactifs rallongés, selon la théorie HLD.....	119
4.5. Formulation optimale des tensioactifs sélectionnés	121
5. Synthèse de la sélection et de la caractérisation des tensioactifs	125
Références	127

1. Introduction

Globalement, l'objectif de cette thèse est de substituer l'hexane, lors de la deuxième étape d'extraction des huiles végétales, par une solution aqueuse de tensioactifs. Les tensioactifs utilisés dans le cadre de l'extraction d'huile, que ce soit de l'huile d'origine fossile (pétrolière) ou végétale, sont employés pour leur capacité de réduction de la tension interfaciale entre cette huile à extraire et l'eau. En effet, en l'absence de tensioactifs, la tension interfaciale, dans le cas du mélange eau-huile végétale, est élevée : elle varie entre 19 et 24 mN/m [1], ce qui permet de définir ces liquides comme immiscibles. Des travaux dans le domaine pétrolier ont montré que lorsque la tension est réduite sous 10^{-2} mN/m, une phase bicontinue est formée à partir des deux liquides auparavant immiscibles [2]–[4]. Ces systèmes sont rapportés dans la littérature comme étant des microémulsions de type Winsor III [5]. En plus d'obtenir une tension très faible, les microémulsions sont des systèmes thermodynamiquement stables et ont donc une durée de vie éventuellement infinie [6]. Cet état particulier est obtenu dans des conditions spécifiques et considéré comme étant optimal [7].

Le facteur clé pour la formation de microémulsion de type Winsor III, pour une huile donnée, reste toutefois la nature du tensioactif utilisé [7]. Cependant, en présence d'huiles végétales, l'efficacité des tensioactifs conventionnels est généralement réduite puisque l'huile est composée de triglycérides avec des acides gras à chaînes longues (généralement entre 16 et 22 carbones) et donc très encombrants, ce qui limite l'adsorption des tensioactifs au niveau de la région interfaciale, où la tension prend place. Par conséquent, aujourd'hui, une seule classe de tensioactifs a prouvé son efficacité pour atteindre une tension interfaciale aussi basse entre les huiles végétales et une phase aqueuse [8]. Ces tensioactifs qui ont fait leurs preuves sont de type rallongés, fonctionnalisés par un groupement sulfate. Rallongés, signifie que les tensioactifs possèdent des unités intermédiaires entre la chaîne aliphatique très lipophile et la tête polaire très hydrophile afin de permettre une transition. Ces groupements intermédiaires sont de type oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène [8], [9]. Sulfatés, signifie que la tête polaire est ionique et chargée négativement.

Malheureusement, les tensioactifs rallongés sont pétro-sourcés et peu disponibles sur le marché. L'un des objectifs de ce chapitre est donc de les étudier afin de mieux les caractériser et comprendre leur mode de fonctionnement dans un premier temps et d'essayer ensuite de les remplacer par des tensioactifs agro/biosourcés.

Une large gamme de molécules tensioactives a donc été étudiée dans le cadre de cette thèse afin d'accroître les connaissances sur les microémulsions végétales, leur formation et enfin, d'étudier les propriétés interfaciales entre l'huile végétale et les formulations d'extraction.

Ce chapitre 2 présente donc la démarche adoptée pour identifier et caractériser des tensioactifs aptes à l'extraction des huiles végétales en passant par la création de microémulsions et la production de tension interfaciale ultra-faible ($< 10^{-2}$ mN/m) entre l'eau et les huiles végétales. La première partie de ce chapitre présentera la structure et la provenance des différents tensioactifs testés. Au total, cette partie de l'étude porte sur plus de 30 tensioactifs rallongés ou conventionnels proposant des variations de structures et d'origines.

Chapitre 2 : Sélection et caractérisation des tensioactifs

Les parties suivantes de ce chapitre se concentreront sur une analyse approfondie des tensioactifs en termes de propriétés superficielles et interfaciales. L'objectif, ici, est d'approfondir les connaissances sur les tensioactifs aptes à interagir avec les huiles végétales. Ceci mène à l'identification de paramètres opératoires clés pour réduire la tension interfaciale entre l'eau et les huiles végétales. Ces paramètres ont été appliqués à l'étude de nouveaux tensioactifs plus agro/biosourcés.

La dernière partie de ce chapitre aura pour objectif de déterminer la formulation optimale pour l'extraction de l'huile de colza à l'aide de quelques tensioactifs sélectionnés. Ces formulations seront utilisées dans le chapitre 4 pour l'extraction d'huile végétale à partir du tourteau de colza partiellement déshuilé.

2. Matériels

Les tensioactifs analysés proviennent de quatre grandes familles : rallongés commerciaux, rallongés synthétisés, conventionnels pétro-sourcés et conventionnels agro/biosourcés. Les tensioactifs sous forme liquide ont été stockés au réfrigérateur à 4 °C afin de s'affranchir d'une évolution éventuelle au cours de la thèse.

2.1. Tensioactifs rallongés

À ce jour, les molécules tensioactives rallongées sont peu commercialisées. Il est d'ailleurs plus aisé de trouver des tensioactifs rallongés non-ioniques possédant des oligomères d'oxyde de propylène et une tête polaire polyéthoxylée que des tensioactifs rallongés possédant une tête polaire ionique.

Cependant, les tensioactifs qui ont fait leurs preuves dans la littérature sont de type rallongés et sulfatés (ioniques). Quelques rares spécimens ont pu être obtenus. D'autres ont dû être synthétisés dans nos laboratoires.

2.1.1. Tensioactifs commercialisés

2.1.1.1. Ioniques

Quatre tensioactifs rallongés ioniques produits par Sasol Performance Chemicals (GmbH) (Allemagne) ont été obtenus dans le cadre d'un accord de transfert de matériels (MTA). Ils ne sont pas tous commercialisés, mais sont tous accessibles à la vente.

Ces tensioactifs possèdent tous une tête anionique sulfaté et 8 oligomères d'oxyde de propylène (Figure 2-1). Les différences entre les quatre molécules résultent d'une variation de la longueur de la chaîne aliphatique (Tableau 2-1).

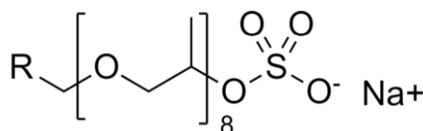


Figure 2-1 : Structure des quatre tensioactifs de références utilisés pour la production de microémulsions d'huile végétale

Tableau 2-1 : Variation de la longueur de la chaîne aliphatique des quatre tensioactifs de références

Identification	Nombre de carbones de la chaîne aliphatique (R)	Nombre de PO	Tête polaire	Pureté
G12	12	8	Sulfate	90 %
123	12-13			
145	14-15			
G16	16			

Semblables à ceux cités dans la littérature, ceux-ci seront considérés, dans cette thèse, comme des molécules de référence pour la production de microémulsions d'huile végétale. De plus, disponibles en grande quantité (1 L de chaque), ils ont pu être caractérisés et mis en œuvre de multiples manières, contrairement aux tensioactifs de synthèse produits en quantités limitées (cf. section 2.1.2).

2.1.1.2. Non-ioniques

Deux autres molécules de type rallongés, mais non-ioniques, ont été gracieusement offertes par Brenntag (France). En dehors de leur tête non-ionique, leur structure montre un squelette idéal typique des tensioactifs rallongés : une queue aliphatique greffée sur un dibloc d'oligomères d'oxydes de propylène (PO) et d'oxydes d'éthylène (EO) (Figure 2-2). Tel qu'indiqué dans le Tableau 2-2, ces deux molécules se distinguent l'une de l'autre par toutes leurs caractéristiques structurales : nombre de carbone de la chaîne aliphatique (R), nombre d'unités d'oxydes de propylène (m) et d'oxydes d'éthylène (p).

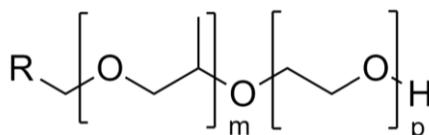


Figure 2-2 : Structure des deux tensioactifs rallongés non-ioniques commerciaux

Tableau 2-2 : Variation structurale des deux tensioactifs rallongés non-ioniques

Identification	Nombre de carbones de la chaîne aliphatique (R)	Nombre de PO (m)	Tête polaire (p)
K158	11	6	6 EO
MO154	13	4	7 EO

2.1.2. Synthétisés au laboratoire TIMR

Des travaux de synthèse au laboratoire ont permis de produire d'autres types de molécules rallongées, afin de créer une bibliothèque de divers tensioactifs rallongés et ainsi identifier des éléments de structure caractérisant leur comportement avec les huiles végétales. Ces tensioactifs synthétisés sont toutefois produits en quantités limitées pour des raisons techniques comme la complexité des étapes de purification.

2.1.2.1. Fonctionnalisation des tensioactifs rallongés non-ioniques

D'abord, les tensioactifs rallongés non-ioniques de Brenntag ont été fonctionnalisés afin d'agrandir la part hydrophile de ces molécules. Trois types de têtes polaires ont été testées : sulfate de sodium,

carboxylate de sodium ou glycosyle. Les protocoles de synthèse de ces têtes hydrophiles sont détaillés en Annexe 2 – I ainsi que les taux de conversion selon les résultats de Résonance Magnétique nucléaire (RMN ^1H), d’Infrarouge par Transformé de Fourier (FT-IR) et de Chromatographie sur Couche Mince (CCM).

Les différentes têtes hydrophiles offrent plusieurs avantages. Le choix de la tête sulfatée permet d’obtenir des molécules comparables à celles de la littérature. Le choix du groupe carboxylate a été fait afin de former une liaison ester, plus stable, entre la tête polaire et le EO/PO alkylé, par la réaction entre le groupement OH disponible et un équivalent d’anhydride succinique. L’ester ainsi formé a l’avantage de posséder une meilleure biodégradabilité qu’un éther. De plus, le dérivé carboxylate est plus stable à température élevée par rapport au dérivé sulfaté. La dernière fonctionnalisation, avec un groupement glycosyle, permet d’étudier une structure rallongée non-ionique avec une tête hydrophile plus volumineuse et donc une meilleure solvation en milieux aqueux.

2.1.2.2. Synthèse de structure rallongée

D’autre part, des molécules ont été complètement assemblées au laboratoire à l’aide de :

- bloc d’oxydes de polypropylène commercial de différents poids moléculaires (7 ou 17 PO),
- de chaîne alkyle greffée sur l’un des groupes hydroxyles libres de ces blocs et
- d’une tête polaire (sulfate ou carboxylate de sodium) greffée sur l’autre extrémité du bloc.

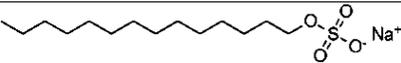
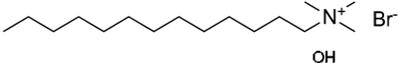
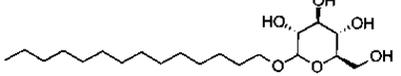
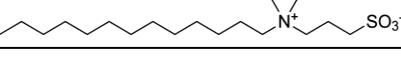
Malheureusement, en dépit de nos efforts, aucune de ces molécules synthétisées n’a permis de produire des microémulsions de type Winsor III.

2.2. Tensioactifs conventionnels pétro-sourcés

Afin de confirmer les aptitudes particulières des tensioactifs rallongés, il est important de les comparer à des tensioactifs conventionnels. Ainsi, quatre tensioactifs conventionnels ont été sélectionnés afin d’étudier l’impact de la structure du tensioactif sur la capacité d’interaction avec les huiles végétales. Tel que listé au Tableau 2-3, chaque tensioactif a été choisi afin de correspondre à une des quatre classes générales des tensioactifs (Non-ionique : M14, Anionique : TDS, Cationique : TDAB, et Zwitterionique : 3NN).

Ces quatre molécules ont aussi été choisies afin de comparer l’impact seul des têtes polaires, puisque toutes les chaînes aliphatiques possèdent une même longueur moyenne de 14 carbones. De plus, elles ont pu être comparées au tensioactif rallongé MO154 (Tableau 2-2), dont la taille de la chaîne aliphatique est comparable. L’impact des groupements intermédiaires et de la tête polaire peut ainsi, une fois de plus, être analysé.

Tableau 2-3 : Structure des quatre différents tensioactifs conventionnels sélectionnés

Identification	Tensioactif	Fournisseur	Structure
TDS	Sodium tétradécyl sulfate	Aldrich	
TDAB	Bromure de (1-Tétradécyl)triméthylammonium	Alfa Aesar	
M14	Myristyl Glucoside	Seppic	
3NN	3-(N,N-Diméthylmyristylammonio)propanesulfate	Acros Organics	

2.3. Tensioactifs agro/biosourcés

Tel que mentionné précédemment, les tensioactifs rallongés cités dans la littérature sont issus de la pétrochimie. Il est donc nécessaire de trouver des tensioactifs agro/biosourcés capables de produire les mêmes propriétés que les tensioactifs rallongés afin de proposer une alternative crédible à l'hexane. Ainsi, l'objectif est d'identifier, parmi certains tensioactifs biosourcés, ceux qui pourraient créer des microémulsions de type Winsor III et donc atteindre des tensions interfaciales ultra-faibles avec des huiles végétales. À cet effet, un criblage de six classes potentielles de tensioactifs, déjà commercialisées, a été réalisé : les alkylpolyglucosides (APG), les éthers gras de polyoxyéthylène (Brij), le polyricinoléate de polyglycérol (PGPR), les rhamnolipides, les esters de sorbitane (Span) et les esters de sorbitane polyéthoxylés (Polysorbates - Tween).

2.3.1. Alkylpolyglucosides (APG)

Les alkylpolyglucosides (Figure 2-3) sont obtenus à partir du glucose et d'acides gras. Les APG ont l'avantage d'être les tensioactifs agro-sourcés les plus développés aujourd'hui, avec un marché mondial de plus de 100 000 t/an [10]. Cette grande part de marché résulte en partie de leur grande diversité de structure, notamment au niveau de la tête hydrophile. Il est intéressant de noter que des sucres de structure linéaire permettent une plus grande flexibilité à la molécule par comparaison aux sucres cycliques dont la structure est plus rigide [11]. Pour rappel, la mobilité de la molécule avait été présentée dans la littérature comme étant un caractère essentiel afin d'interagir avec les huiles végétales [12].

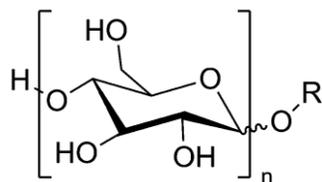


Figure 2-3 : Structure générale des tensioactifs APG

Précisément, les APG testés pour cette étude sont les Plantacare 818 UP (Cognis), 1200 UP (BASF) et 2000 UP (BASF). Ceux-ci se distinguent par leur longueur de chaîne alkyle. Les tensioactifs 1200 UP possèdent des chaînes aliphatiques de 10 à 16 carbones. Les tensioactifs 818 UP possèdent des chaînes plus courtes allant jusqu'à 8 carbones, donc de 8 à 16 carbones. Alors que les tensioactifs 2000 UP possèdent une plus grande proportion de C8 à C10.

2.3.2. Éthers gras de polyoxyéthylène (Brij)

Les tensioactifs de la série Brij™ sont des éthers gras d'origine végétale polyéthoxylés dérivés d'alcools gras. Ces matériaux sont des tensioactifs non-ioniques formés d'une tête polaire polyéthoxylée (Figure 2-4). Toutefois, la polarité de la chaîne polyéthoxylée est dépendante de la longueur. Il faut donc bien faire attention à la valeur du n par rapport à la longueur de la chaîne carbonée, R. Puisque les oxydes d'éthylène sont largement présentés comme unités intermédiaires constituant les tensioactifs rallongés, les Brij représentent une alternative à ne pas négliger.

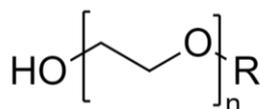


Figure 2-4 : Structure générale des tensioactifs Brij

Le tensioactif Brij 30 a d'ailleurs déjà fait l'objet d'une étude sur l'extraction d'huile d'arachide et de palmiste par une solution aqueuse de tensioactifs [13]. Les rendements maximums obtenus ne dépassaient toutefois pas les 60 % pour l'huile de palmiste et les 90 % pour l'huile contenue dans les arachides.

Précisément, les Brij testés pour cette étude sont les Brij® S 100 (Aldrich) et Brij® L23 (Sigma-Aldrich). Ces tensioactifs se distinguent sur toute leur structure. Le Brij® S 100 signifie une chaîne aliphatique (R) composée de 18 carbones (stéaryle) et 100 nombres d'oxyde d'éthylène (n). Alors que le Brij® L23 possèdent un R de 12 carbones et un n d'une valeur de 23.

2.3.3. Polyricinoléate de polyglycérol (PGPR)

Aussi accepté en contact alimentaire, le polyricinoléate de polyglycérol (PGPR) est référencé E476 dans l'industrie agroalimentaire. Il est généralement utilisé de pair avec la lécithine dans la transformation du beurre de cacao en chocolat. Bien que le beurre de cacao soit composé de triglycérides à chaînes plus courtes, son utilisation connue avec cette matière grasse végétale suggère un potentiel d'interaction avec les huiles végétales composées de triglycérides à chaînes plus longues.

Chapitre 2 : Sélection et caractérisation des tensioactifs

Le PGPR est synthétisé à partir d'acides gras de l'huile de ricin et de polyglycérol [14]. Il s'agit toutefois d'un émulsifiant fortement lipophile, ce qui risque de limiter son utilisation en solution aqueuse. Sa structure générale est présentée à la Figure 2-5.

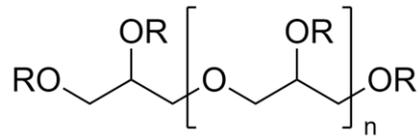


Figure 2-5 : Structure générale du polyricinoléate de polyglycérol (PGPR) (R = COCCC...)

Le PGPR testé pour cette étude provient de Mosselman (Mons, Belgique).

2.3.4. Rhamnolipides

Les rhamnolipides sont des molécules tensioactives généralement secrétés par les espèces bactériennes *Pseudomonas aeruginosa*. Ce sont des glycolipides de faible poids moléculaire (Figure 2-6).

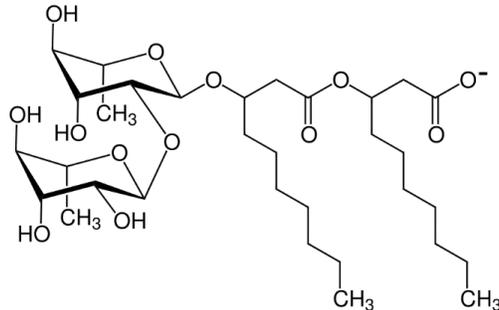


Figure 2-6 : Structure générale des rhamnolipides

Les rhamnolipides sont des candidats très prometteurs pour remplacer les tensioactifs synthétiques grâce à leur biodégradabilité et à leur absence de toxicité [15]. Ceux-ci sont d'ailleurs déjà utilisés dans la bioremédiation des sols contaminés par des hydrocarbures [16]. Il reste à déterminer s'ils sont aptes à interagir favorablement avec les triglycérides, molécules beaucoup plus volumineuses que les hydrocarbures.

Les rhamnolipides testés pour cette étude proviennent de AGAE Technologies (Corvallis, États-Unis).

2.3.5. Esters de sorbitane (Span)

Les esters de sorbitane sont fabriqués à partir du sorbitol déshydraté afin de former un sorbitane qui est ensuite partiellement estérifié avec un acide gras naturel (Figure 2-7). Les Span sont référencés E491 à E496, dans l'industrie agroalimentaire, en fonction du type d'acide gras estérifié.

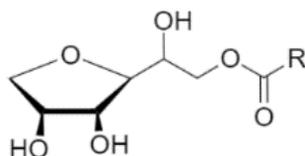


Figure 2-7 : Structure générale des esters de sorbitane (Span)

Le tensioactif Span 20 (E493) a d'ailleurs déjà été étudié pour l'extraction d'huile de noix par une phase aqueuse de tensioactifs [17]. Chen *et al.* (2018) ont obtenu des rendements supérieurs à 90 % d'huile contenue dans la noix. Toutefois, le Span 20 était utilisée en mélange avec du sucre (de type inconnu) et de l'acide chlorhydrique (HCl) afin d'abaisser le pH (6.0).

Précisément, les Span testés pour cette étude sont les Span 20 et 85 (Fluka). Les deux tensioactifs se distinguent par leur chaîne aliphatique (R). Le Span 20 possède une seule chaîne aliphatique de 12 carbones alors que le Span 85 possède trois chaînes aliphatiques de 18 carbones. Cependant, puisque les tests effectués (cf. section 3.) demandent une solubilisation du tensioactif dans l'eau, le Span 85 n'a pu être utilisé puisqu'il y est trop peu soluble.

2.3.6. Esters de sorbitane polyéthoxylés (Polysorbate – Tween)

Dans la même famille des esters de sorbitane, les esters de sorbitane polyéthoxylés (Référencés E430 à E436 en fonction du type d'acide gras estérifié) offrent une structure (volumineuse) comportant plusieurs blocs d'oxyde d'éthylène fixés sur la tête polaire, les rendant ainsi proches structurellement des tensioactifs rallongés (Figure 2-8).

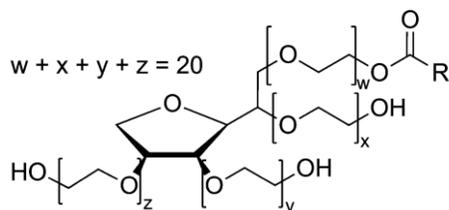


Figure 2-8 : Structure générale des esters de sorbitane polyéthoxylés (Tween)

Le tensioactif Tween 80 (E433) a d'ailleurs déjà été étudié pour l'extraction d'huile de palme par une phase aqueuse de tensioactifs [18]. Les rendements maximums obtenus ne dépassaient toutefois pas les 50 %.

Précisément, les Tween testés pour cette étude sont les Tween 20 (VWR) et 80 (Sigma-Aldrich). Tout comme les Span, le Tween 20 possède 12 carbones. Le Tween 80 en possède 18.

En bref, les tensioactifs agro-biosourcés choisis, ici, ont pour objectif de couvrir une gamme large dans chaque famille soit en termes de tête polaire, soit en termes de longueur de chaîne aliphatique, et ainsi de poser certaines bases.

2.4. Autres ingrédients pour la formulation

Afin d'étudier ces tensioactifs, principalement sur leur capacité à former des microémulsions, d'autres ingrédients ont été utilisés.

Des huiles de différents nombres de carbones sont nécessaires à la caractérisation des propriétés interfaciales. Les huiles utilisées au cours de cette étude sont l'huile de colza commerciale achetée localement (Lessieur Fleur de colza Naturellement Riche en Oméga 3, France), l'heptane (pureté 98 %) acheté chez Rectapur-Prolabo, le décane (pureté ≥ 99 %) chez Aldrich, le dodécane (pureté 99 %) chez Sigma et le tétradécane (pureté ≥ 99 %) chez Aldrich Chemistry.

Les sels sont utilisés afin de faire varier le type de microémulsion à l'étude. Le sel utilisé est monovalent, puisque les sels divalents font généralement précipiter les tensioactifs. Le sel choisi est donc conventionnellement le NaCl (Merk).

Afin de faciliter l'apparition/différenciation d'une troisième phase deux ingrédients seront ajoutés : des co-tensioactifs et des colorants. Un co-tensioactif (alcool à chaîne courte C3 à C6) est généralement utilisé afin d'éviter la formation de cristaux liquides ou de gel et aide généralement les tensioactifs dans leur action [7]. En effet, les alcools très courts (éthanol, propanol), plutôt hydrophiles, vont faciliter la solubilisation des tensioactifs dans la phase aqueuse, où, les alcools « longs » (pentanol, hexanol), plutôt lipophiles, vont faciliter la solubilisation dans la phase huileuse [7]. Ici, ceux qui nous intéressent sont les alcools intermédiaires (butanol, isobutanol), dont leur affinité est plutôt équivalente entre l'eau et l'huile. Ils vont jouer un rôle d'assouplissement d'un film interfacial et d'accélération de l'obtention de l'état d'équilibre [7]. Le Butane-2-ol (VWR Chemicals) est arbitrairement choisi en tant que co-tensioactif. Dans le même ordre d'idée, deux colorants (jaune et bleu) sont utilisés afin de mieux distinguer les phases huileuse et aqueuse lors de l'analyse visuelle du comportement de phases. Le colorant Jaune de Quinoline, soluble dans l'huile, provient de Glentham Life Sciences. Le colorant Bleu brillant, soluble dans l'eau, provient de Acros Organics.

L'eau utilisée est déminéralisée et purifiée en interne (18 M Ω).

3. Méthodes

Selon la théorie de la déviation hydrophile-lipophile (HLD), le type de microémulsions (W I / WIII / W II), et donc la tension interfaciale qui sépare une solution aqueuse et l'huile, dépendent des différentes variables de formulation. Si le tensioactif en est capable, le balayage des variables de formulation permet d'induire une transition du HLD d'une valeur négative à positive. Une valeur nulle du HLD correspond alors à la tension interfaciale la plus faible possible, qualifiant cette formulation « d'optimale ».

Afin de caractériser les différents tensioactifs, une méthode de balayage unidimensionnel a donc été utilisée et constitue le fil conducteur de ce chapitre. Par cette méthode, l'impact de la structure du tensioactif sur le comportement des phases a tout d'abord été analysé de manière qualitative. Par la suite, les propriétés superficielles et surtout, interfaciales, des tensioactifs rallongés ont été mesurées en fonction de la concentration en tensioactif et en sel, de la température, et en présence de différentes phases huileuses. Finalement, des balayages en concentration en tensioactifs, en salinité et en température ont été appliqués pour l'étude des tensioactifs plus agro/biosourcés afin d'identifier les formulations optimales pour l'extraction d'huile végétale.

3.1. Analyse du comportement des phases

De façon préliminaire et qualitative, l'analyse du comportement des phases par des scans de formulations permet d'identifier des tensioactifs capables de créer des microémulsions de type Winsor III, c'est-à-dire une formulation pour laquelle une troisième phase bicontinue est formée entre la phase aqueuse et la phase huileuse. Tel qu'illustrée en Figure 2-9, cette propriété est essentielle puisqu'elle est directement corrélée à la réduction de la tension interfaciale jusqu'au point d'être considérée comme négligeable ($< 10^{-2}$ mN/m).

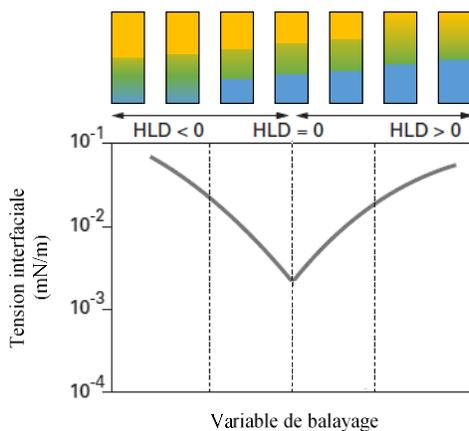


Figure 2-9 : Méthode HLD, corrélation entre le comportement des phases et la tension interfaciale (Adapté de Salager, 2001 [7])

3.1.1. Principe de l'analyse

Pour identifier si un tensioactif est capable de créer une microémulsion d'huile végétale (ou autre), il suffit de modifier de façon contrôlée la formulation d'un système eau-tensioactif-huile. Cette méthode permet de trouver efficacement les conditions dans lesquelles il en serait capable. Généralement, cette méthode consiste, pour des volumes équivalents d'eau et d'huile, à fixer la valeur des différentes variables de formulation à l'exception d'une. Pour les tensioactifs ioniques, la variable qui provoque le plus grand changement du HLD est le sel. Alors que pour les tensioactifs non-ioniques, il s'agit de la température. La salinité et la température seront donc les deux variables les plus souvent balayées dans cette partie de l'étude. Une fois qu'une série de tubes est préparée et que l'état d'équilibre est supposé atteint, l'obtention d'une troisième phase entre la phase aqueuse et la phase huileuse suggère que le tensioactif est apte à réduire fortement la tension interfaciale entre la phase aqueuse et l'huile utilisées. Cette méthode a donc l'avantage d'être rapide et simple à mettre en œuvre.

3.1.2. Protocole expérimental

Le scan des variables d'une formulation a été réalisé en utilisant des solutions mères afin d'assurer une constance entre chaque échantillon. Les solutions mères de tensioactifs étaient préparées à 5 % en masse et colorées avec le colorant hydrophile Bleu Brillant. La solution mère en NaCl, elle, était à 25 % en masse.

Plus précisément, pour l'analyse de l'effet des différentes structures de tensioactif sur le comportement des phases, la concentration en tensioactifs a été fixée à 1 % en masse par rapport à la phase aqueuse. De plus, tel qu'expliqué plus tôt pour faciliter l'apparition d'une troisième phase, un co-tensioactif (Butan-2-ol) a été ajouté à 3 % en masse par rapport à la phase aqueuse. Le balayage a porté sur la concentration en sel (NaCl), allant de 0,5 à 9,5 % en masse par rapport à la phase aqueuse. Le volume complet de la phase aqueuse était de 5 mL, tout comme le volume de la phase huileuse. L'huile de colza représentait la phase huileuse pour cette partie de l'étude et était colorée en jaune avec le colorant lipophile Jaune de Quinoline.

Pour chaque tensioactif, 10 tubes à essai (tube à essai à fond plat de 15 mL scellé avec un bouchon à vis caoutchouté) ont été préparés, chacun contenant une concentration en sel différente. Après avoir ajouté la quantité adéquate en tensioactifs, en co-tensioactifs et en sel, de l'eau déminéralisée venait compléter la phase aqueuse (bleu). Chaque tube était ensuite mélangé au carrousel orbital (Stuart Scientific SB1 Blood Tube Rotator), en position inclinée à 45° et à température ambiante (20 ± 5 °C), pendant 2 min afin de garantir un mélange homogène des ingrédients. Après cela, l'huile de colza (colorée en jaune) a été ajoutée et les tubes à essai ont été doucement mélangés par renversement manuel des tubes à deux reprises. Le contenu des tubes à essai pouvait décanter librement sous l'effet de la gravité jusqu'à ce que les phases soient clairement visibles et que les niveaux de séparation entre phases ne changent plus. Grâce aux colorants utilisés, l'obtention d'une phase de couleur verte prouve la cohabitation de l'eau et de l'huile. Généralement, les formulations

permettant de produire des microémulsions de type Winsor III (phase verte entre la phase aqueuse, bleue, et la phase huileuse, jaune) étaient stabilisées spontanément alors que les autres pouvaient nécessiter une période de décantation plus longue, pouvant aller jusqu'à environ 2 jours. Afin de s'assurer que l'état d'équilibre soit atteint, un délai de 7 jours a été fixé avant de conclure, et la hauteur de chaque phase a alors été mesurée à l'aide d'un pied à coulisse ($\pm 0,5$ mm).

Dans les cas où une phase de couleur verte était observée entre la phase aqueuse, bleue, et la phase huileuse, jaune, une vérification de l'obtention d'une microémulsion Winsor de type III était faite par la préparation d'une seconde série de tubes avec une concentration en tensioactifs plus élevée (5 %). Si cela permettait de dilater la troisième phase verte, alors le type Winsor III était validé.

3.2. Étude des propriétés interfaciales

Suite à l'étude préliminaire de comportement des phases, la connaissance des propriétés interfaciales, et en particulier de la tension interfaciale, est indispensable pour caractériser objectivement les systèmes ternaires complexes : eau – tensioactif – huile.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour la mesure de tension interfaciale, l'anneau de Noüy et la goutte pendante/émergente en sont des exemples. Par comparaison aux autres méthodes, la méthode à goutte tournante est la seule qui peut être utilisée pour mesurer des tensions interfaciales faibles à ultra-faibles (inférieures à 5 mN/m et jusqu'à 10^{-6} mN/m). Comme la gamme de tensions interfaciales recherchées se trouve sous les 10^{-2} mN/m, cette méthode est la plus adaptée.

3.2.1. Principe de mesure par la méthode de la goutte tournante

Dans un tube capillaire en verre, une goutte d'un liquide de faible densité comme l'huile est injectée dans un liquide de forte densité (solution aqueuse). Ce tube est ensuite soumis à une rotation autour de son axe afin de déformer la goutte. La méthode est donc basée sur une analyse optique du contour de la goutte. La forme de la goutte est dépendante de la force centrifuge et de la tension interfaciale. La force centrifuge pousse le liquide dense vers les parois du verre alors que la goutte légère est poussée vers l'axe de rotation. La grandeur de la tension interfaciale qui règne entre les deux espèces quant à elle délimite la surface de contact entre les deux liquides. Si la tension interfaciale γ est dominante face aux forces centrifuges, la forme de la goutte sera donc sphérique, afin de limiter la surface de contact. Si l'énergie de rotation domine, l'énergie interfaciale ne peut empêcher la création de surface, la gouttelette devient donc cylindrique. Ainsi, plus la tension interfaciale est faible, plus l'énergie de rotation est dominante et plus la goutte est déformable à faible vitesse de rotation (Figure 2-10). Ce qui est en effet associé à la théorie des microémulsions, par laquelle plus la tension interfaciale est faible, plus l'émulsion se forme spontanément, sans énergie.

Chapitre 2 : Sélection et caractérisation des tensioactifs

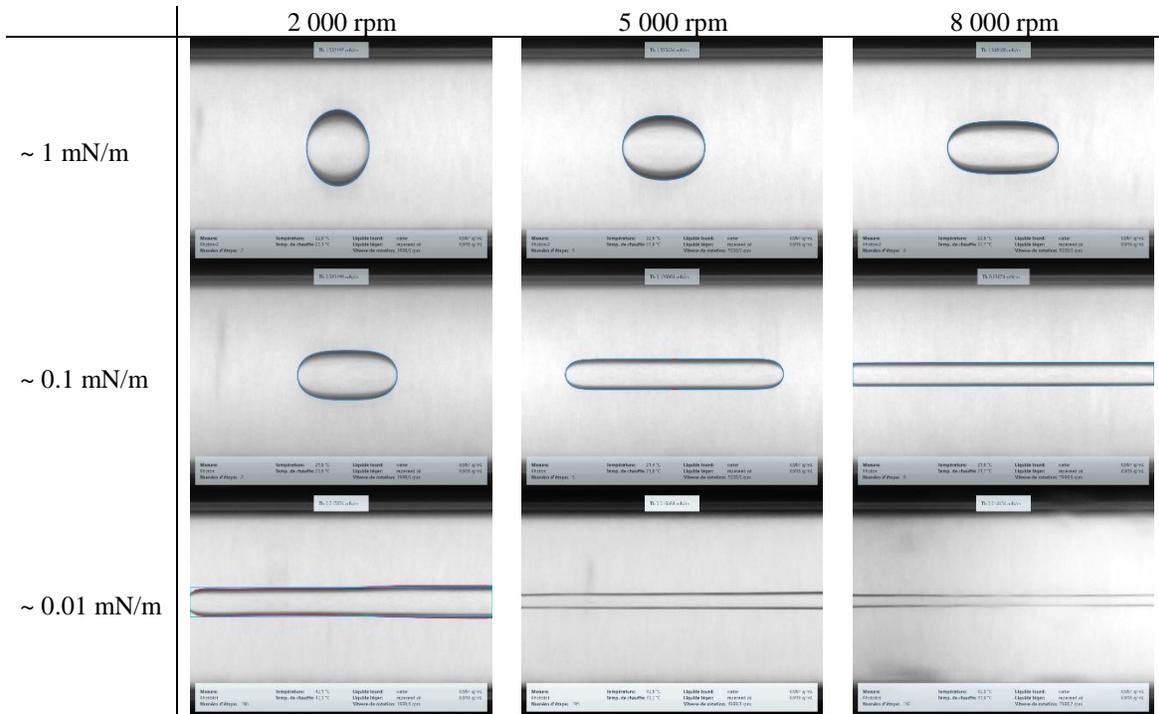


Figure 2-10 : Exemples de formes de gouttes en fonction de la tension interfaciale et de la vitesse de rotation

Pour les cas où la goutte est peu déformée, la tension interfaciale (γ) peut être calculée selon l'équation de Young-Laplace (Éq. 2-1). Pour les cas où la goutte est cylindrique, soit fortement déformée, et où les extrémités de la goutte ne sont plus visibles, la tension interfaciale peut être calculée par l'équation de Vonnegut (Éq. 2-2).

$$\gamma = \frac{\Delta P}{\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)} \quad \text{Éq. 2-1}$$

$$\gamma = \frac{\Delta \rho \cdot \omega^2 \cdot r_3^3}{4} \quad \text{Éq. 2-2}$$

où ΔP est la différence de pression, r_1 et r_2 sont les rayons de la goutte faiblement déformée, $\Delta \rho$ est la différence de densité entre la goutte d'huile et la phase lourde, la phase aqueuse, ω est la fréquence angulaire de la rotation et r_3 est le rayon de la goutte cylindrique perpendiculaire à l'axe de rotation.

3.2.2. Protocole expérimental

Sur le même principe que l'étude préliminaire du comportement des phases, des solutions mères en tensioactifs (5 %) et en sel (30 % en NaCl) sont utilisées pour préparer les échantillons de concentration fixe en tensioactif (0,1 %) et variable en sel (entre 0 à 9,5 %). Les analyses sont effectuées avec et sans le co-tensioactif (Butan-2-ol, 3%).

La solution aqueuse est aspirée dans le tube capillaire qui est, en fait, une seringue. L'extrémité de celle-ci est ensuite fermée à l'aide d'un embout en téflon sur lequel une goutte de la phase huileuse y a été préalablement posée. Cette seringue est ensuite positionnée horizontalement dans le tensiomètre à goutte tournante (SDT, Krüss). Une fois la calibration optique de l'appareil faite, par rapport à la phase aqueuse utilisée, la goutte d'huile est éjectée du support en téflon par l'activation de la rotation de la seringue. Le logiciel (Advanced, Krüss) analyse alors la forme de la goutte et en déduit la valeur de la tension interfaciale.

3.2.2.1. Effet de l'huile

Les différentes formulations aqueuses sont mises en contact avec les différentes huiles afin d'étudier l'impact de l'ACN/EACN. L'heptane, le décane, le dodécane, le tétradécane et l'huile de colza sont utilisés pour représenter une gamme croissante en termes d'ACN/EACN.

Pour ce qui est de la durée d'acquisition des données, celle-ci s'étend sur 40 minutes afin d'atteindre la valeur d'équilibre (γ_{eq}), avec une valeur enregistrée toutes les minutes. Chaque expérience est reproduite en triplicata afin d'estimer la répétabilité des mesures. De plus, l'appareil est thermostaté à 25 °C de façon à maintenir une température constante pendant toute l'analyse.

3.2.2.2. Effet de la température

Ici, les différentes formulations aqueuses sont mises en contact seulement avec de l'huile de colza et l'appareil suit un programme de variation continue de la température entre 25 et 85 °C. L'acquisition des données se fait toutes les 5 secondes pendant une durée totale de 45 minutes (1,3 °C/min). Chaque expérience est reproduite en triplicata afin d'estimer la répétabilité des mesures.

3.3. Étude des propriétés superficielles

Par la suite, les tensioactifs sélectionnés sont étudiés plus spécifiquement en termes de propriétés superficielles. L'objectif est de comprendre plus profondément leur comportement dans le système simplifié eau-tensioactif-air.

Tel que présenté précédemment, les propriétés superficielles des tensioactifs sont principalement fonction de leur concentration. Ainsi, un balayage en concentration en tensioactifs permet d'obtenir la concentration micellaire critique (CMC).

Chapitre 2 : Sélection et caractérisation des tensioactifs

Grâce à cette méthode, quatre autres caractéristiques peuvent être déduits :

- La concentration maximale en tensioactifs adsorbés à l'interface (Γ_{max}), est obtenue à partir d'une formule dérivée de l'équation d'énergie-isotherme de Gibbs (Équation 2-3) :

$$\Gamma_{max} = - \frac{1}{2,303 \cdot n \cdot R \cdot T} \left(\frac{d\sigma}{d\log C} \right)_T \quad \text{Éq. 2-3}$$

où n désigne le nombre d'espèces à la surface (2 pour les tensioactifs ioniques univalents), R est la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol/K), T est la température (K), et $d\sigma/d\log C$ est la pente de la tension superficielle, σ (mN/m), en fonction du log de la concentration en tensioactif, C (mol/L), proche de la CMC. Une rapide diminution de la tension superficielle avec l'augmentation de la concentration en tensioactif ($d\sigma/d\log C$) résulte en un Γ_{max} élevé.

- La section transversale minimale de la molécule à l'interface (A_{min}), est obtenue à partir de la valeur de Γ_{max} en utilisant l'équation 2-4 :

$$A_{min} = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_{max}} \quad \text{Éq. 2-4}$$

où N_A est la constante d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

- Le paramètre d'activité de surface (pC_{20}) est défini comme le log de C_{20} , C_{20} étant la concentration en tensioactif nécessaire pour réduire la tension superficielle de l'eau de 20 mN/m [19], [20]:

$$pC_{20} = - \log C_{20} \quad \text{Éq. 2-5}$$

Ce paramètre permet d'identifier la capacité à réduire la tension. Plus il est élevé, plus le tensioactif est efficace.

- Le ratio CMC/C_{20} , qui indique si le tensioactif s'adsorbe de préférence à la surface ou s'agrège sous forme de micelles.

Deux principales méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la CMC soit la conductivité ou la mesure de la tension superficielle, celle-ci peut être effectuée de plusieurs manières soit par la méthode de la bulle émergente, de la lame de Wilhelmy ou même de l'anneau de Noüy. Ici, la méthode de la lame de Wilhelmy a été utilisée.

3.3.1. Principe de mesure par la méthode de la lame de Wilhelmy

De façon courante, la méthode de la lame de Wilhelmy est utilisée pour déterminer la tension de surface à l'équilibre (tension superficielle statique). Cette méthode, schématisée sur la Figure 2-11, consiste à plonger une lame de platine de périmètre L préalablement nettoyée (angle de contact, $\theta = 0^\circ$) dans un réservoir de liquide à analyser, de tension superficielle σ . Ensuite, la lame est lentement ressortie du liquide afin de former un ménisque. À l'aide d'une balance de précision, la force d'arrachement F exercée sur la lame est mesurée jusqu'à la stabilité des valeurs. La tension de surface à l'équilibre, σ_{eq} , est déterminée à partir de la mesure de la masse du ménisque et de l'accélération gravitationnelle (g) qui forment le bilan de forces suivant :

$$F = m_{\text{ménisque}} \cdot g = \sigma_{eq} \cdot L \cdot \cos \theta \quad \text{Éq. 2-6}$$

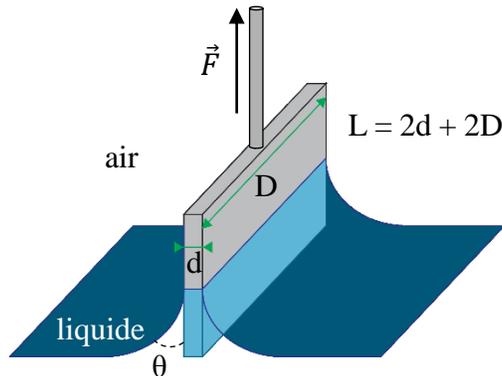


Figure 2-11 : Schématisation de la méthode de la lame de Wilhelmy

3.3.2. Protocole expérimental

Le nettoyage préalable de la lame est obligatoire afin de garantir un mouillage total du liquide à analyser sur la lame ($\theta = 0^\circ$). Ainsi, avant chaque manipulation, la lame est minutieusement nettoyée à l'eau et à l'acétone puis ensuite à la flamme d'un bec Bunsen.

La solution de tensioactifs à analyser (20 mL) est versée dans un réservoir, lui-même disposé sur le porte-échantillon du tensiomètre (K100, Krüss). Ce porte-échantillon est thermostaté de façon à maintenir une température constante de 25 °C. La lame est fixée à une balance de précision au-dessus du réservoir de liquide. La solution de tensioactifs est ensuite élevée afin de laisser la surface du liquide à proximité de la partie inférieure de la lame. À cette position l'appareil est activé afin de prendre contact entre la lame et le liquide et former un ménisque. Le logiciel Krüss Laboratory fournit alors automatiquement la tension superficielle. Afin d'atteindre la valeur d'équilibre (σ_{eq}),

l'acquisition des données s'étend sur 10 minutes avec une valeur enregistrée chaque minute. Chaque expérience est reproduite en triplicata afin d'estimer la répétabilité des mesures.

3.4. Formulation des solutions optimales

Les tensioactifs sélectionnés pour la suite des manipulations d'extraction doivent être utilisés dans des conditions optimales, c'est-à-dire, à la concentration la plus faible permettant l'obtention d'une tension interfaciale sous 10^{-2} mN/m. En effet, pour le transfert d'échelle et la rentabilité du procédé, il est primordial de ne pas surconsommer les produits d'extraction aux risques d'augmenter inutilement les coûts de production. Afin d'obtenir ces conditions idéales, la méthode du HLD, le scan de variable, a été à nouveau utilisé.

3.4.1. Principe : méthode « par balayage »

Tel que déjà expliqué, la méthode du HLD basée sur un balayage de la salinité, ou de la température, coïncide avec une variation de la tension interfaciale de façon à repérer un minimum. Ce minimum dépend entre autres du tensioactif et de l'huile utilisés et permet donc de déterminer la salinité et/ou la température optimale pour ce couple tensioactif-huile.

Une fois ces deux paramètres fixés, la concentration en tensioactif peut être variée. Le balayage de la concentration en tensioactifs permet de faire apparaître une tension interfaciale minimale. La concentration minimale pour l'obtention de cette tension est apparentée à la concentration micellaire critique ($C_{\mu C}$).

3.4.2. Protocole expérimental

Une fois de plus, des solutions mères en tensioactifs (5 %) et en sel (32 % en NaCl) sont utilisées pour préparer les échantillons. D'abord, la concentration en tensioactifs est fixée à 0,1 % massique afin de faire varier la concentration en sel (entre 0 et 30 % massique). Une fois la concentration optimale en sel déterminée, celle-ci est fixée afin de déterminer la concentration optimale en tensioactifs. Le tensiomètre à goutte tournante (SDT, Krüss) est à nouveau utilisé pour mesurer les tensions interfaciales.

Pour les tensioactifs ioniques, la détermination de la concentration optimale se fait à température constante, l'acquisition des données s'étend sur une période de 40 minutes avec une valeur enregistrée toutes les minutes, afin d'atteindre la valeur d'équilibre. Chaque expérience est produite en triplicata afin d'estimer la répétabilité des mesures.

Pour les tensioactifs non-ioniques, l'appareil suit un programme de variation continue de la température entre 25 et 85 °C. L'acquisition des données se fait toutes les 5 secondes pendant une durée totale de 45 minutes (1,3 °C/min).

4. Résultats et discussion

4.1. Étude préliminaire : Comportement des phases

4.1.1. Impact de la tête polaire

Dans un premier temps, la Figure 2-12 présente les scans en salinité pour quatre tensioactifs conventionnels dont seule la tête polaire est variée (Tableau 2-3). Ici, la nature de la tête polaire ne semble pas avoir d'impact sur la formulation de microémulsions. En effet, aucun tube n'a montré de troisième phase sur la large gamme de salinité à l'étude. Ces résultats étaient toutefois prévisibles d'après la littérature ([6]–[8], [21]–[24]).

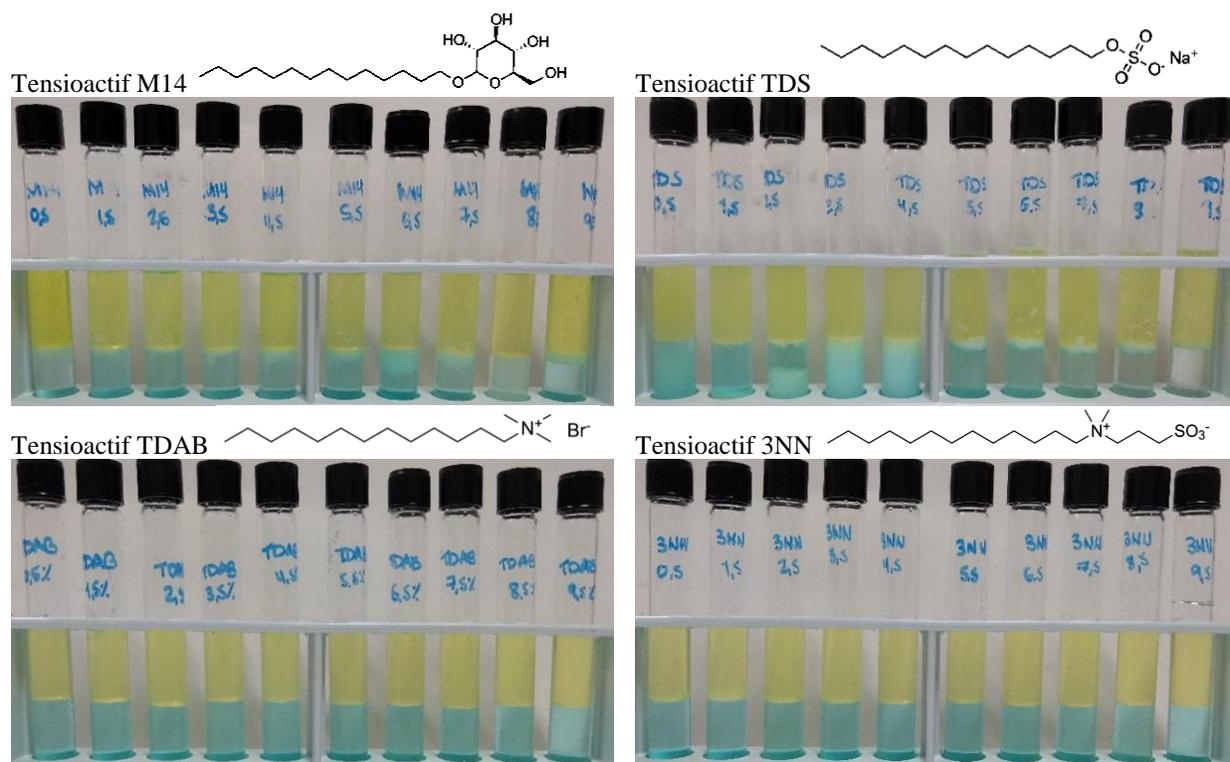


Figure 2-12 : Photographies des scans en salinité (de la gauche vers la droite, la concentration en sel augmente de 1 % par tube entre 0,5 et 9,5 %). (Tensioactifs : 1 %, Co-tensioactifs (Butan-2-ol) : 3 %, Température 20-25 °C, Huile de colza)

Le criblage de ces tensioactifs permet néanmoins, de les classer visuellement en deux catégories : ceux qui n'ont pas d'effet et ceux qui permettent la cohabitation de l'eau et l'huile. En effet deux tensioactifs ont eu tendance à favoriser cette cohabitation, en formant des (macro)émulsions relativement stables. Il s'agit des tensioactifs M14 (non-ionique, tête glycosyle) et TDS (anionique, tête sulfate de sodium). Pour rappel, les (macro)émulsions sont des systèmes dans lesquels l'eau et l'huile cohabitent à l'échelle macroscopique [7] en raison d'une tension interfaciale modérée. Ces (macro)émulsions peuvent laisser croire que les tensioactifs M14 et TDS sont capables d'une plus forte diminution de la tension interfaciale entre l'eau et l'huile de colza que les tensioactifs TDAB

(cationique, tête ammonium bromide) et 3NN (zwitterionique) avec lesquels aucun mélange d'eau et d'huile n'a pas été observé.

4.1.2. Impact des unités intermédiaires

Dans un deuxième temps, afin de comparer les tensioactifs conventionnels aux tensioactifs rallongés et formuler les premières hypothèses quant à leur mécanisme d'action sur la solubilisation en microémulsions de l'huile de colza, les fonctions glycosyle et sulfate ont été greffées comme têtes polaires sur le tensioactif MO154. Ce tensioactif non-ionique possède une structure rallongée typique avec 4 POs et 7 EOs (Tableau 2-2) et, avec 13 carbones sur sa chaîne aliphatique, il a été préféré à l'autre tensioactif non-ionique rallongé K158 qui ne possède que 11 carbones. En effet, ces deux nouvelles molécules tensioactives rallongées possèdent ainsi une longueur de chaîne alkyle proche de celle des tensioactifs M14 et TDS étudiés précédemment (14 carbones) et peuvent alors être comparées.

Les scans en salinité (Figure 2-13) permettent, ici, de faire apparaître, aux concentrations en sel les plus élevées, une troisième phase verte, très fine, entre la phase aqueuse et la phase huileuse, représentative des microémulsions. En première approche, il n'apparaît pas de différence entre les scans des deux molécules. Dans les deux cas, les microémulsions sont obtenues à des concentrations en sel supérieures à 6,5 %. Il est à noter que les mêmes scans ont été effectués avec la molécule MO154 avant fonctionnalisation et qu'aucune troisième phase n'a pu être obtenue sur la même gamme de salinité à l'étude.

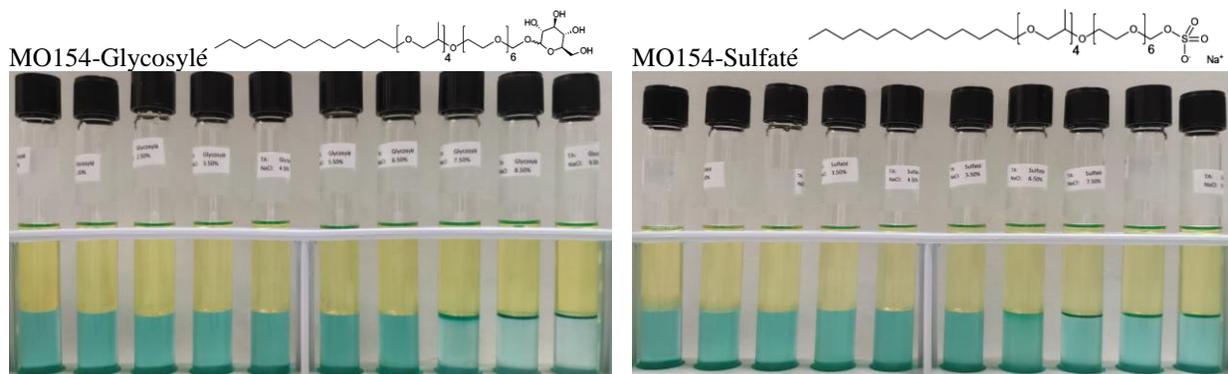


Figure 2-13 : Photographies des scans en salinité (de la gauche vers la droite, la concentration en sel augmente de 1 % par tube entre 0,5 et 9,5 %). (Tensioactifs : 1 %, Co-tensioactifs (Butan-2-ol) : 3 %, Température 20-25 °C, Huile de colza)

Il est intéressant de noter, ici, que les seules différences entre les molécules tensioactives, permettant ou non la création de microémulsion, est l'introduction de groupements intermédiaires (PO et EO) et l'utilisation d'une tête polaire fortement hydrophile. Ces fonctionnalisations confirment une fois de plus la place privilégiée des tensioactifs rallongés dans la création de microémulsions végétales.

De plus, il s'agit, à notre connaissance, de la première preuve que les tensioactifs rallongés à tête glycosylée sont des molécules adaptées à la solubilisation des huiles végétales en microémulsion. Ce tensioactif apporte une perspective nouvelle à notre problématique, puisqu'il nous a permis de poser l'hypothèse suivante ; sachant que le comportement des tensioactifs non-ioniques en solution est davantage affecté par la température que par la concentration en électrolyte, les tensioactifs rallongés non-ioniques peuvent-ils former des microémulsions sans l'ajout de sel, simplement par variation de la température ?

4.1.3. Impact de la température

Les deux précédentes séries de tubes ont alors été placées successivement à différentes températures, dans un bain-marie puis ont graduellement été réchauffée jusqu'à 80 °C. La Figure 2-14 illustre qu'au cours de cette augmentation en température, une troisième phase apparaît en effet à de plus faibles concentrations en sel pour la série MO154-Glycosylée. Toutefois, sur cette plage de température, aucune troisième phase n'est apparue dans les tubes à 0,5 et 1,5 % en sel. Il doit donc être rappelé que le sel n'a pas seulement pour fonction d'être modulateur des charges des têtes polaires pour les tensioactifs ioniques, mais qu'il peut aussi jouer aussi un rôle avec les tensioactifs non-ioniques, en diminuant l'activité de l'eau [7].

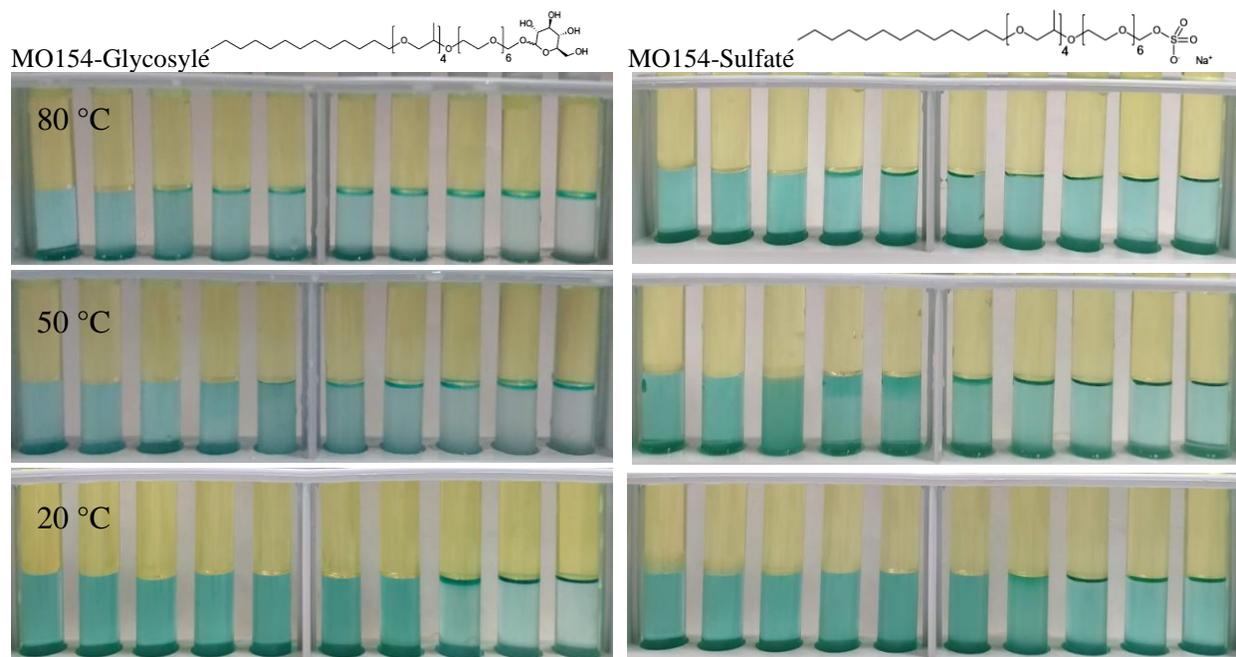


Figure 2-14 : Photographies des scans en salinité et en température (Tensioactifs : 1 %, Co-tensioactifs (Butan-2-ol) : 3 %, Huile de colza)

Il est à noter que les résultats sont exactement les mêmes pour le tensioactif MO154-Sulfaté : Une augmentation de température permet de faire apparaître une troisième phase, verte, à des teneurs

plus faibles en sel. La mesure des tensions interfaciales devrait cependant nous en apprendre davantage sur les propriétés interfaciales de ces deux tensioactifs rallongés (cf. section 4.2.2).

4.1.4. Impact de la longueur de la chaîne aliphatique

Dans un troisième temps, des scans en salinité ont été réalisés avec les quatre tensioactifs rallongés fournis par Sasol et dont seule la longueur de la chaîne aliphatique varie (Tableau 2-1). Une analyse rapide du comportement des phases (Figure 2-15) fait, en effet, apparaître trois phases représentatives des microémulsions Winsor de type III.

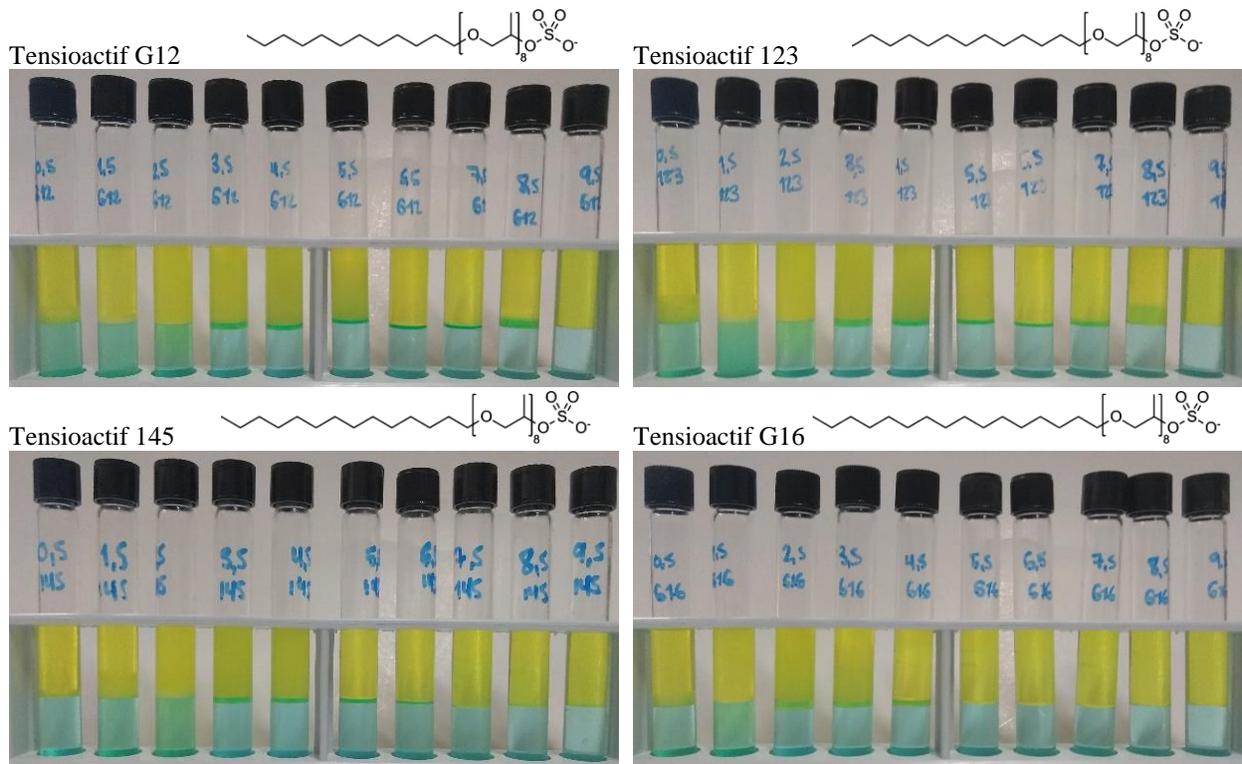


Figure 2-15 : Photographies des scans en salinité (de la gauche vers la droite, la concentration en sel augmente de 1 % par tube entre 0,5 et 9,5 %). (Tensioactifs : 1 %, Co-tensioactifs (Butan-2-ol) : 3 %, Température 20-25 °C, Huile de colza)

De plus, elle montre que plus la longueur de la chaîne augmente (de 12 à 16 carbones), plus la concentration en sel nécessaire à l'obtention d'une troisième phase diminue et plus la plage de concentration optimale en sel se rétrécit.

En bref, conformément à la littérature, pour qu'un tensioactif soit capable de produire une troisième phase (microémulsion Winsor de type III) entre la phase aqueuse et l'huile de colza, celui-ci doit posséder des groupements intermédiaires tel que des oxydes d'éthylène et/ou des oxydes de propylène. De plus, il doit posséder une tête polaire hydrophile plutôt volumineuse, c'est-à-dire

soluble en milieu aqueux. Enfin, l'allongement de la chaîne aliphatique ou l'augmentation de la température permettent de réduire la salinité minimale nécessaire à l'obtention d'une troisième phase.

4.2. Étude des propriétés interfaciales des tensioactifs rallongés

4.2.1. Tension interfaciale minimale et microémulsions de type Winsor III

À partir des observations préliminaires précédentes, des mesures de tension interfaciale entre les solutions aqueuses et l'huile utilisées pour former ces systèmes ont été réalisées. Les résultats pour les tensioactifs G12 et G16 sont présentés sur la Figure 2-16.

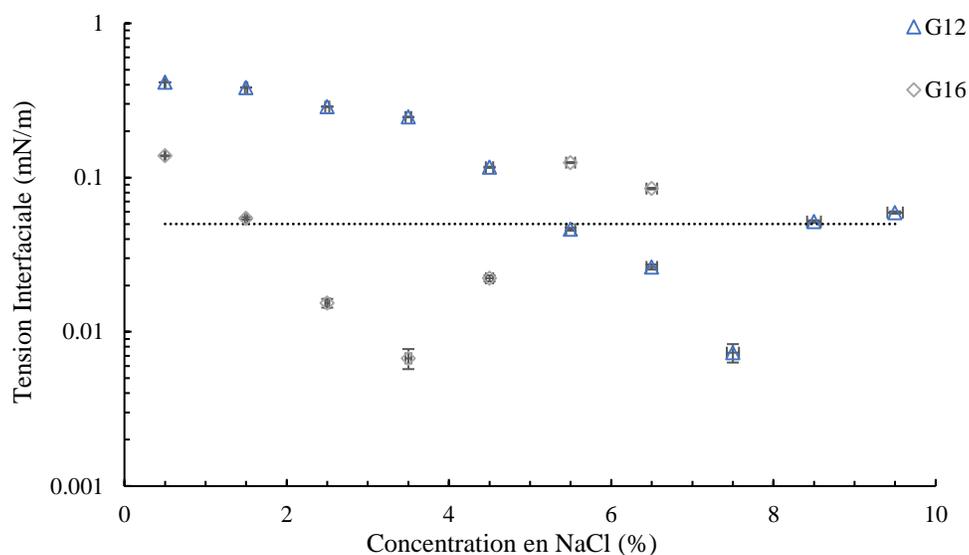


Figure 2-16 : Tension interfaciales entre les solutions aqueuses utilisées pour l'analyse du comportement des phases et l'huile de colza

L'évolution de la tension interfaciale en fonction de l'augmentation de la salinité suit une forme en « V », avec un pic minimum et deux pentes, d'abord descendante et ensuite ascendante sans toutefois revenir exactement aux valeurs initiales. Ces résultats sont typiques du passage d'un système Winsor I à un système Winsor III, en passant par un système Winsor II [7], [25].

La tension interfaciale cible citée dans la littérature qui est de 10^{-2} mN/m est mesurable entre la 3^e phase et la phase aqueuse [7], [9]. Si l'on met en parallèle l'analyse du comportement des phases (cf. section 4.1) aux mesures de tension interfaciale, représenté ici par la ligne en pointillée où les tensions obtenues en-dessous de la ligne correspondent aux échantillons avec trois phases (Winsor III), il apparaît qu'une réduction la tension interfaciale sous $5 \cdot 10^{-2}$ mN/m semble en effet suffisante pour l'obtention d'une troisième phase. Cette valeur est toutefois cinq fois plus grande que les

valeurs citées dans la littérature. Or, il s'agit bien du même ordre de grandeur. De plus, dans certains articles, il est mentionné qu'une valeur ultra-faible ($< 10^{-2}$ mN/m) n'est pas nécessaire afin d'obtenir les propriétés des microémulsions [26]–[28]. Petts *et al.* (2017) suggèrent même de se concentrer vers des valeurs de tension interfaciale entre 0,1 et 1 mN/m.

4.2.2. Impact de la température et de la tête hydrophile sur la tension interfaciale

Afin de compléter les analyses préliminaires du comportement des phases, la tension interfaciale des systèmes formulés avec les tensioactifs MO154 fonctionnalisés a été mesurée en fonction de la température et de la concentration en sel. À ce stade-ci, l'alcool a été éliminé afin de ne visualiser que l'impact du tensioactif et non la synergie entre le tensioactif et le co-tensioactif.

La Figure 2-17 présente les résultats pour différentes concentrations en sel.

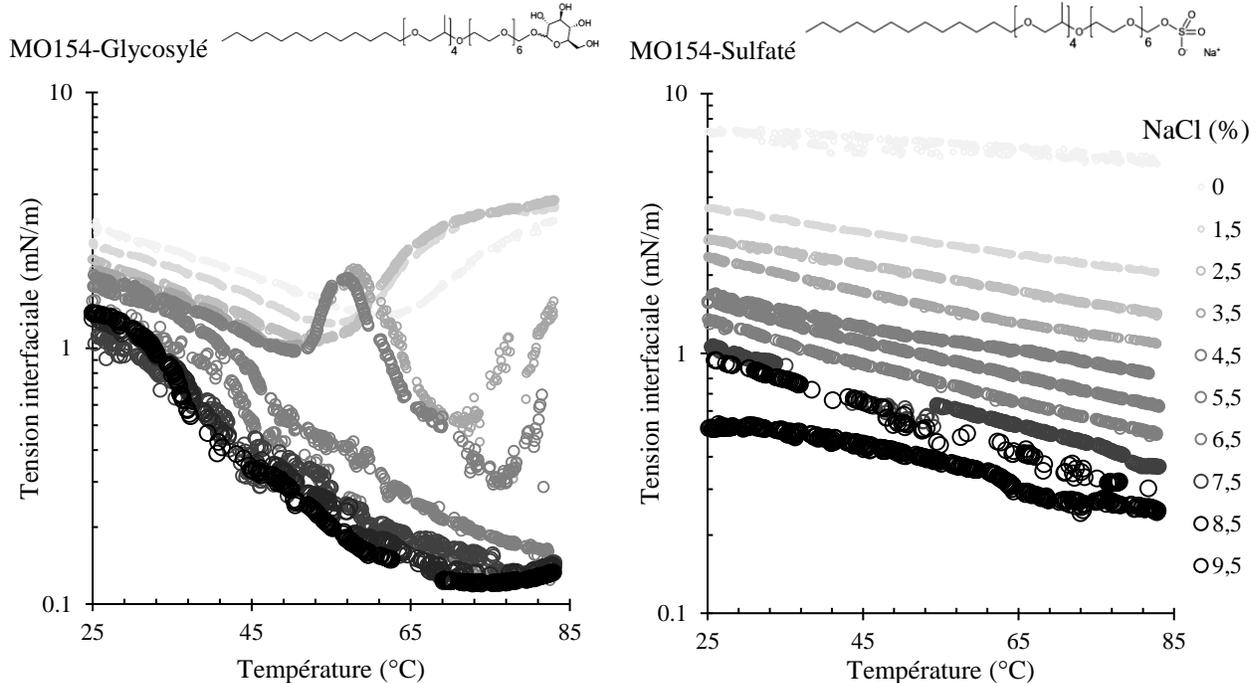


Figure 2-17 : Impact de la température sur la variation de la tension interfaciale pour des solutions de tensioactifs à 0,1 % avec une variation de la concentration en NaCl entre 0 et 9,5 % (valeurs croissantes en fonction de la taille et du degré d'opacité des points)

Les deux balayages (température et [sel]) montrent un impact important de la température et de la concentration en sel sur la tension interfaciale. D'une part, à température ambiante (25 °C), une corrélation directe entre l'augmentation de la concentration en sel et la réduction de la tension interfaciale est notable pour les deux tensioactifs. D'autre part, au cours des balayages en température, différents profils de tension interfaciale peuvent être identifiés. Ainsi, les deux

tensioactifs ne produisent pas les mêmes profils de tension interfaciale. Pour ce qui est du tensioactif ionique (MO154 sulfaté), la tension interfaciale diminue de façon constante en fonction de l'augmentation de la température et de la concentration en sel. Pour ce qui est du tensioactif non-ionique (MO154 glycosylé), la concentration en sel fait apparaître trois types de profil. D'abord, à faible concentration en sel ($\text{NaCl} < 3 \%$), l'évolution de la tension interfaciale en fonction de la température décrit une forme en « V ». Il a été constaté que la température à laquelle apparait ce minimum correspond exactement au « point de trouble », caractéristique des tensioactifs non-ioniques ethoxylés [29]. Au fur et à mesure que la concentration en sel augmente, le pic minimum associé au point de trouble apparait à une température plus faible, et l'intensité de celui-ci diminue jusqu'à disparaître. La tension interfaciale correspondant à ce minimum étant supérieure à 1 mN/m, elle n'est toutefois pas assez faible pour induire la formation d'une microémulsion à trois phases. Pour les concentrations en sel intermédiaires ([3 % ; 5 %]), l'évolution de la tension interfaciale en fonction de la température décrit une forme en « W », avec deux pics minimaux. Alors que le premier pic minimum aux environs de 45-50 °C, avec une tension interfaciale toujours trop élevée pour créer une microémulsion (1 mN/m env.), est associé au point de trouble, le second aux environs de 70-75 °C, correspond à une tension interfaciale plus faible ($\leq 0,5$ mN/m) mais pas encore ultra-faible. Finalement, si la concentration en sel augmente encore, les profils de tension interfaciale ne décrivent plus de minimum sur la plage de température analysée. La tension interfaciale diminue, dans ce cas-là comme dans le cas du tensioactif ionique, quand la température ou la concentration en sel augmente.

Pour les deux tensioactifs présentés ici, il est intéressant de voir que, plus la température augmente, moins il est nécessaire d'ajouter de sel pour obtenir une tension interfaciale basse. L'augmentation de la température permettrait l'obtention de microémulsion Winsor III à faible concentration en sel, ce qui confirme les résultats préliminaires et qui est en accord avec la littérature [7].

Les résultats de cette étude ont un intérêt industriel particulier puisque, dans la littérature, l'obtention d'une émulsion stable était citée comme point limitant de la méthode d'extraction par tensioactifs. En effet, ces résultats nous permettent de poser l'hypothèse suivante : par l'utilisation de tensioactifs ayant des propriétés interfaciales semblables aux MO154 fonctionnalisés (plus particulièrement glycosylé) à température élevée et avec la quantité adéquate de sel permettant l'obtention de tension interfaciale faible, l'huile pourrait être facilement solubilisée dans une microémulsion ; Si l'obtention d'une tension interfaciale faible n'est possible qu'à température élevée, en refroidissant le mélange à température ambiante, celui-ci ne permettrait plus d'avoir une tension interfaciale faible et pourrait évoluer jusqu'à la démixtion totale des phases non miscibles, à savoir la récupération de l'huile libre.

D'un point de vue plus fondamental, à notre connaissance, l'analyse de la tension interfaciale par balayage continu de la température n'a jamais été proposée dans la littérature. Elle permet cependant d'obtenir davantage d'informations sur les propriétés des tensioactifs en fonction de la température. C'est donc une méthode d'analyse à développer, en particulier pour les tensioactifs conventionnels. Ainsi, à partir de ces résultats, nous avons fait l'hypothèse que certains tensioactifs

conventionnels, non-ioniques en particulier, et biosourcés, pourraient potentiellement être aptes à réduire la tension interfaciale entre l'eau et les huiles végétales de façon optimale, et ce, à température plus élevée que l'ambiante. La section suivante s'intéresse à cette hypothèse.

4.3. Recherche de tensioactifs alternatifs biosourcés

Un balayage en température a été réalisé pour quelques tensioactifs conventionnels. Les tensioactifs conventionnels analysés ici ont été sélectionnés sur la base de leur origine. En effet, seuls des tensioactifs agro-biosourcés ont été analysés en vue de remplacer les tensioactifs pétrosourcés.

Puisque les balayages en sel montrent toujours que, plus la concentration en sel est grande, plus la tension interfaciale diminue, une concentration en sel considérée comme élevée a été choisie : 9,5 %. La Figure 2-18 présente l'évolution de la tension interfaciale au cours de l'augmentation progressive de la température pour les 6 classes de tensioactifs agro-biosourcés présentées précédemment (cf. section 2.3).

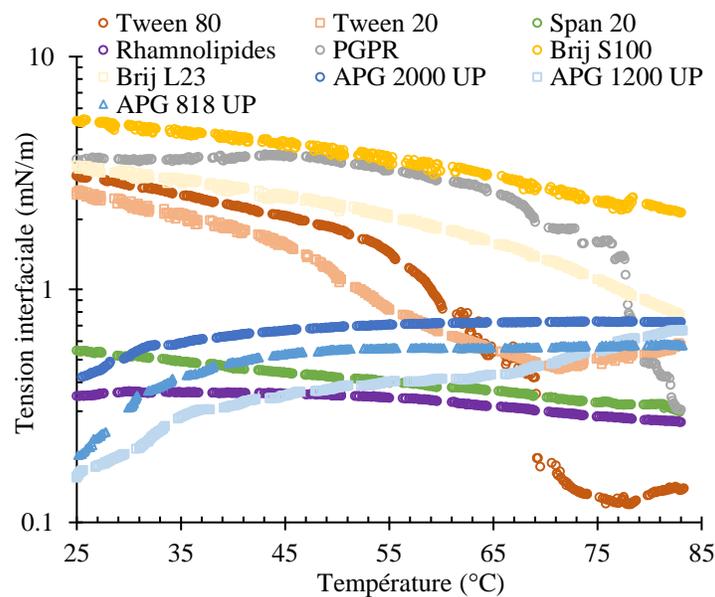


Figure 2-18 : Évolution de la tension interfaciale en fonction de la température pour différentes solutions de tensioactifs à 0,1 % dont la concentration en NaCl est fixée à 9,5 %

Les courbes obtenues présentent trois différents profils de tension interfaciale selon la classe de tensioactifs.

Une forme quasi-linéaire descendante, similaire à celle obtenue pour le tensioactif MO154-Sulfaté, est observée pour les tensioactifs Brij, Span et Rhamnolipides.

À l'inverse, les profils des APGs ont une forme linéaire ascendante. Il est toutefois intéressant de voir qu'à faible température, les tensions sont très faibles. D'ailleurs, entre les trois APGs à l'étude il est possible de voir une certaine corrélation entre la longueur de la chaîne aliphatique du tensioactif et la valeur de tension interfaciale initiale. Là où la plus longue chaîne (APG 1200 UP) présente la tension la plus faible entre les trois tensioactifs, le raccourcissement de la chaîne (818 UP à 2000 UP) tant à augmenter la valeur de la tension interfaciale initiale.

Pour les tensioactifs Tween et PGPR, il apparaît un certain plateau jusqu'à une certaine température, puis une forte baisse de la tension interfaciale, comme cela a été observé pour le tensioactif MO154-Glycosylé. Les Tweens et le PGPR ont comme particularité de posséder plusieurs chaînes et ramifications dans leur structure chimique, contrairement aux autres tensioactifs analysés qui n'ont qu'une seule chaîne aliphatique. Ces multiples chaînes pourraient-elles offrir des propriétés analogues à celles des groupements intermédiaires (EO et PO) des tensioactifs rallongés ? Il aurait été intéressant de réaliser des balayages en température sur des solutions de tensioactifs Gemini afin de confirmer ou non cette hypothèse. Par manque de temps, cela n'a pas pu être concrétisé.

Ainsi, parmi les tensioactifs agro-biosourcés étudiés les plus prometteurs sont les APGs 1200 Up et 818 UP à 25 °C ou le Tween 80 à 75 °C qui permettent d'obtenir des tensions interfaciales inférieures à 0,2 mN/m lorsque la salinité est de 9,5 %. Il serait toutefois intéressant d'étendre cette étude à d'autres tensioactifs agro-biosourcés, concentrations en sel et concentrations en tensioactifs.

Malgré que les APGs puissent être efficace à température ambiante, il a été choisi d'aller plus loin avec la Tween 80 pour l'avantage de potentiellement avoir une tension interfaciale très faible qu'à forte température alors qu'à température ambiante la tension ne soit pas adaptée à la création de microémulsion, paramètre qui sera intéressant pour le Chapitre 4 de ce manuscrit.

Ainsi, dans la partie suivante, les tensioactifs rallongés, cités dans la littérature, et le Tween 80 ont été plus spécifiquement caractérisés en termes de propriétés superficielles et interfaciales afin d'anticiper leur mode d'action.

4.4. Caractérisation fine des tensioactifs sélectionnés

Les tensioactifs sélectionnés pour la suite de la thèse sont donc les quatre tensioactifs rallongés commerciaux : G12, 123, 145 et G16 (Tableau 2-1) et le Tween 80, pour lesquels les premiers résultats sont apparus les plus probants.

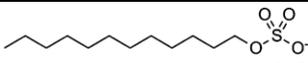
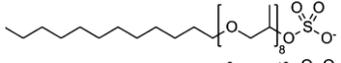
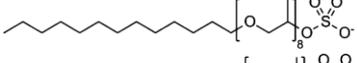
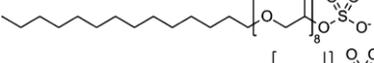
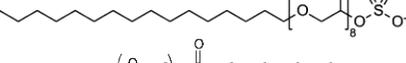
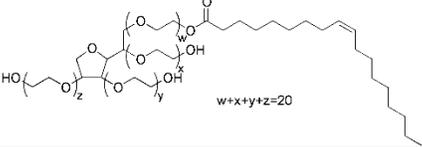
4.4.1. Propriétés superficielles

Dans un premier temps, une étude poussée des propriétés superficielles des tensioactifs devrait permettre de mieux comprendre leur comportement dans le système simple : eau-tensioactif-air. La mesure de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactifs permet de

visualiser les deux principales propriétés des tensioactifs en solution : (i) l'adsorption à l'interface, qui à cet endroit diminue la tension et (ii) la micellisation, qui, au-delà de la CMC, régit la solubilisation des composés non miscibles.

Le Tableau 2-4 détaille une liste de propriétés de surface déduites des courbes de tension superficielle en fonction de la concentration molaire en tensioactif. Les valeurs pour un tensioactif conventionnel connu, le Sodium Dodécyl Sulfate (SDS), ont été ajoutées, à titre de comparaison. L'analyse de ces propriétés est détaillée ci-dessous.

Tableau 2-4 : Détermination des propriétés de surfaces pour les tensioactifs rallongés de référence à partir des résultats de la CMC

Tensioactifs	Structure du tensioactif	CMC (μM)	σ_{CMC} (mN/m)	$\Gamma_{Max} \times 10^{10}$ (mol/cm ²)	A_{min} (Å ²)	pC ₂₀	CMC/C ₂₀
SDS ^a		8200	39,5	3,16	53	2,51	2,6
G12		55 ± 4	33,1 ± 5,1	1,19 ± 0,85	139 ± 58	5,70 ± 0,10	27,9 ± 4,7
123		37 ± 23	33,4 ± 3,7	1,08 ± 2,34	154 ± 106	6,01 ± 0,69	37,9 ± 23
145		12 ± 1	30,5 ± 3,0	1,77 ± 0,39	94 ± 14	6,02 ± 0,74	12,8 ± 1,4
G16		6 ± 1	32,0 ± 1,7	2,55 ± 0,24	65 ± 6	5,93 ± 1,09	5,2 ± 1,0
Tween 80		14 ± 6	41,9 ± 3,3	0,99 ± 0,85	168 ± 78	5,06 ± 0,39	9,4 ± 6,4

^a Référence [19]

4.4.1.1. Concentration micellaire critique (CMC)

La CMC est la concentration en tensioactif dans une solution au-dessus de laquelle se forment des micelles. Comme le montre le Tableau 2-4, en comparant le tensioactif G12 qui possède 12 carbones et 8 unités PO au tensioactif SDS qui possède aussi 12 carbones, mais aucune unité PO, l'addition d'unités PO à une molécule tensioactive diminue grandement sa CMC. Ce résultat est en accord avec la littérature [12], [19], [20], [30]. De plus, dans la littérature, il est aussi indiqué que la CMC des tensioactifs est inversement corrélée à la lipophilie de la molécule [8]. En effet, il est possible de voir que l'allongement de la chaîne aliphatique, de 12 à 16 carbones (G12→123→145→G16), diminue la valeur de la CMC du tensioactif. Une diminution de la CMC est aussi notée dans la littérature lors de l'augmentation du nombre de PO sur une molécule tensioactive rallongée. Par exemple, Liu *et al.* (2016a, b) ont observé une diminution de la CMC de 8,2 mM pour le tensioactif SDS conventionnel (C₁₂-Sulfate) à 0,42 mM pour le tensioactif C₁₂-PO₄-Sulfate (ajout de 4 unités PO) jusqu'à 0,043 mM pour le tensioactif C₁₂-PO₁₂-Sulfate (ajout

de 12 unités PO). Ainsi, les unités PO d'une molécule tensioactive rallongée auraient plutôt un rôle similaire à celui d'une extension de la partie lipophile.

En ce qui concerne le tensioactif Tween 80, la CMC obtenue est comparable aux valeurs citées dans la littérature et typique des tensioactifs non-ioniques, c'est-à-dire, très faible. Il est intéressant de noter qu'elle se rapproche des valeurs des tensioactifs rallongés à l'étude (en particulier du 145).

4.4.1.2. Tension de surface à la CMC

Le Tableau 2-4 recense aussi les valeurs de la tension superficielle à la CMC, σ_{CMC} , de ces tensioactifs. Il est intéressant de mentionner que l'ajout d'unités PO à une molécule tensioactive (G12 vs SDS) réduit légèrement la valeur de la σ_{CMC} ce qui est en accord avec la littérature [30]. Il est toutefois possible de voir, dans la littérature, que l'augmentation du nombre d'unité PO réaugmente graduellement la valeur de la σ_{CMC} [30]. Par ailleurs, dans la littérature, l'addition d'unités EO, autre groupement intermédiaire généralement inséré entre la tête polaire et la chaîne aliphatique des tensioactifs rallongés, affecte aussi la valeur de la σ_{CMC} . Par exemple, Lv *et al.* (2018) démontrent que l'ajout de 2 unités d'EO à la structure d'un tensioactif semblable au SDS réduit grandement la tension superficielle à la CMC, de 39,5 à 26,5 mN/m [30]. Ces deux types de groupements intermédiaires (PO et EO) ont en ainsi un fort impact sur la réduction de la tension. À l'inverse, d'après nos résultats, il est possible de voir que la valeur de la σ_{CMC} reste pratiquement constante face à la variation de la longueur de la chaîne aliphatique (12 à 16 carbones) des tensioactifs rallongés.

Le tensioactif Tween 80, quant à lui, ne semble pas très différent du tensioactif conventionnel SDS en ce qui concerne la tension de surface à la CMC.

4.4.1.3. Excès de concentration en surface et section transversale minimale de la molécule

Au sens strict, l'excès de concentration de surface (Γ_{max}) est la différence entre la concentration interfaciale du tensioactif à la CMC (surface saturée), ou au-dessus, et la concentration à une interface virtuelle à l'intérieur de la phase [31].

D'après le Tableau 2-4, l'ajout d'unités PO à l'intérieur d'une molécule de tensioactif sulfaté classique (G12 vs SDS) a tendance à abaisser le Γ_{max} . À l'inverse, l'élongation de la chaîne aliphatique de 12 à 16 carbones (123→145→G16) tend à augmenter la valeur du Γ_{max} . et à réduire l'effet de l'insertion des unités PO sur Γ_{max} .

Ces résultats sont corrélés à la variation de la section transversale minimale de la molécule à l'interface, A_{min} . L'insertion d'unités PO semble augmenter la taille de la molécule tensioactive ce qui semble être prouvé par l'augmentation de la section transversale de la molécules (Tableau 2-4). Ainsi, l'ajout de groupes PO augmente l'encombrement stérique de la molécule. Le résultat est une valeur inférieure de Γ_{max} . Cela signifie qu'une quantité inférieure de tensioactif est nécessaire pour saturer l'interface. À l'inverse, l'ajout d'unités $-CH_2-$ tend à réduire la section transversale de la

molécule. Hypothétiquement, comme les unités $-\text{CH}_2-$ sont plutôt hydrophobes, ils rendent la molécule moins soluble dans l'eau ce qui la force à s'étirer perpendiculairement à l'interface et ainsi réduit la section transversale de la molécule. Cette observation suggère que les unités PO auraient un impact sur l'élargissement de la molécule, tandis que les unités $-\text{CH}_2-$ pourraient jouer un rôle sur l'allongement de la molécule.

Le tensioactif Tween 80 quant à lui, possède la valeur la plus faible de Γ_{max} ($0,99 \cdot 10^{10}$ mol/cm²) et donc la valeur la plus élevée de A_{min} (168 Å²). Ces résultats montrent que le comportement du Tween 80 est plus proche de celui des tensioactifs rallongés que de celui du tensioactif conventionnel SDS.

4.4.1.4. Activité de surface

Comme le montre le Tableau 2-4, l'ajout d'unités PO double la valeur de l'activité de surface, pC_{20} , par rapport au tensioactif conventionnel (G12 vs SDS). Cela indique que les unités PO des tensioactifs rallongés rendent les tensioactifs plus efficaces pour la diminuer la tension. En revanche, il ne semble pas y avoir d'effet notable de l'élongation de la chaîne aliphatique sur cette propriété.

Une fois de plus, l'obtention, pour le tensioactif Tween 80, d'une valeur comparable à celle des tensioactifs rallongés indique que ce tensioactif agrosourcé semble être une bonne alternative aux tensioactifs rallongés pétro-sourcés.

4.4.1.5. « CMC/C₂₀ »

Finalement, le rapport CMC/C₂₀ est une caractéristique qui indique si le tensioactif s'adsorbe de préférence à la surface ou, au contraire, s'agrège en micelles. Un rapport CMC/C₂₀ élevé reflète une forte capacité d'adsorption à l'interface. À l'inverse, un faible rapport indique une capacité de micellisation élevée du tensioactif.

Le Tableau 2-4 montre que le rapport CMC/C₂₀ augmente fortement avec l'ajout d'unités PO (G12 vs SDS). Cette augmentation indique une plus forte capacité d'adsorption à une interface et donc une plus grande cohésion entre les deux phases non miscibles, ce qui sera intéressant en particulier dans le cas des systèmes liquide/liquide. À l'inverse, l'allongement de la chaîne aliphatique de 12 à 16 carbones (123→145→G16) tend à réduire l'effet de l'insertion des unités PO intermédiaires.

Ces résultats viennent renforcer l'hypothèse présentée précédemment à savoir l'élargissement et l'allongement des molécules par les unités PO et $-\text{CH}_2-$, respectivement. En effet, ceci peut être interprété de la même manière que le « Packing parameter » ; si la molécule est large (présence d'unité PO), celle-ci forme davantage des assemblages lamellaires/bicouches, alors que si la molécule est longue (nombre important de $-\text{CH}_2-$), elle forme des micelles, afin de protéger la portion hydrophobe de la molécule en l'étirant dans le cœur de la micelle.

Pour le tensioactif Tween 80, le rapport CMC/C₂₀, plutôt faible, se trouve malgré tout dans la gamme des tensioactifs rallongés entre le tensioactif 145 et le tensioactif G16. Le Tween 80 aurait donc tendance à plus former des micelles que les tensioactifs G12, 123 et 145, mais à plus s'adsorber à l'interface que les tensioactifs G16 et SDS.

En bref, la caractérisation des propriétés superficielles des tensioactifs sélectionnés a permis de mettre en évidence la spécificité des tensioactifs rallongés et dans une certaine mesure (Γ_{\max} , A_{\min} et pC_{20}) relier le Tween 80 à ceux-ci.

La partie suivante s'attarde maintenant à la caractérisation fine des propriétés interfaciales de ces tensioactifs.

4.4.2. Propriétés interfaciales des tensioactifs rallongés, selon la théorie HLD

Dans un deuxième temps, une caractérisation fine des tensioactifs rallongés selon la théorie HLD doit permettre de mieux comprendre le comportement particulier de ces tensioactifs en présence d'huile. Plus précisément, selon la théorie HLD, pour les tensioactifs ioniques, la variation de la longueur des molécules constitutives de l'huile (ACN ou EACN (Equivalent Alkane Carbon Number)) est corrélée linéairement à la variation de la salinité optimale (S^*) lorsque la température est maintenue à 25 °C et qu'aucun co-tensioactif n'est pas ajouté. Ce qui transforme l'équation 1-1 en l'équation 1-4 :

$$HLD_i = \sigma + \ln Sel - k \cdot EACN + t \cdot \Delta T + a \cdot A \quad \text{Éq. 1-1}$$

$$HLD_n = \alpha - EON + b \cdot Sel - k \cdot EACN + t \cdot \Delta T + a \cdot A \quad \text{Éq. 1-2}$$

$$\ln S^* = k EACN - \sigma \quad \text{Éq. 1-4}$$

Avec :

i, n	ionique, non-ionique	a	constante caractéristique de l'alcool
σ, α, k, t	constantes caractéristiques du tensioactif	A	concentration de l'alcool (%)
Sel	concentration en sel (%)	ΔT	écart de température par rapport à 25°C
$EACN$	nombre de carbones de l'alcane équivalent, (Equivalent Alkane Carbon Number), caractéristique de l'huile	EON	nombre d'unités d'oxyde d'éthylène du tensioactif non-ionique (Ethylene oxide number)
		b	constante caractéristique du sel

Dans l'équation 1-4, la valeur de la pente (k) caractérise le tensioactif sur ses besoins en salinité. Plus la pente est forte, plus le tensioactif est dépendant de la concentration en sel pour la diminution de la tension interfaciale à fort EACN. À l'inverse, plus la pente est faible, plus le tensioactif est indépendant de la concentration en sel pour jouer son rôle.

La valeur de l'ordonnée à l'origine (σ) informe sur l'hydrophobicité du tensioactif. Si la valeur de σ est négative, celui-ci est plutôt hydrophile. À l'inverse, si elle est positive, le tensioactif est plutôt hydrophobe.

Chapitre 2 : Sélection et caractérisation des tensioactifs

Pour cette partie de l'étude, quatre alcanes ont été utilisés : l'heptane, le décane, le dodécane et le tétradécane. Pour chacune de ces huiles, la salinité optimale (S^*) est définie par l'obtention d'une tension interfaciale (IFT) minimale entre la solution aqueuse et l'huile à l'étude, lors d'un scan de la concentration en sel.

La Figure 2-19 présente les résultats obtenus pour le tensioactif G12. La Figure 2-20 rassemble les résultats pour les quatre tensioactifs rallongés.

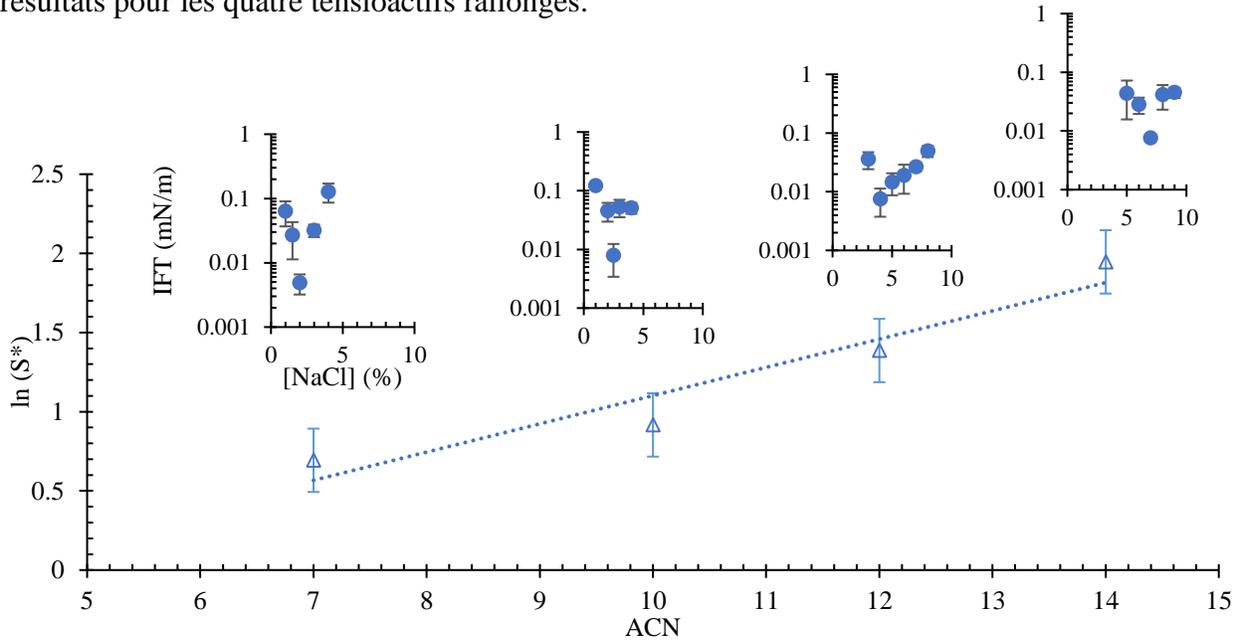


Figure 2-19 : Variation de la salinité optimale ($\pm 0,25$ %) en fonction du nombre de carbone (ACN) de l'alcane. Tensioactifs G12 à 0,1 %

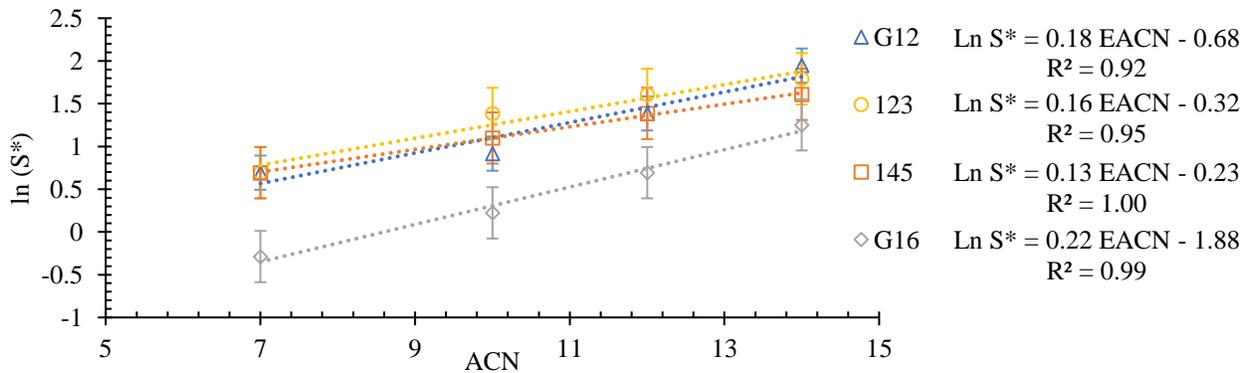


Figure 2-20 : Corrélation entre le logarithme de la salinité optimale en fonction de la longueur de l'huile. Concentration en Tensioactifs : 0,1 %.

La Figure 2-20 montre que les quatre tensioactifs rallongés ont plutôt des valeurs moyennes de pente (entre 0,1 et 0,2) ce qui correspond de façon générale aux valeurs typiques de la littérature autant pour les tensioactifs conventionnels que rallongés. Par exemple, le SDS possède un k égale

à 0,1 [7]. Ainsi l'originalité des tensioactifs rallongés provient plutôt du fait qu'ils ont une ordonnée à l'origine négative (σ positif) en terme du logarithme de la concentration optimale en sel versus la longueur de l'huile, contrairement aux tensioactifs conventionnels qui ont généralement un σ négatif. Par exemple, le SDS possède un σ égal à -3 [7]. En d'autres mots, les tensioactifs rallongés seraient ainsi qualifiés de plutôt hydrophobes. En résumé, les tensioactifs rallongés ont un besoin initial en sel plus faible que les tensioactifs conventionnels pour l'obtention d'une tension interfaciale ultra-faible, à mesure que la longueur de l'huile augmente, les besoins augmentent de façon équivalente, mais reste toujours inférieurs au tensioactif conventionnel SDS par exemple. Ainsi lorsque de l'huile végétale est utilisée (EACN entre 14 et 22 [32]) les tensioactifs rallongés deviennent un choix plus judicieux en termes de concentration en sel à utiliser.

De façon plus spécifique, il est intéressant de voir que le tensioactif G16 a un σ de +2 environ alors que les trois autres tensioactifs ont un σ beaucoup plus faible. De façon hypothétique, cela pourrait provenir d'un équilibre idéal entre la longueur de chaîne aliphatique et le nombre d'unités intérieures pour la solubilisation d'huile longue par comparaison aux autres tensioactifs. Il aurait sans doute moins besoin de sel pour solubiliser les longs triglycérides des huiles végétales.

Pour le Tween 80, la théorie du HLD est vue à partir de l'équation 1-2, puisqu'il s'agit d'un tensioactif non-ionique. Les tensioactifs non-ioniques sont donc définis par les paramètres α , k et t . Cette caractérisation devient donc beaucoup plus fastidieuse sachant l'impact important de la température sur ce type de tensioactif. Par manque de temps, cela n'a pas pu être réalisé. De plus, à notre connaissance, ces valeurs ne sont pas connues dans la littérature.

Suite à la caractérisation des propriétés superficielles et interfaciales des tensioactifs sélectionnés, il est maintenant possible d'identifier les conditions optimales de formulation pour la solubilisation des huiles végétales ce qui fera l'objet de la prochaine section.

4.5. Formulation optimale des tensioactifs sélectionnés

Pour l'étude du comportement des tensioactifs dans les systèmes réels graine-huile-tensioactif-eau (Chapitre 3), et finalement, pour l'étude du procédé d'extraction d'huile assisté par les tensioactifs (Chapitre 4), les concentrations optimales en sel, mais aussi en tensioactifs dans la phase aqueuse, doivent être minutieusement identifiées.

La détermination de la salinité optimale de la solution aqueuse est la première étape d'optimisation. La Figure 2-21 montre la mesure de la tension interfaciale pour différentes concentrations en sel à température ambiante dans le cas des tensioactifs rallongés (qui sont, rappelons-le, anioniques). Pour le tensioactif Tween 80, non-ionique, ces scans sont couplés à un balayage en température. Dans les deux cas, la concentration en tensioactif a été fixée à 0,1 % afin d'être comparable aux analyses précédentes et à la littérature. L'obtention d'une tension interfaciale minimale dicte la concentration en sel à utiliser, la concentration optimale.

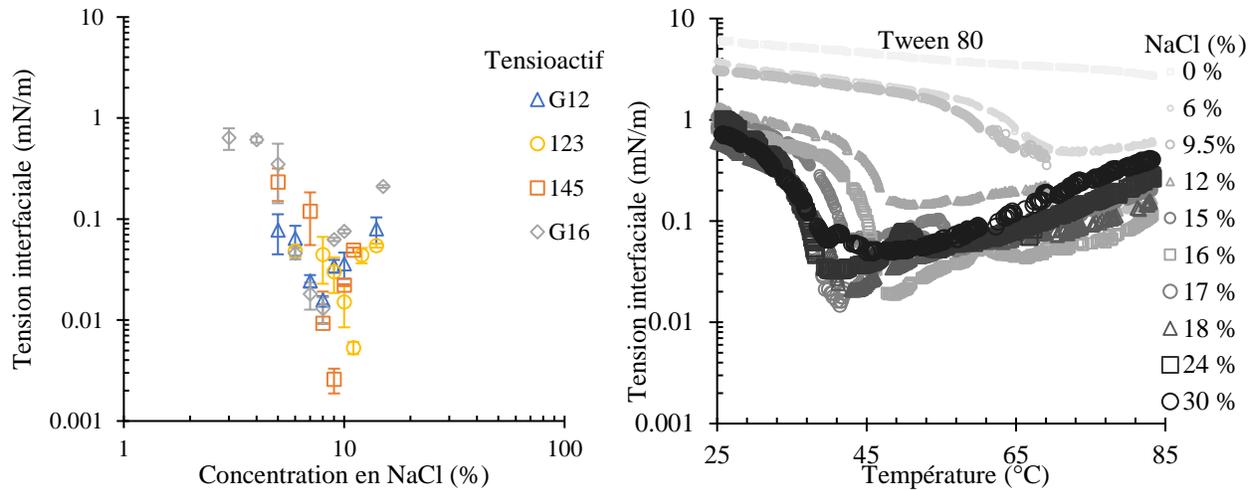


Figure 2-21 : Évolution de la tension interfaciale entre l’huile de colza et la solution aqueuse de tensioactif à 0,1% en fonction de la concentration en NaCl, à température ambiante pour les tensioactifs rallongés (Gauche), et lors d’un balayage en température, pour le tensioactif Tween 80 (Droite)

D’après la Figure 2-21 (gauche), la salinité optimale pour les solutions de tensioactifs rallongés semble se situer entre 7 et 11%. Plus précisément, la salinité qui correspond à la plus faible tension interfaciale obtenue est reportée dans le Tableau 2-5. Ces résultats peuvent être considérés justes puisqu’ils sont d’une certaine façon comparable à la littérature. En effet, grâce aux paramètres k et σ déterminés, précédemment, pour chaque tensioactif et à l’équation 1-4, une valeur d’EACN de l’huile de colza peut être calculé à partir de la salinité optimale de chaque tensioactif. Le Tableau 2-5 montre ainsi que l’huile de colza posséderait un EACN d’environ 17, en moyenne ce qui est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [32], [33].

Tableau 2-5 : Valeurs de salinité optimale pour l’huile de colza en présence de chaque tensioactif (concentration 0,1 %), et EACN associé

Tensioactif	Salinité optimale (%)	EACN calculé
G12	$8 \pm 0,5$	16
123	$11 \pm 0,5$	17
145	$9 \pm 0,5$	18
G16	$7,5 \pm 0,25$	18

De plus, d’après ce tableau, il apparait que, plus la longueur de la chaîne aliphatique du tensioactif augmente (123→145→G16), plus la salinité optimale diminue ce qui a notre connaissance n’a jamais été identifié dans la littérature. Toutefois, le tensioactif G12 se distingue de cette tendance : ayant la plus courte chaîne aliphatique, la salinité optimale pour l’obtention d’une tension interfaciale (IFT) minimale entre la phase aqueuse et l’huile de colza en présence de ce tensioactif devrait être la plus élevée des quatre tensioactifs, et ce n’est pas le cas. En lien avec les résultats de

tension superficielle, nous n'avons trouvé, à ce jour, aucune explication physicochimique raisonnable pour les différences observées pour le tensioactif G12.

Pour le tensioactif Tween 80 (Figure 2-21, droite), le profil de tension interfaciale en fonction de la température fait apparaître un fort abaissement de la tension interfaciale lié à un couple concentration en sel-température. La valeur minimale de tension interfaciale est obtenue à une salinité de $17 \pm 0,5$ % avec une température d'environ 40 °C. Le Tween 80 se différencie donc par rapport aux quatre tensioactifs rallongés par une concentration optimale en sel supérieure, presque deux fois plus importante, et dans ces conditions, une température optimale un peu plus élevée. Ce qui permet de continuer à considérer les tensioactifs rallongés comme idéaux.

Ensuite, un scan de la concentration en tensioactifs à la salinité optimale permet de définir les concentrations minimales en tensioactif à utiliser. Les profils de tensions interfaciales obtenus pour les tensioactifs rallongés (Figure 2-22, gauche) ressemblent à ceux de tensions superficielles observées dans le cas de la recherche de la CMC. Néanmoins, dans ce cas-ci, les tensions interfaciales obtenues peuvent atteindre des valeurs ultra faibles ($<10^{-2}$ mN/m). La concentration minimale en tensioactifs qui permet d'atteindre la tension interfaciale la plus basse est alors définie comme la concentration micromicellaire critique ($C_{\mu}C$). Pour les tensioactifs rallongés, la $C_{\mu}C$ est de l'ordre de $0,006$ % à $0,007$ % (Tableau 2-6). Par rapport à la CMC (traits pointillés), il est possible de voir que la $C_{\mu}C$ est toujours au-dessus de la CMC ce qui est en accord avec la littérature.

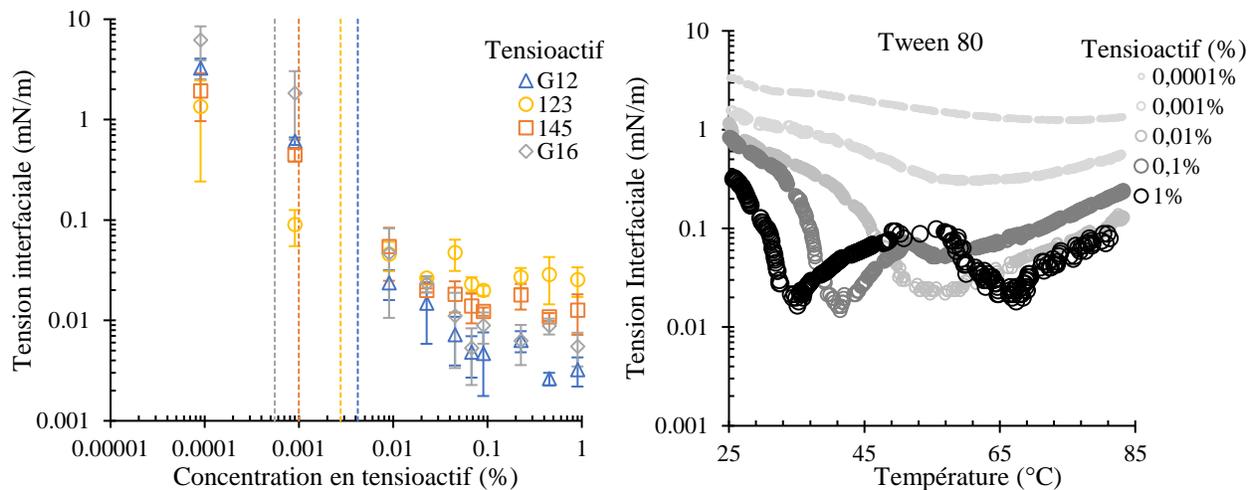


Figure 2-22 : Évolution de la tension interfaciale entre l'huile de colza et la solution aqueuse de tensioactif en fonction de la concentration en tensioactif, à température ambiante (concentration en sel variable selon la salinité optimale de chaque tensioactif) pour les tensioactifs rallongés (Gauche), et lors d'un balayage en température, à 17 % en sel, pour le tensioactif Tween 80 (Droite).

Pour le tensioactif Tween 80, selon la concentration en tensioactif utilisée, des profils particuliers sont obtenus (Figure 2.22, droite). La tension interfaciale la plus faible, de l'ordre de 10^{-2} mN/m,

Chapitre 2 : Sélection et caractérisation des tensioactifs

est obtenue aux environs de 40°C pour une concentration en tensioactif de 0,1%. En outre cette valeur minimale de tension interfaciale est atteinte deux fois (aux environs de 35 °C et 65 °C) lorsque la concentration en tensioactif est la plus élevée (1 %) et une fois lorsque la concentration en tensioactif est de 0,01 % (aux environs de 55 °C) au cours du balayage en température. Ce minimum interfacial ne semble plus être atteignable à partir de 0,001 % en tensioactif. Ainsi, la $C_{\mu C}$, qui représente la concentration minimale afin d'obtenir une tension interfaciale ultra faible, du tensioactif Tween 80 devrait se retrouver entre 0,001 et 0,01 % ce qui est comparable aux tensioactifs rallongés en termes de concentration molaire (Tableau 2-6). Cependant, il faut alors de placer aux environs de 55 °C pour atteindre cette IFT minimale. Tandis qu'avec davantage de tensioactif, la même IFT peut être atteint à de plus faible température, ce qui est peut-être plus avantageux encore.

Tableau 2-6 : Concentration micromicellaire critique ($C_{\mu C}$) des tensioactifs avec l'huile de colza

Tensioactif	$C_{\mu C}$ (%)	$C_{\mu C}$ ($\mu\text{mol/L}$)	Tension interfaciale minimale (mN/m)
G12	$0,063 \pm 0,011$	75 ± 13	$0,006 \pm 0,001$
123	$0,065 \pm 0,014$	78 ± 17	$0,022 \pm 0,002$
145	$0,066 \pm 0,011$	77 ± 13	$0,014 \pm 0,002$
G16	$0,061 \pm 0,011$	68 ± 12	$0,008 \pm 0,003$
Tween 80	$0,010 \pm 0,005$	76 ± 38	$0,015 \pm 0,005$

5. Synthèse de la sélection et de la caractérisation des tensioactifs

Dans ce chapitre, une sélection de tensioactifs a été étudiée dans le but de déterminer leurs propriétés physicochimiques afin de faire des liens avec leurs performances pour la solubilisation des huiles végétales, en particulier l'huile de colza.

Dans un premier temps, une analyse qualitative du comportement des phases a été conduite. L'ensemble des résultats confirme la place privilégiée des tensioactifs rallongés pour la création de microémulsions d'huile végétale. En effet, pour qu'un tensioactif soit capable de produire une troisième phase entre la phase aqueuse et l'huile de colza (microémulsion Winsor de type III), celui-ci doit posséder des groupements intermédiaires tel que des oxydes d'éthylène et/ou des oxydes de propylènes et il doit posséder une tête hydrophile volumineuse. L'allongement de la chaîne aliphatique et l'augmentation de la température ont pour effet de réduire la salinité minimale nécessaire à l'obtention d'une troisième phase. Cette structure est susceptible d'interagir plus facilement avec les huiles végétales composées majoritairement de triglycérides.

Une analyse de la tension interfaciale a ensuite confirmé ces résultats. L'analyse de la tension interfaciale en fonction du comportement des phases nous indique que des microémulsions de type III peuvent être obtenues avec des tensions interfaciales inférieures ou égales à 5.10^{-2} mN/m, ce qui est équivalent à l'ordre de grandeur cité dans la littérature. De plus, l'analyse de la tension interfaciale en fonction de la température nous a permis d'identifier des tensioactifs conventionnels aptes à l'abaissement de la tension interfaciale sous 10^{-2} mN/m avec l'huile de colza. C'est donc une méthode d'analyse à développer. Elle permet d'obtenir davantage d'informations sur les propriétés des tensioactifs.

Cinq tensioactifs ont alors été sélectionnés pour la suite des analyses : les quatre tensioactifs rallongés fournis par Sasol et le Tween 80. Leurs performances pour l'abaissement de la tension superficielle des phases aqueuses ont été précisées. Les expériences ont permis d'identifier et de calculer les propriétés de surface caractéristiques de ces tensioactifs. L'excès de surface maximale (Γ_{max}), la section transversale minimale de la molécule (A_{min}) et l'activité de surface (pC_{20}) ont mis en évidence la spécificité des tensioactifs rallongés. De plus, le Tween 80 possède des valeurs caractéristiques proches de celles des tensioactifs rallongés. Ceci permettrait d'anticiper les capacités du tensioactif Tween 80 pour le potentiel remplacement des tensioactifs pétro-sourcés.

Finalement, des formulations optimales en termes de concentrations en tensioactifs et en sel ont été identifiées. Celles-ci placent toujours les tensioactifs rallongés de tensioactifs idéaux puisqu'ils nécessitent, en formulation optimale, une teneur en sel bien inférieure à celle du tensioactif biosourcé alternatif, le tween 80.

Ainsi, les tensioactifs sélectionnés (Sasol G12, 123, 145, G16 et Tween 80) seront utilisés dans le chapitre 3 pour étudier les mécanismes mis en jeu à la surface des graines oléagineuses de colza. De plus, au chapitre 4, ceux-ci seront utilisés en conditions optimales pour adapter le procédé d'extraction aqueuse assistée par tensioactifs et pour développer le pressage assisté de tensioactifs.

Chapitre 2 : Sélection et caractérisation des tensioactifs

Plusieurs analyses pourraient compléter ses résultats.

Entre autres, les APG 1200 UP et 818 UP ainsi que le PGPR pourraient aussi être analysés plus profondément puisqu'ils ont permis une forte diminution de la tension interfaciale. Un mélange avec le Tween 80 pourrait même être envisageable.

De plus, diverses huiles végétales pourraient être utilisées afin d'approfondir les connaissances sur la capacité de réduction de la tension interfaciale et de s'assurer de l'adaptabilité des tensioactifs face à l'huile à solubiliser. Il serait intéressant de trouver une alternative qui soit adaptée pour l'ensemble des origines végétales, afin d'être réellement compétitif face à l'hexane.

Dans un autre ordre d'idées, l'utilisation de l'eau de mer plutôt que de l'eau déminéralisée (dessalée) dans laquelle on a rajouté du sel semble être une piste à étudier. L'eau de mer contient déjà 3,5 % de sel dont 87 % est du chlore et du sodium [34]. La détermination des formulations optimales avec de l'eau de mer demanderait sans doute moins d'ajout sel. Cependant, d'autres sels sont présents dans l'eau de mer, dont des sels divalents. Ceux-ci pourraient toutefois avoir un effet néfaste sur les propriétés des tensioactifs [3].

Références

- [1] A. G. Gaonkar, « Interfacial tensions of vegetable oil/water systems: Effect of oil purification », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 66, n° 8, p. 1090-1092, août 1989, doi: 10.1007/BF02670090.
- [2] E. C. Donaldson, G. V. Chilingarian, et T. F. Yen, *Enhanced oil recovery, I: Fundamentals and analyses*. Elsevier Science Publishers B.V., 1985.
- [3] C. Negin, S. Ali, et Q. Xie, « Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery », *Petroleum*, vol. 3, n° 2, p. 197-211, juin 2017, doi: 10.1016/j.petlm.2016.11.007.
- [4] V. C. Santanna, F. D. S. Curbelo, T. N. Castro Dantas, A. A. Dantas Neto, H. S. Albuquerque, et A. I. C. Garnica, « Microemulsion flooding for enhanced oil recovery », *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 66, n° 3-4, p. 117-120, juin 2009, doi: 10.1016/j.petrol.2009.01.009.
- [5] P. A. Winsor, « Hydrotrophy, solubilisation and related emulsification processes », *Transactions of the Faraday Society*, vol. 44, p. 376-398, 1948, doi: DOI <https://doi.org/10.1039/TF9484400376>.
- [6] A. D. Gadhave, « A short review on microemulsion and its application in extraction of vegetable oil », *International Journal of Research in Engineering and Technology*, vol. 03, n° 09, p. 147-158, sept. 2014, doi: 10.15623/ijret.2014.0309022.
- [7] J. L. Salager, R. Anton, J. M. Anderez, et J.-M. Aubry, « Formulation des microémulsions par la méthode du HLD », *Techniques de l'ingénieur*, vol. J2157 V1, p. 23, 2001.
- [8] M. Miñana-Perez, A. Graciaa, J. Lachaise, et J.-L. Salager, « Solubilization of polar oils with extended surfactants », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 100, p. 217-224, juill. 1995, doi: 10.1016/0927-7757(95)03186-H.
- [9] L. D. Do et D. A. Sabatini, « Aqueous Extended-Surfactant Based Method for Vegetable Oil Extraction: Proof of Concept », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 87, n° 10, p. 1211-1220, oct. 2010, doi: 10.1007/s11746-010-1603-0.
- [10] J. Vandeputte, « Les agro-tensioactifs », *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, vol. 19, n° 2, p. 133-137, mars 2012, doi: 10.1051/ocl.2012.0431.
- [11] R. Bois, « Étude des relations structures - propriétés - fonctionnalités de tensioactifs dérivés de sucres : caractérisation et anticipation des propriétés moussantes », Doctorat, Université de technologies de Compiègne, Compiègne, 2019.
- [12] Z. He, M. Zhang, Y. Fang, G. Jin, et J. Chen, « Extended surfactants: A well-designed spacer to improve interfacial performance through a gradual polarity transition », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 450, p. 83-92, mai 2014, doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.03.012.
- [13] A. S. M. Pauzan et N. B. B. Ismail, « Microemulsion-Based Palm Kernel and Peanut Oil Extraction using Nonionic Surfactant Brij 30 Solution », *Malaysian Journal of Chemistry*, n° 15, p. 006-012, mars 2013.

- [14] « Additifs alimentaires », *Additifs alimentaires La face cachée de l'alimentation transformée*. <https://www.additifs-alimentaires.net>
- [15] D. Dubeau, « Etude de la production de rhamnolipides par Burkholderia », Grade de Maître ès Sciences, Université du Québec, 2009.
- [16] M. I. V. Dyke, P. Couture, M. Brauer, H. Lee, et J. T. Trevors, « *Pseudomonas aeruginosa* UG2 rhamnolipid biosurfactants: structural characterization and their use in removing hydrophobic compounds from soil », *Canadian Journal of Microbiology*, vol. 39, n° 11, p. 1071-1078, nov. 1993, doi: 10.1139/m93-162.
- [17] J. Chen, X. Yu, Q. Geng, et M. Li, « Combination of Span 20 and pH-assisted walnut oil extraction during aqueous extraction process », *LWT - Food Science and Technology*, vol. 91, p. 477-483, mai 2018, doi: 10.1016/j.lwt.2018.01.091.
- [18] N. H. Ramly, R. Zakaria, et M. N. Naim, « Surfactant-assisted aqueous extraction of palm-pressed mesocarp fiber residual oil with Tween 80 solution », *Separation Science and Technology*, vol. 52, n° 11, p. 1796-1805, juill. 2017, doi: 10.1080/01496395.2017.1303507.
- [19] X. Liu, Y. Zhao, Q. Li, et J. Niu, « Surface tension, interfacial tension and emulsification of sodium dodecyl sulfate extended surfactant », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 494, p. 201-208, avr. 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.01.037.
- [20] J. Liu, M. A. A. Gasmalla, P. Li, et R. Yang, « Enzyme-assisted extraction processing from oilseeds: Principle, processing and application », *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, vol. 35, p. 184-193, juin 2016, doi: 10.1016/j.ifset.2016.05.002.
- [21] I. A. Raman, H. Suhaimi, et G. J. T. Tiddy, « Liquid crystals and microemulsions formed by mixtures of a non-ionic surfactant with palm oil and its derivatives », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 106, n° 1-3, p. 109-127, déc. 2003, doi: 10.1016/S0001-8686(03)00107-6.
- [22] R. F. Joubran, D. G. Cornell, et N. Parris, « Microemulsions of triglyceride and non-ionic surfactant - effect of temperature and aqueous phase composition », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 80, n° 2-3, p. 153-160, déc. 1993, doi: 10.1016/0927-7757(93)80194-J.
- [23] T. Doan, E. Acosta, J. F. Scamehorn, et D. A. Sabatini, « Formulating middle-phase microemulsions using mixed anionic and cationic surfactant systems », *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 6, n° 3, p. 215-224, juill. 2003, doi: 10.1007/s11743-003-0264-3.
- [24] J.-L. Salager, A. Forgiarini, et R. Marquez, « Extended Surfactants Including an Alkoxylated Central Part Intermediate Producing a Gradual Polarity Transition-A Review of the Properties Used in Applications Such as Enhanced Oil Recovery and Polar Oil Solubilization in Microemulsions », *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 22, n° 5, p. 935-972, sept. 2019, doi: 10.1002/jsde.12331.
- [25] T. T. Phan, C. Attaphong, et D. A. Sabatini, « Effect of Extended Surfactant Structure on Interfacial Tension and Microemulsion Formation with Triglycerides », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 88, n° 8, p. 1223-1228, août 2011, doi: 10.1007/s11746-011-1784-1.

- [26] A. J. Petts, L. Hou, D. A. Sabatini, et T. C. G. Kibbey, « Aqueous Surfactant-Based Extraction of Cottonseed Collets from an Industrial Oilseed Processing Facility », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 94, n° 8, p. 1121-1127, août 2017, doi: 10.1007/s11746-017-3006-y.
- [27] N. Tuntiwiwattanapun, C. Tongcumpou, D. Haagenson, et D. Wiesenborn, « Development and Scale-up of Aqueous Surfactant-Assisted Extraction of Canola Oil for Use as Biodiesel Feedstock », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 90, n° 7, p. 1089-1099, juill. 2013, doi: 10.1007/s11746-013-2237-9.
- [28] P. Phaodee, C. Attaphong, et D. A. Sabatini, « Cold Water Detergency of Triacylglycerol Semisolid Soils: The Effect of Salinity, Alcohol Type, and Surfactant Systems », *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 22, n° 5, p. 1175-1187, sept. 2018, doi: 10.1002/jsde.12234.
- [29] C. Larpent, « Tensioactifs », *Techniques de l'ingénieur*, vol. K342 V1, juin 1995.
- [30] M. Lv, Y. Zhou, S. Wang, F. Han, et B. Xu, « Effects of the Polypropylene Oxide Number on the Surface Properties of a Type of Extended Surfactant », *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 21, n° 3, p. 335-341, mai 2018, doi: 10.1002/jsde.12039.
- [31] Y. Gagnon, H. Mhemdi, F. Delbecq, et E. Van Hecke, « Extended surfactants and their tailored applications for vegetable oils extraction: An overview », *Oilseeds and fats, Crops and Lipids*, vol. 28, p. 7, 2021, doi: 10.1051/ocl/2020062.
- [32] A. Witthayapanyanon, E. J. Acosta, J. H. Harwell, et D. A. Sabatini, « Formulation of ultralow interfacial tension systems using extended surfactants », *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 9, n° 4, p. 331-339, déc. 2006, doi: 10.1007/s11743-006-5011-2.
- [33] J. L. Salager, J. C. Morgan, R. S. Schechter, W. H. Wade, et E. Vasquez, « Optimum Formulation of Surfactant/Water/Oil Systems for Minimum Interfacial Tension or Phase Behavior », *Society of Petroleum Engineers Journal*, vol. 19, n° 02, p. 107-115, avr. 1979, doi: 10.2118/7054-PA.
- [34] M. J. Atkinson et C. Bingman, « Elemental composition of commercial seasalts », *Journal of Aquaculture and Aquatic Sciences*, vol. 8, n° 2, p. 39-43, 1997.

Chapitre 3 : Étude des systèmes liquide-graines oléagineuses

1. Introduction	133
2. Matériels.....	134
2.1. Graines oléagineuses	134
2.1.1. Préparation des poudres de graines et de tourteau	134
2.1.2. Analyses physicochimiques	136
2.2. Liquides	137
2.2.1. Solvants.....	137
2.2.2. Solution aqueuse de tensioactifs	138
3. Méthodes	139
3.1. Mesure de l'angle de contact par la méthode de Washburn	139
3.1.1. Principe de mesure de l'angle de contact par la méthode de Washburn.....	140
3.1.2. Protocole expérimental	141
3.2. Mesure de l'imbibition spontanée par la méthode d'Amott	142
3.2.1. Principe de mesure de la méthode d'Amott.....	143
3.2.2. Protocole expérimental	143
4. Résultats et discussion.....	144
4.1. Étude de la mouillabilité par la méthode de Washburn	144
4.1.1. Étude de la mouillabilité des matières solides brutes	144
4.1.2. Étude de la mouillabilité du tourteau par les solutions aqueuses de tensioactifs.....	154
4.1.3. Étude de la mouillabilité du tourteau enrobé de tensioactifs	155
4.2. Étude de l'imbibition spontanée par la méthode d'Amott.....	161
5. Synthèse de l'étude des systèmes liquides-graines oléagineuses	164
Références	167

1. Introduction

La compréhension des forces de mouillage entre les liquides et les surfaces solides est devenue un critère de performance standard dans le domaine de la récupération assistée du pétrole [1], [2]. En effet, la mouillabilité de la surface est un paramètre important pour comprendre les interactions des surfaces solides avec les liquides.

Dans le cas particulier de l'extraction d'huile végétale, la connaissance de la mouillabilité de la graine, au moyen de mesures d'angle de contact et de l'imbibition spontanée, devrait permettre d'évaluer le lien entre l'huile et la surface des particules solides (graines ou tourteau), mais aussi comment les différents solvants d'extraction (hexane ou solutions aqueuses de tensioactifs) pourraient se répandre sur cette surface pour libérer l'huile du matériau solide. Ainsi, ce chapitre vise à quantifier deux phénomènes physicochimiques impliqués à la surface des oléagineux lors de l'extraction par solvant ; (i) l'interaction entre l'huile et les graines et (ii) l'interaction entre le solvant d'extraction et les graines. Le premier point devrait aider à voir comment modifier l'interaction huile-solide afin de libérer l'huile des graines, alors que le second devrait aider à prévoir la capacité d'un solvant utilisé à interagir plus fortement que l'huile avec les graines afin de retirer l'huile. À notre connaissance, il n'y a aucune étude publiée dans la littérature sur la caractérisation de la mouillabilité des graines oléagineuses. À ces fins, nous avons mis en œuvre la méthode de l'ascension capillaire de Washburn et la méthode d'imbibition spontanée d'Amott. Un broyat de graines de colza et un tourteau de colza broyé ont été utilisés comme surfaces solides riches en huile à extraire. Plusieurs liquides ont été étudiés : l'huile de colza, l'eau, les solutions aqueuses de tensioactifs et trois solvants organiques à savoir l'heptane, l'hexadécane et le MeTHF. Avec 16 carbones, l'hexadécane représente une version alcane modélisant l'huile de colza dont l'Equivalent Alkan Carbon Number (EACN) est de 17 (Salager *et al.*, 1979). L'heptane a été préféré à l'hexane comme solvant de référence utilisé dans le procédé classique à base de pétrole, en raison de sa manipulation moins dangereuse. Enfin, l'eau, les solutions aqueuses de tensioactifs et le MeTHF ont été choisis comme nouveaux solvants prometteurs plus verts pour les procédés d'extraction d'huile de colza. Le MeTHF sert entre autres de comparaison dans cette étude.

Ce chapitre sera séparé en trois parties. La première partie traitera des systèmes comprenant seulement le solide (les graines ou le tourteau) et l'huile ou des solvants d'extraction. La deuxième partie fera intervenir le rôle des tensioactifs dans la mouillabilité du tourteau. Finalement, la troisième partie fera intervenir les graines, les solutions aqueuses de tensioactifs et certains paramètres opératoires.

2. Matériels

2.1. Graines oléagineuses

Dans la cadre de cette étude, comme pour toute la thèse, le colza oléagineux (Figure 3-1) a été sélectionné pour étudier l'extraction aqueuse assistée par des tensioactifs.



Figure 3-1 : Photo des graines de colza utilisées lors de ce travail de thèse

Les graines de colza de la variété D50 récoltées en 2018 ont été gracieusement fournies par OLEAD (Pessac, France). Elles ont été conservées dans des bacs hermétiques, jusqu'à leur utilisation.

2.1.1. Préparation des poudres de graines et de tourteau

Les graines sont préalablement aplaties (Figure 3-2) à l'aide d'un aplatisseur à rouleaux rotatifs (Grenier-Charvet, France). Deux passages, l'un à 5 bar et l'autre à 10 bar, entraînent l'éclatement de la quasi-totalité des membranes cellulaires, ceux-ci permettent d'améliorer l'extractibilité de l'huile.



Figure 3-2 : Photo des flocons de colza après aplatissage (gauche) à l'aide de l'aplatisseur à rouleaux rotatif Grenier (droite)

Ensuite, les graines aplaties sont introduites dans une presse à vis (Komet S87G, IBG Monforts Oekotec GmbH & Co.KG, Mönchengladbach, Allemagne) où la première étape d'extraction de l'huile est opérée (Figure 3-3). Cette presse est formée d'un cylindre partiellement perforé (fourreau), d'une vis de diamètre, de pas et de profondeur de filets constants. Le choix des accessoires et l'ajustement du diamètre de la filière permettent de moduler le déshuilage des graines (Figure 3-4). Une trémie équipée d'un dispositif vibrant assure une alimentation en graines et un écoulement constant par gravité. La régulation de la vitesse de la vis de 20 à 110 rpm est réalisée grâce à un moteur. La capacité maximale de la presse est de 35 kg.h^{-1} selon les conditions opératoires. L'appareil est équipé d'un système de chauffage formé d'un collier en laiton (Harting, Allemagne). Les Figure 3-3 et Figure 3-4 présentent un schéma et des photographies de la presse Komet S87G et de ses accessoires.

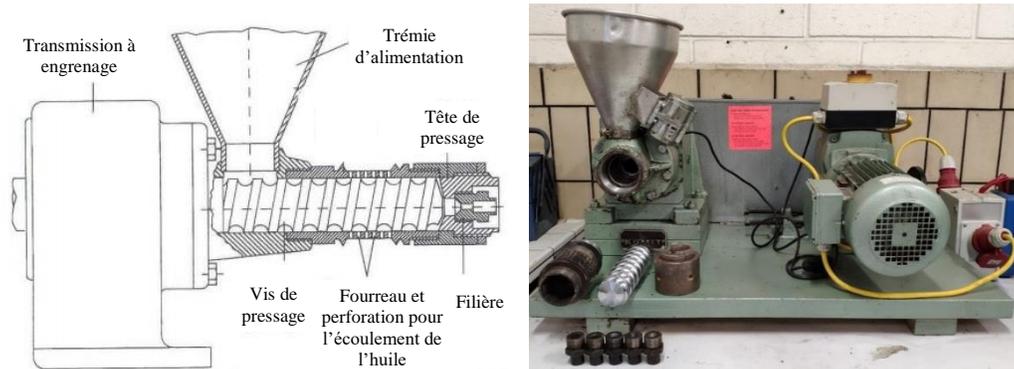


Figure 3-3 : Schéma (Gauche) et photographie (Droite) de la presse Komet S87G



Figure 3-4 : Accessoires de la presse Komet utilisés lors de ces travaux de thèse. (Gauche) Fourreau, (Droite) filières de 15 à 6 mm de diamètre interne de la gauche vers la droite et (Bas) vis.

Sans vouloir optimiser cette étape nous avons utilisé les paramètres opératoires suivants : Le tourteau partiellement déshuilé (Figure 3-5 (gauche)) utilisé au cours de ces travaux provient du régime permanent atteint progressivement de la plus grosse à la plus petite filière (de 15 à 6 mm de diamètre interne), à une vitesse de $42,5 \text{ tr.min}^{-1}$ (12 kg.h^{-1}) et une température de 60 °C . Le fourreau utilisé a une longueur de 144 mm avec 210 perforations dont le diamètre est de 1 mm. La vis utilisée, quant à elle, mesure 198 mm, possède une profondeur (p_f) et une épaisseur (e_f) des filets de 8 mm, un diamètre intérieur (d_{int}) de la vis de 36 mm et finalement un pas de la vis (p_v) de 22 mm.

Le tourteau ainsi obtenu (Figure 3-5 (gauche)), mais aussi les graines brutes, ont été broyés sous forme d'une fine poudre (Figure 3-5 (droite)). Ces deux poudres (tourteau ou graines brutes) servent comme matières premières pour la suite de ce chapitre.



Figure 3-5 : Photos du tourteau de colza (Gauche) et de la poudre de tourteaux de colza (Droite)

2.1.2. Analyses physicochimiques

Les différents matériaux solides (les graines brutes et le tourteau) de cette étude ont été caractérisés et les résultats sont listés dans le Tableau 3-1 et en Figure 3-6.

La teneur en eau est analysée par séchage à l'étuve à 105 °C jusqu'à stabilisation de la masse de l'échantillon. Par différence de poids, la teneur en eau est déterminée. La teneur en huile des graines et du tourteau partiellement déshuilé est obtenue par Soxhlet selon la norme NF EN ISO 659 (Graines oléagineuses — Détermination de la teneur en huile (Méthode de référence)). Le solvant utilisé est toutefois l'heptane afin de réduire les risques lors des manipulations. Les cartouches de cellulose (WhatmanTM) sont remplies avec $5 \text{ g} (\pm 0,001 \text{ g})$ de matière à analyser (poudre de graines ou de tourteau) pour une durée de 4 h. Les échantillons sont ensuite séchés au rotavapor (Buchi) et la teneur en huile est obtenue par pesée.

La taille des particules des poudres a été analysée par granulométrie (Mastersizer 3000, Malverne Panalytical Ltd, Royaume-Uni). La surface des particules est analysée visuellement au Microscope électronique à Balayage (MEB-EDX, xflash 6130, Bruker, Allemagne). Les prises de vue sont toutefois effectuées aléatoirement par le Service d'Analyse Physico-Chimique (SAPC) de l'UTC.

Tableau 3-1 : Propriétés physicochimiques des solides à l'étude

	Graines brutes	Tourteaux partiellement déshuilé
Teneur en eau (%)	6,2 ± 0,4	8,7 ± 0,2
Teneur en huile (%)	48,0 ± 1,5	20,7 ± 1,1
Taille des particules		
D _{4,3} (µm)	292 ± 5	283 ± 5
D _{3,2} (µm)	128 ± 2	118 ± 2
D ₅₀ (µm)	269 ± 3	259 ± 2

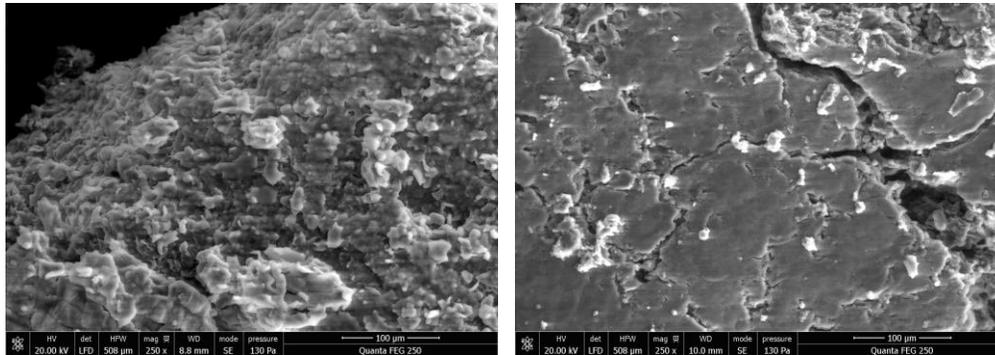


Figure 3-6 : Images MEB de la surface des particules (Gauche = graines, Droite = tourteau)

2.2. Liquides

2.2.1. Solvants

Afin d'étudier l'interaction huile-solide (graines et tourteau de colza broyés), l'huile de colza commerciale, achetée localement, (Lesieur Fleur de colza Naturellement Riche en Oméga 3, France) soit la même que celle utilisée au chapitre 2 a été utilisée dans cette partie. Puisque l'huile de colza est composée de triglycérides, molécules volumineuses et complexes, l'interaction entre l'hexadécane et les graines oléagineuses a aussi été étudiée. L'hexadécane est en fait une huile simple composée d'alcane dont l'Equivalent Alkane Carbone Number (EACN), discuté précédemment, est semblable à celui de l'huile de colza (EACN = 17). L'hexadécane, pur à 99 %, a été acheté chez Sigma-Aldrich (Merck, Allemagne).

Pour l'étude de l'interaction entre le solvant et le solide (graines et tourteau de colza broyés), plusieurs solvants ont été utilisés. D'abord, l'heptane est utilisé comme équivalent de l'hexane qui est industriellement utilisé pour l'extraction d'huile végétale. L'heptane est choisi en raison de sa manipulation moins dangereuse. L'heptane provient de Rectapur-Prolabo (VWR, France) et possède une pureté de 98 %. D'autres solvants tels que le MeTHF peuvent permettre d'en apprendre davantage sur les interactions à la surface des graines. De plus, tel que présenté au Chapitre 1, le MeTHF est un solvant prometteur en tant qu'alternative pour le procédé d'extraction d'huile de colza, et plus vert. Le MeTHF, pur à 99+ %, provient de Acros Organics (Fisher

Scientific, France). Finalement, l'eau utilisée pour préparer les solutions d'extraction aqueuse est déminéralisée au laboratoire (18 MΩ).

La tension superficielle, σ , a été mesurée avec la méthode de la lame de Wilhelmy fixée à un tensiomètre (K100, Krüss). La masse volumique, ρ , a été obtenue en pesant (Sartorius Research Lab Balance ($\pm 0,1$ mg)) 1 mL (VWR Ergonomic High-Performance 1000 μ L Pipette) de chaque liquide. La viscosité, η , a été obtenue grâce à un viscosimètre capillaire (AVS 400, Schott Geräte). Les résultats, présentés dans le Tableau 3-2, sont basés sur des triplicatas. Ceux-ci sont tous cohérents avec la littérature [3]–[8].

Tableau 3-2 : Propriétés physicochimiques des liquides à 20 °C.

Liquides	Tension superficielle (mN/m)	Masse volumique (g/cm ³)	Viscosité (mPa s)
Heptane	19.9 \pm 0.1	0.685 \pm 0.002	0.5 \pm 0.1
Hexadécane	26.6 \pm 0.9	0.770 \pm 0.001	3.4 \pm 0.1
MeTHF	24.8 \pm 0.1	0.871 \pm 0.003	0.6 \pm 0.1
Rapeseed oil	32.6 \pm 0.1	0.915 \pm 0.002	60.6 \pm 4.1
Water	72.8 ^a	0.998 ^b	1.000 ^c

^a Ref. [4]

^b Ref. [9]

^c Ref. [10]

2.2.2. Solution aqueuse de tensioactifs

Les différents tensioactifs utilisés sont les quatre tensioactifs rallongés de Sasol et le tensioactif agrosourcé Tween 80. La figure suivante rappelle la structure des tensioactifs sélectionnés.

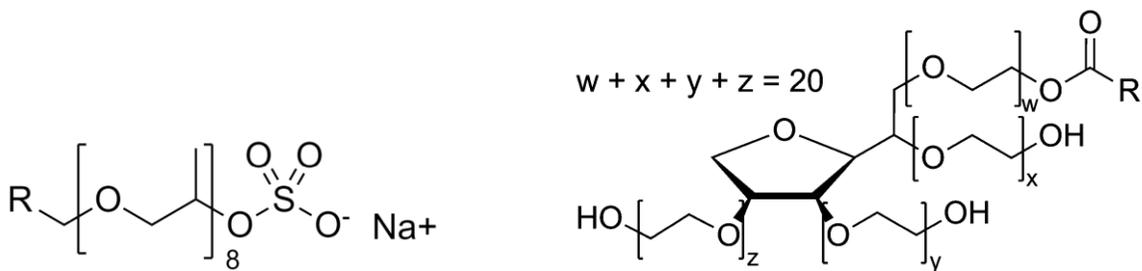


Figure 3-7 : Rappel des structures des tensioactifs rallongés (Gauche) et du Tween 80 (droite)

Les paramètres du HLD pour chaque tensioactif ont été identifiés au Chapitre 2. La préparation des solutions de tensioactifs se fait selon plusieurs niveaux du HLD variés à l'aide d'un scan en salinité. L'objectif est de passer d'une formulation permettant la production de microémulsions de type I (HLD < 0) au type III (HLD = 0) pour finir avec le type II (HLD > 0).

3. Méthodes

Les deux méthodes étudiées ici sont largement appliquées dans l'étude de la mouillabilité des réservoirs pétroliers. Elles servent à caractériser, au cours du procédé de récupération assistée du pétrole (EOR), les surfaces des gisements, afin d'adapter et d'optimiser les formulations et de déterminer les quantités de solutions de tensioactifs précises à injecter. Ceci a pour intérêt de diminuer les coûts par le développement de formulations tensioactives performantes [11].

D'abord, l'analyse de la mouillabilité des graines oléagineuses (poudre de colza ou poudre de tourteau de colza) par la méthode de Washburn a pour objectif de comprendre les phénomènes de mouillabilité des surfaces oléagineuses par des liquides simples. Par la suite, l'effet des tensioactifs est étudié dans l'objectif d'analyser l'impact des solutions aqueuses de tensioactif sur la mouillabilité des oléagineux. Finalement, grâce à la méthode d'Amott, l'impact de certains paramètres opératoires (temps, centrifugation) sur l'altération de la mouillabilité de la poudre de tourteau par l'huile de colza grâce à des solutions aqueuses de tensioactifs est considéré.

3.1. Mesure de l'angle de contact par la méthode de Washburn

D'abord, la mesure de l'angle de contact permet d'étudier la mouillabilité, l'étalement d'un liquide sur une surface.

Tel que présenté dans le Tableau 3-3, la modification de l'angle de contact a pour impact, la variation de la mouillabilité d'une surface par un liquide. Dans l'idéal, l'objectif est de rendre la surface oléagineuse non mouillable par l'huile, soit lipophobe (Huile > 90°). Ainsi, l'huile se détacherait de la surface oléagineuse et pourrait être récupérée par les solutions aqueuses.

Tableau 3-3 : Références de la mouillabilité d'un solide par la valeur de l'angle de contact que forme le liquide

Angle de contact	Mouillabilité
0°	Le liquide mouille complètement la surface
0 < θ_0 < 90°	Mouillant intermédiaire
90° < θ_0 < 180°	Non mouillant

Selon Fuseni (2018), l'ajout de tensioactifs pourrait être un facteur de modification de la mouillabilité [12]. Ainsi, l'étude de l'angle de contact se fera sur les surfaces oléagineuses brutes (poudres de colza ou de tourteau de colza) puis sur ces mêmes matériaux mélangés aux tensioactifs (poudre de graines de colza ou poudre de tourteau de colza enrobés de tensioactifs).

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour la mesure de l'angle de contact d'un liquide sur une surface. Ici, la méthode de l'ascension capillaire, encore appelée méthode de Washburn, a été choisie.

3.1.1. Principe de mesure de l'angle de contact par la méthode de Washburn

Une photo et une représentation schématique de l'équipement utilisé pour les expériences d'ascension capillaire sont présentées en Figure 3-8. Un tube en verre (diamètre interne : 0,90 mm) dont un filtre perméable au liquide est préalablement collé à la base du tube est rempli du solide à analyser puis suspendu à une microbalance d'un tensiomètre (K100, Kruss). Le liquide étudié est placé dans le récipient connecté à un bain-marie réglé à 20 °C (Isotemp®, Fisher Scientific) juste en dessous du tube en verre. Le moteur intégré au tensiomètre soulève lentement la cuve contenant le liquide jusqu'à ce que le filtre, au bas du tube en verre, soit en contact avec le liquide. La prise de masse du tube contenant le lit d'échantillon, due à la remontée de liquide dans le lit, est enregistrée au cours du temps (logiciel KRUSS Laboratory Desktop). L'expérience est stoppée lorsque la masse est stabilisée, indiquant que le liquide a atteint le sommet du lit (Figure 3-9).

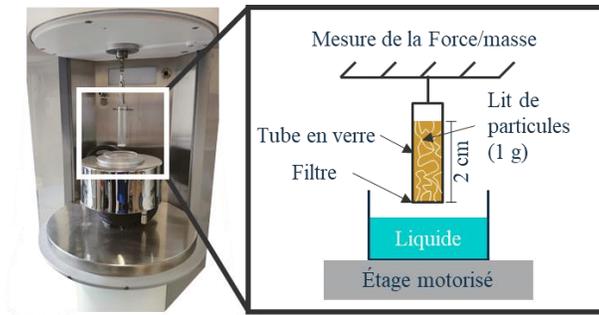


Figure 3-8 : Représentation schématique de l'équipement

Tel qu'illustré à la Figure 3-9, le profil typique des courbes de gain de masse au carré en fonction du temps (m^2-t) est généralement observé dans les expériences d'ascension capillaire.

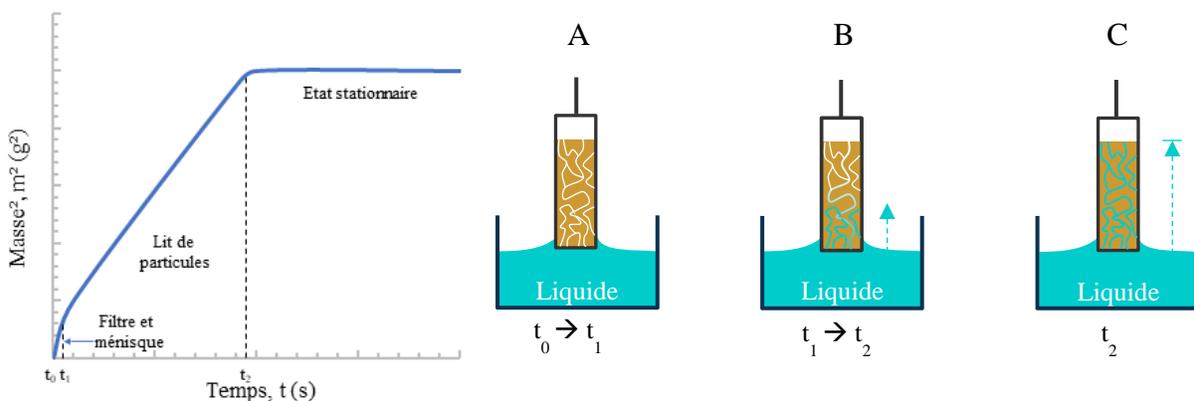


Figure 3-9 : Profil type de l'ascension capillaire, en termes de carré de la masse (m^2) d'un liquide montant dans un lit en fonction du temps (t) (Adapté de [13]). Représentations schématiques de (A) l'imbibition du filtre et du ménisque, (B) la montée du liquide dans le lit poreux et (C) l'obtention d'un état stationnaire montrant que le liquide est monté jusqu'au sommet du lit.

Trois étapes sont normalement observées. Le stade initial, de t_0 à t_1 , est associé à l'imbibition du filtre et au poids du ménisque (Figure 3-9A). Le deuxième stade, de t_1 à t_2 , est la prise de poids en liquide par capillarité vers le haut du lit (Figure 3-9B). Dans cette étape, la relation entre la masse gagnée au carré et le temps est linéaire, comme indiqué par la loi de Washburn. Ainsi, cette étape est la seule permettant de déterminer l'angle de contact par l'équation de Washburn (Éq.1-10).

Rappel équation 1-10 :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\sigma \cdot \cos\theta \cdot \rho^2 \cdot r_{eff} \cdot A^2 \cdot \varepsilon^2}{4 \cdot \eta \cdot m} \quad \text{Éq. 1-10}$$

Dans le cas où la hauteur du lit n'est pas trop grande, c'est-à-dire, quand les forces capillaires (associées à l'entraînement du liquide vers le haut) sont plus grandes que la gravité (qui attire le liquide vers le bas), le liquide peut monter jusqu'au sommet du lit (Figure 3-9 C). Ainsi, le lit ne gagne plus de poids et un plateau est observé. Il s'agit de la troisième étape ($t > t_2$). D'ailleurs, Fuseni *et al.* (2018) ont indiqué que le poids maximal au plateau représente la quantité ultime de liquide absorbé dans le lit, c'est-à-dire le poids à saturation [12].

3.1.2. Protocole expérimental

Les lits de particules solides (poudre de graines ou poudre de tourteau avec ou sans enrobage avec les tensioactifs) ont été préparés comme suit :

1,000 g ($\pm 0,001$ g) du solide à analyser a été versé dans un tube en verre, dont le fond a été préalablement fermé avec un papier filtre (VWR, grade 413 pour les expériences avec l'eau et grade 511 pour les liquides hydrophobes) (Figure 3-10A). La colle utilisée (Colle Polymere Hydride, Axton) pour fixer les filtres est insoluble dans les solvants utilisés.

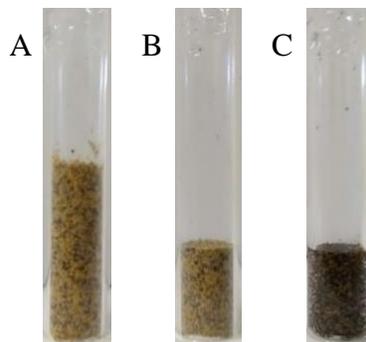


Figure 3-10 : 1,000 g de farine de tourteaux dans un tube en verre (A) avant le protocole de compactage et compression, (B) après la procédure de compression et (C) après l'expérience d'ascension capillaire avec l'heptane.

L'échantillon est ensuite compacté dans le tube en tapotant et en pressant la poudre plusieurs fois jusqu'à ce qu'une hauteur de 2,00 cm ($\pm 0,05$ cm) et que la poudre ait un aspect homogène sur toute la longueur du lit (Figure 3-10 B). Cette procédure doit être mise en œuvre avec beaucoup de soin pour obtenir des lits de mêmes propriétés capillaires. La répétabilité de la procédure de compactage a été vérifiée à l'aide d'un pycnomètre à l'hélium (Accupyc 1330, micromeritics), permettant de déterminer le volume absolu du solide dans les lits. Par différenciation avec le volume total apparent du lit, la porosité de chaque lit a été déduite. Ces mesures ont montré que la porosité moyenne des lits de poudre de graines brutes était significativement plus petite que celle des lits de poudre de tourteau ($30,4 \pm 0,5$ % et $40,2 \pm 0,6$ %, respectivement). Le tube a ensuite été attaché et suspendu à la balance du tensiomètre afin de procéder à l'ascension capillaire d'un liquide. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante (± 20 °C) et en triple.

Étant donné que l'angle de contact se détermine à partir de l'équation de Washburn (Éq.1-10) et qu'elle n'est valable que sur la deuxième étape de l'expérience d'ascension capillaire, cette étape doit être soigneusement délimitée. Pour identifier sa limite inférieure ou, en d'autres termes, la fin de la première étape, des expériences ont été réalisées à l'aide de tubes vides avec filtres, sans échantillon solide. Les données de ces expériences ont été utilisées pour recalculer les vrais profils m^2-t , caractérisant seulement le gain de poids en liquide dans les lits de graines sans le gain de poids dans le filtre et par le ménisque. À l'opposé, la limite supérieure de la seconde étape, au-delà de laquelle le modèle de Washburn ne s'applique plus, a été associée au début du plateau qui donnait également la prise de poids maximal, m_{\max} , de chaque lit.

3.2. Mesure de l'imbibition spontanée par la méthode d'Amott

L'étude de l'imbibition spontanée représente l'étude de la capacité d'un liquide à prendre la place d'un autre liquide à la surface d'un matériau solide. Dans notre cas, l'objectif de l'étude de l'imbibition spontanée est d'analyser la capacité des solutions aqueuses de tensioactifs à détacher l'huile de la surface des graines.

L'imbibition spontanée est un processus d'adsorption par lequel un liquide est entraîné dans un milieu poreux [14]. L'imbibition des solutions d'extraction (solutions aqueuses) a démontré son importance dans les réservoirs de pétrole puisqu'elle peut affecter le mouvement des solutions d'extraction et ainsi le balayage du pétrole vers la surface [1], [15].

Le test de Washburn est un test d'imbibition spontanée définissant l'attraction d'un liquide à la surface d'un solide. Dans le cas où l'objectif est de définir la capacité d'un liquide à remplacer un autre liquide à la surface du solide, généralement deux méthodes peuvent être utilisées pour étudier l'imbibition spontanée : soit le test d'Amott [16] ou le test USBM [17]. Ici, l'imbibition spontanée a été mesurée par des expériences du type test d'Amott.

3.2.1. Principe de mesure de la méthode d'Amott

Le test d'Amott consiste à saturer au préalable la surface d'un solide par l'un des deux liquides, puis à immerger ce solide saturé dans le second liquide pendant un certain temps et à mesurer le volume relargué du premier liquide, soit spontanément, soit de manière forcée, par centrifugation par exemple.

Un test d'imbibition est, d'une certaine façon, une comparaison du potentiel d'imbibition de deux liquides à la surface d'un solide. La mouillabilité de ce solide est déterminée par la phase qui s'imbibe le plus.

3.2.2. Protocole expérimental

L'expérience a été adaptée des procédures décrites par Amott en 1959 [16] et est résumée comme suit :

Dans un tube centrifuge de 15 mL, la surface de 1,000 g ($\pm 0,001$ g) de poudre de tourteau est initialement saturée en huile par l'ajout de 1,000 g ($\pm 0,001$ g) d'huile de colza. Le système a été mélangé au carrousel orbital (Stuart Scientific SB1 Blood Tube Rotator) durant 24 heures pour saturer le plus uniformément possible la surface des matériaux. Les échantillons ont ensuite été immergés séparément dans différentes solutions aqueuses avec ou sans tensioactifs. La cinétique du volume d'huile libérée spontanément pendant 24 heures a été enregistrée (1h, 2h, 4h, 6h et 24h), par une lecture directe sur les graduations du tube centrifuge. Les valeurs correspondantes sont connues sous le nom de volumes d'imbibition spontanée des solutions aqueuses sur le solide (V_{ws}). Les échantillons sont ensuite soumis à un déplacement forcé par centrifugation pendant 1 h en appliquant une force centrifuge de 1800 g (IEC Centra CL2, Thermo Electron Corporation) pour déterminer le volume total d'huile déplacé, dit déplacement forcé ($V_{ws} + V_{wf}$). La valeur correspondante est mesurée par prélèvement, et le poids est noté.

Les volumes de déplacement spontané et forcé sont ensuite utilisés dans l'équation 1-12 pour calculer l'indice de mouillabilité d'Amott par les solutions aqueuses.

$$I_w = \frac{V_{ws}}{V_{ws} + V_{wf}} \quad \text{Éq. 1-12}$$

où V_{ws} représente le volume d'eau imbibé spontanément (le volume d'huile déplacé spontanément par l'eau), V_{wf} le volume d'eau imbibé de manière forcée (le volume d'huile déplacé par l'eau de manière forcée).

Les poudres de tourteau ont été analysées uniquement par rapport au déplacement de l'huile par les solutions aqueuses (I_w). Les analyses sont effectuées en triplicatas.

4. Résultats et discussion

4.1. Étude de la mouillabilité par la méthode de Washburn

L'étude de la mouillabilité par l'angle de contact est séparée en deux volets. D'abord, l'étude de la mouillabilité des matières solides permettra d'évaluer les interactions directes entre les matériaux oléagineux et différents solvants simples. Plusieurs liquides sont utilisés dans cette partie de l'étude, car à notre connaissance aucune information à ce sujet n'est disponible dans la littérature, la création d'une base de données à ce sujet doit donc s'amorcer. Dans une seconde partie, l'impact de l'ajout des tensioactifs sur la mouillabilité du tourteau de colza sera plus spécifiquement évalué.

4.1.1. Étude de la mouillabilité des matières solides brutes

4.1.1.1. Analyse des profils de prise de masse

Les courbes expérimentales m^2 vs t obtenues pour les cinq liquides (eau, heptane, hexadécane, huile de colza et MeTHF) et les deux lits de poudre (graines ou tourteau de colza) sont présentées sur la Figure 3-11. On peut tout d'abord remarquer que les courbes associées à l'ascension capillaire de l'eau (Figure 3-11 A) présentent un profil assez différent des profils associés aux quatre autres liquides pour les deux poudres étudiées. Un long temps de latence ($\sim 10\,000$ s) montre que la surface des graines broyées et du tourteau repousse l'eau. Ces résultats reflètent le caractère hydrophobe de la surface des poudres grasses étudiées. Ceci est conforme à ce qui a été observé depuis des années : la surface de la plupart des végétaux est hydrophobe et repousse l'eau [18]. De plus, le processus de broyage appliqué aux deux matériaux solides a probablement contribué à l'hydrophobie de la surface en libérant de l'huile du cœur des cellules et en l'étalant sur les particules.

À l'inverse, les quatre autres liquides, à savoir l'heptane, le MeTHF, l'hexadécane et l'huile de colza, qui sont hydrophobes, sont montés spontanément à travers les deux lits solides (Figure 3-11 B à E) et un plateau a pu être observé confirmant la saturation des solides. On peut remarquer que la saturation est atteinte toujours plus tôt pour les lits de tourteau broyé par rapport aux lits de graines broyées et la prise de masse maximale y est toujours plus élevée pour les quatre liquides étudiés. Néanmoins, la saturation est atteinte plus ou moins rapidement selon le liquide, de même que la valeur de la prise de masse maximale qui varie selon le liquide. Par exemple, l'heptane sature le lit de tourteau le plus rapidement, en une minute environ, alors qu'il faut environ une heure pour que l'huile de colza atteigne le haut de ce lit. De plus, dans le lit de tourteau, la prise de masse maximale est la plus élevée pour l'huile de colza (Figure 3-11 E), alors qu'elle est pratiquement équivalente pour les trois solvants organiques : heptane, hexadécane et MeTHF (Figure 3-11 B à D). Dans le lit de graines, elle est légèrement plus faible pour les deux alcanes (Figure 3-11 B et D) que pour le MeTHF et l'huile de colza (Figure 3-11 C et E). Or, pour comparer ces liquides de différentes masses volumiques avec plus de pertinence, il serait préférable de discuter de ces résultats en termes de prise de volume plutôt que de prise de masse ce qui est approfondi dans la section 4.1.1.2.1 de cette étude.

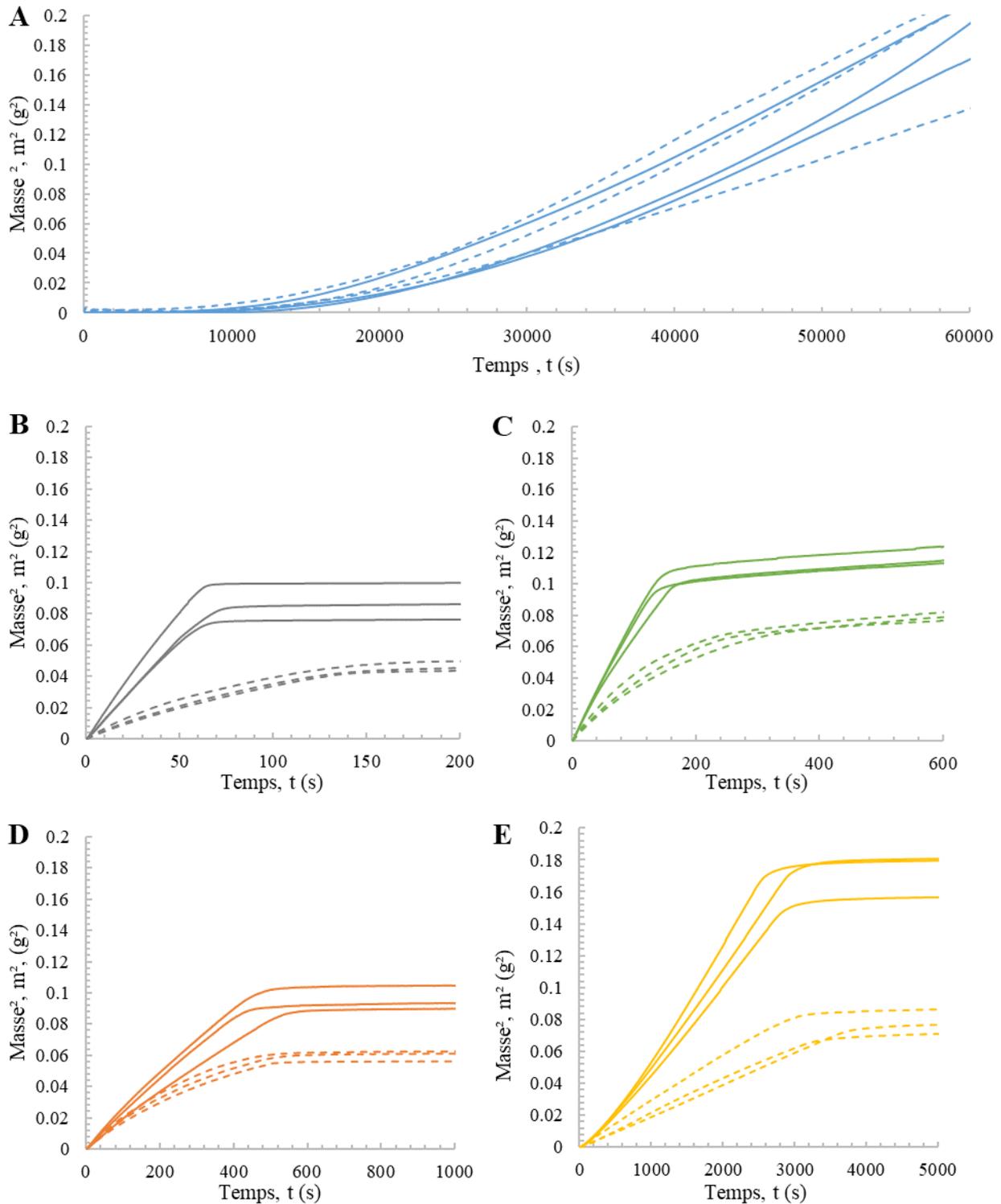


Figure 3-11 : Profils m^2 - t de (A) l'eau, (B) l'heptane, (C) le MeTHF, (D) l'hexadécane et (E) l'huile de colza à travers les lits de graines (lignes pointillées) et de tourteau (lignes continues) en poudres dont un changement de référentiel a été effectué, par exclusion des premiers instants de mouillage du filtre et du ménisque. Trois répétitions

Sur les profils expérimentaux de prise de masse, le dernier point préliminaire à noter, mais pas le moindre, concerne précisément l'étape d'ascension capillaire avant le plateau. Comme expliqué précédemment, il s'agit de l'étape cruciale de l'expérience d'ascension capillaire décrite par Washburn. D'après les Figure 3-11 B à E, les profils m^2 vs t semblent linéaires, comme le prédit la loi de Washburn (Éq. 1-10), dans le cas des lits de tourteau quelle que soit la nature liquide. À l'inverse dans le cas des lits de graines, une courbure convexe continue est observée en particulier avec les trois solvants organiques (Figure 3-11 B à D). Une telle courbure indique un ralentissement de la vitesse de montée du liquide dans le lit au cours du temps plus rapide que ce que prédit la loi de Washburn. Ainsi, pour le lit de graines, une modélisation des courbes avec l'équation de Washburn conventionnelle (Éq. 1-10) n'est pas pertinente. Des profils non linéaires (m^2 vs t mais aussi h^2 vs t) ont déjà été observés ponctuellement [19]–[23]. Un profil non linéaire au début de l'expérience a été attribué à la superposition de l'imbibition du filtre et de la formation du ménisque à la prise de masse [20]–[22]. Dans notre cas, un changement de référentiel basé sur l'exclusion des premiers instants associés au mouillage du filtre et du ménisque, a permis d'éliminer cette éventualité. Cette méthode d'exclusion est pertinente dans certains cas pour analyser les expériences de mouillabilité [21]. Geogiou et Kalogianni (2017) ont d'ailleurs appliqué cette méthode d'exclusion et l'ont trouvée pertinente pour l'ascension d'huile de siloxane dans un support poreux en polyéthylène. Néanmoins, ils ont trouvé que ce n'était pas pertinent pour l'ascension du même liquide dans un papier cellulosique, où la relation m^2 vs t restait non linéaire, ce qui est analogue aux résultats de notre étude (pertinent pour le tourteau, non pertinent pour les graines) [22]. En comparant les approches h^2 vs t et m^2 vs t , les auteurs Geogiou et Kalogianni (2017) ont attribué la courbure à diverses causes. La première est l'hétérogénéité de taille et de forme des pores à l'intérieur du lit, ce qui était cité précédemment comme l'inconvénient de cette méthode d'analyse [24]. Les pores de plus grand diamètre sont remplis plus rapidement et avec une plus grande quantité de liquide. Par rapport aux matériaux inertes tels que les roches, le sable ou les billes de verre utilisés pour représenter le profil d'ascension capillaire typique de Washburn, les particules de poudre de graines ou de tourteau ne sont pas sphériques et présentent des irrégularités avec des intra-pores, comme le montrent les figures MEB du Tableau 3-1. Une autre explication de la courbure des profils d'ascension capillaire est l'expansion du milieu poreux en conséquence des forces capillaires [22]. Autrement dit, lorsque le liquide peut diffuser dans le solide, il peut le faire gonfler. Le comportement de gonflement des milieux poreux a été confirmé par des observations visuelles et/ou des mesures dans plusieurs études publiées traitant notamment de l'imbibition de l'eau dans des milieux hygroscopiques poreux et continus issus de plantes, comme par exemple, les tissus de coton [25], le papier [19], le bois [26] et les hydrogels [23]. À notre connaissance, ce phénomène n'a jamais été mentionné pour des lits de poudres/particules. Par rapport aux matériaux inertes comme les roches, le sable ou les billes de verre, les particules de colza pourraient en effet se ramollir, se déformer et gonfler lorsqu'elles sont mises en contact avec un liquide mouillant favorable à l'absorption. Le réarrangement de la matrice pourrait affecter le flux des liquides. Les particules étant radialement confinées, un rétrécissement progressif des espaces vides entre les particules pourrait se produire, limitant ainsi le débit.

Par conséquent, l'utilisation de la méthode d'ascension capillaire pour déterminer l'angle de contact d'un liquide sur la poudre de graines oléagineuses nécessite une adaptation de la loi de Washburn (Éq. 1-10) pour inclure l'effet de diffusion suspecté et l'évolution temporelle résultante de la structure poreuse causée par le gonflement de la matière. À cette fin, nous avons utilisé le modèle particulièrement simple de Schuchardt et Berg (1991), qui a été développé pour l'imbibition de l'eau dans des réseaux composites de cellulose et de carboxyméthylcellulose. Leur approche considère une diminution linéaire du rayon effectif des pores, r_{eff} , derrière le front de liquide avançant, en fonction du temps, t (Éq. 3-1) :

$$r_{eff} = r_0 - a \cdot t \quad \text{Éq. 3-1}$$

où r_0 est le rayon capillaire initial, avant l'avancée du front liquide, et a , le taux de constriction du rayon. Schuchardt et Berg (1991) ont établi la relation hauteur-temps. Pour notre application, l'équation m^2 vs t utilisant le taux de constriction a été établie (Éq. 3-2) :

$$m^2 = \frac{\sigma \cdot \cos\theta \cdot r_0 \cdot \rho^2 \cdot A^2 \cdot \varepsilon^2}{2 \cdot \eta} \cdot \left[t - \left(\frac{a}{r_0}\right) t^2 + \left(\frac{a^2}{3r_0^2}\right) t^3 \right] \quad \text{Éq. 3-2}$$

L'équation 3-2 revient à l'équation de Washburn (Éq.1-10) lorsque $a = 0$. Les coefficients du deuxième et du troisième ordre du polynôme ($\frac{a}{r_0}$ et $\frac{a^2}{3r_0^2}$, respectivement) rendent compte d'une constriction progressive de l'espace vide dans le lit poreux. Ce modèle cubique a ensuite été utilisé pour modéliser les expériences d'ascension capillaire.

4.1.1.2. Modélisation des profils de prise de masse et détermination des caractéristiques de mouillabilité des lits de colza

L'ajustement de l'équation 1-10 aux données des expériences d'ascension capillaire doit permettre d'obtenir des paramètres fondamentaux pour décrire non seulement la mouillabilité des lits de colza par les différents liquides, c'est-à-dire θ , mais aussi les caractéristiques capillaires des lits, à travers r_0 , et son évolution au cours temps grâce au taux de constriction, a . Cependant, avant d'ajuster les modèles, une discussion sur la porosité des lits, ε , est nécessaire suite aux observations précédentes sur les prises de masse maximales.

4.1.1.2.1. Porosité des lits

Comme expliqué précédemment, le plateau des Figure 3-11 B à E correspond à la prise de masse maximale, m_{max} , due à la saturation des lits. À partir des valeurs m_{max} , il est possible d'obtenir les prises de volume maximales dans les lits en utilisant la masse volumique des liquides. Les résultats sont présentés dans la Figure 3-12.

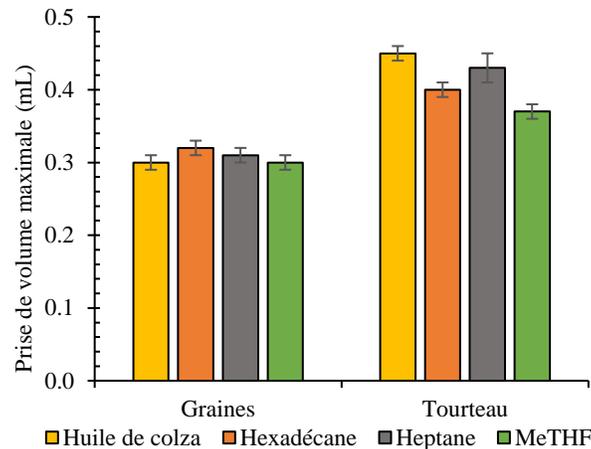


Figure 3-12 : Prise de volume maximale dans les lits de graines et de tourteau de presse

Comme déjà remarqué sur la Figure 3-11, la Figure 3-12 montre des prises maximales de volume différentes non seulement entre le lit de graine et de tourteau, mais aussi d'un liquide à l'autre en particulier dans le cas du tourteau. En effet, quelle que soit la nature du liquide, le volume maximal de liquide est toujours plus faible dans le lit de graines que dans le lit de tourteau. Ces différences entre les deux types de lits sont cohérentes avec les mesures au pycnomètre, qui ont montré un espace vide plus petit dans le lit de graines que dans celui de tourteau. En effet, lors du processus de pressage mis en œuvre pour obtenir le tourteau, des fractures se produisent au sein des particules des graines créant ainsi des pores supplémentaires, qui peuvent être remplis par des liquides alors que seuls les macropores entre les particules de graines peuvent être remplis dans les lits de graines de colza non pressées. La quantité plus élevée de liquide dans le lit de tourteau de presse pourrait alors s'expliquer par le volume plus élevé d'espaces vides qui peuvent être remplis par les liquides.

À l'inverse, les différences observées entre les différents liquides pour un même lit de particules solides sont plus surprenantes. Cela signifie que l'espace vide qui est effectivement rempli par les liquides dans un lit poreux donné est différent d'un liquide à l'autre. Par conséquent, il n'est plus possible de supposer que la porosité impliquée dans les expériences d'ascension capillaire ne dépend que du matériau poreux solide. Elle dépend aussi de la nature du liquide en contact avec le solide. Ainsi, une porosité effective, ϵ_{eff} , représentant le pourcentage du volume du lit qui est effectivement rempli par le liquide à saturation a été calculée pour chaque système solide-liquide. La comparaison avec les mesures au pycnomètre est présentée dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4 : Porosité des lits déterminée par le pycnomètre ou à partir du volume réel de chaque liquide imbibé par l'expériences d'ascension capillaire (ϵ_{eff})

	Porosité (Pycnomètre)	Porosité effective, ϵ_{eff} (%)			
		Heptane	MeTHF	Hexadécane	Huile de colza
Farine de graines de colza	$30,4 \pm 0,5$ %	$24,7 \pm 0,6$	$23,5 \pm 0,1$	$25,1 \pm 0,6$	$23,8 \pm 1,0$
Farine de tourteau de colza	$40,2 \pm 0,6$ %	$34,0 \pm 1,6$	$29,3 \pm 0,4$	$31,9 \pm 1,0$	$35,8 \pm 1,1$

D'après le Tableau 3-4, les valeurs de ε_{eff} sont toujours inférieures aux porosités obtenues par les mesures au pycnomètre. Ceci indique qu'aucun liquide n'a pu remplir complètement l'espace vide initialement occupé par l'air dans les lits. La dispersion observée en ε_{eff} entre les quatre liquides dans un même matériau solide est plus importante dans les lits de tourteau (de 29,3 % à 35,8 %) que dans ceux de graines (de 23,5 % à 25,1 %). Ceci est cohérent avec les observations ci-dessus concernant la prise maximale de volume et pourrait s'expliquer comme suit. Tel que mentionné, lors du processus d'expulsion de l'huile permettant d'obtenir le tourteau, des pores supplémentaires apparaissent à l'intérieur des particules des graines de colza. Or, selon Abdallah *et al.* (2007) un liquide ayant une interaction plus élevée avec le solide pénétrerait plus facilement dans ces pores. Ainsi, une distinction entre les liquides pourrait être observée selon leur capacité à interagir avec le tourteau. Les quatre liquides peuvent donc être classés selon leurs interactions avec le tourteau, comme suit : MeTHF < Hexadécane < Heptane < Huile de colza. La porosité effective la plus élevée a été trouvée dans le système tourteau-huile de colza. Cela pourrait s'expliquer par l'historique de mouillage du tourteau. Selon Abdallah *et al.* (2007), un solide interagirait plus fortement avec un liquide qui a préalablement mouillé sa surface plutôt qu'avec tout autre liquide. Étant donné que les pores créés dans le tourteau ont été préalablement mouillés par l'huile de colza lors de l'extraction mécanique, ces pores sont plus facilement remplis par l'huile de colza lors de l'expérience d'ascension capillaire subséquente, en raison de leur historique de mouillage. Au contraire, les porosités effectives des quatre liquides ne sont pas différenciées dans le cas des lits de graines non pressées en raison de l'absence de cet historique de mouillage particulier.

En conséquence, les porosités effectives, ε_{eff} , ont été utilisées à la place de la porosité mesurée à l'aide du pycnomètre dans la loi de Washburn (Éq.1-10) ou sous sa forme cubique modifiée (Éq.3-2) pour ajuster les modèles aux données expérimentales et identifier les autres paramètres caractéristiques de la mouillabilité des matériaux oléagineux.

4.1.1.2.2. Modélisation de la phase ascendante des expériences d'ascension capillaire

L'ajustement des modèles (loi de Washburn (Éq.1-10) et son modèle cubique (Éq. 3-2)) aux données expérimentales a été réalisé par la méthode des moindres carrés (Excel logiciel, outil de régression linéaire). L'ajustement s'est concentré sur une grande partie de l'étape d'ascension capillaire, de 0 à une limite supérieure qui a été prise arbitrairement à 75 % de la prise de masse maximale, m_{max} , en supposant que les phénomènes capillaires prévalent dans la première moitié de cette étape tandis que les phénomènes de diffusion interne augmentent continuellement pour finalement dominer. Le coefficient de corrélation, R^2 , a été utilisé pour évaluer la qualité des ajustements globaux, et la significativité de chaque coefficient des modèles a été évaluée grâce à leur p-value.

Les résultats de la modélisation des courbes d'ascension capillaires de l'heptane sont présentés sur la Figure 3-13 à titre d'exemple. Les modèles se sont avérés excellents pour l'heptane, mais aussi pour tous les autres systèmes solide-liquide, avec des $R^2 > 0,99$ et des p-values $\ll 0,05$.

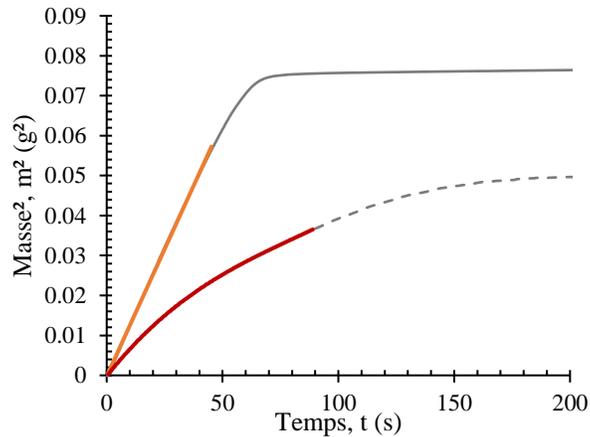


Figure 3-13 : Modélisation des expériences d'ascension capillaire d'heptane. Données expérimentales (lignes noires) pour les graines (ligne pointillée) et le tourteau (ligne continue). Modèle cubique (Éq.3-2) pour les graines broyées (ligne rouge) et loi de Washburn (Éq.1-10) pour le tourteau (ligne orange).

Connaissant les propriétés physicochimiques des liquides et la porosité effective des systèmes solide-liquide, il est maintenant possible de déduire, à partir de la pente de la droite, dans le cas du tourteau (modèle de Washburn) ou à partir du coefficient de premier ordre dans le cas des graines (modèle cubique), la valeur de $r_0 \cdot \cos\theta$, c'est-à-dire le produit du rayon effectif initial des pores, r_0 , par le cosinus de l'angle de l'angle de contact, $\cos\theta$. La Figure 3-14 résume les valeurs $r_0 \cdot \cos\theta$ obtenues. Pour les deux matériaux solides, le produit $r_0 \cdot \cos\theta$ s'est avéré être le plus élevé pour l'huile de colza, alors qu'il était le plus faible pour le MeTHF.

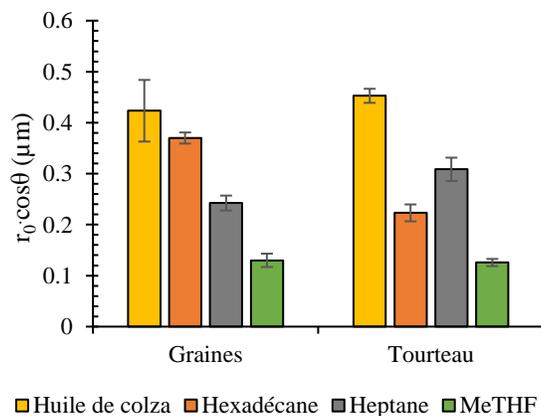


Figure 3-14 : Produits $r_0 \cdot \cos\theta$ pour chaque système solide-liquide déterminés par le coefficient du premier ordre du modèle de Washburn

Bien que la détermination des valeurs numériques de r_0 et des $\cos\theta$ sera faite dans les paragraphes suivants, il est déjà possible, à partir des résultats présentés en Figure 3-14, de dégager des

tendances en ce qui concerne l'aptitude des différents liquides étudiés à mouiller les graines de colza ou le tourteau. En effet, puisque r_0 est le rayon effectif initial des pores, avant le démarrage des essais, il est supposé uniquement dépendre du lit poreux et de la méthode de compactage. Ceci implique que, pour un matériau solide donné, les différences trouvées entre les valeurs $r_0 \cdot \cos\theta$ sont directement dues à des différences entre les valeurs de $\cos\theta$. Ainsi, étant donné que le MeTHF a le plus faible produit $r_0 \cdot \cos\theta$, il formerait le plus grand angle de contact sur le matériau solide. Le MeTHF serait donc le liquide qui mouillerait le plus faiblement les graines, ainsi que le tourteau. A l'inverse, l'huile de colza, avec le plus grand produit $r_0 \cdot \cos\theta$, apparaît comme ayant l'angle de contact le plus faible. L'huile de colza mouillerait donc le plus les deux matières solides. Ce résultat pourrait à nouveau s'expliquer par l'historique de mouillage des matériaux solides [1]. En effet, les surfaces des particules de poudre ont été préalablement mouillées plus ou moins par leur propre huile lors du broyage. Ainsi, les interactions entre l'huile de colza et les surfaces solides seraient plus élevées qu'entre les autres liquides et les surfaces solides.

Les valeurs des r_0 puis $\cos\theta$ sont plus précisément déterminés séparément dans les prochaines parties de l'étude, ainsi que le taux de constriction, α , qui n'apparaît que dans les coefficients de second et troisième ordre du modèle cubique (Éq.3-2).

4.1.1.2.3. Rayon effectif initial des pores dans les lits de graines et de tourteau broyés

Comme déjà mentionné, le rayon effectif initial des pores, r_0 , a été défini comme une constante caractéristique des lits poreux seuls puisqu'il s'agit du rayon effectif sec avant l'expérience d'ascension capillaire. Théoriquement, afin d'estimer la valeur de r_0 pour chaque lit poreux, un liquide de référence qui mouillerait complètement ($\cos\theta = 1$) les surfaces solides devraient idéalement être utilisés. Habituellement, les alcanes courts en C_6 à C_{10} sont les liquides de référence préférés en raison de leur tension superficielle faible et purement dispersive, de leur viscosité modérée et de leur faible pression de vapeur [24]. Pour cette raison, l'heptane aurait dû être choisi ici. Cependant, comme montré précédemment sur la Figure 3-14, le produit $r_0 \cdot \cos\theta$ de l'heptane n'est pas le plus élevé. Ainsi, dans cette étude, l'heptane n'a pas pu être considéré comme le liquide le plus mouillant vis-à-vis des graines de colza et de son tourteau. Ainsi, comme parfois proposé et utilisé dans la littérature [24], nous avons supposé que le liquide le plus complètement mouillant était celui dont le produit $r_0 \cdot \cos\theta$ était le plus élevé. Ainsi, la valeur de $\cos\theta = 1$ a été attribuée à l'huile de colza. Bien que les angles de contact de l'huile de colza sur les lits de graines et de tourteau ne soient probablement pas exactement de 0° , une telle hypothèse est tout à fait raisonnable et permet une estimation de la valeur des r_0 , ainsi que l'estimation ultérieure des angles de contact des trois autres liquides. Dans cette hypothèse, on peut déduire les rayons de pores effectifs initiaux dans chaque lit : $0,42 \pm 0,06 \mu\text{m}$ et $0,45 \pm 0,01 \mu\text{m}$, pour le lit de graines et le lit de tourteau, respectivement. On notera que les deux valeurs sont assez proches l'une de l'autre.

4.1.1.2.4. Détermination de l'angle de contact des liquides sur les graines et le tourteau broyés

À partir des valeurs r_0 déterminées ci-dessus en supposant que l'huile de colza est un liquide parfaitement mouillant, la valeur du $\cos\theta$ de tous les autres systèmes solide-liquide et les angles de contact résultants, θ , ont pu être déduits. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3-5.

Tableau 3-5 : Angles de contact déterminés par ascension capillaire, en supposant que l'huile de colza est un liquide parfaitement mouillant (*).

	Angle de contact (°)			
	Huile de colza	Hexadécane	Heptane	MeTHF
Poudre de graines de colza	0*	29 ± 3	55 ± 4	72 ± 2
Poudre de tourteau de colza	0*	60 ± 2	47 ± 2	74 ± 1

On peut d'abord remarquer, à partir du Tableau 3-5, que les angles de contact obtenus pour l'heptane sur le tourteau et les graines sont similaires (en moyenne 47° sur le tourteau, et 55° sur les graines). Ceci indique, d'une part, que chaque solide interagirait autant avec ce solvant. Par contre, les angles de contact obtenus sont assez élevés. Étant donné que l'heptane est souvent considéré comme un liquide parfaitement mouillant, un angle de contact proche de 0° était attendu. Cependant, il a déjà été mis en évidence dans la littérature que, dans des conditions dynamiques comme en ascension capillaire, un angle de contact supérieur à 0° pouvait être obtenu avec un liquide dit totalement mouillant [24]. Notre étude indique que l'heptane interagirait moins avec les graines que l'huile de colza, ce qui n'est tout de même pas surprenant étant donné que les graines ont été préalablement plus ou moins mouillées par l'huile de colza.

Contrairement à l'heptane, notre étude montre que le comportement de l'hexadécane dépendrait du matériau solide. L'angle de contact obtenu sur les graines est relativement faible (en moyenne 29°) et est environ la moitié de l'angle de contact sur le tourteau (en moyenne 60°). Encore une fois, un angle de contact proche de 0° était attendu dans les deux cas en raison de la nature dispersive des alcanes qu'est l'hexadécane. Ainsi, l'angle de contact assez élevé obtenu sur le tourteau indiquerait que l'hexadécane mouille moins bien les particules du tourteau. Mais à ce jour, nous n'avons trouvé aucune explication physicochimique raisonnable aux différences observées entre les surfaces solides.

Enfin, on peut voir dans le Tableau 3-5 que l'angle de contact du MeTHF est le plus élevé des quatre liquides étudiés (autour de 70°) sans différence particulière entre les matériaux solides. Même si les propriétés physicochimiques du MeTHF sont proches de celles de l'heptane, sa capacité à recouvrir les graines serait bien moindre. Étant donné que cela pourrait être une faiblesse pour son utilisation prometteuse dans l'extraction d'huile végétale, le MeTHF pourrait être utilisé dans un mélange pour diminuer l'angle de contact et mouiller correctement les graines, puis solubiliser l'huile. Certains mélanges avec d'autres solvants verts comme le cyclopentyl méthyl éther, l'alcool isoamylique, ou l'éthanol [27]–[29] ont déjà été proposés dans la littérature, mais

leurs propriétés de mouillage telles que leur angle de contact avec les graines oléagineuses n'ont pas encore été évaluées. Cette méthode pourrait fournir ces données.

4.1.1.2.5. Taux de constriction du rayon effectif des pores dû au gonflement

En utilisant le modèle cubique (Éq. 3-2) ajusté aux profils m^2 vs t expérimentaux, un taux de constriction, a , du rayon effectif des pores peut être calculé à partir des coefficients d'ordre supérieur du modèle et des valeurs ε , r_0 et θ déterminées ci-dessus.

Dans un premier temps, il est à noter que la valeur des coefficients de second et de troisième ordre était négligeable lorsque le modèle cubique était appliqué aux systèmes avec le tourteau, quel que soit le liquide. Ceci indique que les taux de constriction du rayon des pores à l'intérieur du lit de tourteau sont quasi nuls ce qui est cohérent avec l'analyse visuelle préliminaire des courbes où la phase ascendante apparaît quasi-linéaire. Aucun gonflement des particules de tourteau n'est à noter. Dans un même ordre d'idée, la modélisation du lit de graines par le modèle cubique a aussi abouti à un taux de constriction insignifiant dans le cas où l'huile de colza était le liquide à l'étude. Ainsi, nous avons conclu que l'huile de colza n'induisait aucun gonflement des graines. L'huile de colza est constituée de triglycérides, molécules très volumineuses qui pourraient difficilement diffuser dans les graines, mais de préférence monteraient au sommet des lits essentiellement par capillarité. Ce résultat était également illustré sur la Figure 3-11 E par la quasi-linéarité de l'étape ascendante. Ces systèmes donc ont été modélisés par la loi de Washburn classique.

Seuls les systèmes en présence de graines et des trois liquides : heptane, hexadécane et MeTHF ont montré une diminution du rayon des pores. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-15.

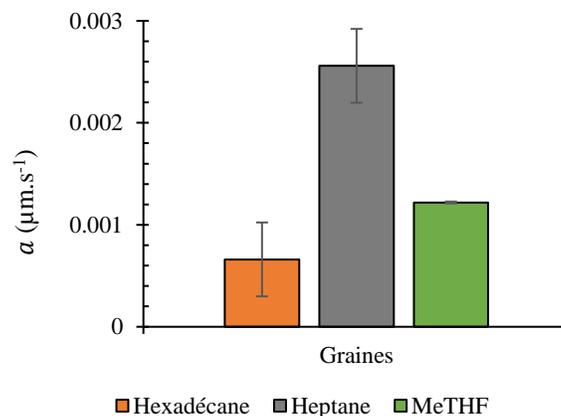


Figure 3-15 : Taux de constriction du rayon effectif des pores dans le lit de graines broyées, pour chaque liquide déterminé par l'équation de Washburn modifiée (forme cubique), en supposant que l'angle de contact de l'huile de colza sur ce lit est de 0° .

Le taux de constriction semble être le plus élevé avec l'heptane, ce qui indique que l'ascension capillaire de l'heptane dans les lits de graines provoquerait le plus grand gonflement des particules de graines. Ceci résulterait probablement d'une grande capacité de l'heptane à diffuser dans les graines, augmentant ainsi leur volume. Vraisemblablement, le même résultat serait obtenu avec l'hexane, le solvant conventionnel utilisé dans le procédé d'extraction. L'hexane, ainsi que l'heptane pourraient aller en profondeur dans les graines, voire dans les cellules, puis se mélanger avec l'huile, permettant de libérer facilement l'huile des graines. Selon la Figure 3-15, le MeTHF est le liquide ayant le deuxième taux de constriction le plus élevé. Sa diffusion dans les graines est hautement probable en raison de la petite taille ($MM = 86 \text{ g/mol}$) de la molécule de MeTHF, ce qui provoquerait le gonflement des graines. Malgré cela, le MeTHF n'a pas mouillé les graines aussi facilement que l'heptane (θ autour de 70°).

Enfin, quelques remarques peuvent être faites sur le rapport $\frac{a}{r_0}$. D'après les données de la Figure 3-15, ce rapport est assez faible : autour de $0,006 \text{ s}^{-1}$ pour l'heptane, et inférieur pour les autres liquides. Cela signifie que le rayon effectif des pores diminue de 0,6 % par seconde lorsque les particules des graines sont en contact avec l'heptane. Ainsi, au début de l'expérience d'ascension capillaire, ce changement structurel est assez insignifiant et on peut supposer que le phénomène de diffusion est tout à fait négligeable par rapport aux phénomènes capillaires purs. Mais au fur et à mesure que l'expérience se poursuit, le gonflement des particules augmente, et la réduction du rayon effectif des pores pourrait gagner en importance.

En bref, avec cette étude, l'huile de colza a été identifiée comme le liquide le plus mouillant. Au contraire, l'eau, qui n'a pas pu monter jusqu'en haut du lit même au bout de plusieurs jours, présente sans aucun doute un angle de contact supérieur à 90° . Ceci signifie que l'huile de colza ne peut être détachée de la surface solide des graines ou du tourteau uniquement par l'eau. Ainsi, l'objectif suivant est d'évaluer l'impact des solutions aqueuses de tensioactifs sur la mouillabilité des surfaces oléagineuses. À savoir, est-ce que les tensioactifs améliorent la mouillabilité du tourteau face à l'eau.

4.1.2. Étude de la mouillabilité du tourteau par les solutions aqueuses de tensioactifs

L'objectif ici est d'évaluer si l'ajout de tensioactifs, dans les conditions optimales déterminées précédemment, permettrait d'améliorer la mouillabilité de l'eau face au tourteau et ainsi potentiellement de déloger l'huile en surface.

Les solutions de tensioactifs sont donc préparées selon les concentrations optimales et précises afin de produire la microémulsion désirée. Toutefois, puisque l'expérience d'ascension capillaire s'effectue par le passage des solutions au travers d'un lit de particules via un filtre, les tensioactifs risquent de s'adsorber préférentiellement sur le filtre si bien que les concentrations spécifiques des solutions aqueuses de tensioactifs parvenant jusqu'aux particules étudiées peuvent être altérées. Afin de s'assurer que les concentrations restent les mêmes, une rapide mesure de la tension

interfaciale entre une solution du tensioactif G12, avant et après passage au travers du filtre de l'ascension capillaire, et l'huile de colza a été effectuée. Les résultats sont présentés en Figure 3-16.

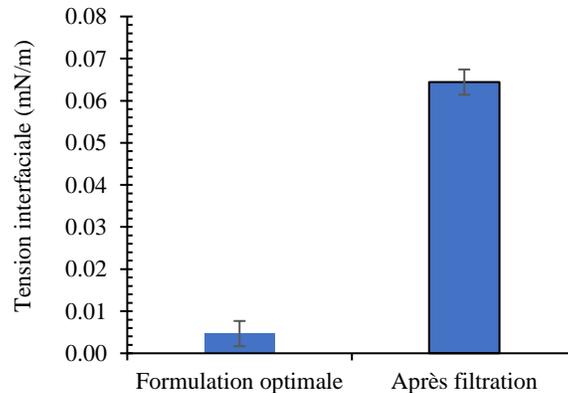


Figure 3-16 : Variation de la tension interfaciale entre une solution aqueuse de tensioactifs, avant et après passage au travers du filtre de l'ascension capillaire, et l'huile de colza (Exemple de la formulation optimale du tensioactif G12)

À partir de la Figure 3-16, il est possible de voir que l'étude de l'ascension capillaire des solutions aqueuses de tensioactifs ne peut être effectuée directement puisque le filtre impacte les formulations optimales.

Il n'est donc pas adapté, selon ce protocole, de procéder à l'ascension capillaire directe des solutions aqueuses de tensioactifs sans en affecter leur composition. Ainsi, afin d'adapter le protocole expérimental, les tensioactifs ont directement été placés de l'autre côté du filtre, avec le tourteau, dans un mélange tourteau et tensioactifs. L'ascension capillaire de l'eau dans ce mélange a alors été envisagée.

4.1.2.1. Enrobage des poudres de tourteau par les tensioactifs

Cette technique a été proposée par les auteurs Fuseni, AlSofie et leurs collègues pour étudier l'ascension capillaire du pétrole brut sur des roches enrobées de tensioactifs [12], [30]. La technique d'enrobage utilisée est donc adaptée de ces deux études.

Le tourteau est d'abord mis en poudre. Ensuite, dans un bécher, un mélange massique à 10 % de tensioactifs et 90 % de poudre a été mélangé à l'aide d'un barreau aimanté pendant 24 h afin que les tensioactifs enrobent la poudre le plus uniformément possible.

4.1.3. Étude de la mouillabilité du tourteau enrobé de tensioactifs

Avant de se lancer dans la lecture des profils de prise de masse en eau du tourteau de colza enrobé de tensioactifs, il est important de noter que les porosités absolues (pycnomètre à l'hélium) des lits

de tourteaux enrobés de tensioactifs sont significativement différentes des lits de tourteau sans enrobage ($32,8 \pm 0,4$ % et $40,2 \pm 0,6$ %, respectivement). Ainsi, la comparaison des cinétiques d'ascension capillaire dans la matière brute à celles dans la matière enrobée ne pourra pas être directement effectuée. Un nouveau référentiel r_0 devra être calculé.

4.1.3.1. Analyse des profils de prise de masse en eau

Les courbes expérimentales m^2 vs t obtenues à partir de l'ascension capillaire de l'huile de colza à travers les lits de poudre de tourteau de colza enrobé ou non de tensioactifs sont présentées sur la Figure 3-17.

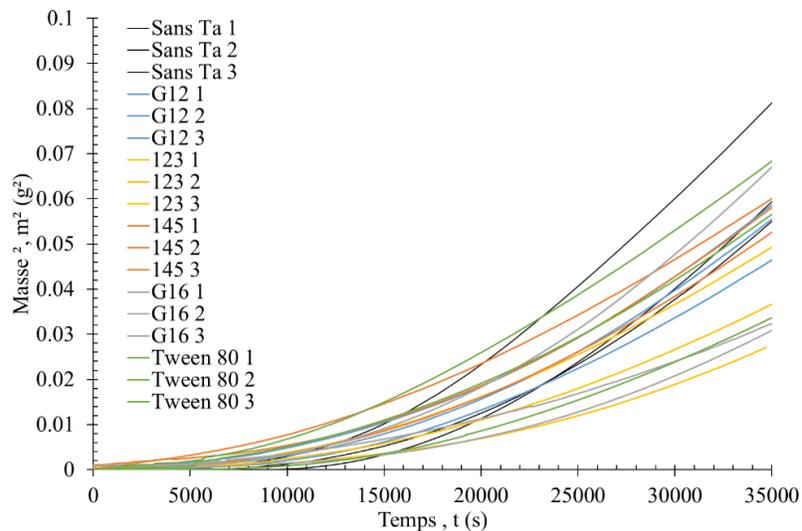


Figure 3-17 : Profils m^2 - t de l'eau à travers les lits de tourteau en poudre enrobé ou non de tensioactifs. Un changement de référentiel a été effectué, par exclusion des premiers instants de mouillage du filtre et du ménisque. Trois répétitions

Malheureusement, il est possible de voir que l'ajout des tensioactifs à la surface du tourteau n'impacte en aucun cas l'ascension capillaire de l'eau. Aussi, nous nous sommes alors intéressés à l'ascension capillaire de l'huile de colza dans un lit de tourteau enrobé de tensioactifs en vue d'identifier si les tensioactifs auraient un effet sur l'altération de la mouillabilité quasi parfaite du tourteau par l'huile.

4.1.3.2. Analyse des profils de prise de masse en huile

Les courbes expérimentales m^2 vs t obtenues à partir de l'ascension capillaire de l'huile de colza à travers les lits de poudre de tourteau de colza enrobé ou non de tensioactifs sont présentées sur la Figure 3-18.

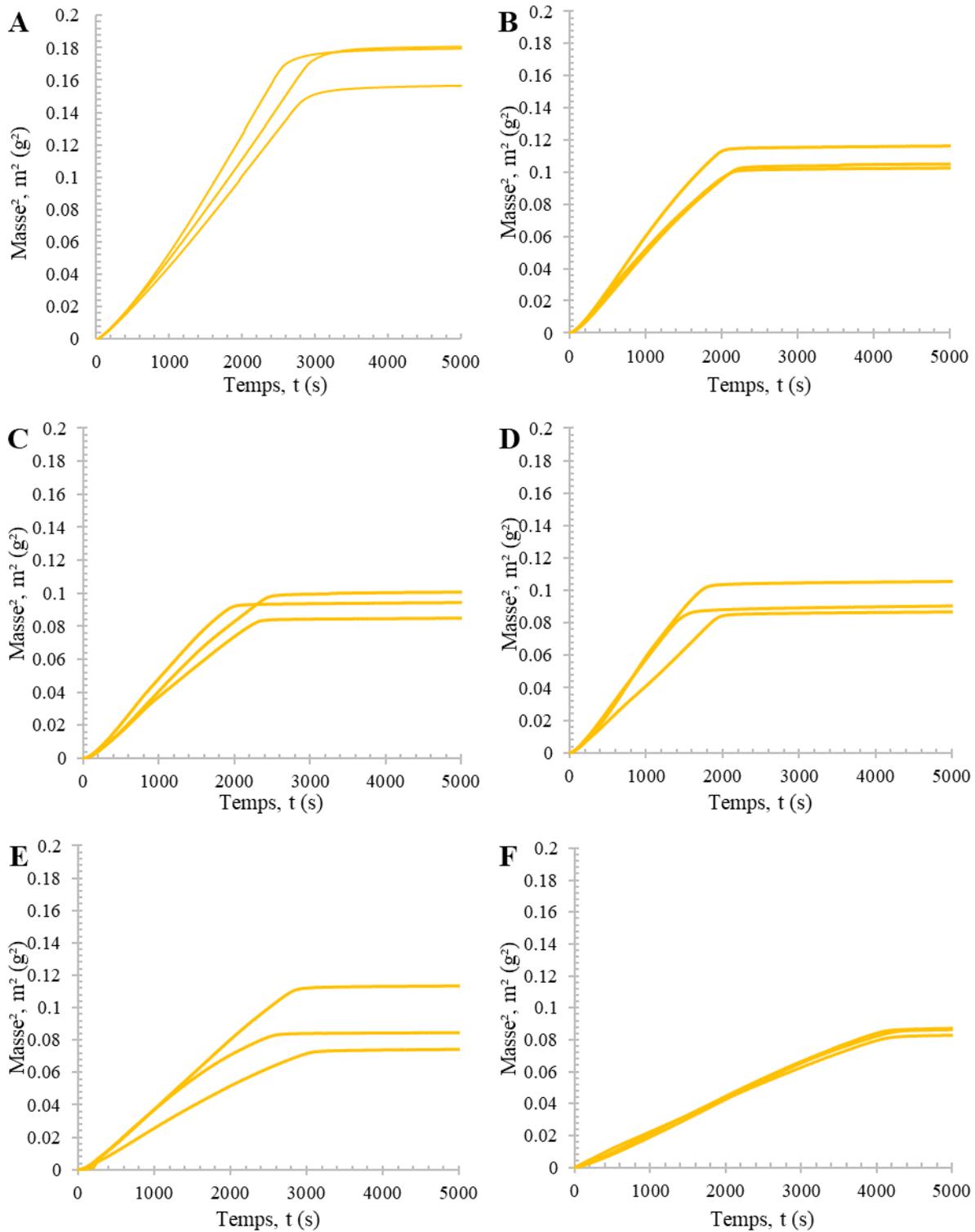


Figure 3-18 : Profils m^2 vs t de l'huile de colza à travers les lits de tourteau en poudre non enrobé de tensioactifs (A), ou enrobé à l'aide des tensioactifs G12 (B), 123 (C), 145 (D), G16 (E) ou Tween 80 (F). Un changement de référentiel a été effectué, par exclusion des premiers instants de mouillage du filtre et du ménisque. Trois répétitions

D'abord, il est possible de voir que l'huile de colza a pu monter à travers tous les lits de tourteau enrobé. Toutefois, l'ajout de tensioactifs a fortement modifié le profil de prise de masse en huile dans le tourteau. Cela pouvait être prévisible, de par les différences déjà noté entre les mesures de porosité. Le plateau est obtenu aux environs de 0,10 - 0,12 g² dans le lit de poudre enrobée de tensioactifs alors que, dans le lit de tourteau brut, la quantité maximale d'huile monte jusqu'à 0,18 g² environ.

En termes de vitesse d'ascension, celle-ci varie grandement entre les cinq tensioactifs. L'ascension la plus rapide semble se faire sur le tourteau enrobé du tensioactif 145 avec l'obtention du plateau en moins de 2000 secondes. Le tensioactif permettant l'ascension la plus lente de l'huile est le Tween 80 dont la saturation du lit n'est obtenue qu'après 4000 secondes.

La modélisation des profils de prise de masse va malgré tout nous donner plus d'informations sur les caractéristiques de mouillabilité, par l'huile de colza, du tourteau enrobé de tensioactifs.

4.1.3.3. Modélisation des profils de prise de masse et détermination des caractéristiques de mouillabilité des lits de tourteau de colza enrobé de tensioactifs

4.1.3.3.1. Porosité des lits

L'analyse de la porosité effective s'avère, toutefois, toujours obligatoire avant d'entreprendre la modélisation des résultats (Tableau 3-6).

Tableau 3-6 : Porosité des lits déterminée à partir du volume réel de chaque liquide imbibé par l'expérience d'ascension capillaire (ϵ_{eff})

Tensioactif	Sans tensioactifs	Effective porosité, ϵ_{eff} (%)				
		G12	123	145	G16	Tween 80
Farine de tourteau de colza	35,8 ± 1,1	28,4 ± 0,7	26,4 ± 0,8	26,4 ± 1,0	25,9 ± 2,1	25,4 ± 0,3

L'analyse de la porosité effective confirme que les cinq tensioactifs permettent à l'huile de colza de passer vraisemblablement par les mêmes pores jusqu'au haut du lit de particules puisqu'aucune différence significative n'est observée entre les porosités. Il est intéressant de noter la grande différence avec le tourteau brut dont la porosité effective était bien plus élevée. À ce stade-ci, une réduction de la porosité effective ne peut toutefois pas être signe d'une altération de la mouillabilité du tourteau face à l'huile de colza. Il s'agit probablement et simplement d'une différence de compactage dû à l'ajout de tensioactifs tel qu'une différence a pu être notée entre les lits de graines et les lits de tourteau dans la première partie de cette étude. Il s'agit d'un signe additionnel, montrant que le r_0 devra être recalculé. De plus, il est intéressant de voir que les porosités effectives se trouvent toujours inférieures à la valeur de porosité absolue du lit de tourteau enrobé de tensioactifs mesuré par le pycnomètre (32,8 ± 0,4 %). Une fois de plus, il s'agit d'une preuve que l'huile de colza ne peut s'infiltrer dans tous les pores du lit de particules.

4.1.3.3.2. Modélisation de l'étape ascendante des expériences d'ascension capillaire

Grâce à ces valeurs et aux propriétés physicochimiques connue de l'huile de colza, il est maintenant possible de modéliser les profils m^2-t . Dans ces cas-ci et tel que vue précédemment, l'huile de colza présente des valeurs de coefficient de second et de troisième ordre du polynôme négligeables, ce qui assure des taux de constriction du rayon des pores à l'intérieur des matériaux du tourteau nuls, et du même coup, confirme l'utilisation directe de la loi de Washburn (Éq. 1-10).

Par conséquent, les produits $r_0 \cdot \cos\theta$ obtenus dans les essais avec le tourteau enrobé de tensioactifs ont pu être déterminés. La Figure 3-19 résume les valeurs $r_0 \cdot \cos\theta$ résultant de ces expériences. Le produit $r_0 \cdot \cos\theta$ s'est avéré être significativement le plus élevé pour le tourteau enrobé du tensioactif 145, alors qu'il est le significativement le plus faible pour le tensioactif Tween 80.

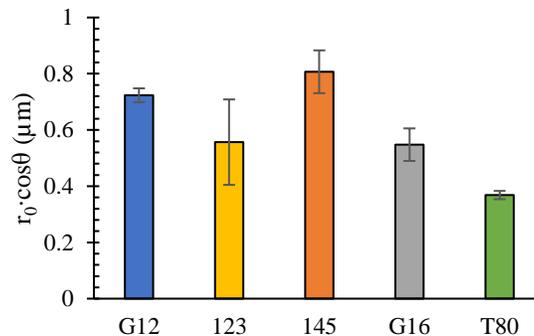


Figure 3-19 : Produits $r_0 \cdot \cos\theta$ du tourteau (déterminé par le modèle de Washburn) en fonction de la nature du tensioactif d'enrobage

Logiquement, le r_0 est supposé être sensiblement le même pour tous ces essais puisque les lits ont été préparés par la même méthode. Ainsi, nous faisons à nouveau l'hypothèse que les différences trouvées entre les valeurs $r_0 \cdot \cos\theta$ devraient une fois de plus être directement dues à des différences entre les valeurs de $\cos\theta$. Étant donné que le tourteau mélangé au tensioactif tween 80 a le plus faible produit $r_0 \cdot \cos\theta$, il aurait sans doute le plus grand angle de contact. Le tensioactifs Tween 80 permettrait donc d'altérer le plus la mouillabilité du tourteau de colza vis-à-vis de l'huile de colza. À l'inverse, le tourteau mélangé aux tensioactifs 145, avec le plus grand produit $r_0 \cdot \cos\theta$, apparaît comme ayant l'angle de contact le plus faible. Ce tourteau avec ce tensioactif serait donc celui que l'huile de colza mouillerait le plus. Un angle de contact de 0° pourrait donc être attribué à ce système tourteau-tensioactif 145, afin d'identifier le rayon effectif initial r_0 des lits de tourteau dont la poudre a été mélangée à un tensioactif.

4.1.3.3.3. Rayon effectif initial de pores des lits de tourteau enrobés de tensioactifs

Bien que les angles de contact de l'huile de colza sur les lits de tourteau enrobé du tensioactif 145 ne soient probablement pas exactement de 0° , cette supposition permet l'estimation d'une valeur effective de rayon initial des pores, r_0 , et par la suite l'estimation des angles de contact des autres tensioactifs. Dans cette hypothèse, le rayon effectif initial des pores dans les lits obtenus a été de $0,81 \pm 0,08 \mu\text{m}$, ce qui est pratiquement deux fois plus grand que le rayon calculé pour l'étude précédente avec le tourteau brut. Des pores plus grands pourraient être dus à l'agglomération des particules suite à l'ajout du tensioactif. Ces plus gros agglomérats pourraient avoir impacté l'arrangement des particules lors de la préparation des lits.

4.1.3.3.4. Angles de contact de l'huile de colza sur les tourteaux enrobés de tensioactifs

À partir de la valeur r_0 ci-dessus, la valeur du $\cos\theta$ de tous les autres systèmes solide-liquide et les angles de contact résultants, θ , peuvent être déduits. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3-7.

Tableau 3-7 : Angle de contact déterminé par ascension capillaire de l'huile, en fonction de la nature du tensioactif enrobant, en supposant que le tensioactif 145 a permis un mouillage parfait (*).

	Angle de contact ($^\circ$)				
	G12	123	145	G16	Tween 80
Farine de tourteau de colza	26 ± 4	46 ± 15	0*	47 ± 6	63 ± 1

On peut d'abord remarquer, à partir du Tableau 3-7, que les angles de contact obtenus pour les tensioactifs 123 et G16 sont similaires (46° et 47° respectivement). Ceci indique que ces deux tensioactifs altèreraient modérément la mouillabilité du tourteau par l'huile de colza et ce, de la même manière. Alors que le tensioactif G12 altèrerait faiblement la mouillabilité de l'huile de colza, nous n'avons trouvé aucune explication physicochimique raisonnable aux différences observées entre les tensioactifs.

Ensuite, pour ce qui est du tensioactif agrosourcé Tween 80, il altère la mouillabilité du tourteau par l'huile de colza le plus fortement parmi les tensioactifs à l'étude. Notre étude indique que le tensioactif Tween 80 serait donc le plus adapté pour altérer la mouillabilité du tourteau face à l'huile de colza. De ce fait, ce tensioactif permettrait peut-être de meilleurs rendements d'extraction de l'huile résiduelle.

En bref, l'huile de colza mouille parfaitement le tourteau alors que l'eau, non. Les propriétés des tensioactifs peuvent non seulement réduire la tension qui sépare l'eau et l'huile, mais aussi dans certain cas, permettraient d'altérer l'interaction tourteau-huile afin de faciliter la libération de l'huile dans l'eau. Afin d'aller plus loin sur l'étude de la mouillabilité et de son altération, l'étude de l'imbibition par la méthode d'Amott, devrait permettre de mieux comprendre les phénomènes de compétition entre les interactions phase aqueuse-huile et tourteau-huile.

4.2. Étude de l'imbibition spontanée par la méthode d'Amott

Tel que présenté précédemment, le test de l'imbibition spontanée vise à déterminer la capacité d'un liquide à prendre la place d'un autre liquide à la surface d'un matériau solide. Dans notre cas, l'objectif de l'étude de l'imbibition spontanée est d'analyser la capacité des solutions aqueuses de tensioactifs à détacher l'huile de la surface des graines. Plus précisément, dans cette partie de l'étude, nous avons recherché à établir un lien entre le paramètre HLD des formulations de tensioactifs en solution aqueuse et l'imbibition spontanée pour l'extraction de l'huile de colza. Les phénomènes aux interfaces eau/huile dictés par le paramètre HLD pourront donc être mis en relation avec les phénomènes aux interfaces solide/liquide et l'aptitude de l'eau à déplacer l'huile à la surface du tourteau de colza.

Pour rappel, le paramètre HLD est la méthode la plus complète à ce jour en termes de formulation aqueuse de tensioactifs afin d'obtenir la tension interfaciale la plus faible pour la solubilisation d'huile la plus élevée. Même si cette méthode est la plus complète, elle a été créée pour produire des microémulsions. Ainsi, elle ne prend pas en compte le rôle de la matière solide, l'oléagineux, dans l'extraction aqueuse de l'huile. Il s'agit pourtant d'un facteur à ne pas négliger, puisqu'il faut y extraire l'huile. L'efficacité du procédé d'extraction aqueuse assistée de tensioactifs dépend également de la capacité de la solution aqueuse de tensioactifs à s'étaler à la surface de la graine, puis à prendre la place de l'huile sur le solide afin d'en éliminer l'huile. Ainsi, ces travaux visent à relier le paramètre HLD au comportement des liquides vis-à-vis du matériau solide.

Dans notre cas, il a été choisi que la concentration en sel soit la variable de balayage du HLD, qu'aucun alcool ne serait utilisé et que le déplacement de l'huile se ferait à température ambiante. La détermination du paramètre HLD des solutions de tensioactifs rallongés a déjà été présentée au Chapitre 2 ce qui permet de formuler des solutions de tensioactifs avec différentes valeurs de HLD pour l'huile de colza et de mettre en œuvre ces formulations dans le test d'Amott. Dans notre cas nous étudions la capacité des formulations HLD à se substituer à l'huile à la surface du tourteau de colza.

Les résultats sont présentés sur la Figure 3-20. La tension interfaciale, d'une part, et le pourcentage total d'huile déplacée pour chaque formulation HLD sont simultanément représentés. Seul le pourcentage total d'huile déplacée (c'est-à-dire après centrifugation) est présenté puisque le déplacement spontané (avant centrifugation) de l'huile n'a été observé qu'avec les formulations optimales ($HLD = 0$). D'ailleurs, ce déplacement spontané ne dépassait pas les 4 %. D'une certaine façon, ceci pouvait être attendu. Les microémulsions de type III (formulations dont le $HLD = 0$) se forment normalement de façon spontanée une fois que tous les éléments du système sont en place grâce à la réduction optimale de la tension qui sépare l'eau et l'huile. Ainsi, l'imbibition spontanée n'était sans doute attendue que pour les formulations optimales. Toutefois, sa faible valeur montre l'impact important du solide. Ce qu'il faut en déduire, c'est que le déplacement de l'huile n'est réellement effectif que lors de l'application d'une force externe, centrifuge dans ce test.

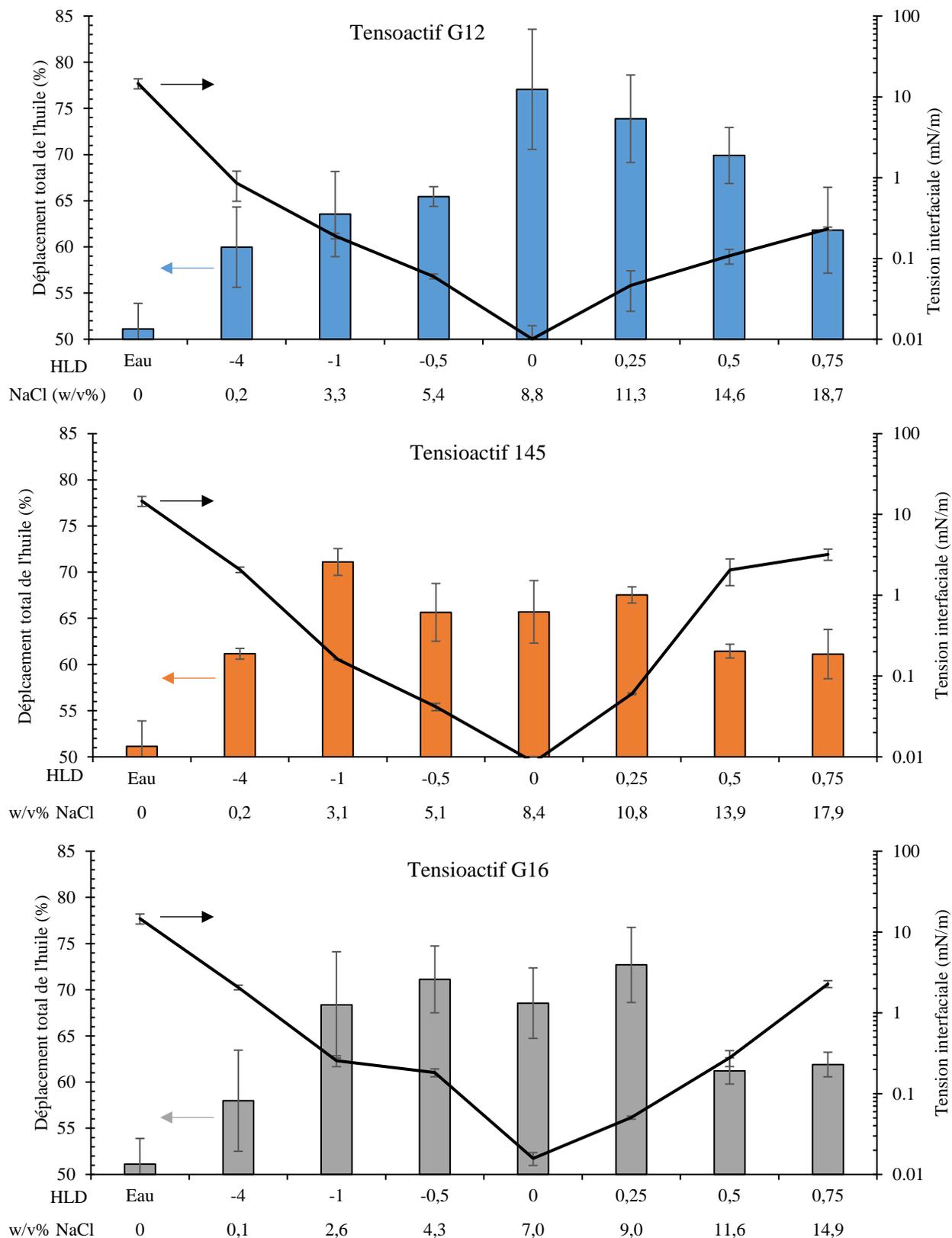


Figure 3-20 : Variation de la tension interfaciale et du pourcentage de déplacement d'huile de colza en fonction de la salinité du HLD.

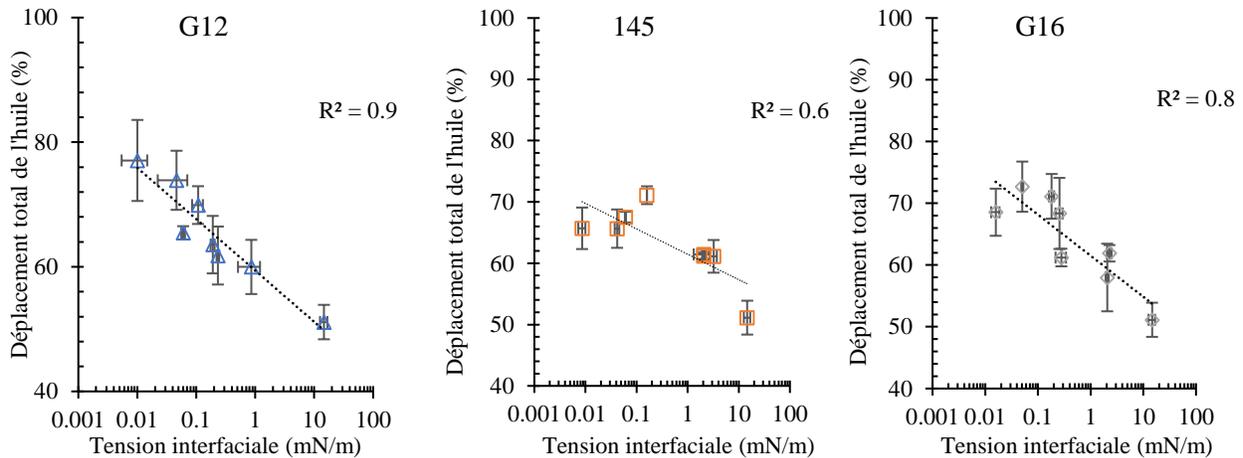


Figure 3-21 : Corrélation entre le déplacement total de l'huile et la tension interfaciale en présence de tensioactifs

Plus précisément, pour le tensioactif G12 (Figure 3-20, haut), il est intéressant de voir que non seulement le déplacement d'huile le plus élevé (77 ± 7 %) a été obtenu au voisinage de la formulation optimale, principalement par les forces centrifuges, mais aussi que le pourcentage total d'huile déplacé est globalement inversement corrélé à la tension interfaciale (Figure 3-21). Plus la tension interfaciale est faible, plus le déplacement d'huile est important.

Sans toutefois être maximal quand $HLD = 0$ pour les tensioactifs 145 et G16, le déplacement de l'huile est le plus élevé au voisinage de $HLD = 0$ (Figure 3-20, centre et bas). De plus, la tendance est confirmée avec le tensioactif G16 (Figure 3-21) : le taux de déplacement de l'huile est le plus élevé ($> 65\%$) au voisinage de la formulation optimale, lorsque les tensions interfaciales sont inférieures à 1 mN/m . Toutefois, ce taux ne dépasse dans aucun cas les 73% . En outre, les résultats sont moins satisfaisants avec le tensioactif 145 où la tendance ne semble pas corrélérer les valeurs de la tension interfaciale au taux de déplacement de l'huile (Figure 3-21). Puisque le tensioactif 145 entraîne la plus faible altération de la mouillabilité du tourteau par l'huile de colza (cf. étude par la méthode de Washburn), une simple diminution de la tension interfaciale n'est peut-être pas suffisante pour l'extraction d'huile à partir d'un substrat.

En bref, avec les résultats obtenus selon le test d'Amott, nous avons identifié que la plupart, ou la totalité du déplacement d'huile, se fait grâce aux forces centrifuges puisque la présence de la matière solide réduirait sans doute la disponibilité des tensioactifs dans leur rôle pour la réduction de la tension interfaciale entre l'eau et l'huile. Dans le cas où un tensioactif altère la mouillabilité du tourteau par l'huile, le déplacement d'huile est inversement corrélé à la tension interfaciale, donc cette méthode pourrait représenter une méthode simple pour trouver la meilleure formulation sans l'utilisation d'un tensiomètre. Ainsi, la formulation HLD et la méthode d'Amott pourrait être utilisées conjointement afin d'identifier la formulation optimale puisque l'identification seule d'une tension interfaciale ultra-faible ne semble pas être suffisante pour obtenir le plus grand déplacement d'huile.

5. Synthèse de l'étude des systèmes liquides-graines oléagineuses

La méthode de l'ascension capillaire de Washburn a été appliquée avec succès aux matières broyées (graines de colza brutes et tourteau) pour évaluer leur mouillabilité par cinq liquides différents : l'eau, l'heptane, le MeTHF, l'huile de colza et l'hexadécane. Premièrement, les prises de volume maximale de liquide dans les lits ont montré que l'espace vide maximal pouvant être occupé par les liquides était variable en fonction du liquide. Cette observation n'a jamais été mentionnée dans la littérature. Par conséquent, chaque système liquide-solide a été caractérisé par une porosité effective qui doit refléter la capacité du liquide à remplir le lit poreux. Deuxièmement, hormis l'eau qui ne montait pas jusqu'au sommet des lits, la cinétique des prises de masse lors de la phase de montée s'est avérée linéaire dans le cas des lits de tourteau broyés, mais non linéaire dans le cas des graines broyées. Des profils non linéaires en phase ascendante ont déjà été évoqués ponctuellement dans la littérature, notamment dans le cas des milieux poreux continus [19]–[23]. À notre connaissance, cela n'a jamais été mentionné pour les lits de poudre/particules. La non-linéarité des courbes a été attribuée à un phénomène de diffusion simultanée des liquides à l'intérieur des particules. Cela pourrait induire leur gonflement dès qu'ils sont en contact avec le liquide, comme le montrent plusieurs études publiées traitant de l'absorption d'eau dans des milieux hygroscopiques poreux continus provenant de plantes [23]. L'équation de Washburn a donc été modifiée pour considérer l'hypothèse d'une constriction continue du rayon effectif des pores à l'intérieur des lits en raison du gonflement des particules.

Le modèle de Washburn a été adaptés avec succès ($R^2 > 0,99$) aux courbes expérimentales de prise de masse. Les caractéristiques de mouillabilité représentatives des interactions liquide-graine ont pu être déterminées. L'huile de colza a été identifiée comme le meilleur liquide mouillant, avec une valeur de $\cos\theta$ la plus élevée pour les deux lits poreux étudiés (graines broyées et tourteau broyé). Ce résultat s'explique par l'historique de mouillage des matériaux solides. La surface des graines et du tourteau de colza a été préalablement mouillée plus ou moins par leur propre huile au cours du procédé d'extraction et de broyage de sorte que les interactions entre l'huile de colza et la surface solide sont plus élevées qu'avec les autres liquides, comme l'expliquent Abdallah *et al.* (2007). En supposant que l'angle de contact de l'huile de colza était de 0° , il a alors été possible d'estimer l'angle de contact des autres liquides grâce au rayon effectif initial des pores. Ainsi, les angles de contact obtenus pour l'heptane sur le tourteau et les graines se sont révélés similaires, mais assez élevés (environ 50°) compte tenu du fait que l'heptane est souvent considéré comme un liquide parfaitement mouillant. Cependant, il a déjà été mentionné dans la littérature que, dans des conditions dynamiques comme l'ascension capillaire, un angle de contact supérieur à 0° pouvait être obtenu avec un liquide dit totalement mouillant [24]. En fait, notre étude indique que l'heptane interagirait moins avec les graines que l'huile de colza. Ce n'est pas vraiment surprenant étant donné que les graines ont été préalablement plus ou moins mouillées par l'huile de colza. Le MeTHF, dont les propriétés physicochimiques sont les plus proches de celles de l'heptane, était le liquide qui mouillait le moins bien les matières premières (θ d'environ 70°). Puisque des mélanges de MeTHF avec d'autres solvants verts tels que le cyclopentyl méthyl éther, l'alcool isoamylique ou l'éthanol [27]–[29] ont déjà été proposés dans la littérature, leurs propriétés mouillantes telles que leur angle

de contact avec les graines oléagineuses pourrait être estimées grâce à la méthode développée dans cette étude.

De plus, notre modèle de Washburn modifié a fourni, pour la première fois, par l'intermédiaire d'un taux de constriction du rayon capillaire effectif, des informations quantitatives sur le phénomène de diffusion couplé au flux capillaire dans les lits d'oléagineux. Ainsi, l'huile de colza induirait un taux de constriction négligeable, ce qui signifie qu'elle diffuserait peu ou pas pendant l'expérience d'ascension capillaire. Ceci est probablement à cause de l'encombrement volumique des molécules de triglycérides par rapport à celui des autres liquides étudiés. À l'inverse, le phénomène de diffusion interne semble être le plus important lorsque les molécules sont petites, telles que l'heptane et dans une moindre mesure le MeTHF.

Suite à ces résultats, l'ajout de tensioactifs sur la matière végétale à l'étude montre que les tensioactifs n'ont aucun impact dans l'interaction eau-tourteau, mais peuvent avoir un rôle dans l'interaction huile-solide. Le tensioactif 145 a toutefois été identifié comme le moins efficace puisqu'il ne changeait pas les propriétés d'interaction de l'huile de colza face au tourteau de colza. À l'inverse le tensioactif agrosourcé Tween 80 semble être le plus efficace en termes d'altération de la mouillabilité de l'huile face au tourteau. Les tensioactifs 123 et G16 suivent de près le tensioactif Tween 80. Le tensioactif G12 a montré un rôle modéré dans l'altération de cette interaction.

Malgré un rôle modéré dans l'altération de la mouillabilité par l'huile, le tensioactif rallongé G12 entrainerait, d'après la méthode d'Amott, le plus fort déplacement d'huile. Cette méthode a aussi permis d'identifier que le solide joue un rôle non négligeable dans la libération de l'huile par l'eau et qu'une tension interfaciale optimalement réduite entre l'eau et l'huile ne peut, à elle seule, assurer un déplacement complet de l'huile. En outre, afin d'améliorer le déplacement de l'huile, des forces externes doivent être appliquées.

Dans tous les cas, les mécanismes étudiés ici, relatifs aux interactions entre l'huile de colza, les tensioactifs sélectionnées (Sasol G12, 123, 145, G16 et Tween 80) et la surface des graines ou du tourteau de colza, seront utiles pour interpréter les résultats de la modélisation de l'effet des conditions d'extraction en présence de tensioactifs au chapitre suivant.

À notre connaissance, notre étude est la première à explorer et caractériser la mouillabilité des oléagineux. Bien que certains points doivent encore être expliqués d'un point de vue physique, les résultats sont particulièrement utiles pour une meilleure compréhension du système ternaire oléagineux-huile-solvant impliqué dans le processus actuel d'extraction d'huile végétale et surtout ses alternatives potentielles plus vertes. Ces méthodes peuvent désormais être utilisées pour qualifier de nouveaux solvants alternatifs pour ce procédé, ainsi que leurs mélanges. Ces approches pourraient probablement aussi être appliquées pour modéliser l'ascension capillaire dans d'autres matériaux susceptibles de gonfler sous l'effet d'une diffusion interne, tels que les aliments (réhydratation des poudres) ou le sol (irrigation ou fertilisation).

Chapitre 3 : Étude des systèmes liquide-graines oléagineuses

Cette étude est incomplète et mérite d'être approfondie sur plusieurs aspects. Toutefois, l'objectif ici était de faire un premier pas dans l'analyse de la mouillabilité des graines oléagineuses et de leurs dérivés puisque ce sujet n'avait jamais été traité dans la littérature.

Afin d'aller plus loin dans ces analyses, plusieurs variables pourraient être modifiées, à savoir, la concentration en tensioactifs, autant pour l'enrobage que pour les formulations dans l'étude de l'imbibition. D'ailleurs, l'effet du temps d'imbibition avant l'application des forces externes devrait tout aussi être analysé.

Dans un autre ordre d'idée, l'effet de la température sur la mouillabilité pourrait être étudié pour deux raisons. D'abord, le procédé conventionnel utilisant de l'hexane est habituellement opéré à des températures bien plus élevées que la température ambiante, et la mouillabilité du tourteau par l'hexane en conditions opératoires est peut-être éloignée de celle décrite ici. De plus, il a été vu au chapitre 2 que la température pouvait avoir un fort impact sur les propriétés des tensioactifs, d'autant plus sur les tensioactifs non-ioniques ethoxylés tels que le Tween 80. Il serait donc intéressant de voir s'il est possible de mieux altérer la mouillabilité de l'huile, voire même améliorer la mouillabilité de l'eau, à d'autres températures.

Références

- [1] W. Abdallah, J. S. Buckley, A. Carnegie, J. Edwards, E. Fordham, A. Graue, T. Habashy, N. Seleznev, C. Signer, H. Hussain, B. Montaron, et M. Ziauddin, « Fundamentals of Wettability », *Oilfield Review*, p. 18, 2007.
- [2] A. Klimenko, V. Molinier, et M. Bourrel, « Mechanisms underlying the adhesion of crude oil to mineral surfaces: Relevance of oil-brine interactions », *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 190, p. 13, juill. 2020, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107036.
- [3] B. P. Engler et L. A. Harrah, « Viscosity and density of 2-Methyltetrahydrofuran as a function of temperature », *Sandia Laboratories*, vol. 10, n° 13, p. 15, 1979.
- [4] C. Wohlfarth, M. D. Lechner, H. Landolt, R. Börnstein, et W. Martienssen, *Numerical data and functional relationships in science and technology: new series. Group 4 Vol. 24: Physical chemistry Surface tension of pure liquids and binary liquid mixtures: supplement to IV/16*. Berlin: Springer, 2008.
- [5] B. Esteban, J.-R. Riba, G. Baquero, A. Rius, et R. Puig, « Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils », *Biomass and Bioenergy*, vol. 42, p. 164-171, juill. 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2012.03.007.
- [6] M. Iwashashi, Y. Yamaguchi, Y. Ogura, et M. Suzuki, « Dynamical structures of normal alkanes, alcohols, and fatty acids in the liquid state as determined by viscosity, self-diffusion coefficient, infrared spectra, and ¹³C NMR spin-lattice relaxation time measurements », *The Chemical Society of Japan*, vol. 63, n° 8, p. 2154-2158, 1990, doi: <https://doi.org/10.1246/bcsj.63.2154>.
- [7] E. A. Melo-Espinosa, Y. Sanchez-Borroto, M. Errasti, R. Piloto-Rodriguez, R. Sierens, J. Roger-Riba, et A. Christopher-Hansen, « Surface Tension Prediction of Vegetable Oils Using Artificial Neural Networks and Multiple Linear Regression », *Energy Procedia*, vol. 57, p. 886-895, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.10.298.
- [8] D. J. L. Prak, J. S. Cowart, A. M. McDaniel, et P. C. Trulove, « Density, Viscosity, Speed of Sound, Bulk Modulus, Surface Tension, and Flash Point of Binary Mixtures of n-Hexadecane + Ethylbenzene or + Toluene at (293.15 to 373.15) K and 0.1 MPa », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, p. 3571-3585, 2014, doi: [dx.doi.org/10.1021/je500498m](https://doi.org/10.1021/je500498m).
- [9] M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto, et N. Bignell, « Recommended table for the density of water between 0 C and 40 C based on recent experimental reports », *Metrologia*, vol. 38, n° 4, p. 301-309, août 2001, doi: 10.1088/0026-1394/38/4/3.
- [10] J. R. Coe et T. B. Godfrey, « Viscosity of Water », *Journal of Applied Physics*, vol. 15, n° 8, p. 625-626, août 1944, doi: 10.1063/1.1707481.
- [11] M. Moiré, « Etude des propriétés interfaciales eau/huile/tensioactifs par microfluidique: application à l'EOE chimique », Thèse de doctorat de Physico-chimie, Université Pierre et Marie Curie, 2015.
- [12] A. B. Fuseni, B. H. Al-Zahrani, A. J. Al-Shehri, et A. M. AlSofi, « Evaluation of Surfactants Wettability Alteration Using the Washburn Contact Angle Method », in *SPE International Heavy Oil Conference and Exhibition*, Kuwait City, Kuwait, 2018, p. 8. doi: 10.2118/193751-MS.
- [13] S. Kirdponpattara, M. Phisalaphong, et B. Z. Newby, « Applicability of Washburn capillary rise for determining contact angles of powders/porous materials », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 397, p. 169-176, mai 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.01.033.
- [14] N. R. Morrow et G. Mason, « Recovery of oil by spontaneous imbibition », *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 6, p. 321-337, 2001.

Chapitre 3 : Étude des systèmes liquide-graines oléagineuses

- [15] J. J. Sheng, « Chapter Nine : EOR mechanisms of wettability alteration and its comparison with IFT », in *Enhanced Oil Recovery in Shale and Tight Reservoirs*, Elsevier, 2020, p. 213-278. doi: 10.1016/B978-0-12-815905-7.00009-8.
- [16] E. Amott, « Observations Relating to the Wettability of Porous Rock », *Transactions of the AIME*, vol. 216, n° 01, p. 156-162, déc. 1959, doi: 10.2118/1167-G.
- [17] S. M. Ma, X. Zhang, N. R. Morrow, et X. Zhou, « Characterization of wettability from spontaneous imbibition measurements », *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol. 38, n° 13, p. 8, 1999.
- [18] C. Neinhuis et W. Barthlott, « Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces », *Annals of Botany*, vol. 79, n° 6, p. 667-677, 1997, doi: 10.1006/anbo.1997.0400.
- [19] D. R. Schuchardt et J. C. Berg, « Liquid transport in composite cellulose - Superabsorbent fiber networks », *Wood fiber Sci.*, vol. 23, p. 342-57, 1991.
- [20] I. Pezron, G. Bourgain, et D. Quéré, « Imbibition of a Fabric », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 173, p. 319-327, 1995, doi: 10.1006/JCIS.1995.1331.
- [21] L. Labajos-Broncano, M. L. González-Martín, J. M. Bruque, et C. M. González-García, « Comparison of the Use of Washburn's Equation in the Distance-Time and Weight-Time Imbibition Techniques », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 233, n° 2, p. 356-360, 2001, doi: 10.1006/jcis.2000.7283.
- [22] D. Geogiou et E. P. Kalogianni, « Height-time and weight-time approach in capillary penetration: Investigation of similarities and differences », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 495, p. 149-156, juin 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.02.004.
- [23] J. Ha et H.-Y. Kim, « Capillarity in Soft Porous Solids », *Annual Reviews*, vol. Annual Review of Fluid Mechanics, p. 22, 2019, doi: <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-010518-040419>.
- [24] A. Alghunaim, S. Kirdponpattara, et B. Z. Newby, « Techniques for determining contact angle and wettability of powders », *Powder Technology*, vol. 287, p. 201-215, janv. 2016, doi: 10.1016/j.powtec.2015.10.002.
- [25] E. Kissa, « Capillary sorption in fibrous assemblies », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 83, n° 1, p. 265-272, sept. 1981, doi: 10.1016/0021-9797(81)90031-X.
- [26] A. Rafsanjani, D. Derome, et J. Carmeliet, « Poromechanical modeling of moisture induced swelling anisotropy in cellular tissues of softwoods », *RSC Advances*, vol. 5, n° 5, p. 3560-3566, 2015, doi: 10.1039/C4RA14074E.
- [27] S.-J. Tenne, J. Kinzel, M. Arlt, F. Sibilla, M. Bocola, et U. Schwaneberg, « 2-Methyltetrahydrofuran and cyclopentylmethylether: Two green solvents for efficient purification of membrane proteins like FhuA », *Journal of Chromatography B*, vol. 937, p. 13-17, oct. 2013, doi: 10.1016/j.jchromb.2013.07.021.
- [28] E. Damergi, J.-P. Schwitzguébel, D. Refardt, S. Sharma, C. Holliger, et C. Ludwig, « Extraction of carotenoids from *Chlorella vulgaris* using green solvents and syngas production from residual biomass », *Algal Research*, vol. 25, p. 488-495, juill. 2017, doi: 10.1016/j.algal.2017.05.003.
- [29] S. S. de Jesus, G. F. Ferreira, L. V. Fregolente, et R. Maciel Filho, « Laboratory extraction of microalgal lipids using sugarcane bagasse derived green solvents », *Algal Research*, vol. 35, p. 292-300, nov. 2018, doi: 10.1016/j.algal.2018.09.001.
- [30] A. M. AlSofi, Z. F. Kaidar, et A. B. Fuseni, « Investigation of Wettability Alteration Processes for Carbonates using the Washburn Contact Angle Method with Two Sorption Fluids », présenté à International Petroleum Technology Conference, Dhahran, Kingdom of Saudi Arabia, 2020. doi: 10.2523/IPTC-19622-MS.

Chapitre 4 : Étude et développement d'un procédé d'extraction aqueuse assistée par tensioactifs

1. Introduction	171
2. Matériels.....	172
2.1. Tourteau de colza.....	172
2.2. Solutions de tensioactifs	172
3. Méthodes	174
3.1. Diffusion aqueuse assistée par tensioactifs.....	174
3.1.1. Principe	174
3.1.2. Protocole expérimental	175
3.2. Pressage assisté par tensioactifs.....	175
3.2.1. Protocole expérimental	176
3.2.2. Étude paramétrique et modélisation du procédé par la méthodologie des plans d'expériences	177
4. Résultats et discussion.....	181
4.1. Diffusion aqueuse assistée par tensioactifs.....	181
4.1.1. Observations préliminaires	181
4.1.2. Étude de l'effet de la durée d'extraction.....	182
4.1.3. Étude de l'effet de la concentration en tensioactif.....	184
4.1.4. Étude de l'effet du nombre de g appliqué pendant la centrifugation.....	185
4.1.5. Diffusion aqueuse et pressage mécanique	185
4.2. Pressage assisté par tensioactifs.....	186
4.2.1. Tests préliminaires	186
4.2.2. Étude paramétrique et modélisation du procédé de pressage assisté par tensioactifs.....	187
5. Synthèse de l'étude et du développement d'un procédé d'extraction aqueuse assistée par des tensioactifs	193
Références	195

1. Introduction

Le procédé d'extraction d'huile par une solution aqueuse de tensioactifs (SAEP) consiste à introduire la matière oléagineuse dans une solution aqueuse dans laquelle l'huile y serait miscible grâce aux tensioactifs rigoureusement choisis. Toutefois, ce procédé n'est encore que très peu étudié. La compréhension des phénomènes et des mécanismes gouvernant cette technique d'extraction, tel que cela a été décrit dans les chapitres 2 et 3, a permis de définir les conditions de formulation (choix du tensioactif, concentration, quantité de sel) qui conduisent à une tension interfaciale ultra-faible permettant ainsi de solubiliser efficacement l'huile de colza en microémulsion. De plus, les tensioactifs joueraient aussi un rôle dans le détachement de l'huile de la surface du tourteau de colza. Ce détachement serait le plus élevé lorsque des forces externes, telles que des forces centrifuges, sont appliquées.

Dans ce chapitre, la capacité des formulations développées dans les chapitres précédents, à extraire l'huile contenue dans les graines est maintenant étudiée. Pour ce faire, des graines de colza ($48,0 \pm 1,5$ % d'huile) ont été pressées et le tourteau gras obtenu ($20,7 \pm 1,1$ % d'huile) a été utilisé en tant que matière première. Deux méthodes d'extraction ont été mises en œuvre : (1) L'extraction solide/liquide par diffusion sous agitation en utilisant l'eau comme solvant en présence ou non de tensioactif, tel que présenté dans la littérature, et (2), le pressage assisté par tensioactif qui consiste à imbiber le tourteau gras avec les solutions d'eau/tensioactifs, puis à presser la pâte obtenue. Dans ce chapitre nous présenterons la méthodologie expérimentale des travaux, puis les principaux résultats obtenus.

2. Matériels

Dans ce chapitre, la matière première considérée (tourteau) est la même que celle utilisée précédemment au chapitre 3. Les tensioactifs sont également ceux qui ont été sélectionnés à l'issue du chapitre 2. Les caractéristiques essentielles du tourteau et des tensioactifs utilisés ainsi que les conditions de leur mise en œuvre sont rappelées brièvement ci-dessous.

2.1. Tourteau de colza

Rappelons que, procéder directement à l'extraction aqueuse à partir des graines de colza ne nous semble pas utile, puisque l'extraction mécanique permet d'obtenir une grande partie de l'huile de colza de façon sécuritaire, et l'huile obtenue est de grande qualité. C'est pourquoi, l'étude de l'extraction aqueuse a été conduite sur du tourteau de colza partiellement déshuilé (teneur résiduelle en huile de $22,7 \pm 1,2$ % sur une base sèche), ce qui n'a jamais été présenté dans la littérature.

Ce tourteau provient du même lot produit lors de l'étude de la mouillabilité (Chapitre 3). Ses principales caractéristiques physicochimiques sont rappelées dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Propriétés physicochimiques des solides à l'étude

Tourteaux gras partiellement déshuilé	
Teneur en eau (%)	$8,7 \pm 0,2$
Teneur en huile (%)	$20,7 \pm 1,1$
Taille des particules	
D _{4,3} (µm)	283 ± 5
D _{3,2} (µm)	118 ± 2
D ₅₀ (µm)	259 ± 2

2.2. Solutions de tensioactifs

Les tensioactifs sélectionnés précédemment, soit les quatre tensioactifs rallongés fournis par Sasol et le tensioactif agrosourcé Tween 80 (Figure 4-1) ont été utilisés séparément. Les conditions optimales de leur formulation (Chapitre 2) sont rappelées dans le Tableau 4-2.

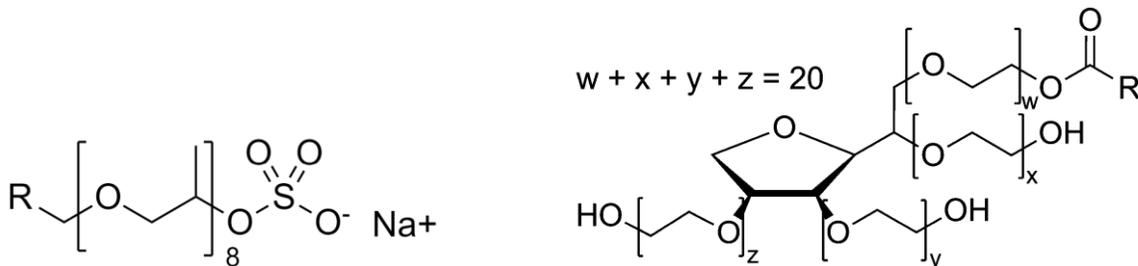


Figure 4-1 : Rappel des structures des tensioactifs rallongés (Gauche) et du Tween 80 (droite)

Tableau 4-2 : Formulations optimales des solutions aqueuses pour la solubilisation de l'huile de colza

Tensioactif	Concentration en tensioactif (%)	Concentration en sel (%)
G12	0,063 ± 0,011	8 ± 0,5
123	0,065 ± 0,014	11 ± 0,5
145	0,066 ± 0,011	9 ± 0,5
G16	0,061 ± 0,011	7,5 ± 0,25
Tween 80	0,010 ± 0,005	17 ± 0,5

Pour rappel, la concentration en tensioactifs dans une formulation optimale est la concentration minimale afin d'obtenir la plus faible tension interfaciale (concentration micromicellaire critique – $C_{\mu C}$).

La préparation des solutions a donc été effectuée à cette $C_{\mu C}$ (« 1 $C_{\mu C}$ »). Cependant, en augmentant la concentration en tensioactifs, il est attendu que le système de type Winsor III, triphasique, se transforme, en système de type Winsor IV, monophasique, ce qui en théorie, maximise la quantité d'huile solubilisée (cf. section 3.2.3.2. du Chapitre 1) [1]. C'est pourquoi des solutions plus concentrées en tensioactifs ont également été préparées : 15 $C_{\mu C}$, 75 $C_{\mu C}$, 160 $C_{\mu C}$ ou 250 $C_{\mu C}$.

3. Méthodes

Plusieurs méthodes d'extraction ont été étudiées à l'échelle laboratoire. D'abord, le procédé de diffusion aqueuse assistée de tensioactifs (Surfactant Aqueous Extraction Process – SAEP) décrit dans la littérature (1) a été mis en œuvre. L'effet de plusieurs variables du procédé, dont le temps, la concentration en tensioactifs et l'application de forces centrifuges, a été étudié. Ensuite, afin d'améliorer les performances de ce procédé, il a été couplé à une extraction mécanique (2) pour finir par un procédé de pressage assisté par tensioactifs (3) (Figure 4-2).

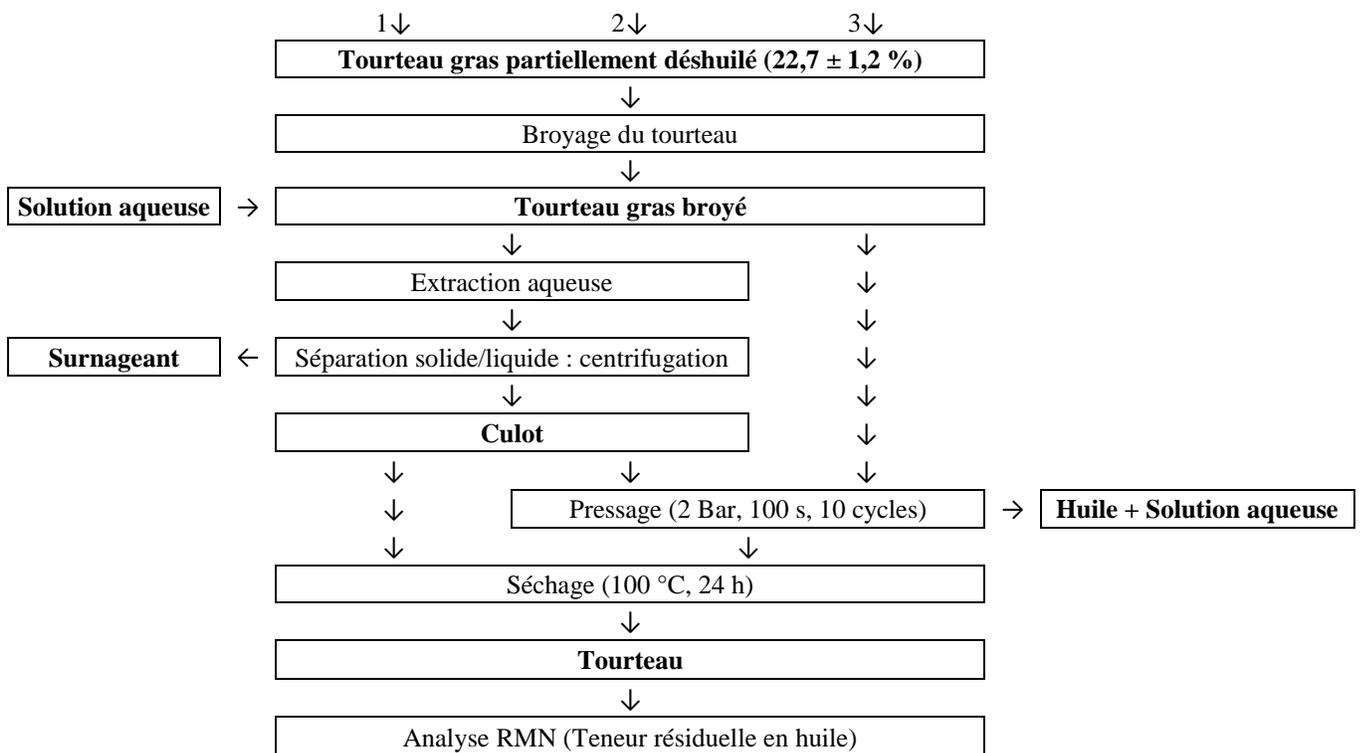


Figure 4-2 : Méthodologie expérimentale

3.1. Diffusion aqueuse assistée par tensioactifs

Le procédé d'extraction aqueuse assisté par des tensioactifs a d'abord été décrit dans la littérature par Do et Sabatini en 2010 [2] et a été étudié par quelques autres équipes [3]–[10].

3.1.1. Principe

Ce procédé (Figure 4-2 (1)) se base sur le même principe que le procédé conventionnel d'extraction à l'hexane. En effet, l'hexane est remplacé, ici, par une solution aqueuse contenant des tensioactifs précisément sélectionnés. L'ajout des tensioactifs permet de réduire la tension interfaciale afin de

solubiliser l'huile dans la solution aqueuse en formant une microémulsion. Les valeurs ultra-faibles de tension interfaciale atteintes permettent ainsi la miscibilité spontanée de ces deux liquides.

3.1.2. Protocole expérimental

La diffusion a été réalisée dans un bécher de 250 mL sous agitation et à température ambiante. Pour ce faire, 20 g de tourteau de colza et 180 g du solvant d'extraction (solution aqueuse assistée ou non de tensioactifs) y ont été versés afin d'obtenir un ratio solide/liquide (RSL) comparable à celui de la littérature.

Ensuite, le mélange a été mis sous une agitation magnétique (250 rpm) continue. Cette valeur est arbitraire et moyenne par rapport à la littérature puisque, selon la littérature, ce paramètre n'a pas prouvé d'impact sur l'augmentation des rendements. Le temps d'extraction a été varié de 5 à 60 min.

À la fin de l'extraction, le mélange est centrifugé (Heraeus, Multifuge 3 S-R, Kendro, Allemagne) pendant 30 minutes, une durée considérée comme étant longue, afin de séparer au maximum les phases récupérées, idéalement : un résidu solide sous forme de culot et un surnageant liquide formé d'une phase aqueuse de tensioactifs et d'une phase huileuse superposées. Les forces centrifuges ont été variées de 4 000 à 12 000 g.

Lorsque cela était possible, après centrifugation, les phases étaient ensuite séparées afin de les analyser. Le résidu solide était séché dans une étuve à 100 °C pendant 24 h puis analysé par Soxhlet pour déterminer sa teneur en huile résiduelle (t_r). Un bilan de matière permet de déterminer la quantité d'huile extraite et de calculer le rendement d'extraction Rdt (%) à l'aide de l'Éq. 4-1 :

$$\text{Rdt} = \frac{t_i - t_r}{t_i} \cdot 100 \quad \text{Éq. 4-1}$$

Avec t_r la teneur résiduelle en huile dans le résidu solide et t_i la teneur initiale en huile contenue dans les graines de colza. La teneur initiale en huile des graines de colza était de $48,0 \pm 1,5$ g / 100 g ce qui a été considéré comme étant 100 % de l'huile totale à extraire.

3.2. Pressage assisté par tensioactifs

À partir des résultats obtenus lors de la diffusion aqueuse assistée par tensioactifs et des conclusions du Chapitre 3, il nous a semblé intéressant d'appliquer une étape d'extraction mécanique par pressage, sur la phase solide avant séchage afin d'en extraire davantage d'huile (Figure 4-2 (2)).

Il a rapidement été imaginé un procédé alternatif (Figure 4-2 (3)) qui consiste à simplement imbiber le tourteau broyé avec une solution aqueuse de tensioactifs immédiatement avant d'appliquer un pressage mécanique pour extraire l'huile soluble dans ce solvant. Le mélange se fait de façon manuelle pendant environ 30 secondes afin d'humidifier l'entièreté du tourteau.

3.2.1. Protocole expérimental

Le pressage a été réalisé à l'aide d'une micro-presse (Stable Micro Systems, Royaume-Uni – Figure 4-3). La micro-presse TA-HDi est constituée d'une microcellule de pressage (Figure 4-4), d'un piston et d'un système de régulation des paramètres opératoires (vitesse de déplacement, pression, temps de pressage,) d'un collier chauffant et d'un logiciel (Texture expert exceed) qui permet de paramétrer la presse et de tracer les courbes d'évolution de la force en fonction du temps.

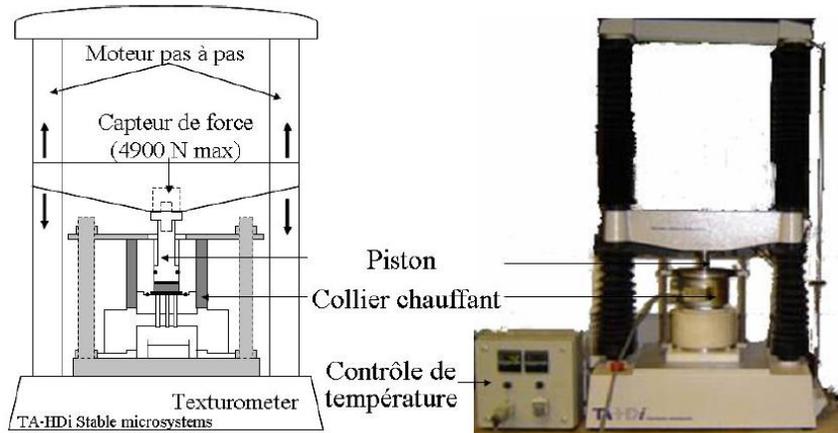


Figure 4-3 : Photographie de la micro-presse Stable Micro Systems [11]

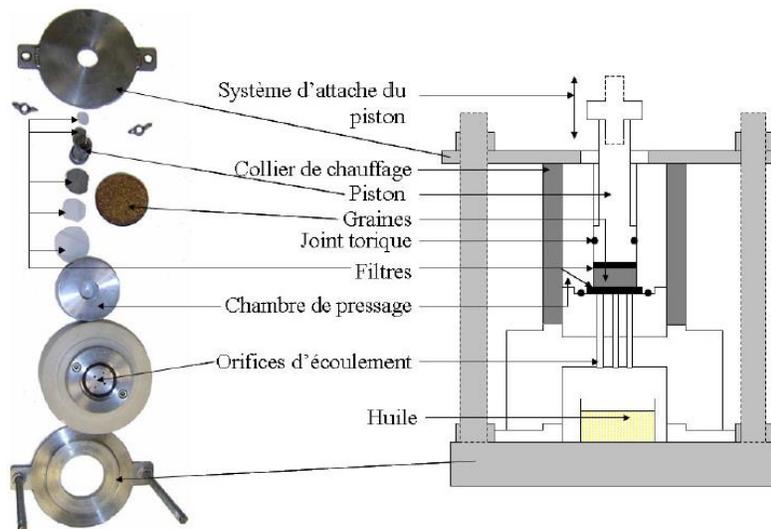


Figure 4-4 : Pièces et assemblage de la microcellule de pressage [11]

Deux types d'échantillons ont été pressés : (1) le culot contenant le résidu solide (60 % d'humidité) obtenu après diffusion et centrifugation comme expliqué dans la section 3.1.2 et (2) le tourteau broyé et qui a été imbibé avec les solutions aqueuses de tensioactifs tel que présenté à la section 3.2.

Des tests préliminaires ont été effectués afin de mettre au point le protocole expérimental optimisé comme suit : 10 g de la matière à presser sont placés dans la chambre de pressage avec un filtre en dessous pour éviter de colmater les orifices de drainage du liquide situés en dessous. Quand la température est atteinte, le piston va compresser la matière à une vitesse de 0,01 mm/s jusqu'à atteindre la pression de travail, 2 bars, qui sera maintenue constante au cours la durée d'un cycle de pressage, qui est de 100 s. Le liquide s'écoule par les perforations se trouvant en bas de la chambre de compression et le gâteau solide est récupéré. Ce dernier est malaxé, durant 10 secondes, pour ensuite recommencer un autre cycle de pressage identique au précédent. La matière est malaxée afin de mimer l'aération de la matière dans une presse à vis. L'opération est répétée 10 fois. À la fin du dernier cycle de pressage, le tourteau est séché à l'étuve (100 °C) pendant 24 h, puis analysé par RMN pour déterminer sa teneur en huile résiduelle et calculer le rendement d'extraction.

Dans cette étude, deux types de tensioactifs (G12 et Tween 80) ont été utilisés et testés à deux concentrations différentes (concentration optimale de 1 C_μC et 75 fois la concentration optimale). Une solution aqueuse sans tensioactif a également été utilisée comme témoin. L'effet des autres variables opératoires a été étudié selon un plan d'expériences afin d'optimiser le procédé.

3.2.1.1. Analyses RMN

La teneur en huile a également été mesurée par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Les essais ont été réalisés dans les laboratoires TERRES INOVIA (Ardon, France). L'appareil Minispec Plus (Bruker, Etats-Unis) a été utilisé.

La manipulation consiste à introduire quelques grammes de matière dans la chambre de mesure. Un champ magnétique pulsé met en résonance le proton hydrogène des composés liquides du solide, le tourteau. Le signal obtenu est comparé à celui d'une gamme étalon, préalablement mesuré, afin de déduire la quantité d'huile correspondante. Il s'agit d'une méthode de mesure très rapide (de l'ordre d'une minute) et non destructive.

3.2.2. Étude paramétrique et modélisation du procédé par la méthodologie des plans d'expériences

Le choix de la méthodologie des plans d'expériences a pour objectif d'améliorer les performances de la recherche par l'organisation optimale des essais. La réalisation d'un plan permet d'obtenir des résultats fiables tout en ayant peu d'essais à effectuer et ainsi à un faible coût.

Pour modéliser le procédé à l'étude et, par la même occasion, optimiser les rendements d'extraction, un plan composite centré a été mis en œuvre. Par rapport à un plan factoriel complet, le plan composite est idéal puisqu'il permet, dans le cas où un modèle linéaire, réalisé dans la cadre d'un plan factoriel complet, ne serait pas accepté, de poursuivre la démarche sur un modèle du 2^e degré [12]. Dans ce cas, le domaine expérimental est formé des essais associés au plan factoriel

complet à deux niveaux, d'essais au centre du domaine et de deux essais en étoile par facteur à l'étude. Un exemple de plan composite centré à trois facteurs est illustré en Figure 4-5.

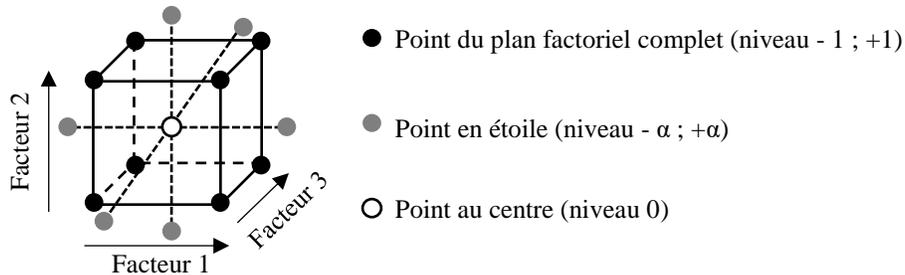


Figure 4-5 : Représentation d'un plan composite centré à 3 facteurs

Trois facteurs expérimentaux souvent cités dans la littérature comme ayant un effet notable sur le rendement, ont été choisis : le taux d'imbibition (I), la température (T) et le nombre de cycle de compression (NbC). D'autre part, nous avons opté pour un plan composite centré pour chaque solution étudiée et avons donc considéré un plan d'expériences distinct pour chaque formulation aqueuse : l'eau seule à titre de témoin, le tensioactif G12 à la concentration optimale et à 75 fois cette concentration, et enfin le tensioactif Tween 80 à la concentration optimale et à 75 fois cette concentration. Il en résulte cinq plans composites centrés comportant chacun une série de 20 essais : 8 essais réalisés suivant un plan factoriel complet à deux niveaux ($N_F = 2^3 = 8$), 6 essais en étoiles ($N_A = 2 \cdot 3 = 6$) dont le niveau, α , est fixé à 1,68 ($\alpha = N_F^{1/4} = 1,68$) afin que la variance de la réponse prévue par le modèle ne dépende que de la distance au centre du domaine [12], et finalement, le point au centre qui est répété un certain nombre de fois. Dans notre cas, 6 répétitions du point au centre ($N_0 = 6$) ont été choisies afin d'assurer une fiabilité uniforme et constante à l'intérieur du domaine exploré. Ceci résulte en un nombre total de 100 expériences réalisées.

En utilisant cette approche, l'effet de chaque facteur indépendant, ainsi que les interactions entre les facteurs, sont alors identifiés et permettent de modéliser précisément les rendements en fonction des conditions expérimentales.

Le domaine expérimental, pour les cinq plans d'expériences, est présenté dans le Tableau 4-3. Les niveaux ont été fixés sur la base des données de la littérature, et en respectant les limites d'utilisation de l'équipement.

Tableau 4-3 : Domaine expérimental pour les plans d'expériences

Facteur	Niveau				
	- α	-1	0	+1	+ α
Taux d'imbibition (I) (Liquide : Solide)	2,3 : 7,7	3 : 7	4 : 6	5 : 5	5,7 : 4,3
(Fraction massique)	0,23	0,3	0,4	0,5	0,57
Température (°C) (T)	20	30	45	60	70
Nombre de cycle de compression (NbC)	2	4	7	10	12

Les conditions opératoires à appliquer à chaque essai du plan d'expériences ont ensuite été déterminées selon la matrice des essais [12], présentée dans le Tableau 4-4.

Tableau 4-4 : Matrice des essais pour un plan composite centré à 3 facteurs

Essais	I	T	NbC
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	- α	0	0
10	α	0	0
11	0	- α	0
12	0	α	0
13	0	0	- α
14	0	0	α
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

La première étape de l'analyse d'un plan d'expériences de type factoriel est souvent associée à l'étude d'une grandeur appelée « effet moyen du facteur » calculée, dans le cas de l'étude de 3 facteurs, selon l'équation suivante [12] :

$$Effet = \frac{1}{8} (\sum rdt_{+1} - \sum rdt_{-1}) \quad \text{Éq. 4-2}$$

où $\sum rdt_{+1}$ représente la somme des rendements lorsque le facteur considéré est au niveau +1 et $\sum rdt_{-1}$ représente la somme des rendements lorsque le facteur considéré est au niveau -1. La valeur absolue de l'effet donne une indication sur l'importance du facteur considéré : plus la valeur est élevée (en valeur absolue), plus l'effet sur le rendement sera considéré comme important. Quant au signe, il donne une indication sur le sens de l'effet. Un effet négatif indiquera que, pour augmenter le rendement en huile, il faut se placer au niveau -1 du facteur (et vice-versa).

Ensuite, la comparaison de la moyenne des rendements des essais correspondant au centre du domaine expérimental (niveau 0) aux moyennes des rendements lorsque le facteur considéré est au niveau +1, d'une part, et au niveau -1, d'autre part, permet de nous guider sur le type de modèle à produire pour représenter le rendement en fonction des facteurs. Des moyennes alignées permettent d'identifier une relation linéaire de premier degré entre les facteurs. Dans le cas où les moyennes ne sont pas alignées, la réalisation des essais en étoile est d'autant plus justifiée puisqu'un modèle

Chapitre 4 : Étude et développement d'un procédé d'extraction aqueuse assistée par tensioactifs

de degré supérieur devrait mieux caractériser l'effet des facteurs. En effet, si ces trois moyennes ne sont pas alignées, c'est un modèle de degré 2 tel que celui présenté dans l'équation 4-3, qui doit être recherché pour mieux décrire l'effet des facteurs sur le rendement. Les résultats des essais dits « en étoile » sont alors indispensables.

$$RDT = a_0 + a_1I + a_2T + a_3NbC + a_{12}IT + a_{13}INbC + a_{23}T NbC + a_{123}I T NbC + a_{11}I^2 + a_{22}T^2 + a_{33}NbC^2 \quad \text{Éq. 4-3}$$

avec, dans notre cas,

a_0 , la moyenne de tous les essais,

a_1, a_2, a_3 , les effets moyens relatifs aux facteurs I, T et NbC respectivement,

a_{12}, a_{13}, a_{23} , les interactions entre les facteurs I et T, I et NbC, T et NbC respectivement,

a_{123} , l'interaction entre les 3 facteurs,

a_{11}, a_{22}, a_{33} , les coefficients des termes quadratiques.

L'analyse statistique des effets, des interactions et des coefficients quadratiques du modèle peut être réalisée à l'aide d'un logiciel approprié. Dans notre cas, nous avons utilisé l'outil de régression linéaire du logiciel Excel. Une probabilité ou p-value de 0,05 (\Leftrightarrow risque $\alpha < 5\%$) a été retenue pour considérer comme significatif un effet, une interaction ou un coefficient quadratique afin d'écrire le modèle correspondant. Les modèles sont vérifiés à l'aide d'un coefficient de détermination (R^2) et d'une probabilité (p-value) aussi évaluée comme significative sous 5 %. Dans le cas d'un modèle linéaire, toutes les interactions et tous les coefficients quadratiques sont non significatifs.

Finalement, en rassemblant les données des cinq plans obtenus (un par type de solution aqueuse), il est aussi possible d'analyser l'effet de deux facteurs supplémentaires : le type de tensioactif, et la concentration en tensioactif. Pour cela, ce sont les effets sur le gain en rendement dû à l'ajout de tensioactifs, qui seront analysés sans que cela ne nécessite de nouveaux essais.

4. Résultats et discussion

4.1. Diffusion aqueuse assistée par tensioactifs

L'étude de la diffusion en milieu aqueux assistée par des tensioactifs a été effectuée suivant le procédé décrit dans la littérature [2], [13] et précisé dans la partie 3.1 de ce chapitre. Avant d'analyser les effets de la durée d'extraction, de la concentration en tensioactifs et de l'accélération (nombre de g) utilisée lors de l'étape de centrifugation, quelques observations préliminaires doivent être commentées.

4.1.1. Observations préliminaires

À l'issue de la centrifugation, quelles que soient les conditions opératoires, trois phases ont été obtenues (Figure 4-6) : une fine phase d'huile à la surface, un culot solide composé d'amandes, jaunes, et de pellicules, noires, et entre les deux, une phase liquide, supposée être de nature aqueuse. Toutefois, cette phase centrale était plutôt jaunâtre, indiquant la présence de composés autres que le sel et le tensioactif.

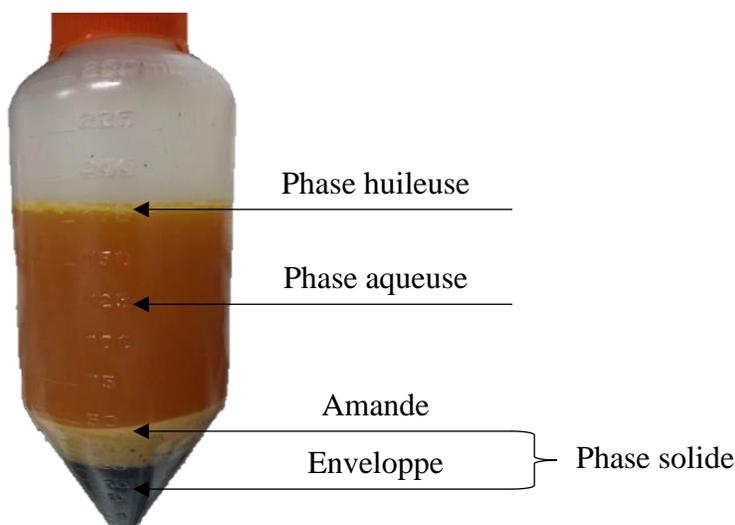


Figure 4-6 : Photographie des phases obtenues suite à la centrifugation de la solution obtenue après extraction (Exemple : tensioactif G12 à concentration optimale, 30 minutes d'agitation, centrifugation 4000 g – 30 minutes)

Des images prises par microscopie optique de la phase aqueuse sont présentées en Figure 4-7. Elles montrent notamment la structure d'une émulsion, avec des gouttelettes (d'huile) dispersées. Des fines particules et des agrégats de gouttelettes sont aussi visibles.

Plusieurs essais de déstabilisation de cette phase centrale ont alors été tentés afin de récupérer l'huile sous forme libre. Des techniques de déstabilisation thermomécanique (centrifugation, filtration, décantation, congélation et chauffage par micro-ondes) et physicochimique

(modification du pH, de la teneur en sel ou l'ajout d'agent désémulsifiant) ont été testées. Cependant, aucune de ces tentatives n'a permis la déstabilisation de l'émulsion. Ce constat n'est toutefois pas étonnant puisque les formulations utilisées pour procéder à l'extraction d'huile permettent normalement la formation de microémulsions, c'est-à-dire de systèmes thermodynamiquement stables.

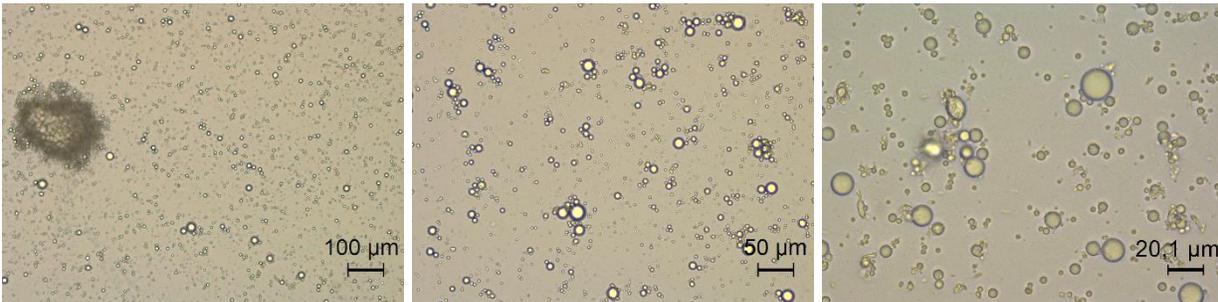


Figure 4-7 : Images par microscopie optique de la phase aqueuse de tensioactifs obtenue après extraction. (Exemple : tensioactif G12 à concentration optimale, 30 minutes d'agitation, centrifugation 4000 g – 30 minutes)

En parallèle, ces phases aqueuses ont été analysées en termes de teneur en protéines par la méthode Bradford, afin d'évaluer la teneur en protéines solubles coextraites. En moyenne, les émulsions comportaient 7,7 mg de protéines par mL, d'où une stabilité encore plus importante des émulsions formées.

C'est ainsi que, pour le calcul des rendements d'extraction, nous avons opté pour une détermination de la teneur résiduelle en huile dans la phase solide plutôt que la quantification de l'huile réellement extraite. L'objectif étant le même, obtenir un tourteau dont la teneur résiduelle en huile est inférieure à 5 % afin d'être dirigé vers l'alimentation animale.

4.1.2. Étude de l'effet de la durée d'extraction

Dans cette étude, les quatre tensioactifs rallongés ont été testés (G12, 123, 145 et G16) et des extractions sans tensioactif ont été réalisées comme témoins. La durée d'extraction a été variée de 5 à 60 min. À la fin de chaque extraction la teneur résiduelle en huile résiduelle a été mesurée et le rendement d'extraction a été calculé selon l'équation 4-1. Les rendements varient entre 68 et 87 % de l'huile totale. Il est à noter que l'étape d'extraction mécanique (graine brute à tourteau partiellement déshuilé) apporte à elle seule un rendement de 68 ± 2 %.

Comme la théorie des microémulsions dicte que la formation de ces systèmes est spontanée lorsque les composants sont présents dans les bonnes proportions [14], il est possible de poser l'hypothèse suivante : une fois la solution aqueuse de tensioactifs au contact du tourteau de colza contenant des résidus d'huile, l'huile se relâche dans les solutions aqueuses de tensioactifs de façon spontanée. Or, cette théorie n'est présentée que sur des systèmes eau-huile libres. Dans le cas où l'huile est

piégée dans la matière oléagineuse, il est juste d'évaluation l'impact du temps d'extraction sur le rendement. La Figure 4-8 montre l'évolution du rendement en l'huile en fonction du temps pour chaque formulation de tensioactifs rallongés (concentration optimale) ainsi que pour l'eau, considérée ici, comme témoin.

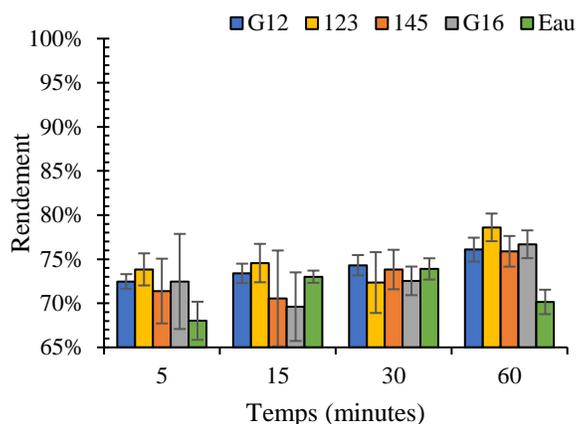


Figure 4-8 : Rendement en huile au cours du temps pour le procédé d'extraction aqueuse (Solution aqueuse de tensioactifs à concentration optimale, centrifugation 4000 g – 30 minutes) (nombre de répétition : 3)

De prime abord, aucune des extractions n'a permis d'obtenir un rendement supérieur à 76 % en 60 minutes. Une grande quantité d'huile reste donc toujours piégée dans le tourteau. De plus, il est possible de noter que des rendements en huile similaires ont été obtenus pour toutes les solutions aqueuses de tensioactifs étudiées. Les quatre tensioactifs, dans leur formulation optimale, semblent donc agir de façon équivalente.

Pour ce qui est de l'extraction à l'eau, on observe que le rendement est nul dans les premières minutes (< 70 %) et croit jusqu'à atteindre, au bout de 30 minutes, approximativement la même valeur que dans le cas des extractions avec tensioactif. Contrairement à nos attentes, un temps de contact de plus de 30 minutes semble avoir un effet négatif sur le rendement. Tel que vue au Chapitre 3, comme l'eau a un temps de latence très longue avant de s'adsorber sur le tourteau hydrophobe et ensuite de l'imbiber, ceci peut expliquer le rendement nul à 5 minutes d'extraction. En effet, le rendement est maintenu à 68 % obtenu par l'extraction mécanique seule.

En revanche, l'extraction d'huile semble plus rapide en présence des solutions aqueuses de tensioactifs qu'en présence d'eau seule. En effet, les rendements au bout de 5 minutes de contact avec les solutions de tensioactifs dépassent déjà les 70 %. Ceci est en accord avec la théorie de la « spontanéité » de formation des microémulsions lorsque la formulation est optimale. Il peut être vu que l'extraction d'huile est plus forte (5,3 % de gain de rendement par rapport à l'extraction mécanique seul) dans les cinq premières minutes là où l'eau seule ne présente pas encore de gain d'extraction. De plus, il est à noter qu'entre la 5^e et la 60^e minute d'extraction, le gain de rendement par rapport l'utilisation d'eau seule, augmente légèrement : il passe en moyenne, de 5,3 % à 8,8 %.

4.1.3. Étude de l'effet de la concentration en tensioactif

En présence d'une surface solide telle que le tourteau, il est possible de poser une deuxième hypothèse par rapport à l'efficacité des solutions aqueuses de tensioactifs. En effet, les tensioactifs peuvent-ils s'adsorber non seulement à l'interface eau-huile, mais aussi à la surface du tourteau ? Une réduction de la quantité de tensioactif disponible dans la phase aqueuse pourrait ainsi être ressentie et avoir pour effet de s'éloigner de la concentration optimale (Winsor III), diminuant ainsi la quantité effective de tensioactifs disponibles pour solubiliser l'huile. Ainsi, il semble justifier d'évaluer l'impact de la concentration en tensioactifs dans la solution aqueuse d'extraction sur le rendement. C'est pourquoi, des essais ont été réalisés à des concentrations plus élevées en tensioactif. Le tensioactif G12 a été choisi pour cette étude. Sa concentration a été variée entre la $C_{\mu C}$ et 250 fois la $C_{\mu C}$. Les résultats sont présentés en Figure 4-9.

On observe que les concentrations de 15 et 75 fois la $C_{\mu C}$ ont permis d'augmenter sensiblement le rendement. Le plus grand gain de rendement (11 %) est obtenu à 75 fois la $C_{\mu C}$. Augmenter la concentration au-delà n'a pas permis d'extraire davantage d'huile, bien au contraire une chute de rendement a été observée à 160 et 250 $C_{\mu C}$.

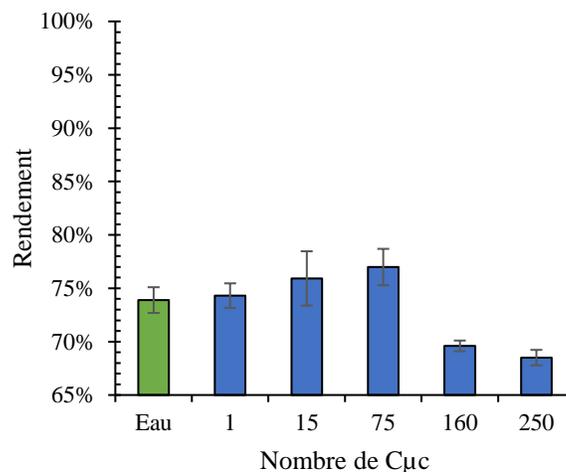


Figure 4-9 : Variation du rendement en huile en fonction de la concentration en tensioactifs (Tensioactifs G12, 30 minutes d'agitation, centrifugation 4000 g – 30 minutes) (nombre de répétition : 3)

Cette analyse ne confirme pas nécessairement l'adsorption des tensioactifs à la surface du tourteau, mais semble confirmer l'intérêt d'utiliser une concentration supérieure à celle de la $C_{\mu C}$ afin d'extraire un maximum d'huile. Au-delà d'une certaine concentration, les tensioactifs semblent nuire à l'extraction de l'huile. Toutefois, à ce jour, nous n'avons trouvé aucune explication physicochimique raisonnable aux différences observées pour les solutions à forte concentration en tensioactifs.

4.1.4. Étude de l'effet du nombre de g appliqué pendant la centrifugation

Dans la littérature, une grande variété de dispositifs et de vitesses de centrifugation a été mentionnée. De plus, au chapitre 3, il a été prouvé que le déplacement d'huile par les solutions de tensioactifs était très dépendant des forces externes appliquées. C'est pourquoi, une étude de l'étape de centrifugation, et en particulier de l'effet du nombre de g appliqué, a été menée. Les résultats sont présentés en Figure 4-10.

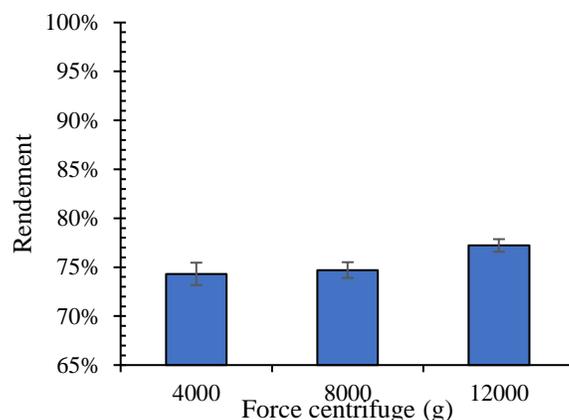


Figure 4-10 : Variation du rendement d'extraction en fonction de la force centrifuge (Tensioactifs G12 à concentration optimale, 30 minutes d'agitation, centrifugation 30 minutes) (nombre de répétition : 3)

Le passage de 4 000 g à 12 000 g apporte un gain de 3 % sur le rendement d'extraction. Ce gain semble être applicable au-delà de 8000 g.

Cependant, le rendement à 12000 g reste inférieur à 80%. Ce résultat laisse penser que, si l'huile peut être solubilisée dans la solution aqueuse de tensioactif, la force centrifuge appliquée n'est pas suffisante pour déplacer la totalité de l'huile du tourteau vers la phase aqueuse. Il a été ainsi décidé d'appliquer une troisième étape d'extraction, et en particulier un pressage mécanique, sur le culot obtenu après centrifugation pour essayer de récupérer le maximum d'huile restant dans le culot.

4.1.5. Diffusion aqueuse et pressage mécanique

Pour ce faire, quelques culots obtenus après extraction et centrifugation ont été soumis à des pressages mécaniques variables afin d'obtenir un déshuilage supplémentaire. Les tourteaux obtenus ont ensuite été analysés pour déterminer leur teneur résiduelle en huile. Ainsi, par exemple, à partir des culots obtenus lors de l'extraction aqueuse en présence du tensioactif G12 à 1 C_μC, il a été possible de pousser l'extraction jusqu'à 86 % de rendement. Toutefois, par manque de temps, ces expériences n'ont pas été plus spécifiquement développées. Nous avons préféré une voie qui nous semblait encore plus prometteuse : le « pressage assisté par tensioactifs ». Les résultats sont présentés dans la partie suivante de ce manuscrit.

4.2. Pressage assisté par tensioactifs

Pour rappel, le pressage assisté par tensioactifs consiste à imbiber le tourteau broyé avec une solution aqueuse de tensioactif puis à appliquer un pressage mécanique directement sur ce mélange pour extraire l'huile solubilisée dans la solution aqueuse et non sur le culot après centrifugation.

4.2.1. Tests préliminaires

Quelques essais préliminaires ont eu pour but d'étudier l'effet de l'augmentation du Ratio Solide-Liquide (RSL) (qui n'était que de 20/180 dans le cas du procédé de diffusion aqueuse assistée par tensioactifs) tout en diminuant le nombre d'opérations unitaires.

Les résultats obtenus avec le tensioactif G12 à 1 ou 75 C μ C sont présentés sur la Figure 4-11. Le taux d'imbibition a été fixé à 50%, ce qui représente un RSL 5 fois plus élevé que ceux vu dans la littérature.

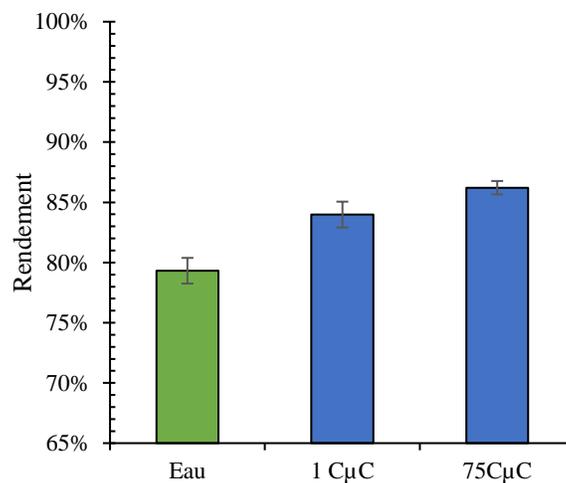


Figure 4-11 : Variation du rendement en huile en fonction de la concentration en tensioactifs (Tensioactifs G12, Extraction : 2 Bar, 100 secondes, 10 pressages, RSL de 0,5) (nombre de répétition : 3)

Une fois de plus, les résultats montrent que la présence de tensioactifs permet d'extraire davantage d'huile que l'eau. De plus et par comparaison aux résultats précédents, le pressage assisté de tensioactif à lui seul permet d'extraire davantage d'huile que la diffusion aqueuse assistée seule. Ceci permet d'arriver à un rendement d'extraction d'un peu plus de 86 % avec le tensioactif G12 à 75 C μ C soit un gain en rendement de 18 %. Ce résultat nous a conduit à orienter nos travaux vers l'extraction par pressage après imbibition du tourteau avec une solution aqueuse de tensioactif. La section suivante sera dédiée à l'optimisation de cette voie d'extraction.

4.2.2. Étude paramétrique et modélisation du procédé de pressage assisté par tensioactifs

Pour rappel, les expériences d'extraction ont été réalisées à l'aide de cinq solutions aqueuses différentes (l'eau, deux solutions de tensioactifs -G12 ou Tween 80- à la $C_{\mu}C$ et deux autres à 75 $C_{\mu}C$), en faisant varier le taux d'imbibition (I), la température (T), et le nombre de cycles de compression (NbC). La matrice des effets obtenue suite à la réalisation des expériences est présentée à l'Annexe IV-1. Il est toutefois intéressant de noter que le rendement maximal (84,4 %) a été obtenu en présence du tensioactif Tween 80 à la plus forte concentration.

4.2.2.1. Effet des facteurs

Dans un premier temps, l'« effet moyen des facteurs » a été calculé à l'aide de l'équation 4-1. Les résultats sont présentés en Figure 4-12.

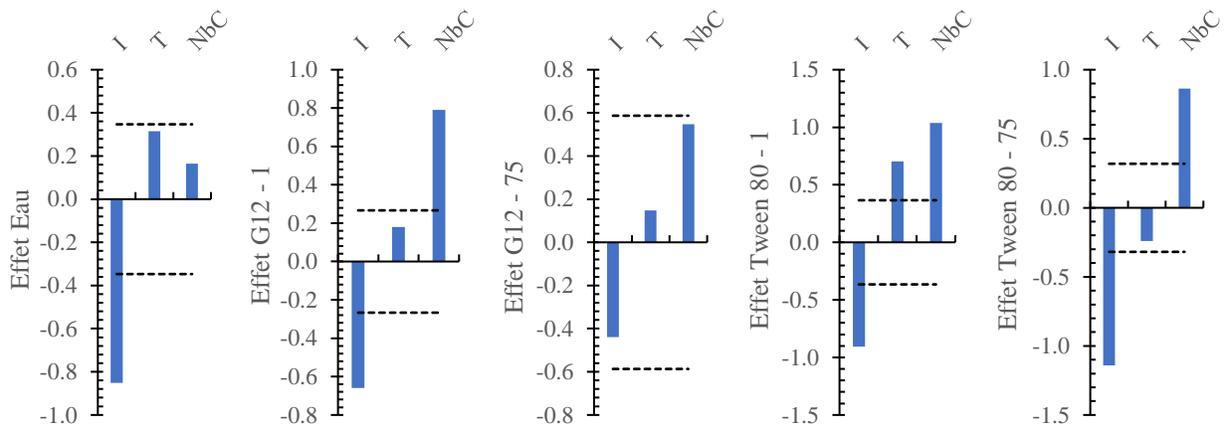


Figure 4-12 : Valeurs des effets de chaque facteur expérimental sur le rendement. I = Taux d'imbibition, T = Température, NbC = Nombre de cycle de compression. Lignes pointillées = erreur-type.

Il apparait de manière évidente que l'effet du taux d'imbibition, I, est toujours négatif, quelle que soit la solution aqueuse utilisée, alors que l'effet du nombre de cycles de compression et, à une exception près, celui de la température, sont positifs. Ceci indique dans une première approche que, pour augmenter le rendement en huile, il est préférable de travailler avec un taux d'imbibition plutôt bas (niveau -1, c'est-à-dire 0,3) que haut (niveau +1, c'est-à-dire 0,5) et un nombre de cycles de compression plutôt important (niveau +1, 10 cycles). L'effet du facteur température, quant à lui, doit être plus nuancé : dans tous les cas, il est toujours le plus faible des trois.

C'est pourquoi une analyse statistique a ensuite été réalisée. L'effet d'un facteur est alors considéré comme significatif lorsqu'il est supérieur (en valeur absolue) à l'erreur-type (représentée en lignes pointillées sur la Figure 4-12). En l'absence de tensioactif (Figure 4-12 gauche) l'effet associé au taux d'imbibition (I) est le plus élevé, en valeur absolue, et est le seul à être significatif. Ce facteur

I est aussi celui qui a l'effet le plus élevé dans le cas du pressage en présence de Tween 80 à 75 C μ C, mais avec ce tensioactif, l'effet du nombre de cycle de compression (NbC) est aussi significatif. Ces deux facteurs ont également un effet significatif dans le cas du pressage en présence du tensioactif G12 à 1 C μ C, mais leur importance est inversée. Pour le Tween 80 à faible concentration, il est intéressant de noter que tous les facteurs, y compris la température, semblent avoir un effet significatif, l'effet le plus important étant encore associé au nombre de cycle de compression (NbC). En revanche, aucun facteur n'est apparu comme ayant un effet significatif lors du pressage en présence du tensioactif G12 à 75 C μ C.

4.2.2.2. Linéarité du modèle

Afin d'identifier si un modèle du premier degré serait suffisant pour décrire et ainsi optimiser le procédé en fonction des conditions opératoires, il est possible de comparer la moyenne des rendements des essais répétés au centre du domaine expérimental (niveau 0) à la moyenne des rendements lorsque le facteur considéré est au niveau +1, d'une part, et à la moyenne des rendements lorsque le facteur considéré est au niveau -1, d'autre part. La Figure 4-13 présente un exemple de résultats obtenus dans le cas du pressage en présence du tensioactif Tween 80 à 75 C μ C. Les résultats pour les quatre autres solutions aqueuses sont répertoriés dans l'Annexe IV-2.

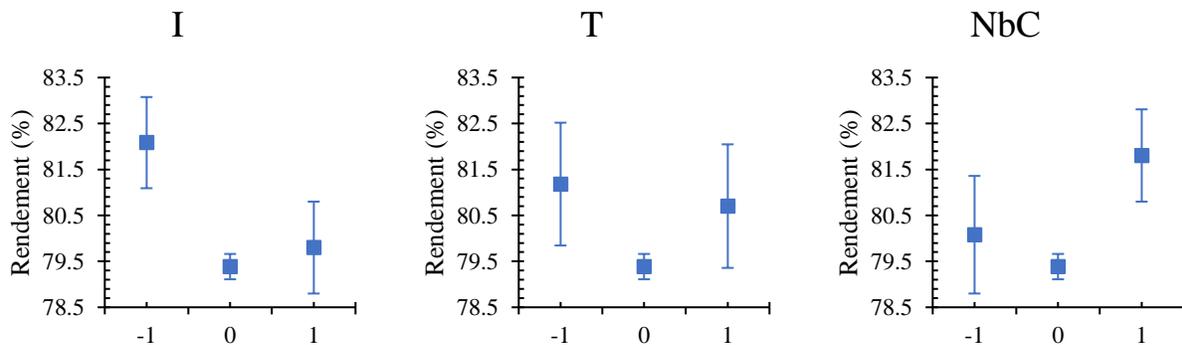


Figure 4-13 : Évaluation de la linéarité du modèle selon les résultats expérimentaux des extractions effectués à l'aide de la solution aqueuse du tensioactifs Tween 80 à forte concentration (75 C μ C)

La Figure 4-13 confirme les observations faites à propos des effets moyens des facteurs : en effet, les plus forts rendements sont obtenus lorsque le taux d'imbibition (I) est au niveau -1 et le nombre de cycle de compression (NbC) au niveau +1, tandis qu'il y a peu de différences de rendement entre les niveaux -1 et +1 de la température (T). En revanche, la fournit une information supplémentaire essentielle : les essais au centre (niveau 0) ont abouti aux rendements les plus faibles. Ainsi, le rendement n'évolue pas proportionnellement au taux d'imbibition (I), ni proportionnellement à la température (T), ni proportionnellement au nombre de cycle de

compression (NbC). Ainsi, un modèle non linéaire doit être recherché, ce qui justifie a posteriori la mise en œuvre d'un plan composite centré.

4.2.2.3. Modélisation

En considérant maintenant les 20 points expérimentaux correspondant à un type de solution aqueuse (Annexe IV-1), le rendement en huile a été modélisé en fonction des conditions opératoires, selon l'équation 4-3, grâce à l'outil de régression linéaire du logiciel Excel. Seuls les effets, interactions et coefficients quadratiques significatifs (p-value < 0,05) ont été retenus. Ainsi, un modèle a été obtenu pour chaque solution aqueuse. Chacun des modèles est présenté ci-dessous.

Tableau 4-5 : Modèles obtenus pour chaque solution aqueuse et leur fiabilité

Solvant	Modèle	R ²	p-value	Éq.
Eau	$Rdt = 78,6\%$	0,56	0,4	4-4
G12 – 1 C μ C	$Rdt = 78,0 - 0,94I + 0,89 NbC + 0,54I^2$	0,88	0,005	4-5
G12 – 75 C μ C	$Rdt = 78,3 - 0,91I + 0,64 NbC + 0,59I^2$	0,82	0,02	4-6
T80 – 1 C μ C	$Rdt = 78,9 - 1,11I + 0,66T + 1,12 NbC - 0,43IT + 0,45T NbC + 0,81I^2 + 0,39T^2 + 0,84 NbC^2$	0,95	<<0,05	4-7
T80 – 75 C μ C	$Rdt = 78,4 - 1,36I + 0,90 NbC + 0,77I^2 + 0,53 NbC^2$	0,91	0,001	4-8

D'abord, pour l'eau, aucun des facteurs n'a été révélé significatif bien que l'effet du taux d'imbibition se soit révélé significatif lors du calcul des effets moyens. Le « modèle » associé n'est donc qu'un rendement en huile constant, égal à 78,6 % justifié par un coefficient de détermination R² peu satisfaisant, 0,56, et une probabilité non significative : 0,4.

Pour la solution aqueuse de tensioactifs **G12 à 1 C μ C**, le modèle est heureusement mieux défini. Comme pressenti lors de l'étude des effets moyens, on retrouve dans ce modèle l'effet significatif négatif du taux d'imbibition et l'effet significatif positif du nombre de cycles de compression. S'y ajoute un effet quadratique du taux d'imbibition.

Le modèle change peu quand la concentration en ce tensioactif augmente (**G12 à 75 C μ C**), bien que l'étude des effets moyens n'ait pas mis en évidence d'effets significatifs dans ce cas.

Pour la solution aqueuse de tensioactifs **Tween 80 à 1 C μ C**, le modèle est plus complexe puisque les trois facteurs sont considérés comme significatifs ce qui est en accord avec l'étude des effets présentée précédemment. Il est à noter deux interactions significatives, celles avec la température, en plus des trois effets quadratiques significatifs.

Enfin, pour la solution aqueuse de tensioactifs **Tween 80 à forte concentration**, on retrouve un modèle plus simple avec, comme pour le tensioactif G12, un effet significatif négatif du taux d'imbibition et positif du nombre de cycles de compression, ainsi que l'effet quadratique du taux d'imbibition. S'y ajoute un effet quadratique du nombre de cycles de compression.

En analysant ces équations, on constate que le coefficient du taux d'imbibition est toujours négatif alors que le coefficient du nombre de cycle de compression est toujours positif. Ces résultats confirment les observations discutées dans la section d'analyse des effets moyens. De plus, à partir de ces équations, on peut apprécier l'intérêt d'un plan d'expérience plus complexe où l'effet des facteurs doit être expliqué par un facteur quadratique.

La Figure 4-14 illustre les corrélations relativement bonnes entre les rendements prédits par les modèles et les données expérimentales, pour le tensioactif G12 à 1 C_μC, ainsi que pour le Tween 80 à 1 C_μC ou 75 C_μC (Équations 4-5, 4-7 et 4-8). Toutefois, le modèle (Équation 4-6) associé à la solution aqueuse de tensioactif G12 à forte concentration (75 C_μC) semble beaucoup moins satisfaisant.

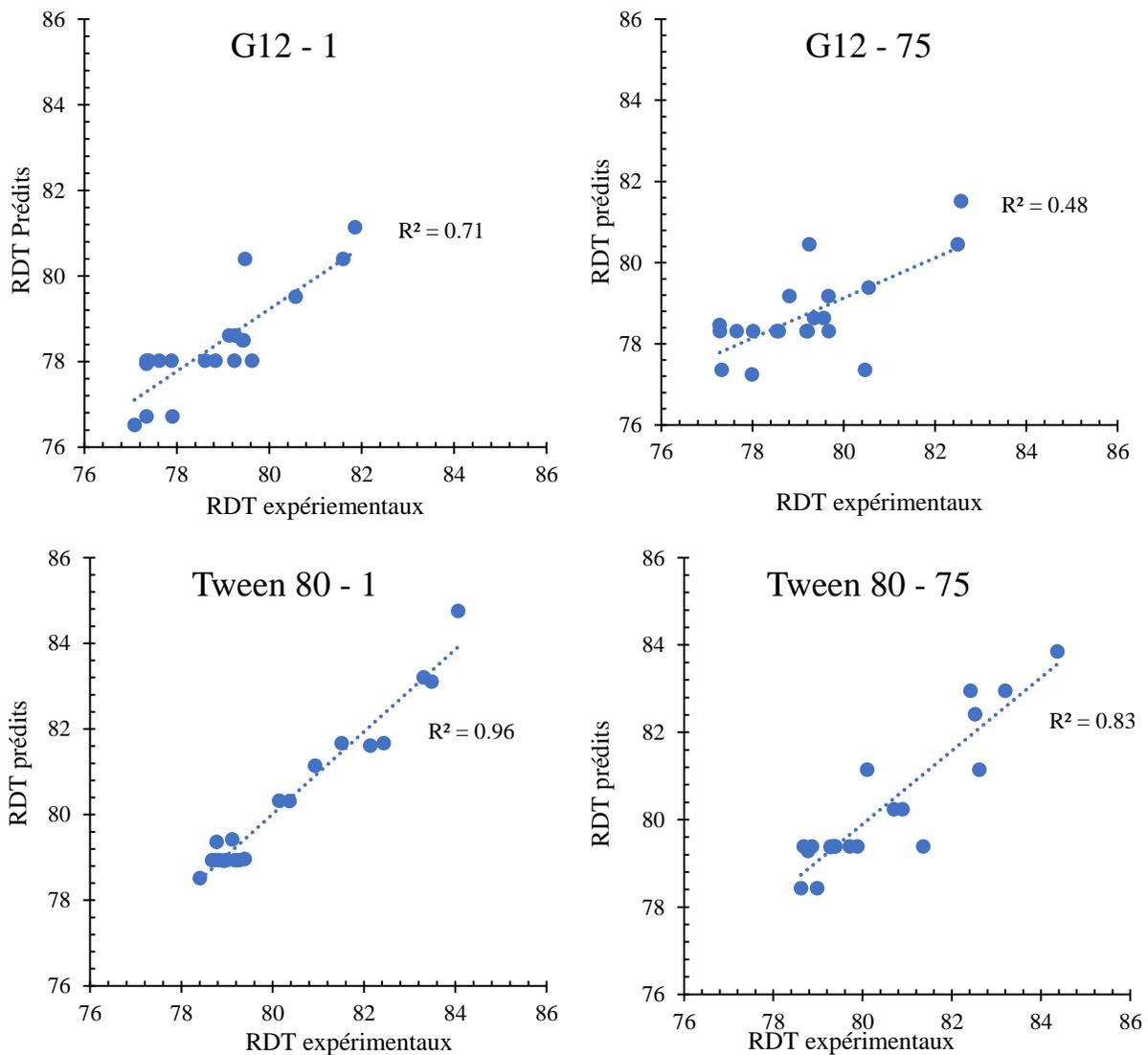


Figure 4-14 : Corrélation entre les données expérimentales et les données prédites par les modèles établis (équation 4-5 à 4-8)

À partir de ces modèles, il est possible de prédire le rendement avec une certaine précision en fonction du niveau des facteurs influents. Par exemple, pour d'obtenir le plus haut rendement en utilisant le tensioactif agrosourcé Tween 80 à 1 C μ C, le taux d'imbibition devrait être à son niveau le plus faible, la température et le nombre de cycles de compression à leur niveau le plus élevé.

Pour pousser un peu plus loin le raisonnement pour la recherche d'un rendement maximal avec le même tensio-actif et la même concentration, l'application du modèle (Éq. 4-7) à une situation dans laquelle le taux d'imbibition serait au niveau $-\alpha$ (soit 0,23), la température au niveau $+\alpha$ (soit 70 °C) et le nombre de cycles de compression au niveau $+\alpha$ (soit 12 cycles), aboutit à la prédiction d'un rendement exceptionnel de 94%. Bien entendu, cet essai n'a pas été réalisé et se trouve légèrement en dehors du domaine expérimental. Il aurait donc été particulièrement intéressant d'explorer et d'élargir le domaine expérimental dans cette zone où les rendements semblent être améliorés afin de mettre à l'épreuve le modèle et, le cas échéant, de valider ce bon résultat. La méthodologie des plans d'expériences utilisée ici prouve à nouveau tout son intérêt.

Jusqu'ici, nous avons vu l'impact des conditions opératoires du procédé, mais en aucun cas nous avons pu réellement analyser l'impact de l'apport des tensioactifs par rapport à l'eau seule, ni l'effet de la concentration en tensioactifs. Ainsi, un regard sur l'ensemble des résultats doit permettre d'évaluer l'impact des tensioactifs par rapport à l'eau seule.

4.2.2.4. Identification de l'apport des tensioactifs

En analysant les données dans leur ensemble, et en considérant, non plus le rendement, mais le gain en rendement (écart de rendement) par rapport à l'eau seule, il est possible d'étudier l'effet de deux facteurs expérimentaux supplémentaires : le type de tensioactif et la concentration en tensioactifs. En résumé l'apport des tensioactifs est présenté dans le Tableau 4-6.

Tableau 4-6 : Gains moyens en rendement d'extraction pour les solutions aqueuses assistées de tensioactifs

Solvant	Gain moyen en rendement
G12 – 1 C μ C	- 0,04 \pm 0,99 %
G12 – 75 C μ C	+ 0,28 \pm 1,14 %
Tween 80 – 1 C μ C	+ 1,44 \pm 1,30 %
Tween 80 – 75 C μ C	+ 1,56 \pm 1,39 %

À partir de ces résultats, il faut bien reconnaître que l'apport des tensioactifs apparait globalement très faible puisque l'amélioration des rendements d'extraction ne dépasse pas les 2 % par rapport à l'eau seule. Il est donc possible de se demander si une tension interfaciale ultra-faible est la condition nécessaire et suffisante pour le choix d'une solution aqueuse optimale d'extraction. L'étude que nous avons menée dans le chapitre 3, sur les mécanismes mis en jeu lorsque les solutions aqueuses de tensioactifs sont mises en contact avec les graines oléagineuses semble

prendre ici toute son importance. L'ajout des tensioactifs n'avait, en effet, montré que très peu d'impact sur l'amélioration de l'interaction solide-liquide entre l'eau et le tourteau. Ce constat s'avère très cohérent avec les résultats obtenus ici.

Malgré tout, plusieurs éléments intéressants ressortent de ces résultats. D'abord, il est possible de voir un franc décalage entre les deux types de tensioactifs à l'étude. Les résultats mettent en évidence un effet positif plus important sur le gain en rendement lorsque le tensioactif utilisé est le Tween 80. Ce point est intéressant puisque le tensioactif agrosourcé apparaît ici plus avantageux que le tensioactif pétro-sourcé cités à plusieurs reprises dans la littérature.

De plus, un léger impact de la concentration en tensioactif peut être noté. Conformément aux résultats obtenus dans les tests préliminaires (paragraphe 4.2.1), la concentration en tensioactifs semble jouer un rôle non négligeable dans l'augmentation du rendement en huile.

5. Synthèse de l'étude et du développement d'un procédé d'extraction aqueuse assistée par des tensioactifs

Dans ce chapitre, le procédé d'extraction aqueuse assistée de tensioactifs présenté dans la littérature en 2010 par Do et Sabatini a été étudié. Par rapport au procédé vu dans la littérature, l'extraction aqueuse a été opérée sur des tourteaux gras partiellement déshuilés (teneur résiduelle en huile de $22,7 \pm 1,2$ %) plutôt que sur des graines entières puisque l'étape d'extraction mécanique ne semble pas être à éliminer (rendement d'extraction obtenu à l'issue de cette première étape d'extraction : 68 ± 2 %).

L'extraction par diffusion n'a toutefois pas permis d'obtenir des rendements aussi élevés que ceux attendus. En effet, ce procédé a permis au mieux d'augmenter de 11 % les rendements. Ainsi, il a été proposé d'ajouter une étape d'extraction additionnelle par pressage de la matière solide résiduelle. Cette technique a rapidement été transformée en un nouveau procédé « le pressage assisté de tensioactifs » où le tourteau partiellement déshuilé a directement été pressé après simple mélange avec une solution aqueuse. Ce choix a été effectué puisqu'il a été possible d'obtenir des rendements supérieurs à 86 % (>18 % de rendement) tout en réduisant le nombre d'opérations unitaires.

Par la suite, une étude paramétrique de ce nouveau procédé a été menée en vue de rechercher les conditions opératoires conduisant à un déshuilage maximal. Lors de cette étude, le taux d'imbibition, la température et le nombre de cycles de compression ont été identifiés comme les paramètres opératoires clés afin d'obtenir les plus forts rendements d'extraction. Le rendement maximum (84,4 %) a été obtenu en présence du tensioactif Tween 80 à la plus forte concentration. Les résultats expérimentaux et la modélisation ont montré que pour maximiser le rendement en huile, le taux d'imbibition doit être le plus faible et le nombre de cycles de compression doit être le plus élevé sur le domaine expérimental étudié. En outre, élargir le domaine expérimental vers ces optimums serait sans doute la prochaine étape dans cette étude.

En ce qui concerne l'apport des tensioactifs, il semblerait que le tensioactif Tween 80 permette des rendements meilleurs alors que le tensioactif rallongé G12 aurait dû être le plus performant selon la littérature. Toutefois, leur impact reste encore faible par rapport à l'eau seule, ce qui ouvre de nouveaux questionnements.

Afin d'aller plus loin dans le développement de ce procédé, il serait toutefois intéressant d'étudier l'impact sur la qualité de l'huile et du tourteau en sortie.

En ce qui concerne la qualité de l'huile, il serait important en premier lieu de valider son « état » à la sortie, c'est-à-dire : est-elle sous forme libre ou piégée dans une émulsion ? Cette émulsion est-elle stable telle que celles obtenues par le procédé proposé dans la littérature ? Dans ce cas, est-il possible de valoriser cette émulsion en l'état ?

D'autre part, la qualité du tourteau devrait être évaluée en termes de teneur et de qualité des protéines. Il est aussi possible que des tensioactifs s'adsorbent sur le tourteau. Quel impact et quelle

Chapitre 4 : Étude et développement d'un procédé d'extraction aqueuse assistée par tensioactifs

teneur résiduelle en tensioactif dans le tourteau seraient acceptés ? Dans un même ordre d'idée, la quantité de tensioactifs perdus de la solution aqueuse pourrait être à étudier. Ainsi, l'étude devrait se poursuivre sur l'optimisation du recyclage de la solution aqueuse de tensioactifs.

Références

- [1] J. L. Salager, R. Anton, J. M. Anderez, et J.-M. Aubry, « Formulation des microémulsions par la méthode du HLD », *Techniques de l'ingénieur*, vol. J2157 V1, p. 23, 2001.
- [2] L. D. Do et D. A. Sabatini, « Aqueous Extended-Surfactant Based Method for Vegetable Oil Extraction: Proof of Concept », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 87, n° 10, p. 1211-1220, oct. 2010, doi: 10.1007/s11746-010-1603-0.
- [3] T. Nguyen, L. Do, et D. A. Sabatini, « Biodiesel production via peanut oil extraction using diesel-based reverse-micellar microemulsions », *Fuel*, vol. 89, n° 9, p. 2285-2291, sept. 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2010.03.021.
- [4] H. Qin, J. Ma, W. Qing, H. Liu, M. Chi, J. Bai, et L. Zhang, « Shale oil recovery from oil shale sludge using solvent extraction and surfactant washing », *Oil Shale*, vol. 32, n° 3, p. 269, 2015, doi: 10.3176/oil.2015.3.06.
- [5] M. Radi, S. Abbasi, Z. Hamidi, et M.-H. Azizi, « Development of a new method for extraction of canola oil using lecithin based microemulsion systems », *Agro FOOD Industry Hi Tech*, vol. 24, p. 3, 2013.
- [6] N. Tuntiwattapanun, C. Tongcumpou, D. Haagenon, et D. Wiesenborn, « Development and Scale-up of Aqueous Surfactant-Assisted Extraction of Canola Oil for Use as Biodiesel Feedstock », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 90, n° 7, p. 1089-1099, juill. 2013, doi: 10.1007/s11746-013-2237-9.
- [7] S. I. Kadioglu, T. T. Phan, et D. A. Sabatini, « Surfactant-Based Oil Extraction of Corn Germ », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 88, n° 6, p. 863-869, juin 2011, doi: 10.1007/s11746-010-1719-2.
- [8] A. Naksuk, D. A. Sabatini, et C. Tongcumpou, « Microemulsion-based palm kernel oil extraction using mixed surfactant solutions », *Industrial Crops and Products*, vol. 30, n° 2, p. 194-198, sept. 2009, doi: 10.1016/j.indcrop.2009.03.008.
- [9] A. J. Petts, L. Hou, D. A. Sabatini, et T. C. G. Kibbey, « Aqueous Surfactant-Based Extraction of Cottonseed Collets from an Industrial Oilseed Processing Facility », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 94, n° 8, p. 1121-1127, août 2017, doi: 10.1007/s11746-017-3006-y.
- [10] T. T. Phan, A. Witthayapanyanon, J. H. Harwell, et D. A. Sabatini, « Microemulsion-Based Vegetable Oil Detergency Using an Extended Surfactant », *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 13, n° 3, p. 313-319, juill. 2010, doi: 10.1007/s11743-010-1184-9.
- [11] R. Savoie, « Etude multi-échelles de la séparation solide - liquide dans la trituration du lin oléagineux », Grade de Docteur de l'UTC, Université de technologies de Compiègne, Compiègne, 2008.
- [12] G. Sado, M.-C. Sado, et R. Phan-Tan-Luu, *Les plans d'expériences*. AFNOR, 1991.
- [13] L. D. Do et D. A. Sabatini, « Pilot Scale Study of Vegetable Oil Extraction by Surfactant-Assisted Aqueous Extraction Process », *Separation Science and Technology*, vol. 46, n° 6, p. 978-985, mars 2011, doi: 10.1080/01496395.2010.541401.
- [14] S. Martellucci et A. N. Chester, *Progress in Microemulsions*. New York: Plenum Press, 1989. Consulté le: févr. 11, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://link.springer.com/openurl?genre=book&isbn=978-1-4899-0811-7>

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse s'est inscrit dans la problématique de recherche d'un procédé alternatif pour l'extraction des huiles végétales. En effet, le procédé industriel conventionnel, basé sur l'utilisation d'hexane, est fortement remis en question depuis plusieurs années, en raison de l'impact négatif de l'hexane sur l'environnement (polluant atmosphérique), sur la qualité des produits (huiles et tourteaux) et sur la santé humaine (classé CMR : cancérigène, mutagène et reprotoxique). Plus précisément, cette étude s'est ainsi focalisée sur une alternative novatrice et ambitieuse : l'extraction aqueuse assistée par des tensioactifs, dans la mesure où il y a peu d'études concernant cette alternative séduisante, et encore moins sur les mécanismes mis en jeu entre les différents composés du système (Eau-Tensioactifs-Huile-Graines oléagineuses).

À l'issue d'une analyse approfondie de la littérature scientifique sur le sujet, deux objectifs principaux ont été visés : (i) apporter davantage de connaissances fondamentales sur l'influence des interactions physicochimiques entre les différents composés du système en tant que modulateurs potentiels du rendement d'extraction de l'huile végétale, ainsi que (ii) prendre en compte les conditions optimales d'extraction définies par l'analyse physicochimique pour l'adaptation et/ou le développement d'un procédé d'extraction adéquat. À travers les différentes études réalisées, nous avons abordé un certain nombre de questions et avons tenté d'y apporter des éléments de réponse.

La première question concernait la sélection et la caractérisation de molécules tensioactives susceptibles d'améliorer la miscibilité de l'eau et de l'huile végétale. Par le criblage d'une cinquantaine de molécules disponibles sur le marché et leur formulation en solution aqueuse salée selon la méthode HLD, quelques tensioactifs capables de réduire la tension interfaciale entre l'eau et l'huile de colza de façon à la rendre négligeable ($< 10^{-2}$ mN/m) ont été identifiés. Parmi ceux-ci se trouvent les tensioactifs ioniques dits « rallongés », gamme de tensioactifs déjà identifiée dans la bibliographie. Une analyse de la structure et des propriétés physicochimiques de ces tensioactifs a permis de se rendre compte de l'importance des groupements intermédiaires (oxyde d'éthylène, oxyde de propylène) entre la chaîne aliphatique très lipophile et la tête polaire très hydrophile. La synthèse et la caractérisation de tensioactifs rallongés de type non-ioniques, encore jamais cités dans la littérature, a en outre permis de montrer qu'il était aussi possible d'atteindre des tensions interfaciales ultra-basses en augmentant modérément la température plutôt que la concentration en sel, ce qui est un avantage certain en vue de la mise en œuvre des tensioactifs dans un procédé industriel.

La deuxième question, étroitement liée à la première, visait à identifier des tensioactifs agro/biosourcés permettant de remplacer les tensioactifs rallongés qui sont malheureusement pétrosourcés. C'est tout naturellement dans la gamme des tensioactifs non-ioniques ethoxylés, connus pour être plus sensibles à la température qu'à la concentration en sel, qu'ont été recherchés et trouvés quelques substituts agro/biosourcés potentiels. Une étude systématique de l'évolution de

Conclusion et perspectives

la tension interfaciale en fonction de la température a mis en évidence une grande variété de profils possibles selon le type de tensioactif. Selon cette étude, le Tween 80 et le PGPR, molécule non éthoxylée, mais volumineuse également, sont, parmi les tensioactifs agro/biosourcés testés, ceux qui agissent le mieux comme les tensioactifs rallongés.

Une des questions cruciales de ce travail de thèse visait ensuite à mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lorsque les solutions aqueuses de tensioactifs sélectionnés sont mises en contact avec les graines oléagineuses, autrement dit, les mécanismes mis en jeu au niveau de l'interface solide-liquide. En effet, à notre connaissance, cet aspect n'avait jamais été abordé dans la littérature, contrairement à l'étude des interfaces liquide-liquide (solutions aqueuses-huile végétale). Pour aborder cette question, la mouillabilité des graines et du tourteau de colza a d'abord été caractérisée par la méthode de l'ascension capillaire (Washburn), à l'aide de différents liquides simples, dont (i) l'heptane, préféré à l'hexane pour des raisons d'innocuité, et (ii) le MeTHF, solvant organique potentiellement alternatif, afin de créer une base de données sur le sujet. Une modification de l'équation de Washburn a été proposée en prenant en compte le possible gonflement des particules. Les cinétiques non linéaires obtenues expérimentalement ont ainsi pu être modélisées avec succès. Ainsi, ces analyses nous ont permis d'apporter quelques connaissances de base : (i) les graines de colza broyées et le tourteau semblent parfaitement mouillables par l'huile de colza et non mouillables par l'eau, (ii) l'heptane et le MeTHF progresseraient par capillarité à travers le lit de particules oléagineuses, mais aussi par diffusion à l'intérieur des particules, tandis que l'huile de colza ne progresserait que par capillarité.

Par la suite, toujours sur la question de la mouillabilité du tourteau, il n'a été possible d'évaluer l'impact des tensioactifs sélectionnés, qu'en mélangeant le tourteau directement avec les tensioactifs avant les expériences d'ascension capillaire. Un nouvel élément de réponse a pu être proposé : l'ajout de tensioactifs n'améliore pas la mouillabilité de la matière solide par l'eau, mais semble induire une altération de sa mouillabilité par l'huile, ce qui est plutôt favorable au développement d'un procédé d'extraction d'huile assisté par tensioactifs. En outre, la mouillabilité du tourteau de colza, ou plutôt la capacité d'une solution de tensioactifs à détacher l'huile de la surface solide, a été évaluée par la méthode d'Amott, en mettant en jeu des solutions à différentes tensions interfaciales formulées selon la méthode HLD. Une corrélation inverse entre la tension interfaciale et la capacité de la solution de tensioactifs à détacher l'huile de la surface solide a ainsi été mise en évidence. Toutefois, une force mécanique externe telle qu'une force centrifuge est toujours indispensable pour détacher l'huile de manière significative. Cela semble indiquer que, malgré les conditions optimales de formulation (tension interfaciale ultra-faible, HLD proche de 0), la formation spontanée de microémulsions en présence de la matière oléagineuse solide n'est pas si évidente que cela.

Outre les mécanismes physicochimiques, l'influence des paramètres opératoires du procédé est la dernière question qui a pu être abordée dans le cadre de cette thèse. Tout d'abord, l'utilisation ici du tourteau partiellement déshuilé comme matière première est un élément de différenciation par rapport aux études de la littérature, entièrement focalisées sur des graines non déshuilées. En effet,

l'étape d'extraction mécanique étant respectueuse de l'environnement et produisant des huiles et tourteaux de qualité nous a poussé à développer les connaissances de ce procédé sur le tourteau partiellement déshuilé.

Deux procédés d'extraction ont alors été mis en œuvre à l'échelle laboratoire. Dans le cas d'une extraction de l'huile par diffusion en milieu aqueux, il a été observé une extraction d'huile plus rapide en présence des solutions aqueuses de tensioactifs qu'en présence d'eau seule. Cependant, l'huile extraite reste piégée dans une émulsion qu'il n'a pas été possible de déstabiliser. Cela a été expliqué par la tension interfaciale ultra-basse en présence des formulations optimales de tensioactifs, mais aussi par la présence de protéines également extraites en milieu aqueux. De plus, le rendement maximum en huile obtenu n'a été que de 76 %. C'est pourquoi, une méthode d'extraction de l'huile relativement différente du procédé décrit dans la littérature a été développée : le pressage assisté de tensioactifs. En couplant l'imbibition du tourteau par les tensioactifs et un pressage mécanique de la matière, il est en effet possible de réduire d'une part la quantité de solution aqueuse à utiliser et d'autre part le nombre d'opérations unitaires. L'étude paramétrique de ce second procédé a été menée selon un plan d'expériences faisant varier cinq conditions opératoires : le taux d'imbibition, la température, le nombre de cycles de compression, le type de tensioactifs (un tensioactif rallongé et le Tween 80) ainsi que la concentration en tensioactifs. Le rendement maximum (84,4 %) a été obtenu avec la formulation optimale du tensioactif agro/biosourcé Tween 80, à la plus forte concentration. Des modèles de degré 2 ont été établis afin de décrire l'évolution du rendement en fonction des conditions opératoires. Pour toutes les solutions aqueuses testées, le taux d'imbibition et le nombre de cycles de compression se sont avérés être les deux facteurs significativement influents, le taux d'imbibition le plus faible et le nombre de cycles de compression le plus grand étant les conditions favorables à l'obtention d'un rendement élevé.

Les conclusions obtenues dans le cadre de cette thèse permettent de dégager de multiples perspectives pour poursuivre et approfondir ces travaux.

D'un point de vue fondamental, plusieurs pistes sont envisageables.

L'utilisation des tensioactifs PGPR et APG devrait être plus largement étudiée, puisqu'ils ont aussi montré une bonne capacité à réduire la tension interfaciale. Dans un même ordre d'idée, il est connu que les tensioactifs peuvent avoir des effets synergiques lorsqu'ils sont utilisés en mélange. Il serait donc intéressant de mesurer la tension interfaciale en fonction de différents ratios de tensioactifs. L'effet des PGPR et AGP, ainsi que des mélanges de tensioactifs sur l'altération de la mouillabilité des surfaces oléagineuses par l'huile pourrait également être étudié. En effet, il serait intéressant de voir si un effet synergique existe aussi pour les propriétés de mouillabilité.

Dans un autre ordre d'idée, l'utilisation de l'eau de mer plutôt que de l'eau pure/dessalée pourrait être un autre moyen de réduire l'empreinte écologique de ce procédé. Déterminer les conditions opératoires optimales avec de l'eau de mer pourrait donc être intéressant.

Conclusion et perspectives

L'étude n'a été ici menée que sur de l'huile ou des graines de colza. Une utilisation de différentes graines oléagineuses permettrait de confirmer le choix du tensioactif Tween 80 ou même l'adaptabilité du procédé à différentes graines oléagineuses.

D'un point de vue plus appliqué, l'adaptation industrielle de ce procédé, le scale up, ne peut toutefois pas encore être envisagé avant d'évaluer l'impact sur la qualité des huiles et des tourteaux. Il convient donc aussi d'identifier un moyen de recycler les tensioactifs ou de valoriser les produits contenant une part de tensioactifs.

Annexe 2-I : Protocoles de synthèse pour la fonctionnalisation des tensioactifs rallongésCarboxylation

Le tensioactif rallongé non-ionique à fonctionnaliser est introduit dans un tube micro-onde G30, puis 1 à 1,1 équivalents d'anhydride succinique sont ajoutés. La réaction est réalisée sous irradiation micro-ondes (Monowave 300, Anton Paar), à 130°C, 600/800 rpm pendant 30 min. Les matériaux résultants n'ont pas eu besoin de purification supplémentaire. Ils ont été récupérés sous la forme de cristaux solides blancs.

Tableau A-1 : Réactifs utilisés pour la carboxylation

Réactifs	Masse molaire (g/mol)
Anhydride succinique	100
Tensioactif K158	844
Tensioactif MO154	640

Les conversions sont totales et confirmées par :

CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle 5/5).

Tensioactif K158 : RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0,83 (t, 3H, chaîne alkyle CH_3) ; 1,09 (d, 18H, Me PO) ; 1,21 (s, 18H, chaîne alkyle CH_2) ; 1,53 (t, 2H, CH_2 chaîne alkyle $\beta\text{-R-O-R}$) ; 2,57 (s, 4H, 2(CH_2) groupe de tête -C(=O)O) ; 3,29-3,76 (m, 44H, CH_2 PEO, CH-CH_2 PO, CH_2 chaîne alkyle -ROR).

Tensioactif MO154 : RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0,80 (t, 3H, chaîne alkyle CH_3) ; 1,05 (d, 12H, Me PO) ; 1,18 (s, 22H, chaîne alkyle CH_2) ; 1,49 (t, 2H, CH_2 chaîne alkyle -R-O-R) ; 2,54 (s, 4H, groupe de tête 2(CH_2) -C(=O)O) ; 3,26-3,80 (m, 42H, CH_2 EO, CH-CH_2 PO, CH_2 chaîne alkyle -ROR).

Sulfatation

Le tensioactif rallongé non-ionique à fonctionnaliser est introduit dans un ballon, puis un équivalent d'acide chlorosulfonique est ajouté goutte à goutte à 0°C sous agitation (160 rpm). La réaction est effectuée pendant 24 h à température ambiante. Ensuite, le produit est neutralisé par du bicarbonate de sodium. La matière insoluble est ensuite filtrée sur Buchner pour récupérer la matière sous forme de suspension jaune-orange. Une étape d'évaporation de l'eau à l'évaporateur rotatif (Rotavapor® R-100, Buchi) concentre le tensioactif (50°C, 46 mbar 30 minutes).

Tableau A-2 : Réactifs utilisés pour la sulfatation

Réactifs	Masse molaire (g/mol)
Acide chlorosulfonique	117
Bicarbonate de sodium	84
Tensioactif K158	844
Tensioactif MO154	640

Les conversions sont totales et confirmées par :

CCM (Cyclohexane/acétate d'éthyle 7/3).

FT-IR (ATR) : 1350-1400 (S=O lien d'étirement, sulfate, fort).

Tensioactif K158 : RMN ¹H (D₂O) : δ 0,77 (t, 3H, chaîne alkyle CH₃) ; 1,02 (d, 18H, Me PO) ; 1,17 (s, 18H, chaîne alkyle CH₂) ; 1,43 (m, 2H, CH₂ chaîne aliphatique -R-O-R) ; 3.11-3.69 (40H, CH₂-CH PO-EO) ; 3,80 (m, 2H, CH₂ -SO₄-).

Tensioactif MO154 : RMN ¹H (D₂O) : δ 0,80 (t, 3H, chaîne alkyle CH₃) ; 1,05 (d, 12H, Me PO) ; 1,20 (s, 22H, chaîne alkyle CH₂) ; 1,48 (m, 2H, CH₂ chaîne aliphatique -R-O-R) ; 3,24-3,70 (38H, CH₂-CH PO-EO) ; 3,82-4,11 (m, 2H, CH₂ -SO₄-).

Glycosylation

À du dichlorométhane sèche en excès sont ajoutés successivement 1 équivalent du tensioactif rallongé, suivis de 1 équivalent de pentaacétylglucose et de 1 équivalent du complexe éther de boretrifluorure. Ensuite, le mélange est agité au reflux pendant 24 h. La couche organique est lavée avec une solution aqueuse saturée de NaHCO_3 , séparée et séchée sur du MgSO_4 avant de commencer l'évaporation à basse pression pour donner une huile jaune limpide. Le matériau brut est ensuite introduit dans un excès de MeOH et traité avec un large excès de MeONa pour éliminer les groupes acétyle. Le solide insoluble est filtré et la solution résultante est neutralisée avec de l'amberlyst IR 120 H^+ . La résine est éliminée par filtration et le solvant sous vide pour donner le tensioactif cible sous forme d'huile visqueuse orangé.

Tableau A-3 : Réactifs utilisés pour la glycosylation

Réactifs	Masse molaire (g/mol)
Dichlorométhane	85
Pentaacétylglucose	390
Diéthyléthérate de trifluorure de bore	141
Bicarbonate de sodium	84
Sulfate de magnésium	120
Méthanol	32
Méthanolate de sodium	54
Amberlyst IR 120 H^+	312
Tensioactif MO154	640

Les conversions sont totales et confirmées par :

Tensioactif MO154 : RMN ^1H (D_2O): d 0,75 (t, 3H, chaîne alkyle CH_3) ; 1,05 (d, 12H, Me PO) ; 1,15 (s, 22H, chaîne alkyle CH_2) ; 1,49 (t, 2H, CH_2 chaîne alkyle -R-O-R) ; 3,08-3,95 (m, 49H, CH EO, CH- CH_2 PO chaîne alkyle -R-O-R et CH/ CH_2 du glucose).

Annexe IV-1 : Matrice des effets

Essais	I	T	NbC	I T	I NbC	T NbC	I T NbC	I ²	T ²	NbC ²	Rendement (%)				
											Eau	G12 - 1	G12 - 75	Tween 80 - 1	Tween 80 - 75
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	78.7	79.3	78.8	80.1	82.6
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	78.7	77.9	80.5	79.4	79.0
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	80.8	79.1	79.7	82.1	80.1
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	78.0	77.3	77.3	78.4	78.6
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	79.4	79.5	79.2	81.5	82.4
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	78.7	79.4	79.3	80.4	80.7
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	81.3	81.6	82.5	84.1	83.2
8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	78.0	79.4	79.6	82.4	80.9
9	-1.682	0	0	0	0	0	0	2.83	0	0	78.5	81.9	82.6	83.5	84.4
10	1.682	0	0	0	0	0	0	2.83	0	0	78.0	77.3	77.3	78.8	78.8
11	0	-1.682	0	0	0	0	0	0	2.83	0	80.5	78.8	78.5	78.9	78.9
12	0	1.682	0	0	0	0	0	0	2.83	0	77.9	79.6	79.7	80.9	81.4
13	0	0	-1.682	0	0	0	0	0	0	2.83	78.4	77.1	78.0	79.1	79.3
14	0	0	1.682	0	0	0	0	0	0	2.83	79.0	80.6	80.5	83.3	82.5
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	78.9	77.6	77.3	78.7	79.4
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	79.3	79.2	78.6	79.2	79.9
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	79.2	78.6	79.2	79.0	79.7
18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	78.1	77.4	77.6	78.7	79.4
19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	78.2	77.9	78.0	78.8	78.7
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	78.0	77.3	79.2	79.3	79.3

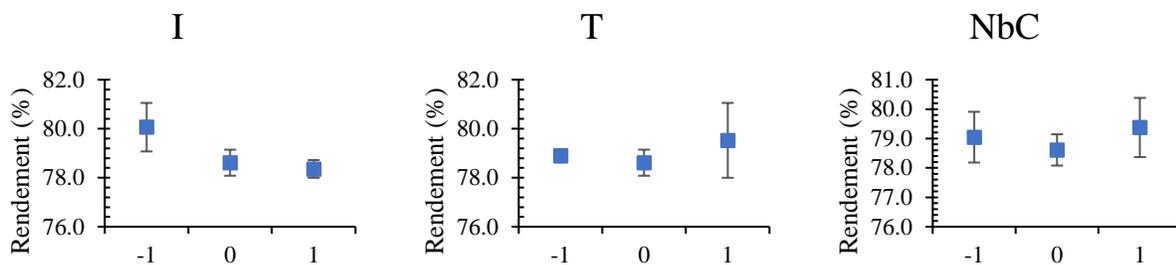
I = Taux d'imbibition

T = Température

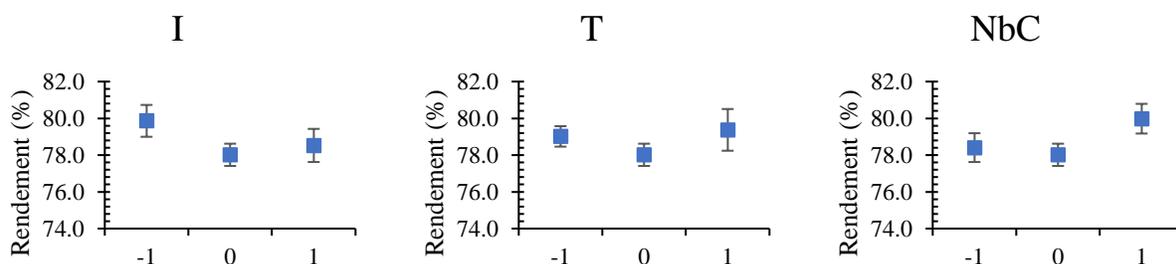
NbC = Nombre de cycle de compression

Annexe IV – 2 : Évaluation de la linéarité du modèle selon les résultats expérimentaux des extractions

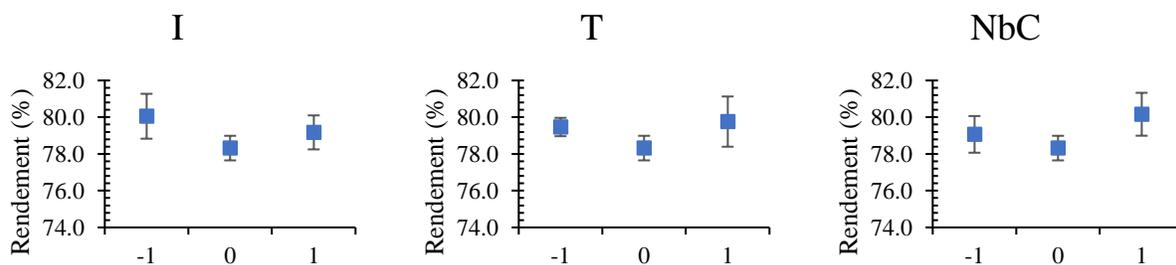
Solution aqueuse : Eau



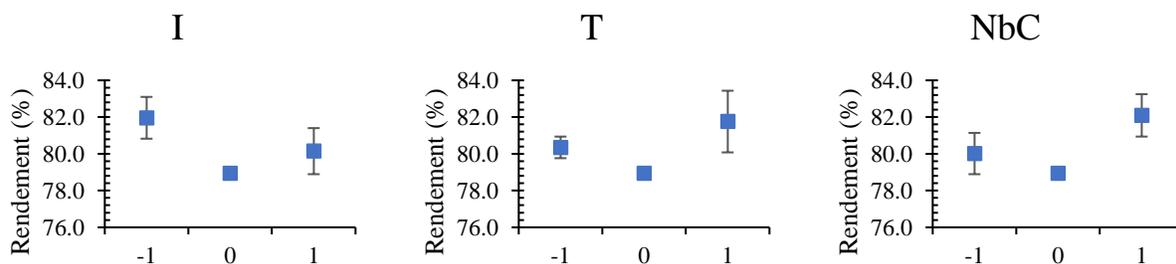
Solution aqueuse : G12 - 1 C μ C



Solution aqueuse : G12 - 75 C μ C



Solution aqueuse : Tween 80 - 1 C μ C



I = Taux d'imbibition

T = Température

NbC = Nombre de cycle de compression

Valorisation scientifique

ACL - Publications dans des revues avec comité de lecture

- Gagnon Y, Mhemdi H, Delbecq F, Van Hecke E. Characterization of oilseeds wettability by capillary rise method. *En cours de soumission*
- Gagnon Y, Mhemdi H, Delbecq F, Van Hecke E. 2021. Extended surfactants and their tailored applications for vegetable oils extraction: An overview. *OCL* 28: 7.

ACT - Communications à des congrès avec actes

- Gagnon Y, Mhemdi H, Delbecq F, Van Hecke E. Reformulation of vegetable oil microemulsions with bio-based surfactants. 20e edition Journées De Formulation – Substitution Et Reformulation, Compiègne, 2021. Communication poster. **Prix Alain Foissy**
- Gagnon Y, Mhemdi H, Delbecq F, Van Hecke E. Achieving Ultra-Low Interfacial Tension between Vegetable Oils and Water with Conventional Bio-based Surfactants. 18e Euro Fed Lipid Congress and Expo (On-line Meeting) 2021. Communication poster.
- Gagnon Y, Mhemdi H, Delbecq F, Van Hecke E. Characterization of rapeseeds wettability by capillary rise method. 2021 AOCS Annual Meeting. Communication orale.
- Gagnon Y, Mhemdi H, Delbecq F, Van Hecke E. Correlation between hydrophilic-lipophilic deviation (HLD) and spontaneous imbibition for oil extraction from rapeseeds. 2021 AOCS Annual Meeting. Communication poster. **25-most viewed**
- Gagnon Y, Mhemdi H, Delbecq F, Van Hecke E. Solubilisation des huiles végétales en microémulsions. 9^e édition des Journées Jeunes Chercheurs Condorcet, Edition Virtuelle, 2021. Communication orale. **1^{er} Prix.**
- Gagnon Y, Mhemdi H, Delbecq F, Van Hecke E. Vers une extraction des huiles végétales par une solution aqueuse de tensio-actifs. 17^e Congrès de la Société Française du Génie des Procédés, Nantes, 2019. Communication orale.

Vulgarisations scientifiques grands publiques

- Fête de la science. « Le sucre : Quand la betterave part en sucette ! ». Université de Technologie de Compiègne, 2021.
- Finaliste Sorbonne Université de Ma thèse en 180 secondes (19/03/2021).
- Fête de la science. « Elastic girl vs Spider Woman ». (Hydrogel de soie et d'algue). Université de Technologie de Compiègne, 2019.

Remerciements

Si vous lisez cette page, vous avez peut-être lu le manuscrit en entier (quel courage !) ou simplement regardé les images, qu'importe, je vous en remercie. Il est toutefois important de noter que les résultats rapportés dans ce manuscrit sont le fruit de trois ans de travaux que je n'aurais pas pu réaliser seule. Je tiens donc à témoigner toute ma gratitude aux personnes qui m'ont aidée, professionnellement ou personnellement.

J'aimerais tout d'abord remercier ceux qui m'ont permis d'effectuer ces travaux de thèse soit le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, financeur de ce projet de thèse, ainsi que mes directeurs/encadrants de thèse Dr. Elisabeth van Hecke, Dr. Houcine Mhemdi et Dr. Frédéric Delbecq, pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en me choisissant. Un merci tout particulier pour Elisabeth en qui je suis très reconnaissante pour ses conseils avisés, sa bienveillance, sa disponibilité et sa rigueur qui m'ont permis d'avancer et d'évoluer durant ces trois années. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié ses qualités humaines et son engagement. Elle a été à l'écoute et s'est toujours intéressée à l'avancée de mes travaux. Enfin, sa relecture en détail de ce manuscrit, et de tous les autres documents produits, a été très appréciée. Cette thèse lui doit beaucoup. Pour tout cela merci.

Je voudrais ensuite remercier l'ensemble des membres du jury de thèse, et plus particulièrement Pr. Fernando Leal-Calderon et Pr. Jean-Louis Lanoisellé d'avoir accepté de relire ce manuscrit et d'en être rapporteurs. Je tiens à remercier Pr. Catherine Sarazin d'avoir accepté d'être présidente de ce jury. Je remercie également les examinateurs : Dr. Audrey Drelich, Dr. Valérie Molinier et Pr. Romdhane Karoui, d'avoir accepté d'assister à la présentation de ce travail.

Je souhaite remercier également l'entreprise Sasol et plus particulièrement Sebastiano Giovanni Giordano de m'avoir fourni des tensioactifs rallongés ainsi que Dr. Frédéric Delbecq et M. Marien Le Gloanec d'avoir synthétisé de nouveaux types de tensioactifs rallongés qui ont permis d'aboutir aux principaux résultats décrits dans ce manuscrit.

Je souhaite également inclure dans mes remerciements le personnel de Terres Inovia d'Ardon et plus particulièrement Dr. Sylvain Treguier de m'avoir permis d'effectuer des analyses RMN au sein de leur locaux. J'ai énormément apprécié ce déplacement et nos échanges.

Ces trois années de travaux ont été réalisés au sein du laboratoire TIMR de l'UTC, ces remerciements seraient donc incomplets si je ne m'adressais pas à l'ensemble des membres de celui-ci et en particulier au Dr. Alla Nesterenko et Dr. Audrey Drelich qui m'ont portée confiance dans la réalisation d'enseignement à leurs côtés.

Je remercie tout autant M. Albert Condemine, M. Axel Silverio, Mme. Julie Bove, M. Rayane Djamel Benyoussef, Mme. Ashley Panoel, Mme. Sabine Ben Hedia et M. Paul Lemarignier étudiants de l'UTC qui m'ont aidé dans les travaux de laboratoire, j'espère que ce fut pour vous une expérience enrichissante et qu'elle vous a donné envie de continuer dans cette voie. Un grand

Remerciements

merci également à M. Marien Le Gloannec et Mme. Louise Pfeiffer qui, lors de leur séjour au laboratoire TIMR, ont apportés de nombreux résultats pertinents permettant d'explorer d'autres aspects intéressants du projet. Je leur souhaite le meilleur pour la suite de leur carrière scientifique.

Je remercie également tous les doctorants et nouveaux docteurs de l'UTC pour la bonne ambiance de travail et les bons moments passés ensemble qui ont permis de rendre ces trois années plus légères. En autres Manel, Lorine, Mathieu, Mekro, Félix, Lilandra, Augustin, Mattia, Simon, Aurélien, Nadim, Sebastien, Duc et Océane. Sans oublier ma copine de voyage Cristina, j'ai hâte de vivre notre prochain départ. Un merci tout particulier aux collègues de bureau Rémy, Benjamin et Rémi pour la profondeur de nos discussions scientifiques, mais surtout pour tous nos instants de folie passagère. Je vous souhaite une carrière brillante que vous méritez !

Au terme de ce parcours, j'aimerais remercier enfin celles et ceux qui me sont chers, et surtout m'excuser de ne pas avoir été très présente ces trois dernières années. À commencer par la meilleure, Mélanie, tu sais que je serai toujours là pour toi. Ta présence infailible jusqu'à même corriger ce manuscrit me charge d'émotions. Je remercie aussi mes sœurs de cœur Judith, Sarah et Marie-Kim d'être encore présentes après tout ce temps. Maud et Marine, les plus courageuses quand il s'agit de venir jusqu'à Compiègne dans mon appartement humide et pourri, merci mille fois. Rémi, Jonathan et Arwen mes ultimates rockeurs, on a beaucoup de temps à rattraper. Ma famille, mon papa, Jacques, et mes frères, Cédric et Benjamin. Cédric je suis très touchée que tu sois venu m'écouter parler de mon travail. Nancy et Lyne merci d'être mes exemples de mères et de toujours me pousser à aller plus loin et d'être fière de ce que je fais. Ces remerciements ne peuvent s'achever sans une pensée pour ma grand-maman, Gisèle. Sa présence et ses encouragements au quotidien sont pour moi le moteur qui me permet de me lancer dans toutes ces grandes aventures. Enfin, je remercie affectueusement mon meilleur ami, mon fiancé, mon poulet, Baptiste, qui aura vécu aussi intensément que moi cette expérience particulière qu'est la thèse. Merci pour ta force, ton soutien, ton amour, ta folie, merci de partager ma vie. Le meilleur est à venir.