



**HAL**  
open science

# Extraction aqueuse et athermique de l'huile de lin assistée par décharges électriques de haute tension

Cécile Gros

► **To cite this version:**

Cécile Gros. Extraction aqueuse et athermique de l'huile de lin assistée par décharges électriques de haute tension. Génie des procédés. Université Technologique de Compiègne, 2005. Français. ⟨NNT : 2005COMP1564⟩. ⟨tel-02073259⟩

**HAL Id: tel-02073259**

**<https://hal.science/tel-02073259v1>**

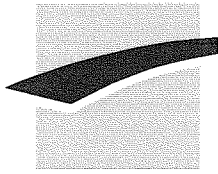
Submitted on 19 Mar 2019

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

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



HAL Authorization



**utc**

Université de Technologie  
Compiègne



Par Cécile GROS

***Extraction aqueuse et athermique de l'huile  
de lin assistée par décharges électriques de  
haute tension.***

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



Soutenue le : 15 juin 2005

Spécialité : Génie des Procédés Industriels

D1564



# EXTRACTION AQUEUSE ET ATHERMIQUE DE L'HUILE DE LIN ASSISTEE PAR DECHARGES ELECTRIQUES DE HAUTE TENSION

Soutenu le 15 juin 2005 devant le jury composé de :

- MM. M. PARMENTIER (Président et Rapporteur)  
J.L. LANOISELLE (Directeur de thèse)
- MM. S. RICHIR  
L. RIGAL (Rapporteur)  
D. THOMAS  
E. VOROBIEV (Co-Directeur de thèse)



A mes parents

A ma soeur

Je n'ai jamais trouvé ce que je cherchais, mais beaucoup mieux.

Jacobus Henricus Van'T Hoff



Quatre ans séparent le moment où j'écris ses quelques lignes de mon arrivée à Compiègne. Je ne saurais commencer ce mémoire autrement que par des remerciements aux personnes qui m'ont accompagné et aidé à franchir ce petit pas pour l'humanité, mais ce pas de géant pour moi !

Je pense en premier lieu à Eugène Vorobiev et Jean-Louis Lanoisellé, en qui j'ai trouvé bien plus que des directeurs de thèse. Leur rigueur, leur exigence et leur soutien permanent sont pour beaucoup dans l'achèvement de ce travail. Je salue également mes professeurs vandopériens qui m'ont donné le goût du savoir et l'envie de persévérer.

Je remercie également le professeur Gérard Antonini pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire de Génie des Procédés Industriels et de la confiance qu'il m'a accordé, le professeur Pierre Guigon ainsi que le docteur Élisabeth Brunier pour m'avoir accueilli au département du Génie Chimique.

Je remercie vivement le professeur Michel Parmentier d'avoir accepté d'endosser cette double casquette de rapporteur et de président du jury, le docteur Luc Rigal pour avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse, ainsi que le professeur Daniel Thomas qui a bien voulu faire partie de mon jury de soutenance.

Je tiens à remercier le Conseil Régional de Picardie pour son soutien financier, le programme Alternatives Végétales, le Fond Social Européen et le Dr. B. Thomasset, coordinatrice du programme Plantoléa.

Merci à Laure pour sa confiance et son amitié ; merci à Étienne et Renaud pour leur amitié et leur aide en tant que L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X Masters.

Merci à tous les formidables amis que sont Imane, Marianne, Anne, Bertrand, Iurie, Séverine, Zied, Isabelle, Kamal, Delphine, Olivier, Mariem, Slava, Ezzedine et les autres !

Merci à toute ma famille.

Merci enfin du fond du coeur à Jean-Baptiste de m'avoir donné des ailes dans la dernière ligne droite.



## Avant propos

A ce jour, ce travail a donné lieu aux présentations scientifiques, à la publication et à la demande de dépôt de brevet suivantes :

Revue à comité de lecture :

- Gros C., Lanoisellé J.-L. & Vorobiev E. I. 2003. Towards an alternative extraction process for linseed oil *Trans IChemE Part A - Chemical Engineering Research and Design* 81 (9) : 1059-1065.

Demande de dépôt de brevet :

- Lanoisellé J.-L., Vorobiev E. & Gros C. Procédé et installation d'extraction par décharges électriques des contenus d'une matière première. Brevet Français, FR 04 07862, 16 juillet 2004.

Communications dans des congrès avec comité de lecture :

- Gros C., Lanoisellé J.-L. & Vorobiev E. I. 2005 Extraction aqueuse d'huile végétale à partir de tourteaux de lin assistée par décharges électriques de haute tension. *Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, Toulouse, 20-22 septembre 2005 (8 pages).
- Gros C., Lanoisellé J.-L. & Vorobiev E. I. 2004 Aqueous extraction and separation of linseed press-cake components enhanced by high voltage electrical discharges *Proceeding of the 9th World Filtration Congress*, New Orleans, Louisiane, États-Unis, 18-24 avril 2004 (14 pages).
- Gros C., Lanoisellé J.-L. & Vorobiev E. I. 2003 Towards an alternative extraction process of linseed oil *Actes du 9ème congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP)*, Saint-Nazaire, 9-11 septembre 2003, résumé : page 35, texte complet sur CD-ROM : coord. J. Legrand (ISBN 2-910239-64-0) (8 pages).
- Gros C., Manda Rabé Ravelona et Lanoisellé J.-L. 2002 Cocoa butter expression from cocoa nibs : effects of pre-treatment and process parameters on expression yield *Proceeding of the International Conference on Emerging Solid/Liquid Separation Technologies (ICEST 2002)*, Compiègne, 10-11 octobre 2002, p.194-199.

Communication dans des colloques :

- Gros C., Lanoisellé J.-L. & Vorobiev E. I. 2003 Procédés d'extraction d'huile de graines oléagineuses : qualité et environnement. *Réunion plénière de PLANTOLEA*, Compiègne, 12 Février 2003.

Rapports d'avancements (confidentiels) :

- C. Gros, J.-L. Lanoisellé, E. Vorobiev - PAGI - Rapport Technique N°1 coordonné par B. Thomasset, p. 13-14, Octobre 2001 - Février 2002.
- C. Gros, J.-L. Lanoisellé, E. Vorobiev - PAGI - Rapport Technique N°2 coordonné par B. Thomasset, p. 13-14, Février 2002 - Septembre 2002.
- C. Gros, J.-L. Lanoisellé, E. Vorobiev - PAGI - Rapport Technique N°3 coordonné par B. Thomasset, p. 10-14, Septembre 2002 - Février 2003.
- C. Gros, J.-L. Lanoisellé, E. Vorobiev - PAGI - Rapport Technique N°4 coordonné par B. Thomasset, p. 11-15, Février 2003 - Septembre 2003.
- C. Gros, J.-L. Lanoisellé, E. Vorobiev - PAGI - Rapport Technique N°5 coordonné par B. Thomasset, p. 11-15, Septembre 2003 - Février 2004.

## Résumé

La société moderne a récemment pris conscience de la nécessité de réduire l'émission de polluants dans l'environnement et d'avoir un développement durable c'est-à-dire qui réponde aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs. Une des solutions à ce vaste problème réside dans la substitution de molécules d'origine fossile par des molécules d'origine végétale, biodégradables et renouvelables : ceci limiterait également notre dépendance énergétique et/ou matérielle.

Les lubrifiants actuellement utilisés dans l'automobile sont principalement d'origine pétrolière et polluent les sols et les eaux. Aussi, leur substitution par des bio-lubrifiants semble particulièrement importante. Les huiles végétales sont les principales productions susceptibles de trouver des applications industrielles comme alternative aux produits pétroliers. Cependant les caractéristiques physico-chimiques (oxydation, stabilité à la température) de ces substances naturelles ne sont pas compétitives par rapport à celles des lubrifiants actuellement utilisés. Néanmoins l'huile de lin, une fois modifiée, peut présenter des propriétés techniques intéressantes et un caractère biodégradable.

Pour produire l'huile initialement contenue dans les cellules des graines, l'industrie de la trituration s'est développée autour de différents pré-traitements (mécanique, thermique, enzymatique) visant à favoriser l'extraction de l'huile, et d'une opération centrale, le pressage. Le tourteau gras ainsi produit subit une extraction par solvant.

L'objectif de cette étude est de proposer un procédé d'extraction efficace de l'huile à partir des graines. Ce procédé se devait d'être sans solvant organique (écologique) et sans traitement thermique excessif afin de préserver les différents constituants de la graine (économique).

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet du broyage des graines sur le pressage. Une intensité optimale de broyage a permis d'obtenir un rendement de 70 %, comparable à ceux obtenus en industrie avec un broyage, une cuisson et un pressage. L'étude de l'effet de la maturité des graines lors du pressage a permis de mettre en évidence la nécessité d'avoir des graines les plus mûres et les plus sèches possible. Un pré-traitement enzymatique a permis de mettre en lumière le verrou technologique que représente la présence de mucilage (mélange de polysaccharides) dans la cuticule de la graine. Afin d'extraire la totalité du mucilage, nous proposons une solution originale basée sur l'application de décharges électriques de haute tension (DEHT) dans l'eau.

Dans un second temps, nous avons cherché à mieux comprendre les phénomènes mis en jeu au cours de la décharge électrique et à calculer l'énergie consommée. Après modélisation des oscillations amorties enregistrées une fois que l'arc électrique est créé, nous avons calculé l'énergie utile à la création des ondes de chocs : la totalité de l'énergie contenue dans le condensateur est libérée au cours de la décharge mais seuls 25 % de cette énergie sont utilisés pour générer des ondes de chocs.

Ce traitement a ensuite été appliqué au tourteau produit à l'issue du broyage optimal et du pressage. Le mélange de tourteau réduit en poudre et d'eau est traité par DEHT puis la suspension obtenue est centrifugée pour produire une émulsion et un résidu solide. Nous avons étudié l'effet du nombre d'impulsions sur les caractéristiques physico-chimiques de la suspension et de l'émulsion produites ainsi que sur la composition des produits finaux. La cinétique d'extraction de l'huile et de la matière non-grasse a ainsi pu être établie et des modèles sont proposés.

Ce procédé d'extraction a enfin été optimisé à l'aide d'un plan d'expériences. Deux traitements successifs sont ainsi appliqués en ajustant le pH, la température et la masse d'eau, la somme totale d'impulsions appliquée pour les deux traitements restant constante et égale à 280. L'extraction de l'huile est favorisée lorsque la suspension est concentrée et le pH proche du pH isoélectrique moyen des protéines de lin. Des résidus riches en huile (20 % de l'huile initiale) et pauvres en huile (2 % de l'huile initiale) peuvent être produits en ajustant les conditions de traitement.

En conclusion, le procédé proposé se compose des étapes suivantes : un broyage, un pressage, un blutage, deux traitements par décharge électrique suivis d'une centrifugation. Nous proposons deux procédés suivant les résultats obtenus lors d'une prochaine étude concernant la séparation des émulsions produites.

# Abstract

The modern society recently became aware of the need to reduce pollutant emission in the environment and to have a sustainable development i.e. which meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs. The substitution of fossil origin molecules by molecules from vegetables (biodegradable and renewable) could help to solve this problem at least in part : this would also limit our energy and/or material dependence.

The lubricants, currently used in automobile industry, are mainly obtained from oil and pollute soils and water. Also, their substitution by bio-lubricants seems of a particular importance. Vegetable oils are the main products likely to find industrial applications as alternative to petroleum products. However, the physicochemical properties (oxidation, temperature stability) of these natural substances are not yet competitive compared to those of usual lubricants. Nevertheless the linseed oil, once modified, could present interesting technical properties associated to a biodegradable character.

To produce the oil initially contained in the seed cells, the oil industry developed around various pretreatments (mechanic, thermic, enzymatic) aiming at enhancing oil extraction, and expression as a central operation. A solvent extraction is then applied on the produced presscake. The objective of this study is to propose a new process for efficient oil extraction. This process had to be deprived of organic solvent (ecological aspect) and excessive heat treatment in order to preserve the various components of seed (economic aspect).

First, we studied the effect of the seed crushing on expression. An optimal crushing allows to recover 70 % of the initial oil, which is comparable to industrial yield obtained after crushing, cooking and expression. The study of seed maturity on expression highlights the need to have mature and dry seeds. An enzymatic preprocessing allows to discover a technological bolt due to the presence of mucilage (polysaccharides mixture) in the cuticule of seed. In order to extract mucilage, we propose an original solution based on the application of high voltage electric discharges (HVED) in water.

In the second time, we sought to understand the phenomena during the electric discharge and calculate the energy consumption. After modeling of damped oscillations, recorded once the electric arc is created, we calculated the useful energy for the creation of the shock waves : the totality of the energy contained in the condenser is released

during the discharge. It's noticeable that only 25 % of this energy are used to generate shock waves.

This treatment was then applied to the presscake produced after optimal crushing and expression. The mixture of presscake powder and water is treated by HVED then the resulting suspension is submitted to centrifugation to produce an emulsion as well as a solid residue. We then studied the effect of the pulse repetition frequency on the suspension and the produced emulsion physicochemical properties and on the composition of the final products. The oil extraction kinetics and dry matter kinetics could be established and models are proposed.

This process of extraction was finally optimized using an experimental design. Two successive treatments are thus applied by adjusting pH, temperature and mass of water. The total sum of applied impulses for the two treatments remaining constant and equal to 280. The oil extraction is favoured when the suspension is concentrated and the pH close to the average isoelectric pH of proteins of flax. Residues rich in oil (20 % of initial oil) and low in oil (2 % of initial oil) can be produced by adjusting the conditions of treatment.

In conclusion, our study allowed us to propose a process with the following stages : crushing, expression, crushing, two treatments per electric discharge followed by centrifugation. We propose two processes according to the results obtained with a forthcoming study concerning the separation of the produced emulsions.

# Nomenclature

## Désignation latine

$a$	taux de relaxation		
$A$	surface de filtre	$m^2$	
$A$		$mPa.s.^{\circ}Brix^{-1}$	éq. 6.1
$b$	rythme de relaxation		
$B$		$mPa.s$	éq. 6.1
$C$	capacité du condensateur	F	
$C$	constante caractéristique de la graine	-	éq. 2.6
$d$	diamètre de particule	m	éq. 2.4
$E$	champ électrique	$kV.cm^{-1}$	
$F$	force	N	
$G$	module de compressibilité	Pa	
$h$	hauteur initiale de gâteau	m	
$H$	humidité	%	
$I$	courant électrique	A	
$k$	perméabilité	$m^2$	
$K$	constante caractéristique du solvant	-	éq. 2.13
$K$	indice de consistance	$Pa.s^n$	éq. 3.21
$l$	longueur, distance	m	
$L$	inductance	H	
$n$	indice d'écoulement	-	éq. 3.21
$N_j$	nombre de $j$	-	
$\varnothing$	diamètre de la presse	mm	
$P$	pression	Pa	
$q$	charge électrique	C	
$Q$	vitesse d'écoulement		
$Q$	énergie utile consommée	J	
$r$	rayon	m	
$R$	résistance	$\Omega$	
$S$	section de l'électrode	$cm^2$	
$S$	déformation	m	éq. 3.2
$t$	temps	s	
$T$	période	s	
$T$	température	$^{\circ}C$	
$T$	tortuosité des pores	-	éq. 2.4
$U$	tension	V	
$U$	taux de consolidation	%	
$\mathcal{V}$	vitesse de propagation	$cm.\mu s^{-1}$	
$V$	volume d'huile extrait à un temps $t$	$m^3$	
$\mathcal{W}$	rendement en huile	%	éq. 2.6
$W$	perte d'énergie	J	
$Y$	facteur de décroissance	-	éq. 3.22
$z$	hauteur	m	

$Z$	impédance	$\Omega$	
Désignation grecque			
$\alpha_i$	dépend des conditions initiales	A	éq. 3.14
$\alpha$	angle	rad	éq. 3.14
$\alpha_q$	dépend des conditions initiales	C	éq. 3.13
$\beta$	facteur de décroissance	$s^{-1}$	éq. 3.13
$\Delta$	discriminant	-	
$\Delta s$	surface d'une section du gâteau	$m^2$	éq. 2.5
$\varepsilon$	porosité	-	éq. 2.4
$\varphi$	déphasage	rad	
$\dot{\gamma}$	taux de cisaillement	$s^{-1}$	
$\lambda$	coefficient		éq. 2.5
$\mu$	viscosité	Pa.s	
$\nu$	viscosité cinématique	Stokes	éq. 2.6
$\nu$	inverse du temps caractéristique	$s^{-1}$	
$\rho$	résistance spécifique		
$\tau$	contrainte de cisaillement	Pa	
$\omega$	pulsation	$s^{-1}$	éq. 3.13
$\omega$	largeur d'un pore	m	éq. 2.5
$\psi$	facteur de forme	-	éq. 2.4

## Indices

1	paramètres de la consolidation de fluage du volume extra-particulaire
1 <sub>0</sub>	paramètres de la consolidation primaire du volume extra-particulaire
2	paramètres du volume extracellulaire
3	paramètres du volume intracellulaire
$c$	consigne
$cl$	claquage (breakdown)
$ct$	critique
$dl$	développement des leaders
$e$	électrode
$eff$	effectif
$eq$	équivalent
$g$	global
$i$	relatif à l'intensité
$i$	isoélectrique
$I$	initial
$imp$	impulsion
$l$	leader
$L$	liquide
$max$	maximal
$min$	minimal
$p$	pressage

$q$	relatif à la charge
$s$	streamer
$\dot{\gamma} \searrow$	lors de l'augmentation de $\dot{\gamma}$
$\dot{\gamma} \nearrow$	lors de l'augmentation de $\dot{\gamma}$
$\infty$	valeur théorique obtenue à un temps infini

### Exposants

$Z$	lié à la viscosité de l'huile	éq. 2.6
*	relatif	
'	unitaire	

### Abréviations

AFIDOL	Association Française Interprofessionnelle de l'Olive
CMED	Commission Mondiale sur l'Environnement et le Développement
CNUCED	Conférence des Nations Unies sur le Commerce et le Développement
COV	Composés Organiques Volatils
DEHT	Décharges Électriques de Haute Tension
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
ONU	Organisation des Nations Unies
PAGI	Production d'Acides Gras Inhabituels
PLANTOLEA	Programme visant à rechercher de nouveaux débouchés pour des PLANTes OLEAgineuses
RSM	Response Surface Methods
WCED	World Commission on Environment and Development



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Préambule</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Étude bibliographique</b>	<b>9</b>
2.1	Le lin . . . . .	11
2.1.1	La plante . . . . .	12
2.1.2	De la fleur à la graine . . . . .	12
2.1.3	La graine . . . . .	15
2.1.4	Le procédé d'extraction . . . . .	16
2.1.5	L'huile de lin . . . . .	17
2.1.6	Intérêt du lin en nutrition, médecine et pharmacie . . . . .	18
2.2	Procédé d'extraction classique : pré-traitements et pressage . . . . .	19
2.2.1	Le type de presse . . . . .	19
2.2.2	Pré-traitements et humidité des graines . . . . .	22
2.2.3	Les conditions de pressage . . . . .	27
2.2.4	Les mécanismes du pressage . . . . .	33
2.2.5	Modélisation des courbes de pressage . . . . .	35
2.3	Procédé alternatif . . . . .	37
2.3.1	Extraction par voie humide . . . . .	39
2.3.2	Enzymes et extraction . . . . .	43
2.3.3	Mucilage et extraction . . . . .	45
2.3.4	Les décharges électriques de haute tension . . . . .	49
2.4	Conclusion . . . . .	59

---

<b>3</b>	<b>Matériels et méthodes</b>	<b>61</b>
3.1	Matières premières . . . . .	63
3.1.1	Pour la mise au point du procédé . . . . .	63
3.1.2	Pour l'étude de la maturité . . . . .	64
3.2	Matériels . . . . .	64
3.2.1	Préparation des graines . . . . .	65
3.2.2	Presses hydrauliques . . . . .	66
3.2.3	Générateur de DEHT . . . . .	76
3.2.4	Séparation centrifuge . . . . .	81
3.3	Analyses physiques . . . . .	81
3.3.1	Densité apparente . . . . .	82
3.3.2	Granulométrie . . . . .	83
3.3.3	Conductivité électrique . . . . .	85
3.3.4	pH . . . . .	85
3.3.5	Tests rhéologiques . . . . .	85
3.4	Analyses chimiques . . . . .	91
3.4.1	Matière sèche soluble des solutions produites . . . . .	91
3.4.2	Humidité . . . . .	91
3.4.3	Teneur en huile . . . . .	92
3.4.4	Protéines . . . . .	92
3.4.5	Détermination de la dénaturation des protéines . . . . .	92
<b>4</b>	<b>Vers un procédé alternatif d'extraction</b>	<b>95</b>
4.1	Introduction . . . . .	97
4.2	Matériels et méthodes . . . . .	100
4.3	Résultats et discussion . . . . .	101
4.3.1	Procédé classique . . . . .	102
4.3.2	Procédé humide . . . . .	107
4.4	Conclusion . . . . .	112

---

<b>5</b>	<b>Énergie des décharges électriques</b>	<b>115</b>
5.1	Introduction . . . . .	117
5.2	Matériels et méthodes utilisés . . . . .	118
5.2.1	Générateur de décharges électriques . . . . .	118
5.2.2	Produit testé et procédé utilisé . . . . .	118
5.2.3	Modélisation des courbes de courant . . . . .	119
5.3	Énergies consommées lors d'une décharge . . . . .	119
5.3.1	En l'absence d'arc électrique . . . . .	119
5.3.2	En présence d'arc électrique . . . . .	120
5.4	Conclusion . . . . .	129
<b>6</b>	<b>Cinétique d'extraction des composants du tourteau</b>	<b>131</b>
	<b>au cours d'une extraction aqueuse assistée par DEHT</b>	
6.1	Introduction . . . . .	133
6.2	Matériels et méthodes utilisés . . . . .	134
6.2.1	Production du tourteau . . . . .	134
6.2.2	Générateur de décharges électriques . . . . .	135
6.2.3	Processus d'extraction . . . . .	135
6.2.4	Analyses . . . . .	136
6.3	Résultats obtenus . . . . .	137
6.3.1	Effets sur l'extraction . . . . .	137
6.3.2	Modélisation des transferts . . . . .	145
6.4	Conclusion . . . . .	148

---

<b>7</b>	<b>Extraction aqueuse par DEHT</b>	<b>149</b>
7.1	Stratégie expérimentale . . . . .	153
7.1.1	Définition du plan d'expériences . . . . .	153
7.1.2	Choix des niveaux des facteurs étudiés . . . . .	154
7.2	Comment analyser les résultats . . . . .	156
7.3	Analyse des résultats . . . . .	158
7.3.1	Composition du résidu final . . . . .	159
7.3.2	Énergies consommées . . . . .	169
7.4	Conclusion . . . . .	177
<b>8</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>179</b>
<b>9</b>	<b>Annexes</b>	<b>199</b>
	Le lin . . . . .	200
	Historique . . . . .	201
	Botanique . . . . .	203
	Une plante : deux productions . . . . .	204
	Les décharges électriques . . . . .	207
	Plan d'expériences . . . . .	207
	<b>Liste des figures</b>	<b>215</b>
	<b>Listes des tableaux</b>	<b>220</b>

# Chapitre 1

## Préambule

### Contexte et enjeux de l'étude

La société moderne a récemment pris conscience de la nécessité de réduire l'émission de polluants dans l'environnement et d'avoir un développement durable<sup>1</sup> c'est-à-dire « qui réponde aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs » (CMED/WCED, 1987).

Dans ce contexte, la région Picardie a mis en place « Alternatives Végétales », un ambitieux programme qui vise à rechercher :

- des alternatives au niveau du champ et des productions végétales : nouveaux itinéraires techniques, meilleure prise en compte des relations entre la plante et son milieu, nouvelles productions, améliorations variétales ;
- des alternatives à des productions issues de l'animal ou réalisées à partir de cellules animales ;
- des alternatives à des productions d'origine fossile : molécules ou produits d'origine végétale venant en remplacement ou en complément d'autres productions.

---

<sup>1</sup> terme défini par la Commission Brundtland (ONU, 1987)  
Dr Gro Harlem Brundtland (1939-). Médecin et spécialiste scientifique en santé publique, elle a occupé des fonctions officielles dont le poste de Premier Ministre de la Norvège pendant 10 ans (entre 1981 et 1996). Elle a acquis une notoriété internationale en défendant le principe du développement durable à la Présidence de la Commission Mondiale sur l'Environnement et le Développement. Elle a été également directrice générale de l'OMS de 1998 à 2003.

La substitution de molécules d'origine végétale à des molécules d'origine fossile, permettrait de limiter notre dépendance énergétique (p. ex. les bio-carburants) et matérielle (p. ex. les bio-lubrifiants) et d'obtenir des matières premières renouvelables. Les huiles végétales sont l'une des principales productions susceptibles de trouver des applications industrielles comme alternative aux produits pétroliers. La création de nouveaux débouchés non-alimentaires pour les productions agricoles devrait permettre de maintenir de nombreux emplois en milieu rural et de lutter ainsi contre la désertification des campagnes.

## Les huiles végétales : produits de substitution

Les huiles végétales sont biodégradables et ne contribuent pas à l'augmentation du CO<sub>2</sub> atmosphérique : elles sont peu toxiques pour l'homme et son environnement. Seules les espèces oléagineuses sont capables de produire de grandes quantités d'huile à faible coût. En effet, dans ces plantes, les lipides peuvent s'accumuler dans les graines jusqu'à des teneurs parfois supérieures à 60 %. De plus, la grande diversité de structure des acides gras dans la nature permet de les utiliser pour de nombreuses applications industrielles (plastiques biodégradables, bio-lubrifiants, détergents, savons).

Cependant moins de 15 % de ces huiles végétales sont utilisées pour de telles applications et ce pour plusieurs raisons :

1. les molécules intéressantes sont produites en faibles quantités ;
2. les plantes ont été sélectionnées sur des critères agronomiques et alimentaires ;
3. les caractéristiques physico-chimiques des acides gras majoritairement produits ne sont pas compétitives par rapport à celles des esters synthétiques (oxydation, stabilité à la température).

Des recherches sont menées pour transformer les acides gras et leur conférer des propriétés adéquates. Une des modifications possibles est le greffage de chaînes carbonées au niveau des liaisons insaturées : on obtient alors des acides gras saturés

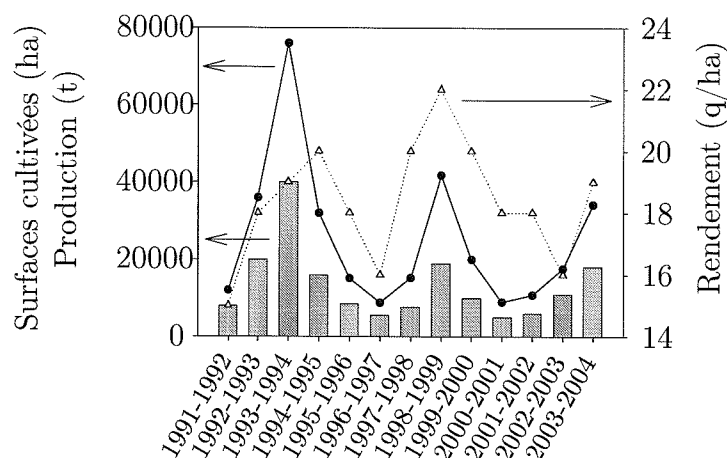


FIG. 1.1 – Les chiffres clés du lin oléagineux en France : rendement (q/ha,  $\Delta$ ), surfaces cultivées (ha,  $\blacksquare$ ) et production (t,  $\bullet$ ) (INRA, 2005).

et branchés qui sont moins sensibles à l'oxydation. Pour cela, deux voies sont possibles :

- la transformation de l'huile après sa production ;
- la transformation de l'huile pendant sa production par la cellule (génie génétique) (Total Raffinage Distribution *et al.*, 1999).

## Le lin (Gower, 2002)

Le lin est une culture traditionnelle en Picardie. C'est une plante multi-usage (cf. p. 204) :

- ses tiges donnent des fibres utilisables pour le textile ;
- ses graines donnent de l'huile et un tourteau gras, utilisé en alimentation animale.

Le lin oléagineux représente aujourd'hui moins de 1 % de la production des dix premiers oléagineux (soja, coton, canola/colza, arachide, tournesol, palmiste, coprah, sésame, lin, ricin) soit une production mondiale de 2 à 3 millions de tonnes (stable depuis 1935). Les principaux producteurs sont le Canada (40 % plus gros exportateur essentiellement vers l'Europe), la Chine, les États-Unis, l'Inde, la Russie, l'Europe et l'Argentine (en recul). La production française (fig. 1.1) représente de 10 à 40 000 tonnes (2 % de la production mondiale), la Picardie en fournissant

le quart voir le tiers. Les variations de surface cultivées sont en partie liées aux aides européennes qui sont associées à la culture du lin.

## Le procédé de production actuel

Dans l'industrie, l'extraction des huiles des graines oléagineuses est centrée autour de pré-traitements mécaniques (broyage, aplatissage) et thermiques (cuisson) et d'une extraction mécanique (pressage) et éventuellement chimique (extraction par solvant) (fig. 1.2).

Dans le cas du lin, le procédé s'arrête à l'issue du pressage : le tourteau gras, riche en oméga 3, est utilisé en alimentation animale.

## Les contraintes

Dans l'optique d'une modification du profil des acides gras des graines, l'utilisation du tourteau en alimentation animale devient hautement improbable. Aussi la récupération de l'huile contenue dans le tourteau est nécessaire à la rentabilité de la filière. De plus les autres composants du tourteau gras devront trouver des débouchés.

Dans le cadre du programme PAGI (Production d'Acides Gras Inhabituels), le développement d'un procédé d'extraction « écologiquement correct » et qui permette la récupération (simultanée ou ultérieure) du maximum de composants valorisables (protéines, mucilage), est nécessaire afin de transformer les graines de lin et d'extraire l'huile tout en conservant les autres molécules d'intérêt intactes.

Cette valorisation nécessite de supprimer les étapes à chaud du procédé telles que la cuisson, le pressage à chaud ou encore le toastage, afin de conserver les protéines intactes.

De plus, le recours à l'extraction classique par solvant organique n'est pas une voie d'avenir tant en terme environnementale, sociétales et réglementaires. Il faut lui préférer des extractions plus douces telles que l'extraction en voie aqueuse (à condition de limiter la consommation d'eau et les effluents).

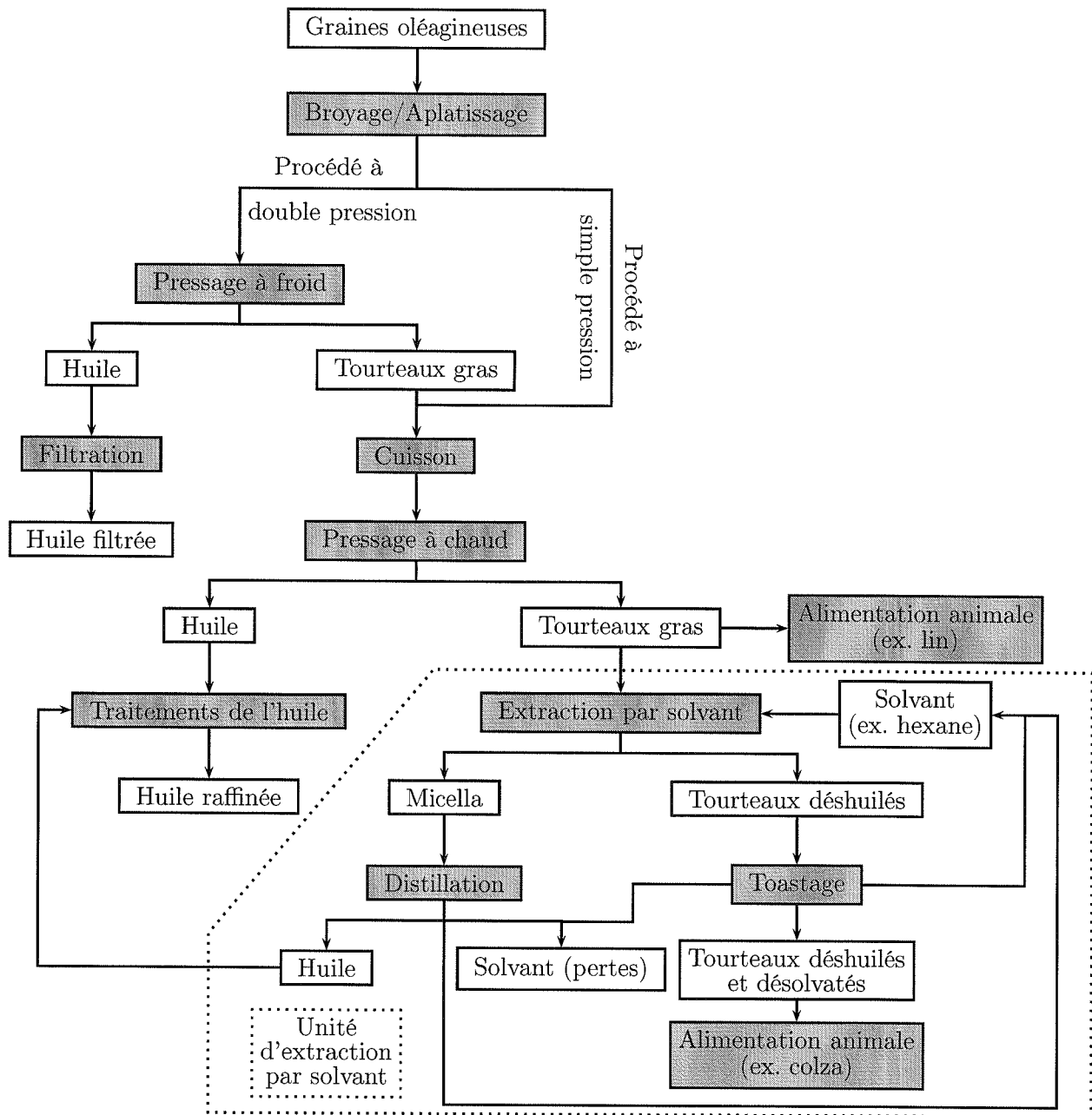


FIG. 1.2 – Procédés classiques d'extraction d'huile de graines oléagineuses (Unger, 1990; Oomah & Mazza, 1998; Coache, 2004).

## Plan de l'exposé

Dans ce premier chapitre, nous présentons le contexte général dans lequel cette thèse s'est inscrite.

Dans un deuxième chapitre, nous présentons la graine de lin et le procédé d'extraction classique de son huile. Les effets des pré-traitements de cuisson et de broyage, de l'humidité de la graine, des conditions de pressage ainsi que les mécanismes physiques liés au pressage sont explicités. Étant donné les contraintes de notre projet, nous étudions différentes alternatives possibles (extraction aqueuse assistée ou non d'une digestion enzymatique ou de décharges électriques de haute tension) permettant l'extraction d'huile.

Dans un troisième chapitre, les matières premières, le matériel et les méthodes employées sont décrits en détail.

Dans un quatrième chapitre, différentes voies technologiques sont abordées afin de sélectionner les solutions potentiellement intéressantes. Ainsi, l'effet de l'intensité du broyage des graines est étudié lors d'un pressage à froid (rendement, débit maximal, taux de consolidation *etc.*). Le traitement des graines avant pressage à l'aide d'un cocktail enzymatique est également testé afin de favoriser l'extraction de l'huile. Deux méthodes d'extraction du mucilage des graines seront comparées : une première à température modérée et sous agitation ; une seconde basée sur l'application de décharges électriques de haute tension (DEHT) dans l'eau. Enfin, l'impact de la maturité des graines qui modifie leur teneur en eau, est étudié au cours d'un pressage à froid afin de déterminer leur date de récolte optimale.

Dans un cinquième chapitre, les énergies dissipées au cours des décharges électriques réalisées dans une suspension eau/tourteau en présence d'un arc électrique sont évaluées. Pour ce faire, les pertes d'énergie liées à la phase de création de l'arc sont estimées. Afin de calculer l'énergie consommée après création de l'arc, les oscillations électriques enregistrées au niveau de l'intensité du courant sont modélisées.

Dans un sixième chapitre, l'effet du nombre de décharges appliquées est étudié sur l'extraction des composants du tourteau. Le tourteau réduit en poudre puis mélangé dans l'eau subit différents traitements par DEHT. Le système poudre/-

émulsion est ensuite centrifugé pour obtenir une émulsion et un résidu solide. Les produits sont analysés et des modèles sont proposés pour l'extraction des composants du tourteau.

Dans un septième chapitre, l'effet des conditions d'application des DEHT est étudié sur un traitement en deux étapes. A l'aide d'un plan d'expériences, l'effet du pH, du ratio eau/tourteau, de la température et du nombre d'impulsions du premier traitement est analysé.

Enfin, les conclusions et les perspectives de cette étude sont présentées. Nous proposons un procédé qui combine des technologies traditionnelles en huilerie et une extraction aqueuse assistée par DEHT. Ce traitement permet de produire des résidus pauvres ou riches en huile (2-20 % de l'huile contenue dans la graine). Cependant, il reste différentes études à mener qui concernent la séparation des émulsions produites ou encore le changement d'échelle de notre procédé.



# Chapitre 2

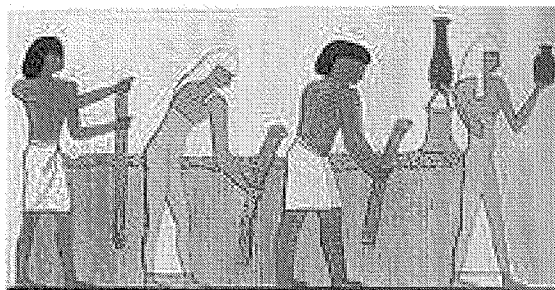
## Étude bibliographique

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Le lin</b> . . . . .	<b>11</b>
2.1.1	La plante . . . . .	12
2.1.2	De la fleur à la graine . . . . .	12
2.1.3	La graine . . . . .	15
2.1.4	Le procédé d'extraction . . . . .	16
2.1.5	L'huile de lin . . . . .	17
2.1.6	Intérêt du lin en nutrition, médecine et pharmacie . . . . .	18
<b>2.2</b>	<b>Procédé d'extraction classique : pré-traitements et pressage</b> .	<b>19</b>
2.2.1	Le type de presse . . . . .	19
2.2.2	Pré-traitements et humidité des graines . . . . .	22
2.2.3	Les conditions de pressage . . . . .	27
2.2.4	Les mécanismes du pressage . . . . .	33
2.2.5	Modélisation des courbes de pressage . . . . .	35
<b>2.3</b>	<b>Procédé alternatif</b> . . . . .	<b>37</b>
2.3.1	Extraction par voie humide . . . . .	39
2.3.2	Enzymes et extraction . . . . .	43
2.3.3	Mucilage et extraction . . . . .	45
2.3.4	Les décharges électriques de haute tension . . . . .	49
<b>2.4</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>59</b>

---



(a) Détail d'un relevé de fresque par Cailliaud

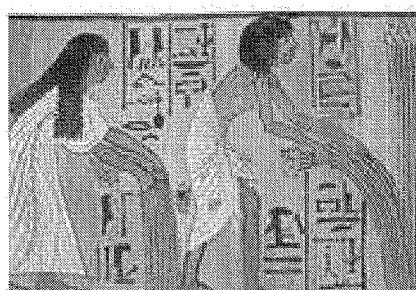
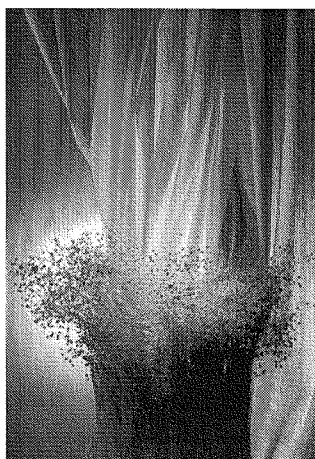
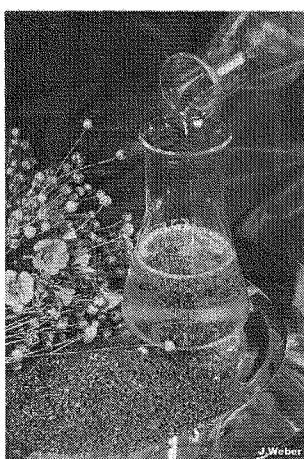
(b) Arrachage du lin par un dignitaire et sa femme, Tombe de Sennedjem, Der el Medineh, XIX<sup>e</sup> dynastie

FIG. 2.1 – Fresques égyptiennes.



(a) Tiges et fibres



(b) Graines et huile



(c) Produits dérivés du lin

FIG. 2.2 – Produits issus du lin (Weber, 2005).

# Étude bibliographique

Le but de notre projet est de proposer un procédé d'extraction de l'huile de lin en respectant deux contraintes :

- l'absence de solvant organique pour des considérations écologiques et de développement durable ;
- une température basse afin de ne pas détériorer les composants valorisables de la graine de lin, en particulier les protéines et les acides gras polyinsaturés.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser au lin<sup>1</sup>, à ses graines, à son procédé d'extraction spécifique et à son huile afin de mieux connaître les particularités de notre matière première.

Dans un second temps, nous nous intéresserons aux pré-traitements (mécanique et thermique) et au procédé d'extraction utilisé en huilerie. Nous laisserons de côté tout ce qui concerne l'extraction par solvant organique.

Enfin les alternatives possibles en vue d'améliorer les rendements d'extraction seront présentées.

## 2.1 Le lin

L'utilisation du lin est tellement ancienne que l'on ne retrouve plus la plante à l'état sauvage (Billaux, 1969). Les premières traces de son utilisation ont été retrouvées dans les vestiges des cités lacustres en Suisse datant de 8 000 ans avant J.C. Elles sont liées à la découverte du vêtement. Mais c'est en Égypte (fig. 2.1) puis en Europe que la culture du lin s'est implantée durablement.

---

<sup>1</sup> Anglais : flax, linseed ; Allemand : Flachs ; Espagnol : lino ; Italien : lino ; Portugais : linho.

Son introduction en France date du règne de Charlemagne qui a permis le développement de l'artisanat du lin. Depuis, de nombreuses applications ont été développées : toute la plante peut trouver des utilisations (fig. 2.2). De plus amples informations sur le lin, son histoire, ses utilisations sont données en annexes (cf. § 9 p. 201).

### 2.1.1 La plante (fig. 2.3)

Le lin, de son nom latin *Linum usitatissimum* L.<sup>2</sup> c'est-à-dire le lin très utilisé, est une plante dicotylédone herbacée annuelle de la famille des linacées (cf. tab. 9.1 p. 204).

Sa tige longue, souple et fibreuse, peut atteindre une hauteur de 0,50 à 1,20 m et un diamètre au collet de 1 à 2 millimètres. Le lin se présente classiquement sous l'aspect d'une tige unique se terminant par une inflorescence en forme de cyme. Ses feuilles alternes et lancéolées, sont fines et peu nombreuses (80 à 100 feuilles allongées et sessiles).

Des plantes spécialisées dans la production de fibres ou de graines ont été obtenues par sélection. Ainsi des variétés ayant des tiges longues et peu ramifiées sont spécialisées dans la production de fibres tandis que les variétés ayant des tiges courtes et ramifiées sont spécialisées dans celle des graines.

### 2.1.2 De la fleur à la graine (fig. 2.4)

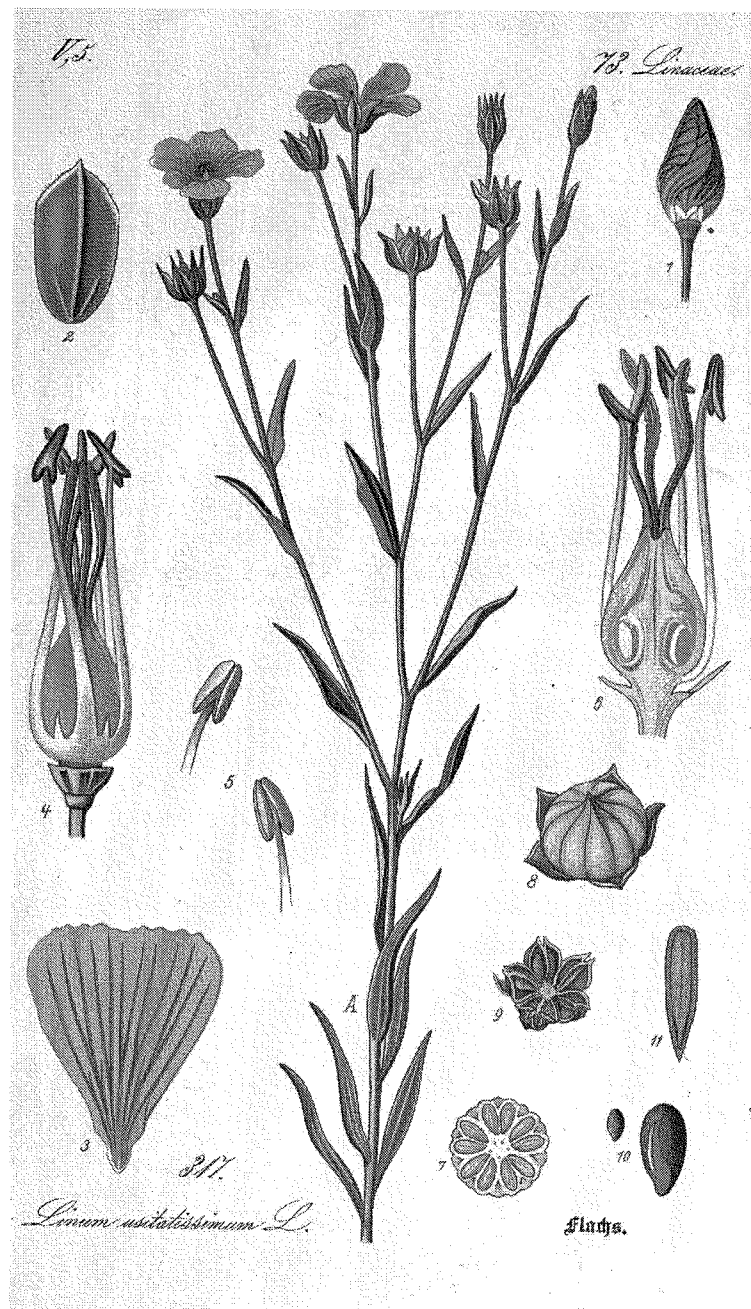
C'est une espèce annuelle et hermaphrodite qui produit des graines dans des capsules.

- L'inflorescence porte de nombreuses fleurs solitaires.
- La fleur est constituée d'une petite corolle de 5 pétales dont la couleur varie d'un bleu pur jusqu'à un blanc plus ou moins rosé, selon les variétés. La floraison peut durer jusqu'à 15 jours entre mai et juillet bien que la fleur ait une durée de vie limitée à quelques heures.

---

<sup>2</sup> L. : initiale de son découvreur, ici il s'agit de Carl von Linné (1707 - 1778), botaniste suédois à l'origine du système de classification des organismes par règne, embranchement, classe, ordre, famille, genre et espèces.

Chaque espèce est définie par un nom double, en latin, qui permet aux scientifiques du monde entier de la désigner sans équivoque. Ce système est toujours utilisé de nos jours.



1 : implantation des pétales dans le bouton ; 2 : sépale ; 3 : pétale ; 4 : fleur sans sépales ni pétales ; 5 : étamines ; 6 : coupe longitudinale de 4 ; 7 : coupe transversale de l'ovaire ; 8 : capsule ; 9 : capsule ouverte ; 10 : graine ; 11 : coupe longitudinale de la graine.

FIG. 2.3 – Le lin (Thomé, 1905).



FIG. 2.4 – Du bouton à la capsule de lin à maturité (Weber, 2005).

- Le fruit de chacune d’elles est une capsule contenant au maximum 10 graines riches en huile.

La fécondation de la fleur se fait alors qu’elle est encore en bouton. Ce stade sert de référence pour l’étude de la maturité des embryons de lin. Les embryons vont alors se former, grossir et accumuler des réserves. Au bout de 30 jours, le remplissage est terminé et la graine se dessèche (PAGI, 2001) (fig. 2.5 et 2.6).

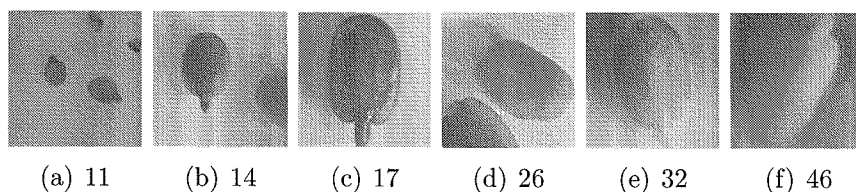


FIG. 2.5 – Évolution de la taille des embryons de lin au cours du développement (jours post-floraison) (PAGI, 2001).

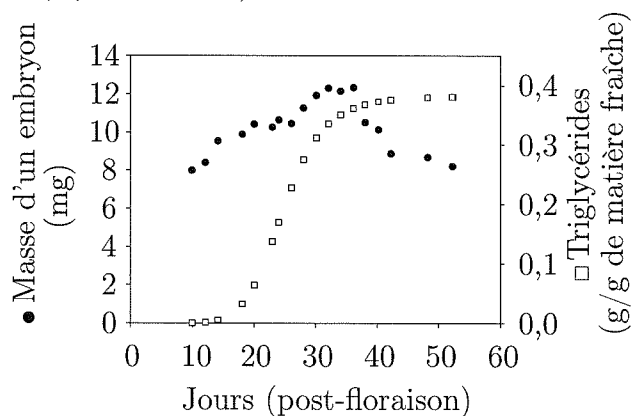


FIG. 2.6 – Évolution de la masse d’un embryon et de la quantité de triglycérides présents lors du développement des embryons de lins (PAGI, 2001).

### 2.1.3 La graine

La graine de lin est luisante, lisse, plate et ovale avec une extrémité pointue. Ses dimensions moyennes sont de l'ordre de 2,5 x 5 x 1 mm. Les graines pèsent de 3 à 13 mg par graine et ont une couleur pouvant varier du jaune au brun (Dybing & Lay, 1981) (fig. 2.7).



FIG. 2.7 – Les différentes couleurs des graines de lin.

Les cellules des graines de lin ont une longueur variant de 22 à 31  $\mu\text{m}$ , une largeur de 15 à 17  $\mu\text{m}$  et les parois cellulaires ont une épaisseur de 0,33  $\mu\text{m}$  (fig. 2.8). La surface totale de la paroi d'une cellule est plus réduite : elle est de l'ordre de 2 700  $\mu\text{m}^2$  contre 4 000  $\mu\text{m}^2$  pour le colza et 8 900  $\mu\text{m}^2$  pour le tournesol. Elles ont des cellules très petites et des parois cellulaires très minces comparées à d'autres graines oléagineuses (coprah, palmiste, soja, tournesol, arachide) (Rac, 1967).

Le lin contient de 35 à 45 % d'huile et de 10,5 à 31 % de protéines (Oomah & Mazza, 1993). Son enveloppe, comptant pour 30 à 39 % de son poids, contient peu de protéines et d'huile et est constituée de quatre couches. La couche externe contient le mucilage, un mélange de polysaccharides hétérogène (Pryde, 1983).

Le mucilage représente environ 8 % du poids de graine (BeMiller, 1973) mais ceci dépend de la méthode utilisée pour l'extraire : il peut varier de 3,5 à 9,4 % (Oomah *et al.*, 1995). En solution, le mucilage présente une solubilité élevée, stabilise la mousse et augmente la viscosité. Il a montré un réel intérêt comme épaississant et stabilisant dans des vinaigrettes (Stewart & Mazza, 2000). Il pourrait être un produit de substitution pour les gommés habituellement utilisées en industrie ali-

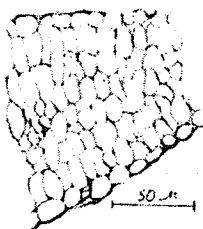


FIG. 2.8 – Coupe transversale de la graine de lin (Rac, 1967).

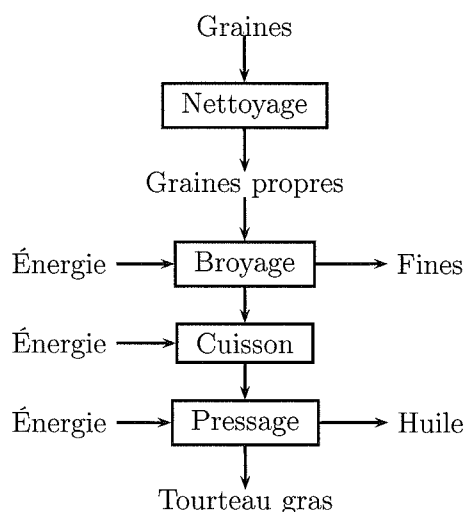


FIG. 2.9 – Procédé classique de production d’huile de lin et de tourteau gras (Coache, 2004).

mentaire (Mazza & Biliaderis, 1989). Les modes d’extraction et la composition du mucilage sont présentés dans la partie 2.3.3 page 45.

Le  $pH_i$  (pH isoélectrique) des protéines des graines de lin se situe aux alentours de 3-4, quelles que soient les conditions d’extraction (Smith *et al.*, 1946 ; Dev & Quensel, 1988 ; Wanasundara & Shahidi, 1997).

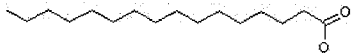

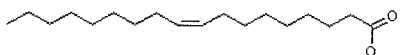


#### 2.1.4 Le procédé d’extraction

Industriellement l’huile de lin est obtenue à l’issue d’un nettoyage, d’un broyage (obtention de flocons), d’une cuisson et d’un pressage en continu avec une presse à vis (huile de première pression, tourteau gras, fig. 2.9) ou, plus rarement, par pressage suivi d’une extraction par solvant (huile extraite, tourteau dégraissé) (Oomah & Mazza, 1998). L’huile obtenue doit être filtrée et raffinée avant commercialisation. Le rendement en huile d’un procédé sans solvant (fig. 2.9) est d’environ 70 %.

Un autre procédé d’extraction de l’huile est apparu depuis quelques années<sup>3</sup>. Il consiste à presser les graines entières à froid dans une presse à vis spécialement adaptée. Au cours de ce pressage, les graines vont être broyées sous l’action du cisaillement. Le tourteau obtenu est ensuite pressé de nouveau mais cette fois-

<sup>3</sup> Ce procédé est utilisé par la société Vandeputte en Belgique. Site web accédé en septembre 2005 : <http://www.vandeputte.com>

ci à chaud. Les rendements sont alors plus élevés que pour le procédé classique (Coache, 2004).

Corps		Formule	Pourcentage
Acide palmitique	(C16 : 0)		4-6
Acide stéarique	(C18 : 0)		2-3
Acide oléique	(C18 : 1)		10-22
Acide linoléique	(C18 : 2)		12-18
Acide linoléique	(C18 : 3)		56-71
Acides gras longs	(C20)		< 1

TAB. 2.1 – Composition de l'huile de lin (Sultana, 1992).

### 2.1.5 L'huile de lin (Sultana, 1992)

L'huile de lin est riche en acides gras insaturés comme le montre le tableau 2.1. Cette composition exceptionnelle la rend instable : elle s'oxyde et se polymérise rapidement au contact de l'air. Cette propriété se retrouve dans son indice d'iode<sup>4</sup> : il est de l'ordre de 190 unités, soit parmi les plus élevés de toutes les huiles. De ce fait, l'huile de lin est dite siccative et a une grande variété d'applications dans l'industrie. Elle est utilisée pour les traitements de surface tels que les peintures, les vernis, les mastics, les encres d'imprimerie, les imperméabilisants *etc.* Elle sert également à fabriquer le linoléum (qui tire justement son nom du lin). Sa densité varie de 0,930 à 0,935. Elle se solidifie à partir de - 29°C. L'ébullition commence à partir de 387°C.

<sup>4</sup> L'indice d'iode caractérise la siccativité d'une huile. S'il est supérieur à 150, l'huile est siccative ; s'il est compris entre 90 et 150, l'huile est semi-siccative ; s'il est inférieur à 90, elle est non-siccative.

### 2.1.6 Intérêt du lin en nutrition, médecine et pharmacie

De nos jours, l'huile de lin est principalement employée dans des applications industrielles, même si il y a un récent regain d'intérêt pour les intéressantes propriétés nutritionnelles tant de son huile et que de sa graine (Oomah, 2001 ; Rapport & Lockwood, 2001). Trois composants du lin semblent très prometteurs : l'acide  $\alpha$ -linoléinique, les fibres alimentaires et les lignanes.

- l'acide  $\alpha$ -linoléinique. L'huile de lin, représentant environ 40 % du poids de la graine, est composée à plus de 50 % de cet acide gras. C'est un des acides gras oméga-3 recherché pour ses vertus cardio-protectrices (Cunnane *et al.*, 1993), car il abaisse la cholestérolémie et prévient la formation de caillots ;
- les fibres. La graine de lin renferme 23 % de fibres, dont un tiers sont solubles. Les fibres insolubles offrent un effet laxatif, alors que les fibres solubles réduisent le taux de cholestérol sanguin et les élévations soudaines de la glycémie après un repas ;
- les lignanes<sup>5</sup>. La graine de lin a une concentration en lignanes supérieure à celle de tous les légumes et végétaux. Molécules complexes, les lignanes ont un léger effet oestrogénique présentant des avantages-santé importants. D'après des recherches récentes, un régime riche en lignanes pourrait offrir une protection contre le cancer (Thompson, 1998) dont celui du sein (Dabrosin *et al.*, 2002) et du côlon (Jenab & Thompson, 1996) ainsi que les maladies cardiaques (Prasad, 2005).

#### 2.1.6.1 Alimentation humaine

En Europe et en Asie, la graine entière et l'huile ont été employées en alimentation humaine. De nos jours en Europe, l'utilisation de l'huile de lin en alimentation dépend du pays : en France, par exemple, son utilisation est interdite depuis 1908 par décret ministériel car elle s'oxyde rapidement et devient alors toxique. En Amérique du Nord, les graines entières sont employées comme « aliment santé ».

---

<sup>5</sup> Polyphénol appartenant à la famille des phyto-oestrogènes (Ososki & Kennelly, 2003).

### **2.1.6.2 Alimentation animale**

Le tourteau gras est utilisé en alimentation animale depuis longtemps. Il est apprécié des agriculteurs comme produit de finissage.

De récentes études ont montré l'intérêt de la consommation de produits agricoles issus de l'utilisation de lin dans l'alimentation animale. En effet, les produits obtenus (lait, viande, oeufs) sont alors enrichis en oméga 3 (Nuernberg *et al.*, 2005), initialement présents dans la graine de lin et ont une action bénéfique vis-à-vis des maladies cardiovasculaires.

## **2.2 Procédé d'extraction classique : pré-traitements et pressage**

Après un bref aperçu des équipements disponibles pour réaliser le pressage de produits biologiques, nous nous intéresserons aux paramètres du procédé ayant un effet sur l'efficacité de l'extraction d'huile à partir de différentes graines oléagineuses. En effet, au cours du pressage, la préparation des graines (broyage, cuisson) et les conditions de traitement (pression, température) ont un effet sur le rendement en huile (Lanoisellé & Bouvier, 1994).

### **2.2.1 Le type de presse**

L'extraction par pressage peut se définir comme une opération de compression au cours de laquelle le liquide contenu dans les pores d'une matrice solide, va être expulsé.

Le pressage est utilisé pour récupérer des liquides à hautes valeurs ajoutées tels que les huiles végétales, les essences naturelles ou l'obtention de certains jus de fruits. Il sert également à déshydrater<sup>6</sup> partiellement certains produits avant un séchage pour la production de combustible, de papier ou d'aliments pour les animaux. Nous présentons dans le tableau 2.2 une liste non exhaustive de produits extraits par pressage à partir de matériaux biologiques.

---

<sup>6</sup> opération 400 fois moins coûteuse qu'un traitement thermique (Tiller *et al.*, 1987).

Matériaux	Production annuelle (10 <sup>9</sup> kg/an)	Produits
Canne à sucre	676	Jus sucré
Pulpe de betterave à sucre	242	Aliment pour bétail
Orange	27	Jus d'orange
Pamplemousse	1,9	Jus de pamplemousse
Pelure et pulpe de citron	13,1	Aliment pour bétail
Pomme	3,8	Jus de pomme
Luzerne	1,9	Protéine de luzerne
Noix de coco séchée	5,0	Huile de noix de coco
Lin	1,8	Huile de lin
Arachide	1,8	Huile d'arachide
Sésame	1,5	Huile de sésame
Olive	8,6	Huile d'olive
Cacao	1,7	Beurre de cacao
Amandes des noix de palme	3,6	Huile de palmiste

TAB. 2.2 – Matériaux biologiques pressés, production mondiale et produits obtenus (Schwartzberg, 1997).

Dans les huileries, deux types de presses coexistent : les presses hydrauliques qui ont été les premières utilisées, et les presses à vis.

### 2.2.1.1 Les presses hydrauliques

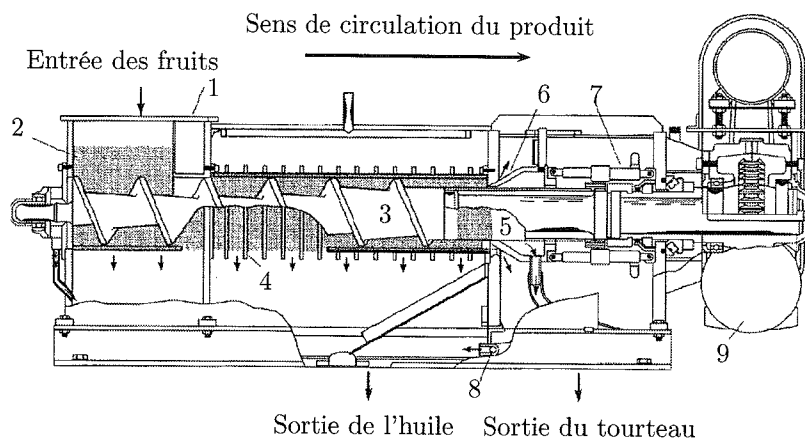
Leur principe de fonctionnement est basé sur l'application d'une force unidirectionnelle qui va permettre l'extraction du liquide. Ce sont les premières presses à avoir été développées : on en retrouve des traces dès l'Antiquité.

Des presses hydrauliques sont utilisées dans l'industrie alimentaire pour produire le vin, le beurre de cacao (Beckett, 1999) ou l'huile d'olive (Giovacchino, 1996) (fig. 2.13.b et c, p. 25).

### 2.2.1.2 Les presses à vis

La première presse à vis a été inventée par Anderson vers 1904. Ces presses sont largement utilisées en agroalimentaire. Elles n'ont cessé d'être développées et améliorées pour répondre aux besoins spécifiques des utilisateurs.

Au cours du pressage, le produit subit un cisaillement important et peut rencontrer des pressions allant jusqu'à 110 MPa pour certains équipements (Schwartzberg, 1997). Pour des produits dont la teneur en huile est supérieure à 25 %, il est



- 1 : trémie ; 2 : tôle perforée ; 3 : arbre principal ; 4 : cage perforée ;  
 5 : cylindre drainant ; 6 : cône ; 7 : cylindre hydraulique ;  
 8 : drain de l'huile du cylindre ; 9 : boîte d'engrenage.

FIG. 2.10 – Coupe d'une presse à vis utilisée pour produire des jus de fruit (French Oil Mill Machinery Co.).

possible d'obtenir des tourteaux ayant une teneur en huile pouvant aller jusqu'à 3,5 %.

Classiquement, une presse à vis est constituée d'une vis hélicoïdale montée dans une cage cylindrique ou conique perforée (fig. 2.10). Différentes configurations de presses existent en fonction des applications. On trouve des presses présentant des vis coniques à pas décroissant et/ou diamètre croissant vers la sortie du gâteau pour assurer un pressage plus efficace grâce aux composantes axiales et radiales des forces exercées sur le produit. Une décroissance du diamètre de la cage ou la réduction de la section à la sortie contribuent à l'amélioration de l'efficacité du pressage.

### 2.2.1.3 Les autres presses

Les deux types de presses que nous avons présentées sont celles utilisées dans l'huilerie mais il en existe d'autres dans l'industrie :

- les filtres presses ;
- les presses à bandes.

Critères Équipements	Presse hydraulique	Filtre-presse à membranes	Presse à vis	Presses à bandes
Continu/Discontinu	Discontinu	Discontinu	Continu	Continu
Cisaillement	0	0	+++	++
Débit	+	+	+++	++
Pressions maxi- males	++	++	+++	+
Lavage		++	-	-
Séchage		++	-	-
Produit non- pompable	-	-	+++	+++
Qualité du produit final (particules <i>etc.</i> )	++	+++	+	++

+++ : excellent ; ++ : bon ; + : acceptable ; - : inadéquat ; 0 : absence ;

TAB. 2.3 – Caractéristiques de quelques équipements de pressage (Bouzrara, 2001).

#### 2.2.1.4 Conclusion

Le cisaillement est la principale différence entre une presse hydraulique et une presse à vis. Son absence dans la presse hydraulique simplifie l'étude du pressage ce qui conduit de nombreux chercheurs à utiliser ce type de presse dans leurs études (Dedio & Dorrel, 1977 ; Hammonds *et al.*, 1991*b* ; Lanoisellé *et al.*, 1994 ; Baryeh, 2001 ; Tchiegang *et al.*, 2003). Par conséquent, nous utiliserons une presse hydraulique même si nous recommandons l'usage d'une presse à vis lors de l'industrialisation de notre procédé.

### 2.2.2 Pré-traitements et humidité des graines

Les produits subissent généralement différents types de pré-traitements (mécanique, thermique *etc.*) afin de faciliter l'extraction de l'huile au cours du procédé.

#### 2.2.2.1 Cuisson

Les techniques ancestrales d'extraction d'huile consistaient à chauffer les matières oléagineuses broyées avant de les presser : l'huile était alors extraite même à faible pression. En l'absence de cuisson, un tel résultat n'est, en général, pas possible. La cuisson présente un certain nombre d'intérêts. Elle permet de :

- Contrôler l'humidité (cuisson sèche ou humide) ;

- Diminuer la viscosité de l'huile ;
- Améliorer le comportement des graines vis-à-vis du pressage ;
- Augmenter le nombre de parois de cellules grasses rompues ;
- Coaguler les fractions protéiques de la graine et faciliter le départ de l'huile (Norris, 1974) ;
- Réduire la contamination microbienne ;
- Désactiver les enzymes thermo-sensibles ;
- Détruire certains composés anti-nutritionnels.

La cuisson peut cependant baisser la qualité de l'huile et des protéines du fait de l'augmentation de température (Laisney, 1984).

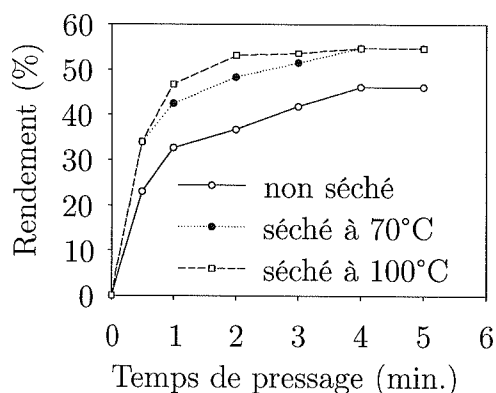


FIG. 2.11 – Effet du temps de pressage sur le rendement lors du pressage de graines de lin ayant subi différents traitements thermiques (Dedio & Dorrel, 1977).

Pour le lin, Dedio & Dorrel (1977) ont étudié l'effet de deux cuissons : 70°C pendant 3 heures et 100°C pendant 16 heures. Ils ont observé que le rendement était amélioré lorsqu'une cuisson était effectuée : 54,7 % pour les graines cuites contre 46,1 % pour les graines non cuites au bout de 5 minutes de pressage à 87 MPa. En plus de cet effet, l'huile est libérée plus rapidement : plus la cuisson a été intense, plus le pressage peut être raccourci (fig. 2.11).

### 2.2.2.2 Broyage et enveloppes

Les broyeurs à cylindres sont très utilisés dans de nombreux secteurs et en particuliers les industries agro-alimentaires. Ils sont constitués en général de plusieurs paires de cylindres qui tournent en sens opposés et à des vitesses différentes. La

qualité du produit obtenu dépend de la surface des cylindres (lisses ou cannelés), de la vitesse de rotation ainsi que de leur écartement. Dans le cas des cylindres lisses, le broyage est dû à la compression et aux frottements, et dans celui des cylindres cannelés, le cisaillement vient se rajouter (Chamayou & Fages, 2003).

**Effets sur le rendement** Le broyage peut modifier le rendement par deux actions : l'augmentation du rapport surface/volume et par la création d'un réseau de drainage avec les enveloppes de graines.

**Granulométrie** La taille des particules lors du pressage influence le comportement du produit à presser. Ainsi pour le pressage de la pulpe de noix de coco, Hammonds *et al.* (1991*b*) a constaté que les rendements d'extraction étaient meilleurs pour les fragments de petites tailles (< à 2 mm) et ce dès les pressions supérieures à 0,41 MPa et pour toutes les humidités étudiées.

**Enveloppes** La présence des enveloppes de graines a une influence sur le rendement de pressage. Elles peuvent avoir un rôle dans le drainage du gâteau durant le pressage.

Pour les graines de coton, la présence de 29 % d'enveloppe donne un tourteau moins riche en huile (Hickox, 1953).

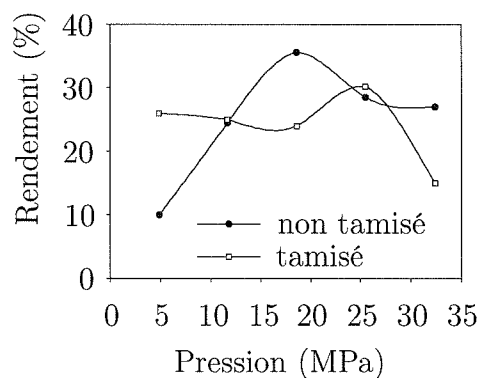


FIG. 2.12 – Influence de la présence d'enveloppe lors du pressage de son de riz.  $H = 7,2\%$  et  $t_p = 45$  min (Sivala *et al.*, 1991).

Le pressage de graines de tournesol broyées grossièrement avec leurs enveloppes donne de bons résultats (Singh *et al.*, 1984). La présence de particules issues de l'enveloppe de la graine améliore le rendement.

Le tamisage des sons de riz (humidité 7,2 %, fig. 2.12) entraîne une chute du rendement maximum de 5 % après 45 minutes et une augmentation de la pression optimale de pressage de 7 MPa (Sivala *et al.*, 1991).

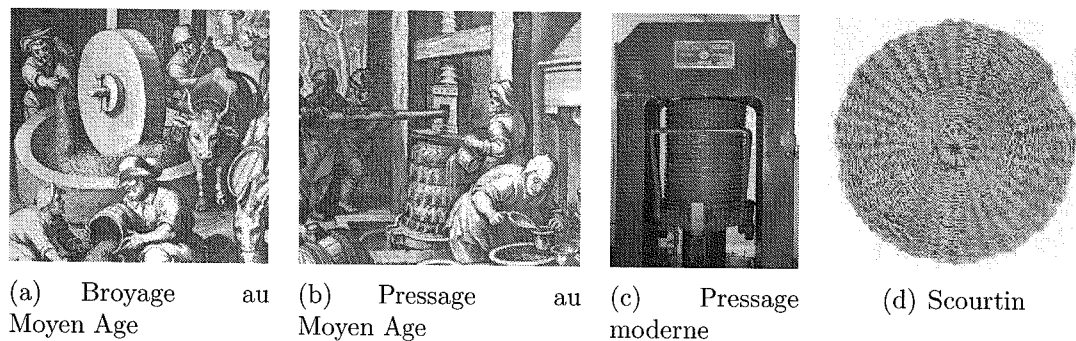


FIG. 2.13 – Broyage et pressage des olives.

Pour produire l'huile d'olive<sup>7</sup>, les moulins traditionnels utilisaient le procédé dit « à la génoise »<sup>8</sup> :

- les olives sont broyées entre deux pierres (fig. 2.13.a). La meule tourne dans la cuve. Étant décentrée, elle broye les olives et malaxe la pâte afin de faire éclater les cellules ;
- la pâte fine obtenue est ensuite lavée pour récupérer l'huile, la pulpe et la peau et les noyaux broyés au fond ;
- la pâte est ensuite placée dans des scourtins<sup>9</sup> (fig. 2.13.d) puis pressée (fig. 2.13.b). Les scourtins étaient arrosés d'eau chaude afin de favoriser l'extraction de l'huile.

Actuellement trois procédés coexistent pour produire l'huile d'olive à froid : l'un basé sur le pressage, l'autre sur la centrifugation et le dernier sur la percolation. Pour tous, les olives sont broyées et malaxées afin d'assurer la libération de l'huile

<sup>7</sup> L'huile d'olive est contenue dans les vacuoles des cellules de la pulpe (Giovacchino, 1996).

<sup>8</sup> L'oléiculteur niçois : l'huile - moulin ; <http://www.oleiculteur.com> ; site géré par M. Dominique Laperdrix, oléiculteur professionnel dans les Alpes Maritimes, accédé en septembre 2005.

<sup>9</sup> Scourtin : vannerie ronde et plate (en fibre végétale, synthétique ou métallique) dans laquelle est placée la pâte d'olive en vue de la presser entre deux plaques d'acier. Ils sont employés exclusivement avec les presses hydrauliques de type ouvert. Ils existent sous formes de poche (initialement) ou de disque.

en fracturant les parois des cellules de la pulpe et la coalescence des globules gras extraits (Giovacchino, 1996). Pour le procédé basé sur le pressage (AFIDOL, 2005), la pulpe, contenant encore les noyaux, est directement placée dans des scourtins puis pressée (fig. 2.13.c). La présence des particules solides favorise le drainage de la phase liquide au travers du gâteau (Montedoro & Petruccioli, 1974). Un procédé particulier découle également du procédé ancestral : les scourtins sont supprimés et le produit est placé dans une chambre cylindrique en couches successives de pulpe et de noyaux. La filtration dans la masse est ainsi possible (François, 1974).

**Mécanisme mis en jeu** La plupart des auteurs considèrent que le broyage (floconnage) permet de rompre les parois des cellules : l'huile peut alors migrer vers la surface des particules et être plus facilement extraite (Bredeson, 1978; Yiu *et al.*, 1983; Ohlson, 1992). De plus la création de fractures dans la membrane permettrait au solvant de pénétrer dans la structure cellulaire et ainsi d'augmenter l'extraction et de faciliter la récupération du solvant (Unger, 1990).

Cependant un traitement mécanique ne permet pas de fracturer la paroi de l'ensemble des cellules (Yiu *et al.*, 1983). Comme la paroi cellulaire de nombreuses graines oléagineuses est imperméable à l'huile (et aux solvants utilisés pour l'extraction) (Stein & Glaser, 1976), d'autres mécanismes doivent entrer en jeu lors du pressage. Certains auteurs ont donc proposé que l'extraction se fasse par un transport au travers de pores tels que les plasmodesmes de la paroi (Vix *et al.*, 1967; Mrema & McNulty, 1984).

### 2.2.2.3 Humidité (fig. 2.14)

La teneur en humidité de la graine a également une grande influence mais son rôle n'est pas encore bien compris. Chaque graine oléagineuse est un cas particulier.

Un optimum en humidité peut exister comme pour l'arachide ou la noix de coco (Hammonds *et al.*, 1991a;b).

Pour les graines de reines des prés (*Limnanthes alba*), la modification de l'humidité (4, 6, ou 8 %) avant un pressage à 70°C ne modifie ni la quantité d'huile résiduelle (19,4-21,8 %), ni le profil des acides gras, mais a un effet sur la quantité d'acides gras libres (Holser, 2003).

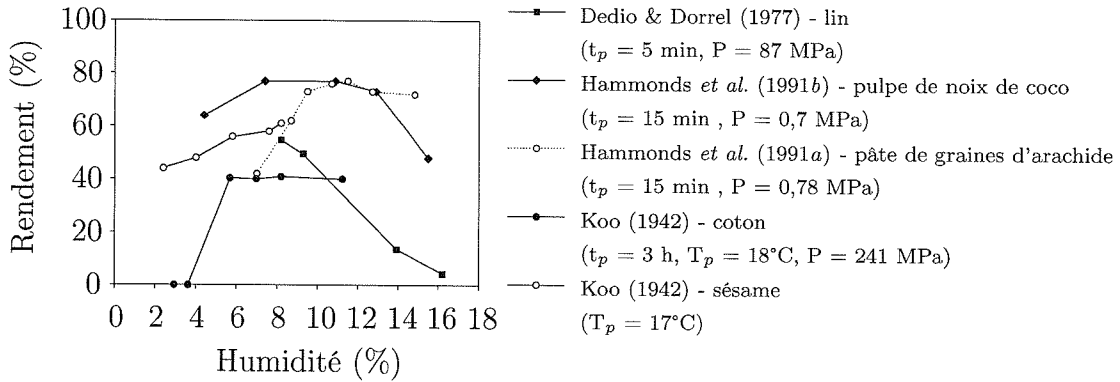


FIG. 2.14 – Effet de l'humidité sur le rendement de pressage.

Dans le cas du lin oléagineux, l'augmentation de l'humidité entraîne une chute du rendement en huile : les auteurs ont attribué ceci à la présence de mucilage (Dedio & Dorrel, 1977).

Pour les graines de coton, Koo (1942) a observé un effet plateau : l'augmentation de l'humidité au delà de 5,67 % n'a plus aucun effet sur le rendement en huile. Pour les graines de sésame, il a observé que l'augmentation de l'humidité améliore les rendements d'extraction.

### 2.2.3 Les conditions de pressage

En plus des effets liés au produit à presser (nature, variété, viscosité de l'huile, pré-traitements *etc.*), le pressage hydraulique est influencé par cinq paramètres opératoires indépendants :

- la pression maximale appliquée ( $P$ ) ;
- la vitesse de descente du piston ;
- l'épaisseur caractéristique de la couche de produit à presser ;
- la température du gâteau ( $T$ ) ;
- le temps de pressage ( $t$ ).

Le cycle de pressage hydraulique débute par une phase de filtration/pressage à vitesse constante et se termine par une compression à pression constante.

Les performances du procédé sont exprimées en terme de :

- rendement d'extraction d'huile :

$$\text{rendement en huile (\%)} = \frac{\text{masse d'huile extraite}}{\text{masse d'huile initiale}} \quad (2.1)$$

- teneur résiduelle en huile du tourteau :

$$\text{teneur résiduelle} = \frac{\text{masse d'huile dans le tourteau}}{\text{masse du tourteau}} \quad (2.2)$$

### 2.2.3.1 Effet de la pression (fig. 2.15)

Suivant les conditions de pressage, le produit concerné et les pré-traitements subis, la pression peut avoir différents effets sur le rendement en huile : on observera un optimum, un plateau ou encore une augmentation du rendement d'extraction. Les premiers travaux sur le pressage hydraulique des oléagineux ont montré l'effet bénéfique de la pression sur le rendement.

**Effet bénéfique de la pression** A l'aide d'une presse hydraulique de laboratoire (surface de pressage : 150 x 150 mm<sup>2</sup>;  $P_{max} = 35$  MPa; chauffage assuré par des plaques électriques), Koo (1942) a étudié l'influence de la pression (MPa), de la température (18-125°C), du temps (0,5-4 heures) et de l'humidité sur 7 variétés de graines cultivées en Chine. L'étude s'est réalisée en deux temps : les premiers essais concernaient l'effet des conditions de pressage ( $P$ ,  $T$ ,  $t$ ) et les suivants l'effet du conditionnement des graines. Les graines étaient écosées, dépelliculées et broyées en particules de taille uniforme puis subissaient éventuellement un traitement afin d'ajuster l'humidité (cuisson et étuvage). Pour toutes les graines étudiées (soja (13-28 MPa), coton (13-28 MPa), colza (10-24 MPa), arachide (10-31 MPa), abraisin (6-28 MPa), ricin (6-28 MPa) et sésame (10-31 MPa)) et dans le domaine de pression exploré, l'augmentation de la pression favorise l'extraction de l'huile.

Lors du pressage à température ambiante des graines de jojoba, différentes pressions (2,5 à 35,4 MPa) ont été testées. L'augmentation de la pression entraîne l'augmentation du rendement lors de l'extraction de l'huile (Abu-Arabi *et al.*, 2000).

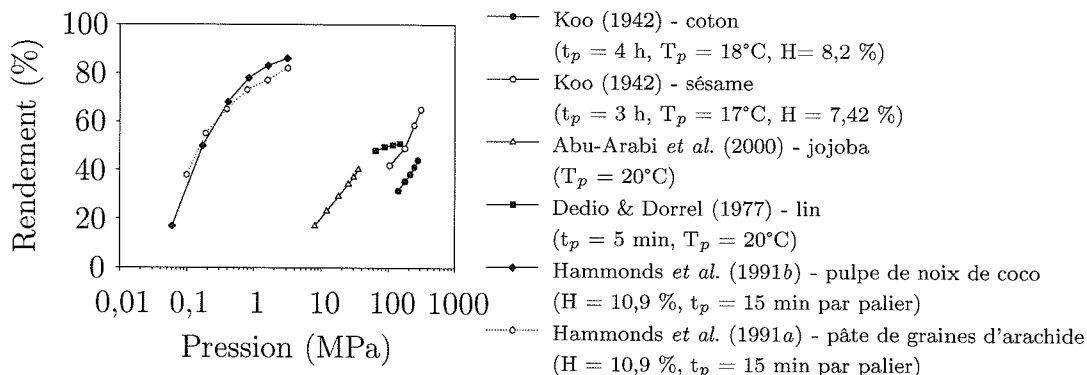


FIG. 2.15 – Effet de la pression sur le rendement de pressage.

**Effet plateau de la pression** Lors du pressage du lin, Dedio & Dorrel (1977) ont étudié l'effet de différentes pressions (65, 87, 116, 145 MPa) sur 5 variétés pour des pressages d'une durée maximale de 5 minutes à température ambiante. Les rendements au bout de 5 minutes étaient peu affectés par la pression appliquée. Un optimum a été trouvé pour 3 minutes de pressage à 87 MPa.

Lors du pressage hydraulique (2-40 min, 5-35 MPa) du palmiste ayant subi une cuisson (10-40 min, 80-140°C), un effet plateau a été observé au niveau de la pression : au-delà de 25 MPa, l'augmentation de la pression n'a que peu d'effet sur le rendement. Ce résultat a été attribué au possible comblement des espaces inter-fibres (Baryeh, 2001).

Hammonds *et al.* (1991a;b) ont étudié le pressage hydraulique de la pulpe de noix de coco broyée (2 tailles de particules testées :  $>$  ou  $<$  à 2 mm) et de la pâte de graines d'arachide. A partir d'une pression de référence (point d'huile), la pression était doublée toutes les 15 minutes. Quelles que soient l'humidité et la granulométrie (noix de coco), l'augmentation de la pression permet d'accroître le rendement d'extraction. Cependant le rendement tendait vers une valeur asymptotique.

**Existence d'un optimum pour la pression** Lors de l'étude du pressage du son de riz, Sivala *et al.* (1991) ont testé différents paramètres avec un plan d'expériences : la pression (4,9 à 32,4 MPa), l'humidité (7,2 à 11 %) la durée du pressage (5 à 45 min) et l'effet du tamisage. Pour le son de riz non tamisé (humidité 7,2 %),

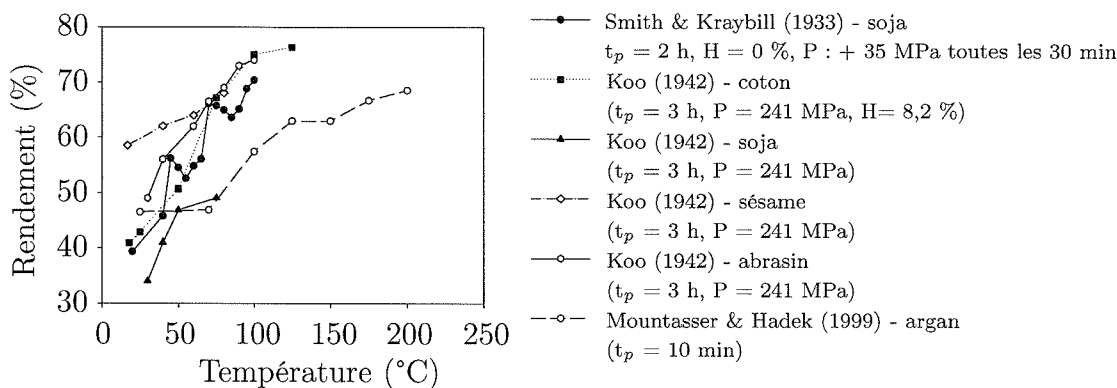


FIG. 2.16 – Effet de la température sur le rendement de pressage.

la pression de pressage a un optimum de 18,6 MPa avec un rendement de 35,6 % au bout de 45 minutes de pressage (fig. 2.12 p. 24).

### 2.2.3.2 Effet de la température (fig. 2.16)

Les premiers travaux sur le pressage hydraulique ont montré l'effet bénéfique de la température sur le rendement en huile.

Lors d'un pressage de 2 heures (pression augmentée de 35 MPa toutes les demi-heures) de soja finement broyé (particules non retenues sur un tamis de 2 mm, séchées à 50°C et réhumidifiées), l'effet de la température (25 à 100°C, par chauffage conductif de l'échantillon dans la cavité de pressage) a été étudié. Les meilleurs rendements de pressage (70-82 %) ont été obtenus pour les températures élevées (85-100°C) quelles que soient l'humidité et la variété de soja (Smith & Kraybill, 1933).

Au niveau des graines de coton, de soja, de sésame et d'abrasin, Koo (1942) a montré également l'effet bénéfique de l'augmentation de la température sur le rendement obtenu.

Mountasser & Hadek (1999) ont pu observer lors du pressage de graines d'argan<sup>10</sup> (*Argania Spinosa*) pendant 10 minutes que la température a un rôle non négligeable sur les rendements obtenus.

<sup>10</sup> L'arganier est un arbre épineux qui pousse dans les régions arides près d'Agadir et Essouira dans le sud-ouest du Maroc. Toutes les parties sont utilisées, le bois pour le chauffage, les feuilles et les noix pour les chèvres. L'arganier joue un rôle très important dans la lutte contre la désertification.

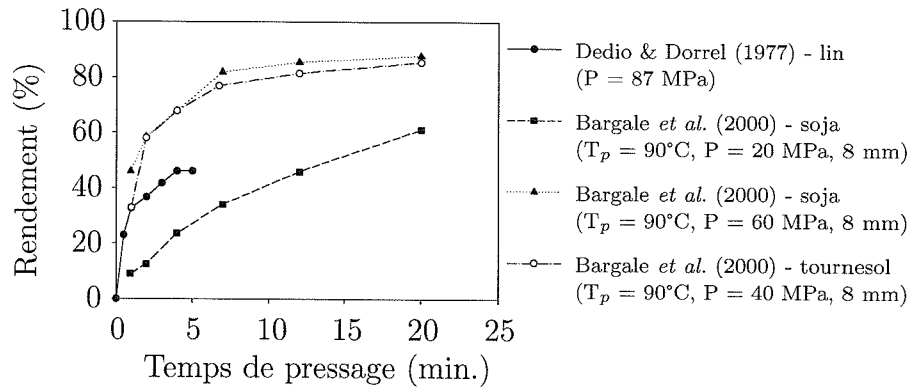


FIG. 2.17 – Effet du temps sur le rendement de pressage.

### 2.2.3.3 Effet du temps (fig. 2.17)

Lors d'un pressage avec une presse hydraulique, l'augmentation de la durée du pressage entraîne une augmentation du rendement en huile.

Avec le pressage (20, 40 et 60 bars et 22°C, 60 et 90°C) du soja, préalablement extrudé (teneur en huile 21,4 %, humidité 3,75 %, fibres 13,9 %) et réduit en granules ( $0,592 \text{ mm} < \text{taille} < 0,954 \text{ mm}$ ), des comportements différents ont pu être observés selon les conditions de pressage. Ainsi lors du pressage hydraulique du soja à une pression de 20 MPa et une épaisseur de 8 mm, les auteurs ont observé que la prolongation du pressage est souhaitable. Le rendement obtenu au bout de 20 minutes est faible (60 %). Cependant l'augmentation de la pression de pressage (60 MPa) donne une courbe tout à fait différente : au bout de 7 minutes de pressage, un rendement de 82 % est atteint. La prolongation du pressage ne permet d'obtenir que 6 % supplémentaire en 13 minutes (Bargale *et al.*, 2000).

Pour du lin dont l'humidité n'est pas modifiée (8,2 %), Dedio & Dorrel (1977) ont trouvé, lors d'un pressage à 87 MPa et à température ambiante, une durée optimale de pressage de 4 minutes pour un rendement de 46,1 %. En effet, la prolongation de pressage n'entraîne aucune extraction supplémentaire. Des résultats similaires ont également été obtenus pour des graines ayant subi un pré-traitement thermique (fig. 2.11 p. 23).

### 2.2.3.4 Effet de la vitesse de descente du piston

Une augmentation du rendement en huile a pu être observée, lors du pressage de graines de coton (Hickox, 1953) et de soja (Khan, 1981), si la vitesse de pressage était réduite.

### 2.2.3.5 Effet de l'épaisseur du gâteau (fig. 2.18)

Une augmentation du rendement en huile a pu être observée, lors du pressage de graines de coton, si l'épaisseur du gâteau était réduite. En effet, l'augmentation de l'épaisseur caractéristique du gâteau entraînait une augmentation notable de la teneur résiduelle en huile. Hickox (1953) considère qu'un couplage existe entre l'épaisseur du gâteau et la pression appliquée : pour une épaisseur supérieure à 30 mm, l'augmentation de la teneur résiduelle en huile était d'autant plus forte que la pression appliquée était faible. Pour une épaisseur inférieure ou égale à 25 mm, cette interaction n'était plus détectée.

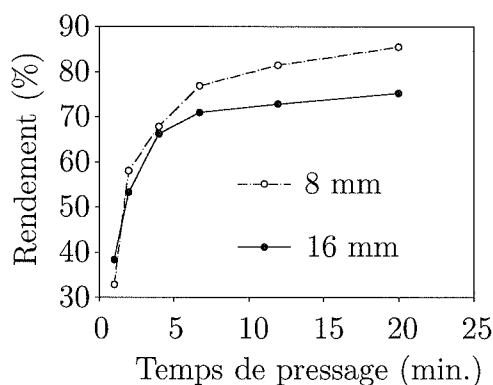


FIG. 2.18 – Effet de l'épaisseur sur le rendement de pressage (Bargale *et al.*, 2000, tournesol,  $T_p = 90^\circ\text{C}$ ,  $P = 40\text{ MPa}$ ).

Lors du pressage ( $90^\circ\text{C}$ ,  $40\text{ MPa}$ ) du tournesol non dépelliculé avec une presse hydraulique ( $\varnothing = 37,5\text{ mm}$ ), Bargale *et al.* (2000) ont observé une différence au niveau des rendements d'extraction au cours du temps suivant l'épaisseur du gâteau (8 ou 16 mm) (fig. 2.18). Ainsi alors qu'au début du pressage le rendement est légèrement supérieur pour le gâteau épais, cette tendance s'inverse dès la deuxième minute. Au bout de 20 minutes, une différence de 10,2 % de rendement est observée. Un gâteau de faible épaisseur est donc préférable vis-à-vis du rendement.

Au cours du traitement des amandes de *Ricinodendron heudelotii* Bail.<sup>11</sup>, l'effet de différents paramètres du procédé ont été étudiés tels que celui des pré-traitements thermiques (voie sèche et humide), mécaniques, avec un broyeur à couteaux (temps et remplissage), et enfin le remplissage (12,5-75 %) de la presse hydraulique ( $\varnothing = 103$  mm, hauteur = 139 mm). Un optimum a été observé pour le rendement en huile pour un remplissage de 37,5 % (300 g de produit) que ce soit avec les amandes traitées en voie humide (38,75 %) ou en voie sèche (35,02 %) (Tchiegang *et al.*, 2003).

## 2.2.4 Les mécanismes du pressage

Nous allons nous intéresser aux mécanismes régissant l'écoulement d'un liquide au sein d'un milieu particulaire et à la perméabilité puis aux spécificités du pressage d'un matériel à structure cellulaire.

### 2.2.4.1 Perméabilité et écoulement du liquide lors du pressage

La vitesse d'écoulement local du liquide dans le volume extra-particulaire ( $Q_L$ ) obéit à la loi de Darcy (Darcy, 1856) :

$$Q_L = -\frac{k \cdot k_L^*}{\mu_L} \cdot \frac{\partial P_1}{\partial z} \quad (2.3)$$

où

- $k$  la perméabilité du lit de particules saturé par le liquide ( $\text{m}^2$ );
- $k_L^* = \frac{k_L}{k}$  la perméabilité relative ( $0 < k_L^* < 1$ );
- $k_L$  la perméabilité du lit non saturé par le liquide ( $\text{m}^2$ );
- $\mu_L$  la viscosité du liquide (Pa.s);
- $P_1$  la pression dans la phase liquide du volume extra-particulaire (Pa);
- $z$  la hauteur (m).

A partir de l'équation 2.3, nous identifions trois facteurs principaux gouvernant l'écoulement d'un liquide du volume extra-particulaire : le gradient de pression, la

---

<sup>11</sup> Arbre fruitier des forêts denses humides d'Afrique tropicale. Son bois est exploité et ses fruits servent de condiment.

perméabilité du gâteau et la viscosité du liquide à extraire. L'amélioration de cet écoulement passe donc par :

- l'augmentation du gradient de pression  $\partial P_1/\partial z$  ;
- la diminution de la viscosité du liquide  $\mu_L$  par l'élévation de la température ;
- l'augmentation de la perméabilité du lit de particules  $k$ .

La perméabilité du lit de particules  $k$  peut être définie par la relation de Kozeny-Carman valable pour des particules de formes sphériques ayant une porosité  $\varepsilon$  variant entre 0,4 et 0,5 (meilleur domaine d'application) :

$$k = \frac{d_{eq}^2}{72 \cdot \psi \cdot \mathcal{T}} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \quad (2.4)$$

avec

- $d_{eq}$  le diamètre équivalent des particules (m) ;
- $\psi$  le facteur de forme ;
- $\mathcal{T}$  la tortuosité des pores.

Bien que cette équation définisse la perméabilité pour un lit de particules dont la forme est proche de la sphère, nous constatons que la perméabilité  $k$  est directement liée au diamètre équivalent des particules. Son augmentation induit une augmentation de la perméabilité et une amélioration de l'écoulement.

D'après Barenblat *et al.* (1972), Bussinesque a défini la perméabilité d'un milieu poreux fissuré comme :

$$k = \frac{1}{12 \cdot \Delta s} \cdot \sum_{\Delta s} \omega_j^3 \cdot l_j \cdot \lambda_j \cdot \cos \alpha_j \quad (2.5)$$

avec

- $\omega_j$  la largeur d'un pore  $j$  (m) ;
- $l_j$  la longueur d'un pore  $j$  (m) ;
- $\alpha_j$  l'angle défini entre la direction du pore  $j$  et celle de  $z$  ;
- $\lambda_j$  coefficient ( $\lambda = 1$  si le pore est dégagé,  $\lambda = 0$  si le pore est obturé) ;
- $\Delta s$  la surface d'une section du gâteau (m<sup>2</sup>).

Cette équation est vraisemblablement plus adaptée pour la perméabilité d'un gâteau de pressage de produit biologique sous forme de particules obtenues par

râpage ou broyage. La perméabilité dépend essentiellement de la largeur  $\omega$  des pores définis par l'espacement des particules du gâteau. L'augmentation de la taille des particules qui entraîne une augmentation de la taille des pores, devrait donc conduire à une élévation de la perméabilité et une amélioration de l'écoulement : un broyage grossier serait donc plus intéressant.

Cependant la réduction de la taille des particules s'avère généralement avantageuse pour amplifier l'écoulement : la réduction de la taille des particules s'accompagne de la fragilisation de la structure cellulaire et de l'augmentation de la quantité de liquide cellulaire libéré dans le milieu extra-particulaire.

Selon le produit et la finalité du pressage, nous devons identifier une granulométrie optimale des particules pour assurer des rendements optimaux.

#### **2.2.4.2 Spécificité du pressage de matériel à structure cellulaire**

Les mécanismes du pressage dans un matériel à structure cellulaire, sont différents de ceux qui régissent le pressage de gâteau de particules minérales. Pour ces derniers, le gâteau est initialement saturé de liquide et la déformation résulte d'un réarrangement des particules incompressibles.

Pour les matériaux à structures cellulaires, les mécanismes du pressage sont complexes. Le liquide à extraire se situe à l'intérieur des cellules et du gaz se trouve piégé dans la structure (en général dans les méats). Au cours du pressage, l'air va être expulsé et la structure des cellules modifiées : la compressibilité du gâteau va être modifiée.

Lors du pressage hydraulique de graines de colza, Vorobyov *et al.* (1997) ont mis en évidence le piégeage de l'air au sein du produit, favorisé par l'augmentation de la pression, et son expulsion au début de la phase de consolidation.

#### **2.2.5 Modélisation des courbes de pressage**

Le pressage est une opération unitaire ancestrale très utilisée dans de nombreux domaines notamment dans les industries alimentaires. Cependant les tentatives de modélisation de cette opération sont récentes.

A l'origine de la plupart des travaux de modélisation du pressage, on trouve les travaux de Terzaghi (1925) concernant la filtration/consolidation en mécanique des sols.

Koo (1942) semble avoir été le premier à proposer un modèle empirique pour décrire le pressage des huiles végétales à partir des graines oléoprotéagineuses. Il s'agit d'une formule obtenue lors d'une étude expérimentale du pressage de sept types de graines (soja, coton, colza, arachide, abrasin, ricin et sésame) :

$$\mathcal{W} = \frac{\mathcal{C} \cdot \mathcal{W}_0 \cdot \sqrt{P} \cdot \sqrt[6]{t}}{\sqrt{\nu^{\mathcal{Z}}}} \quad (2.6)$$

avec :

- $\mathcal{W}$  le rendement en huile  $\frac{\text{masse d'huile extraite}}{\text{masse de graines pressées}}$  (%);
- $\mathcal{C}$  une constante caractéristique de la graine;
- $\mathcal{W}_0$  la teneur en huile initiale de la graine (%);
- $P$  la pression (6,9 - 31,0 MPa);
- $t$  le temps de pressage (0,5 - 4 heures);
- $\nu$  la viscosité cinématique de l'huile à la température de pressage (18 - 125°C) (Stokes);
- $\mathcal{Z}$  l'exposant de la viscosité de l'huile, variant de 1/6 à 1/2.

On retrouve dans cette expression les principaux paramètres influençant le pressage excepté l'épaisseur et la vitesse de compression du gâteau.

Les modèles phénoménologiques développés pour le pressage des gâteaux de particules minérales ont d'abord été utilisés pour le pressage des matériaux à structure cellulaire, en dépit de sa complexité et de sa spécificité.

A partir des travaux de Shirato *et al.* (1974; 1978; 1986), Schwartzberg (1978), Schwartzberg *et al.* (1979) et Rebouillat *et al.* (1993) ont proposé des modèles pour le pressage à vitesse constante en tenant compte des propriétés spécifiques des matériaux biologiques (Schwartzberg, 1983).

Lanoisellé *et al.* (1994) ont considéré un mécanisme original pour le pressage d'un produit à structure cellulaire : un double mécanisme de transfert dépendant d'une résistance interne (propriétés du réseau cellulaire) et d'une résistance externe (évolution du volume inter-particulaire). Ce premier modèle a pu être

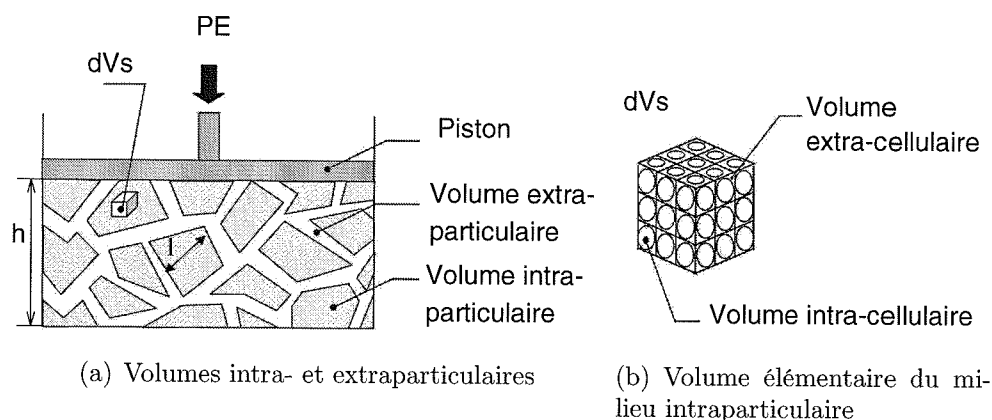


FIG. 2.19 – Description schématique du modèle à trois volumes déformables (Lanoisellé, 1995).

amélioré en considérant l'existence de trois volumes déformables (Lanoisellé *et al.*, 1996) : les volumes extra-particulaire, extra-cellulaire et intracellulaire. Ce modèle permet de caractériser quatre facteurs de consolidation du gâteau : la consolidation primaire du volume extra-particulaire, la consolidation de fluage du volume extra-particulaire, la consolidation du volume extracellulaire et la consolidation du volume intracellulaire (fig. 2.19). Nous avons choisi de le présenter plus en détail dans la partie 3.2.2.2 page 72.

## 2.3 Procédé alternatif

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés uniquement au procédé classique utilisé dans l'industrie pour extraire l'huile de lin (pré-traitements et pressage). Cependant le cas du lin est assez exceptionnel. En effet, le procédé classique pour des oléagineux tels que le tournesol ou le colza, ne s'arrête pas à la production d'un tourteau gras. Le pressage est suivie d'étapes supplémentaires :

- une extrusion éventuelle (Booth, 2004, colza) ;
- une extraction par solvant (généralement de l'hexane) (Unger, 1990).

Au cours de l'étape d'extraction par solvant (fig. 1.2 p. 5), l'huile, miscible dans le solvant, est extraite du tourteau. Le mélange obtenu est séparé : on récupère d'un côté le miscella (mélange de solvant et d'huile) et de l'autre le tourteau contenant encore du solvant. Le miscella subit alors une distillation afin de séparer l'huile du solvant. Le solvant est recyclé mais une partie est perdue au cours de la

distillation. De son côté, le tourteau subit un toastage afin de détruire les composés anti-nutritionnels et d'éliminer le solvant qu'il contient. Là encore du solvant est rejeté dans l'environnement. Avec ce type de procédé, il est possible d'obtenir des rendements en huile de 95 % et une récupération du solvant supérieure à 95 %.

Dans le passé, le principal souci était la sécurité liée à l'utilisation de l'hexane. Aussi des recherches ont porté sur le développement de procédés utilisant l'eau comme solvant, mais sans succès du fait des faibles rendements en huile.

Cependant les solvants organiques tels que l'hexane contribuent aux émissions industrielles de composés organiques volatils (COV). La production des COV est particulièrement inquiétante puisque ceux-ci peuvent réagir dans l'atmosphère avec d'autres polluants et produire de l'ozone et d'autres oxydants photochimiques qui peuvent être dangereux pour la santé humaine et peuvent endommager des récoltes (fig. 2.20). De plus les COV sont eux-mêmes des « gaz à effet de serre » et certains sont cancérigènes et toxiques.

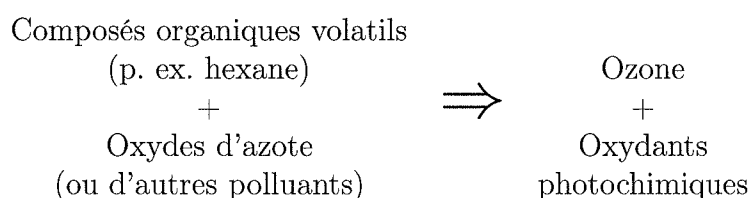


FIG. 2.20 – Conséquences environnementales de l'émission de COV (Rosenthal *et al.*, 1996).

Aussi l'intérêt pour des procédés d'extraction sans solvant organique s'est accru du fait du développement de ces considérations environnementales : les procédés aqueux sont considérés comme une technologie alternative pour l'extraction d'huile. Ils ont d'autres avantages comparés aux procédés à base de solvant. Ils permettent :

1. la production simultanée d'huile et d'isolat ou de concentrat de protéines ;
2. la récupération de protéines moins dégradées ;
3. l'amélioration de la sûreté du procédé (faible risque d'incendie et d'explosion).

Les procédés aqueux peuvent également être plus rentables du fait de l'élimination de l'étape de récupération du solvant. Mais les limites principales de ces procédés semblent être :

1. une efficacité inférieure pour l'extraction de l'huile mise en évidence par les recherches antérieures ;
2. la nécessité de casser les émulsions formées pour récupérer l'huile ;
3. le traitement de l'effluent aqueux produit.

Cependant l'utilisation des enzymes permet d'augmenter le rendement d'huile en hydrolysant les polysaccharides des parois cellulaires ou les protéines qui forment la membrane des cellules et des globules gras et facilite l'extraction (Sosulski & Sosulski, 1990 ; Rosenthal *et al.*, 1996).

### 2.3.1 Extraction par voie humide

L'extraction d'huile en présence d'eau n'est pas une révolution : c'est une technique d'extraction traditionnelle dans les zones rurales de nombreux pays en voie de développement (par ex. : karité (Park, 1797 ; CNUCED, 2005)). Elle a également été proposée dans les années 1950 comme une alternative à l'extraction par solvant. Cette technique consiste à disperser le produit broyé dans de l'eau et d'agiter la dispersion afin de faciliter l'extraction d'huile et de protéines. Une étape de séparation de l'émulsion est ensuite nécessaire pour récupérer l'huile et les protéines.

#### 2.3.1.1 Principe

L'extraction aqueuse utilise un principe totalement différent de celui de l'extraction par solvant. Alors que cette dernière utilise la miscibilité de l'huile dans le solvant, l'extraction par voie humide utilise l'insolubilité de l'huile dans l'eau (Johnson & Lusas, 1983). En effet, les composants solubles du produit diffusent dans l'eau et libèrent l'huile initialement liée à la structure.

L'extraction aqueuse de l'huile suit le même principe que la flottation à l'eau chaude. Cette méthode d'extraction est utilisée dans les zones rurales de nombreux pays en voie de développement (Southwell & Harris, 1992). Elle consiste à cuire

et à broyer les graines puis à extraire l'huile avec de l'eau bouillante. L'huile est récupérée en surface puis séchée. La principale différence entre l'extraction aqueuse moderne et cette technique traditionnelle réside dans le mode de séparation de l'huile et de l'eau : la séparation centrifuge remplace la séparation par gravité et assure un meilleur rendement d'extraction d'huile.

### 2.3.1.2 Facteurs affectant l'extraction

Les conditions optimales d'extraction dépendent de la graine considérée et de sa structure. D'autres facteurs ont une influence sur l'efficacité du procédé tels que :

- la taille des particules ;
- l'agitation ;
- le ratio eau/graine ;
- le pH ;
- la durée d'extraction ;
- la température ;
- le nombre d'étapes d'extraction.

**Extraction aqueuse pour différentes graines** Lors de l'étude de l'extraction de l'huile de tournesol à l'eau chaude, Southwell & Harris (1992) ont étudié différents paramètres tels que la cuisson (75-125°C ; 30-60 min), le broyage (2 broyeurs), les conditions d'extraction (durée : 5-120 min ; ratio eau/graine : 3-6 ; pH : 1-11). Pour récupérer l'huile, les auteurs ajoutaient de l'eau froide pour atteindre un volume identique (2 L) : l'huile extraite remontait alors en surface. Le ratio et la durée de l'extraction n'avaient pas d'effet sur le rendement obtenu. Le broyage a une influence sur le rendement : le meilleur rendement est atteint avec le broyage le plus fin obtenu avec le hachoir (« *mincer* ») (1,5 mm, 47,8 %), le broyeur à dents (« *cutter mill* ») donnant de moins bons résultats (8,3-37,1 %). La cuisson améliore le rendement d'extraction : cet effet est visible dès 100°C (53,4 % contre 47,4 %) et la prolongation de la cuisson au delà de 30 minutes n'est pas utile. Le pH a un effet sur le rendement obtenu : un optimum existe entre 2 et 2,75.

Pour une cuisson de 40 minutes à 100°C et une extraction à pH 2, un rendement maximal de 64,3 % a pu être obtenu.

Pour extraire l'huile de palme, Kim (1989) a tout d'abord effectué un broyage en voie humide (durée : 5-40 min ; température : 25-90°C), une extraction sous agitation pendant 30 minutes (température : 35-85°C ; pH : 3-9) suivie d'une centrifugation (10 000 g, 20 min, 35°C). Une durée de broyage optimale de 20 minutes a été trouvée avec un rendement de 84,6 %. Un palier est observé au niveau de la température d'extraction : au delà de 45°C, on ne récupère pas d'huile supplémentaire. Le pH a un effet sur le rendement obtenu : un optimum existe à pH 7. L'augmentation de la température de broyage a également un effet bénéfique jusqu'à 60°C. Le ratio eau/graine n'a eu aucun effet sur le rendement en huile. Des traitements successifs peuvent être effectués sur le résidu obtenu après traitement : un deuxième traitement est utile pour améliorer le rendement (+ 3,8 %), mais le troisième traitement est inefficace.

Pour traiter les graines de lupin avec une extraction aqueuse, Aguilera *et al.* (1983) ont broyé et dépelliculé les graines. L'extraction s'est faite à 65°C pendant 40 minutes avec un ratio eau/graine de 15. La phase aqueuse subissait alors une seconde centrifugation et une étape de récupération des protéines. Ils ont étudié l'effet du pH (8-9), du centrifugeur, du broyage, d'un traitement supplémentaire et de la variété. Un pH de 8 est plus favorable à l'extraction d'huile (pH 8 : 70 % / pH 9 : 36 %) mais le rendement en protéines est alors plus faible (pH 8 : 69 % / pH 9 : 75 %). Le type de centrifugeur a également un effet sur le rendement en huile : 45 % pour le décanteur centrifuge contre 70 % pour le centrifugeur deux phases. Le type de broyage (aplatissage ou broyage) a peu d'effet sur le rendement mais la séparation est plus aisée avec l'aplatissage : les gouttelettes sont plus grosses et ne forment pas une émulsion stable. Un second traitement du résidu permet de récupérer de 25 à 33 % d'huile supplémentaire. La variété influence également le rendement.

**Conclusion** Le broyage, qui conditionne la taille des particules, est une étape considérée comme critique. En effet, il permet une diffusion facilitée des composés solubles, du fait de la taille réduite des particules, mais il permet également de

faciliter la sortie d'huile du fait de la modification de la structure originelle et la création de fractures dans les parois cellulaires. Il peut être effectué à sec ou en voie humide. Cependant un broyage excessif en voie humide conduit à la formation d'émulsion stable. En effet, tout en favorisant l'extraction de l'huile, il entraîne la formation de gouttes d'huile plus fines ce qui rend la dés-émulsification plus difficile.

Le degré d'agitation nécessaire est fonction du produit. Alors que pour l'arachide et le tournesol, un simple agitation suffit pour obtenir des rendements élevés, pour d'autres produits une grande énergie est nécessaire pour assurer une extraction efficace.

Un optimum, propre à chaque produit, existe au niveau du pH. Il semble qu'une forte corrélation existe entre l'extraction des protéines et celle de l'huile car cette valeur de pH coïncide avec celle de l'optimum d'extraction des protéines. De plus les rendements d'extraction, en protéines et en huile, les plus faibles sont obtenus pour le pH isoélectrique, qui correspond au minimum de solubilité des protéines. L'extraction en milieu aqueux peut donc être considérée comme une solubilisation des protéines qui entraîne l'extraction de l'huile.

La température semble avoir également un effet sur l'extraction d'huile.

Au niveau du ratio eau/solide, les valeurs les plus faibles sont préférables afin d'obtenir les émulsions les moins stables et générer le moins d'effluent possible. Cependant pour obtenir des rendements d'extraction satisfaisant, une plus grande quantité d'eau est nécessaire. Là encore, le ratio optimum dépend du produit traité.

La durée de traitement nécessaire à l'extraction de l'huile dépend là encore du type de produit. La prolongation du traitement conduit généralement à la formation d'émulsion plus stables.

Le principal problème lié à l'extraction aqueuse de l'huile reste cependant la faible rendement obtenu.

## 2.3.2 Enzymes et extraction

Le traitement enzymatique permet d'augmenter l'extraction d'huile en attaquant les parois cellulaires des graines. Ce traitement peut être effectué à différents moments au cours du procédé d'extraction.

Les premiers essais d'extraction avec des enzymes ont été réalisés préalablement à un traitement par solvant (melon, colza et soja (Fullbrook, 1983), soja (Dominguez *et al.*, 1995, +8-10 %)) mais également au cours de l'extraction par solvant (melon, Fullbrook, 1983).

Le traitement enzymatique peut être réalisé en pré-traitement sur les graines ou sur le tourteau obtenu après pressage.

### 2.3.2.1 Principe

Le rôle de la plupart des enzymes hydrolitiques telles que les cellulases, les hémicellulases et les pectinases est d'endommager la structure des parois des cellules des cotylédons. Les enzymes rendent ainsi les structures plus perméables et favorisent l'extraction des composants du cytoplasme. Les enzymes protéolitiques attaquent les protéines des membranes cellulaires mais aussi des protéines cytoplasmiques. L'emploi de cocktails enzymatiques permet d'obtenir de meilleurs rendements d'extraction.

### 2.3.2.2 Facteurs affectant l'extraction

Sur l'avocat, Buenrostro & Canales (1986) ont étudié l'effet d'un traitement enzymatique sur l'extraction d'huile. La pâte d'avocat était agitée et maintenue en température en présence de sulfite de sodium et de BHA pour éviter l'oxydation, puis centrifugée (12 300 g, 10 min). Les effets du type d'enzyme (pectinase,  $\alpha$ -amylase, protéase et cellulase) pures ou en mélange, de la température, de la durée du traitement et du ratio eau/pâte ont été étudiés. Les meilleurs résultats furent obtenus avec l' $\alpha$ -amylase seule. La température optimale du traitement est de 65°C, la durée de 60 minutes et le ratio eau/pâte de 5/1.

Cintra-McGlone *et al.* (1986) ont traité la pulpe de noix de coco avec différentes enzymes (polygalacturonases,  $\alpha$ -amylase, cellulase et protéase). Après centrifuga-

tion (12 300 g, 20°C), trois phases sont obtenues. L'émulsion produite est instable. L'effet de la dilution (ratio pâte/eau : 1/3-1/8) a tout d'abord été étudié (extraction : 30 minutes à 40°C avec 1 % d'enzymes; centrifugation : 12 300 g à 20°C) : un optimum a été trouvé pour un ratio de 1/4. Le mélange de polygalacturonases,  $\alpha$ -amylase et protéase (0,1 % de chaque) s'est avéré le plus efficace au niveau du rendement d'extraction (80 %). La centrifugation (760-19 200 g, 10 min, 20°C) a été optimisée à 12 300 g.

Sineiro *et al.* (1998) ont optimisé l'extraction de l'huile des graines de tournesol lors d'une extraction aqueuse assistée par un traitement enzymatique. Les effets de la durée du traitement, du ratio eau/graines et du ratio enzyme/graines ont été étudiés avec un plan d'expériences. Un rendement optimal (30 %) a pu être trouvé pour un traitement de 2 heures avec un ratio eau/graines de 7,5-8/1 et un ratio enzyme/graines de 1,25-1,4/100.

A partir des graines de soja, Rosenthal *et al.* (2001) ont optimisé l'extraction simultanée de l'huile et des protéines par une extraction aqueuse assistée ou non par des enzymes. Pour cela, ils ont étudié les effets de 4 enzymes et des conditions opératoires (concentration, durée, granulométrie, ratio eau/graine) à l'aide d'un plan d'expériences. Ils ont également étudié deux qualités de produit (chauffé ou non). Les meilleurs rendements d'extraction pour l'huile (74 %) ont été obtenus pour les produits non chauffés de faible granulométrie en utilisant une protéase avec un ratio eau/graine de 20/1, une durée de traitement de 30 minutes et une concentration de 0,1 %.

### 2.3.2.3 Conclusion

Tous ces exemples montrent à quel point les traitements enzymatiques peuvent être utiles pour faciliter l'extraction de l'huile. Cependant chaque produit est un cas particuliers et nécessite une optimisation au niveau des enzymes utilisées et des conditions de traitement.

### 2.3.3 Mucilage et extraction

Le mucilage situé dans l'enveloppe de la graine est présent dans la graine de lin mais également dans d'autres graines oléagineuses (moutarde, Balke & Diosady, 2000) dans une plus faible proportion.

#### 2.3.3.1 Extraction du mucilage

Il y a différentes manières d'extraire le mucilage des graines de lin. D'après Balke & Diosady (2000), l'extraction se fait en deux temps : d'abord l'hydratation de la graine et du mucilage, suivi de sa dissolution (fig. 2.21).

Mazza & Biliaderis (1989) ont extrait le mucilage des graines de lin dans de l'eau (20/1) en agitant (30 min-8 h) à différentes températures (25°C; 100-25°C (eau introduite à 100°C, absence de chauffage, refroidissement jusqu'à 25°C); 100°C). Le mélange était ensuite filtré, concentré, précipité avec de l'alcool et lyophilisé. Les meilleurs rendements d'extraction ont été obtenus pour l'extraction à 100°C (fig. 2.22).

Cui *et al.* (1994b) ont optimisé avec un plan d'expériences (RSM) l'extraction aqueuse de la gomme de lin. La température d'extraction (25-100°C), le pH (2,0-7,0) et le rapport de eau/graine (6,0/1-20,0/1) ont été pris comme facteurs tandis que le rendement, la viscosité apparente et la teneur en protéines des extraits obtenus étaient pris comme réponse. La température et le pH se sont avérés avoir une influence significative sur le rendement et la qualité de la gomme brute extraite, tandis que le rapport de eau/graine avait seulement des effets mineurs.

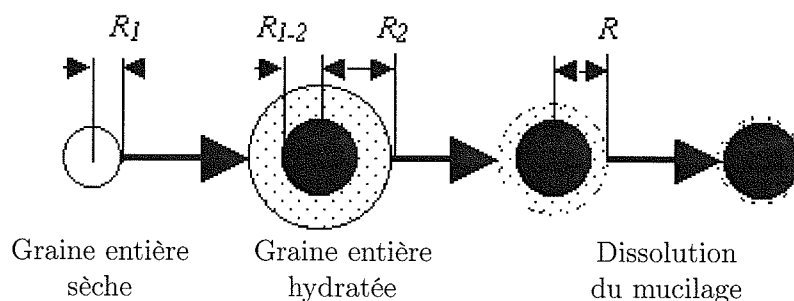


FIG. 2.21 – Modèle d'extraction du mucilage des graines de moutarde (Balke & Diosady, 2000).

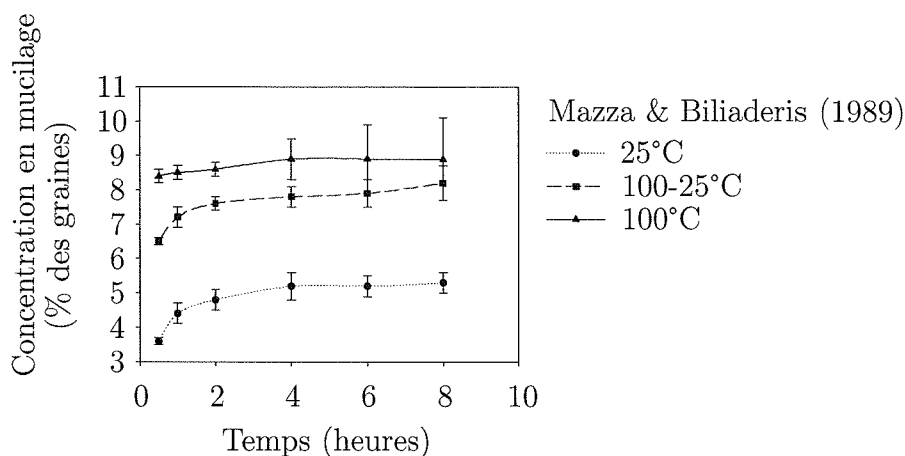


FIG. 2.22 – Cinétique d'extraction du mucilage à partir de graines entières.

Les conditions optimales pour l'extraction étaient une température de 85-90°C, un pH d'environ 6,5-7,0 et un rapport de eau/graine de 13/1.

Wanasundara & Shahidi (1997) ont extrait le mucilage à partir des graines entières à l'aide de différentes techniques. L'élimination du mucilage est nécessaire car sa présence perturbe l'extraction des protéines.

Une première technique d'extraction consistait à ajouter de l'eau bouillante (300 ml) aux graines (3-30 g), à agiter à température ambiante pendant 3 heures puis à filtrer.

Une deuxième technique consistait à agiter à température ambiante les graines entières en présence d'eau ou de solution de bicarbonate de soude (0,05 et 0,10 M) avec un ratio solvant/graine de 10/1, pendant quelques heures (3, 6 ou 12 h). Le mélange était ensuite filtré et trempé pendant quelques minutes dans une solution d'acide chlorhydrique (0,10 N). Il était filtré, lavé cinq fois (ratio 10/1, 30°C) puis séché en étuve (45°C, 6 h).

Trois cocktails enzymatiques (cellulase; polygalacturonase et hemicellulase; arabanase, cellulase,  $\beta$ -glucanase, hemicellulase et xylanase) à différentes concentrations ont également été testé lors de l'extraction du mucilage dans un tampon acétate (0,01 M) avec un ratio solvant/graine de 5/1, pendant quelques heures (1, 3 ou 6 h). La réaction était stoppée par l'ajout de soude (0,10 N). Les graines étaient alors traitées comme indiqué précédemment (filtration + lavage + séchage).

Afin de connaître la quantité de mucilage résiduel, les graines traitées subissaient l'extraction à l'eau bouillante décrite ci-dessus. La quantité de mucilage

résiduel était déterminée en mesurant la teneur en sucres totaux et en pentoses totaux ou encore la viscosité. Les traitements au bicarbonate et avec les enzymes ont permis d'éliminer le mucilage et sont un peu plus efficace qu'un simple traitement à chaud. L'augmentation de la concentration en bicarbonate, ainsi que celle de la durée du traitement, favorise l'extraction. Au niveau de l'extraction avec les enzymes, l'augmentation de la concentration en enzyme n'a d'effet que sur les traitements courts (1 h). A partir de 3 heures, les effets de la concentration et de la durée ne sont plus visibles. Des observations au microscope électronique à balayage ont permis de visualiser l'élimination du mucilage sur les enveloppes des graines.

### 2.3.3.2 Composition et propriétés du mucilage

Les premières recherches sur la composition du mucilage des graines de lin ou de produits issus de son hydrolyse ne datent pas d'hier (Hilger, 1903; Anderson & Crowder, 1930). En un siècle d'études, sa composition et ses propriétés ont été éclaircies mais des recherches sont encore menées pour améliorer les connaissances structurales et fonctionnelles de ce produit (Warrand *et al.*, 2005).

Le mucilage est un mélange de polysaccharides hétérogènes et représente la majeure partie des fibres solubles de la graine de lin.

Il se compose de deux types de polysaccharides : les acides (similaires aux pectines) et les neutres (arabinoxylanes) présents dans un rapport de 2/1 (Fedeniuk & Biliaderis, 1994; Cui *et al.*, 1994a). La fraction neutre est constituée de L-arabinose, de D-xylose et de D-galactose dans un rapport molaire de 3,5/6,2/1. La fraction acide est constituée de L-rhamnose, de L-fucose, de L-galactose et d'acide D-galacturonique dans un rapport molaire de 2,6/1/1,4/1,7.

Selon Oomah *et al.* (1995), les polysaccharides hydrosolubles de la graine de lin sont composés de glucose, de xylose, de galactose, de rhamnose, d'arabinose et de fucose en ordre décroissant d'importance. La composition de ces polysaccharides hydrosolubles varie selon la variété et l'origine.

La capacité d'absorption d'eau élevée du tourteau de lin (Wanasundara & Shahidi, 1994) est principalement attribuée à la présence de ces polysaccharides dans la cuticule de la graine (Fedeniuk & Biliaderis, 1994).

Les propriétés fonctionnelles du mucilage de la graine de lin sont proches de celles de la gomme arabique (Mazza & Biliaderis, 1989). Les propriétés fonctionnelles du mucilage isolé (Mazza & Biliaderis, 1989) et son utilisation comme agent d'épaississement et stabilisant ont été rapportés (Dev & Quensel, 1989). Haihua *et al.* (2002) ont également étudié ses propriétés émulsifiantes, épaississantes et stabilisantes. Stewart & Mazza (2000) ont montré son réel intérêt comme épaississant et stabilisant dans des vinaigrettes.

D'après Cui & Mazza (1996), comme on observe une variabilité des gommes de graines de lin, l'étude de leur composition et de leurs propriétés physiques permet de les classer en différentes catégories et de les utiliser pour des applications spécifiques.

Cui *et al.* (1994a) ont montré que les deux fractions (acide et neutre) obtenues après dialyse et séparation par une chromatographie d'échange d'ions, n'ont pas les mêmes propriétés rhéologiques (à pH 6,5) :

- la fraction acide a un comportement newtonien quelle que soit sa concentration ;
- le comportement rhéofluidifiant de la fraction neutre est nettement visible à partir d'une concentration de 1 % ;
- le mucilage brut a également un comportement nettement rhéofluidifiant pour des concentrations supérieures à 1 %.

Ces différences de comportement sont attribuées aux structures des molécules composants ces deux fractions. De plus, le mucilage brut a un comportement de type « gel faible » dû apparemment à des interactions entre polymères.

### 2.3.3.3 Conclusion

Le mucilage est donc un mélange de polysaccharides hétérogènes. Il se situe dans l'enveloppe de la graine. Son extraction est réalisée à l'heure actuelle essentiellement à chaud et avec l'aide d'acide, de base ou d'enzyme. Du fait de ses

intéressantes propriétés, il pourrait être utilisé en substitution à d'autres gommes végétales.

L'extraction aqueuse du mucilage à partir des graines entières est une opération lente qui nécessite une aide extérieure (chaleur, acide, base, enzyme). Ces leviers ne sont pas compatibles avec nos problématiques (non-dégradation des différents composants de la graine). Aussi un autre moyen d'action est nécessaire pour faciliter et accélérer l'extraction du mucilage sans le détruire et sans dénaturer les protéines. Cette méthode pourrait également favoriser l'extraction de l'huile.

### 2.3.4 Les décharges électriques de haute tension

Au cours de cette étude, un traitement électrique a été utilisé afin de favoriser l'extraction de l'huile et du mucilage : les décharges électriques de haute tension dans l'eau.

Lorsqu'on imagine appliquer un champ électrique à une solution aqueuse, on s'attend à obtenir une décharge de condensateur sous forme exponentielle comme pour un produit solide humide. C'est effectivement le type de décharge observée pour de faibles tensions ou des distances inter-électrodes importantes (Sun *et al.*, 1997).

Mais l'augmentation de la tension appliquée, l'existence d'une pointe qui entraîne le renforcement du champ électrique en son sommet (géométrie des électrodes) ou la réduction de la distance conduit à un phénomène spécifique : un arc électrique. En fait, la solution se comporte alors en partie comme un liquide diélectrique et deux phénomènes sont en concurrence :

- la décharge du condensateur. Son importance est fonction de la conductivité électrique de la solution ;
- la création de l'arc.

### 2.3.4.1 Un peu d'histoire (Hnatiuc, 2002)

La foudre a été la première décharge que l'homme ait connue. L'origine électrique de ce phénomène naturel a été mise en évidence par Benjamin Franklin en 1753. La première décharge « artificielle » a été obtenue vers 1800 par Humphry Davy. Ce fut le point de départ d'une intense activité tant en recherche que pour ses applications.

L'étude des décharges a permis d'identifier ses principales particularités :

- une grande complexité ;
- de nombreux facteurs influents (pression, température, nature du milieu, nature des matériaux des électrodes, distance entre les électrodes, tension et courant électrique, puissance électrique d'alimentation, état de surface des électrodes (érosion) *etc.*) ;
- une diversité de formes (arc électrique, décharge couronne, streamer, décharge lumineuse, décharge type plasma froid *etc.*).

Pourtant après deux siècles d'études et plus d'une vingtaine de théories majeures, de nombreux aspects de ce phénomène restent méconnus.

### 2.3.4.2 Intérêt de ces décharges dans l'eau

D'après Lu *et al.* (2001), Swedbery avait découvert dès 1905, que l'application de décharges électriques dans l'eau produisait des ondes de chocs.

Mais les décharges électriques de haute tension (DEHT) dans l'eau produisent également des rayonnements ultraviolets et des espèces actives (Sun *et al.*, 1998) (cf. p. 54).

Elles peuvent avoir différentes applications telles que la dégradation des composés organiques contenus dans l'eau (Sugiarto & Sato, 2001), l'inactivation de micro-organismes (Zuckerman *et al.*, 2002), ou l'extraction de composés solubles (Vishkvaztzev *et al.*, 1998 ; Barskaya *et al.*, 2000). Ce traitement semble n'avoir aucun effet sur la qualité des protéines extraites avec cette méthode (Vishkvaztzev *et al.*, 1998).

### 2.3.4.3 Précisions

Le terme de *streamer* désigne à l'origine un phénomène lumineux caractéristique des aurores boréales. Il est employé classiquement pour décrire certains types de décharges dans les gaz. Pour les décharges dans les liquides, il est utilisé pour décrire toutes sortes de figures lumineuses et ramifiées (Tobazéon, 1997).

*Spark* (étincelle) désigne une décharge arrivée à son terme c'est-à-dire l'arc électrique.

Le plasma est le quatrième état de la matière : c'est un gaz dont les molécules sont ionisées. Or les streamers et les sparks sont des gaz dont les particules sont chargées : ce sont des plasmas.

Suivant la géométrie des électrodes, le champ obtenu sera qualifié de :

- uniforme : électrodes symétriques (par exemple : 2 sphères) ;
- divergent : électrodes asymétriques (par exemple : tige-plan).

Dans le cas d'un champ divergent, la polarité aura un effet. Si la pointe est positive, on parlera d'électrode positive et de *streamer* positif (Tobazéon, 1997).

### 2.3.4.4 Mécanismes mis en jeu (Sun *et al.*, 1998)

Les décharges électriques sont produites par claquage électrique dans l'eau. Nous allons voir les mécanismes mis en jeu et leurs conditions d'apparition.

Lorsque une décharge sous forme d'arc est obtenue, on dénombre cinq effets :

1. la production de radicaux libres à partir de l'eau ;
2. le champ électrique ;
3. de fortes radiations UV ;
4. des ondes de chocs ;
5. la production d'ozone à partir des bulles d'oxygène présentes dans le produit.

La principale différence entre une décharge sous forme d'arc et sous forme de streamer est l'absence d'ondes de chocs dans le second cas.

**Les étapes de sa formation** De nombreuses théories ont été développées pour expliquer la formation de l'arc électrique et de ses précurseurs dans les liquides. Suivant le type de champ, d'électrodes et de liquides, les mécanismes mis en jeu diffèrent. Suivant les auteurs le nombre d'étapes intervenant dans la création de l'arc varie.

Ainsi, Jonest & Kunhardt (1995) ont supposé l'existence de 4 étapes pour créer un arc dans un liquide avec un champ uniforme :

1. nucléation d'un site de faible densité dans le liquide à proximité de l'électrode ;
2. croissance et expansion du site jusqu'à l'apparition de l'ionisation ;
3. croissance de l'avalanche électronique et création d'un front ionisant ;
4. propagation du front ionisant par une série d'étapes intervenant en aval du front : réchauffement sous l'action des électrons, baisse de la densité du liquide, croissance de l'avalanche électronique.

Cependant de nombreux auteurs (Mesyats *et al.*, 1972 ; Tobazéon, 1997) considèrent que seulement deux étapes se succèdent :

1. la génération du streamer ;
2. la propagation du streamer.

C'est cet enchaînement que nous retiendrons par souci de clarté. Un temps  $\tau_{bd}$  est associé à la durée de création de l'arc électrique.

Cependant une fois que l'arc est créé, de nouveaux phénomènes apparaissent.

**Génèse du streamer** Cette phase est plus difficile à étudier et nécessite des détecteurs très sensibles et très rapides. Son mécanisme est connu et bien interprété pour les gaz depuis les travaux de Townsend au début du XX<sup>ième</sup>, mais sa mise en évidence dans les liquides est beaucoup plus récente.

Sous l'effet du champ appliqué, des électrons sont accélérés et acquièrent suffisamment d'énergie pour ioniser et/ou exciter les molécules d'eau. Un électron qui se déplace dans un champ électrique suffisamment puissant crée une avalanche électronique.

Alkimov *et al.* (1971) ont proposé une théorie basée sur les bulles d'air dans l'eau : le claquage s'initie à la surface des bulles d'air. Aussi l'augmentation de la pression, qui conduit à une diminution de la taille des bulles, entraîne une augmentation de la force du champ électrique pour obtenir le claquage. Yanshin *et al.* (1974) considèrent également que l'avalanche électronique est initiée dans des micro-bulles préexistantes ou formées par le réchauffement local du liquide.

Quand le champ électrique généré, dépasse le champ appliqué, cette avalanche devient le sommet du streamer.

Fondamentalement, trois conditions doivent être réunies pour obtenir la génération d'un streamer (Hnatiuc, 2002) :

1. un électron libre ;
2. un champ appliqué supérieur à une valeur critique ;
3. une distance suffisante ou critique.

**La propagation du streamer** Il progresse en se ramifiant plus ou moins et à une vitesse variable ( $27,8 \cdot 10^{-3}$  à  $27,8 \text{ m.s}^{-1}$ ). Sa forme dépend de sa vitesse : pour de faible vitesse ( $< 13,9 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ ), il a la forme d'un buisson touffu (*bush-like*), plus la vitesse augmente plus il a une forme filamentaire. Il se propage de l'électrode positive vers la négative. Suivant la forme et la durée de l'application de la tension, il peut s'arrêter ou continuer à progresser vers l'électrode négative. Lorsqu'il arrive à son voisinage, l'arc électrique se crée (Tobazéon, 1997).

En général, la vitesse augmente avec la tension appliquée, mais elle peut également être indépendante (p. ex. l'huile minérale). Pour un même liquide, les vitesses des streamers positifs sont supérieures à celles des streamers négatifs (Sakamoto & Yamada, 1980) (tab. 9.2 p. 207). La vitesse de propagation du streamer dans l'eau peut être estimée à l'aide de différentes formules (tab. 2.4).

	Martin (1965)	Martin (1973)
Électrode positive	$\mathcal{V}_s = 9 \cdot U_0^{0,6}$	$\mathcal{V}_s \cdot t^{1/2} = 8,8 \cdot U_0^{0,6}$
Électrode négative	$\mathcal{V}_s = 16 \cdot U_0^{1,09}$	$\mathcal{V}_s \cdot t^{1/2} = 16 \cdot U_0^{1,1}$

où  $\mathcal{V}_s$  est la vitesse de propagation (cm/ $\mu$ s),  $U_0$  la tension (MV) et  $t$  le temps.

TAB. 2.4 – Vitesse de propagation des streamers dans l'eau.

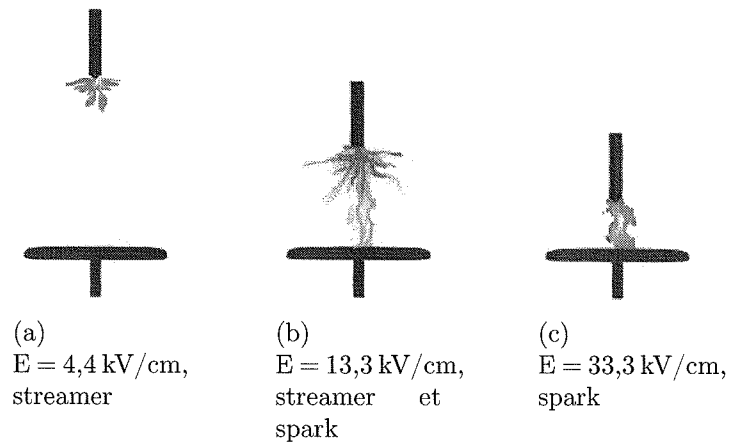


FIG. 2.23 – Effet de la distance sur le type de décharge en solution aqueuse (Sugiarto & Sato, 2001).

Au sein du streamer de nombreuses substances actives sont produites (Joshi *et al.*, 1995 ; Sun *et al.*, 1998) sous l'action des électrons excités : les molécules d'eau vont être excitées et/ou ionisées ce qui va conduire leurs ruptures et à la création de radicaux libres :



Les réactions chimiques qui en découlent, sont nombreuses et complexes (Joshi *et al.*, 1995). De nombreux paramètres influencent la production de radicaux tels que les caractéristiques du traitement (tension appliquée, polarité *etc.*) et de la solution (composition, pH, conductivité électrique) (Sun *et al.*, 1997).

Les électrons vont entrer en collision avec les différentes molécules présentes dans le streamer et former de nouveaux composés. Ainsi l'oxygène va réagir pour donner de l'ozone :



L'ozone étant très réactif, on ne le retrouvera que sous forme de trace dans le produit final.

**Le claquage** Quand le sommet du streamer atteint l'autre électrode, l'arc électrique apparaît. Il est appelé leader et la décharge est de type spark (étincelle).

Quand l'arc apparaît, l'intensité augmente et le diamètre de l'arc s'accroît à partir de la taille du canal du streamer : de plus fortes radiations et plus de radicaux sont alors produits (Sun *et al.*, 1998).

L'arc est en fait un canal de plasma (milieu très conducteur) : la résistance électrique de l'espace inter-électrode chute donc brutalement, ce qui conduit à l'augmentation de l'intensité et à la chute de la tension (Sun *et al.*, 1998).

Naugol'nykh & Roi (1971) observent également que la résistance électrique est minimale quand l'intensité électrique est à son maximum et qu'elle augmente lorsque l'intensité électrique tend vers zéro. La chute de la résistance électrique est associée à l'augmentation de température et de diamètre du canal. L'augmentation de la résistance électrique est liée au refroidissement du canal. La baisse de la température peut causer l'arrêt de la décharge. Les oscillations du courant et de la tension électriques observées lors de la décharge sont dues à l'inductance  $L$  du circuit. L'amortissement est dû à la décharge du condensateur.

Lu *et al.* (2002) ont également pu observer les oscillations de température au sein du canal de l'arc.

Du fait des propriétés non-élastiques du liquide, l'apparition de l'arc électrique entraîne la formation d'ondes de chocs (Naugol'nykh & Roi, 1971 ; Vitkovitsky, 1987 ; Lu *et al.*, 2001).

**Disparition de l'arc** Une fois que l'arc a disparu, la bulle de gaz formée entre les deux électrodes va engendrer des ondes de chocs.

En effet la pression dans la bulle est telle (1000 atm, Lu *et al.*, 2001) que sa taille va augmenter très rapidement, puis décroître tout aussi rapidement. La vitesse des parois de la bulle peut atteindre  $200 \text{ m.s}^{-1}$  (Lu *et al.*, 2001). Ces oscillations sont responsables des pics de pression enregistrés dans le liquide (6 atm

à 30 cm, Lu *et al.*, 2001). Peu à peu l'intensité du mécanisme va décroître tout comme la pression des pics (Naugol'nykh & Roi, 1971 ; Lu *et al.*, 2001).

Les bulles d'air présentes dans la solution à traiter vont également subir ces ondes de chocs et participer ainsi au broyage des particules. Des phénomènes de cavitation vont également apparaître.

Tous ces phénomènes vont contribuer à la déstructuration mécanique des particules pouvant se trouver dans la suspension traitée.

#### 2.3.4.5 Condition pour l'apparition d'une décharge : force du champ électrique

Afin d'obtenir le claquage entre les deux électrodes, la valeur du champ électrique appliqué  $E$  doit excéder le champ électrique de claquage  $E_{cl}$ . Burkes (1978) a proposé différentes formules suivant la géométrie des électrodes.

Dans le cas d'une électrode pointe/plan, le champ doit atteindre la valeur suivante :

$$E = 0,9 \cdot \left( \frac{U_0}{l_e} \right) \cdot \frac{r_e + l_e}{r_e} \quad (2.12)$$

où  $U_0$  est la tension,  $r_e$  le rayon d'électrode et  $l_e$  la distance inter-électrode.

Pour un champ uniforme, le champ électrique de claquage peut être estimé par l'utilisation de la formule semi-empirique de Martin (Martin, 1973) :

$$E_{cl} = \mathcal{K} \cdot S^{-0,1} \cdot t_{eff}^{-1/3} \quad (2.13)$$

où  $\mathcal{K}$  est une constante,  $S$  est la section de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ),  $t_{eff}$  est le temps utile de la tension appliquée ( $\mu\text{s}$ ) et  $E_{cl}$  (MV/cm). La valeur de  $\mathcal{K}$  pour l'eau est respectivement de 0,3 ou 0,6 suivant que l'électrode est positive ou négative.

Vorobyev *et al.* (1974) ont également trouvé que l'ajout de sel dans l'eau a le même effet : la force du champ électrique pour obtenir le claquage augmente.

Fascio *et al.* (2004) ont trouvé, qu'au contraire l'augmentation de la concentration en sel diminue la valeur du champ critique ( $25^\circ\text{C}$ ). Il faut noter cependant que ceci a été observé pour une application précise : la gravure.

La polarité du champ électrique appliqué a également un effet : pour des électrodes en acier ou en aluminium,  $E_{cl}$  vaudra 100 kV/cm ou 140 kV/cm suivant la polarité (Zahn *et al.*, 1985).

### 2.3.4.6 Applications

Les décharges électriques dans l'eau trouvent de nombreuses applications grâce à la variété des effets qu'elles produisent.

Dans l'air, elles ont trouvé de nombreuses applications pour le traitement des effluents gazeux (Hnatiuc, 2002). Elles trouvent un intérêt dans le traitement de l'eau : l'ozonation (oxydant puissant) qui remplace progressivement la chloration, est un procédé « propre » mais qui reste cher. Il consiste à introduire l'ozone (produit par décharge de haute tension dans l'air) dans l'eau par bullage. L'application de décharges électriques dans l'eau au cours de ce traitement favorise la division des bulles ce qui améliore leur efficacité. La création de substances actives ( $H_2O_2$ ,  $\bullet O$ ,  $\bullet OH$ ,  $\bullet HO_2$ ,  $O_3^*$ ,  $N_2^*$ ,  $e^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $O_2^+$ ) qui sont des oxydants plus puissants que l'ozone, favorise également la destruction des substances polluantes et des micro-organismes (Malik *et al.*, 2001). Elles permettent de dégrader des polluants tels que le phénol (Sugiarto & Sato, 2001 ; Chen *et al.*, 2004), de décolorer les teintures (Sugiarto *et al.*, 2003). Elles peuvent également servir à inactiver (Zuckerman *et al.*, 2002) ou à détruire des micro-organismes.

Les décharges électriques peuvent également agir sur le produit par le biais des ondes de chocs. Mikula *et al.* (1997) ont utilisé les décharges ( $U_0 = 40$  kV,  $I_{max} = 45$  kA,  $C = 0,5$   $\mu$ F,  $L = 1,4$   $\mu$ H,  $l_e = 7$  mm) pour traiter des suspensions de  $TiO_2$  et de bois (sciure, aiguilles) :

- Les particules de  $TiO_2$  ont été broyées : leur diamètre moyen diminue (fig. 2.24) et la turbidité des suspensions est modifiée. En fait, les agrégats de particules de  $TiO_2$ , qui se forment spontanément dans l'eau, sont rompus grâce aux ondes de chocs.
- La sciure de hêtre traitée est plus facilement dégradée chimiquement : la perte de matière après l'hydrolyse augmente avec le nombre d'impulsions. On observe également l'augmentation de la surface spécifique du produit

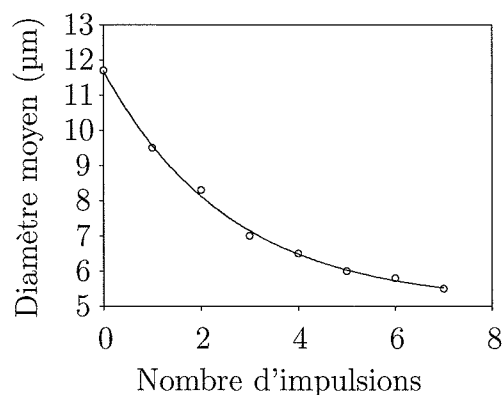


FIG. 2.24 – Effet des décharges électriques dans des suspension de  $\text{TiO}_2$  (Mikula *et al.*, 1997).

( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) signe de la création de micro-fractures au sein du produit. Les aiguilles d'épicéa traitées sont un meilleur support pour la culture des micro-organismes.

Des appareils ont également été développés pour fragmenter la roche (Wesley & Ayres, 1984).

Barskaya *et al.* (2000) ont utilisé les décharges ( $U_0 = 50 \text{ kV}$ ,  $C = 0,01 \text{ } \mu\text{F}$ ,  $l_e = 13\text{-}50 \text{ mm}$ ,  $W = 100\text{-}500 \text{ J}$ ) pour accélérer l'extraction de molécules solubles à partir de produits végétaux (tourbe, thé Kuril, pomme de terre et soja). La vitesse d'extraction a ainsi pu être multipliée par 40 voir 50 fois.

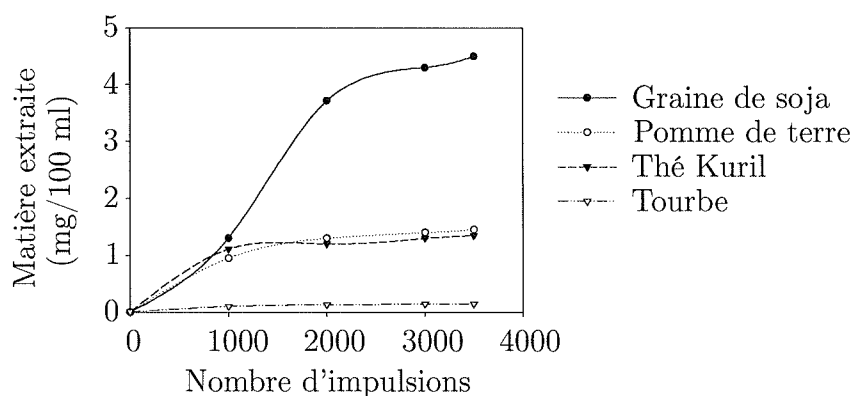


FIG. 2.25 – Effet des décharges électriques sur différents produits biologiques (Barskaya *et al.*, 2000).

## 2.4 Conclusion

Pour produire de l'huile à partir de graines oléagineuses, les industriels utilisent le procédé suivant : broyage, cuisson, pressage, extraction par solvant. Ces technologies sont bien maîtrisées pour l'extraction de l'huile mais sont problématiques du point de vue environnemental du fait de la perte de solvants qui participent à l'effet de serre. Les protéines ne sont pas récupérées et sont dénaturées par les traitements thermiques (cuisson, pressage, extraction par solvant).

Des procédés alternatifs basés sur l'extraction aqueuse sont proposés par de nombreux auteurs : l'huile et les protéines sont extraits simultanément mais les rendements sont faibles. Ils peuvent cependant être améliorés en optimisant la matière première et les conditions d'extraction. Des traitements enzymatiques visant à favoriser l'extraction de l'huile en dégradant les parois des cellules, ont également été proposés pour rendre ce procédé rentable.

L'objectif de cette étude est de proposer un procédé d'extraction de l'huile qui soit « écologiquement correct » et qui permette la valorisation des autres constituants de la graine.

- Dans un premier temps, nous allons nous baser sur le procédé classique en supprimant les étapes susceptibles de rendre nos objectifs impossibles à atteindre (cuisson, extraction par solvant *etc.*).
- Afin de ne négliger aucune voie, nous allons tester un pré-traitement utilisé classiquement dans les procédés d'extraction aqueux : un pré-traitement enzymatique.
- L'effet de la maturité des graines sur le rendement d'extraction du pressage sera étudié.
- L'extraction du mucilage s'avérant problématique tant pour l'étude de la maturité que pour le traitement enzymatique, nous testerons deux méthodes pour l'éliminer : l'extraction aqueuse à froid sous agitation et l'extraction aqueuse assistée par décharges électriques de haute tension.
- Nous chercherons à mieux caractériser le traitement par décharges électriques puis nous l'appliquerons au traitement du tourteau.

- Enfin nous tenterons d’optimiser ce traitement. Pour cela nous utiliserons la méthodologie des plans d’expériences.

# Chapitre 3

## Matériels et méthodes

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Matières premières</b>	<b>63</b>
3.1.1	Pour la mise au point du procédé	63
3.1.2	Pour l'étude de la maturité	64
<b>3.2</b>	<b>Matériels</b>	<b>64</b>
3.2.1	Préparation des graines	65
3.2.2	Presses hydrauliques	66
3.2.3	Générateur de DEHT	76
3.2.4	Séparation centrifuge	81
<b>3.3</b>	<b>Analyses physiques</b>	<b>81</b>
3.3.1	Densité apparente	82
3.3.2	Granulométrie	83
3.3.3	Conductivité électrique	85
3.3.4	pH	85
3.3.5	Tests rhéologiques	85
<b>3.4</b>	<b>Analyses chimiques</b>	<b>91</b>
3.4.1	Matière sèche soluble des solutions produites	91
3.4.2	Humidité	91
3.4.3	Teneur en huile	92
3.4.4	Protéines	92
3.4.5	Détermination de la dénaturation des protéines	92

---



# Matériels et méthodes

Ce chapitre décrit, d'une part, les matières premières utilisées ainsi que les techniques d'analyse qui les accompagnent. D'autre part, les procédés employés sont détaillés afin de mieux cerner l'origine de la variabilité lors des expérimentations réalisées et d'évaluer les résultats obtenus par l'analyse de leur seuil de significativité statistique.

## 3.1 Matières premières

Au cours de cette étude des lins de différentes variétés et différentes années ont pu être utilisés.

### 3.1.1 Pour la mise au point du procédé

Lors de l'optimisation du broyage et du traitement du tourteau par des champs électriques, le lin de la variété Barbara, produit en 2001 (Lecureur SA, Artenay, France), a été employé : sa composition est donnée dans le tableau 3.1. Les graines sont protégées de la lumière et stockées à température ambiante dans des sacs en papier.

Composant	Pourcentage
Humidité	8
Huile	40
Protéines	14
Matière sèche non lipidique et non protéique	38

TAB. 3.1 – Composition des graines de lin.

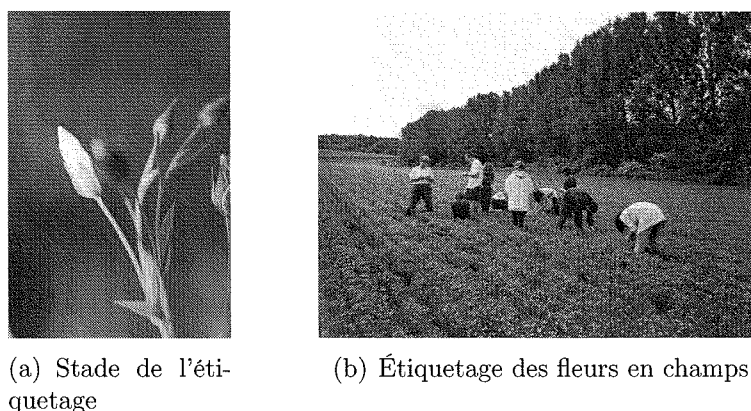


FIG. 3.1 – L'étiquetage des fleurs : bouton et champs.

### 3.1.2 Pour l'étude de la maturité

Des graines à différents stades de maturité ont été obtenues dans les champs. Pour cela les boutons de fleurs de lin ont été étiquetés avant l'ouverture de la fleur, dès l'apparition de la couleur bleue des pétales (fig. 3.1.a). La date de l'étiquetage correspond à la maturité de 0 jour.

A partir de cette date, les graines vont grossir et accumuler des réserves. Au bout de 30 jours, elles ont atteint leur taille finale et l'accumulation des réserves est terminée. La dessiccation est alors la principale modification qui intervient (cf. fig. 2.6 p. 14).

Des graines de variété Oliver à 35, 40, 45, 50 et 60 jours de maturité ont été obtenues en 2002 (INRA, Estrées Mons, France). La production de 2003 a été inutilisable pour l'étude de la maturité du fait de conditions météorologiques exceptionnelles.

Une fois les capsules récoltées, les graines ont été décortiquées manuellement et stockées dans des boîtes de pétri, hermétiquement fermées, placées au réfrigérateur. Les graines non-matures se conservent mal et doivent être utilisées rapidement.

## 3.2 Matériels

Dans l'industrie, le traitement des graines de lin comprend les étapes suivantes : nettoyage, broyage (laminage), cuisson, pressage (Laisney, 1984). Ces étapes sont enchaînées dans le procédé de trituration industriel.

Travaillant sur des graines exemptes de matières étrangères, les premières étapes sont les pré-traitements mécanique (broyage) et enzymatique. La cuisson a été éliminée afin de conserver la fonctionnalité des protéines. Les graines sont ensuite pressées.

Dans le cadre de cette étude, différentes presses ont été utilisées. Au niveau de l'étude de l'influence du broyage lors d'un pressage à froid, nous nous sommes servis d'une presse à plaques pilote. Pour l'étude de l'influence de la maturité, une micro-cellule couplée à un texturomètre a été développée du fait des faibles quantités de graines disponibles.

Un traitement alternatif du tourteau à base de décharges électriques en solution est ensuite réalisé.

### 3.2.1 Préparation des graines

Différents pré-traitements ont été expérimentés au cours de cette étude : un pré-traitement enzymatique et mécanique.

#### 3.2.1.1 Pré-traitement enzymatique

Un pré-traitement enzymatique (Rapidase<sup>®</sup> Liq plus, DSM, France) contenant des pectinases, des hémicellulases et des cellulases, est utilisé sur les graines entières et broyées. Le traitement est réalisé à 34°C dans de l'eau déminéralisée (pH 7) et dans une solution tampon de citrate phosphate (pH 5,8), avec un rapport eau/graine de 10/1 et pour différents temps de contact.

#### 3.2.1.2 Broyeur à trois cylindres

Le broyage (laminage) est une étape indispensable (cf. § 2.2.2.2 p. 23) avant toute tentative d'extraction de l'huile contenue dans les graines oléagineuses.

Les industriels utilisent de façon préférentielle des broyeurs à cylindres lisses pour la plupart des graines (soja, colza, tournesol, lin). Pour des graines dures (palmiste, arachide), l'utilisation de broyeurs à marteaux est privilégiée. Il arrive également de coupler deux étapes de broyage : c'est le cas du coprah qui passe dans un broyeur à couteaux puis dans un broyeur à cylindres cannelés.

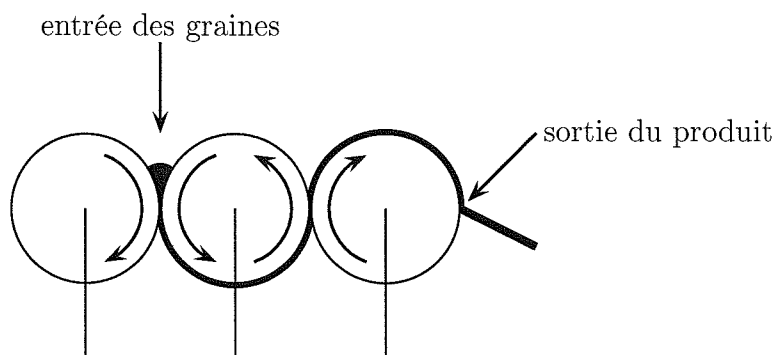


FIG. 3.2 – Schéma du broyeur à trois cylindres.

Le broyeur de laboratoire, que nous avons utilisé, est un broyeur « Trilabo » 100x 200 SH (Grenier-Charvet, Saint-Gilles, France). Il est habituellement utilisé pour le conchage du chocolat.

Ce broyeur a trois cylindres lisses de 100 mm de diamètre dont les réglages, indépendants 2 à 2 se font par pression hydraulique (fig. 3.2). La vitesse des rouleaux n'est pas ajustable. Il est employé pour écraser les graines en flocons ou en poudre.

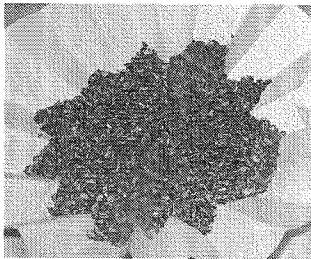
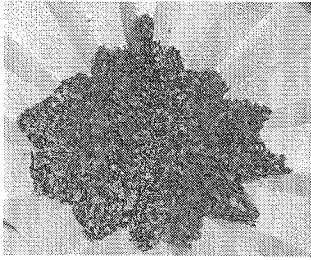
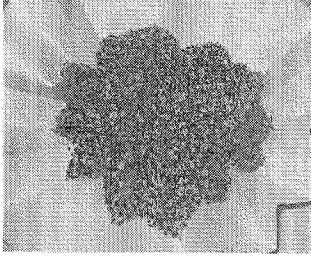
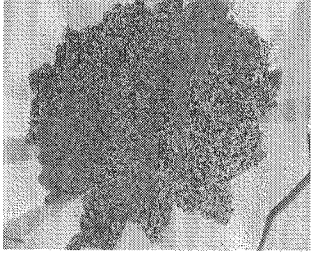
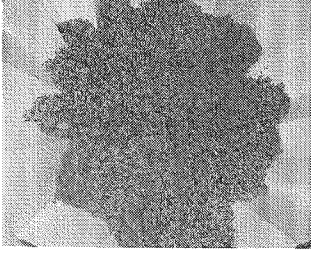
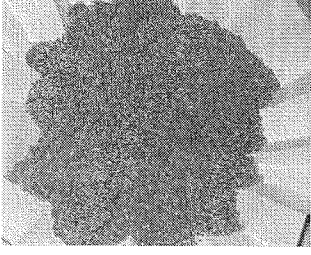
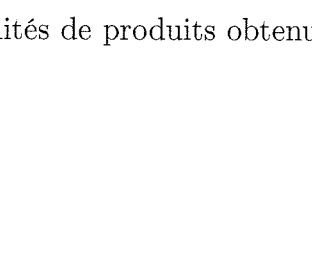
La distance entre les deux premiers cylindres, qui peut être modifiée, est fixée pour permettre l'entrée des graines. Différentes pressions de broyage, mesurées par un capteur de pression, sont obtenues par le réglage de la distance entre les deux derniers cylindres. Des produits de différentes qualités sont obtenus avec ce réglage de la pression (tab. 3.2) :

- pour 0,5 MPa, les graines sont fêlées ;
- pour 1 MPa, des graines sont écrasées sous formes de flocons ;
- au-dessus de 1,5 MPa, des graines sont transformées en poudre.

Aucun échauffement n'est observé au cours du broyage : la circulation interne d'eau froide prévue dans les cylindres n'est pas utile.

### 3.2.2 Presses hydrauliques

Notre objectif est d'étudier l'extraction de l'huile, à l'échelle du laboratoire, avec le pressage hydraulique comme opération centrale. Le cisaillement est la principale différence entre une presse hydraulique et une presse à vis. L'absence du

Pression de broyage (MPa)		Densité apparente (éq. 3.15)
0		709,88
0,5		592,45
1		484,29
1,5		411,39
2		372,55
2,5		362,02
3		359,44

TAB. 3.2 – Les différentes qualités de produits obtenus en fonction de la pression de broyage.

cisaillement dans la presse hydraulique simplifie l'étude du pressage. Par conséquent, l'étude du pressage avec la presse hydraulique est une étape préliminaire avant l'étude du pressage avec la presse à vis. Pour ces raisons, les chercheurs favorisent l'utilisation ce type de presses dans leurs études (Dedio & Dorrel, 1977; Hammonds *et al.*, 1991*b*; Lanoisellé *et al.*, 1994; Baryeh, 2001; Tchiegang *et al.*, 2003). Des presses hydrauliques sont également utilisées dans l'industrie alimentaire pour produire le vin, le beurre de cacao (Beckett, 1999) ou l'huile d'olive.

### 3.2.2.1 La presse à plaques

La presse à plaques utilisée (EN/PN Presse d'essais, Creusot-Loire, Le Creusot, France) a été conçue en 1983 pour le pressage de la luzerne et de la pulpe de betteraves (fig. 3.3).

Lors d'un pressage, on peut distinguer deux parties : une première à vitesse constante puis une seconde à pression constante.

**Appareillage** Elle a été largement modifiée et se compose à l'heure actuelle (fig. 3.3) :

- d'un vérin différentiel MAAC (série Metamacc MD) ayant 200 mm de diamètre d'alésage, 140 mm de diamètre de tige et 600 mm de course ;
- d'un groupe hydraulique Denison comportant une pompe à palettes de 15 kW-1 500 tr/min, fournissant un débit de 3 à 45 L/min (TS3B009, ABEX GmbH, Hilden, Allemagne). Le débit d'huile arrivant au vérin est régulé par une soupape électronique (Denison F5C). La pression délivrée est réglée visuellement grâce à une molette située sur la valve de compensation à 3 orifices (Denison R5P). La pression maximale est de 130 bars ;
- d'une chambre de pressage cylindrique de 200 mm de diamètre et de 400 mm de hauteur en acier inoxydable. Deux ensembles de joint torique et de deux bagues anti-extrusion en téflon, situés dans la partie inférieure du piston, assurent l'étanchéité entre celui-ci et la chambre de pressage ;
- d'une chaudière à bain d'huile (Parmilleux type H10, Lyon, France) assurant la circulation du fluide caloporteur dans la tête du piston et la paroi de la chambre de pressage. L'huile est maintenue à température (de la tempéra-

- ture ambiante + 5°C à 130°C ± 2°C) dans le poste stabilisateur grâce à un microprocesseur (Coreci, Minicor NDC51, Lyon, France) ;
- d'un système de filtration composé de deux filtres superposés en fils d'acier inoxydable tissés avec une ouverture de 0,165 mm (Reps inox 304L - Gan-tois, Saint-Dié, France), reposant sur une plaque rigide perforée de trous de 4 mm de diamètre espacés de 3 mm représentant 30 % de vide. L'ensemble repose sur un fond amovible assurant le drainage du filtrat vers la lumière d'écoulement située au centre de la cellule de pressage.

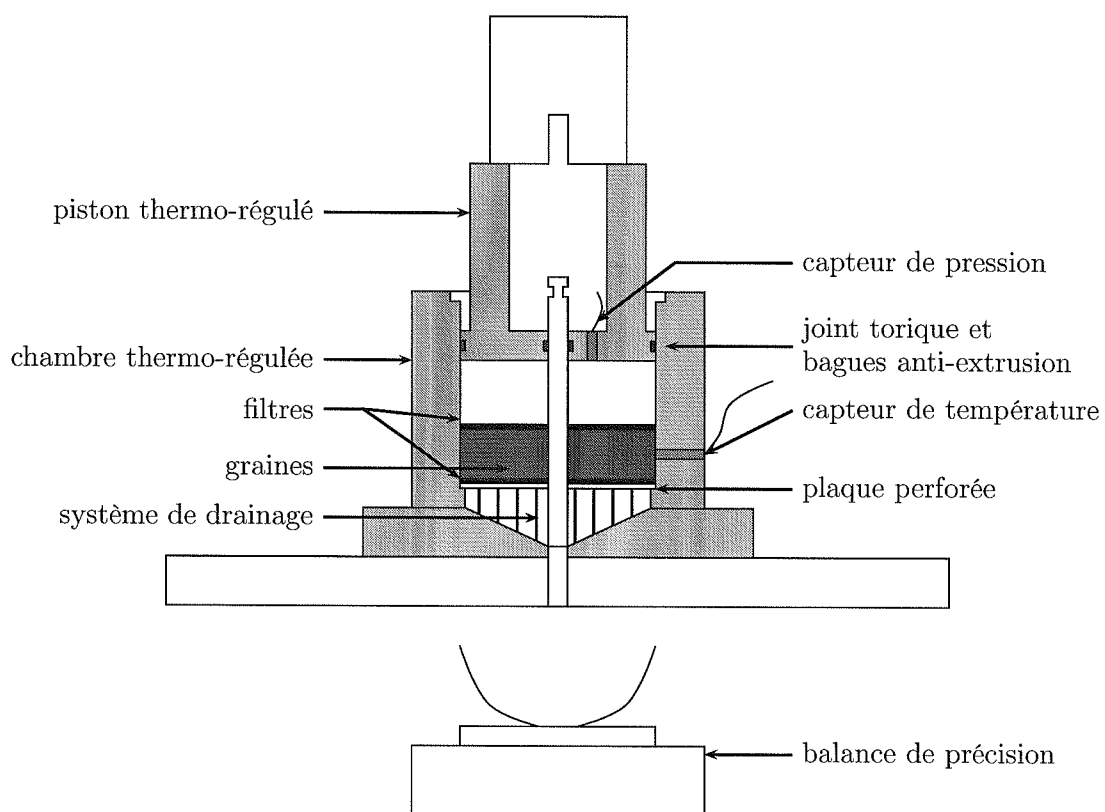


FIG. 3.3 – Schéma de la cellule de pressage de la presse hydraulique.

**Système de mesure et de contrôle** L'acquisition des données, qui peut se faire à une fréquence maximale de 20 Hz, est assurée par un micro-ordinateur par l'intermédiaire d'un logiciel ADDISP 2.0 (UTC, Service Électronique, Compiègne, France).

La presse a été équipée de différents capteurs tels que :

- un capteur de déplacement (ASL, type 3075, Miton Keynes, Royaume Uni) ;

- deux capteurs de pression (Kulite-JPB, type C610RA, Bois d'Arcy, France) avec conditionneur (type XTMS-190-5000), situés dans l'admission hydraulique et à la surface du piston ;
- un thermocouple J (conditionneur Dynisco DTV 791-D) qui donne la température des grains dans la chambre de pressage ;
- une balance Mettler PM600 (Mettler-Toledo SA, Viroflay, France) reprogrammée afin d'avoir une précision de 0,01 g et une vitesse d'acquisition de 10 Hz.

Les signaux de sortie (température, pression de vérin, pression de chambre, déplacement, masse d'huile) sont enregistrés à une fréquence d'un hertz et stockées sur ordinateur en format ASCII. Une courbe expérimentale typique est présentée figure 3.4.

**Méthode expérimentale** Afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats, les expériences ont été réalisées selon un protocole rigoureux. Quelques points clés nécessitaient une attention particulière :

- la température des graines. Elles devaient être amenées à la température de la chambre sans subir de cuisson susceptible de modifier leur comportement et sans perte d'eau ;
- l'écoulement de l'huile. Le délai entre la sortie de l'huile du gâteau et son arrivée dans le collecteur devait être le plus bref possible ;
- la compression du gâteau. Elle devait être la plus homogène possible afin d'avoir un gâteau d'épaisseur constante.

Aussi, une fois le fond amovible et la plaque perforée placés dans la cavité de pressage, un temps de chauffe de deux heures était imposé avant la première expérience. Une fois à température, la mise en huile de la cavité de pressage était effectuée en prenant soin de former un film sur les parois verticales.

Une masse de graines pré-traitées (200 g) était pesée et préchauffée à la température de pressage dans un four micro-ondes d'une puissance de 900 W (Panasonic NN5451B, Panasonic France SA, La Plaine Saint-Denis, France). Le filtre inférieur était mis en place puis les graines étaient introduites dans la chambre de pressage en prenant soin d'égaliser la surface du gâteau. Le filtre supérieur était apposé

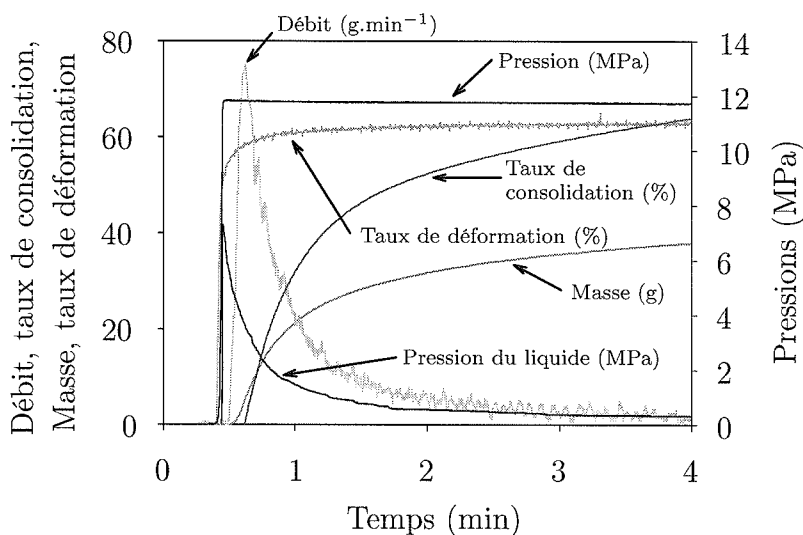


FIG. 3.4 – Données expérimentales (pressions, masse) et calculées (débit, déformation, consolidation) recueillies lors du pressage de 200 g de graines de lin broyées à 1,5 MPa et pressées à 12 MPa et 50°C.

et le piston descendu jusqu'à 5 cm au-dessus du gâteau afin de permettre une stabilisation de la température pendant 10 minutes.

Le pressage pouvait ensuite être programmé et lancé. Une fois terminé, le piston, le fond amovible, la plaque perforée, l'ensemble filtres + gâteau étaient relevés. Pour le pressage suivant, le fond amovible et la plaque étaient remis en place et les filtres nettoyés et séchés.

**Allure des courbes expérimentales** Le pressage hydraulique peut être divisé en trois étapes différentes. La première étape commence par l'application de force et finit avec le point d'huile (première goutte d'huile) : l'air est expulsé. La deuxième étape finit avec le débit maximum : le milieu extra-particulaire est alors saturé d'huile. La troisième étape, l'étape de consolidation, finit avec la fin du pressage.

Afin de déterminer, le début de la phase de consolidation, le débit est calculé sur un intervalle de deux secondes :

$$\text{Débit}(t)(g/min) = \frac{\text{masse}(t+1) - \text{masse}(t-1)}{2} \cdot 60 \quad (3.1)$$

Le taux de déformation  $\mathcal{S}$  est calculé avec l'équation suivante :

$$\mathcal{S}(t)(\%) = \frac{\text{hauteur initiale} - \text{hauteur}(t) - \text{hauteur à vide}}{\text{hauteur initiale}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Le rendement d'huile est défini comme :

$$\text{rendement en huile}(\%) = \frac{\text{masse d'huile extraite}}{\text{masse d'huile initiale}} \quad (3.3)$$

### 3.2.2.2 Modélisation de l'étape de consolidation du pressage

Un modèle rhéologique de type Kelvin-Voigt généralisé (fig. 3.5), est employé afin d'analyser les courbes de pressage.

Le taux  $\mathcal{U}$  de consolidation est égal au volume  $V$  d'huile extrait au temps  $t$  divisé par  $V_\infty$  le volume à l'infini, qui est le volume théorique maximal d'huile extractible à un temps infini (Lanoisellé *et al.*, 1994) :

$$\mathcal{U} = \frac{V}{V_\infty} \quad (3.4)$$

avec,

$$V_\infty = \frac{P_p \cdot A \cdot h}{2 \cdot G_g} \quad (3.5)$$

où  $G_g$  est le module de compressibilité de gâteau (Pa);  $P_p$  la pression appliquée par le piston (Pa);  $h$  la hauteur initiale de gâteau (m) et  $A$  la surface de filtre ( $\text{m}^2$ ).

L'efficacité du pressage est améliorée quand la pression augmente et  $G_g$  diminue, ce qui correspond à une augmentation de la porosité de gâteau.  $\mathcal{U}$  est représenté par un modèle à quatre exponentielles (Lanoisellé *et al.*, 1996) :

$$\mathcal{U} = \left[ \frac{1}{\frac{1}{G_{10}} + \frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} + \frac{1}{G_3}} \right] \cdot \left[ \sum_{i=10,1,2,3} \frac{1}{G_i} \cdot (1 - e^{-\nu_i \cdot t}) \right] \quad (3.6)$$

où  $G_i$  et  $\nu_i$  sont respectivement les modules de compressibilité et l'inverse des temps caractéristiques ( $\text{s}^{-1}$ ) liées aux différentes consolidations :  $1_0$  consolidation

primaire du volume extra-particulaire, 1 consolidation de fluage du volume extra-particulaire, 2 consolidation du volume extracellulaire, 3 consolidation du volume intracellulaire.

$G_g$ , le module global de compressibilité, est défini comme :

$$G_g = \frac{1}{\frac{1}{G_{10}} + \frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} + \frac{1}{G_3}} \quad (3.7)$$

Les paramètres sont identifiés avec TableCurve 2D <sup>TM</sup>2.03 (AISN Software, Jandel Scientific, San Rafael, CA, USA).

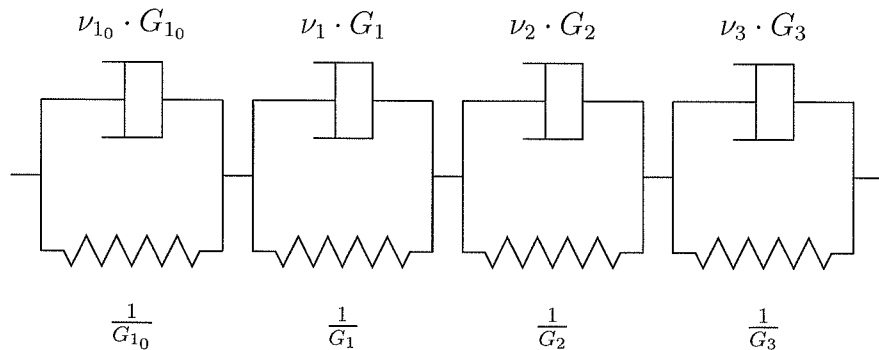


FIG. 3.5 – Représentation phénoménologique des quatre étapes de consolidation durant le pressage de matériel cellulaire.

### 3.2.2.3 Micro-unité de pressage

Nous avons voulu étudier l'effet de la maturité sur le rendement d'extraction à l'issu d'un pressage.

L'obtention de graines de lin non mures est contraignante : il faut réaliser un étiquetage au moment de la floraison et venir ramasser les graines plusieurs fois pour obtenir différents stades de maturité (cf. partie 3.1.2) tout en subissant les aléas météorologiques (pluie, canicule *etc.*).

De ce fait, le développement d'une micro-cellule de pressage s'est rapidement imposé afin de diminuer la quantité de graines nécessaire par expérience. De par ses dimensions, la quantité de graines pressées sera faible tout comme la quantité d'huile extraite. L'ajout d'une balance de précision s'avère donc inutile et complexe du fait du dispositif expérimental.

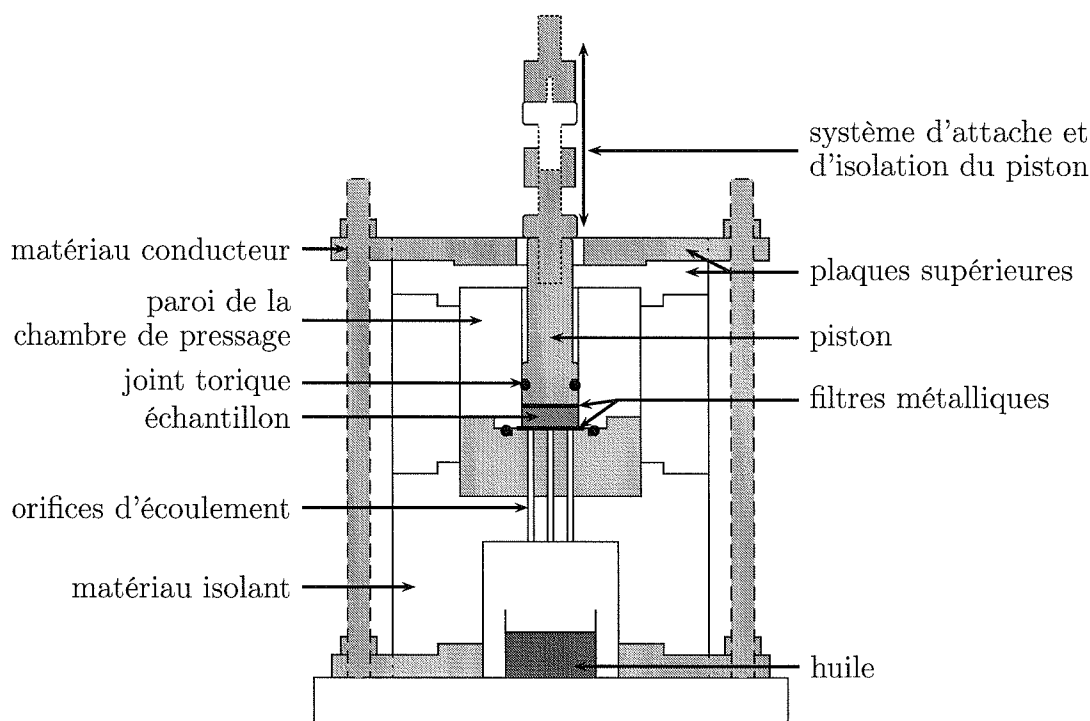


FIG. 3.6 – Schéma de la micro-cellule de pressage.

**La micro-unité de pressage** La micro-presse utilisée (DMI, Compiègne, France) a été conçue en 2002 pour le pressage des graines de lin non mures. Elle devait permettre de réaliser un pressage avec de faibles quantités de produit.

**La micro-cellule** Elle se compose de (fig. 3.6) :

- un piston de 25 mm de diamètre d'alésage, 20 mm de diamètre de tige et 74 mm de course en acier inoxydable ;
- une chambre de pressage composée d'une partie cylindrique de 25 mm de diamètre et de 62 mm de hauteur en matériel isolant et d'un support en acier inoxydable percé de trous assurant l'écoulement de l'huile. Deux joints toriques, situés dans la partie inférieure du piston et à l'interface entre le cylindre et le support, assurent l'étanchéité ;
- un système de filtration composé de deux filtres en fils d'acier inoxydable tissés avec une ouverture de 0,165 mm (Reps inox 304L - Gantois, Saint-Dié, France) ;
- un système d'attache et d'isolation électrique du piston ;

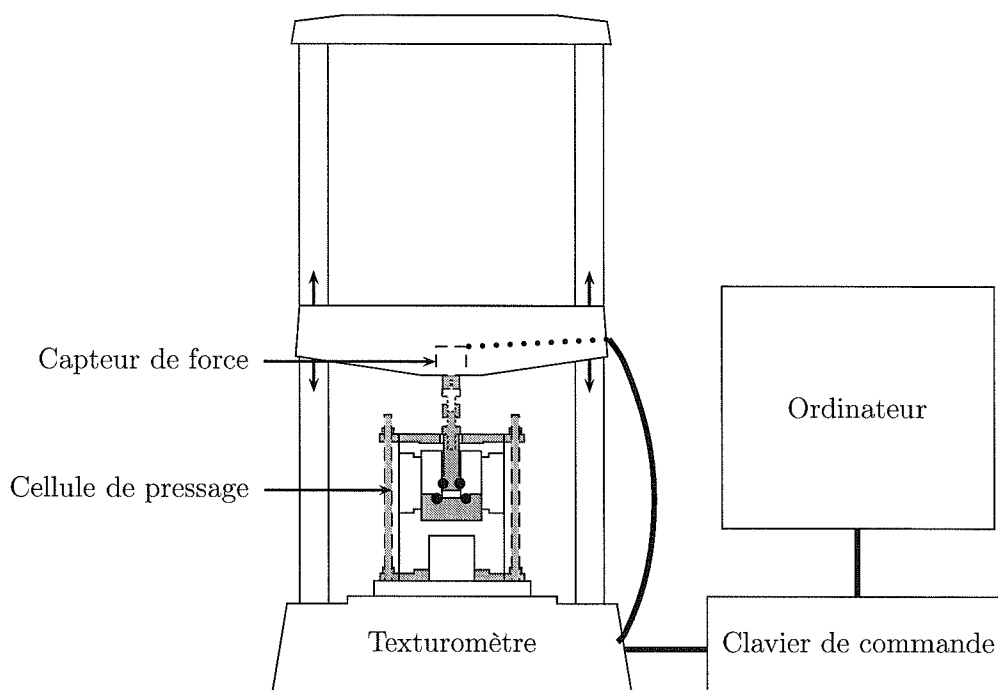


FIG. 3.7 – Schéma de la micro-cellule couplée au texturomètre et à l'ordinateur.

- un système d'attache (butées), de fermeture (écrous) et d'isolation de la cellule (plaque d'isolant).

Une fois que la cellule est assemblée (piston en place et cellule fermée), le volume de la chambre de pressage obtenu est de  $20,6 \text{ cm}^3$ . Cette cellule permet de traiter moins de 1,6 % des graines utilisées lors d'un pressage avec la presse à plaques. Cela représente 3,17 g de graines soit 71 fleurs (avec une sécurité) à étiqueter dans les champs.

**Le texturomètre : une source de force et un système de mesure et de contrôle** Le texturomètre TA-HDi<sup>®</sup> Texture Analyser (Stable Micro Systems, Surrey, Royaume Uni) délivre la force nécessaire au pressage. Il peut fournir une force maximale de 500 kg (4905 N) et se déplace à une vitesse maximale de  $10 \text{ mm.s}^{-1}$ . Il permet également de mesurer le déplacement du piston avec une précision de  $10^{-3} \text{ mm}$  et la force appliquée avec une précision de 10 g (98,1 N). Le dispositif expérimental est composé d'un banc d'essai, d'un vérin électrique et d'un clavier de commande connecté à un ordinateur de pilotage. Le logiciel utilisé est le Texture Expert Exceed.

**Méthodologie expérimentale** Les essais de pressage des graines de lin broyées sont réalisés dans une unité expérimentale présentée sur la figure 3.7.

Elle est constituée d'une micro-cellule de pressage (fig. 3.6), d'un texturomètre connecté à un microordinateur.

La cellule de pressage est placée sur le texturomètre et fixée à la plate-forme.

Les graines pré-traitées (broyage, pré-chauffage) sont introduites dans la cavité de pressage. Le niveau du produit est aplani et le filtre supérieur est inséré. La partie supérieure de la micro-cellule est alors apposé et fixé au vérin du texturomètre. Le piston est inséré dans la cavité de pressage et la cellule est alors refermée. Le pressage peut alors commencer.

Au bout d'une heure de pressage, le traitement est interrompu et la cellule est démontée. Pour ce faire les écrous assurant la fermeture de la cellule sont retirés. Le système d'attache est dévissé du piston. La cavité de pressage (chambre + gâteau + filtres + piston + plaques supérieures) est ainsi libérée. Le piston est dévissé des parties supérieures : les plaques peuvent être alors retirées. Le piston est ensuite poussé dans la cavité de pressage afin de retirer le gâteau et de récupérer le piston.

### 3.2.3 Générateur de décharges électriques de haute tension (DEHT)

Le générateur de DEHT (fig. 3.8) (Université Polytechnique de Tomsk, Russie) sert à traiter des solutions afin de faciliter l'extraction de composants d'intérêt, à l'aide de décharges oscillantes amorties (Barskaya *et al.*, 2000). Le principe de fonctionnement pour notre application a été présenté dans la partie 2.3.4 page 49.

Il a également montré un intérêt dans la stabilisation de suspensions minérales (Larue, 2003, kaolin). Il peut également servir de générateur de champs électriques pulsés, avec des décharges exponentielles, pour des applications telles que l'inactivation de micro-organismes avec des cellules d'électroporation (Lanoisellé *et al.*, 2004).

Le générateur est constitué de deux condensateurs en parallèle (fig. 3.9). Il peut fournir des décharges de 40 kV/10 kA d'une durée de quelques microsecondes dans une chambre d'un litre. La distance entre les électrodes peut varier de 3 à 7 mm.

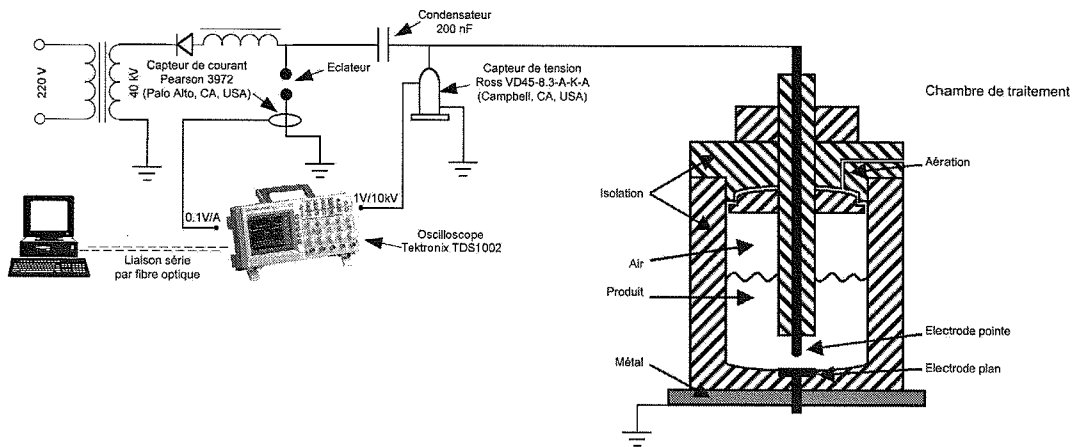


FIG. 3.8 – Schéma du générateur.

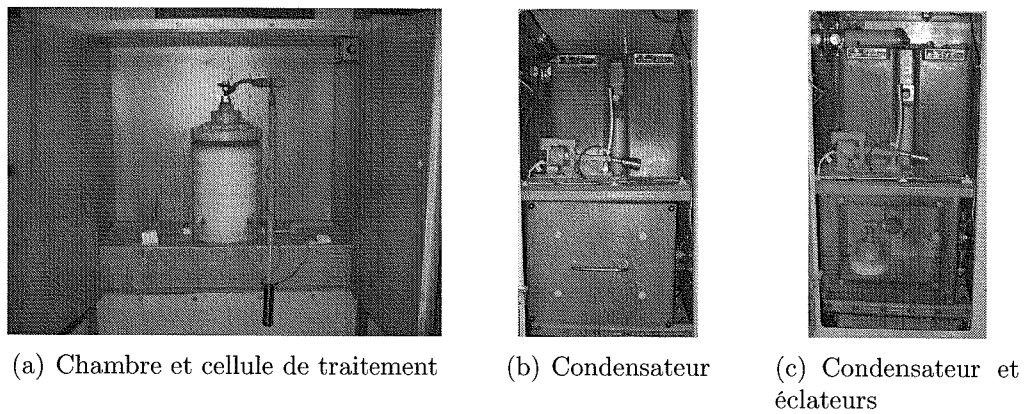


FIG. 3.9 – Générateur de décharges électriques de haute tension.

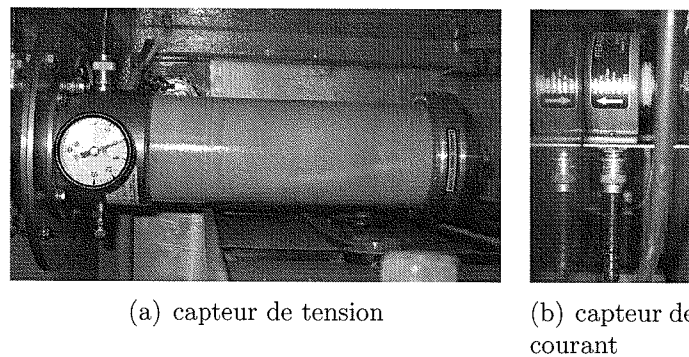


FIG. 3.10 – Capteurs installés dans le générateur de DEHT.

### 3.2.3.1 Capteurs et acquisition

Afin de mesurer les signaux électriques et de calculer l'énergie appliquée, un système d'acquisition a été installé. Il est composé :

- d'un capteur de tension (ROSS VD45-8.3-A-K-A, Ross Engineering Corporation, Campbell, Californie, Etats-Unis)(1 V par kV) installé horizontalement à l'intérieur de la baie, au dessus des condensateurs (fig. 3.10.a) ;
- d'un capteur de courant (PEARSON 3972, Pearson Electronic inc., Palo Alto, Californie, États-Unis)(1 V pour 10 A) installé à la sortie de l'électrode basse de l'éclateur (fig. 3.10.b) ;
- d'un oscilloscope (Tektronix TDS1002, Beaverton, Oregon, Etats-Unis) ;
- d'une centrale d'acquisition (HPVEE 4.01, Hewlett-Packard, Palo Alto, Californie, États-Unis).

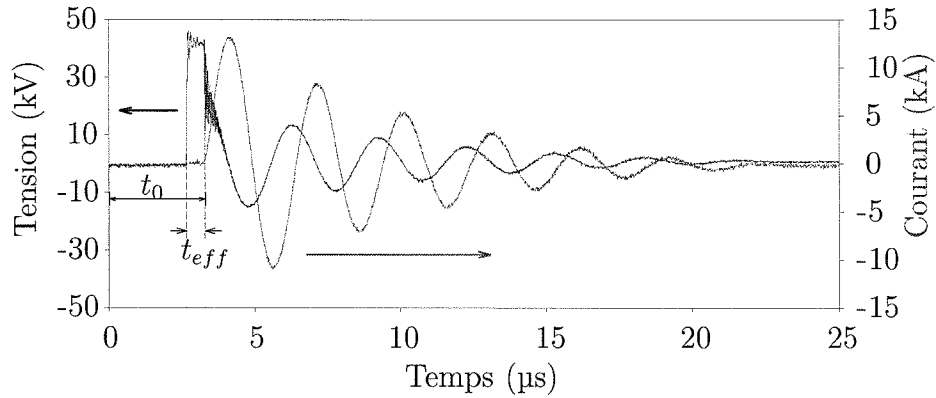
Pour notre application, la fréquence d'acquisition est de  $10^8$  Hz et des ponts diviseurs (atténuateurs) (tension :  $1/10^{\text{ème}}$  ; courant :  $1/100^{\text{ème}}$ ) ont dû être ajoutés entre les capteurs et l'oscilloscope afin d'être dans la gamme de mesure de l'oscilloscope. Ce dernier est relié par fibre optique à un ordinateur qui assure l'enregistrement des courbes. Du fait de la durée de transmission et d'enregistrement des informations, ce système permet l'acquisition complète (2500 points) d'une impulsion sur quatre. Un enregistrement obtenu au cours d'une expérimentation est présenté figure 3.11.

### 3.2.3.2 Méthode expérimentale

Les décharges électriques peuvent être appliquées directement sur les graines entières ou sur le tourteau broyé.

Préalablement à toute expérimentation, un démontage et un nettoyage complet de la cellule sont effectués. Une fois remontée, la cellule est fermée : la distance inter-électrode peut alors être fixée puis la cellule est ré-ouverte. La distance inter-électrode peut être réglée de 3 à 7 mm.

L'oscilloscope est relié à l'ordinateur et aux capteurs. Une fois l'oscilloscope mis sous tension, le logiciel (HP VEE 4.01) est mis en marche afin d'effectuer l'acquisition.



$t_{eff}$  : durée effective de l'application de la tension  $\approx 0,5 \mu\text{s}$   
 $t_0$  : durée entre le début de la mesure et la création de l'arc électrique

FIG. 3.11 – Courbes typiques de tension et de courant mesurées pendant une décharge de haute tension avec une distance inter-électrode de 5 mm.

Le produit et l'eau déminéralisée sont introduits dans la cellule. La cellule est fermée, placée dans la chambre de traitement et fixée aux différents connecteurs. La chambre est refermée et la générateur mis sous tension.

Des décharges électriques sont appliquées avec une fréquence de 0,5 hertz, qui est imposée par le générateur.

Par mesure de sécurité, le générateur n'est mis sous tension qu'au moment de l'expérimentation et une canne reliée à la masse est placée au contact des connecteurs avant et après l'expérience.

### 3.2.3.3 Modélisation des courbes de courant électrique

Nous avons voulu calculer l'énergie consommée  $Q$  par les impulsions. La méthode la plus simple est la suivante :

$$Q = \int U \cdot I \cdot dt \quad (3.8)$$

où  $U$  est la tension (V),  $I$  le courant (A) et  $t$  le temps.

Ce qui revient, avec nos données expérimentales (2500 points,  $dt = 10^{-8}$  s), à calculer :

$$Q = \sum_{i=0}^{2500} U_i \cdot I_i \cdot 10^{-8} \quad (3.9)$$

Ce calcul direct de l'énergie donne de mauvais résultats : du fait des larges domaines de mesures des deux capteurs et de la brutale variation des valeurs mesurées, il existe un déphase non constant entre les signaux de tension et de courant au cours d'une impulsion.

Aussi une autre méthode de calcul est nécessaire. D'après la loi d'Ohm  $U = R \cdot I$ , ce qui transforme l'équation 3.8 en :

$$Q = \int R \cdot I^2 \cdot dt = \int \frac{U^2}{R} \cdot dt \quad (3.10)$$

où  $R$  est la résistance ( $\Omega$ ).

Étant donné l'allure des courbes enregistrées (fig. 3.11), le signal du courant a été choisi pour être modélisé et ainsi parvenir à calculer l'énergie.

**Équation des oscillations électriques** Pour une décharge dans un circuit RLC série, la loi d'Ohm s'écrit (Moussa & Ponsonnet, 1984) :

$$L \cdot \frac{dI}{dt} + R \cdot I - \frac{q}{C} = 0 \quad (3.11)$$

où  $q$  est la charge électrique (C) et  $dq = -I \cdot dt$ ,  $L$  est l'inductance du circuit (H),  $C$  la capacité du circuit (F) et  $R$  la résistance du circuit ( $\Omega$ ).

Elle peut également être exprimée comme :

$$L \cdot \frac{d^2q}{dt^2} + R \cdot \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C} = 0 \quad (3.12)$$

L'équation caractéristique pour l'équation différentielle 3.12 est :

$$L \cdot r^2 + R \cdot r + \frac{1}{C} = 0$$

où  $r$  est la solution de l'équation.

Dans notre cas, le discriminant est  $\Delta = R^2 - 4 \cdot L/C$ , alors la solution de l'équation 3.12 est (Moussa & Ponsonnet, 1984) :

$$q(t) = \alpha_q \cdot \exp(-\beta \cdot t) \cdot \cos(\omega \cdot t + \varphi_q) \quad (3.13)$$

où  $\alpha_q$  dépend des conditions initiales (C),  $\beta = R/2L$  est le facteur de décroissance ( $s^{-1}$ ),  $\omega = \sqrt{(1/LC) - (R/2L)^2}$  est la pulsation ( $s^{-1}$ ) et  $\varphi_q$  le déphasage (rad).

En dérivant l'équation 3.13, on obtient l'équation ci-dessous pour le courant électrique :

$$I(t) = -\frac{dq}{dt} = \alpha_i \cdot \exp(-\beta \cdot t) \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi_i) \quad (3.14)$$

où  $\alpha_i$  dépend des conditions d'initiales (A) et  $\varphi_i$  le déplacement de phase (rad).

Les oscillations amorties commencent à  $t_0$  ( $\mu s$ ), qui correspond à la durée entre le début de la mesure et le moment où l'arc est créé. Les oscillations du courant ont une période  $T = 2\pi/\omega$  ( $\mu s$ ). Cette équation décrit correctement la décharge du condensateur dans un circuit auto-inductif quand elle se produit ( $t_0 < t$  cf. fig. 3.11).

**Ajustage du modèle aux données expérimentales** Afin de déterminer les valeurs des paramètres du modèle que nous venons de trouver (éq. 3.14), une régression non-linéaire a été effectuée pour chaque courbe enregistrée.

L'évolution des paramètres du modèle décrivant la courbe de courant, a pu ainsi être étudiée au cours des expériences.

### 3.2.4 Séparation centrifuge

Au cours de notre étude, nous avons eu à séparer la phase solide de la phase liquide des produits obtenus. Pour cela, nous avons utilisé une centrifugeuse dont l'angle du rotor est fixe (JA-10, J2-21M/E centrifuge, Beckman Instrument, UK). La plupart des séparations ont été faites à 10 000 g et 20°C pendant 20 minutes. Deux phases sont récupérées : un résidu solide et une phase liquide se présentant généralement sous la forme d'une émulsion.

## 3.3 Analyses physiques

Des analyses physiques de diverses natures ont été réalisées au cours des différentes parties de cette étude.

### 3.3.1 Densité apparente

Au cours de l'étude de l'influence du broyage sur le rendement de pressage, le comportement d'auto-compression a été étudié sur l'ensemble des échantillons afin de caractériser le produit obtenu à l'issue du broyage.

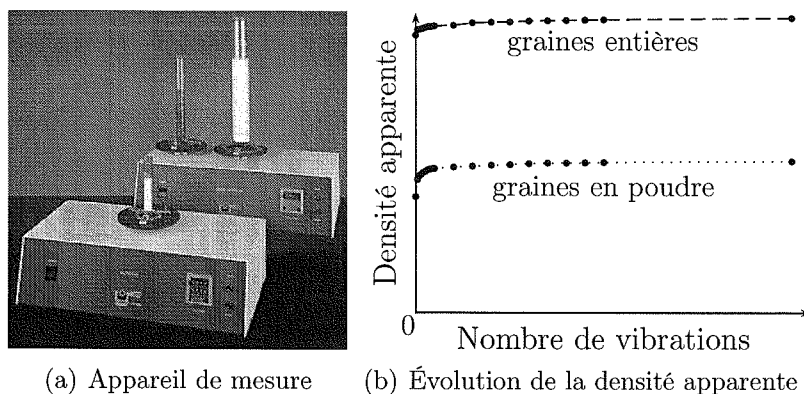


FIG. 3.12 – Appareil de mesure et évolution de la densité apparente tassée.

Pour cela, un cylindre gradué d'un volume de  $100 \text{ cm}^3$  est rempli du produit à tester (graines, flocons ou poudres). Il est ensuite tassé par vibration (Dual Autotap, Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, USA, fig. 3.12.a) jusqu'à ce que le volume soit stabilisé (d'après ISO 787-11 : 1981). La densité apparente tassée est ensuite calculée par la formule suivante :

$$\text{Densité apparente tassée} = \frac{\text{Masse du produit}}{\text{Volume final}} \quad (3.15)$$

En relevant les hauteurs au cours de l'expérience on peut ainsi tracer l'évolution de la densité apparente tassée en fonction du nombre de vibrations appliquées (fig. 3.12.b).

Le comportement peut être caractérisé par la compressibilité qui correspond à l'aptitude d'un matériau à diminuer de volume sous l'effet d'une sollicitation :

$$C = 100 \cdot \frac{\text{Masse volumique tassée} - \text{Masse volumique apparente}}{\text{Masse volumique tassée}} \quad (3.16)$$

ou par l'indice d'Hausner  $IH$  (Hausner, 1967) défini pour des poudres métalliques par :

$$IH = \frac{\text{Masse volumique tassée}}{\text{Masse volumique apparente}} \quad (3.17)$$

ainsi :

$$C = 1 - \frac{1}{IH} \quad (3.18)$$

### 3.3.2 Granulométrie

La granulométrie est l'étude de la distribution de la taille des particules d'un produit pulvérulent. C'est une caractéristique fondamentale des poudres. Elle est en rapport direct avec toutes les opérations unitaires de broyage, séparation, mélange et transferts, mais aussi avec les phénomènes d'échange et de réactivité, qu'ils soient physiques (migration d'eau, séchage, solubilisation *etc.*) ou chimiques (oxydation, catalyse *etc.*).

#### 3.3.2.1 Tamis

L'étude granulométrique des produits obtenus (graines, flocons et poudres) a été tout d'abord réalisée directement par tamisage (AFNOR-NF ISO 3310-1 et 2).

Pour les poudres, un phénomène d'agglomération a pu être observé au cours du tamisage. Ceci est dû à la sortie d'huile au cours du broyage qui favorise la formation d'amas de particules sous l'action des vibrations. Aussi pour ces produits, une étape intermédiaire s'est imposée : chaque poudre a été préalablement déshuilée lors d'une extraction par solvant puis séchée à température ambiante pendant 10 heures. Du fait de la faible quantité de produit obtenu (quelques grammes), l'étude de la granulométrie par tamisage s'est avérée inadéquate. Nous nous sommes donc tournés vers la granulométrie laser.

### 3.3.2.2 Granulométrie laser

La granulométrie laser est basée sur la technique de la diffraction de la lumière laser. Un faisceau laser cohérent et monochromatique est traversé par un flux de particules. La déviation du faisceau lumineux autour d'une particule génère des anneaux de diffusion. Des capteurs mesurent alors l'angle et l'intensité du rayon reçu qui est proportionnel au volume de la particule. Cette technique rapide, non destructive, qui peut être montée en ligne permet l'analyse d'une grande quantité d'échantillon lui assurant une bonne reproductibilité.

Le dispositif utilisé est le granulomètre laser Master Sizer à banc long (Malvern Instrument S.A., Orsay, France). Il est équipé d'un échantillonneur MSX 64 phase sèche. Le traitement des données est réalisé au moyen du logiciel Mastersizer. La manipulation est effectuée en phase sèche, sous une pression de 2 bars, au moyen d'une lentille de 1 000 mm de distance focale, permettant de mesurer des tailles comprises entre 180 et 2 000  $\mu\text{m}$  (fig. 3.13). La circulation de l'échantillon est obtenue par aspiration d'un courant d'air chargé en particules via le plateau vibrant de l'échantillonneur.

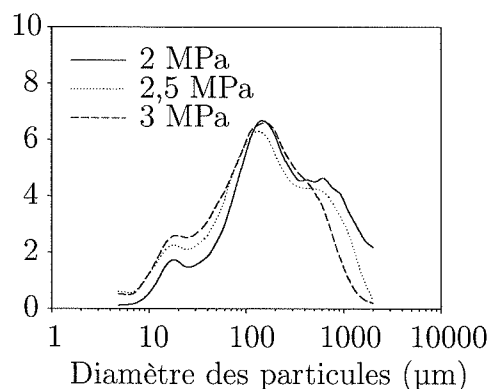


FIG. 3.13 – Granulométrie de poudres dégraissées de graines de lin.

En raison de la forme irrégulière des particules, le résultat de la mesure est exprimé par le diamètre qu'aurait la sphère théorique se comportant de la même manière que la particule considérée pour la technique utilisée. Une telle sphère est appelée sphère équivalente. La finesse de la poudre est alors caractérisée par un paramètre de position (diamètre médian, diamètre moyen, diamètre équivalent volume ou surface *etc.*) et son hétérogénéité granulométrique par un paramètre de

dispersion (span ou écart type *etc.*).

$$D_{[m;n]} = \left( \frac{\sum V_i \cdot d_i^{m-3}}{\sum V_i \cdot d_i^{m-2}} \right)^{\frac{1}{m-n}} \quad (3.19)$$

où  $V_i$  est le volume relatif de la classe  $i$  avec un diamètre moyen  $d_i$ ,  $m$  et  $n$  sont des nombres entiers, avec  $m > n$ , qui décrivent le type de diamètre dérivé. Pour exemple, le granulomètre laser est sensible au volume et calcule le diamètre moyen de la sphère ayant le même volume de particules, représenté par le  $D_{[4;3]}$ . Le  $D_{[3;2]}$  est le diamètre moyen de la sphère ayant la même surface, appelé également moyenne de Sauter.

Le span qui est donné par le granulomètre laser, renseigne sur la largeur de la distribution granulométrique :

$$Span = \frac{d_{(x;0,9)} - d_{(x;0,1)}}{d_{(x;0,5)}} \quad (3.20)$$

où  $x$  représente le type de distribution (en volume, en surface, en nombre *etc.*).

### 3.3.3 Conductivité électrique

La conductivité électrique a été mesurée avec un conductimètre (K610, Consort, Turnhout, Belgique) sur l'eau utilisée, les suspensions et les émulsions produites.

### 3.3.4 pH

Les mesures de pH ont été faites avec différents pH-mètres :

- MP 220 (Mettler Toledo, Suisse) pour l'étude de la cinétique d'extraction ;
- Basic 20 (Crison Instruments, Alella, Espagne) pour le plan d'expériences.

### 3.3.5 Tests rhéologiques

Plusieurs tests ont été effectués tant au niveau des solutions avec des mesures de viscosité et la caractérisation de leurs comportements qu'au niveau des graines avec des essais de relaxation.

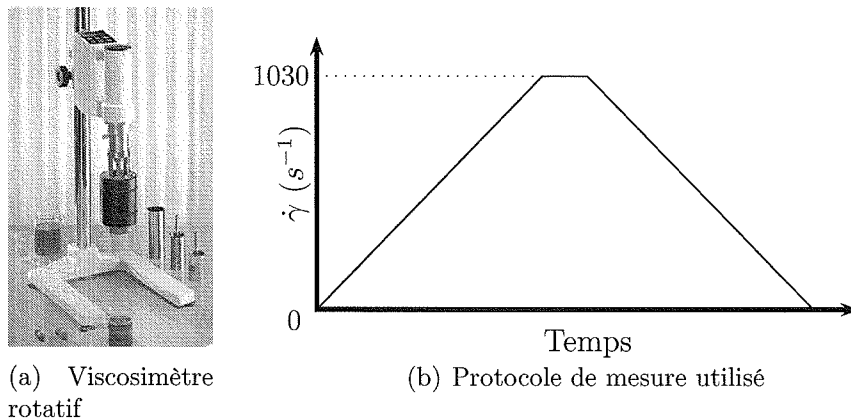


FIG. 3.14 – Dispositif et protocole expérimentaux pour mesurer la viscosité et caractériser le comportement rhéologique.

### 3.3.5.1 Viscosité

La mesure de viscosité d'une solution permet de déterminer son comportement rhéologique. Ce dernier est le reflet des molécules qui la compose. Ainsi certaines solutions de protéines<sup>1</sup> auront un comportement newtonien alors qu'une solution de mucilage brut aura un comportement rhéofluidifiant (Cui *et al.*, 1994a).

La viscosité a été déterminée en utilisant un viscosimètre rotatif (Viscotester 550, Thermo Haake, Karlsruhe, Allemagne) (fig. 3.14.a) avec le corps de mesure SV/DIN à 20°C.

Le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  a été augmenté de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  à  $1030 \text{ s}^{-1}$  pendant les 500 premières secondes, puis il a été maintenu pendant 100 secondes et diminué à  $0,1 \text{ s}^{-1}$  en 500 secondes, comme présenté figure 3.14.b. Les valeurs de viscosité sont données pour la vitesse de  $1030 \text{ s}^{-1}$ .

Afin d'analyser le comportement des solutions obtenues, la courbe représentant l'évolution de la contrainte de cisaillement  $\tau$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  est tracée (fig. 3.15.b).

L'allure de la courbe obtenue permet de rapidement s'orienter vers le modèle le plus adapté au comportement observé (fig. 3.16) (Steffe, 1996 ; Bourne, 2002).

<sup>1</sup>Ceci dépend de leur masse moléculaire.

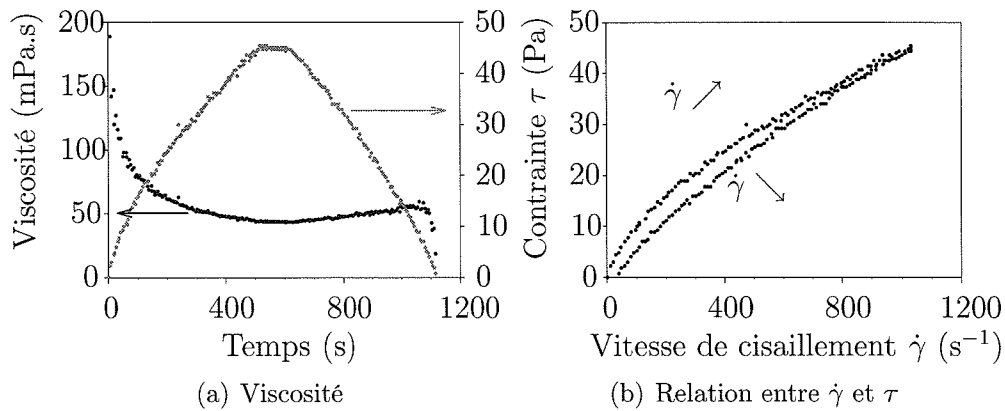


FIG. 3.15 – Enregistrements obtenus cours d'un test de rhéologie d'une émulsion.

L'ensemble des solutions présentait un comportement pseudo-plastique facilement modélisé par :

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3.21)$$

où  $K$  ( $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$ ) et  $n$  sont définis, respectivement, comme l'indice de consistance et l'indice d'écoulement (adimensionnel) et  $\tau$  est la contrainte de cisaillement (Pa).

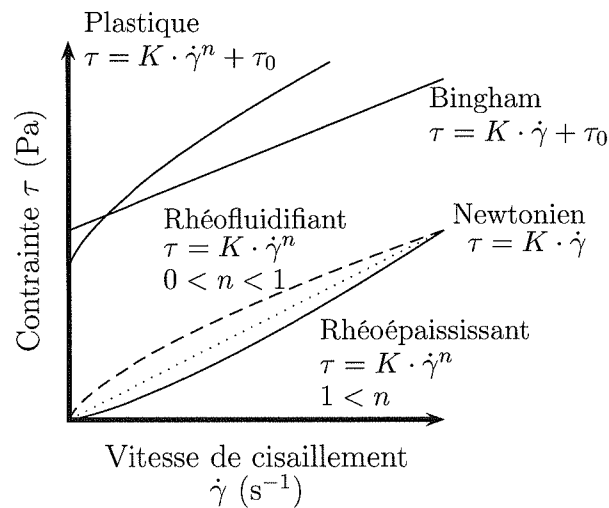


FIG. 3.16 – Courbes typiques de fluides ayant un comportement indépendant du temps (Steffe, 1996 ; Bourne, 2002).

### 3.3.5.2 Analyse de la texture

Afin de mieux connaître le comportement mécanique des graines, des essais de relaxation ont été effectués. La comparaison des différents profils obtenus nécessite la modélisation des enregistrements.

**Appareil et méthode** La caractérisation des graines a été faite avec un analyseur de texture TA-XT2 (Rhéo, Champlan, France) (fig. 3.17). Ce dispositif expérimental est composé d'un banc d'essai, d'une plateforme de mesure, d'un vérin électrique et d'un clavier de commande connecté à un ordinateur de pilotage.

Pour les différents essais, un corps de mesure cylindrique a été vissé au vérin électrique. La mesure a été réalisée sur une graine et répétée 20 fois.

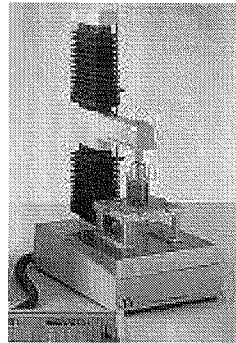


FIG. 3.17 – Dispositif expérimental d'analyse de texture.

Les essais de relaxation ont été effectués en fixant la force de consigne appliquée à 200 N et la vitesse de déplacement à  $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$ . Une fois la force de consigne atteinte, la relaxation a été poursuivie pendant 120 secondes à déformation constante. Les différents paramètres de mesures et leurs réglages figurent dans le tableau 3.3.

Le signal enregistré par l'analyseur est une courbe qui montre l'évolution au cours du temps de la force exercée par le produit sur le piston. Il est traité par le logiciel Texture Expert pour Windows version 1.2 (Stable Micro System, Goldming, Surrey, Grande-Bretagne). Une allure typique d'une courbe de relaxation est présentée dans la figure 3.18.

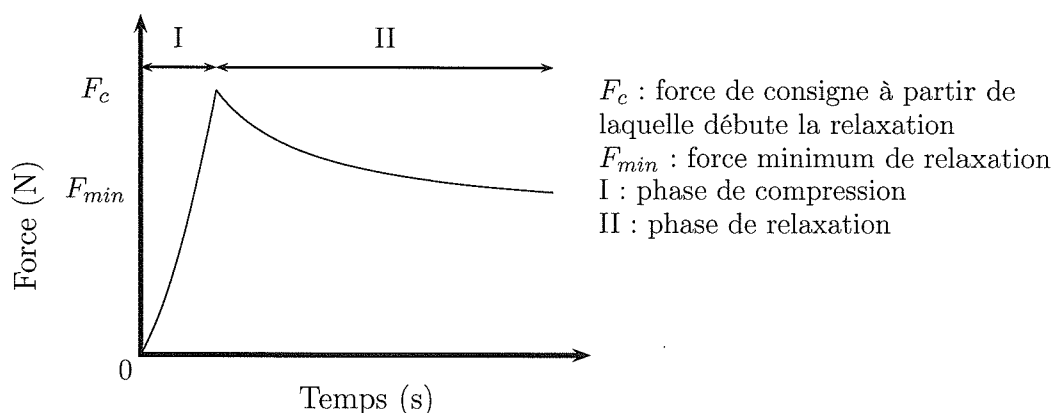


FIG. 3.18 – Allure typique de l'évolution de la force au cours d'un test de relaxation.

**Exploitation des courbes obtenues** L'exploitation des courbes obtenues passe par la modélisation de la phase de relaxation. Pour cela, l'instant où la force exercée est à son maximum a été pris comme l'origine du temps au cours de l'analyse.

La forme d'une courbe de relaxation (fig. 3.19.a) reflète le comportement viscoélastique du produit : elle est propre à chaque échantillon. Elle suit un modèle exponentiel décroissant dérivant du modèle de Maxwell et proposé par Mohsenin (1970) et Sherman (1970) :

$$Y(t) = \sum_{i=1}^n a_i \cdot e^{-b_i t} \quad (3.22)$$

où  $Y$  est le facteur de décroissance (force, contrainte),  $t$  le temps de l'analyse (s),  $a_i$  et  $b_i$  des constantes caractéristiques du produit.

Paramètres	Réglages
Mode de mesure	Relaxation de force
Type de mesure de texture	Relaxation
Pré-vitesse	0,1 mm.s <sup>-1</sup>
Vitesse de mesure	0,1 mm.s <sup>-1</sup>
Post-vitesse	0,1 mm.s <sup>-1</sup>
Durée	120 s
Force appliquée	200 N
Vitesse d'acquisition	20 points par seconde
Déclenchement	automatique
Détection de force	0,25 N

TAB. 3.3 – Préréglages du texturomètre pour des essais de relaxation.

Dans notre cas, nous avons utilisé le modèle mathématique élaboré par Peleg (1979) (fig. 3.19.b) :

$$Y(t) = \frac{F_c - F(t)}{F_c} \quad (3.23)$$

où  $F(t)$  est la force enregistrée après  $t$  secondes de relaxation.

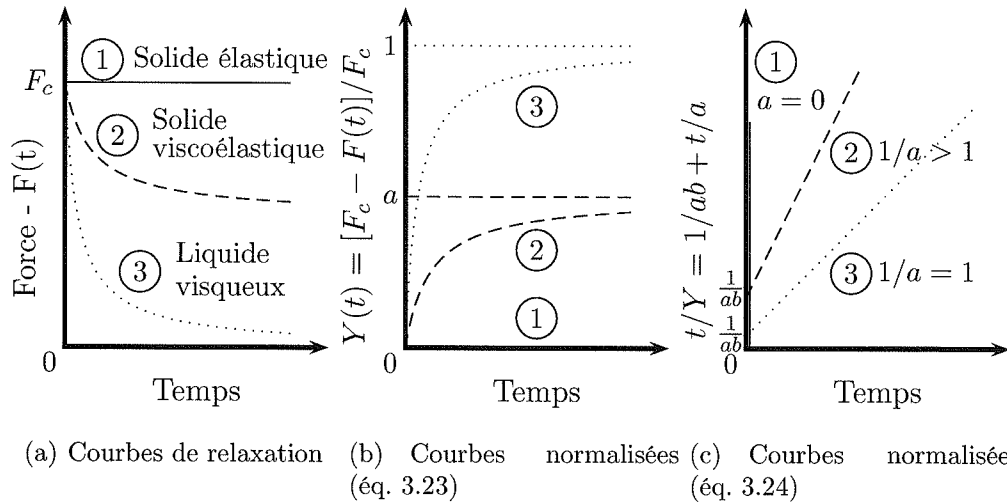


FIG. 3.19 – Représentation schématique des courbes de relaxation, de leur normalisation et de leur caractérisation.

L'allure de la courbe  $Y(t)$  en fonction du temps  $t$  suggère l'utilisation du modèle mathématique simplifié suivant (Mickle *et al.*, 1957) :

$$Y(t) = \frac{a \cdot b \cdot t}{1 + b \cdot t} \quad (3.24)$$

où  $a$  ( $0 < a < 1$ ) représente le taux de relaxation du produit et  $b$  le rythme de cette relaxation ( $1/b$  est le temps nécessaire pour atteindre le niveau  $a/2$ ).

La détermination de  $a$  et  $b$  (fig. 3.19.c) se fait de façon aisée une fois que l'équation 3.24 est écrite sous l'expression suivante :

$$\frac{t}{Y(t)} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{t}{a} \quad (3.25)$$

**Application** Nous présentons dans la figure 3.20 les courbes obtenues lors de l'analyse d'une courbe de relaxation d'une graine.

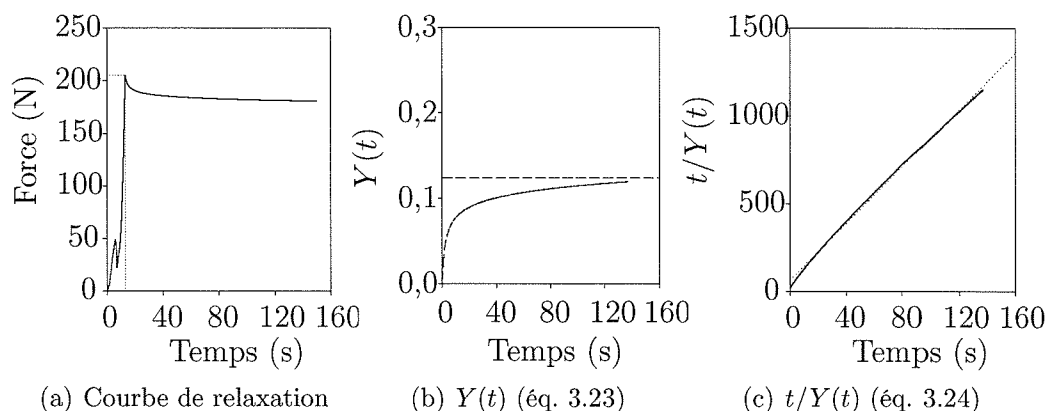


FIG. 3.20 – Étude d'une courbe de relaxation d'une graine à 35 jours de maturité.

## 3.4 Analyses chimiques

Les produits obtenus au cours des différentes étapes du procédé ont été analysés afin de connaître leur composition.

### 3.4.1 Matière sèche soluble des solutions produites

Le °Brix des solutions a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre numérique (ATAGO Pr-101, ATAGO Cie., Japon). L'étalonnage (Indice de Réfraction = f(matière sèche)) est réalisé avec des solutions de saccharose. Cette méthode de mesure donne une estimation de la valeur de la matière sèche soluble. La valeur affichée par cet appareil correspond à la masse (g) de matière sèche soluble par 100 g de solution.

### 3.4.2 Humidité

La teneur en eau des graines, des résidus et des solutions a été déterminé en utilisant les normes AFNOR (1966) NF V-03-903 et AFNOR (1967) NF V-03-921 intitulées « Détermination de la teneur en eau et en matières volatiles - Graines oléagineuses » et « Détermination de la teneur en eau et en matières volatiles - Tourteaux de graines oléagineuses ».

### 3.4.3 Teneur en huile

La teneur en huile des graines et des produits a été mesurée par une extraction à l'hexane réalisée selon les normes AFNOR (1973) et AFNOR (1976).

### 3.4.4 Protéines

La teneur en protéine (N X 5,41) a été déterminée par la méthode de Kjeldahl.

### 3.4.5 Détermination de la dénaturation des protéines

Afin de s'assurer du caractère non-dénaturant de certaines étapes de notre procédé, des solutions de protéines modèles (BSA) traitées et non-traitées ont été analysées avec une chromatographie en phase liquide.

L'analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance d'une solution de protéine permet d'obtenir le profil d'absorbance caractéristique de ce produit (fig. 9.2 p. 208). Cette technique étant très sensible, toute modification du produit testé devrait entraîner une modification de son profil. Aussi si les protéines sont dénaturées, cet état devrait apparaître de manière explicite.

L'appareil CLPH Hewlett Packard utilisé pour l'analyse est équipé d'une colonne Interchrome C18 (UP5WOD-25M, 5  $\mu$ m, 4,6  $\times$  250 mm), d'une pompe de type HP (série 1100) et d'un détecteur UV-visible (HP 1100). L'analyse en mode isocratique se fait à 280 nm avec un débit de la phase mobile (40 % acétonitrile, 60 % eau et 0,5 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) de 1 mL/min. Le traitement des résultats est réalisé grâce au logiciel HP ChemStation pour la chromatographie liquide.

	Graine	Broy- age	Pres- sage	Extraction enzymatique	Extraction aqueuse	Extraction par DEHT
Modélisation			X			X
Densité appa- rente	X	X				
Granulométrie	X	X				
Conductivité électrique						X
pH				X	X	X
Viscosité					X	X
Texture	X					
°Brix				X	X	X
Humidité	X		X	X	X	X
Teneur en huile	X		X	X		X
Protéines	X					
Dénaturation des protéines						X

TAB. 3.4 – Principales méthodes expérimentales employées au cours de cette étude.



# Chapitre 4

## Vers un procédé alternatif d'extraction de l'huile de lin

### Sommaire

---

4.1	Introduction . . . . .	97
4.2	Matériels et méthodes . . . . .	100
4.3	Résultats et discussion . . . . .	101
4.3.1	Procédé classique . . . . .	102
4.3.2	Procédé humide . . . . .	107
4.4	Conclusion . . . . .	112

---



# Vers un procédé alternatif d'extraction de l'huile de lin

Cette partie est la reprise partielle et complétée de « Vers un procédé alternatif d'extraction de l'huile de lin », communication orale réalisée lors du 9<sup>ème</sup> congrès de la Société Française de Génie des Procédés qui s'est déroulé du 9 au 11 septembre 2003 à Saint-Nazaire (actes du 9<sup>ème</sup> congrès de la SFGP, résumé : page 35, texte complet sur CD-ROM : coord. J. Legrand (ISBN 2-910239-64-0)) et de l'article « Towards an alternative extraction process for linseed oil » paru en 2003 dans Chemical Engineering Research and Design (IchemE, part A, vol. 81, pp. 1059-1065).

## 4.1 Introduction

Le lin est cultivé depuis les débuts de la civilisation. Il était déjà utilisé dans l'Égypte ancienne du temps des Pharaons. Il y a deux types de lin cultivé (*Linum usitatissimum L.*) : l'un est cultivé pour ses graines et l'autre pour ses fibres.

La graine de lin est plate, ovale avec une extrémité pointue (cf. § 2.1.3). Le lin contient de 35 à 45 % d'huile et de 10,5 à 31 % de protéine (Oomah & Mazza, 1993). Son enveloppe, représentant de 30 à 39 % de son poids, contient peu de protéine et d'huile et est constituée de quatre couches. La couche externe contient du mucilage, un mélange de polysaccharides hétérogène (Pryde, 1983). Le mucilage représente environ 8 % du poids de la graine (BeMiller, 1973) et peut aller de 3,5 à 9,4 % (Oomah *et al.*, 1995) : ceci dépend du régime d'extraction et de la variété. En solution, le mucilage présente une solubilité élevée, stabilise les

émulsions et les mousses et augmente la viscosité ; ce pourrait être un produit de remplacement pour les gommes habituellement utilisées en industrie alimentaire (Mazza & Biliaderis, 1989 ; Stewart & Mazza, 2000).

En industrie, l'huile de lin est obtenue à partir des graines après un nettoyage, un aplatissage (flocons), une cuisson et un pressage en continu avec une presse à vis (huile de première pression, tourteau gras) suivi ou non d'une extraction par solvants (huile extraite, tourteau dégraissé). Le tourteau gras est principalement employé en alimentation animale.

Les paramètres du procédé ont un effet sur le rendement d'huile obtenu à partir de différentes graines oléagineuses. La préparation des graines (broyage, cuisson) et le pressage (pression, température) ont un effet sur l'efficacité de l'extraction d'huile pendant un pressage hydraulique (Lanoisellé & Bouvier, 1994). La teneur en eau de la graine a également une grande influence mais son rôle n'est pas bien compris. Dans le cas du lin oléagineux, l'augmentation de l'humidité entraîne une chute du rendement en huile : ceci pourrait être dû à la présence du mucilage (Dedio & Dorrel, 1977).

L'objectif de cette étude est d'extraire le maximum d'huile des graines tout en permettant de valoriser les autres composants de la graine. La réponse donnée classiquement dans l'industrie, serait de traiter le tourteau gras par une extraction par solvant. Or, en raison des considérations écologiques actuelles, les industriels devront réduire ou même abandonner l'utilisation de solvant. Par conséquent un procédé sans solvant est l'un de nos objectifs.

L'eau est une alternative possible à l'utilisation de solvants organiques pour l'extraction de l'huile. Des procédés d'extraction aqueux ont déjà été étudiés pour extraire l'huile de différents oléagineux. Ils permettent de récupérer simultanément l'huile et les protéines, mais ils ont des rendements plus faibles. Aussi des voies d'amélioration ont été étudiées avec, en particulier, l'addition d'enzymes au cours du procédé. L'utilisation des enzymes augmente le rendement d'huile en attaquant les polysaccharides des parois cellulaires et facilitent l'extraction des molécules solubles et de l'huile (Sosulski & Sosulski, 1990 ; Rosenthal *et al.*, 1996).

Il y a différentes manières d'extraire le mucilage par voie humide (partie 2.3.3.1 p. 45). Des auteurs ont testé l'extraction à chaud (Mazza & Biliaderis, 1989; Bhatta, 1993; Cui *et al.*, 1994b). Des conditions optimales ont été déterminées avec un plan d'expériences : une température de 85-90°C, un pH de 6,5-7,0 et un rapport eau/graine de 13/1 (Cui *et al.*, 1994b). D'autres ont imbibé les graines entières dans de l'eau ou des solutions de bicarbonate de soude (0,05 et 0,10 M pendant 6 ou 12 h) et ont employé des enzymes dégradant les polysaccharides (Wanasundara & Shahidi, 1997).

Une autre manière qui pourrait améliorer l'extraction du mucilage serait d'utiliser des décharges électriques à haute tension (DEHT). Les DEHT dans l'eau produisent des rayonnements ultraviolets, des espèces actives (Sun *et al.*, 1998) et des ondes chocs (Vitkovitsky, 1987). Elles peuvent avoir différentes applications telles que la dégradation des composés organiques contenus dans l'eau (Sugiarto & Sato, 2001), l'inactivation de micro-organismes (Zuckerman *et al.*, 2002), ou l'extraction de matériel (Vishkvaztzev *et al.*, 1998; Barskaya *et al.*, 2000). Ce traitement semble n'avoir aucun effet sur la qualité des protéines extraites avec cette méthode (Vishkvaztzev *et al.*, 1998).

La dénaturation des protéines peut avoir différentes raisons (pH, force ionique ou température). Les traitements thermiques modifient des fonctionnalités des protéines telles que la solubilité, les propriétés rhéologiques ou les propriétés tensio-actives (Gueguen, 1985). La dénaturation commence à 60°C (Curda *et al.*, 1997).

Comme les fonctionnalités des protéines doivent être préservées, la température maximale est fixée à 50°C : la cuisson est exclue et les conditions de pressage sont fixées. Différents pré-traitements (broyage, enzymes, et décharges électriques) sont examinés pour améliorer le rendement d'huile et pour résoudre les problèmes créés par la présence du mucilage. L'effet de la maturité est étudié sur un procédé d'extraction dont l'opération centrale reste le pressage.

## 4.2 Matériels et méthodes

Le lin de la variété Barbara, produit en 2001 (Lecureur SA, Artenay, France), est employé dans l'étude sur les graines matures : sa composition est donnée dans le tableau 3.1 (p. 63). Les graines utilisées pour l'étude de la maturité sont de la variété Oliver et ont été obtenues en 2002 (INRA, Estrées Mons, France).

Le broyeur à trois cylindres (fig. 3.2 p. 66) a été utilisé pour broyer les graines. Suivant le réglage de la distance inter-cylindre, des qualités de produit différentes ont pu être obtenues. Leur densité apparente a été ensuite mesurée (partie 3.3.1 p. 82).

La presse hydraulique (fig. 3.3 p. 69) a servi à presser les graines. La pression de 12 MPa est employée en rapport avec la capacité de la presse. L'analyse des courbes obtenues (fig. 3.4 p. 71) au cours d'un pressage hydraulique permet de distinguer trois étapes :

1. la première débute par l'application de la force et se termine par l'extraction de la première goutte d'huile (point d'huile) ;
2. la deuxième se termine lorsque le débit maximal est atteint ;
3. la troisième, dite étape de consolidation, se termine avec la fin du pressage.

L'étape de consolidation du pressage a été étudiée, à partir des données expérimentales recueillies, en utilisant le modèle proposé par Lanoisellé *et al.* (1996) pour le taux de consolidation  $\mathcal{U}$  (§ 3.2.2.2) :

$$\mathcal{U} = \left[ \frac{1}{\frac{1}{G_{10}} + \frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} + \frac{1}{G_3}} \right] \cdot \left[ \sum_{i=10,1,2,3} \frac{1}{G_i} \cdot (1 - e^{-\nu_i \cdot t}) \right] \quad (4.1)$$

Un pré-traitement enzymatique (Rapidase<sup>®</sup> Liq plus, DSM, France) contenant des pectinases, des hémicellulases et des cellulases, est utilisé sur les graines entières et broyées.

Le mucilage est extrait de 2 manières :

- dans l'eau déminéralisée à 34°C sous l'agitation (120 tr/min) avec différents ratios eau/graine (10/1, 15/1, 20/1) et différents temps de contact ;

- dans l'eau déminéralisée en appliquant des DEHT à l'aide d'un générateur (Université Polytechnique de Tomsk, Russie (fig. 3.8 p. 77)) fournissant des décharges de 40 kilovolts pendant quelques microsecondes dans une chambre d'un litre. La distance inter-électrode a été fixée à 5 mm.

Les graines non-matures ont été obtenues par marquage de boutons de fleurs de lin dans les champs. Un test de relaxation sur une graine (répété 20 fois) a été réalisé pour chaque stade de maturité (cf. § 3.3.5.2 p. 88). Les courbes obtenues ont été analysées avec la méthode présentée au § 3.3.5.2 (p. 88). Les graines ont été broyées, pré-chauffées à 50°C et pressées pendant une heure dans la micro-presse développée au sein du laboratoire. Les pressages ont été réalisés 3 fois.

### 4.3 Résultats et discussion

Dans un premier temps, l'effet de deux paramètres a été testé en utilisant le procédé classique. Le broyage a d'abord été optimisé puis l'effet de la maturité est étudiée sur le pressage des graines broyées (fig. 4.1.a). Dans un second temps, des différents procédés alternatifs ont été étudiés :

- un pré-traitement enzymatique (fig. 4.1.b) ;
- deux méthodes d'extraction du mucilage (fig. 4.1.c).

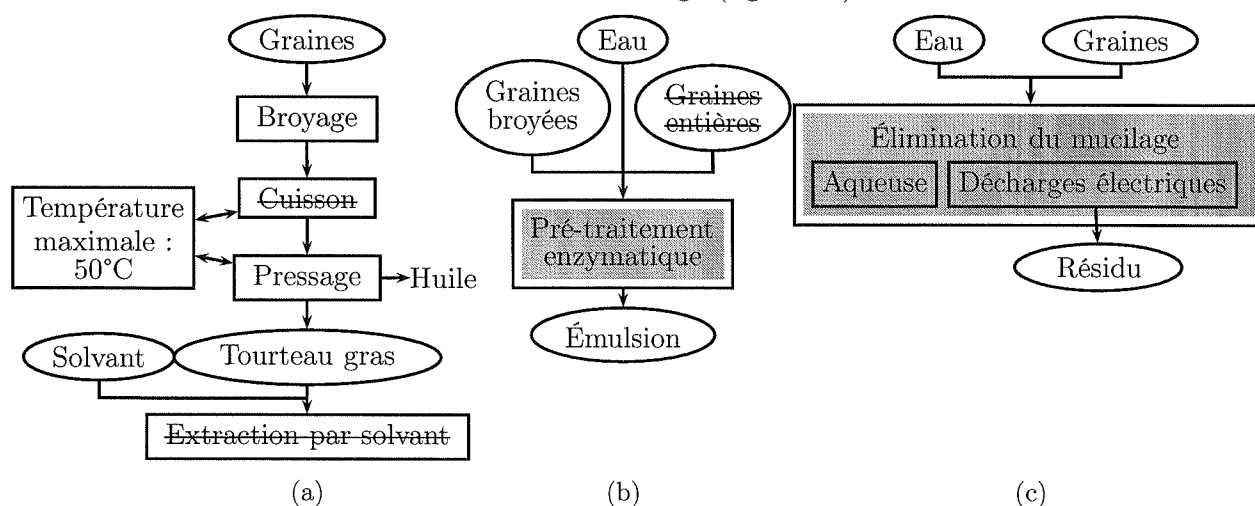


FIG. 4.1 – Stratégie expérimentale appliquée dans cette étude. ■ : aqueux, Graines : voie abandonnée. (a) : broyage et maturité; (b) : pré-traitement enzymatique; (c) : extraction du mucilage.

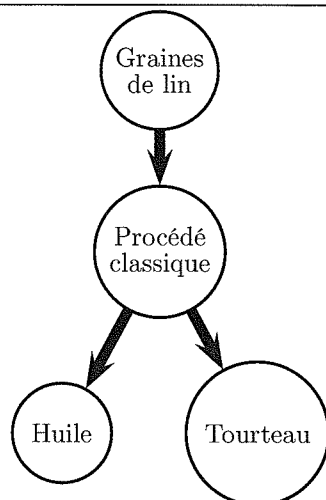


FIG. 4.2 – Développement de la stratégie expérimentale - Étape 1.

### 4.3.1 Procédé classique

Nous avons d'abord développé un procédé centré sur le pressage en étudiant l'effet de l'intensité du broyage et de la maturité des graines (fig. 4.2).

#### 4.3.1.1 Effet du broyage

Le broyage a un effet sur le rendement d'huile (Singh *et al.*, 1984). La réduction de la taille permet d'extraire plus d'huile à partir des graines (fig. 4.3.a).

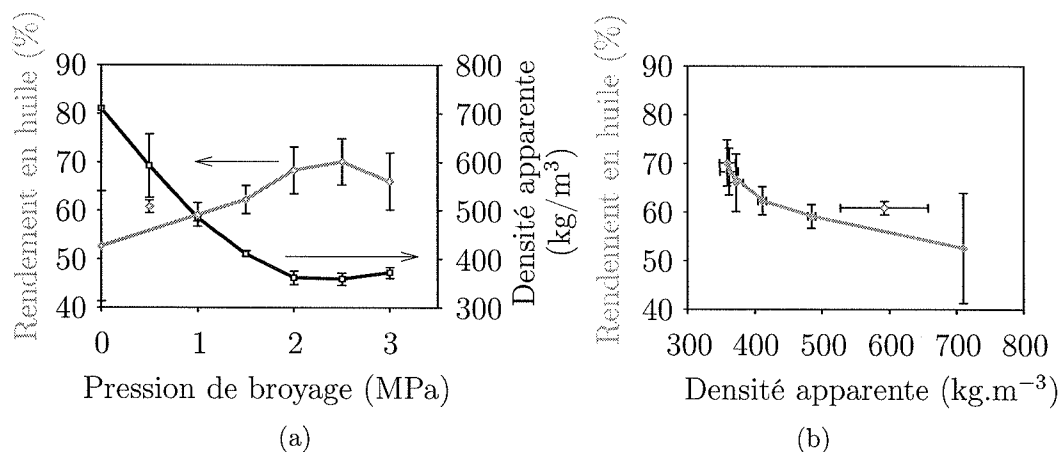


FIG. 4.3 – (a) Effet de la pression de broyage sur le rendement en huile (◆) et la densité apparente (■) pour du lin pressé à 12 MPa et 50°C pendant une heure. (b) Effet de la densité apparente sur le rendement en huile pour du lin pressé à 12 MPa et 50°C pendant une heure.

Cependant au-delà d'une pression de 2,5 MPa, l'augmentation de la pression de broyage ne donne plus de résultat intéressant. Le même type de résultats est obtenu sur la densité apparente (éq. 3.15 p. 82). Le rendement en huile et la densité

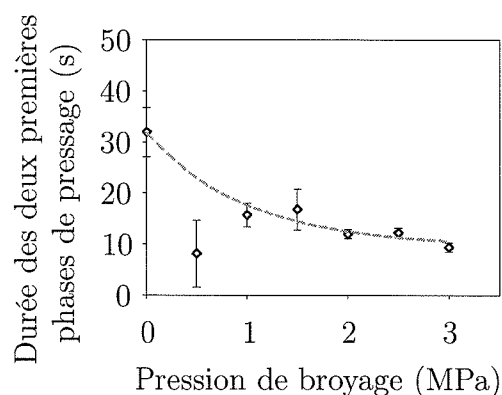


FIG. 4.4 – Effet de la pression de broyage sur la durée des deux premières phases de pressage pour du lin pressé à 12 MPa et 50°C.

apparente sont liés comme on peut le voir sur la figure 4.3.b. Aussi la mesure de la densité apparente du produit obtenu après broyage (flocons, poudre) devrait être un indicateur des rendements obtenus.

Pour que l'intensité de broyage ait un effet sur le rendement du pressage (résultat final), nous devrions également retrouver une variation au niveau des différentes phases du pressage.

Il apparaît que l'intensité du broyage a un effet sur le début du pressage. En effet, la durée des deux premières étapes du pressage dépend de la pression de broyage (fig. 4.4) : nous observons une diminution de cette durée, exceptée pour la pression de 0,5 MPa. Le test statistique réalisé sur des valeurs obtenues (0,5 exclu) nous permet de distinguer 4 groupes de valeurs : 0 ; 1 à 1,5 ; 1,5 à 2,5 ; 3.

La diminution globale est due à la modification du produit pressé : le broyage réduit la dimension des particules, fragilise les parois de cellules et facilite la compression. La petite taille des particules facilite leur réarrangement quand la pression est appliquée.

Le débit maximal (éq. 3.1 p. 71) est également influencé par la pression de broyage (fig. 4.5) : son augmentation globale est due à la création de fractures pour 0,5 (graines fêlées) et 1 MPa (flocons), puis à la production de poudre pour les pressions supérieures. L'augmentation de la pression de broyage conduit également à l'augmentation du nombre de cellules dont la paroi est fragilisée voire rompue. Une plus grande quantité d'huile est ainsi facilement mobilisée.

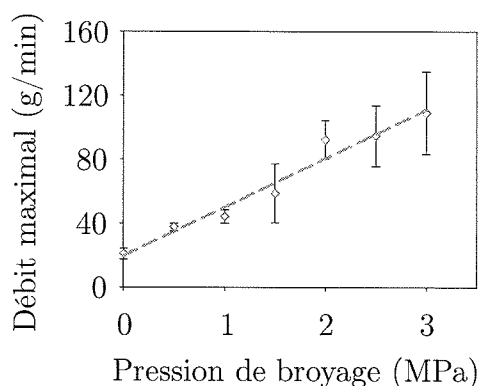


FIG. 4.5 – Effet de la pression de broyage sur le débit maximal pour du lin pressé à 12 MPa et 50°C.

La diminution de la durée des deux premières étapes du pressage et l'augmentation du débit maximal indiquent toutes les deux que l'extraction d'huile est accélérée au début du pressage.

Une chute brutale du module de consolidation du volume extra-particulaire  $G_{10}$  (éq. 3.6 p. 72) est observée quand les graines sont écrasées (fig. 4.6.a). On n'observe pas de différence significative pour des pressions de broyage supérieures à 1,5 MPa.

Selon Lanoisellé *et al.* (1996), les rendements en huile obtenus s'expliquent par le module de compressibilité global  $G_g$  (éq. 3.7 p. 73) qui est un indicateur de la pressabilité du produit : sa diminution signifie que le pressage est facilité. Ceci peut être observé pour les quatre premières pressions de broyage (fig. 4.6.b) : la diminution de  $G_g$  est liée à l'augmentation du rendement en huile. Aucune différence statistique n'est observée pour les pressions supérieures à 1,5 MPa.

Au-dessus de la pression de 1,5 MPa,  $G_g$  et  $G_{10}$  sont minimaux (fig. 4.6) et le pressage est plus efficace. Pour les pressions de 2 à 3 MPa,  $G_g$  et  $G_{10}$  ne sont pas sensiblement différents tout comme les rendements en huile obtenus.

L'absence d'un pré-traitement tel que la cuisson, qui facilite l'extraction de l'huile en modifiant la structure cellulaire et en réduisant l'humidité (Unger, 1990 ; Lanoisellé & Bouvier, 1994), et l'absence de chauffage pendant le pressage, réduisent le rendement en huile (59 %, 1 MPa). L'étude du broyage a permis de le maximiser (70 %) et d'obtenir des rendements comparables à ceux obtenus dans

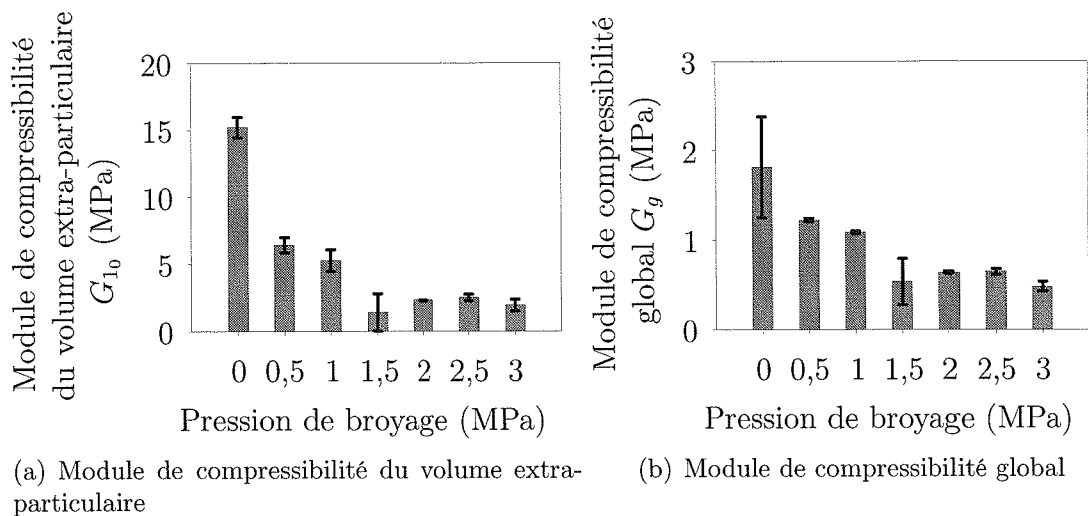


FIG. 4.6 – Effet de la pression de broyage sur les modules de compressibilité pour du lin pressé à 12 MPa et 50°C.

un procédé industriel classique comprenant des traitements thermiques (Oomah & Mazza, 1998, 60-70 %).

#### 4.3.1.2 Effet de la maturité

Les graines utilisées dans cette étude ont été obtenues à l'issue du marquage des fleurs et de leur collecte au bout de 35, 40, 45, 50 et 60 jours. Les capsules ont été conservées au frais et décortiquées manuellement.

Les résultats présentés dans cette partie sont ceux obtenus pendant la campagne de 2002. En effet lors de la campagne de 2003, les conditions météorologiques extrêmement chaudes (canicule de l'été 2003) ont été telles que les graines ont eu plus de 20 jours d'avance, rendant impossible toute étude de l'effet de la maturité.

**Sur les graines** Au bout de 35 jours de développement, les graines de lin ont fini de se former et commencent à se déshydrater (fig. 4.7).

Afin de mieux connaître leurs propriétés mécaniques, des tests de relaxation ont été effectués sur la graine. Les courbes de relaxation obtenues ont été analysées en utilisant la méthode présentée précédemment (§ 3.3.5.2 p. 88 (Peleg, 1979)).

Les graines à 35 jours de maturité ont les caractéristiques les plus proches de celles d'un solide élastique. Plus elles mûrissent, moins elles sont élastiques (fig. 4.8.a).

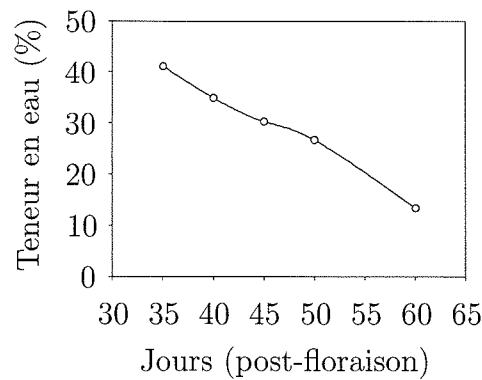


FIG. 4.7 – Évolution de la teneur en eau des graines de lin au cours du développement.

Sur la figure 4.8.b, nous avons représenté l'évolution des paramètres  $a$  et  $b$  du modèle utilisé (éq. 3.24). Les importants écarts-types observés résultent de l'hétérogénéité de la maturité des graines : même si les fleurs ont été étiquetées au même stade, le même jour, dans le même champ et qu'elles ont rencontrées les mêmes conditions météorologiques, des différences de maturité existent au sein d'un même lot.

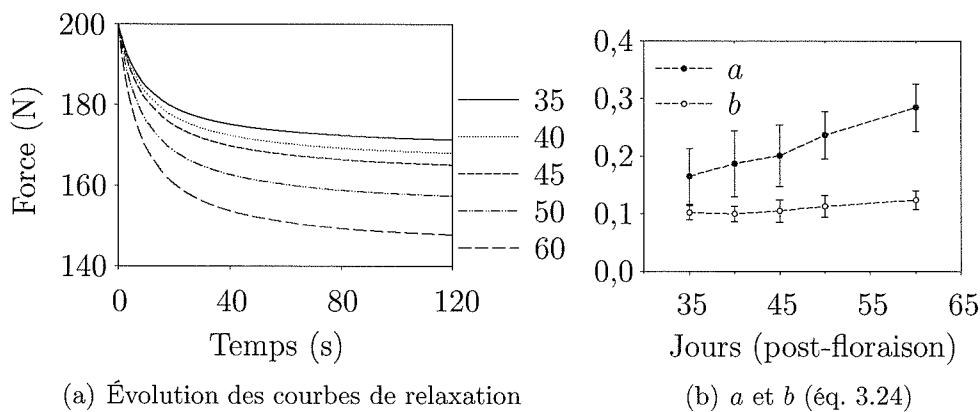


FIG. 4.8 – Effet de la maturité (jours post-floraison) sur les courbes de relaxation des graines de lin et les paramètres les modélisant.

Pour un matériau solide élastique,  $a = 0$  ; pour un liquide,  $a = 1$ . Ainsi, la croissance de  $a$  signifie que le comportement visco-élastique des graines tend vers celui d'un liquide au cours de la maturité.

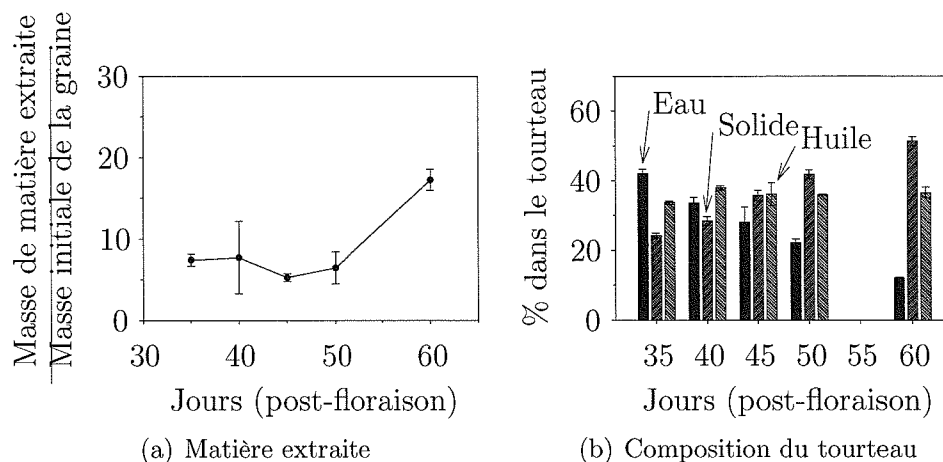


FIG. 4.9 – Effet de la maturité lors du pressage de graines broyées.

Le paramètre  $b$  est pratiquement constant : ceci est une caractéristique de la graine et du test réalisé. En effet, Peleg (1979) a montré que  $b$  dépend du produit testé et de la contrainte initiale.

Il apparaît donc qu'au cours de la maturation, les graines se déshydratent et perdent leur élasticité (fig. 4.8.a). Ces modifications devraient avoir une influence positive sur le pressage.

**Sur le procédé** Les graines décortiquées, broyées et préchauffées ont été pressées pendant une heure à température ambiante et à une pression de 10 MPa dans la micro-cellule de pressage couplée au texturomètre (fig. 3.7).

Pour des graines peu matures ( $< 50$  jours), peu de matière est extraite (fig. 4.9.a). Nous retrouvons au niveau du tourteau la baisse de l'humidité observée sur les graines. La teneur en huile du tourteau reste sensiblement la même pour tous les pressages (supérieure à 30 %) alors que l'objectif d'huile résiduelle est 10 %. L'effet négatif d'une teneur en eau élevée sur le rendement de pressage est par ailleurs décrit dans la littérature (Dedio & Dorrel, 1977).

### 4.3.2 Procédé humide

Comme les contraintes thermiques réduisent le rendement en huile, un prétraitement enzymatique (fig. 4.10) est considéré pour améliorer l'extraction de l'huile (Sosulski & Sosulski, 1990).

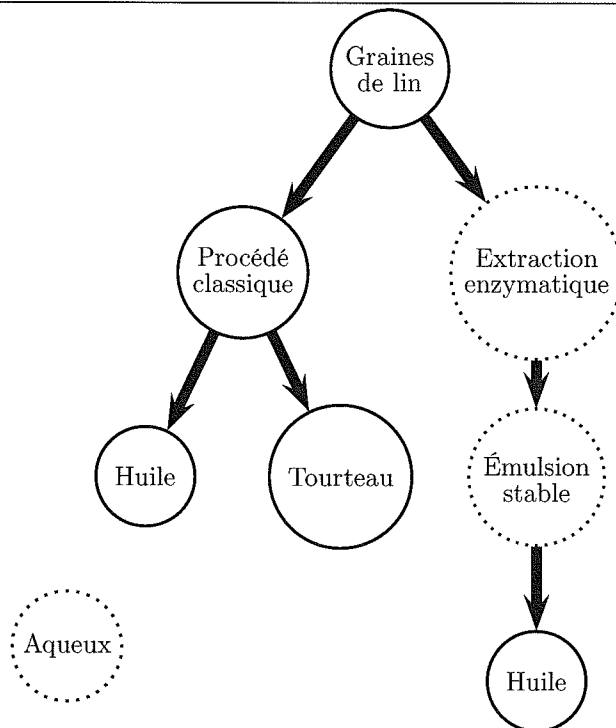


FIG. 4.10 – Développement de la stratégie expérimentale - Étape 2.

#### 4.3.2.1 Pré-traitement enzymatique

Ce pré-traitement a d'abord été testé sur des graines entières, avec peu de résultats : les enzymes n'ont pas pu accéder et réagir avec leur substrat. On observe une hydratation : les graines gonflent et les enveloppes se fracturent ; dans le même temps, le mucilage est extrait mais reste en contact étroit avec l'enveloppe. Aucune huile n'est récupérée.

A l'inverse, les enzymes ont une grande efficacité sur les graines réduites en poudre, mais la séparation de l'huile et de l'eau devient presque impossible du fait des propriétés de stabilisation et d'émulsification du mucilage. Après centrifugation à 17 700 g, deux phases sont obtenues : un résidu solide recouvert par un film blanc et une émulsion stable. Différentes méthodes de séparation (chauffage, addition de différents solvants, agitation) ont été testées sur cette émulsion avec une faible efficacité.

L'élimination du mucilage, avant un pré-traitement enzymatique, est donc apparue comme nécessaire pour pouvoir séparer l'huile de la fraction aqueuse.

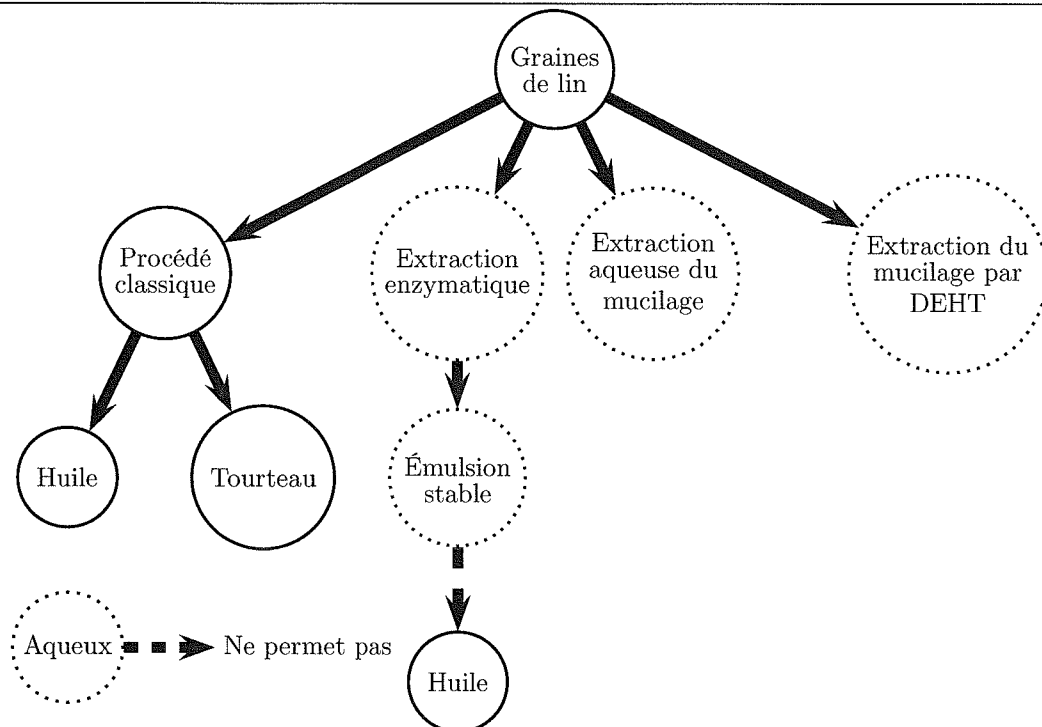


FIG. 4.11 – Développement de la stratégie expérimentale - Étape 3.

#### 4.3.2.2 Extraction du mucilage

Deux méthodes sont examinées (fig. 4.11) : une solubilisation du mucilage dans l'eau, avec ou sans des décharges électriques.

**Solubilisation dans l'eau** On observe que la quantité du mucilage extrait dans la solution augmente avec le temps et le ratio eau/graine (fig. 4.12), mais l'étape limitante est la séparation de l'enveloppe : le mucilage est hydraté mais reste au voisinage immédiat de l'enveloppe. Cette séparation est difficile en utilisant uniquement de l'eau.

Les graines traitées contiennent encore du mucilage : une extraction enzymatique n'est donc pas envisageable (fig. 4.14 p. 111).

**La solubilisation avec des décharges électriques** Des décharges électriques de haute tension ont été testées sur les graines entières pour extraire le mucilage. Un premier traitement de 10 minutes (c'est-à-dire 300 impulsions à 0,5 Hertz) sur 50 g de graines avec 500 ml d'eau est nécessaire pour commencer à l'extraire. L'augmentation de la durée de ce premier traitement n'est pas souhaitable : le mucilage crée un gel qui emprisonne les graines. Une centrifugation est alors effectuée

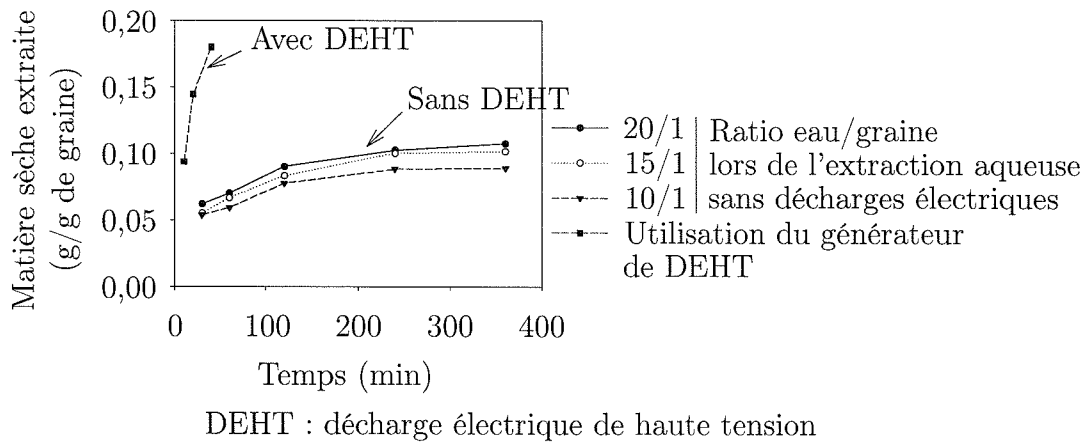


FIG. 4.12 – Quantité de matière sèche extraite avec une extraction aqueuse pour différents ratio eau/graine et avec le générateur de décharges électriques.

dans les mêmes conditions que pour le pré-traitement enzymatique (17 700 g) afin d'obtenir une solution et un résidu. Ce résidu est traité une deuxième et troisième fois avec l'eau dans les mêmes conditions. Trois traitements de dix minutes sont suffisants pour extraire la quasi-totalité du mucilage. Comme le mucilage augmente la viscosité, une mesure rhéologique permet d'affirmer sa présence ou son absence dans la solution (Wanasundara & Shahidi, 1997).

Visuellement, il est possible d'observer une évolution nette de la solution (fig. 4.13) : les deux premières solutions contiennent la majeure partie du mucilage. Ces solutions sont respectivement sept et deux fois plus visqueuses que l'eau. Dans la troisième, des protéines commencent à être extraites mais la viscosité de la solution est très proche de celle de l'eau.

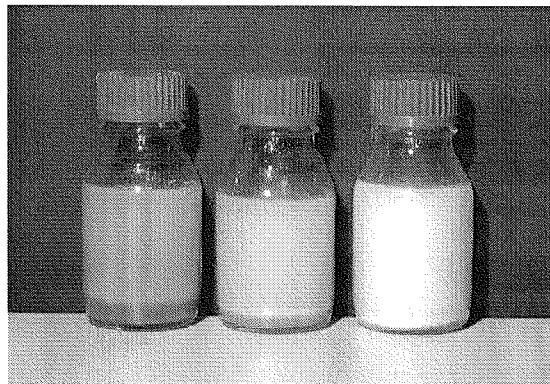


FIG. 4.13 – Solutions obtenues après chacun des trois traitements successifs de 10 minutes avec le générateur de décharges électriques de haute tension.

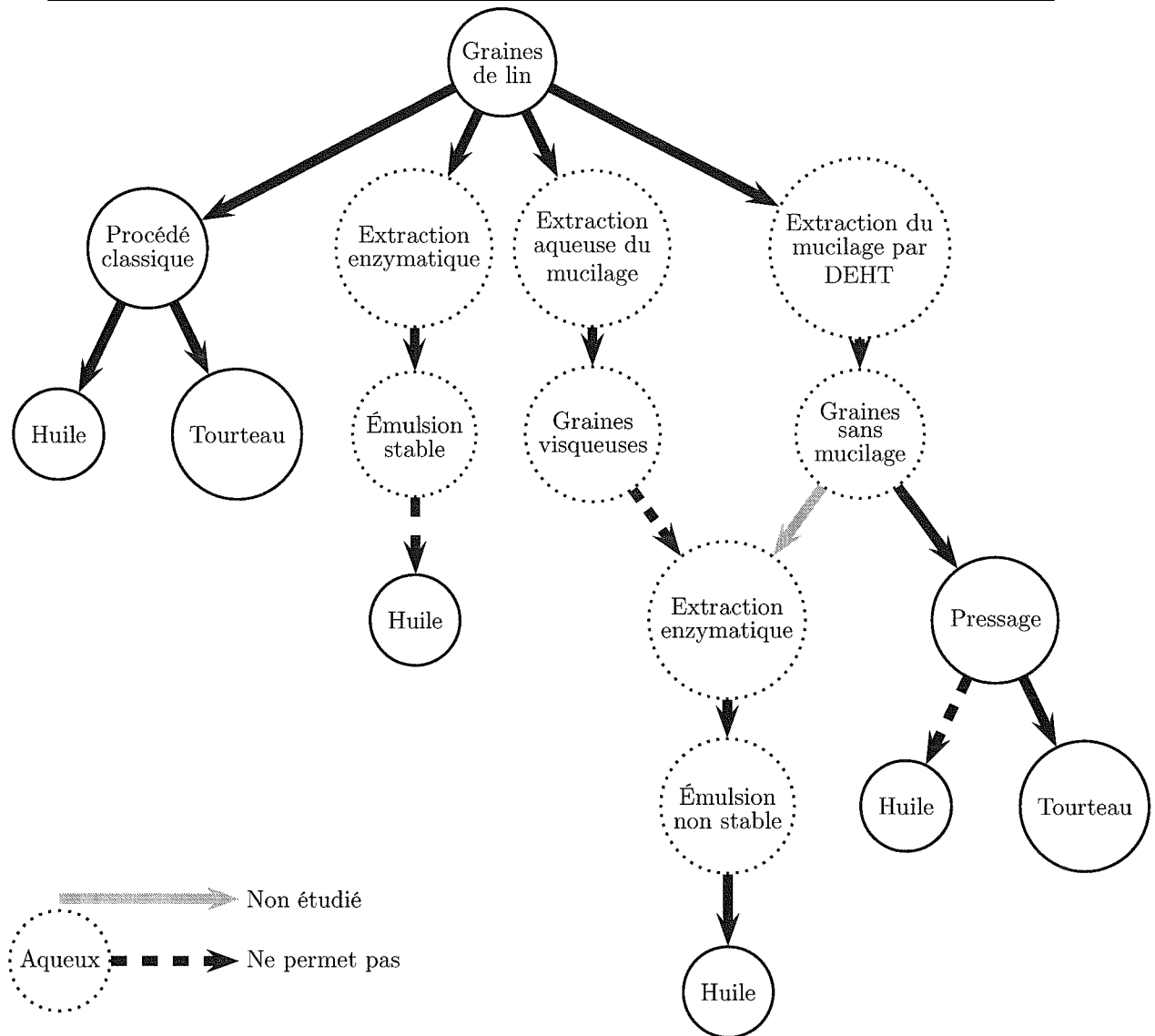


FIG. 4.14 – Développement de la stratégie expérimentale - Étape 4.

A l'issue des trois traitements successifs des graines, un résidu dépourvu de mucilage est produit. Son pressage ne permet pas d'extraire de l'huile mais une solution aqueuse. Une étape préalable de séchage est donc nécessaire avant de presser le résidu, mais une telle opération est consommatrice d'énergie. Comme le résidu ne contient plus de mucilage, son humidité pourrait être utile pour continuer dans un procédé humide. La méthode d'extraction assistée par des décharges électriques de haute tension serait alors une étape préliminaire avant un traitement enzymatique. Cependant cette voie n'a pas été étudiée car la consommation globale en eau de ce procédé serait trop importante.

## 4.4 Conclusion

Ce travail a permis d'explorer plusieurs voies de recherche et d'en choisir une pour la production d'huile de lin. Différents paramètres du procédé ont été examinés.

La réduction de la taille des graines est optimisée pour améliorer le rendement d'huile pendant le pressage. L'utilisation de graines non-matures s'est avérée problématique en terme d'approvisionnement et d'extraction. La maturité n'a pas permis de contrebalancer l'effet néfaste de la teneur en eau sur le rendement d'extraction.

Le mucilage s'avère être un constituant extrêmement important pour obtenir l'huile avec un processus non-thermique ( $T < 50^{\circ}\text{C}$ ) et sans solvant. L'élimination du mucilage est très efficace avec les décharges électriques et il peut être valorisé grâce à ses propriétés intéressantes. Le résidu obtenu après l'extraction électrique pourrait être traité avec des enzymes.

En adaptant le procédé classique aux contraintes de ce projet (absence de cuisson et pressage à froid), nous obtenons des rendements d'extraction de 70 % et une huile de très bonne qualité. L'application de décharges électriques dans l'eau a permis d'éliminer le mucilage. Aussi nous allons appliquer ce traitement au tourteau obtenu à l'issue du pressage à froid (fig. 4.15).

En résumé, le nouveau procédé d'extraction d'huile de lin comportera les étapes suivantes : le broyage, le pressage et le traitement par décharges électriques du tourteau.

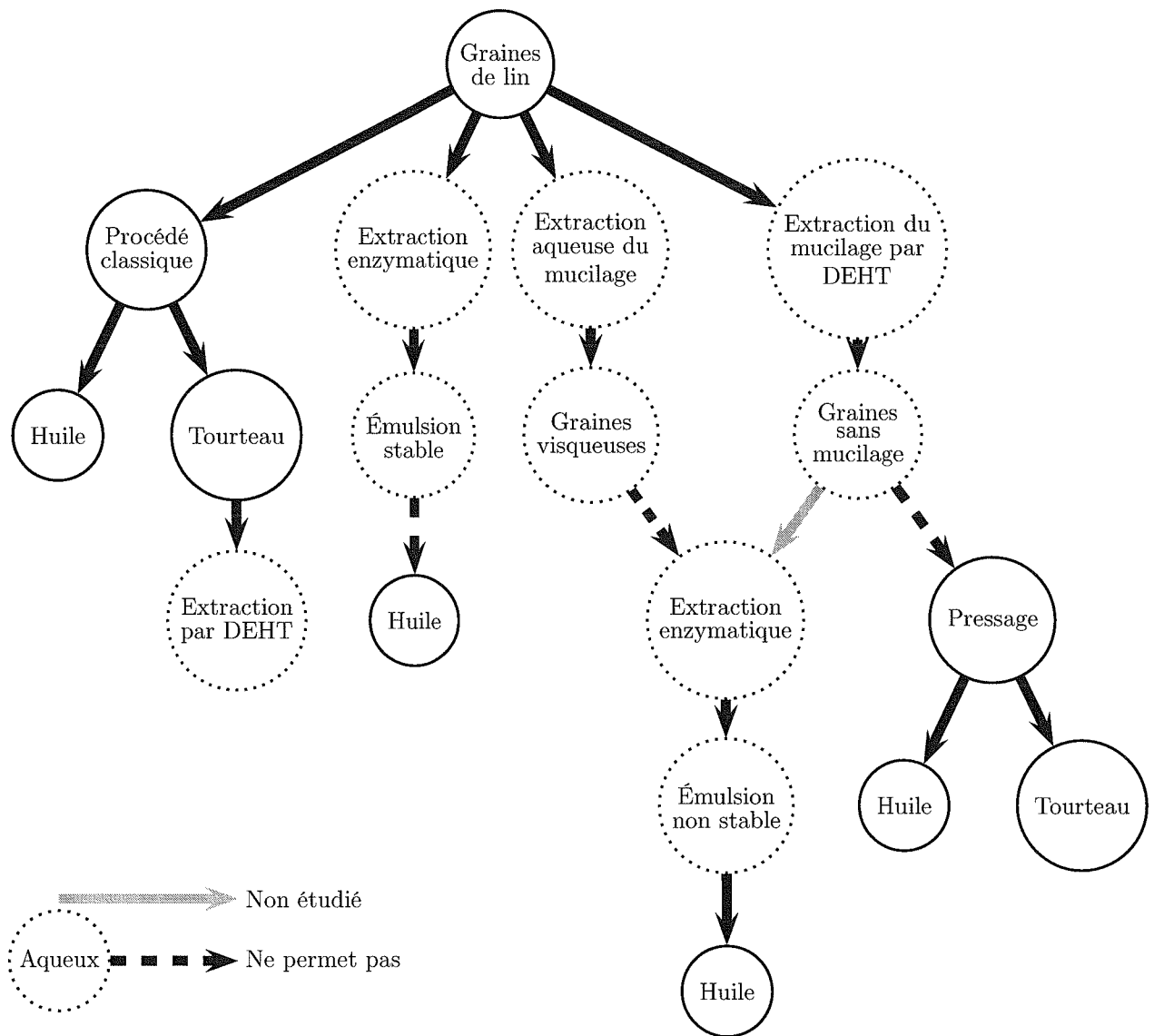


FIG. 4.15 – Développement de la stratégie expérimentale - Étape 5.



# Chapitre 5

## Énergie des décharges électriques

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction . . . . .</b>	<b>117</b>
<b>5.2</b>	<b>Matériels et méthodes utilisés . . . . .</b>	<b>118</b>
5.2.1	Générateur de décharges électriques . . . . .	118
5.2.2	Produit testé et procédé utilisé . . . . .	118
5.2.3	Modélisation des courbes de courant . . . . .	119
<b>5.3</b>	<b>Énergies consommées lors d'une décharge . . . . .</b>	<b>119</b>
5.3.1	En l'absence d'arc électrique . . . . .	119
5.3.2	En présence d'arc électrique . . . . .	120
<b>5.4</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>129</b>

---



# Énergie des décharges électriques

Cette partie est la reprise partielle (1<sup>ère</sup> partie des résultats) et complétée de « Aqueous extraction and separation of linseed press-cake components enhanced by high voltage electrical discharges », communication orale réalisée lors du 9<sup>ème</sup> Congrès Mondial de Filtration (9th World Filtration Congress) qui s'est déroulé du 18 au 23 avril 2004 à la Nouvelle Orléans (New Orleans, USA).

## 5.1 Introduction

L'application d'un champ électrique entre deux électrodes de type pointe/plan en milieu aqueux, entraîne une succession de phénomènes pouvant, dans certains cas, conduire à la création d'un arc électrique (cf. page 49) :

- accélération des électrons ;
- création d'une avalanche électronique ;
- genèse du streamer ;
- propagation du streamer ;
- claquage : le streamer a atteint la seconde électrode et se transforme en leader ;
- disparition de l'arc. La bulle de gaz formée va générer des ondes de chocs.

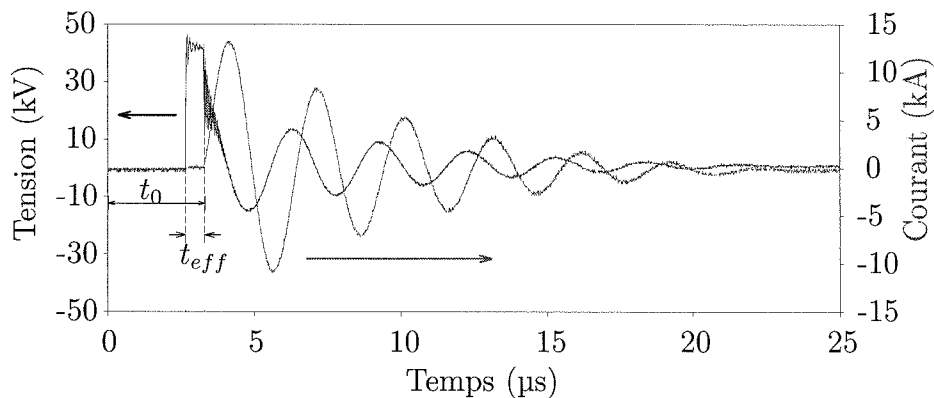
Les différentes manifestations de l'application de ce champ électrique trouvent de nombreuses applications :

- dégradation de substances polluantes ;
- broyage de particules minérales ;
- destruction de micro-organismes.

## 5.2 Matériels et méthodes utilisés

### 5.2.1 Générateur de décharges électriques

Le produit a été traité avec le générateur de décharges électriques qui peut fournir des décharges de 40 kV/10 kA pendant quelques microsecondes dans une chambre de traitement d'un litre (§ 3.2.3 p. 76). Pour cette étude, la distance entre les électrodes  $l_e$  a été fixée à 5 millimètres. Une courbe d'enregistrement typique obtenue dans ce traitement est présentée en figure 5.1.



$t_{eff}$  : durée effective de l'application de la tension  $\approx 0,5 \mu s$   
 $t_0$  : durée entre le début de la mesure et la création de l'arc électrique

FIG. 5.1 – Courbes typiques de tension et de courant mesurées pendant une décharge de haute tension avec une distance inter-électrode de 5 mm.

### 5.2.2 Produit testé et procédé utilisé

La suspension sur laquelle les décharges électriques ont été appliquées a été obtenue à partir des graines de lin de la variété Barbara produites en 2001 (Lecureur SA, Artenay, France). Elles ont été écrasées avec un broyeur à trois cylindres à une pression de 2,5 MPa (Grenier-Charvet, Saint-Gilles, France), puis pressée avec une presse hydraulique thermorégulée ( $T_p = 50^\circ C$ ,  $P_p = 12$  MPa,  $t_p = 1$  heure) (Gros *et al.*, 2003).

Les tourteaux de lin ainsi obtenus, ont été stockés à la température ambiante dans des sachets en plastique. Ils ont été réduits en poudre par râpage. La poudre

obtenue (30 g) et l'eau déminéralisée (5  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), avec un rapport eau/tourteau de 10/1, sont introduites dans la chambre de traitement du générateur (fig. 6.2).

Sous l'action des décharges, le mélange composé d'eau et de poudre, devient un système triphasé : en plus de l'eau et des particules solides, l'huile, initialement contenue dans la poudre, est partiellement transférée dans l'eau pour former une émulsion.

Les expériences ont été réalisées à température ambiante.

### 5.2.3 Modélisation des courbes de courant

L'équation ci-dessous a été utilisée pour modéliser les courbes de courant obtenues. La méthode pour obtenir cette équation est présentée dans la partie 3.2.3.3 page 79.

$$I(t) = -\frac{dq}{dt} = \alpha_i \cdot \exp(-\beta \cdot t) \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi_i) \quad (5.1)$$

## 5.3 Énergies consommées lors d'une décharge

Tout d'abord, l'évolution des paramètres du modèle pour les courbes de courant et la relation entre l'énergie libérée une fois que l'arc est créé et le  $t_{eff}$  sont présentés.

### 5.3.1 Énergie consommée lors d'une décharge

#### en l'absence d'arc électrique

En l'absence d'arc, les courbes de tension et de courant sont relativement différentes : une décharge de type exponentielle est obtenue pour les deux enregistrements comme nous pouvons le voir sur la figure 5.2.

L'exploitation de telles courbes n'est pas possible avec les réglages de notre système d'acquisition. En effet nous l'avons adapté pour les décharges électriques en présence d'un arc (échelle de temps, atténuateurs). Il faut modifier deux points :

- l'atténuateur placé au niveau de l'entrée de l'oscilloscope réservée à l'intensité doit être enlevé ;

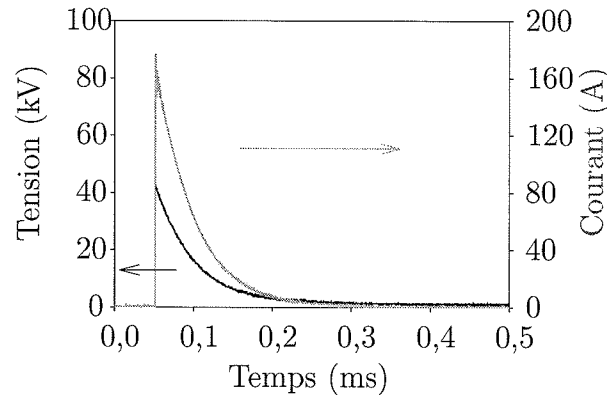


FIG. 5.2 – Courbes typiques de tension et de courant mesurées pendant une décharge en l'absence d'arc électrique.

– l'échelle de temps doit être modifiée.

Dans cette configuration, le calcul direct de l'énergie est possible en utilisant la formule 3.8. Il donne en moyenne une énergie de  $W_0 = 160$  J par impulsion.

### 5.3.2 Énergie consommée lors d'une décharge en présence d'arc électrique

Du fait des caractéristiques du courant (10 kA) et de la tension (40 kV) enregistrés lors de la décharge électrique en présence d'un arc électrique, des atténuateurs ont été placés au niveau de l'oscilloscope. De ce fait, la sensibilité au niveau du courant est de 200 A, ce qui rend l'énergie consommée pendant la création de l'arc difficile à estimer. Nous allons cependant tenter d'estimer ces pertes d'énergie.

#### 5.3.2.1 Estimation des pertes d'énergie au cours de la création de l'arc (Yushkov, 2004)

**Temps de retard** L'analyse des enregistrements réalisés lors d'une impulsion permet d'observer l'existence d'un temps de retard  $t_{eff}$ , représentant le temps nécessaire à la création d'un arc électrique. Ce temps de retard peut être divisé en 2 :

$$t_{eff} = t_{dt} + t_l \quad (5.2)$$

où  $t_{dl}$  est délais d'apparition du leader et  $t_l$  la durée de la création de décharge dans l'étape leader.

Ce temps de retard est un facteur prépondérant quand à l'énergie perdue au cours de la phase de création de la décharge. Les données expérimentales concernant  $t_{eff}$  sont cependant extrêmement contradictoires et dépendent de la résistance spécifique du liquide, de l'espace inter-électrodes, de la température du liquide et de la force du champ électrique appliqué. Il faut noter également que la valeur de ce temps de retard est de nature probabiliste et qu'il y a donc une large plage de valeurs mesurées.

**L'énergie** Les pertes d'énergie  $W_g$  au cours de cette phase de pré-claquage peuvent être représentée sous la forme d'une somme :

$$W_g = W_1 + W_2 + W_3 \quad (5.3)$$

où  $W_1$  est l'énergie perdue par la formation des instabilités surchauffées dans la zone de l'électrode du fait du flot d'ions issus de celle-ci,  $W_2$  l'énergie perdue par la formation et le développement des leaders dans la zone de travail et  $W_3$  l'énergie perdue par la propagation du courant entre la zone nue de l'électrode et la surface des leaders.

La perte d'énergie  $W_1$  a lieu dans l'intervalle de temps entre l'application de la tension et le début du développement des leaders ( $t_{dl}$ ).  $W_2$  et  $W_3$  ont lieu entre  $t_{dl}$  et la fermeture de l'espace de travail ( $t_l$ ). En fait,  $t_l \ll t_{dl}$  car la vitesse de propagation du leader est très importante, aussi  $t_{dl} \approx t_{eff}$ .

Le seuil pour le développement de l'instabilité surchauffée est déterminée par l'énergie de la source c'est-à-dire par la capacité de la source d'énergie à supporter la tension de la zone de travail. La tension de la zone de travail peut être déterminée par l'expression suivante :

$$U_1(t) = U_0 \cdot \exp\left(-\frac{t_{eff}}{R_0 \cdot C}\right) \quad (5.4)$$

où  $U_0$  et  $C$  sont respectivement la tension (V) en sortie du générateur et sa capacité (F) et  $R_0$  la résistance du système ( $\Omega$ ).

**W1** L'énergie dépensée pendant la phase de formation du leader peut donc s'écrire comme :

$$W_1 = \int_0^{t_{eff}} I(t) \cdot U(t) \cdot dt \quad (5.5)$$

ou encore avec  $t \ll R_0 C$  et  $R_0 \approx \text{constante}$

$$W_1 = \frac{U_{cp}^2}{R_0} \cdot \int_0^{t_{eff}} dt \quad (5.6)$$

avec  $U_{cp} = (U_0 + U_1)/2$ . Pour résoudre l'équation 5.6, il faut déterminer les bornes d'intégration (déterminées expérimentalement) ainsi que la résistance du système  $R_0$ .

La résistance du système  $R_0$  est obtenue par la formule :

$$R_0 = 1,1 \cdot \frac{\rho \cdot \ln \frac{2l_0}{d_e} \sqrt{\frac{4l_e + l_0}{4l_e + 3l_0}}}{2\pi \cdot l_0} \quad (5.7)$$

où  $l_e$  est la distance de travail entre les électrodes (cm),  $l_0$  la longueur nue de l'électrode (cm),  $d_e$  le diamètre de l'électrode (cm) et  $\rho$  la résistance spécifique du milieu ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ).

D'après Yushkov (2004), l'énergie perdue au cours de la phase d'initiation de l'arc peut se définir comme :

$$W_1 = \frac{U_{cp}^2}{R_0} \cdot t_{di} \quad (5.8)$$

**W2** Une partie de l'énergie perdue pendant la phase de développement des leaders est due à la formation et à l'avancée du leader dans le milieu. L'énergie de l'un d'entre eux  $W'_2$  a pu être calculée :

$$W'_2 = \left( \frac{U_1^2 \cdot l_e}{R_0 \cdot \mathcal{V}_l} \right) \cdot \ln \left( \frac{E_{ct} \cdot l_e}{U_1} \right) \quad (5.9)$$

avec  $E_{ct} = 4.10^6$  V/m la tension critique pour le développement des leaders,  $\mathcal{V}_l$  la vitesse du leader. La vitesse du leader est déterminée avec la formule suivante :

$$\mathcal{V}_l = k \cdot E_1^2 \cdot \sqrt[4]{\rho} \quad (5.10)$$

avec  $k \approx 7 \text{m.cm}^{7/4} \cdot \Omega^{-1/4} \cdot \text{kV}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  un coefficient numérique,  $E_1$  la tension du champ électrique au démarrage du leader (kV/m) ;  $\rho$  la résistance spécifique du milieu ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ).

Le nombre total de leader formé  $N_l$  peut être calculé par :

$$N_l \approx \frac{E_1^2}{\rho} \cdot \left( \frac{W_0 - W_1}{W_0} \right) \cdot \frac{1}{\gamma \cdot C_p \cdot \beta} \quad (5.11)$$

avec  $\beta$  la vitesse de changement de la température dans le milieu.

Ainsi,  $W_2$  vaut :

$$W_2 = N_l \cdot W_2' \quad (5.12)$$

**W3** Une partie de l'énergie perdue vient de l'existence d'un courant entre le leader et la surface nue de l'électrode. Elle peut être estimée par :

$$W_3 = \frac{U_1^2}{R_0} \cdot \frac{l_e}{\mathcal{V}_l} \quad (5.13)$$

**Résultats** Les caractéristiques de notre appareillage sont les suivantes :

$$l_e = 5 \text{ mm} ; d_e = 1,02 \text{ cm} ; l_0 = 1,88 \text{ cm}.$$

Afin de ne pas introduire de biais, nous nous sommes placés dans le domaine de traitement où la conductivité électrique reste constante (fig. 6.3 p. 138).

Les valeurs obtenues pour les différentes pertes d'énergie sont présentées dans la figure 5.3. Il apparaît que les pertes d'énergie  $W_2$  sont quasiment nulles (0,26 J/impulsion) tout au long de l'expérimentation : l'avancée et la propagation du leader dans notre espace de travail semble donc facilitée. L'énergie dissipée  $W_3$  par le courant entre l'électrode nue et le leader est constante (126,8 J/impulsion).

Les valeurs de l'énergie nécessaire à la création du leader  $W_1$  est liée aux caractéristiques du produit et à  $t_{eff}$ . Aucun de ces deux paramètres n'est maîtrisable ce

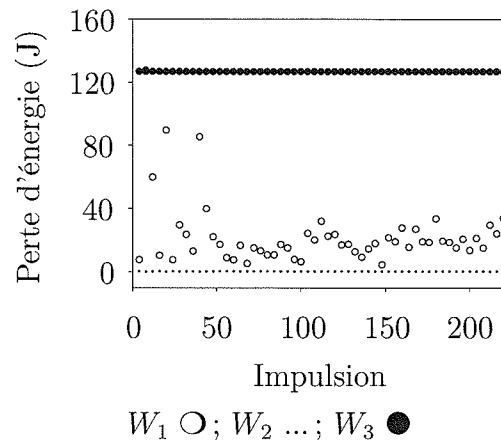


FIG. 5.3 – Pertes d'énergie au cours de la création de l'arc.

qui explique l'allure de la courbe. De plus les valeurs de  $W_1$  supérieures à 40 J sont fausses : le modèle est en défaut. En effet la somme de toutes les pertes d'énergie dépasse pour ces points l'énergie totale du condensateur (160 J).

Il faut signaler que les formules utilisées précédemment ont été obtenues lors d'études sur les pertes d'énergie des décharges électriques dans l'eau. Aussi, même si les valeurs obtenues semblent cohérentes, ces résultats sont à prendre avec beaucoup de prudence. En effet, il arrive fréquemment que les pertes d'énergie soient de l'ordre de l'énergie totale contenue dans le condensateur. Or l'énergie utile, que nous allons calculer ci-après, est rarement nulle ce qui confirme le caractère empirique des formules précédentes.

### 5.3.2.2 Calcul de l'énergie utile

L'énergie consommée une fois que l'arc est créé, va servir à générer des ondes de chocs. C'est cette énergie qui est utile pour l'extraction de la matière grasse ou sèche (Lu *et al.*, 2001).

**Diagnostic électrique** Une courbe typique enregistrée au cours du traitement électrique est présentée dans la figure 5.1. Sur cet enregistrement, l'amplitude du courant de la décharge atteint  $I_{max} = 13$  kA pour une tension de sortie de  $U_1 = 45$  kV.

La partie oscillante des courbes de courant a été modélisée avec l'équation 5.1 : le circuit RLC série est constitué de la chambre de traitement et du circuit

de charge. Les valeurs moyennes des différents coefficients obtenus lors d'une seule expérience de 2 500 impulsions sont présentées dans le tableau 5.1.

		Valeur	Ecart type
$U_{max}$ (kV)		54,9	13,1
$I_{max}$ (kA)		12,3	1,5
$t_0$ ( $\mu$ s)		4,87	1,18
$t_{eff}$ ( $\mu$ s)		2,22	1,17
$\alpha_i$	éq. 5.1	$1,41 \cdot 10^4$	$0,43 \cdot 10^4$
$\beta$ ( $s^{-1}$ )	éq. 5.1	$1,87 \cdot 10^5$	$0,22 \cdot 10^5$
$\omega$ ( $s^{-1}$ )	éq. 5.1	$2,07 \cdot 10^6$	$0,13 \cdot 10^5$
$\varphi_i$	éq. 5.1	-0,02	1,89
$T$ ( $\mu$ s)		3,03	$1,98 \cdot 10^{-2}$
$Q$ (J)	éq. 5.18	22,2	13,9

TAB. 5.1 – Principaux résultats obtenus avec le modèle (éq. 5.1) dans une expérience de 2 500 impulsions.

Connaissant la capacité totale du condensateur  $C = 0,20 \mu\text{F}$  pour le circuit de charge, on peut estimer la self-inductance  $L$ , la résistance  $R$ , l'impédance  $Z$  de l'ensemble du circuit électrique et le déplacement de phase  $\Phi$  entre le courant et la tension grâce à la période estimée ( $T = 3,03 \mu\text{s}$ ) des oscillations du courant :

$$L = \frac{1}{C} \cdot \left( \frac{1}{\omega^2 + \beta^2} \right) \cong 1,15 \mu\text{H} \quad (5.14)$$

$$R = 2 \cdot \beta \cdot L \cong 0,43 \Omega \quad (5.15)$$

$$Z = \sqrt{R^2 + \left( L \cdot \omega - \frac{1}{C \cdot \omega} \right)^2} \cong 4,82 \Omega \quad (5.16)$$

$$\Phi = \tan^{-1} \left( \frac{L \cdot \omega - \frac{1}{C \cdot \omega}}{R} \right) \cong 0,47 \pi \quad (5.17)$$

L'énergie  $Q$  absorbée (J) dans le système poudre/émulsion pendant les oscillations est égale à :

$$Q = Z \cdot \cos(\Phi) \cdot \int_{\tau}^0 i^2(t) \cdot dt \quad (5.18)$$

**Évolution des paramètres étudiés** L'évolution des différents paramètres du modèle a été étudiée pendant cette longue expérience (2 500 impulsions).

Les paramètres  $\alpha_i$ ,  $\beta$ ,  $\omega$  ne variaient pas ou peu et aucune évolution notable n'a pu être déterminée. Dans le même temps, le déphasage  $\varphi_i$  variait aléatoirement de  $-\pi$  à  $\pi$ .

Le seul paramètre qui évolue est  $t_{eff}$  (fig. 5.4), la durée de l'application de la tension pour l'apparition de l'arc.  $t_{eff}$  est le temps nécessaire au streamer pour se propager dans l'espace inter-électrode. Aussi, il est directement influencé par les caractéristiques du produit (conductivité électrique *etc.*) à traverser. Son évolution est donc due à la modification du système poudre/émulsion au cours de l'expérience. Il apparaît que l'apparition et/ou la propagation de l'arc soit défavorisée lorsque la durée de l'expérience augmente. Basé sur une régression linéaire, nous obtenons le modèle suivant pour l'évolution de  $t_{eff}$  (fig. 5.4) :

$$t_{eff} = t_I + N_{imp} \cdot t_{imp} \quad (5.19)$$

où  $t_I$  est la durée pour la création de l'arc au début d'expérience (1  $\mu\text{s}$ ),  $N_{imp}$  le nombre d'impulsions et  $t_{imp} \approx 10^{-3}$   $\mu\text{s}/\text{impulsion}$ .

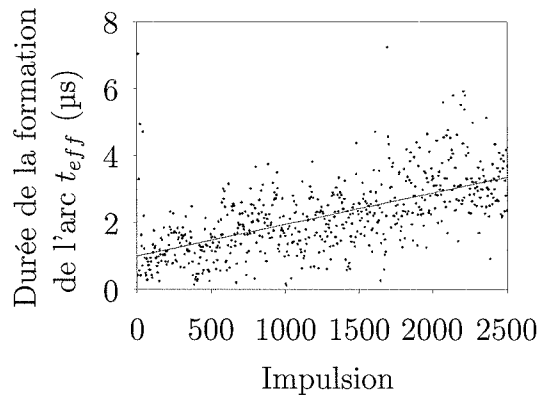


FIG. 5.4 – Évolution de la durée  $t_{eff}$  de formation d'une décharge au cours d'une expérience.

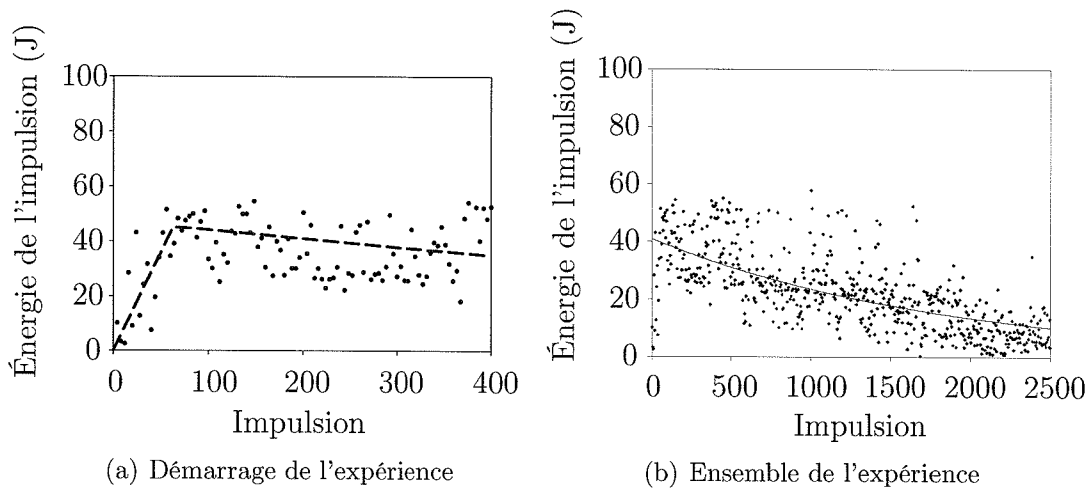


FIG. 5.5 – Évolution de  $Q$  (éq. 5.18), l'énergie d'une impulsion pendant une expérience.

**Effet sur l'énergie** Dans le même temps, l'énergie d'une impulsion diminue (fig. 5.5). Cela est dû à la diminution de la tension pendant la création des streamers (Sun *et al.*, 1998). En effet au cours de la création, le condensateur se décharge et de l'énergie est perdue comme nous avons pu le voir précédemment.

L'examen de la figure 5.5.a révèle l'existence d'un régime transitoire : avant l'application de 40 impulsions, l'énergie est faible car les décharges sont difficiles à créer.

Une autre équation empirique est obtenue pour l'évolution de  $Q$  (fig. 5.5) :

$$Q = Q_I \cdot \exp\left(-\frac{N_{imp}}{\tau_p}\right) \quad (5.20)$$

où  $Q_I$  est l'énergie appliquée au début de l'expérience (40,75 J) et  $\tau_p$  est le facteur d'amortissement (1 845 impulsions).

Il y a une relation entre le temps  $t_{eff}$  et l'énergie  $Q$  : plus  $t_{eff}$  est grand, plus la tension initiale, au moment de la formation de l'arc, est faible et plus l'énergie calculée est faible (fig. 5.6).

L'énergie cumulée (fig. 5.7) augmente de plus en plus lentement pendant l'expérimentation : ceci est dû à la diminution de  $Q$ . A partir de l'équation 5.20, on peut exprimer l'énergie cumulée  $Q_{cumulée}$  (fig. 5.7) comme :

$$Q_{cumulée} = Q_I \cdot \tau_p \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{N_{imp}}{\tau_p}\right)\right) \quad (5.21)$$

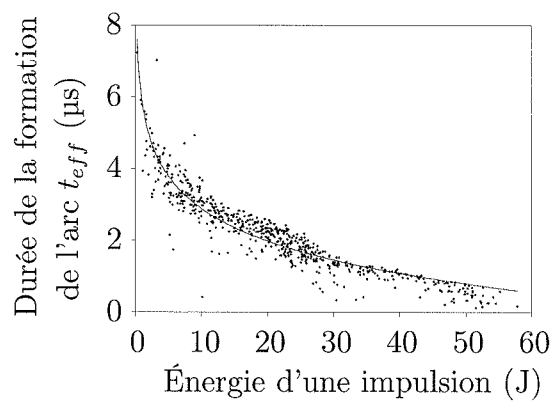


FIG. 5.6 – Relation entre la durée de formation  $t_{eff}$  et l'énergie  $Q$  de la décharge.

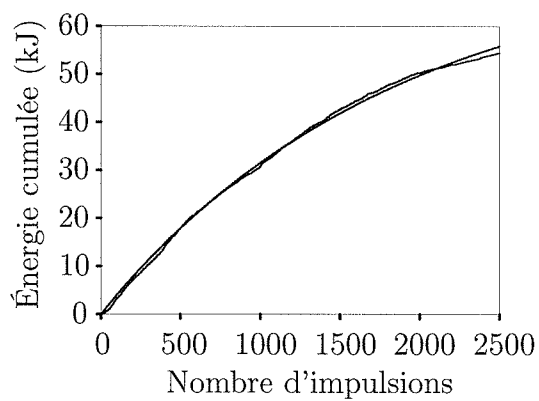


FIG. 5.7 – Énergie cumulée  $Q_{cumulée}$  pendant une expérience.

## 5.4 Conclusion

Nous sommes parvenus à estimer l'énergie perdue et consommée au cours de notre traitement électrique.

Cependant la méthode pour calculer les pertes d'énergie n'est pas complètement satisfaisante. Pour des  $t_{eff}$  longs, le modèle empirique proposé est mis en défaut. L'effet de l'évolution de la conductivité sur les pertes d'énergie n'a pas pu être étudié.

Le programme utilisé pour étudier la phase oscillante de la décharge a permis de déterminer les caractéristiques des impulsions ( $I_{max}, U_{max}, t_{eff}$  etc.) et de calculer l'énergie utile.

Comme la somme des énergies perdues et de l'énergie utile est égale à l'énergie contenue dans le condensateur, nous pouvons également affirmer qu'il s'est totalement déchargé au cours de l'impulsion. Aussi connaissant l'énergie stockée dans le condensateur, le calcul de l'énergie utile permettra de connaître les pertes d'énergie.

A l'issue de cette étude, il apparaît qu'en moyenne 25 % de l'énergie consommée au cours de la décharge sous forme d'arc électrique est utile lors de traitement bref (< 500 impulsions). La prolongation du traitement diminue l'énergie utile : le traitement devient inefficace.

L'utilisation de ces décharges en industrie nécessitera de réduire les pertes d'énergie. Ce point a déjà fait l'objet d'études (Yushkov, 2004). Leurs conclusions seront à prendre en compte lors de la conception de la cellule de traitement pilote.



# Chapitre 6

## Cinétique d'extraction des composants du tourteau au cours d'une extraction aqueuse assistée par décharges électriques de haute tension

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Introduction . . . . .</b>	<b>133</b>
<b>6.2</b>	<b>Matériels et méthodes utilisés . . . . .</b>	<b>134</b>
6.2.1	Production du tourteau . . . . .	134
6.2.2	Générateur de décharges électriques . . . . .	135
6.2.3	Processus d'extraction . . . . .	135
6.2.4	Analyses . . . . .	136
<b>6.3</b>	<b>Résultats obtenus . . . . .</b>	<b>137</b>
6.3.1	Effets sur l'extraction . . . . .	137
6.3.2	Modélisation des transferts . . . . .	145
<b>6.4</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>148</b>

---



# Cinétique d'extraction des composants du tourteau au cours d'une extraction aqueuse assistée par décharges électriques de haute tension

Cette partie est la reprise partielle (2<sup>nde</sup> partie des résultats) et complétée de « Aqueous extraction and separation of linseed press-cake components enhanced by high voltage electrical discharges », communication orale réalisée lors du 9<sup>ème</sup> Congrès Mondial de Filtration (9th World Filtration Congress) qui s'est déroulé du 18 au 23 avril 2004 à la Nouvelle Orléans (New Orleans, USA).

## 6.1 Introduction

Dans l'industrie, le broyage, la cuisson et le pressage sont les premières étapes de la production des huiles végétales issues des graines oléagineuses. Les tourteaux issus de ce pressage sont traités avec des solvants pour récupérer l'huile résiduelle. D'autres traitements moins néfastes pour l'environnement, tels que l'extraction par voie humide (obtention d'émulsion), sont possibles.

Dans le cas du lin, la présence du mucilage, contenu dans l'enveloppe de la graine, est à l'origine de difficultés de séparation des émulsions produites. L'ex-

traction du mucilage se fait en deux temps : d'abord l'hydratation de la graine et du mucilage, suivi de sa dissolution (Balke & Diosady, 2000).

Comme nous l'avons vu précédemment (cf. § 4.3.2.2 p. 109), l'extraction aqueuse assistée par des décharges électriques à haute tension (DEHT) est très efficace pour extraire le mucilage contenu dans les graines entières. Aussi ce procédé va être appliqué au traitement du tourteau produit avec le procédé non-thermique que nous avons proposé (Gros *et al.*, 2003). Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'extraction et à la séparation des composants du tourteau de lin par un traitement en voie humide assisté par DEHT.

## 6.2 Matériels et méthodes utilisés

### 6.2.1 Production du tourteau

Le lin de la variété Barbara, produit en 2001 (Lecureur SA, Artenay, France), est employé dans cette étude : sa composition est donnée dans le tableau 6.1. Les graines sont protégées de la lumière et stockées à température ambiante dans des sacs de papier.

Les graines ont été écrasées avec un broyeur à trois cylindres (Grenier-Charvet, Saint-Gilles, France), puis pressées avec une presse hydraulique thermorégulée. Le pressage a été effectué à la température de 50°C, pour préserver les fonctionnalités des protéines, et à la pression de 12 MPa, selon la capacité de la presse.

Le broyage a été optimisé dans des travaux précédents en terme de rendement d'huile obtenu après un pressage d'une heure (Gros *et al.*, 2003). La composition

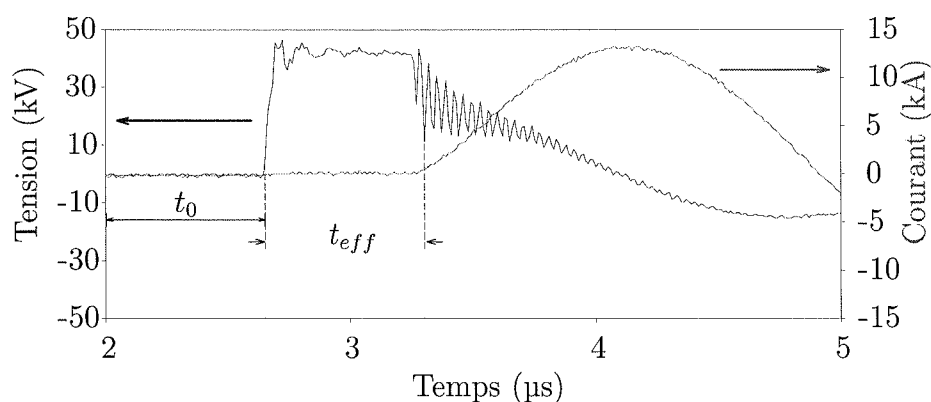
Composant	Graines	Tourteau
Humidité	8	12
Huile	40	13
Protéines	14	20
Matière sèche non lipidique et non protéique	38	55

TAB. 6.1 – Composition des graines et du tourteau de lin.

du tourteau obtenu est donnée dans le tableau 6.1. Les tourteaux de lin ont été stockés à la température ambiante dans des sachets en plastique.

### 6.2.2 Générateur de décharges électriques

Le produit a été traité avec le générateur de décharges électriques qui peut fournir des décharges de 40 kV/10 kA pendant quelques microsecondes dans une chambre de traitement d'un litre (§ 3.2.3 p. 76). Pour cette étude, la distance entre les électrodes a été fixée à 5 millimètres. Une courbe d'enregistrement typique obtenue dans ce traitement est présentée en figure 5.1.



$t_{eff}$  : durée effective de l'application de la tension  $\approx 0,5 \mu\text{s}$   
 $t_0$  : durée entre la début de la mesure et la création de l'arc électrique

FIG. 6.1 – Courbes typiques de tension et de courant mesurées pendant une décharge de haute tension avec une distance inter-électrode de 5 mm.

### 6.2.3 Processus d'extraction

Le tourteau de lin est réduit en poudre par râpage. La poudre (30 g) et l'eau déminéralisée ( $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), avec un rapport eau/tourteau de 10/1, sont introduites dans la chambre de traitement du générateur (fig. 6.2).

Des traitements électriques de différentes durées (0, 1, 5, 15, 30, 60, 80, 130, 220, 660, 1 080, 1 640 impulsions) sont appliqués.

Le mélange, composé d'eau et de poudre, devient un système triphasé : en plus de l'eau et des particules solides, l'huile, initialement contenue dans la poudre, est partiellement transférée dans l'eau pour former une émulsion.

Ce système poudre/émulsion est centrifugé à 10 000 g et 20°C pendant 20 minutes avec une centrifugeuse dont l'angle du rotor est fixe (JA-10, J2-21M/E centrifuge, Beckman Instrument, UK). Deux phases sont récupérées : un résidu solide et une émulsion.

Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante et répétées une fois.

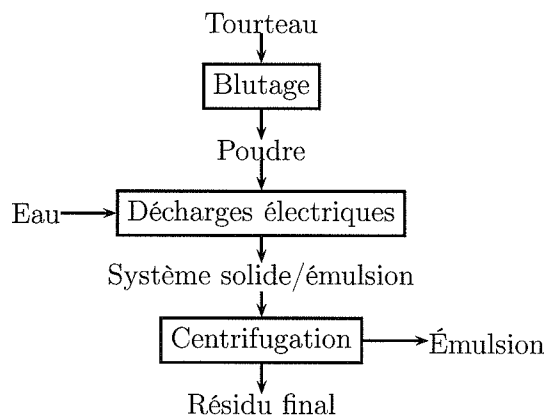


FIG. 6.2 – Procédé d'extraction.

#### 6.2.4 Analyses

Afin de caractériser l'évolution des milieux formés, nous avons choisi d'étudier les propriétés physiques des différentes phases liquides (système poudre/émulsion et émulsion) et la composition (matière grasse et non-grasse) des produits initiaux et finaux (tourteau de lin, résidu solide et émulsion).

La température, la conductivité électrique (§ 3.3.3 p. 85), le °Brix (§ 3.4.1 p. 91) et le pH (§ 3.3.4 p. 85) sont mesurés sur le système poudre/émulsion. Après la séparation centrifuge, la conductivité électrique et le °Brix sont mesurés sur l'émulsion eau/huile obtenue.

Afin d'étudier le comportement rhéologique des émulsions obtenues à l'issue de la centrifugation, nous avons mesuré la viscosité à l'aide d'un viscosimètre rotatif (Viscotester 550, Thermo Haake, Karlsruhe, Allemagne) (fig. 3.14.a) avec le corps de mesure SV/DIN à 20°C (cf. § 3.3.5.1 p. 86). Nous avons utilisé le protocole présenté dans la figure 3.14.b (p. 86) et rappelé ci-après. Le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  a été augmenté de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  à  $1030 \text{ s}^{-1}$  pendant les 500 premières

secondes, puis il a été maintenu pendant 100 secondes et diminué à  $0,1 \text{ s}^{-1}$  en 500 secondes. Les valeurs de viscosité  $\mu$  sont données pour  $\dot{\gamma} = 1030 \text{ s}^{-1}$ . Afin de déterminer précisément leur comportement rhéologique, les courbes  $\tau = f(\dot{\gamma})$  ont été modélisées.

Les teneurs en eau du tourteau, du résidu solide et de l'émulsion ont été déterminées par la méthode présentée dans la partie 3.4.2 page 91. La teneur d'huile a été déterminée sur le résidu solide sec avec la méthode de référence décrite dans la partie 3.4.3 page 92. Le rendement d'extraction d'huile est défini comme le pourcentage d'huile extraite sur l'huile totale.

## 6.3 Résultats obtenus

Tout d'abord, les effets de ce traitement électrique sur le système poudre/émulsion, le résidu solide et l'émulsion sont étudiés. Enfin un modèle sera proposé pour l'extraction de la matière sèche et l'huile.

### 6.3.1 Effets sur l'extraction

Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus en appliquant différents nombres d'impulsions sur le mélange composé de poudre de tourteau et d'eau.

#### 6.3.1.1 Évolution du système poudre/émulsion

Le pH du système poudre/émulsion reste presque constant pendant le traitement ( $6,2 \pm 0,2$ ). La température du système poudre/émulsion augmente régulièrement de  $1,5^\circ\text{C}$  pour 100 impulsions.

La conductivité électrique du système poudre/émulsion est presque constante ( $1,4 \text{ mS.cm}^{-1}$ ) jusqu'à 220 impulsions. Puis elle augmente régulièrement jusqu'à  $2,3 \text{ mS.cm}^{-1}$  pour 1640 impulsions (fig. 6.3).

Dans le même temps, la concentration de la solution est également presque la constante ( $2,8 \text{ g}/100 \text{ g}$ ) jusqu'à 30 impulsions. Ensuite la concentration augmente régulièrement jusqu'à 600 impulsions et se stabilise à  $5 \text{ g}/100 \text{ g}$ .

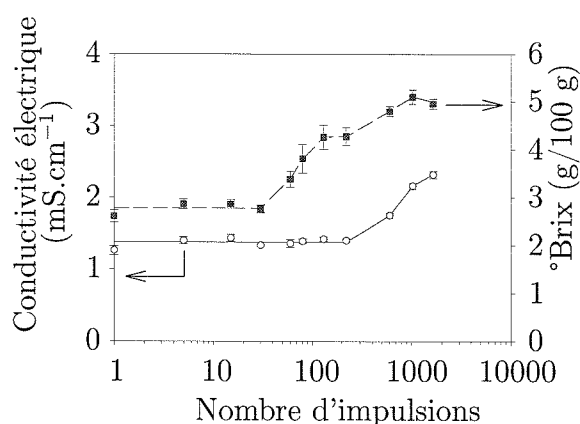


FIG. 6.3 – Effet du nombre d'impulsions sur la conductivité électrique et sur la matière soluble du système poudre/émulsion lors d'un traitement électrique du tourteau avec des décharges électriques de haute tension.

L'analyse des pentes des courbes obtenues permet de distinguer 4 phases :

- 1-30 : aucune modification du °Brix et de la conductivité ;
- 30-135 : augmentation du °Brix et stabilité de la conductivité. Il y a extraction de molécules non chargées ;
- 135-220 : aucune modification du °Brix et de la conductivité ;
- 220-1 640 : augmentation simultanée du °Brix et de la conductivité. Il y a extraction de molécules chargées.

Il apparaît donc probable que lors de la première phase d'extraction, le mucilage soit extrait et que lors de la seconde phase d'extraction, les protéines soient extraites.

### 6.3.1.2 Effet du traitement électrique sur la centrifugation (fig. 6.4)

Il y a une évolution de la répartition du produit à l'issue de la centrifugation. Pendant une première période (0-80 impulsions) la masse du résidu est constante : le mucilage reste près des particules d'enveloppe et absorbe l'eau. Après 80 impulsions, la masse du résidu diminue.

Un comportement similaire a déjà été décrit lors de l'extraction du mucilage de la graine entière de moutarde blanche avec de l'eau (Balke & Diosady, 2000).

Dans notre cas, au-dessous de 80 impulsions, les décharges électriques sont inefficaces pour extraire le mucilage. Il reste au contact des particules d'enveloppe

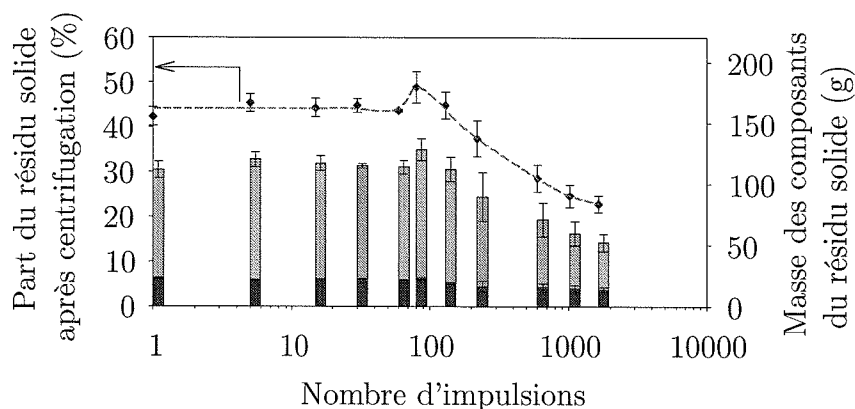


FIG. 6.4 – Évolution de la composition du résidu (■ : l'eau ; ■ : matière sèche) et de la répartition du système poudre/émulsion après la séparation centrifuge.

et emprisonne une grande quantité de l'eau, qui est récupérée avec le résidu solide. Après 80 impulsions, l'extraction de mucilage commence et le résidu contient moins d'eau.

### 6.3.1.3 Caractéristiques physiques de l'émulsion après centrifugation (fig. 6.5)

La conductivité électrique de l'émulsion a presque la même évolution que la conductivité électrique du système poudre/émulsion : elle est constante ( $1,7 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) avant 220 impulsions, puis elle augmente régulièrement jusqu'à  $2,3 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour 1 640 impulsions.

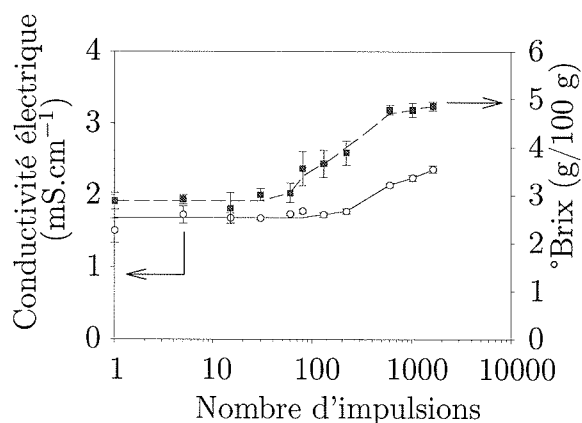


FIG. 6.5 – Effet du nombre d'impulsions sur la conductivité électrique et la matière soluble de l'émulsion produite à l'issue d'un traitement électrique du tourteau avec des décharges électriques de haute tension et d'une centrifugation.

Dans le même temps, la concentration de l'émulsion est également presque constante (2,9 g/100 g) jusqu'à 30 impulsions. Puis la concentration augmente régulièrement jusqu'à 600 impulsions et se stabilise à 4,9 g/100 g. C'est également la même évolution que la concentration du système poudre/émulsion.

L'analyse des pentes des courbes obtenues permet d'obtenir les mêmes informations que celles de la figure 6.3.

#### 6.3.1.4 Évolution de la viscosité et du comportement rhéologique des émulsions

De 1 à 30 impulsions, la viscosité de l'émulsion à  $1030 \text{ s}^{-1}$  (fig. 6.6) est constante ( $\mu = 17 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ). Puis de 30 à 600 impulsions, la viscosité augmente jusqu'à 45 mPa.s. Elle est stable pour les émulsions obtenues avec un plus grand nombre d'impulsions.

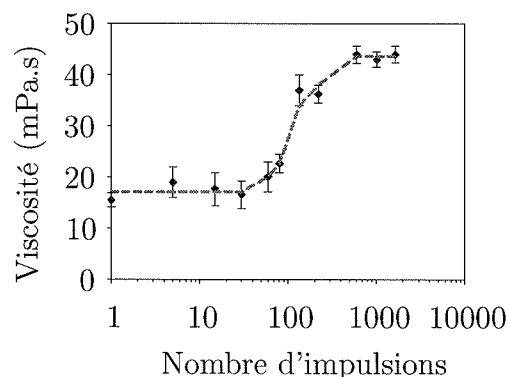


FIG. 6.6 – Évolution de la viscosité de l'émulsion obtenue après centrifugation.

Une première analyse permet d'établir l'existence d'une relation linéaire entre la concentration de l'émulsion ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) et la viscosité (fig. 6.7) :

$$\mu = \mathcal{A} \cdot ^{\circ}\text{Brix} + \mathcal{B} \quad (6.1)$$

où  $\mathcal{A}$  ( $12,68 \text{ mPa}\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{Brix}^{-1}$ ) et  $\mathcal{B}$  ( $-18,81 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) avec  $r^2 = 0,88$ .

Les molécules responsables de l'augmentation de la concentration ( $^{\circ}\text{Brix}$ ), augmentent la viscosité : ceci est dû à l'extraction du mucilage. La mesure de la

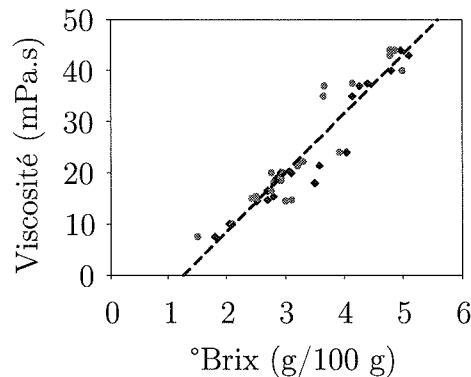


FIG. 6.7 – Relation entre la viscosité de l'émulsion et le °Brix mesurés dans le système poudre/émulsion (◆) et dans l'émulsion (●).

concentration dans le système poudre/émulsion ou celle de la viscosité de l'émulsion permettent d'évaluer l'extraction du mucilage.

Nous nous sommes ensuite penchés sur la rhéologie des émulsions. Pour cela nous avons étudié leur comportement lors de l'augmentation du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . Elles montrent toutes un comportement pseudo-plastique modélisable par l'équation :

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (6.2)$$

où  $K$  ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ ) et  $n$  sont définis, respectivement, comme l'indice de consistance et l'indice adimensionnel de comportement d'écoulement et  $\tau$  la contrainte de cisaillement (Pa).

De 1 à 80 impulsions,  $K$  et  $n$  sont constants (fig. 6.8). La valeur de  $n$  est autour 0,9 : l'émulsion a un comportement quasi-newtonien. Après 80 impulsions, la valeur de  $n$  diminue à 0,6 : l'émulsion montre alors un comportement rhéofluidifiant.

Nous nous sommes ensuite intéressés au comportement de l'émulsion pendant la diminution du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . Afin de mieux appréhender les éventuelles modifications des paramètres du modèle rhéologique, nous nous sommes intéressés au rapport entre les valeurs obtenues lors de l'augmentation ( $\dot{\gamma}_{\nearrow}$ ) et de la diminution ( $\dot{\gamma}_{\searrow}$ ) du taux de cisaillement.

Le comportement de l'émulsion se modifie au cours du traitement (fig. 6.9). De 1 à 80 impulsions, l'émulsion a un comportement indépendant du temps : les  $K_{\dot{\gamma}_{\nearrow}}$

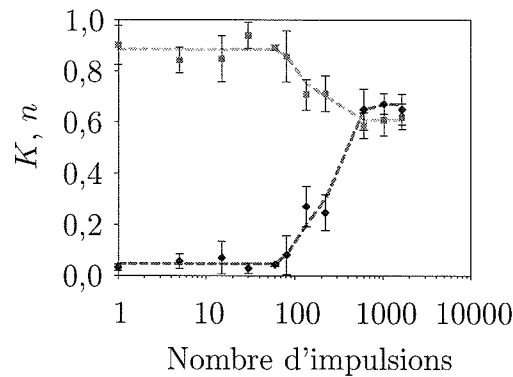


FIG. 6.8 – Évolution des paramètres  $K$  (◆) et  $n$  (■) du modèle rhéologique (équ. 6.2) pour l'augmentation de  $\dot{\gamma}$ .

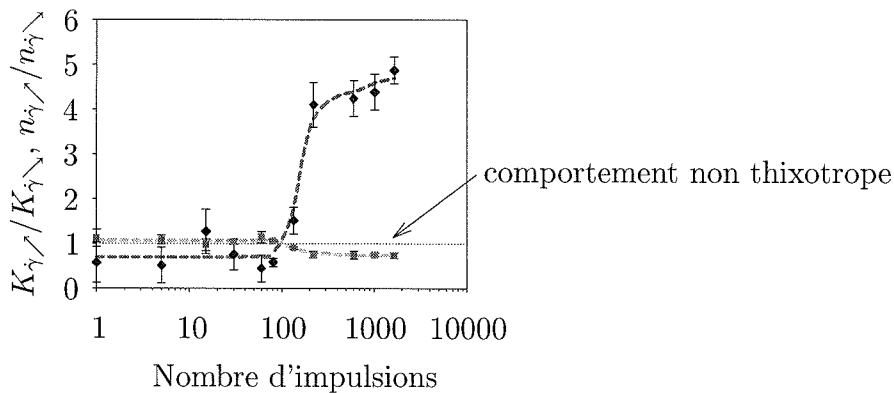


FIG. 6.9 – Évolution de  $K_{\dot{\gamma}\nearrow}/K_{\dot{\gamma}\searrow}$  (◆) et de  $n_{\dot{\gamma}\nearrow}/n_{\dot{\gamma}\searrow}$  (■) (équ. 6.2).

et  $K_{\dot{\gamma}\searrow}$  ( $n_{\dot{\gamma}\nearrow}$  et  $n_{\dot{\gamma}\searrow}$ ) ne sont pas significativement différents. A partir de 80 impulsions,  $K_{\dot{\gamma}\searrow}$  et  $n_{\dot{\gamma}\searrow}$  augmentent et diminuent moins que lors de l'augmentation de  $\dot{\gamma}$  : les émulsions présentent un comportement thixotrope.

L'analyse des différentes courbes produites grâce au viscosimètre, révèle toutes l'existence de 3 phases :

- 1-80 : viscosité stable, comportement quasi-newtonien indépendant du temps ;
- 80-660 : phase de transition ;
- 660-1 640 : viscosité stable, comportement non-newtonien dépendant du temps.

Cette phase de transition reflète une modification de la composition de l'émulsion obtenue : ceci correspond à l'extraction du mucilage et des protéines. Le décalage entre les valeurs seuils obtenues pour le °Brix (30 impulsions § 6.3.1.1) et pour la viscosité (80 impulsions) pourraient être dues au comportement quasi-

newtonien des solutions faiblement concentrées en mucilage (Cui *et al.*, 1994a). Ceci entraînerait un léger retard au niveau de la viscosité et du comportement rhéologique.

### 6.3.1.5 Composition de l'émulsion et du résidu

Nous allons maintenant nous intéresser à la composition des produits obtenus.

**Teneur en huile du résidu** Dès que la poudre est introduite dans l'eau (fig. 6.10), 26 % (1 g) de l'huile est transférée dans la phase liquide. Plus aucun transfert n'est observé pendant les 15 premières impulsions. La deuxième étape d'extraction de l'huile se produit entre 15 et 220 impulsions. Même après 1 640 impulsions, 26 % (1 g) de l'huile initiale reste dans le résidu solide.

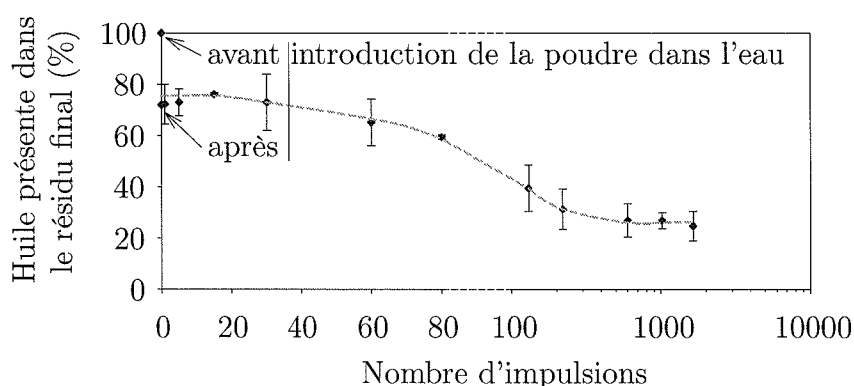


FIG. 6.10 – Effet du nombre de décharges électriques sur la quantité d'huile contenue dans le résidu solide.

**Matière non-grasse** Dans le même temps, la matière sèche est également extraite. Dès que la poudre est introduite dans l'eau (fig. 6.11), presque 15,5 % (3,7 g) de la matière sèche du produit est transférée dans la phase liquide. Aucune évolution n'a été notée avant 80 impulsions. Alors une seconde phase d'extraction commence. Au bout de 1 640 impulsions, 40,5 % (9,7 g) de la matière sèche a été extraite. Pour l'extraction du résidu solide un temps de latence de 80 impulsions est également observé.

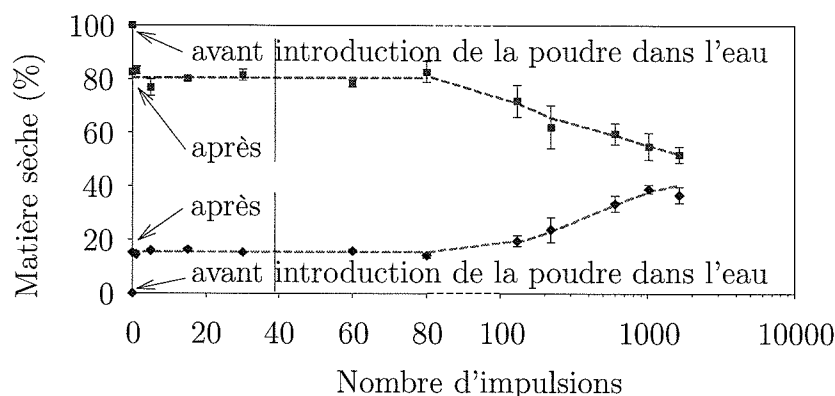


FIG. 6.11 – Effet du nombre de décharges électriques sur la quantité de matière sèche contenue dans le résidu solide (■) et l'émulsion (◆).

**Conclusion** L'application d'un traitement à base de décharges électriques dans un système poudre/émulsion conduit à l'enchaînement des étapes suivantes :

- 1-15 : extraction de l'huile et de la matière sèche immédiatement disponible. Cette première extraction qui est très rapide, est sans doute plus due à l'action de l'eau et de la centrifugation et qu'à celle des décharges électriques : c'est l'effet d'un simple lavage ;
- 15-220 : extraction de l'huile sous l'effet des décharges électriques ;
- 80-1 640 : extraction de la matière sèche sous l'effet des décharges électriques.

### 6.3.1.6 Conclusion

Nous pouvons déduire de cette étude que :

- le mucilage s'hydrate et reste au contact de l'enveloppe de la graine (1-80 imp.) puis se solubilise (fig. 6.4, 6.6, 6.8 et 6.11) ;
- un quart de l'huile initiale est extrait par l'action de l'eau et de la centrifugation. Un second quart reste piégé dans le résidu final. La moitié de l'huile initiale est extraite principalement entre les impulsions 15 à 220 (fig. 6.10).

Comme 26 % de l'huile et 15,5 % de la matière sèche sont extraits par la seule action de l'eau, un traitement court (inférieur à 80 impulsions) et une centrifugation permettraient d'extraire cette huile. Elle serait facilement récupérée car l'émulsion obtenue ne serait pas stabilisée par le mucilage. Alors un second trai-

tement électrique serait appliqué sur le résidu obtenu pour extraire le mucilage et l'huile restante (cf. ch. 7 p. 149).

### 6.3.2 Modélisation des transferts de matière grasse et non-grasse au niveau du résidu

Comme nous l'avons vu précédemment (fig. 4.12 p. 110), les impulsions ont un rôle prépondérant sur l'extraction. Avec un générateur plus puissant, leur fréquence d'application pourrait être augmentée. Aussi, pour cette étude, il nous est apparu plus judicieux de substituer au temps d'extraction, le nombre d'impulsions appliquées.

Lors de l'étude d'une cinétique d'extraction, il est usuel d'employer des concentrations adimensionnelles. Pour cela il faut connaître de façon précise, les valeurs à l'infini. Nous avons pris un modèle à deux exponentielles déjà utilisé pour des extractions couplées à un champ électrique (El-Belghiti, 2005) :

$$\frac{M(i)}{M_\infty} = 1 + b_1 \cdot \exp(-c_1 \cdot i) + b_2 \cdot \exp(-c_2 \cdot i) \quad (6.3)$$

où  $i$  est le nombre d'impulsions<sup>1</sup>,  $M(i)$  le pourcentage de la matière initiale présente dans le résidu après  $i$  impulsions,  $M_\infty$  le pourcentage de la matière initiale présente dans le résidu final,  $b_1$  et  $b_2$  des coefficients adimensionnels,  $c_1$  et  $c_2$  des constantes de temps (impulsions<sup>-1</sup>).

#### 6.3.2.1 Matière grasse du résidu final

L'utilisation de ce modèle empirique à deux exponentielles s'est révélée inutile. En effet les coefficients  $c_1$  et  $c_2$  obtenus pour les deux exponentielles étaient identiques justifiant ainsi la simplification et le choix d'un modèle comportant une seule exponentielle :

$$\frac{MG(i)}{MG_\infty} = 1 + b \cdot \exp(-c \cdot i) \quad (6.4)$$

---

<sup>1</sup> Lors de la modélisation de phénomènes d'extraction, il est d'usage d'employer le temps comme variable. Pour l'extraction assistée par DEHT, nous avons choisi de le remplacer par le nombre d'impulsions qui est un meilleur indicateur de la durée du traitement.

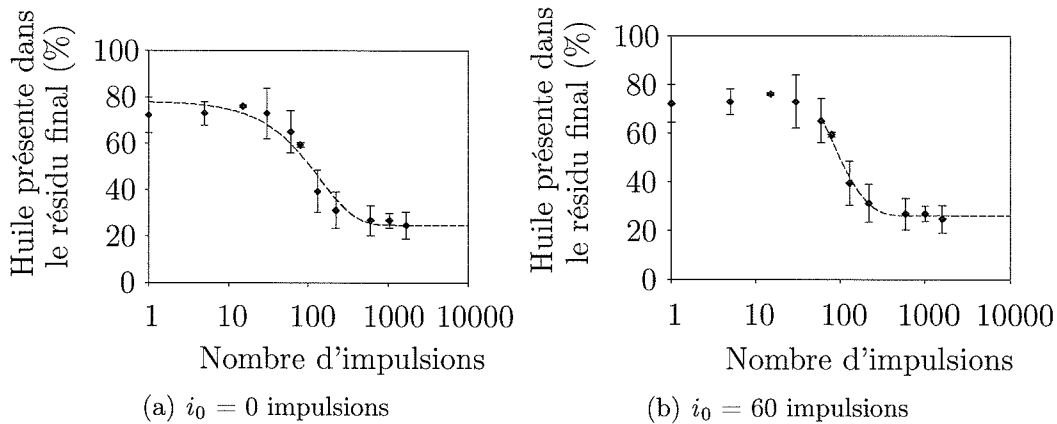


FIG. 6.12 – Confrontation des modèles et des points expérimentaux de l'extraction de l'huile.

où  $MG(i)$  le pourcentage de l'huile initiale présente dans le résidu après  $i$  impulsions,  $MG_\infty$  le pourcentage de l'huile initiale présente dans le résidu final.

Bien que l'application de l'équation proposée ci-dessus à nos données expérimentales nous ait permis de modéliser notre extraction d'huile avec un coefficient de détermination convenable (0,96), la confrontation de la courbe obtenue et des points expérimentaux (fig. 6.12.a) se révèle peu satisfaisante du fait de l'existence d'un délai au niveau du démarrage de l'extraction.

Aussi nous avons testé différents instants initiaux afin de tenir compte de cette incertitude au niveau du démarrage de l'extraction. Pour tous les cas étudiés, l'ajout du second terme s'est révélé également inutile<sup>2</sup>.

Pour  $i_0 = 60$  impulsions, nous obtenons un bon coefficient de détermination (0,99) et la confrontation de ce modèle aux points expérimentaux s'avère satisfaisante (fig. 6.12.b). Le modèle employé devient alors, pour  $i > i_0$  :

$$\frac{MG(i)}{MG_\infty} = 1 + 1,55 \cdot \exp(-0,013 \cdot (i - 60)) \quad (6.5)$$

où  $i_0 = 60$  représente l'origine pris pour le modèle et  $MG_\infty = 26,1$  %.

<sup>2</sup> La bonne adéquation entre le modèle et les résultats expérimentaux nous conforte dans le choix de la transformation de la variable temps en nombre d'impulsions.

### 6.3.2.2 La matière non grasse

L'examen de la courbe obtenue permet de mettre en évidence deux phases bien distinctes :

- une phase de latence (1-80 impulsions). Nous pouvons associer à cette étape une énergie d'hydratation d'environ 3 140 J (éq. 5.21) ;
- une phase d'extraction ( $> 80$  impulsions).

Aussi nous pouvons d'emblée considérer cette seconde phase pour la modélisation. Le modèle à deux exponentielles donne des résultats très satisfaisants ( $r^2 = 0,99$ ) :

$$\begin{aligned} \frac{MS(i)}{MS_\infty} = & 1 + 0,51 \cdot \exp(-1,55 \cdot 10^{-2} \cdot (i - 80)) \\ & + 0,56 \cdot \exp(-4,10 \cdot 10^{-4} \cdot (i - 80)) \end{aligned} \quad (6.6)$$

où  $MS(i)$  le pourcentage de matière sèche (non-grasse) initiale présente dans le résidu après  $i$  impulsions,  $MS_\infty = 40,0\%$  le pourcentage de matière sèche (non-grasse) initiale présente dans le résidu final.

La confrontation du modèle proposé aux données expérimentales est satisfaisante comme nous pouvons le constater sur la figure 6.13.

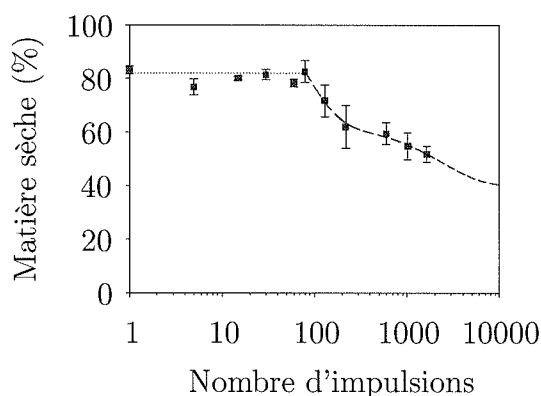


FIG. 6.13 – Confrontation du modèle et des points expérimentaux de la matière non grasse du résidu.

## 6.4 Conclusion

Ce travail a permis de déterminer la répartition et le temps de latence des différents composants du tourteau de lin oléagineux pendant cette extraction assistée par des décharges électriques.

Le mucilage commence à être extrait après 80 impulsions : ce délai correspond à la phase d'hydratation, également décrite pour l'extraction aqueuse du mucilage des graines de moutarde (Balke & Diosady, 2000). Une mesure du °Brix sur le système poudre/émulsion permet prévoir la valeur de viscosité de l'émulsion et de s'assurer de l'extraction du mucilage. Ceci pourra être utilisé pour effectuer un suivi de l'extraction lors du procédé final.

Un temps de latence (1-15 impulsions) a été déterminé pour l'extraction de l'huile : les décharges électriques semblent n'avoir aucun effet sur l'extraction pendant cette période. Ceci pourrait être utile pour réaliser un premier traitement (décharges électriques (moins de 80 impulsions) et centrifugation) et pour poursuivre par un second traitement électrique avec le résidu solide et l'eau fraîche.

L'extraction du mucilage est très efficace avec les décharges électriques. Il peut être valorisé grâce à ses propriétés intéressantes. Le résidu obtenu après ce traitement électrique contient 26 % de l'huile initiale du tourteau et pourrait être traité avec d'autres techniques d'extraction.

Cependant cette technique peut sans doute être encore améliorée en optimisant les conditions opératoires (ratio eau/tourteau, température, pH, durée et nombre de traitements *etc.*).

# Chapitre 7

## Extraction aqueuse d'huile assistée par DEHT à partir de tourteaux de lin

### Sommaire

---

<b>7.1</b>	<b>Stratégie expérimentale . . . . .</b>	<b>153</b>
7.1.1	Définition du plan d'expériences . . . . .	153
7.1.2	Choix des niveaux des facteurs étudiés . . . . .	154
<b>7.2</b>	<b>Comment analyser les résultats . . . . .</b>	<b>156</b>
<b>7.3</b>	<b>Analyse des résultats . . . . .</b>	<b>158</b>
7.3.1	Composition du résidu final . . . . .	159
7.3.2	Énergies consommées . . . . .	169
<b>7.4</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>177</b>

---



# Extraction aqueuse d'huile assistée par DEHT à partir de tourteaux de lin

Cette partie est la reprise partielle et complétée de « Extraction aqueuse d'huile assistée par DEHT à partir de tourteaux de lin », papier récemment soumis et accepté pour une communication pour le 10<sup>ème</sup> congrès de la Société Française de Génie des Procédés qui se déroulera du 20 au 22 septembre 2005 à Toulouse.

Industriellement le procédé de production de l'huile de lin se compose d'un broyage, d'une cuisson et d'un pressage suivi éventuellement d'une extraction par solvant. Nous avons développé un procédé d'extraction aqueuse sans utilisation de solvants organiques et avec traitement thermique minimal (température inférieure à 50°C).

Précédemment, nous avons optimisé le rendement en huile obtenu à l'issue du pressage à froid et mis en lumière les difficultés rencontrées lors d'une extraction enzymatique en voie humide à partir des graines de lin. Ces difficultés proviennent de la présence en quantité importante de mucilage dans les cuticules des graines qui stabilisent les émulsions obtenues. La mise en place d'un procédé d'extraction assisté par des décharges électriques de haute tension (DEHT) ont permis d'éliminer le mucilage des graines entières. Cette méthode a maintenant été adaptée au tourteau gras et la cinétique d'extraction a été établie.

L'équipement électrique utilisé génère des décharges de 40 kV, 10 kA et d'une durée de 3  $\mu$ s, appliquées à une fréquence de 0,5 Hz. Ce traitement permet de créer un arc électrique entre deux électrodes (pointe/plan) dans une chambre contenant

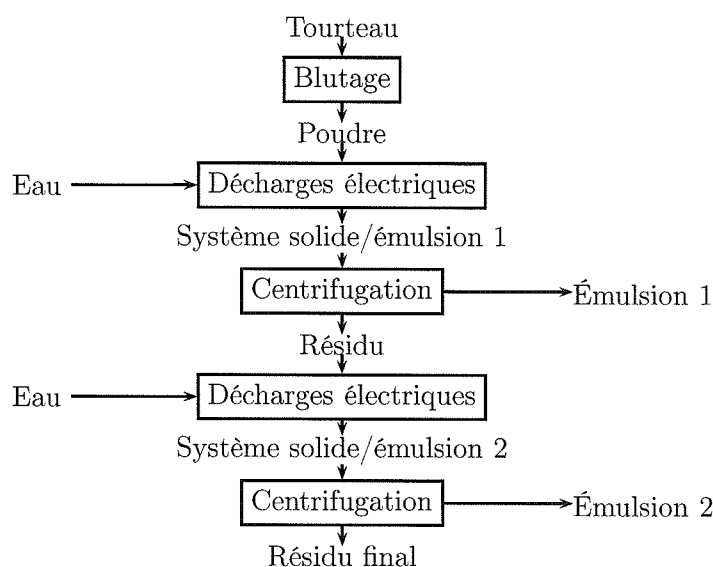


FIG. 7.1 – Procédé d'extraction utilisé lors du plan d'expériences.

une suspension (eau + tourteau broyé). L'apparition de l'arc dans la solution génère une onde de pression qui crée des bulles de vapeur dans la suspension par cavitation. Ces bulles de vapeur ainsi que les bulles d'air contenues initialement dans la suspension vont subir l'onde de choc : elles vont se dilater et se contracter périodiquement. Ces phénomènes vont broyer les particules et favoriser l'extraction des molécules solubles. Ce traitement entraîne également les corps gras vers la phase aqueuse de la suspension.

Le traitement par DEHT est optimisé en utilisant le protocole expérimental ci-dessous. L'impact du pH, du ratio eau/tourteau, de la température initiale de l'eau ainsi que du nombre d'impulsions appliquées lors du traitement, est étudié sur la viscosité, la conductivité électrique, le degré brix, la matière sèche des émulsions obtenues et sur la composition du résidu final (matière grasse et sèche) en utilisant un plan d'expériences composite centré (4 facteurs et points en étoiles).

Le tourteau gras obtenu après pressage à froid (12 MPa) est bluté<sup>1</sup> puis la poudre obtenue est mise en suspension dans de l'eau déminéralisée (de 13°C à 46°C) dans un rapport massique eau/tourteau donné (variant entre 6,67/1 et 10,8/1) (fig. 7.1). Le pH de la suspension obtenue est ajusté (de 4,8 à 6,5) avant d'appliquer un premier traitement dont le nombre d'impulsions varie de 13 à 247.

<sup>1</sup> A l'origine le terme blutage recouvre le tamisage et la classification de la farine de seigle et de froment (terme de meunerie). Il est employé pour obtenir de la poudre en broyant le tourteau dans les industries des corps gras et du chocolat.

Le système suspension/émulsion obtenu est alors centrifugé. Le résidu solide est à nouveau dispersé dans les mêmes conditions (pH, température, masse d'eau) et un second traitement est réalisé afin d'extraire une quantité supplémentaire d'huile. La somme totale d'impulsions appliquée pour les deux traitements reste constante et égale à 280.

A l'issue de cette étude, nous obtenons deux émulsions O/W (huile dans eau) de compositions différentes et un résidu solide dépourvu de mucilage qui pourra subir un traitement enzymatique pour récupérer l'huile résiduelle.

## 7.1 Stratégie expérimentale

Nous cherchons donc à étudier l'influence de 4 facteurs définissant les conditions de traitement du tourteau lors de l'extraction aqueuse assistée par DEHT sur le rendement d'extraction.

Une démarche expérimentale classique serait d'étudier un à un les facteurs. Ceci n'est pas souhaitable pour plusieurs raisons. Tout d'abord un grand nombre d'expérimentations serait nécessaire, de plus, les interactions ne seraient pas forcément mises en évidence.

Nous nous sommes alors orientés vers l'utilisation d'un plan d'expériences qui permet de réduire le nombre d'expérimentations, de mettre en évidence d'une part les éventuelles interactions entre les paramètres et d'autre part les effets du deuxième et du troisième ordre. Cette étude nous permettra de hiérarchiser les paramètres et de déterminer une région optimale de travail.

### 7.1.1 Définition du plan d'expériences

Un plan composite centré a été choisi afin d'étudier l'influence des facteurs et de leurs interactions sur différentes réponses (fig. 7.2). Ce plan permettra de tracer des surfaces de réponses et d'ajuster une équation empirique entre les facteurs et les réponses. Il se compose comme tout plan composite centré de trois parties principales :

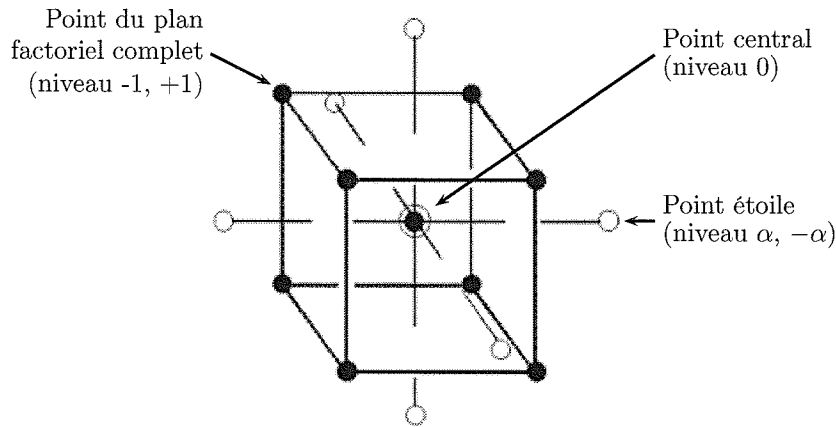


FIG. 7.2 – Représentation d'un plan composite centré à 3 facteurs.

- un plan factoriel complet. Toutes les permutations possibles des quatre paramètres sont effectuées entre 2 niveaux (-1) et (+1). Il y a donc  $2^4 = 16$  expériences à réaliser ;
- des répétitions au point central (niveau (0) pour les quatre paramètres) permettant d'estimer la reproductibilité des expériences ;
- les points étoiles. Leur présence permet d'ajuster le modèle en tenant compte des tendances à l'extérieur du domaine d'étude. Il y a deux essais par paramètres.

Le nombre total de niveaux pour chaque paramètre est donc de cinq :  $-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$ . Le nombre total d'expériences est donné par l'expression suivante :

$$N = 2^k + n_0 + 2 \cdot k$$

Le plan (tab. 9.3 p. 209), construit et analysé à l'aide de Statgraphics plus 3.0 (Statistical Graphics Corp., USA), comporte, pour les quatre facteurs étudiés, 30 expériences dont 6 répétitions centrales.

### 7.1.2 Choix des niveaux des facteurs étudiés

Une fois les facteurs étudiés choisis, il faut définir le domaine de l'étude (tab. 7.1).

### 7.1.2.1 Ratio eau/tourteau

Afin de ne pas utiliser une grande quantité d'eau, le niveau haut (+1) du ratio eau/tourteau a été fixé à 10/1. Le ratio 5/1 présentant des difficultés techniques du fait du caractère très visqueux du premier mélange, nous avons choisi le ratio 7,5/1 comme niveau bas (-1).

### 7.1.2.2 Durée du premier traitement (nombre d'impulsions)

Au cours de l'étude de la cinétique d'extraction, nous avons pu définir le domaine d'efficacité des impulsions au niveau de l'extraction de la matière grasse. Aussi le niveau bas a été choisi au début de la zone d'extraction (60 imp.) et le niveau haut un peu avant la fin de cette zone (200 imp.) lorsque l'extraction se ralentit.

### 7.1.2.3 pH

Comme les caractéristiques de la suspension ont peut-être une influence sur les impulsions, en particulier par l'intermédiaire de la conductivité électrique, le domaine étudié doit se situer aux abords du pH obtenu après le mélange (cf. § 6.3.1.1 p. 137). Aussi 5,2 a été choisi comme niveau bas et 6,2 comme niveau haut. Il est à noter que le  $pH_i$  (pH isoélectrique) d'une solution de protéines de graines de lin varie entre 3,5 et 4 (Dev & Quensel, 1988).

### 7.1.2.4 Température

Concernant la température, la température ambiante (20°C) a été choisie comme niveau bas (-1). Comme un léger échauffement a pu être constaté lors de précédentes études et que la température finale devait être inférieure à 50°C afin de ne pas dénaturer les protéines, le niveau haut (+1) de la température a été fixé à 40°C.

	$-\alpha$	-1	0	1	$\alpha$
Ratio eau/tourteau	6,67/1	7,5/1	8,75/1	10/1	10,83/1
Durée	13	60	130	200	247
pH	4,9	5,2	5,7	6,2	6,5
Température	13	20	30	40	46

TAB. 7.1 – Correspondance entre les valeurs codées et les valeurs réelles des différents facteurs du plan d'expériences.

## 7.2 Comment analyser les résultats

L'analyse de la variance (tab. 7.2) permet de tester les effets des différents facteurs, d'analyser leur influence. L'estimation des différents facteurs se fait par l'analyse du facteur  $F$  exprimé par :

$$F(\text{effet}) = \frac{\frac{\sum \text{effet}^2}{n_1}}{\frac{\sum \text{erreur}^2}{n_2}} \quad (7.1)$$

où  $n_1$  et  $n_2$  sont respectivement le nombre de degré de liberté de l'effet et de l'erreur pure.  $F$  suit alors une loi de Fischer à  $(n_1, n_2)$  degrés de liberté.

Afin d'éliminer les facteurs dont l'effet semble non significatif, nous réalisons le test statistique suivant :

Soit  $H_0$  l'hypothèse selon laquelle l'effet du facteur est nulle. « P-Value » représente alors la probabilité d'accepter cette hypothèse. Le risque limite de rejeter  $H_0$  étant fixé à 5 %, alors :

- si P-Value < 5 %, nous rejetons l'hypothèse  $H_0$  : le facteur testé est significatif;
- si P-Value > 5 %, nous retenons l'hypothèse  $H_0$  : le facteur testé n'est pas significatif.

Le diagramme de Pareto (p. ex. fig. 7.3) permet de visualiser l'importance respective des effets des facteurs, de leur interactions et les effets quadratiques. Pour chaque terme, un effet standardisé est associé. Il est calculé de la façon suivante :

$$\text{Effet standardisé} = \left| \frac{\text{effet estimé}}{\text{erreur standard}} \right|$$

Ils sont ensuite présentés dans l'ordre décroissant de leur effet standardisé qui représente leur importance. Ils sont considérés comme significatifs avec un risque

de 5 % s'ils dépassent la valeur représentée par le trait vertical continu. Cette valeur est déterminée par la loi de Student avec  $n_2$  degrés de liberté et un risque de 5 %.

Au moment de l'analyse d'un plan d'expériences, nous avons des choix à effectuer concernant :

- le degré des interactions : il peut être d'ordre 2 ou 3. Dans le cas des interactions d'ordre 3, la présence de certaines d'entre elles (par exemple  $R^2.D$ ,  $D.pH^2$  et  $D.T^2$ ) ne permet pas l'analyse du plan, elles ne sont donc pas retenues mathématiquement ;
- les interactions non significatives : leur élimination est utile pour alléger le modèle sans pour autant perdre de la précision. Elle permet également de rendre significatif certains facteurs dont les effets se trouvaient dispersés dans ces interactions. Il faudra veiller cependant à conserver les facteurs et les interactions non significatifs contenus dans des interactions significatives (par exemple si  $R.D.T$  est significatif, il faudra garder  $R$ ,  $D$ ,  $T$ ,  $R.D$ ,  $R.T$  et  $D.T$ ).

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons directement les tableaux et figures une fois que ces deux points auront été optimisés.

A partir des facteurs, un modèle est proposé. Il peut s'écrire sous la forme :

$$y = g(x, \beta) + \epsilon \quad (7.2)$$

Ce qui revient à dire que chaque réponse  $y$  peut être exprimée par un polynôme  $g$  (des paramètres  $x$  affectés des coefficients  $\beta$ ) à une erreur  $\epsilon$  près. Si les valeurs de  $\epsilon$  suivent une loi normale centrée réduite et sont indépendantes 2 à 2, nous pouvons écrire la comparaison entre un modèle et une série d'expérimentation comme (Box & Draper, 1987) :

$$y_{ij} - \hat{y}_{ij} = (y_{ij} - \bar{y}_i) - (\hat{y}_{ij} - \bar{y}_i) \quad (7.3)$$

en élevant chaque membre au carré et en sommant sur l'ensemble des expérimentations  $m$  contenant  $r$  répétitions, nous obtenons :

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{r_i} (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{r_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 - \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{r_i} (\hat{y}_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (7.4)$$

L'erreur totale (premier membre de l'équation) est la somme d'une erreur pure (dispersion des points autour d'une valeur moyenne) et d'un manque d'ajustement du modèle (inaptitude du modèle à faire coïncider les valeurs prédites et observées).

La qualité de ce modèle peut être estimée par différents indicateurs :

- le coefficient de détermination qui indique le degré d'ajustement du modèle. Plus il est grand, meilleur sera le modèle ;
- la comparaison des valeurs obtenues par l'expérimentation et par le modèle. Si le modèle est valable, les points doivent se situer aux abords de la droite idéale ;
- le manque d'ajustement qui doit dans la mesure du possible être non significatif.

Afin de mieux se rendre compte de la signification des résultats obtenus, nous pouvons tracer les figures représentant les effets principaux, les interactions ou encore les surfaces de réponses.

### 7.3 Analyse des résultats

Afin de ne pas surcharger le lecteur, nous avons dû opérer une sélection parmi les 12 réponses obtenues pour caractériser les différents produits (matière grasse (3), matière sèche (3), conductivité (2), °Brix (2), viscosité (2)) et les 6 énergies calculées (énergie moyenne d'une impulsion lors du 1<sup>er</sup> (2<sup>ème</sup>) traitement, énergie totale, énergies spécifiques (3)). Nous allons nous intéresser principalement au résidu final puis aux énergies consommées.

### 7.3.1 Composition du résidu final

Au cours de la cinétique d'extraction, nous avons pu voir l'influence du nombre d'impulsions sur la composition du résidu final. Nous allons maintenant pouvoir étudier celle des autres facteurs.

#### 7.3.1.1 Quantité d'huile dans le résidu final

**Analyse de variance** D'après les résultats présentés dans le tableau 9.4, nous pouvons noter que :

- la quantité d'huile des points centraux varie peu (1,39 - 1,82 g), indiquant une reproductibilité satisfaisante ;
- la réponse étudiée varie largement (0,96 - 3,47 g), ce qui indique qu'au moins un des facteurs a un effet significatif sur cette réponse.

Effet	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	F-Ratio	P-Value
Ratio (R)	2,17873	1	2,17873	66,25	0,0000
Durée (D)	0,953173	1	0,953173	28,98	0,0000
pH	3,03952	1	3,03952	92,42	0,0000
Température	0,314336	1	0,314336	9,56	0,0066
R.pH	0,975156	1	0,975156	29,65	0,0000
D <sup>2</sup>	1,0362	1	1,0362	31,51	0,0000
D.pH	0,268324	1	0,268324	8,16	0,0109
D.T	0,158006	1	0,158006	4,80	0,0426
pH.T	0,000081	1	0,000081	0,00	0,9610
T <sup>2</sup>	0,0396539	1	0,0396539	1,21	0,2875
D.pH.T	0,258572	1	0,258572	7,86	0,0122
T <sup>3</sup>	0,505997	1	0,505997	15,39	0,0011
Erreur totale	0,559088	17	0,0328875		
Total	10,008	29			

TAB. 7.2 – Analyse de la variance de la matière grasse du résidu final.

L'analyse de variance (tab. 7.2) effectuée permet de déterminer l'influence de chaque facteur. Une première analyse des résultats (tab. 7.2 et fig. 7.3) appelle les remarques suivantes :

- le pH est le plus significatif. On le retrouve également sous forme d'interaction ;
- le ratio et une de ses interactions ont un effet significatif ;

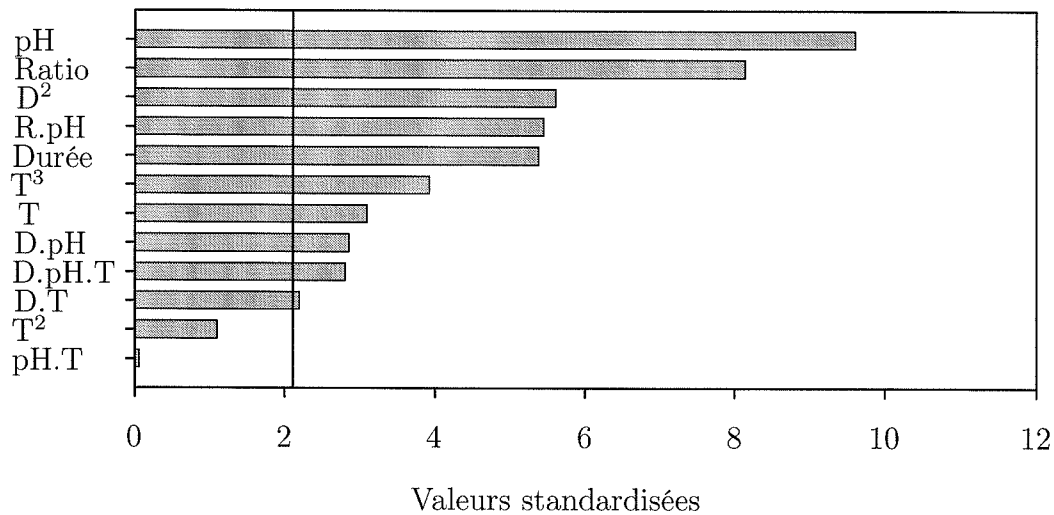


FIG. 7.3 – Diagramme de Pareto pour la matière grasse contenue dans le résidu.

- la durée du premier traitement (premier et deuxième ordre) et trois de ses interactions ont un effet significatif, ce qui justifie la réalisation d'un plan d'ordre au moins égal à 2 ;
- la température (premier et troisième ordre) et deux de ses interactions ont un effet significatif.

Le coefficient de corrélation du modèle est ici de 94,4 %. La confrontation des valeurs observées et prédites par le modèle (fig. 7.4) présente un profil acceptable. Le manque d'ajustement n'est pas significatif et a donc été éliminé. Ces éléments

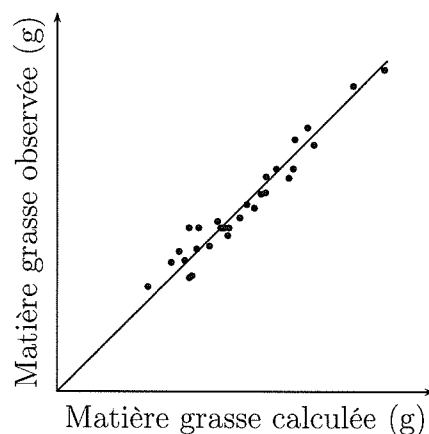


FIG. 7.4 – Graphe de comparaison prédiction/observation pour la matière grasse du résidu final.

nous permettent de proposer un modèle pour la matière grasse du résidu final. Le tableau 7.3 présente les coefficients normés du modèle.

Variabes	Coefficients	Variabes	Coefficients
constante	1,7312	T	-0,257316
pH	-0,375641	D.pH	0,1295
Ratio	0,318033	D.pH.T	-0,127125
D <sup>2</sup>	0,255566	D.T	-0,099375
R.pH	-0,246875	T <sup>2</sup>	0,0499948
Durée	-0,210357	pH.T	-0,00225
T <sup>3</sup>	0,198066		

TAB. 7.3 – Coefficients de régression du modèle (en variables codées) de la matière grasse du résidu final.

**Exploitation du modèle** Dans le cas présent, l'exploitation du modèle se fait en deux temps. Tout d'abord, les conditions optimales de traitement vont être précisées pour produire un résidu pauvre ou, au contraire, riche en huile. Nous allons ensuite pouvoir représenter l'influence des différents paramètres sur la matière grasse du résidu final (fig. 7.5).

**Les conditions optimales de traitement (tab. 7.4)** Nous cherchons à déterminer les conditions optimales pour produire un résidu pauvre ou riche en huile. En effet, le choix du procédé appliqué se fera au regard d'une prochaine étude visant à séparer les émulsions produites. Si cette séparation est efficace, le procédé retenu sera celui donnant un résidu pauvre en huile. Si, au contraire, cette séparation s'avère problématique, le procédé retenu sera celui produisant un résidu riche en huile qu'il restera alors à traiter.

Résidu	pauvre en huile	riche en huile
Masse d'huile	0,4 g	3,4 g
Teneur résiduelle	2,3%	19,5%
Ratio	6,67	10
Durée	200	60
pH	4,9	5,2
T	13	22

TAB. 7.4 – Optimum trouvés pour produire un résidu final de différentes qualités.

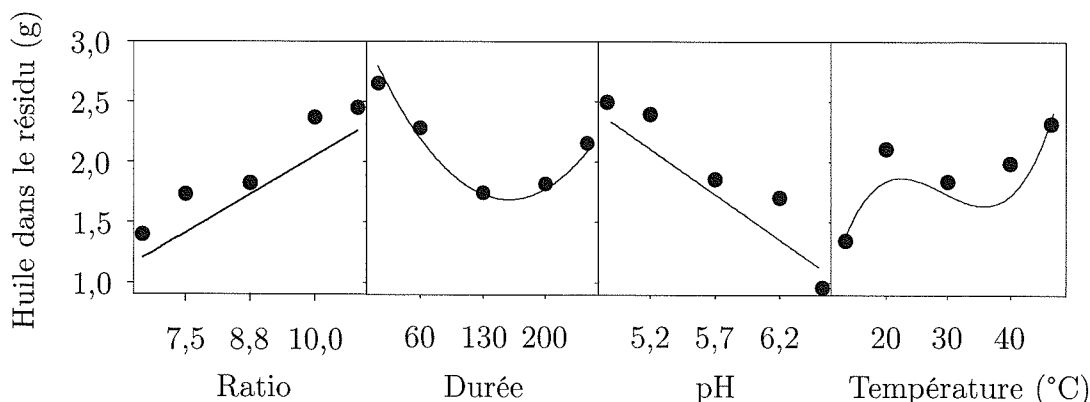


FIG. 7.5 – Effets principaux des facteurs sur la matière grasse du résidu final. (courbes : modèle ; points : moyenne des valeurs expérimentales.)

Il apparaît que les valeurs des différents paramètres sont toutes situées en bordure du domaine expérimental étudié. Ceci suggère que les optima se situent en dehors de l'espace du plan. Néanmoins, il n'est pas utile d'explorer un domaine plus vaste. En effet, par exemple, la diminution du ratio eau/tourteau entraîne des problèmes techniques du fait du caractère particulièrement visqueux du produit.

**Le pH** Le pH est le facteur primordial pour expliquer la quantité d'huile présente dans le résidu : il intervient directement ou par le biais de ses multiples interactions avec le ratio, la durée et la température. Ainsi, des suspensions de pH 5,2 donnent un résidu contenant encore 62 % de l'huile initiale contenue dans le tourteau alors qu'une suspension de pH 6,2 donnent un résidu n'en contenant plus que 45 %, voir même 25 % pour le pH 6,5. Le pH a un rôle prépondérant : plus il est élevé, plus le résidu est pauvre en huile.

La solubilité des protéines dépend du pH : plus le pH d'une solution de protéines est proche de  $pH_i$  (pH isoélectrique), plus la solubilité est faible. Or le  $pH_i$  d'une solution de protéines de graines de lin varie entre 3,5 et 4 (Dev & Quensel, 1988). Nous nous trouvons bien aux abords du  $pH_i$  des protéines de graines de lin : la solubilité des protéines varie dans le domaine de pH étudié. Plus le pH augmente, plus les protéines sont solubles.

Dans une émulsion, les globules gras sont stabilisés par des surfactants et des stabilisants. Ces rôles sont en partie joués par les protéines. Le pH, en jouant

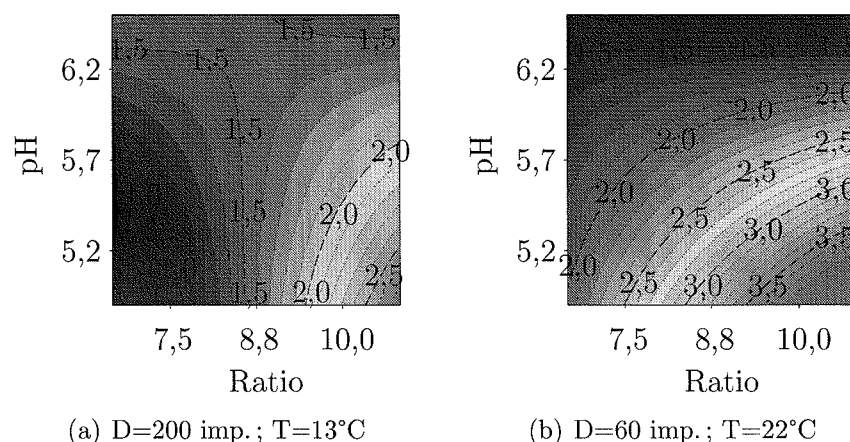


FIG. 7.6 – Effet du pH et du ratio eau/tourteau sur l'huile du résidu final (g).

sur la solubilité des protéines, modifie la mobilité des globules gras et influence l'extraction.

L'examen de l'interaction entre le pH et le ratio montre que (fig. 7.6) :

- le ratio eau/tourteau n'a pas d'effet sur l'extraction pour les valeurs de pH proches de 6,2 ;
- pour les faibles ratios (fig. 7.6.a), on observe une différence de comportement : les pH plus acides favorisent l'extraction ;
- plus le pH est acide, plus l'augmentation du ratio eau/tourteau est néfaste à l'extraction ;
- plus le ratio eau/tourteau est élevé, plus le pH influe sur l'extraction.

Pour les suspensions concentrées (ratio < 8,75/1) et dans les conditions optimales vis-à-vis de l'extraction de l'huile (fig. 7.6.a), la baisse du pH favorise l'extraction. Ceci peut venir du fait que les globules gras se « partagent » plus facilement les protéines solubles disponibles.

Au niveau de l'interaction entre le pH et la durée (fig. 7.7), nous notons que l'effet du pH varie suivant les conditions de traitement : cela est dû à l'existence de l'interaction entre le pH, la durée et la température. Pour chaque pH, il existe un optimum différent pour la durée du premier traitement. On observe également dans certains cas (fig. 7.7.a) un changement de comportement : pour les faibles durées (<130 imp.), l'augmentation du pH favorise l'extraction.

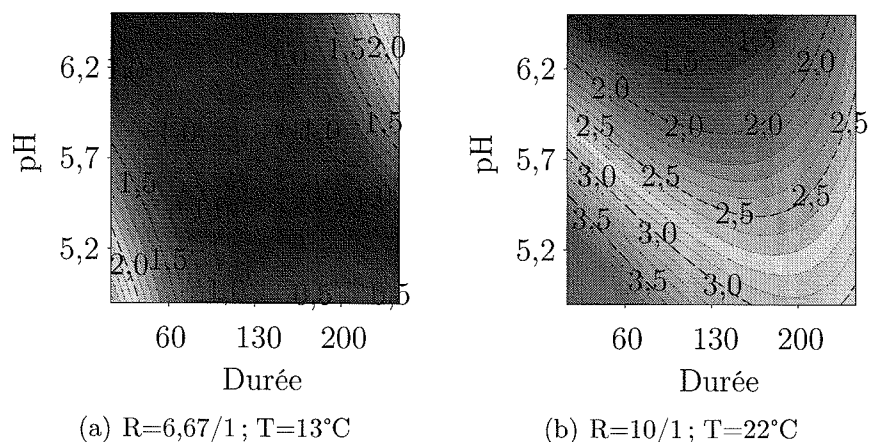


FIG. 7.7 – Effet du pH et de la durée sur l’huile du résidu final (g).

**Le ratio eau/tourteau** Le ratio et son interaction avec le pH ont un effet significatif. Ainsi, un ratio bas (7,5/1) donne un résidu contenant 45 % de l’huile initiale contenue dans le tourteau alors qu’un ratio haut (10/1) donne un résidu en contenant plus de 61 %, voir même 64 % pour le ratio en étoile (10,8/1). L’augmentation du ratio augmente la quantité d’huile contenue dans le résidu, ce qui peut revenir à dire que le traitement devient moins efficace vis-à-vis de l’extraction de l’huile. Plusieurs explications sont possibles :

- les impulsions appliquées ne sont pas équivalentes : le ratio influencerait l’efficacité du traitement. Ce point sera éclairci ultérieurement (cf. partie 7.3.2);
- l’extraction est facilitée pour les suspensions concentrées.

**La durée du premier traitement** Le facteur durée<sup>2</sup> (ordre 1 et 2) et ses interactions avec le pH et la température sont significatifs.

Comme le montre la figure 7.5 (p. 162), des premiers traitements brefs (60 imp.) donnent un résidu contenant encore 60 % de l’huile initiale alors que des premiers traitements moyens (130 imp.) donnent un résidu n’en contenant plus que 46 % de l’huile. Cependant nous constatons que la prolongation de ce premier traitement (200 ou 247 imp.) est néfaste pour l’extraction : le résidu contient alors de 49 % à 57 % de l’huile initiale. Cet effet qui semble à première vue paradoxal, s’explique

<sup>2</sup> Nous tenons à rappeler au lecteur que nous étudions la quantité d’huile présente dans le résidu final obtenu à l’issue de 2 traitements successifs soit après 280 impulsions.

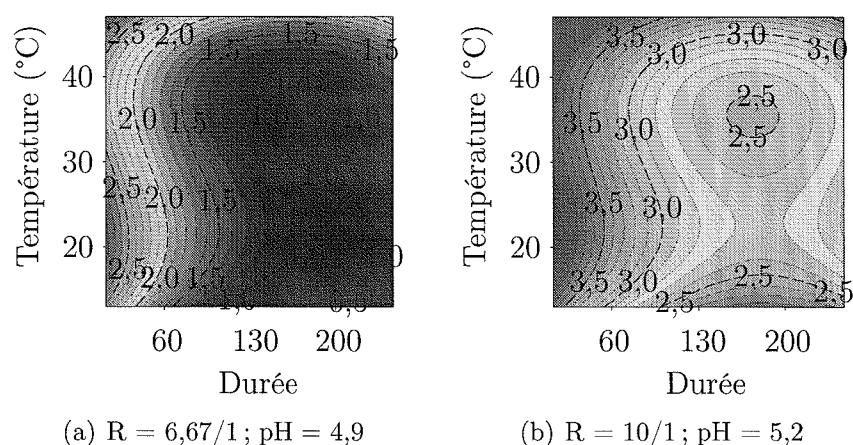


FIG. 7.8 – Effet de la température et de la durée sur l’huile du résidu final (g).

si l’on ne perd pas de vue que deux traitements sont appliqués. Il existe donc une répartition optimale des impulsions entre les deux traitements.

Comme le nombre total d’impulsions ne varie pas, la prolongation du premier traitement conduit à un deuxième traitement extrêmement bref. Lors de l’étude de la cinétique d’extraction, nous avons pu observer le ralentissement de l’extraction de la matière grasse si nous prolongions le traitement. C’est ce même effet que nous observons : l’augmentation de la durée du premier traitement n’entraîne pas d’amélioration au niveau de l’extraction et diminue l’efficacité du second. Une durée optimale du premier traitement dépend beaucoup des conditions de traitement.

Les interactions entre la durée, le pH et la température sont plus complexes à expliquer du fait de l’existence d’une interaction d’ordre 3 :

- le pH modifie la durée optimale du premier traitement ;
- plus le pH augmente, plus le premier traitement peut être court.

La température a également un effet sur la durée optimale : l’augmentation de la température permet de diminuer légèrement la durée du premier traitement. Cependant, la plupart du temps une zone optimale d’extraction existe. Ces conditions sont fonction du pH.

**La température** La température est un facteur significatif à l’ordre 1 et 3. Elle a également un effet par ses interactions avec la durée et le pH.

Dans le domaine étudié (avec les points en étoile), l'augmentation de la température donne un résidu plus riche en huile. En effet, une température de 13°C donne un résidu contenant 35 % de l'huile initiale contenue dans le tourteau alors qu'une température de 43°C donne un résidu de contenant en moyenne 61 % de l'huile. Cependant, l'existence de l'effet d'ordre 3 illustre la complexité de l'influence de la température. Il existe deux extremums locaux pour 20°C et 30°C donnant respectivement des résidus contenant 55 % et 48 % de l'huile initiale.

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ce profil. L'augmentation de la température favorise la solubilité du mucilage (Mazza & Biliaderis, 1989). Elle doit également avoir un effet sur celle des protéines. Il est possible qu'une compétition intervienne alors entre ces deux produits.

La richesse en huile du résidu obtenue à 47°C peut s'expliquer si on considère que les protéines ont commencé à se dénaturer à cette température. Aussi les protéines qui entraînent les globules gras dans la phase liquide ne sont plus capables d'assurer ce transport et l'huile reste dans la phase solide.

La température a peut-être également un effet sur l'efficacité des impulsions.

### 7.3.1.2 Matière non-grasse du résidu final

Maintenant que nous avons étudié l'extraction de la matière grasse, penchons nous sur celle de la matière non-grasse. Pour ne pas alourdir le document, désormais seuls les graphiques et tableaux essentiels à la compréhension seront présentés. Les autres seront mis en annexe.

**Analyse de variance** D'après les résultats présentés dans le tableau 9.4, nous pouvons noter que :

- la quantité de matière sèche des points centraux varie peu (11,80 - 12,68 g), indiquant une reproductibilité satisfaisante ;
- la réponse étudiée varie largement (9,14 - 15,53 g), ce qui indique qu'au moins un des facteurs a un effet significatif sur cette réponse.

Une première analyse des résultats (tab. 9.5 (p. 210) et fig. 7.9) appelle les remarques suivantes :

- la durée est le facteur le plus significatif ;

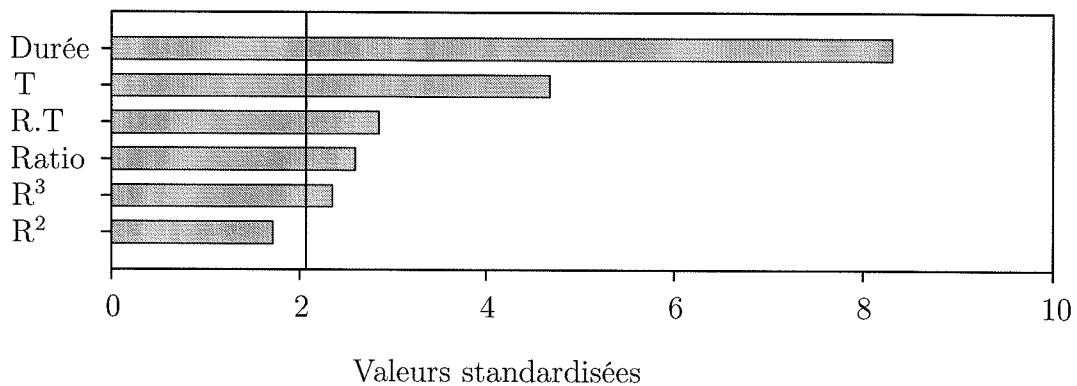


FIG. 7.9 – Diagramme de Pareto pour la matière sèche du résidu final.

- la température et une de ses interactions ont un effet significatif;
- le ratio (ordre 1 et 3) et son interaction avec la température sont significatifs.

Le coefficient de corrélation du modèle est ici de 82,5 %. La confrontation des valeurs observées et prédites par le modèle (fig. 9.3 p. 211) présente un profil acceptable et le manque d'ajustement a pu être éliminé. Ces éléments nous permettent de proposer un modèle pour la matière sèche du résidu final. Le tableau 9.6 (p. 211) présente les coefficients normés du modèle.

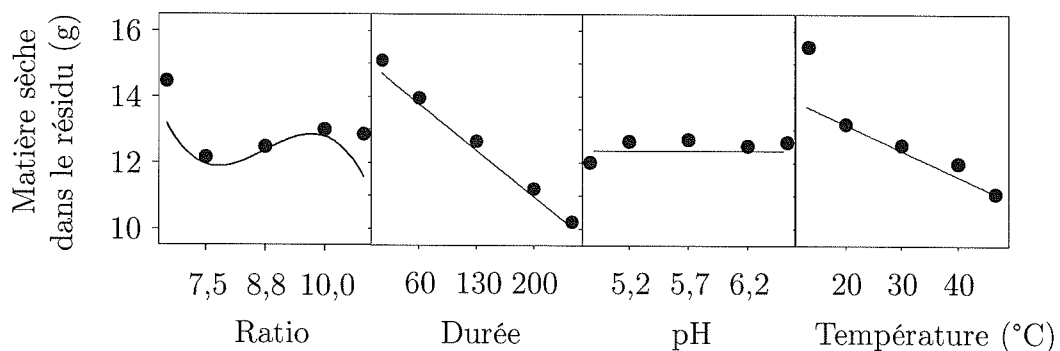


FIG. 7.10 – Effets principaux des facteurs sur la quantité de matière sèche du résidu final.

### Exploitation du modèle

**La durée du premier traitement** Alors que le même nombre d'impulsions ont été appliquées, nous observons un effet du nombre d'impulsions appliquées

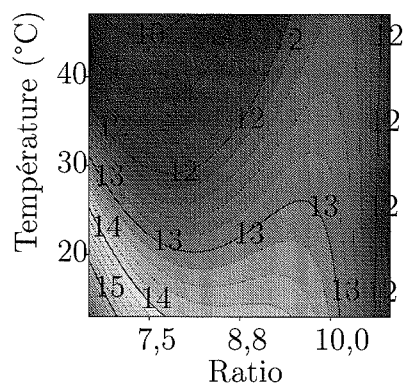


FIG. 7.11 – Effet du ratio eau/tourteau et de la température sur la matière sèche du résidu final (g).

lors du premier traitement. Plus le premier traitement est long, plus la quantité de matière sèche contenue dans le résidu final est faible.

Cet effet est prépondérant et laisse supposer que les deux traitements ne sont pas équivalents. Ce point nécessite une analyse plus détaillée et sera éclairci lors de l'étude de l'énergie des impulsions (cf. 7.3.2).

**La température** Le facteur température est significatif seulement à l'ordre 1 et sous la forme d'une interaction avec le ratio. Globalement l'augmentation de la température diminue la matière sèche du résidu ce qui revient à dire qu'elle favorise l'extraction de la matière sèche.

L'examen de l'interaction révèle que :

- pour une température basse (20°C), le ratio a une influence nettement plus faible sur la matière sèche ;
- l'effet bénéfique de la température sur l'extraction est nettement plus sensible lorsque le ratio est faible.

L'analyse de cette interaction se fera ci-après.

**Le ratio eau/tourteau** Le facteur ratio est significatif à l'ordre 1 et 3 et également par son interaction avec la température. Son effet est complexe.

Nous avons vu lors de l'étude bibliographique (p. 41) que l'extraction était favorisée dans deux cas : un produit concentré ou au contraire une dilution im-

portante. C'est ce même effet que nous observons : 2 zones favorables (en bleues sur la figure 7.11) pour l'extraction de la matière sèche existent.

Pour une température donnée, il existe un ratio eau/tourteau optimum. Du fait de l'interaction, ce ratio optimal dépend de la température. Si ce ratio est dépassé, la matière sèche du résidu augmente.

### 7.3.1.3 Conclusion

La composition du résidu final dépend des conditions de traitement. Les effets des différents facteurs sont mieux compris cependant certains points restent à éclaircir concernant les impulsions. Pour cela nous allons étudier les énergies consommées au cours de chaque traitement et les énergies spécifiques.

## 7.3.2 Énergies consommées

Dans le tableau 9.7 (p. 212), nous avons présenté les résultats obtenus avec la série d'expériences réalisées au cours de cette étude. Toutes les réponses ont été analysées, mais seules les réponses ayant un réel intérêt sont présentées.

### 7.3.2.1 Énergie totale

**Analyse des résultats** D'après les résultats présentés dans le tableau 9.7 (p. 212), nous pouvons noter que :

- l'énergie des points centraux varie peu (entre 4,27 et 4,82 kJ), indiquant une reproductibilité satisfaisante ;
- la réponse étudiée varie entre 1,53 et 7,12 kJ, indiquant qu'au moins un facteur a un effet significatif sur cette réponse.

Une première analyse des résultats (tab. 9.8 (p. 212) et fig. 7.12) appelle les remarques suivantes :

- la durée du premier traitement (ordre 1) a un effet significatif ;
- le pH (ordre 1 et 2) a un effet significatif ;
- le ratio a un effet significatif uniquement à l'ordre 3 ;
- la température n'a aucun effet significatif.

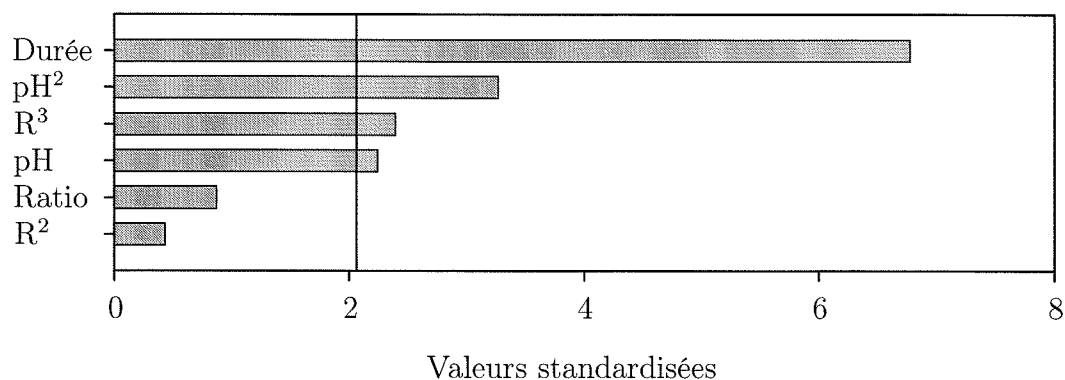


FIG. 7.12 – Diagramme de Pareto pour l'énergie totale consommée par expérimentation.

La valeur du coefficient de détermination qui correspond au degré d'ajustement du modèle, est égale à 82,5 %, ce qui indique un bon pouvoir de prédiction pour le modèle proposé. La confrontation des valeurs observées et prédites par le modèle (fig. 9.4 p. 211) présente un profil acceptable. Le manque d'ajustement n'est pas significatif et a donc été éliminé. Ces éléments nous permettent de proposer un modèle pour cette énergie. Le tableau 9.9 (p. 213) présente les coefficients normés du modèle.

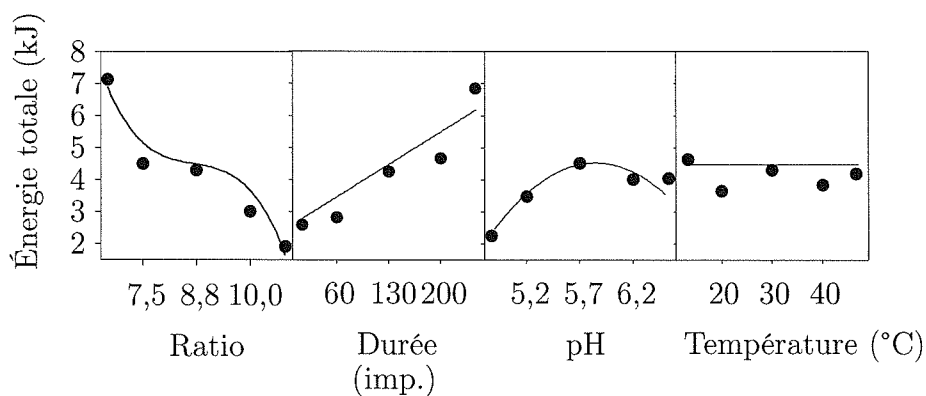


FIG. 7.13 – Effets des facteurs sur l'énergie totale consommée par expérimentation.

### Exploitation du modèle (fig. 7.13)

**La durée du premier traitement** La durée du premier traitement influence fortement l'énergie consommée. Ceci est dû à l'importante différence d'éner-

gie entre une impulsion appliquée lors du 1<sup>er</sup> (22,6 J en moyenne ( $9,8 < Q < 41,8$ )) et du 2<sup>nd</sup> traitement (6,5 J en moyenne ( $1,1 < Q < 12,4$ )). En fait, les produits traités lors du 1<sup>er</sup> et du 2<sup>nd</sup> traitement sont très différents ce qui agit sur la durée de formation de l'arc  $t_{eff}$  (fig. 7.14) et par conséquent sur l'énergie consommée, comme nous avons pu le voir précédemment.

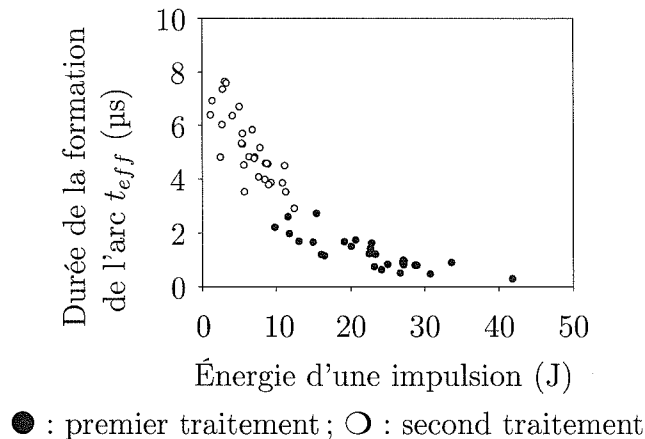


FIG. 7.14 – Relation entre la durée moyenne de formation  $t_{eff}$  et l'énergie moyenne  $Q$  de la décharge.

**Le pH** Entre 4,9 et 5,7, l'augmentation du pH augmente l'énergie consommée. Pour ces expérimentations, de l'acide a été ajouté afin d'obtenir le pH requis : la conductivité électrique du produit a augmenté. Or plus le milieu est conducteur, plus l'arc a des difficultés à se créer du fait de la décharge du condensateur (exponentielle) au cours de la création de l'arc (pendant  $t_{eff}$ ) ce qui conduit à des décharges dont l'énergie utile est moindre. L'énergie consommée après  $t_{eff}$  est à l'origine des ondes de chocs.

**Le Ratio eau/tourteau** On observe également que plus le système poudre/émulsion est concentré (plus le ratio est faible), plus l'énergie consommée est grande : là encore la conductivité du produit traité est responsable de ce fait.

**Conclusion** L'énergie consommée après la création de l'arc électrique est fortement liée aux caractéristiques du milieu traversé. En effet, les suspensions du premier et du second traitement ne sont pas équivalentes en terme de concentration, de conductivité électrique et de viscosité : la différence d'énergie consommée

entre une impulsion du 1<sup>er</sup> et du 2<sup>nd</sup> est donc importante. Le ratio eau/tourteau, en modifiant la concentration de la suspension, et le pH en agissant sur la conductivité électrique, jouent aussi un rôle important sur l'énergie.

Nous allons nous intéresser aux énergies nécessaires à l'extraction de la matière grasse et de la matière sèche. Dans le tableau 9.7 (p. 212) sont présentées les valeurs de l'énergie spécifique pour la matière grasse  $ES_{MG}$  et pour la matière non-grasse (sèche)  $ES_{MS}$  définies comme :

$$ES_{M(G/S)} = \frac{ET}{M(G/S)_i - M(G/S)} \quad (7.5)$$

où  $ET$  est l'énergie totale,  $M(G/S)_i$  la matière grasse/sèche initiale et  $M(G/S)$  la matière grasse/sèche contenue dans le résidu final obtenu à l'issue de l'expérimentation.

### 7.3.2.2 Énergie spécifique pour l'extraction de l'huile

Nous pouvons noter que l'énergie des points centraux varie peu (entre 1705 et 2262 kJ/kg), indiquant une reproductibilité satisfaisante alors que la réponse étudiée varie largement (entre 843 et 6220 kJ/kg).

Une première analyse de variance des résultats conduit à l'obtention d'un modèle peu satisfaisant : le coefficient de corrélation est de 47 %. Aucun facteur n'est significatif au premier ordre (fig. 7.15) et seules les interactions Dur.pH, Dur.pH.T et pH.T apparaissent comme significatives.

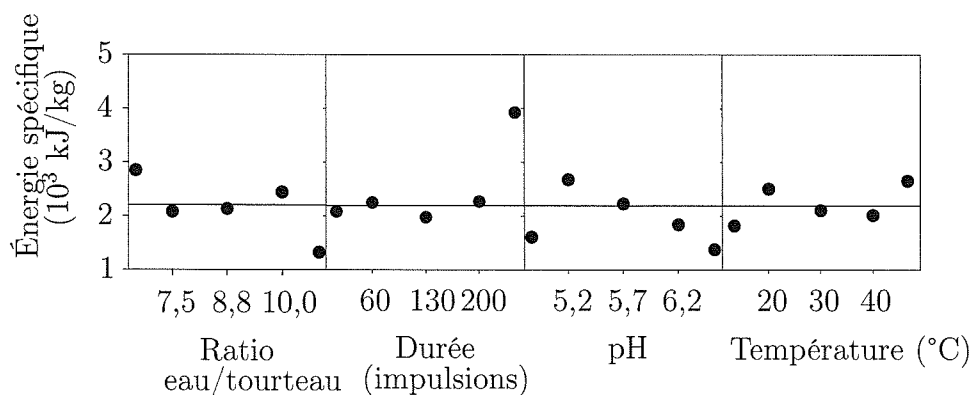


FIG. 7.15 – Effets principaux des facteurs sur l'énergie spécifique pour extraire l'huile du tourteau.

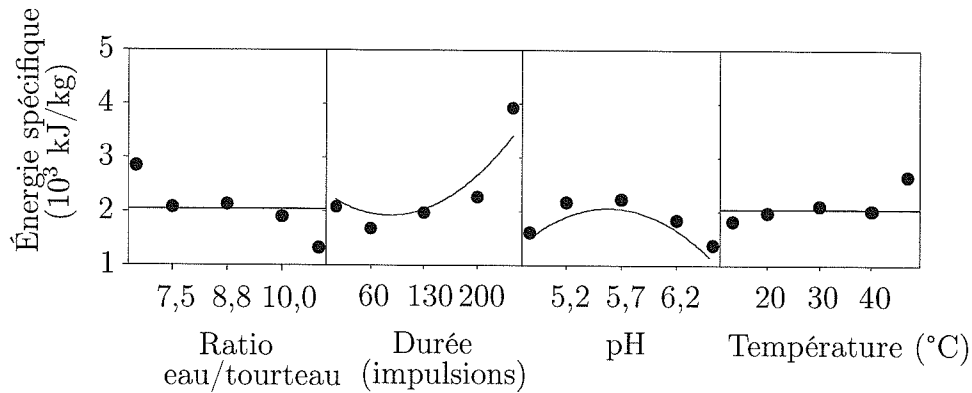


FIG. 7.16 – Effets principaux des facteurs sur l'énergie spécifique pour extraire l'huile du tourteau (analyse réalisée sans l'expérience N°29).

De fait, la procédure statistique est difficile à mettre en oeuvre en raison de l'expérimentation N°29 (6 220 kJ/kg) qui correspond simultanément à une durée, un pH et une température faibles. En dehors de ce résultat, la valeur moyenne de l'énergie spécifique ( $1990 \pm 490$  kJ/kg) présente un coefficient de variation inférieur à 25 %. L'énergie spécifique semble donc relativement indépendante des conditions expérimentales utilisées.

Le caractère peu satisfaisant du modèle trouvé, nous a conduit à éliminer l'expérimentation N°29. La nouvelle analyse de variance (tab. 9.10 p. 213) conduit à un modèle (tab. 9.11 p. 213) une nouvelle fois peu satisfaisant : le coefficient de corrélation est de 50,5 %. Mais, cette fois, 2 facteurs sont significatifs comme on peut le voir sur la figure 7.16 : la durée (ordre 1 et 2) et le pH (ordre 2).

**Interprétation** Le caractère peu satisfaisant de notre modèle pourrait venir d'un « mauvais échantillonnage » des impulsions :

- 1 impulsion sur 4 est enregistrée ;
- 280 impulsions sont appliquées.

Il est envisageable que les 70 impulsions enregistrées ne soient pas représentatives de l'ensemble du traitement.

L'énergie spécifique est par définition le rapport entre l'énergie consommée et la matière grasse extraite. Or l'énergie que nous calculons est l'énergie dissipée pendant les oscillations, c'est-à-dire l'énergie utilisée pour créer les ondes de chocs (Lu *et al.*, 2001) et donc générer de l'agitation.

Si les ondes de chocs étaient seules responsables de l'extraction de la matière grasse, l'énergie spécifique serait constante. Ce n'est pas tout à fait le cas : elles ont une action prépondérante, mais les conditions de traitement agissent également sur l'huile extraite comme lors de toute extraction aqueuse.

### 7.3.2.3 Énergie spécifique pour l'extraction de la matière sèche

Comme nous pouvons le voir sur le tableau 9.7 (p. 212), l'énergie des points centraux varie peu (entre 384,8 et 439,7 kJ/kg), indiquant une reproductibilité satisfaisante et la réponse étudiée varie largement (entre 186,8 et 824,6 kJ/kg).

L'analyse des résultats (tab. 9.12 p. 214 et fig. 7.17) permet d'affirmer que :

- le ratio eau/tourteau (ordre 3) a un effet significatif;
- le pH (ordre 1 et 2) et ses interactions avec la durée et la température ont un effet significatif;
- la durée (ordre 1) et 2 de ses interactions ont un effet significatif;
- la température (ordre 3) et 2 de ses interactions ont un effet significatif.

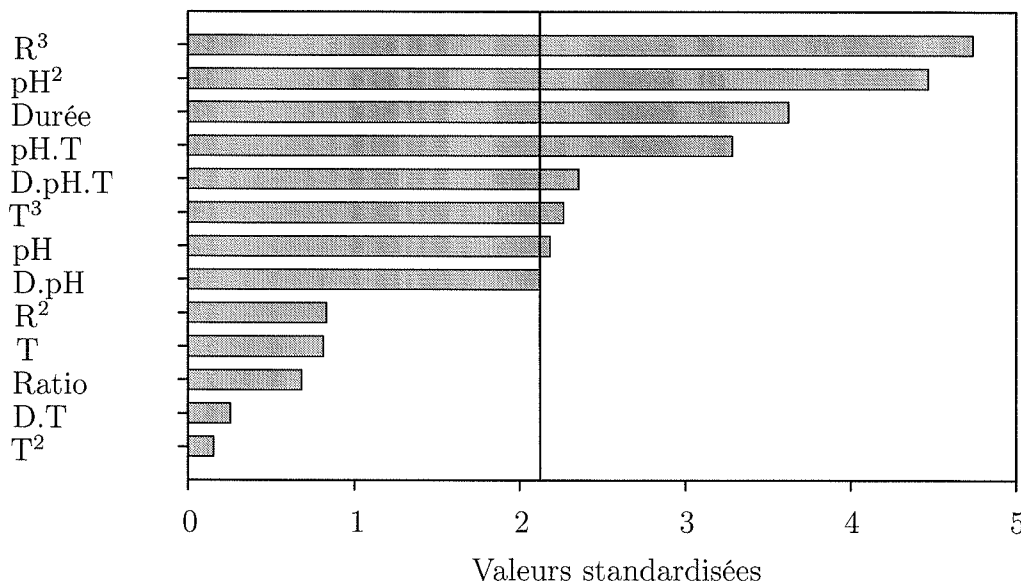


FIG. 7.17 – Diagramme de Pareto pour l'énergie spécifique de la matière non-grasse.

Cette fois, nous pouvons proposer un modèle acceptable pour l'énergie spécifique avec un coefficient de corrélation de 90,3 %. La confrontation des valeurs

observées et prédites par le modèle (fig. 9.5 p. 213) présente un profil acceptable. Le manque d'ajustement n'est pas significatif et a donc été éliminé. Ces éléments nous permettent de proposer un modèle pour l'énergie spécifique de la matière non-grasse. Le tableau 9.13 (p. 214) présente les coefficients normés du modèle.

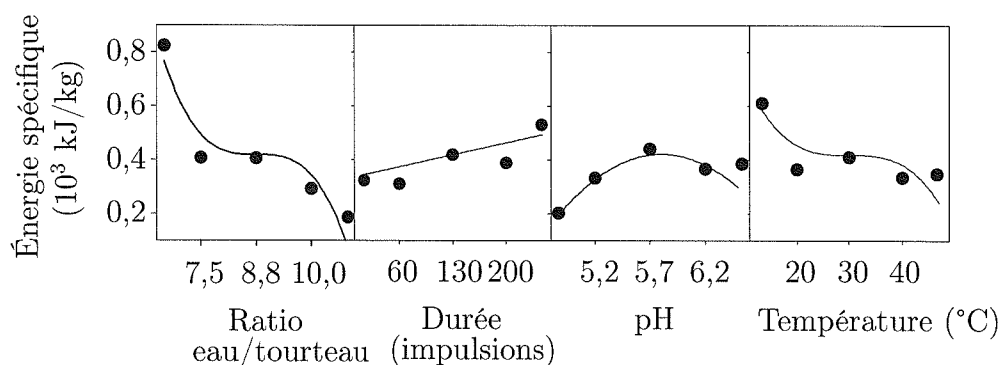


FIG. 7.18 – Effets principaux des facteurs sur l'énergie spécifique pour extraire la matière non-grasse du tourteau.

### Interprétation (fig. 7.18)

**Le ratio eau/tourteau** a un effet prépondérant sur l'énergie spécifique.

Le ratio de 6,67/1 semble particulièrement défavorable à l'extraction. Ceci est dû à l'effet concomitant d'une saturation du milieu (l'extraction de la matière non-grasse est défavorisée) et d'une consommation énergétique importante. Cependant ces conditions sont favorables à l'extraction de la matière grasse.

La diminution observée pour les ratios importants correspond à une diminution de l'énergie consommée et à la stabilité de la matière non-grasse extraite. Ceci semble indiquer que les impulsions sont moins efficaces et que l'extraction est dû à l'action de l'eau.

**Le pH** Nous retrouvons l'effet observé lors de l'étude de l'énergie totale étant donné l'absence d'effet du pH sur la matière sèche extraite. Il semble qu'une extraction à pH acide soit souhaitable d'un point de vue énergétique. Cependant ces conditions correspondent à une extraction de matière grasse faible.

	Matière grasse	Matière sèche	Énergie totale	ES MG	ES MS
D	++	+++	+++	+	++
pH <sup>2</sup>			++	+	+++
pH	+++		+		+
R <sup>3</sup>		+	+		+++
R	+++	+	-		-
T	+	++			-
D <sup>2</sup>	++			+	
T <sup>3</sup>	++				+
R.pH	++				
D.pH	+				+
pH.T	-				++
D.pH.T	+				+
R.T		+			
D.T	-				-
R <sup>2</sup>		-	-		-
T <sup>2</sup>	-				-

Échelle d'importance : pas d'effet : ; -; -; +; ++; +++ : effet majeur.

TAB. 7.5 – Vue d'ensemble des résultats du plan d'expériences.

Il apparaît également un maximum au niveau de l'énergie spécifique. De part l'interaction entre le pH et la température, ce maximum dépend de la température : plus la température augmente, plus ce maximum se déplace vers les pH neutres.

**La durée du premier traitement** Nous observons une légère augmentation de l'énergie spécifique avec la durée du premier traitement. Comme l'augmentation de la durée du premier traitement permet d'extraire plus de matière, cela signifie que la matière non-grasse devient de plus en plus difficile à extraire.

Du fait de l'interaction, cet effet change selon le pH : pour un pH bas, la durée n'a pas d'effet. Plus le pH augmente, plus l'augmentation de la durée du premier traitement aura un effet important sur l'énergie spécifique. Ceci est lié à la conductivité du produit traité.

**La température** Son augmentation entraîne une légère diminution de l'énergie spécifique. Nous retrouvons en fait l'effet bien connu de la température : son augmentation favorise l'extraction aqueuse.

## 7.4 Conclusion

Cette étude a permis de déterminer l'effet des facteurs étudiés (ratio, durée, pH, température) sur différentes réponses.

Les deux traitements successifs ne sont pas équivalents : lors du premier traitement, l'eau est un facteur limitant au niveau de l'extraction et l'énergie consommée est plus importante. L'extraction de l'huile est facilitée lorsque le système poudre/émulsion est concentré. La relation entre l'énergie consommée et la matière extraite est délicate à interpréter, cependant la matière grasse extraite semble être fortement liée à l'énergie.

Deux procédés différents sont proposés : l'un produisant un résidu riche en huile et l'autre un résidu pauvre en huile. Le choix entre ces deux procédés se fera suivant les résultats obtenus au niveau de la séparation des émulsions produites.



# Chapitre 8

## Conclusion et perspectives

### Conclusion Générale

Les travaux effectués dans cette thèse ont porté sur le développement d'un procédé alternatif d'extraction de l'huile de lin, respectueux de l'environnement, tout en permettant de préserver les fonctionnalités des protéines.

Ces contraintes nous ont amené à proposer un procédé d'extraction original combinant les technologies traditionnelles de l'huilerie et des technologies plus novatrices dans ce secteur d'activité, que sont les champs électriques. Dans un premier temps, nous avons testé différents traitements afin de déterminer le procédé suivi.

Grâce à l'optimisation du broyage, l'impact négatif de l'absence de cuisson sur le rendement en huile a pu être contrebalancé.

Les graines non-matures se sont révélées extrêmement variables. Leur production s'est avérée coûteuse, aléatoire et les graines obtenues étaient peu aptes à être pressées tant que leur humidité n'était pas proche de celle des graines matures.

Par un pré-traitement enzymatique, nous avons mis en évidence le verrou technologique que représente l'existence du mucilage dans la cuticule de la graine lors d'un procédé en voie humide. Ce produit présente de nombreuses propriétés intéressantes (épaississant, stabilisant, gel faible, rétention d'eau *etc.*) et peut trouver des applications tant en alimentaire que dans d'autres domaines (couche-culottes *etc.*). Aussi sa destruction n'était pas souhaitée.

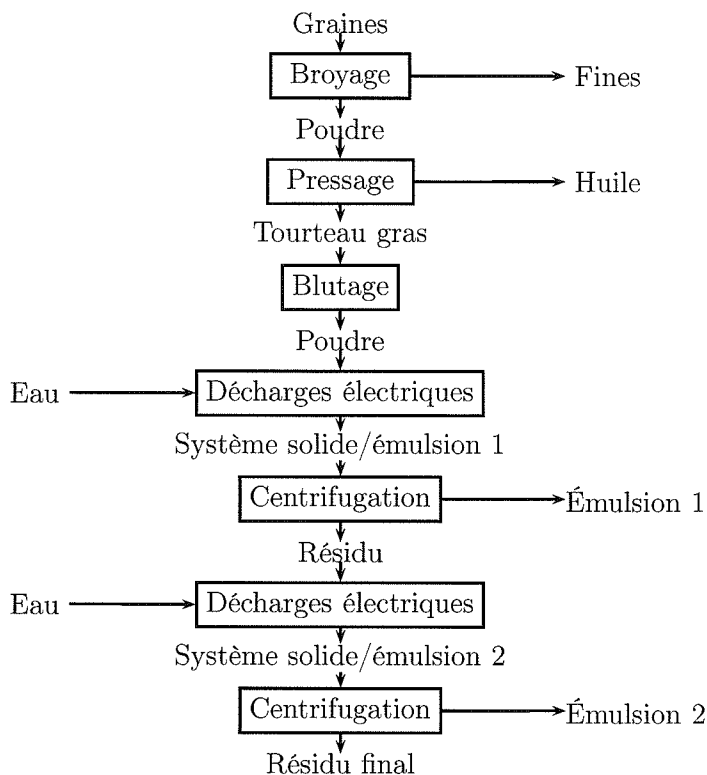


FIG. 8.1 – Procédé proposé de production d’huile de lin.

L’extraction du mucilage se fait essentiellement à chaud ce qui ne nous est pas permis. Une solution originale a pu être étudiée : l’application de décharges électriques dans l’eau. L’extraction du mucilage des graines entières s’étant révélée particulièrement efficace avec ce procédé, nous l’avons appliqué au traitement du tourteau.

Après l’examen de la cinétique d’extraction, une étude plus détaillée du procédé a permis de proposer deux traitements possibles. L’arbitrage entre ces 2 procédés se fera au regard des résultats obtenus lors d’une prochaine étude visant à séparer les émulsions produites.

Cette thèse est le point de départ d’autres études visant à récupérer, à partir des différentes fractions obtenues, les molécules d’intérêt économique.

## Perspectives

Cette étude a permis d’explorer différentes solutions techniques (broyage, pressage, enzymes, décharges électriques *etc.*). Un procédé d’extraction de l’huile de lin

a pu être élaboré (fig. 8.1), tout en respectant les contraintes imposées. Des points clés à maîtriser afin d'obtenir un rendement élevé, ont pu être mis en évidence tels que la maturité et la teneur en eau des graines ou encore la qualité du broyage.

Cependant ce procédé n'est pas encore complètement abouti. Il reste à étudier :

- la séparation des émulsions obtenues et la récupération des produits (protéines, mucilage) ;
- la qualité des produits obtenus ;
- le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote.

**La séparation des émulsions** Stewart & Mazza (2000) a observé la déstabilisation de vinaigrettes à base de mucilage de graines de lin dans certaines conditions (pH *etc.*). Différentes méthodes de séparation des émulsions sont possibles :

- l'ultrafiltration (Karakulski *et al.*, 1995) ;
- des traitements électriques couplés à d'autres opérations unitaires (Eow & Ghadiri, 2002 ; Mostefa & Tir, 2004) ;
- la flottation (Al-Shamrani *et al.*, 2002) ;
- les ultrasons (Pangu & Feke, 2004 ; Stack *et al.*, 2005) ;
- la congélation/décongélation (Chen & He, 2003). Ce traitement ne semble pas adapté pour séparer nos émulsions du fait de leurs caractéristiques. En effet nous avons des émulsions huile dans eau et l'huile de lin se solidifie à -18°C. Mais il pourrait permettre de les concentrer.

**La qualité des produits** A l'issue de notre procédé, nous obtenons de l'huile, des émulsions et un résidu.

**L'huile** Nous récupérons de l'huile à l'issue du pressage et à terme lors de la séparation des émulsions et du traitement du résidu final.

L'huile issue du pressage à froid devra être analysée. Étant donné ses conditions de production (pressage à froid), nous pouvons espérer une huile de bonne qualité.

Cependant il est à craindre que l'huile contenue dans l'émulsion et le résidu final soit de moindre qualité du fait de l'action de l'ozone lors des décharges électriques.

**Les protéines et le mucilage** L'objectif de cette étude étant la faisabilité d'un procédé alternatif d'extraction de l'huile, nous ne nous sommes pas penchés attentivement sur les co-produits et leur qualité.

Une interrogation persiste plus particulièrement sur la qualité des constituants obtenus à l'issue du traitement par décharges électriques. En effet les DEHT peuvent avoir un effet sur les produits (protéines, mucilage), même si dans le cas des protéines aucune dénaturation n'a pu être mesurée (Vishkvaztzev *et al.*, 1998, soja).

L'étude de la qualité des protéines produites passe par une étape de purification nécessaire avant toute analyse. De plus les protéines végétales sont particulièrement difficiles à analyser du fait de l'existence de familles de protéines : les profils obtenus à partir de protéines non dénaturées, tant en FPLC qu'en HPLC, ne sont pas des pics bien définis.

Aussi nous nous sommes tournés vers la comparaison des profils obtenus par HPLC de solutions traitées et non-traitées d'une protéine modèle la BSA (Bovine Serum Albumine). Les profils obtenus (fig. 9.2 p. 208) étaient semblables ce qui confirme les résultats de Vishkvaztzev *et al.* (1998).

**Passage à l'échelle pilote** Au niveau du changement d'échelle, une interrogation persiste sur l'énergie spécifique pour l'extraction assistée par décharges électriques. En effet, nous avons travaillé avec de faibles quantités de produit (30 g de tourteau) du fait des contraintes matérielles ( $\approx$  150 g de tourteau par pressage). Notre cellule permet de traiter jusqu'à un litre de solution, aussi il faudra tester si l'efficacité du traitement diminue avec l'augmentation de la masse traitée. Ceci contribuerait à diminuer le coût énergétique de notre traitement.

# Bibliographie

- ABU-ARABI, M. K., ALLAWZI, M. A., AL-ZOUBI, H. S. & TAMIMI, A. 2000 Extraction of jojoba oil by pressing and leaching. *Chemical Engineering Journal* **76** (1), 61–65.
- AFIDOL 2005 Les produits de l'olivier - l'huile d'olive - fabrication. Site web, <http://www.afidol.org/huile/fabrication.php>.
- AFNOR 1966 Détermination de la teneur en eau et en matières volatiles - graines oléagineuses. NF V 03-903.
- AFNOR 1967 Détermination de la teneur en eau et en matières volatiles - tourteaux de graines oléagineuses. NF V 03-921.
- AFNOR 1973 Détermination de l'extrait à l'hexane - graines oléagineuses. NF V 03-905.
- AFNOR 1976 Détermination de l'extrait à l'hexane - tourteaux de graines oléagineuses. NF V 03-924.
- AGUILERA, J. M., GERNGROSS, M. F. & LUSAS, E. W. 1983 Aqueous processing of lupin seed. *Journal of Food Technology* **18** (3), 327–333.
- AL-SHAMRANI, A. A., JAMES, A. & XIAO, H. 2002 Separation of oil from water by dissolved air flotation. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **209** (1), 15–26.
- ALKIMOV, A. P., VOROBYEV, V. V., KLIMKIN, V. F., PONOMARENKO, A. G. & SOLOUKHIN, R. I. 1971 The developement of electrical discharge in water. *Sov. Phys. Doklady* **15**, 959–961.

- ANDERSON, E. & CROWDER, J. A. 1930 The composition of an aldobionic acid from flaxseed mucilage. *Journal of the American Chemical Society* **52** (9), 3711–3715.
- BALKE, D. T. & DIOSADY, L. L. 2000 Rapid aqueous extraction of mucilage from whole white mustard seed. *Food Research International* **33** (5), 347–356.
- BARENBLAT, G. I., ENTOV, V. & RIZHIK, V. 1972 *Théorie de la filtration non-stationnaire des liquides et des gaz (en russe)*. Moscou, Russie : Nedra.
- BARGALE, P. C., WULFSOHN, D., IRUDAYARAJ, J., FORD, R. J. & SOSULSKI, F. W. 2000 Prediction of oil expression by uniaxial compression using time-varying oilseed properties. *Journal of Agricultural Engineering Research* **77** (2), 171–181.
- BARSKAYA, A. V., KURETZ, B. I. & LOBANOVA, G. L. 2000 Extraction of water soluble matters from vegetative raw material by electrical pulsed discharges. In *Proc of the 1st International Congress on Radiation Physics, High Current Electronics, and Modification of Materials*, pp. 533–535. Tomsk, Russia.
- BARYEH, E. A. 2001 Effects of palm oil processing parameters on yield. *Journal of Food Engineering* **48** (1), 1–6.
- BECKETT, S. T. 1999 *Industrial chocolate : manufacture and use*, 3<sup>ème</sup> éd. Oxford, UK : Blackwell Science.
- BEMILLER, J. N. 1973 Quince seed, psyllium seed, flaxseed and okra gums. In *Industrial gums, polysaccharides and their derivatives*, 2<sup>ème</sup> éd. (éd. R. L. Whistler & J. N. BeMiller), pp. 331–337. New York, USA : Academic Press.
- BHATTY, R. S. 1993 Further compositional analyses of flax : mucilage, trypsin inhibitors and hydrocyanic acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **70** (9), 899–904.
- BILLAUX, P. 1969 *Le lin au service des hommes - sa vie, ses techniques, son histoire*. Paris, France : Editions J.-B. Baillière & Fils.

- BOOTH, E. J. 2004 Extraction and refining. In *Rapeseed and canola oil : production, processing, properties and uses* (éd. F. D. Gunstone), chap. 2, pp. 17–36. Boca Raton, Floride, USA : CRC Press.
- BOURNE, M. C. 2002 *Food texture and viscosity : Concept and measurement*, 2<sup>ème</sup> éd. London, UK : Academic Press.
- BOUZRARA, H. 2001 Amélioration du pressage de produits végétaux par champ électrique pulsé. Cas de la betterave à sucre. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, France.
- BOX, G. E. P. & DRAPER, N. R. 1987 *Empirical Model-building and Response Surfaces*. New York, USA : John Wiley & Sons.
- BREDESON, D. K. 1978 Mechanical expression. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **55**, 762–764.
- BUENROSTRO, M. & CANALES, A. L.-M. 1986 Enzymatic extraction of avocado oil. *Biotechnology Letters* **8** (7), 505–506.
- BURKES, T. R. 1978 A critical analysis and assessment of high power switches. Naval Surface Weapons Center - Dahlgren, VA.
- CHAMAYOU, A. & FAGES, J. 2003 Broyage dans les industries agroalimentaires. In *Technologie des pulvérulents dans les IAA* (éd. J.-P. Melcion & J.-L. Ilari), chap. 13, pp. 375–406. Paris, France : Lavoisier.
- CHEN, G. & HE, G. 2003 Separation of water and oil from water-in-oil emulsion by freeze/thaw method. *Separation and Purification Technology* **31** (1), 83–89.
- CHEN, Y.-S., ZHANG, X.-S., DAI, Y.-C. & YUAN, W.-K. 2004 Pulsed high-voltage discharge plasma for degradation of phenol in aqueous solution. *Separation and Purification Technology* **34** (1-3), 5–12.
- CINTRA-MCGLONE, O., CANALES, A. L.-M. & CARTER, J. V. 1986 Coconut oil extraction by a new enzymatic process. *Journal of Food Science* **51** (3), 695–697.

- CMED/WCED 1987 Towards sustainable development. In *Our Common Future*, pp. 43–66. Oxford, Grande Bretagne : Oxford University Press.
- CNUCED 2005 Produits agricoles - karité - technologie. Site web, <http://r0.unctad.org/infocomm/francais>.
- COACHE, E. 2004 Communication orale à l'auteur. Huilerie Coache - Moulin de Villeroy - Vitz sur Authie, France.
- CUI, S. W., MAZZA, G. & BILIADERIS, C. G. 1994a Chemical structure, molecular size distributions, and rheological properties of flaxseed gum. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **42** (9), 1891–1895.
- CUI, W. & MAZZA, G. 1996 Physicochemical characteristics of flaxseed gum. *Food Research International* **29** (3-4), 397–402.
- CUI, W., MAZZA, G., OOMAH, B. D. & BILIADERIS, C. G. 1994b Optimization of an aqueous extraction process for flaxseed gum by response surface methodology. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* **27** (4), 363–369.
- CUNNANE, S. C., GANGULI, S., MENARD, C., LIEDE, A. C., HAMADEH, M. J., CHEN, Z. Y., WOLEVER, T. M. & JENKINS, D. J. 1993 High alpha-linolenic acid flaxseed (*Linum usitatissimum*) : some nutritional properties in humans. *British Journal of Nutrition* **69** (2), 443–453.
- CURDA, L., BELHACOVA, L., UHROVA, M., STETINA, J. & FUKAL, L. 1997 Assessment of heat-induced denaturation of whey proteins. *Journal of Chromatography A* **772** (1-2), 231–234.
- DABROSIN, C., CHEN, J., WANG, L. & THOMPSON, L. U. 2002 Flaxseed inhibits metastasis and decreases extracellular vascular endothelial growth factor in human breast cancer xenografts. *Cancer Letters* **185** (1), 31–37.
- DARCY, H. 1856 *Les fontaines publiques de la ville de Dijon : exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau*. Paris, France : V. Dalmont.

- DEDIO, W. & DORREL, D. G. 1977 Factors affecting the pressure extraction of oil from flaxseed. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **54** (8), 313–315.
- DEV, D. K. & QUENSEL, E. 1988 Preparation and functional properties of linseed protein products containing differing levels of mucilage. *Journal of Food Science* **53** (6), 1834–1837, 1857.
- DEV, D. K. & QUENSEL, E. 1989 Functional properties of linseed protein products containing different levels of mucilage in selected food systems. *Journal of Food Science* **54** (1), 183–186.
- DOMINGUEZ, H., NUÑEZ, M. J. & LEMA, J. M. 1995 Enzyme-assisted hexane extraction of soya bean oil. *Food Chemistry* **54** (2), 223–231.
- DYBING, C. D. & LAY, C. 1981 Flax. In *Handbook of Biosolar Resources* (éd. O. R. Zoborsky), , vol. 2, pp. 71–85. Boca Raton, USA : CRC Press.
- EL-BELGHITI, K., R. Z. V. E. 2005 Kinetic model of sugar diffusion from sugar beet tissues treated by pulsed electric field. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **85** (2), 213–218.
- EOW, J. S. & GHADIRI, M. 2002 Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil : a review of the technology. *Chemical Engineering Journal* **85** (2-3), 357–368.
- FASCIO, V., WÜTHRICH, R. & BLEULER, H. 2004 Spark assisted chemical engraving in the light of electrochemistry. *Electrochimica Acta* **49** (22-23), 3997–4003.
- FEDENIUK, R. W. & BILIADERIS, C. G. 1994 Composition and physicochemical properties of linseed (*Linum usitatissimum L.*) mucilage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **42** (2), 240–247.
- FRANÇOIS, R. 1974 Huilerie. In *Les industries des corps gras : biochimie, extraction, raffinage, nuisances et réglementation* (éd. R. François), chap. 2, pp. 59–226. Technique & Documentation.
- FULLBROOK, P. D. 1983 The use of enzymes in the processing of oilseeds. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **60** (2), 476–478A.

- GIOVACCHINO, L. D. 1996 Olive harvesting and olive oil extraction. In *Olive Oil - Chemistry and Technology* (éd. D. Boskou), chap. 2, pp. 12–51. Champaign, Illinois, USA : AOCS Press.
- GOWER, D. 2002 Graine de lin. *Le Bulletin bimensuel* **15** (17), agriculture et Agroalimentaire Canada.
- GROS, C., LANOISELLÉ, J.-L. & VOROBIEV, E. I. 2003 Towards an alternative extraction process for linseed oil. *Trans IChemE Part A - Chemical Engineering Research and Design* **81** (9), 1059–1065.
- GUEGUEN, J. 1985 Les propriétés fonctionnelles des matières protéiques végétales. influence des traitements thermiques. In *Protéines végétales* (éd. B. Godon), pp. 473–488. Paris, France : Tec&Doc - Lavoisier.
- HAIHUA, C., SHIYING, X. & ZHANG, W. 2002 Research progress and application of flaxseed gum. *Food & Fermentation Industries* **28** (9), 64–68.
- HAMMONDS, T. W., HARRIS, R. V. & HEAD, S. W. 1991a The effect of water on the extraction of oil from groundnut paste using a plate press. *Tropical Science* **31** (1), 65–72.
- HAMMONDS, T. W., HARRIS, R. V. & HEAD, S. W. 1991b The influence of moisture content on the extraction of oil from fresh, grated coconut. *Tropical Science* **31** (1), 73–81.
- HAUSNER, H. H. 1967 Friction conditions in a mass of metal powder. *International Journal of Powder Metallurgy* **3** (4), 7–13.
- HICKOX, G. H. 1953 Some factors affecting the hydraulic extraction of cottonseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **30**, 481–486.
- HILGER, A. 1903 *Ber. chem. Ges.* **36**, 3197.
- HNATIUC, E. 2002 Procédés basés sur les décharges électriques. In *Procédés électriques de mesure et de traitement des polluants*, Tec&doc édn. (éd. E. Hnatiuc), chap. 10, pp. 219–295. Paris, France : Lavoisier.

- HOLSER, R. A. 2003 Seed conditioning and meadowfoam press oil quality. *Industrial Crops and Products* **17** (1), 23–26.
- INRA 2005 Culture du lin oleagineux en france. <http://www.inra.fr/lin/rendement>.
- JENAB, M. & THOMPSON, L. U. 1996 The influence of flaxseed and lignans on colon carcinogenesis and  $\beta$ -glucuronidase activity. *Carcinogenesis* **17** (6), 1343–1348.
- JOHNSON, L. A. & LUSAS, E. W. 1983 Comparison of alternative solvents for oils extraction. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **60**, 229–242.
- JONEST, H. M. & KUNHARDT, E. E. 1995 Development of pulsed dielectric breakdown in liquids. *Journal of Physics D : Applied Physics* **28**, 178–188.
- JOSHI, A., LOCKE, B., ARCE, P. & FINNEY, W. 1995 Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **41**, 3–30.
- KARAKULSKI, K., KOZLOWSKI, A. & MORAWSKI, A. 1995 Purification of oily wastewater by ultrafiltration. *Separations Technology* **5**, 197–205.
- KHAN, L. M. 1981 Investigation of the effect of pre-processing on the mechanical expression of oil from soybeans. Master's thesis, Departement of Agricultural Engineering : Lincoln, University of Nebraska.
- KIM, S. H. 1989 Aqueous extraction of oil from palm kernel. *Journal of Food Science* **54** (2), 491–492.
- KOO, E. C. 1942 Expression of vegetable oils. a general equation on oil expression. *Industrial and Engineering Chemistry* **34** (3), 342–345.
- LAISNEY, J. 1984 *L'huilerie moderne - Arts et Techniques*. Paris, France : Compagnie Française pour le Développement des Fibres Textiles.

- LANOISELLÉ, J.-L. 1995 Contribution à l'étude du pressage hydraulique des graines oléoprotéagineuses - mécanisme de pressage et modélisation. Thèse de doctorat, Université Paris XII - Val de Marne, France.
- LANOISELLÉ, J.-L. & BOUVIER, J.-M. 1994 Le pressage hydraulique des oléagineux, mise au point. *Revue Française des Corps Gras* **41** (3/4), 61–72.
- LANOISELLÉ, J.-L., NONUS, M., VOROBIEV, E. I., ARRAYAN, R. & AMARANTE, P. N. S. 2004 Inactivation of microorganisms in liquid foods using moderate electric field pulses (MEPF). In *Proc of the ICEF9*. Montpellier, France.
- LANOISELLÉ, J.-L., VOROBYOV (VOROBIEV), E. I. & BOUVIER, J.-M. 1994 Modélisation du pressage à pression constante : cas des produits à structure cellulaire. *Entropie* **30** (186), 39–50.
- LANOISELLÉ, J.-L., VOROBYOV (VOROBIEV), E. I., BOUVIER, J.-M. & PIAR, G. 1996 Modeling of solid/liquid expression for cellular materials. *AIChE Journal* **42** (7), 2057–2068.
- LARUE, O. 2003 Application d'un champ électrique continu pour améliorer la séparation liquide solide de suspensions colloïdales. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, Compiègne, France.
- LU, X.-P., LIU, M.-H., JIANG, Z.-H. & PAN, Y. 2002 Effects of ambient pressure on bubble characteristics. *Chinese Physics Letters* **19** (5), 704–706.
- LU, X.-P., PAN, Y., LIU, K.-F., LIU, M.-H. & ZHANG, H.-H. 2001 Early stage of pulsed discharge in water. *Chinese Physics Letters* **18** (11), 1493–1495.
- MALIK, M. A., GHAFAR, A. & MALIK, S. A. 2001 Water purification by electrical discharges. *Plasma Sources Science and Technology* **10**, 82–91.
- MARTIN, J. C. 1965 AWRE Note SSWA/JCM/1065/25. non publié.
- MARTIN, J. C. 1973 Nanosecond pulse techniques. Pulsed Electrical Power Circuit and Electromagnetic System Design Notes PEP4-1, vol. 1, AFWL-TR 73-166, Note 4.

- MAZZA, G. & BILIADERIS, C. G. 1989 Functional properties of flaxseed mucilage. *Journal of Food Science* **54** (5), 1302–1305.
- MESYATS, G. A., BYCHKOV, Y. I. & KREMNEV, V. V. 1972 *Sov. Phys. - Usp.* **15**, 282.
- MICKLE, H. S., SHERWOOD, T. K. & REED, C. E. 1957 *Applied Mathematics in Chemical Engineering*. New York, USA : McGraw-Hill.
- MIKULA, M., PANÁK, J. & DVONKA, V. 1997 The destruction effect of a pulse discharge in water suspensions. *Plasma Sources Science and Technology* **6** (2), 179–184.
- MOHSENIN, N. N. 1970 *Physical properties of plant and animal materials*, , vol. 1. New York, USA : Gordon and Breach Science Publishers.
- MONTEDORO, G. & PETRUCCIOLI, G. 1974 Trattamenti con additivi enzimatici e detannizzanti alle paste di olive sottoposte a processi di estrazione per pressione unica e percolamento : I. effetti sui rendiment in olio e su alcuni parametri operativi. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse* **51**, 378.
- MOSTEFA, N. M. & TIR, M. 2004 Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment. optimization of the operating conditions. *Desalination* **161** (2), 115–121.
- MOUNTASSER, A. & HADEK, M. E. 1999 Optimisation des facteurs influencant l'extraction de l'huile d'argan par une presse. *OCL Oleagineux corps gras lipides* **6** (3), 273–279.
- MOUSSA, A. & PONSONNET, P. 1984 Auto-induction ou self-induction. In *Électricité : Electromagnétisme, courant alternatif, électricité corpusculaire*, 3<sup>ème</sup> éd. (éd. A. Desvigne), , vol. 2, pp. 143–156. Lyon, France : A. Desvigne.
- MREMA, G. C. & MCNULTY, P. B. 1984 Microstructure of rapeseed and cashew as related to mechanical oil expression. *Irish Journal of Food Science and Technology* **8** (1), 59–66.

- NAUGOL'NYKH, K. A. & ROI, N. A. 1971 *Les décharges électriques dans l'eau (en russe)*. Moscou, Russie : Nauka.
- NORRIS, F. A. 1974 Extraction of fats and oils. In *Bailey's Industrial Oil and Fat Products* (éd. D. Swan), chap. 15, pp. 637–718.
- NUERNBERG, K., FISCHER, K., NUERNBERG, G., KUECHENMEISTER, U., KLOSOWSKA, D., ELIMINOWSKA-WENDA, G., FIEDLER, I. & ENDER, K. 2005 Effects of dietary olive and linseed oil on lipid composition, meat quality, sensory characteristics and muscle structure in pigs. *Meat Science* **70** (1), 63–74.
- OHLSON, R. 1992 Modern processing of rapeseed. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **69** (3), 195–198.
- OOMAH, B. D. 2001 Flaxseed as a functional food source. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **81** (9), 889–894.
- OOMAH, B. D., KENASCHUK, E. O., CUI, W. & MAZZA, G. 1995 Variation in the composition of water-soluble polysaccharides in flaxseed. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **43** (6), 1484–1488.
- OOMAH, B. D. & MAZZA, G. 1993 Flaxseed proteins - a review. *Food Chemistry* **48** (2), 109–114.
- OOMAH, B. D. & MAZZA, G. 1998 Compositional changes during commercial processing of flaxseed. *Industrial Crops and Products* **9** (1), 29–37.
- OSOSKI, A. L. & KENNELLY, E. J. 2003 Phytoestrogens : a review of the present state of research. *Phytotherapy Research* **17** (8), 845–869.
- PAGI 2001 Rapport interne. non publié.
- PANGU, G. D. & FEKE, D. L. 2004 Acoustically aided separation of oil droplets from aqueous emulsions. *Chemical Engineering Science* **59** (15), 3183–3193.
- PARK, M. M. 1797 *Voyage dans l'intérieur de l'Afrique*. Edinburgh, UK.
- PELEG, M. 1979 Characterization of the stress relaxation curves of solid foods. *Journal of Food Science* **44** (1), 277–281.

- PRASAD, K. 2005 Hypocholesterolemic and antiatherosclerotic effect of flax lignan complex isolated from flaxseed. *Atherosclerosis* **179** (2), 269–275.
- PRYDE, E. H. 1983 Non-food use of vegetable oils. In *Handbook of Processing and Utilisation of Agricultural Products* (éd. I. A. Wolff), 2, vol. 2, p. 109. Boca Raton, USA : CRC Press.
- RAC, M. 1967 Influence de la structure cellulaire sur quelques propriétés technologiques de certaines matières premières oléagineuses. *Revue Française des Corps Gras* **14** (4), 223–228.
- RAPPORT, L. & LOCKWOOD, B. 2001 Flaxseed and flaxseed oil. *the Pharmaceutical Journal* **266** (7137), 287–289.
- REBOUILLAT, S., SCHWARTZBERG, H. & LECLERC, D. 1993 The expression of biological and food materials under constant rate of strain. In *6th World Filtration Congress*, pp. 382–387. Nagoya, Japon.
- RICKARD, S. E. & THOMPSON, L. U. 1997 Health effects of flaxseed mucilage, lignans. *INFORM* **8** (8), 860–865.
- ROSENTHAL, A., PYLE, D. L. & NIRANJAN, K. 1996 Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction. *Enzyme and Microbial Technology* **19** (6), 402–420.
- ROSENTHAL, A., PYLE, D. L., NIRANJAN, K., GILMOUR, S. & TRINCA, L. 2001 Combined effect of operational variables and enzyme activity on aqueous enzymatic extraction of oil and protein from soybean. *Enzyme and Microbial Technology* **28** (6), 499–509.
- SAKAMOTO, S. & YAMADA, H. 1980 Optical study of conduction and breakdown in dielectric liquids. *IEEE Trans. on Electrical Insulation* **15** (3), 171–181.
- SCHWARTZBERG, H., HUANG, B., ABULARACH, V. & ZAMAN, S. 1979 Force requirement for water and juice expression from cellular food materials. In *AIChE National Meeting*. Boston, USA.

- SCHWARTZBERG, H. 1978 The removal of water by expression. *AIChE Symposium Series* **163**, 177–189.
- SCHWARTZBERG, H. 1997 Expression of fluid from biological solids. *Separation and purification methods* **26** (1), 1–213.
- SCHWARTZBERG, H. G. 1983 Expression-related properties. In *Physical properties of foods* (éd. M. Peleg & E. B. Bagley), pp. 423–471. Westport, Connecticut, USA : AVI Publishing Company.
- SHERMAN, P. 1970 *Industrial rheology*. London and New York : Academic Press.
- SHIRATO, M., MURASE, T., ATSUMI, K., NAGAMI, T. & SUZUKI, H. 1978 Creep constants in expression of compressible solid-liquid mixtures. *Journal of Chemical Engineering Jap* **11**, 334–336.
- SHIRATO, M., MURASE, T., IWATA, M. & NAKATSUKA, S. 1986 The terzaghi-voigt combined model for constant-pressure consolidation of filter cakes and homogeneous semi-solid materials. *Chemical Engineering Science* **41** (12), 3213–3218.
- SHIRATO, M., MURASE, T., TOKUNAGA, A. & YAMADA, O. 1974 Calculations of consolidation in expression operations. *Journal of Chemical Engineering Jap* **7** (3), 229–231.
- SINEIRO, J., DOMÍNGUEZ, H., NÚÑEZ, M. J. & LEMA, J. M. 1998 Optimization of the enzymatic treatment during aqueous oil extraction from sunflower seeds. *Food Chemistry* **61** (4), 467–474.
- SINGH, M. S., FARSAIE, A., STEWART, L. E. & DOUGLASS, L. W. 1984 Development of mathematical models to predict sunflower oil expression. *Transactions of the ASAE* **27** (4), 1190–1194.
- SIVALA, K., BHOLE, N. G. & MUKHERJEE, R. K. 1991 Effect of moisture on rice bran oil expression. *Journal of Agricultural Engineering Research* **50** (2), 81–91.

- SMITH, A. K., JOHNSEN, V. L. & BECKEL, A. C. 1946 Linseed proteins - alkali dispersion and acid precipitation. *Industrial and Engineering Chemistry* **38** (3), 353–356.
- SMITH, R. L. & KRAYBILL, H. R. 1933 Soy-bean oil. quality and yield affected by conditions of expression. *Industrial and Engineering Chemistry* **25** (3), 334–336.
- SOSULSKI, K. & SOSULSKI, F. W. 1990 Enzyme pretreatment to enhance oil extractability in canola. In *Canola and Rapeseed : Production, Chemistry, Nutrition and Processing Technology* (éd. F. Shahidi), pp. 277–289. New York, USA : Van Nostrand Reinhold.
- SOUTHWELL, K. H. & HARRIS, R. V. 1992 Extraction of oil from oilseeds using the hot water flotation method. *Tropical Science* **32** (3), 251–262.
- STACK, L. J., CARNEY, P. A., MALONE, H. B. & WESSELS, T. K. 2005 Factors influencing the ultrasonic separation of oil-in-water emulsions. *Ultrasonics Sonochemistry* **12** (3), 153–160.
- STEFFE, J. F. 1996 *Rheological Methods in Food Process Engineering*, 2<sup>ème</sup> éd. East Lansing, MI, USA : Freeman Press.
- STEIN, W. & GLASER, F.-W. 1976 Continuous solvent extraction of sunflower seed, groundnuts, palmkernels, rapeseed, and copra. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **53**, 283–285.
- STEWART, S. & MAZZA, G. 2000 Effect of flaxseed gum on quality and stability of a model salad dressing. *Journal of food quality* **23** (4), 373–390.
- SUGIARTO, A. T., ITO, S., OHSHIMA, T., SATO, M. & SKALNY, J. D. 2003 Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water. *Journal of Electrostatics* **58** (1-2), 135–145.
- SUGIARTO, A. T. & SATO, M. 2001 Pulsed plasma processing of organic compounds in aqueous solution. *Thin Solid Films* **386** (2), 295–299.
- SULTANA, C. 1992 Le lin oléagineux. In *Manuel des corps gras* (éd. A. Karleskind), vol. 1, chap. 1, pp. 154–157. Paris, France : Lavoisier.

- SUN, B., SATO, M. & CLEMENTS, J. S. 1997 Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water. *Journal of Electrostatics* **39** (3), 189–202.
- SUN, B., SATO, M., HARANO, A. & CLEMENTS, J. S. 1998 Non-uniform pulse discharge-induced radical production in distilled water. *Journal of Electrostatics* **43** (2), 115–126.
- TCHIEGANG, C., DANDJOUA, A. A., KAPSEU, C. & PARMENTIER, M. 2003 Étude des conditions d'extraction de l'huile par pressage des amandes de *Ricinus nodendron heudelotii* (Bail.) Pierre ex Pax. *Journal of Food Engineering* **58** (4), 363–371.
- TERZAGHI, K. 1925 *Erdbaumechanik auf Bodenphysikalischer Grundlage*. Wien, Autriche : Deuticke.
- THOMÉ, O. W. 1905 *Flora von Deutschland Österreich und der Schweiz*. Gera Reuss.
- THOMPSON, L. U. 1998 Experimental studies on lignans and cancer. *Bailliere's Clinical Endocrinology And Metabolism* **12** (4), 691–705.
- TILLER, F. M., YEH, C. S. & LEU, W. F. 1987 Compressibility of particulate structures in relation to thickening, filtration and expression - a review. *Separation Science and Technology* **22**, 1037–1063.
- TOBAZÉON, R. 1997 Préclaquage et claquage des liquides diélectriques. *Techniques de l'Ingénieur*, D 2 450.
- TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION, DUHOT, P., GONTIER, E., THOMAS, D., THOMASSET, B. & MENARD, M. 1999 Method for producing branched fatty acids using genetically modified plants. Brevet WO 9918217.
- UNGER, E. H. 1990 Commercial processing of canola and rapeseed : crushing and oil extraction. In *Canola and Rapeseed : Production, Chemistry, Nutrition and Processing Technology* (éd. F. Shahidi), pp. 235–249. New York, USA : Van Nostrand Reinhold.

- VISHKVAZTZEV, L. I., KURETZ, B. I., LOBANOVA, G. L., FILATOV, G. P. & BARSKAYA, A. V. 1998 Use of electrical discharges for the treatment of soya beans (en russe). *Vestnik Rossiyskoy Akademii Selskohozyaistvennih Nauk* **6**, 71–72.
- VITKOVITSKY, I. 1987 *High power switching*. New York, USA : Van Nostrand Reinhold Co.
- VIX, H. L. E., POMINSKI, J., PEARCE, H. M. & SPADARO, J. J. 1967 *Peanut J. Nut. Wld* **46** (3).
- VOROBYEV, V. V., KAPITONOV, V. A. & KRUGLYAKOV, E. P. 1974 Increase of dielectric strenght of water in a system with « diffusion » electrodes (en russe). *ZhETF Pis. Red.* **19**, 95–98.
- VOROBYOV, E., KRIMITSAS, N. & LANOISELLÉ, J.-L. 1997 Mechanical expression from cellular materials. analysis of cake deformation and liquid/air transfer. In *Engineering & Food at ICEF7* (éd. R. Jowitt), , vol. 1, pp. A93–96. Cologne, Allemagne : Sheffield Academic Press, Londres, Grande-Bretagne.
- WANASUNDARA, J. P. D. & SHAHIDI, F. 1994 Functional properties and amino acid composition of solvent extracted flaxseed meals. *Food Chemistry* **49**, 45–51.
- WANASUNDARA, P. K. J. P. D. & SHAHIDI, F. 1997 Removal of flaxseed mucilage by chemical and enzymatic treatments. *Food Chemistry* **59** (1), 47–55.
- WARRAND, J., MICHAUD, P., PICTON, L., MULLER, G., COURTOIS, B., RALAINIRINA, R. & COURTOIS, J. 2005 Structural investigations of the neutral polysaccharide of *Linum usitatissimum* L. seeds mucilage. *International Journal of Biological Macromolecules* **35** (3-4), 121–125.
- WEBER, J. 2005 Photos de lin. Site web, <http://www.inra.fr/lin>.
- WESLEY, R. H. & AYRES, R. A. 1984 Method and apparatus for electrohydraulic fracturing of rock and the like. Brevet US 4479680.
- YANSHIN, E., OVCHINNIKOV, I. & VERSHININ, Y. N. 1974 *Sov. Phys. Technol. Phys.* **18** (10), 1303.

- YIU, S. H., ALTOSAAR, I. & FULCHER, R. G. 1983 The effects of commercial processings on the structure and microchemical organization of rapeseed. *Food Microstructure* **2**, 165–173.
- YUSHKOV, A. 2004 Study of cast pile forming by pulse discharges (en russe). Thèse de doctorat, High Voltage Research Institute - Tomsk Polytechnical University, Russie.
- ZAHN, M., OAKI, Y., RHOADS, K., LAGASSE, M. & MATSUZAWA, H. 1985 Electro-optic charge injection and transport measurement in highly purified water and water/glycol mixtures. *IEEE Trans. on Electrical Insulation* **EI-20**.
- ZUCKERMAN, H., KRASIK, Y. E. & FELSTEINER, J. 2002 Inactivation of microorganisms using pulsed high-current underwater discharges. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* **3** (4), 329–336.

# Chapitre 9

## Annexes



# Le lin

Le lin est une plante souvent méconnue du grand public. Aussi une rapide présentation de son histoire, de la plante elle-même et de ses débouchés s'impose.

## Historique

L'utilisation du lin est très ancienne (Billaux, 1969) : les premières traces de son utilisation ont été retrouvés dans les vestiges des cités lacustres en Suisse datant de 8 000 ans avant J.C. Son lieu d'origine reste cependant imprécis (Asie, Orient, aux Indes et en Chine).

## Mythes

Beaucoup de peuples lui donne une origine divine. Dans la mythologie, Hilda, déesse de la terre, apprenait à l'homme l'art de cultiver et de tisser le lin. Les Égyptiens attribuèrent l'invention du lin à la déesse Isis, les Grecs à Minerve, les Lydiens à Arachné. De nombreuses références sont présentes dans la Bible. Il était chez les Hébreux un symbole de pureté et d'excellence. D'après le nouveau testament, le linceul du Christ était en lin.

## Préhistoire et Antiquité

La découverte du vêtement est liée à celle du lin. En effet, les premiers vêtements étaient fait de peaux de bêtes assemblées avec des fibres de lin.

Le lin fut intimement lié à l'histoire de l'Égypte (fig. 2.1). Ses fibres étaient utilisées pour la confection des vêtements et servaient pour la navigation : on

en faisait des voiles, des cordages et des filets pour la pêche. Ses graines étaient utilisées dans l'alimentation humaine.

Dans tout les peuples civilisés de l'Antiquité, son usage s'est largement répandu tant pour ses fibres que pour ses graines, alors utilisées comme aliment de base et comme médicament (Rickard & Thompson, 1997). Les Phéniciens, qui achetaient le lin en Égypte, l'ont introduit en Irlande, en Angleterre et en Bretagne. Parallèlement, ils devinrent les maîtres dans l'art de teindre. Les Romains, tout comme les Grecs, appréciaient ses fibres (vêtements, mouchoirs...) mais également les qualités nutritionnelles et les vertus médicinales de sa graine.

L'effondrement de l'empire romain d'Occident, qui entraîna un certain chaos en Europe, provoqua le quasi abandon de la culture du lin.

## Le lin en France

### Du Moyen Age au siècle des lumières

La réintroduction de cette culture s'est faite au Moyen Age en France : Charlemagne fût le premier à donner une impulsion à cet artisanat.

A partir du XI<sup>ème</sup> siècle, les conditions d'existence sont plus douces, des villes et des états se créent et les échanges commerciaux augmentent : la culture du lin se généralise en France.

Au XIII<sup>ème</sup> siècle, sa culture s'est développée dans plusieurs provinces, notamment en Flandre, en Bretagne et en Anjou.

Au XVII<sup>ème</sup> siècle, Colbert organise la production de toiles fines encourage la création de filatures et de manufactures de dentelles. Au siècle des lumières, le lin avait la suprématie. Toiles à voiles d'Abbeville, toiles fines de Cambrai, toiles blanches ou imprimées d'Alsace, blouses, dentelles, mouchoirs, fils à coudre de Lille, *etc.* Tout était en lin. Près de 300 000 hectares étaient consacrés à sa culture. Environ 4 millions d'ouvriers vivaient du lin. Dans toute l'Europe de l'Ouest, le lin était, avec le chanvre, la culture prépondérante. A cette époque encore, la culture du lin, le travail des fibres, le filage et parfois même le tissage se pratiquaient à la ferme. Rien n'avait changé depuis le Moyen Age. Seul progrès technique : le rouet remplaçait lentement le fuseau.

## Industrialisation

En 1801, Joseph-Marie JACQUARD invente le métier à tisser. En 1810, Philippe de Girard met au point un système complet de filature de lin qui sera perfectionné jusqu'au début du XX<sup>ième</sup> siècle. Le travail à l'usine remplace progressivement le travail à la maison.

Entre 1810 et 1850, le développement des filatures mécaniques ne favorise pas la culture du lin (petits lots) mais les importations (Hollande, Belgique et Russie) : la culture du lin décline en France (100 000 hectares en 1840).

Entre 1850 et 1900, le lin universel fut dévoré par le raz-de-marée du coton et sa culture continue à régresser.

En Europe, au début du XX<sup>ième</sup> siècle, l'huile de graines de lin était livrée chaque semaine dans de petits contenants de verre, car on savait qu'elle rancissait rapidement une fois exposée à la lumière et à l'air. Cependant, dès les années 1920, l'industrialisation de la production des huiles a sonné le glas des petits pressoirs locaux fournissant des huiles fraîches et non raffinées.

Entre 1900 et 1945, la production en France reste faible (environ 20 000 ha). Après la seconde guerre mondiale, les subventions permettent d'augmenter les surfaces ensemencées (environ 50 000 ha).

A partir de 1955, la culture et la transformation agricole du lin vivent leur révolution technique. De nouvelles variétés présentant des rendements améliorés sont sélectionnées et des variétés spécialisées dans la production de fibres ou de graines apparaissent. Des avancées techniques permettent de mécaniser les opérations et, grâce à des spécialités phytosanitaires, de lutter contre les ravageurs, les mauvaises herbes, les maladies, la verse.

## Botanique

Depuis des temps immémoriaux, on tire de la tige du lin (*Linum usitatissimum* L.) une fibre qui sert à la fabrication de tissus. En fait, le lin cultivé est tellement ancien qu'on ne le trouve plus à l'état sauvage. On le croit dérivé soit

du *Linum perenne*, soit du *Linum angustifolium*. Le lin possède 15 paires de petits chromosomes.

Taxon		Caractéristiques
Groupe	Eucaryote	Végétaux pluricellulaires à noyaux véritables
Règne	Végétal (Cormophytes / Archégoniates)	Plante terrestres à tige dressée
Sous-règne	Rhizophytes - Tracheobionta	Plante vasculaire (racines, vaisseaux)
Embranchement	Spermaphyte (Phanérogames)	Plante à graine, plantes à fleurs
Sous-embranchement	Angiospermes	Plante à fleurs, graines enfermées dans un fruit
Classe	Dicotylédones (Magnoliopsida)	Deux cotylédons par graine
Sous-classe	Dialypétales (Rosidae)	Pétales séparés
Subdivision	Disciflores	Disque nectarifère, réceptacle plan, carpelles soudés
Ordre	Rutales	
Famille	Linacée	port ligneux
Genre	<i>Linum</i> L.	
Espèce	<i>Linum usitatissimum</i> L.	

TAB. 9.1 – Classification du lin.

En agriculture, le lin a un intérêt dans la rotation des récoltes : il permet de briser le cycle des maladies. Comparé à une simple jachère, il peut également rapporter un certain profit à l'agriculteur lorsque le prix du lin monte. Mais la paille de lin oléagineux pose un problème : elle doit être ramassée avant fertilisation mais présente peu de débouchés à l'heure actuelle, même si des efforts ont été fait pour développer des nouvelles utilisations. Comme le bétail n'en veut pas, de nombreux agriculteurs la brûlent après la récolte.

## Une plante : deux productions

Les procédés utilisés et l'utilisation des produits vont être présentés succinctement. Le cas du lin est assez exceptionnel : toute la plante peut trouver des utilisations dans de nombreux domaines (fig. 2.2 p. 10).

## Les fibres

Une fois à maturité, les plants de lin sont arrachés. Ils subissent alors le rouissage, une fermentation servant à éliminer le ciment pectique enrobant les fibres cellulosiques de la tige. Une opération mécanique, nommée teillage, permet ensuite de séparer les fibres textiles du reste de la tige (fig. 9.1).

Les fibres ont de multiples applications suivant leurs qualités. Elles sont utilisées en :

- Papeterie : papier normal, à cigarette, billets de banque, plaquette de freins ;
- Matelasserie ;
- Filature : habillement, linge de maison, décoration murale, sac postaux, cellulose ;
- Filterie et corderie : fils à coudre, cordes, cordages, ficelles.

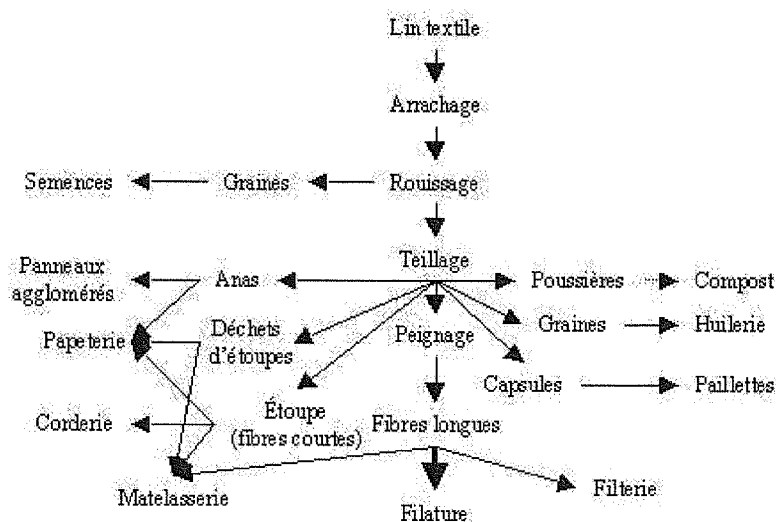


FIG. 9.1 – Procédé de traitement du lin textile.

## Les graines

Industriellement l'huile de lin est obtenue à l'issue d'un nettoyage, d'un broyage (obtention de flocons), d'une cuisson et d'un pressage (fig. 2.9 p. 16). L'huile obtenue doit être filtrée et raffinée avant commercialisation. Le rendement en huile d'un tel procédé est d'environ 70 %.

Un nouveau débouché des graines est apparu avec l'extrusion (à chaud : destruction des composés anti-nutritionnels). Ce procédé ne vise pas à produire de l'huile, mais à produire une poudre de graines à rajouter à la ration alimentaire des animaux (Filière Bleu, Blanc, Coeur).

De nos jours, l'huile de lin est principalement employée dans des applications industrielles même s'il y a un récent regain d'intérêt pour les intéressantes propriétés nutritionnelles tant de son huile et que de sa graine (Oomah, 2001 ; Rapport & Lockwood, 2001).

## Les décharges électriques

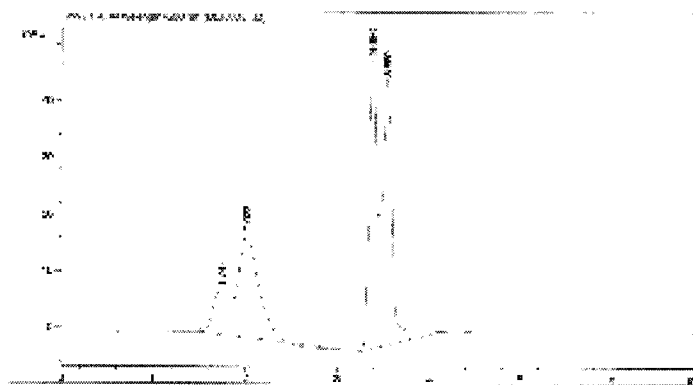
Liquides	v+	v-	Vitesse de l'onde de choc
	km/s	km/s	km/s
n-pentane	3,6	0,11	0,78
n-hexane	3,2	0,19	1,1
n-heptane	3,4	0,22	0,99
n-octane	3,3	0,13	0,94
Cyclohexane	2,8	0,056	1
Benzène	1,2	0,12	1,2
Toluène	1,2	0,60	1,2
Dodécylbenzène	2,3	0,081	1,5
Huile minérale de transformateur	2,2	1,1	1,4
Tétrachlorure de carbone	30	8,4	0,9
Monochlorobenzène	76	0,45	1,2
Trichlorobenzène	62	25	1,2
Iodobenzène	15	9,1	

Tension  $V_{max} = 42,8$  kV ; Distance pointe-plan  $L = 4$  mm

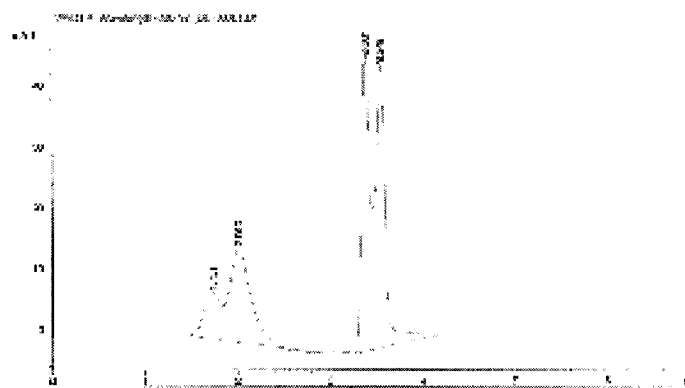
Rayon de courbure de la pointe  $r_0 = 10$  mm

v+ vitesse des streamers positifs ; v- vitesse des streamers négatifs

TAB. 9.2 – Vitesse moyenne des streamers entre pointe et plan (Sakamoto & Yamada, 1980).



(a) Non traité par DEHT



(b) Traité par DEHT

FIG. 9.2 – Profils de BSA (Bovine Serum Albumine) obtenus par HPLC.

# Plan d'expériences

Essais N°	Valeurs codées				Valeurs réelles			
	R	D	pH	T	R	D	pH	T
1	$-\alpha$	0	0	0	6,67	130	5,7	30
2	0	0	0	$\alpha$	8,75	130	5,7	46
3	1	-1	1	-1	10	60	6,2	20
4	-1	-1	-1	-1	7,5	60	5,2	20
5	0	0	0	$-\alpha$	8,75	130	5,7	13
6	-1	-1	-1	1	7,5	60	5,2	40
7	1	-1	-1	1	10	60	5,2	40
8	1	1	1	1	10	200	6,2	40
9	1	-1	1	1	10	60	6,2	40
10	0	0	$-\alpha$	0	8,75	130	4,9	30
11	0	0	0	0	8,75	130	5,7	30
12	0	0	0	0	8,75	130	5,7	30
13	0	0	0	0	8,75	130	5,7	30
14	1	1	1	-1	10	200	6,2	20
15	0	$-\alpha$	0	0	8,75	13	5,7	30
16	0	0	0	0	8,75	130	5,7	30
17	-1	-1	1	1	7,5	60	6,2	40
18	-1	-1	1	-1	7,5	60	6,2	20
19	-1	1	1	1	7,5	200	6,2	40
20	1	1	-1	-1	10	200	5,2	20
21	$\alpha$	0	0	0	10,83	130	5,7	30
22	0	0	0	0	8,75	130	5,7	30
23	-1	1	-1	1	7,5	200	5,2	40
24	0	0	$\alpha$	0	8,75	130	6,5	30
25	-1	1	1	-1	7,5	200	6,2	20
26	0	$\alpha$	0	0	8,75	247	5,7	30
27	-1	1	-1	-1	7,5	200	5,2	20
28	1	1	-1	1	10	200	5,2	40
29	1	-1	-1	-1	10	60	5,2	20
30	0	0	0	0	8,75	130	5,7	30

R : Ratio eau/tourteau; D : Durée; T : Température

TAB. 9.3 – Paramètres opératoires réels et codés.

Essai	Matière grasse (g)	Matière non-grasse (g)
1	1,40	14,47
2	2,32	11,07
3	1,80	13,65
4	2,21	15,22
5	1,35	15,51
6	2,21	11,61
7	3,14	15,53
8	1,20	11,76
9	2,01	12,85
10	2,50	12,01
11	1,77	12,13
12	1,82	11,80
13	1,73	12,12
14	2,09	12,26
15	2,65	15,09
16	1,75	11,97
17	1,93	13,54
18	1,48	15,14
19	1,42	9,14
20	2,51	12,18
21	2,45	12,86
22	1,39	12,68
23	1,29	9,76
24	0,96	12,62
25	1,69	11,75
26	2,15	10,21
27	1,61	11,12
28	2,72	11,68
29	3,47	14,06
30	1,50	12,53

TAB. 9.4 – Résultats des points expérimentaux pour le résidu final.

Effet	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	F-Ratio	P-Value
Ratio	4,08411	1	4,08411	6,72	0,0163
Durée	41,9834	1	41,9834	69,11	0,0000
T	13,2592	1	13,2592	21,83	0,0001
R <sup>2</sup>	1,78265	1	1,78265	2,93	0,1002
R.T	4,89516	1	4,89516	8,06	0,0093
R <sup>3</sup>	3,34671	1	3,34671	5,51	0,0279
Erreur pure	13,9718	23	0,607471		
Total	79,9856	29			

TAB. 9.5 – Analyse de la variance de la matière sèche du résidu final.

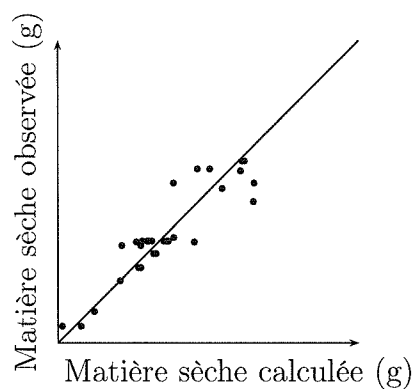


FIG. 9.3 – Graphe de comparaison prédiction/observation pour la matière sèche du résidu final.

Variables	Coefficients	Variables	Coefficients
constante	12,3701	Ratio	0,927508
Durée	-1,39608	$R^3$	-0,509383
T	-0,784566	$R^2$	0,335019
R.T	0,553125		

TAB. 9.6 – Coefficients de régression du modèle (en variables codées) de la matière sèche du résidu final.

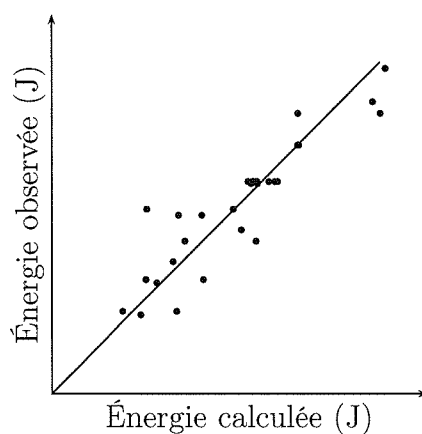


FIG. 9.4 – Graphe de comparaison prédiction/observation pour l'énergie totale consommée par expérimentation.

Essai	ET (kJ)	$ES_{MG}$ (kJ/kg)	$ES_{MS}$ (kJ/kg)
1	7117,5	2844,4	824,6
2	4188,9	2649,8	348,2
3	2023,5	965,5	214,2
4	4353,1	2577,6	552,2
5	4632,8	1815,8	610,5
6	2846,5	1679,4	247,8
7	1527,6	2003,3	201,8
8	4255,2	1578,2	375,1
9	3236,9	1711,1	315,8
10	2252,8	1605,5	203,1
11	4822,5	2261,8	439,7
12	4349,5	2087,6	384,9
13	4760,7	2193,9	433,6
14	4392,2	2420,1	405,4
15	2594,2	2077,9	323,7
16	4385,3	2039,7	394,0
17	3872,7	1968,5	405,3
18	2042,8	843,0	256,6
19	7007,2	2829,0	501,8
20	3202,7	2312,4	293,3
21	1913,0	1319,9	186,8
22	4274,9	1705,4	410,1
23	5278,9	2022,7	395,7
24	4044,4	1374,6	385,9
25	5254,8	2382,2	462,8
26	6844,7	3922,0	530,8
27	5247,3	2292,0	437,9
28	2710,3	2294,9	237,4
29	2671,7	6220,0	295,4
30	4302,6	1789,0	406,9

TAB. 9.7 – Résultats des points expérimentaux pour l'énergie.

Effet	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	F-Ratio	P-Value
Ratio	369949,0	1	369949,0	0,77	0,3897
Durée	2,21607E7	1	2,21607E7	46,04	0,0000
pH	2,42536E6	1	2,42536E6	5,04	0,0347
$R^2$	92385,6	1	92385,6	0,19	0,6654
$pH^2$	5,14678E6	1	5,14678E6	10,69	0,0034
$R^3$	2,77138E6	1	2,77138E6	5,76	0,0249
Erreur totale	1,10705E7	23	481324,0		
Total	6,33142E7	29			

TAB. 9.8 – Analyse de la variance de l'énergie totale.

Variabes	Coefficients
constante	4477,33
Ratio	-279,151
Durée	1014,29
pH	335,551
R <sup>2</sup>	-76,3105
pH <sup>2</sup>	-569,574
R <sup>3</sup>	-463,536

TAB. 9.9 – Coefficients de régression du modèle (en variables codées) de l'énergie totale consommée lors d'une expérimentation.

Effet	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	F-Ratio	P-Value
Durée	2,568E6	1	2,568E6	11,94	0,0021
pH	318174,0	1	318174,0	1,48	0,2357
D <sup>2</sup>	1,20356E6	1	1,20356E6	5,60	0,0264
pH <sup>2</sup>	1,14083E6	1	1,14083E6	5,30	0,0302
Erreur totale	5,16171E6	24	215071,0		
Total	1,04299E7	28			

TAB. 9.10 – Analyse de la variance de l'énergie spécifique pour l'extraction de l'huile.

Variabes	Coefficients
constante	2040,91
Durée	354,431
pH	-124,757
D <sup>2</sup>	276,178
pH <sup>2</sup>	-268,884

TAB. 9.11 – Coefficients de régression du modèle (en variables codées) de l'énergie spécifique pour l'extraction de l'huile.

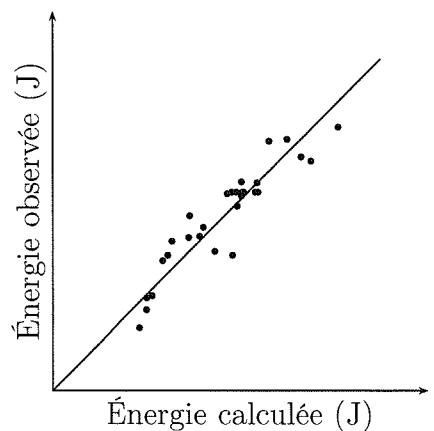


FIG. 9.5 – Graphe de comparaison prédiction/observation pour l'énergie spécifique de la matière non-grasse.

Effet	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	F-Ratio	P-Value
Ratio	1519,4	1	1519,4	0,46	0,5062
Durée	43189,6	1	43189,6	13,14	0,0023
pH	15648,8	1	15648,8	4,76	0,0443
T	2169,37	1	2169,37	0,66	0,4284
R <sup>2</sup>	2276,9	1	2276,9	0,69	0,4174
D.pH	14762,3	1	14762,3	4,49	0,0500
D.T	210,25	1	210,25	0,06	0,8035
pH <sup>2</sup>	65643,2	1	65643,2	19,98	0,0004
pH.T	35532,3	1	35532,3	10,81	0,0046
T <sup>2</sup>	79,5277	1	79,5277	0,02	0,8783
R <sup>3</sup>	73795,5	1	73795,5	22,46	0,0002
D.pH.T	18225,0	1	18225,0	5,55	0,0316
T <sup>3</sup>	16833,7	1	16833,7	5,12	0,0379
Erreur totale	52571,4	16	3285,72		
Total	542026,0	29			

TAB. 9.12 – Analyse de la variance de l'énergie spécifique pour l'extraction de la matière sèche.

Variables	Coefficients
constante	418,729
Ratio	17,8898
Durée	44,7775
pH	26,9533
T	21,3764
R <sup>2</sup>	11,9863
D.pH	30,375
D.T	3,625
pH <sup>2</sup>	-64,3585
pH.T	47,125
T <sup>2</sup>	2,24012
R <sup>3</sup>	-75,6398
T <sup>3</sup>	-36,1264
D.pH.T	-33,75

TAB. 9.13 – Coefficients de régression du modèle (en variables codées) de l'énergie spécifique pour l'extraction de la matière sèche.

# Table des figures

1.1	Les chiffres clés du lin oléagineux en France : rendement (q/ha, $\Delta$ ), surfaces cultivées (ha, ■) et production (t, ●) (INRA, 2005). . . . .	3
1.2	Procédés classiques d'extraction d'huile de graines oléagineuses (Unger, 1990; Oomah & Mazza, 1998; Coache, 2004). . . . .	5
2.1	Fresques égyptiennes. . . . .	10
2.2	Produits issus du lin (Weber, 2005). . . . .	10
2.3	Le lin (Thomé, 1905). . . . .	13
2.4	Du bouton à la capsule de lin à maturité (Weber, 2005). . . . .	14
2.5	Évolution de la taille des embryons de lin au cours du développement (jours post-floraison) (PAGI, 2001). . . . .	14
2.6	Évolution de la masse d'un embryon et de la quantité de triglycérides présents lors du développement des embryons de lins (PAGI, 2001). . . . .	14
2.7	Les différentes couleurs des graines de lin. . . . .	15
2.8	Coupe transversale de la graine de lin (Rac, 1967). . . . .	15
2.9	Procédé classique de production d'huile de lin et de tourteau gras (Coache, 2004). . . . .	16
2.10	Coupe d'une presse à vis utilisée pour produire des jus de fruit (French Oil Mill Machinery Co.). . . . .	21
2.11	Effet du temps de pressage sur le rendement lors du pressage de graines de lin ayant subi différents traitements thermiques (Dedio & Dorrel, 1977). . . . .	23

2.12	Influence de la présence d'enveloppe lors du pressage de son de riz. $H = 7,2\%$ et $t_p = 45$ min (Sivala <i>et al.</i> , 1991). . . . .	24
2.13	Broyage et pressage des olives. . . . .	25
2.14	Effet de l'humidité sur le rendement de pressage. . . . .	27
2.15	Effet de la pression sur le rendement de pressage. . . . .	29
2.16	Effet de la température sur le rendement de pressage. . . . .	30
2.17	Effet du temps sur le rendement de pressage. . . . .	31
2.18	Effet de l'épaisseur sur le rendement de pressage (Bargale <i>et al.</i> , 2000, tournesol, $T_p = 90^\circ\text{C}$ , $P = 40$ MPa). . . . .	32
2.19	Description schématique du modèle à trois volumes déformables (Lanoisellé, 1995). . . . .	37
2.20	Conséquences environnementales de l'émission de COV (Rosenthal <i>et al.</i> , 1996). . . . .	38
2.21	Modèle d'extraction du mucilage des graines de moutarde (Balke & Diosady, 2000). . . . .	45
2.22	Cinétique d'extraction du mucilage à partir de graines entières. . . . .	46
2.23	Effet de la distance sur le type de décharge en solution aqueuse (Sugiarto & Sato, 2001). . . . .	54
2.24	Effet des décharges électriques dans des suspension de $\text{TiO}_2$ (Mikula <i>et al.</i> , 1997). . . . .	58
2.25	Effet des décharges électriques sur différents produits biologiques (Barskaya <i>et al.</i> , 2000). . . . .	58
3.1	L'étiquetage des fleurs : bouton et champs. . . . .	64
3.2	Schéma du broyeur à trois cylindres. . . . .	66
3.3	Schéma de la cellule de pressage de la presse hydraulique. . . . .	69
3.4	Données expérimentales (pressions, masse) et calculées (débit, dé- formation, consolidation) recueillies lors du pressage de 200 g de graines de lin broyées à 1,5 MPa et pressées à 12 MPa et $50^\circ\text{C}$ . . . . .	71
3.5	Représentation phénoménologique des quatre étapes de consolida- tion durant le pressage de matériel cellulaire. . . . .	73
3.6	Schéma de la micro-cellule de pressage. . . . .	74

3.7	Schéma de la micro-cellule couplée au texturomètre et à l'ordinateur.	75
3.8	Schéma du générateur. . . . .	77
3.9	Générateur de décharges électriques de haute tension. . . . .	77
3.10	Capteurs installés dans le générateur de DEHT. . . . .	77
3.11	Courbes typiques de tension et de courant mesurées pendant une décharge de haute tension avec une distance inter-électrode de 5 mm.	79
3.12	Appareil de mesure et évolution de la densité apparente tassée. . . .	82
3.13	Granulométrie de poudres dégraissées de graines de lin. . . . .	84
3.14	Dispositif et protocole expérimentaux pour mesurer la viscosité et caractériser le comportement rhéologique. . . . .	86
3.15	Enregistrements obtenus cours d'un test de rhéologie d'une émulsion.	87
3.16	Courbes typiques de fluides ayant un comportement indépendant du temps (Steffe, 1996 ; Bourne, 2002). . . . .	87
3.17	Dispositif expérimental d'analyse de texture. . . . .	88
3.18	Allure typique de l'évolution de la force au cours d'un test de re- laxation. . . . .	89
3.19	Représentation schématique des courbes de relaxation, de leur nor- malisation et de leur caractérisation. . . . .	90
3.20	Étude d'une courbe de relaxation d'une graine à 35 jours de maturité.	91
4.1	Stratégie expérimentale appliquée dans cette étude. ■ : aqueux, <del>Graines</del> : voie abandonnée. (a) : broyage et maturité ; (b) : pré- traitement enzymatique ; (c) : extraction du mucilage. . . . .	101
4.2	Développement de la stratégie expérimentale - Étape 1. . . . .	102
4.3	(a) Effet de la pression de broyage sur le rendement en huile (◆) et la densité apparente (■) pour du lin pressé à 12 MPa et 50°C pendant une heure. (b) Effet de la densité apparente sur le rendement en huile pour du lin pressé à 12 MPa et 50°C pendant une heure. . . .	102
4.4	Effet de la pression de broyage sur la durée des deux première phase de pressage pour du lin pressé à 12 MPa et 50°C. . . . .	103
4.5	Effet de la pression de broyage sur le débit maximal pour du lin pressé à 12 MPa et 50°C. . . . .	104

4.6	Effet de la pression de broyage sur les modules de compressibilité pour du lin pressé à 12 MPa et 50°C. . . . .	105
4.7	Évolution de la teneur en eau des graines de lin au cours du développement. . . . .	106
4.8	Effet de la maturité (jours post-floraison) sur les courbes de relaxation des graines de lin et les paramètres les modélisant. . . . .	106
4.9	Effet de la maturité lors du pressage de graines broyées. . . . .	107
4.10	Développement de la stratégie expérimentale - Étape 2. . . . .	108
4.11	Développement de la stratégie expérimentale - Étape 3. . . . .	109
4.12	Quantité de matière sèche extraite avec une extraction aqueuse pour différents ratio eau/graine et avec le générateur de décharges électriques. . . . .	110
4.13	Solutions obtenues après chacun des trois traitements successifs de 10 minutes avec le générateur de décharges électriques de haute tension. . . . .	110
4.14	Développement de la stratégie expérimentale - Étape 4. . . . .	111
4.15	Développement de la stratégie expérimentale - Étape 5. . . . .	113
5.1	Courbes typiques de tension et de courant mesurées pendant une décharge de haute tension avec une distance inter-électrode de 5 mm. . . . .	118
5.2	Courbes typiques de tension et de courant mesurées pendant une décharge en l'absence d'arc électrique. . . . .	120
5.3	Pertes d'énergie au cours de la création de l'arc. . . . .	124
5.4	Évolution de la durée $t_{eff}$ de formation d'une décharge au cours d'une expérience. . . . .	126
5.5	Évolution de $Q$ (éq. 5.18), l'énergie d'une impulsion pendant une expérience. . . . .	127
5.6	Relation entre la durée de formation $t_{eff}$ et l'énergie $Q$ de la décharge. . . . .	128
5.7	Énergie cumulée $Q_{cumulée}$ pendant une expérience. . . . .	128
6.1	Courbes typiques de tension et de courant mesurées pendant une décharge de haute tension avec une distance inter-électrode de 5 mm. . . . .	135
6.2	Procédé d'extraction. . . . .	136

6.3	Effet du nombre d'impulsions sur la conductivité électrique et sur la matière soluble du système poudre/émulsion lors d'un traitement électrique du tourteau avec des décharges électriques de haute tension.	138
6.4	Évolution de la composition du résidu (■ : l'eau ; ■ : matière sèche) et de la répartition du système poudre/émulsion après la séparation centrifuge. . . . .	139
6.5	Effet du nombre d'impulsions sur la conductivité électrique et la matière soluble de l'émulsion produite à l'issu d'un traitement électrique du tourteau avec des décharges électriques de haute tension et d'une centrifugation. . . . .	139
6.6	Évolution de la viscosité de l'émulsion obtenue après centrifugation.	140
6.7	Relation entre la viscosité de l'émulsion et le °Brix mesurés dans le système poudre/émulsion (◆) et dans l'émulsion (●). . . . .	141
6.8	Évolution des paramètres $K$ (◆) et $n$ (■) du modèle rhéologique (éq. 6.2) pour l'augmentation de $\dot{\gamma}$ . . . . .	142
6.9	Évolution de $K_{\dot{\gamma}/\dot{\gamma}}$ (◆) et de $n_{\dot{\gamma}/\dot{\gamma}}$ (■) (éq. 6.2). . . . .	142
6.10	Effet du nombre de décharges électriques sur la quantité d'huile contenue dans le résidu solide. . . . .	143
6.11	Effet du nombre de décharges électriques sur la quantité de matière sèche contenue dans le résidu solide (■) et l'émulsion (◆). . . . .	144
6.12	Confrontation des modèles et des points expérimentaux de l'extraction de l'huile. . . . .	146
6.13	Confrontation du modèle et des points expérimentaux de la matière non grasse du résidu. . . . .	147
7.1	Procédé d'extraction utilisé lors du plan d'expériences. . . . .	152
7.2	Représentation d'un plan composite centré à 3 facteurs. . . . .	154
7.3	Diagramme de Pareto pour la matière grasse contenue dans le résidu.	160
7.4	Graphe de comparaison prédiction/observation pour la matière grasse du résidu final. . . . .	160
7.5	Effets principaux des facteurs sur la matière grasse du résidu final. .	162
7.6	Effet du pH et du ratio eau/tourteau sur l'huile du résidu final (g).	163

7.7	Effet du pH et de la durée sur l'huile du résidu final (g). . . . .	164
7.8	Effet de la température et de la durée sur l'huile du résidu final (g). . . . .	165
7.9	Diagramme de Pareto pour la matière sèche du résidu final. . . . .	167
7.10	Effets principaux des facteurs sur la quantité de matière sèche du résidu final. . . . .	167
7.11	Effet du ratio eau/tourteau et de la température sur la matière sèche du résidu final (g). . . . .	168
7.12	Diagramme de Pareto pour l'énergie totale consommée par expérimentation. . . . .	170
7.13	Effets des facteurs sur l'énergie totale consommée par expérimentation. . . . .	170
7.14	Relation entre la durée moyenne de formation $t_{eff}$ et l'énergie moyenne $Q$ de la décharge. . . . .	171
7.15	Effets principaux des facteurs sur l'énergie spécifique pour extraire l'huile du tourteau. . . . .	172
7.16	Effets principaux des facteurs sur l'énergie spécifique pour extraire l'huile du tourteau (analyse réalisée sans l'expérience N°29). . . . .	173
7.17	Diagramme de Pareto pour l'énergie spécifique de la matière non-grasse. . . . .	174
7.18	Effets principaux des facteurs sur l'énergie spécifique pour extraire la matière non-grasse du tourteau. . . . .	175
8.1	Procédé proposé de production d'huile de lin. . . . .	180
9.1	Procédé de traitement du lin textile. . . . .	205
9.2	Profils de BSA (Bovine Serum Albumine) obtenus par HPLC. . . . .	208
9.3	Graphe de comparaison prédiction/observation pour la matière sèche du résidu final. . . . .	211
9.4	Graphe de comparaison prédiction/observation pour l'énergie totale consommée par expérimentation. . . . .	211
9.5	Graphe de comparaison prédiction/observation pour l'énergie spécifique de la matière non-grasse. . . . .	213

# Liste des tableaux

2.1	Composition de l'huile de lin (Sultana, 1992). . . . .	17
2.2	Matériaux biologiques pressés, production mondiale et produits obtenus (Schwartzberg, 1997). . . . .	20
2.3	Caractéristiques de quelques équipements de pressage (Bouzrara, 2001). . . . .	22
2.4	Vitesse de propagation des streamers dans l'eau. . . . .	53
3.1	Composition des graines de lin. . . . .	63
3.2	Les différentes qualités de produits obtenus en fonction de la pression de broyage. . . . .	67
3.3	Préréglages du texturomètre pour des essais de relaxation. . . . .	89
3.4	Principales méthodes expérimentales employées au cours de cette étude. . . . .	93
5.1	Principaux résultats obtenus avec le modèle (éq. 5.1) dans une expérience de 2 500 impulsions. . . . .	125
6.1	Composition des graines et du tourteau de lin. . . . .	134
7.1	Correspondance entre les valeurs codées et les valeurs réelles des différents facteurs du plan d'expériences. . . . .	156
7.2	Analyse de la variance de la matière grasse du résidu final. . . . .	159
7.3	Coefficients de régression du modèle (en variables codées) de la matière grasse du résidu final. . . . .	161
7.4	Optimum trouvés pour produire un résidu final de différentes qualités. . . . .	161
7.5	Vue d'ensemble des résultats du plan d'expériences. . . . .	176

9.1	Classification du lin. . . . .	204
9.2	Vitesse moyenne des streamers entre pointe et plan (Sakamoto & Yamada, 1980). . . . .	207
9.3	Paramètres opératoires réels et codés. . . . .	209
9.4	Résultats des points expérimentaux pour le résidu final. . . . .	210
9.5	Analyse de la variance de la matière sèche du résidu final. . . . .	210
9.6	Coefficients de régression du modèle (en variables codées) de la matière sèche du résidu final. . . . .	211
9.7	Résultats des points expérimentaux pour l'énergie. . . . .	212
9.8	Analyse de la variance de l'énergie totale. . . . .	212
9.9	Coefficients de régression du modèle (en variables codées) de l'énergie totale consommée lors d'une expérimentation. . . . .	213
9.10	Analyse de la variance de l'énergie spécifique pour l'extraction de l'huile. . . . .	213
9.11	Coefficients de régression du modèle (en variables codées) de l'énergie spécifique pour l'extraction de l'huile. . . . .	213
9.12	Analyse de la variance de l'énergie spécifique pour l'extraction de la matière sèche. . . . .	214
9.13	Coefficients de régression du modèle (en variables codées) de l'énergie spécifique pour l'extraction de la matière sèche. . . . .	214

## RESUME EN FRANCAIS :

La réduction de l'émission de polluants dans l'environnement passe par la substitution des lubrifiants pétroliers par des biolubrifiants. Le but est de proposer un procédé d'extraction d'huile efficace, sans solvant organique et athermique. L'étude du broyage et de la maturité des graines sur le pressage a conduit à un rendement de 70%. Nous avons mis en lumière le verrou technologique que représente le mucilage (mélange de polysaccharides). Pour son extraction, une solution originale basée sur l'application de Décharges Electriques de Haute Tension (DEHT) dans l'eau est proposée et appliquée au tourteau obtenu à l'issue du pressage. L'optimisation de l'extraction aqueuse par DEHT (pH, température, ratio eau/tourteau, nombre d'impulsions) permet d'atteindre des rendements de 80 à 98%. En conclusion, le procédé proposé se compose des étapes suivantes : un broyage, un pressage, un blutage, deux traitements par décharge électrique suivis d'une centrifugation.

## MOTS-CLES :

Graine oléagineuse  
Séparation  
Champ électrique  
Emulsion

Linum usitatissimum  
Pressage  
Mucilage  
Tourteau