



Solvants alternatifs et techniques innovantes pour l'éco-extraction des huiles végétales à partir de graines oléagineuses

Anne-Gaëlle Sicaire

► To cite this version:

Anne-Gaëlle Sicaire. Solvants alternatifs et techniques innovantes pour l'éco-extraction des huiles végétales à partir de graines oléagineuses. Chimie théorique et/ou physique. Université d'Avignon, 2016. Français. NNT : 2016AVIG0260 . tel-03282269

HAL Id: tel-03282269

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03282269>

Submitted on 9 Jul 2021

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.

THESE

Pour obtenir le grade de Docteur en Sciences
de l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse

SPECIALITE : CHIMIE

Présentée et soutenue par

Anne-Gaëlle SICAIRE

Le 8 Juillet 2016

Solvants alternatifs et techniques innovantes pour l'éco-extraction
des huiles végétales à partir de graines oléagineuses

Directeurs de thèse : **Prof. Farid CHEMAT** et **Dr. HDR Maryline ABERT-VIAN**

Composition du jury :

M. Bruno ANDRIOLETTI	Professeur, UMR5246, CNRS, ICBMS, Université Lyon 1, France	<i>Rapporteur</i>
Mme Pascale SUBRA-PATERNAULT	Directeur de Recherche, CNRS, UMR5248, CBMN, Pessac, France	<i>Rapporteur</i>
M. Jean-François MAINGONNAT	Directeur de Recherche, UMR408, INRA, Université d'Avignon, France	<i>Président</i>
M. Sergueï NIKITENKO	Directeur de Recherche, CNRS ICSM Marcoule, Bagnols-sur-Cèze, France	<i>Examinateur</i>
M. Frédéric FINE	Terres Inovia, Pessac, France	<i>Invité</i>

REMERCIEMENTS

Après la rédaction de tout mon manuscrit, écrire ces remerciements m'apparaît finalement comme la partie la plus délicate. Malgré un certain nombre de difficultés inhérentes à tout travail et j'imagine à toute thèse, ces trois dernières années ont été ponctuées de beaucoup de bons moments, des moins bons aussi, mais je vais essayer de ne garder que le meilleur. J'ai rencontré des personnes formidables qui m'ont soutenue, qui m'ont fait confiance et qui m'ont donné la motivation pour aller jusqu'au bout de cette aventure.

Je tiens dans un premier temps à exprimer mes sincères remerciements à l'ensemble des membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail.

Merci à Farid qui m'a offert l'opportunité de réaliser cette thèse et d'intégrer le GREEN. Merci pour votre confiance et tous vos conseils. Merci aussi pour toutes vos idées et votre encadrement tout au long de ces trois années qui m'ont permis d'aboutir à ce résultat aujourd'hui.

Un très grand merci à mes partenaires industriels Terres Inovia, Olead et Saipol pour avoir soutenu ce projet. Je souhaite remercier Sylvain Tostain et Pierre Chervier. Je suis très reconnaissante que vous ayez suivi mon travail et que vous y ayez apporté vos conseils et votre expertise.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Patrick pour toutes ses connaissances, sa disponibilité et ses conseils avisés sur l'ensemble de mon travail. C'est en partie grâce à vous que j'ai eu envie de continuer sur ce projet de thèse après mon stage.

Un ENORME merci aussi à Frédéric. J'aurais tellement de choses à dire que ça serait trop long de le faire ici. Je vais me contenter de te remercier très sincèrement pour ton soutien, tes conseils, ta confiance. J'espère que mon travail et moi-même avons été à la hauteur de ce projet. Plus qu'un SC (;-) , tu es vraiment devenu un ami. Mention spéciale aux congrès, aux repas avec Fafa et tout le reste et surtout, «A la bonne tienne ! »

Merci aussi à toute l'équipe de Pessac, avec une pensée particulière pour Laetitia, qui, plus qu'une collègue, est aussi devenue une amie. J'espère (fingers crossed !) que l'on repartagera le même bureau d'ici peu !

Je ne peux pas écrire ces remerciements sans remercier l'ensemble de l'équipe GREEN que ce soient les MCF : Anne-Sylvie, Sandrine, Njara avec qui j'ai pu échanger et partager beaucoup de bons moments. Mais aussi Karine et Manu, pour votre aide au labo. Un énorme merci pour tout votre soutien et votre patience. Nos discussions vont me manquer. Je n'oublierai pas non plus Cyril et Simon, (même si vous n'êtes pas GREEN^^) merci pour votre aide, votre bonne humeur et toutes nos discussions sur des sujets pas toujours professionnels ;)

Je remercie très sincèrement mes collègues et amis doctorants, post-doctorants et stagiaires qui ont été mes piliers ces 3 ans. Merci très spécial donc à Cassandra (ma bibiz),

Magali, Célinette, Aurélia, Alaïce, Caroline, Emilie, Clément, Léa, Vincent, Lolo, Aurore, Ying, Emna, Meryem, Natacha, Dima, Mohammad, Edinson, Aïssata, Sheiraz, Pure, J-T, Alice A, Loïc F et sûrement beaucoup d'autres que j'oublie et qui se reconnaîtront, avec qui j'ai tout partagé, les bons moments et les mauvais, ces 3 dernières années. Vous allez me manquer !

Pensée particulière aux enseignants avec qui j'ai réalisé mes heures de monitorat qui ont été très enrichissantes pour moi donc merci beaucoup à Fabien, Sandrine et Valérie.

Merci aussi à tous mes amis d'ici et ailleurs, en particulier les TrafFicants, Justine, Leslie,... je ne pourrai pas citer tout le monde mais je ne vous oublie pas.

Une grosse pensée pour toute la team Sicaire, c'est-à-dire mes parents, Fanny (+Jérôme), Patrick, Jeannot et Typhon, en particulier pour ces derniers mois.

Et pour finir, même si tu ne seras pas là pour cette dernière étape, un merci très particulier à toi, Mathieu, pour toutes ces années à tes côtés.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Articles

- **Ultrasound induced green solvent extraction of oil from oleaginous seeds.**
Sicaire A.-G., Vian M., Fine F., Carré P., Tostain S., Chemat F. *Ultrasound Sonochemistry*. 2016 ; 31 : 319-329.
- **Alternative Bio-Based Solvents for Extraction of Fat and Oils: Solubility Prediction, Global Yield, Extraction Kinetics, Chemical Composition and Cost of Manufacturing.**
Sicaire A.-G., Vian M., Fine F., Joffre F., Carré P., Tostain S., Chemat F. *International Journal of Molecular Sciences*. 2015 ; 16(4) : 8430-8453.
- **Experimental approach versus COSMO-RS assisted solvent screening for predicting the solubility of rapeseed oil.**
Sicaire A.-G., Vian M., Fine F., Carré P., Tostain S., Chemat F. *Oilseeds & fats Crops and Lipids*. 2015 ; 22(4) D404.
- **Quelques éléments marquants du 13e congrès EuroFedLipid (Florence, 27–30 septembre 2015).**
Deyrieux C., Sicaire A.-G., Couëdalo L., Durand E., Lacoste F., Le Guillou C., Pintori D., Régis J., Vaysse C., Fine F. *Oilseeds & fats Crops and Lipids*. 2016.

Chapitres d'ouvrages

- **2-Methyltetrahydrofuran: Main Properties, Production Processes, and Application in Extraction of Natural Products.**
Sicaire A.-G., Abert Vian M., Filly A., Li Y., Bily A., Chemat F. Dans : *Alternative Solvents for Natural Products Extraction* (Springer), 2014 ; 253-268.
- **HACCP and HAZOP in Ultrasound Food Processing.**
Sicaire A.-G., Vian M., Fine F., Chemat F. Dans : *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry* (Springer), 2016, à paraître.
- **COSMO-RS assisted solvent screening for green extraction of natural products.**
Sicaire A.-G., Filly A., Abert Vian M., Fabiano-Tixier A.-S., Chemat F. Dans : *Handbook of Green Chemistry* (Wiley), 2016, à paraître.

Communications lors de congrès

- **2-Methyltetrahydrofuran as alternative to hexane for extraction of vegetable oils: laboratory and pilot plant scale studies.** Eurofed Lipid, Septembre 2014, Montpellier, France.
- **Solvants alternatifs au n-hexane pour l'extraction d'huiles végétales.** La chimie du végétal et la chimie pour le végétal, janvier 2015, Montpellier, France.
- **Alternative solvents to n-hexane for the extraction of vegetable oils using Hansen Solubility Parameters and COSMO-RS.** ISGC15, Mai 2015, La Rochelle, France.
- **Alternative bio-based solvents to n-hexane for the extraction of rapeseed oil: Theoretical COSMO-RS simulations and experimental substitution investigation from laboratory to pilot plant scale.** AOCS, Mai 2015, Orlando, USA.
- **Theoretical COSMO-RS simulations and experimental screening of alternative bio-based solvents to n-hexane for the extraction of rapeseed oil.** Workshop on alternative solvents, Juin 2015, Avignon, France.
- **Intensification de l'extraction d'huile végétale assistée par ultrasons.** JSUP, Juillet 2015, Besançon, France.
- **Ultrasound-assisted intensification of the extraction of vegetable oil.** Eurofed Lipid, Septembre 2015, Florence, Italie.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	11
Chapitre I. L'Eco-extraction des huiles végétales	16
I.1 Introduction	17
I.2 Matières premières : Favoriser des matières premières renouvelables et les bonnes pratiques d'exploitation associées	21
I.2.1 Constat	21
I.2.2 Bonne pratiques.....	21
I.2.3 Success stories.....	22
I.3 Solvants : Privilégier les solvants issus de ressources renouvelables aux effets indésirables limités sur l'homme et l'environnement et dont le recyclage est maximisé ..	31
I.3.1 Constat	31
I.3.2 Bonne pratiques.....	32
I.3.3 Success stories.....	32
I.4 Procédés : Mettre en œuvre des procédés plus efficaces, économiques, sûrs et respectueux de l'homme et de l'environnement	39
I.4.1 Constat	39
I.4.2 Bonne pratiques.....	39
I.4.3 Success stories.....	40
I.5 Coproduits et déchets : Tendre vers l'exploitation complète et totale de la ressource en privilégiant la valorisation des coproduits et en réduisant les effluents et déchets ultimes	50
I.5.1 Constat	50
I.5.2 Bonne pratiques.....	51
I.5.3 Success stories.....	51
I.6 Conclusion	59
Références	60
Chapitre II. Matériels and méthodes	76
II.1 Solvants et réactifs	77
II.1.1 Solvants pour l'extraction	77
II.1.2 Produits et standards utilisés pour les analyses	77
II.2 Biomasse : le colza	79
II.3 Procédés d'extraction	80
II.3.1 Extraction conventionnelle	80
II.3.2 Extraction assistée par ultrasons	83
II.3.3 Extractions avec des solvants alternatifs	84
II.3.4 Extraction avec chauffage micro-ondes.....	87

II.4 Méthodes analytiques.....	89
II.4.1 Analyses de la matrice	89
II.4.2 Analyses des extraits lipidiques	90
Références	97
Chapitre III. US-assisted intensification of the extraction of vegetable oil	98
III.1 Introduction	99
III.2 Ultrasound: generalities and theory	99
III.2.1 Ultrasound principle	99
III.2.2 Cavitation.....	100
III.2.3 Influencing parameters.....	102
III.2.4 Instrumentation.....	104
III.3 Article: Ultrasound induced green solvent extraction of oil from oleaginous seeds	106
Abstract	106
Nomenclature.....	107
III.3.1 Introduction	108
III.3.2 Materials and methods.....	110
III.3.3 Results and discussion	115
III.3.4 Conclusion	129
References.....	130
Chapitre IV. Alternative solvents for the extraction of vegetable oils.....	136
IV.1 Introduction	137
IV.2 Solvents for green extraction	140
IV.2.1 Definition.....	140
IV.2.2 Solute/solvent interaction.....	140
IV.2.3 Substitution concept	141
IV.2.4 Panorama of alternative solvents for extraction	142
IV.3 Prediction of solubility – Decision tools	147
IV.3.1 Hansen Solubility Parameters	147
IV.3.2 COSMO-RS approach.....	149
IV.4 HSP and COSMO-RS assisted extraction of rapeseed oil.....	155
IV.4.1 Prediction study	155
IV.4.2 Experimental study: Soxhlet extractions of rapeseed oil	159
IV.4.3 Solvent selection	162
IV.4.4 MeTHF as alternative to n-hexane for the extraction of vegetable oils	166
IV.5 Conclusions.....	177
References.....	178

Chapitre V. Microwave-assisted extraction of vegetable oil.....	185
V.1 Introduction	186
V.2 What are microwaves?	186
V.2.1 Principle of microwave heating	186
V.2.2 Instrumentation.....	188
V.2.3 Phenomena occurring with microwave heating	189
V.2.5 Applications of microwaves in extraction	192
V.3 Experimental study: Microwave assisted extraction of rapeseed oil	196
V.3.1 Material and methods	196
V.3.2 Results and discussion	196
V.4 What can be the effect of microwaves on the extract?.....	202
V.4.1 Activation theories.....	202
V.4.2 Theory of activation energy	203
V.4.3 Impact of MW on lipid extracts	203
V.5 Regulation and security.....	206
V.5.1 HACCP approach.....	206
V.5.2 HAZOP approach.....	208
V.6 Conclusion.....	210
References	211
CONCLUSION GENERALE	215
Liste des Figures et Tableaux	219

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs années, les procédés industriels sont au cœur de préoccupations environnementales et sociétales. La publication des 12 principes de la chimie verte par Anastas¹ en 1998 suivis des 12 principes de l'ingénierie verte², ont défini les bases de la mise en œuvre de procédés plus modernes et durables. Ceux-ci visent à interpeller les industriels de la chimie sur l'importance de faire évoluer leurs procédés de production, et notamment les procédés d'extraction, grâce à des innovations technologiques afin de répondre aux problématiques actuelles. En effet, l'épuisement des ressources fossiles, l'émission de composés organiques volatils, le réchauffement climatique, l'impact économique, ou encore l'impact sur la santé humaine et l'environnement sont devenus des enjeux majeurs dans la mise en œuvre des procédés.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent complètement dans cette problématique. L'objectif premier était la substitution des solvants pétroliers utilisés dans les procédés d'extraction de produits naturels par des solvants plus « verts » grâce à une approche expérimentale mais aussi prédictive pour évaluer l'affinité des composés d'intérêt vis-à-vis d'un solvant à l'aide de logiciels de simulations. L'hexane industriel, d'origine pétrolière et dangereux pour la santé, est très vite devenu le solvant cible de cette étude car il est le solvant de choix pour bon nombre de procédés d'extraction et notamment pour l'extraction des huiles végétales. C'est dans ce contexte qu'est née une collaboration avec les acteurs de la filière oléagineuse : Terres Inovia (l'institut technique des producteurs d'oléagineux, de protéagineux, de chanvre et de leurs filières), SAIPOL (filiale du groupe AVRIL spécialisée dans la trituration de graines oléagineuses) et OLEAD (atelier de trituration pour la production, la recherche et le développement pour la filière oléagineuse). L'objectif commun retenu par l'ensemble des partenaires a été l'amélioration du procédé conventionnel d'extraction par solvant des huiles végétales, Figure 0-1, plus spécifiquement appliqué à l'huile de colza, grâce à des techniques innovantes d'éco-extraction (ultrasons, micro-ondes...) ainsi qu'à des solvants alternatifs à l'hexane, plus respectueux de l'environnement et de la santé.

¹ P.T. Anastas, Warner, John Charles, Green chemistry: theory and practice, Oxford University Press, Oxford [England]; New York, 1998.

² P.T. Anastas, J.B. Zimmerman, Peer Reviewed: Design Through the 12 Principles of Green Engineering, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 94A–101A. doi:10.1021/es032373g

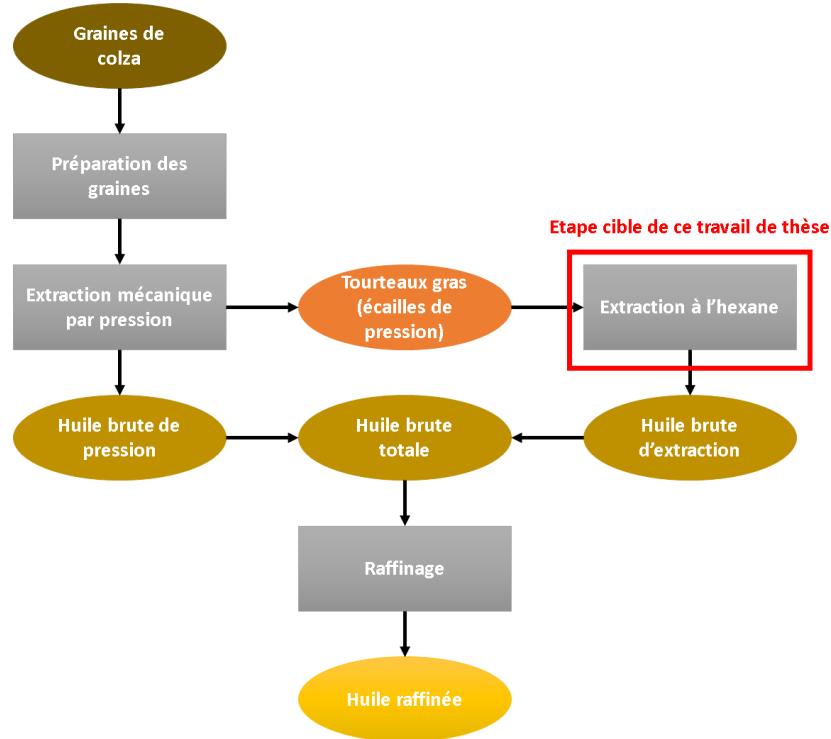


Figure 0-1 : Etape cible des travaux de thèse dans le procédé de trituration des graines de colza

Le manuscrit est décliné en cinq chapitres.

Le chapitre I présentera une étude bibliographique sur l'éco-extraction des huiles végétales issues de graines oléagineuses. Après avoir introduit l'éco-extraction et ses principes, ce chapitre s'articulera autour de quatre grands axes impliqués dans le procédé de trituration de l'huile : la matière première, l'utilisation de solvants d'extraction, le procédé global de trituration et les coproduits qui en découlent. Pour chaque item un constat de la situation actuelle sera dressé, les « bonnes pratiques » à mettre en œuvre selon une démarche d'éco-extraction seront proposées et enfin des exemples de « success stories » initiées dans ce domaine seront présentés.

Le chapitre II s'attachera à décrire la méthodologie expérimentale adoptée tout au long de ces travaux en présentant les différents techniques et protocoles utilisés pour l'extraction des lipides que renferment les huiles de graines oléagineuses ainsi que les différentes méthodes d'analyses pour la caractérisation (qualitative et quantitative) de la matière première et des extraits obtenus.

Le chapitre III proposera l'intensification du procédé actuel d'extraction d'huile de colza à partir de tourteaux (issus de l'étape d'extraction mécanique), utilisant l'hexane comme

solvant, grâce à l'utilisation d'ultrasons (Figure 0-2). Un plan d'expériences permettra de définir les paramètres d'extraction (intensité ultrasonore, température et ratio solide/liquide) optimaux pour maximiser le rendement lipidique. Trois concepts d'extraction multi-étages à courants croisés seront ensuite développés afin d'étudier l'impact de l'apport d'un ou plusieurs étages ultrasons sur le procédé. Les analyses qualitatives et quantitatives des extraits lipidiques obtenus seront également présentées ainsi qu'une première évaluation technico-économique de l'utilisation d'un étage ultrasons dans le procédé d'extraction d'huile à partir de graines oléagineuses.

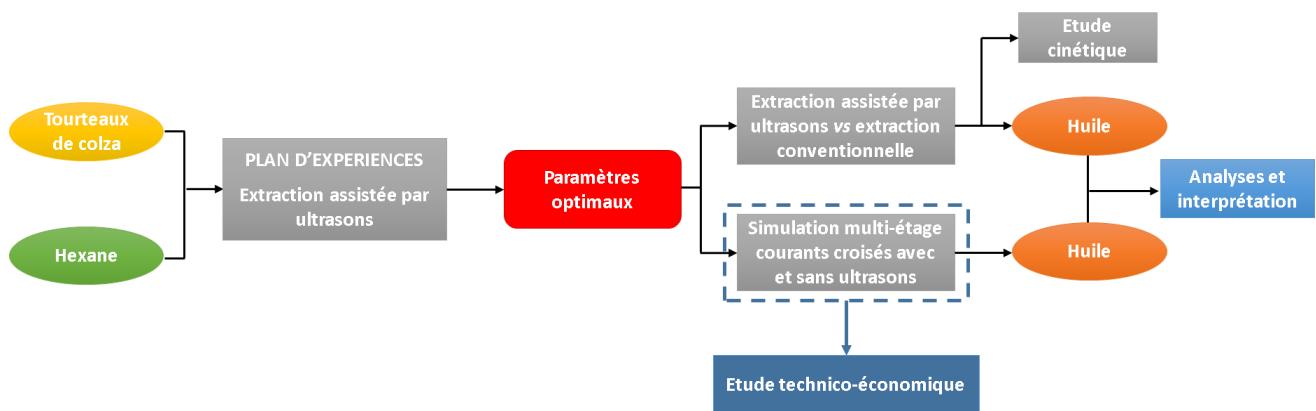


Figure 0-2 : Extraction assistée par ultrasons

Le chapitre IV présentera l'évaluation de l'efficacité de huit solvants alternatifs (2-méthyltetrahydrofurane, méthoxycyclopentane, carbonate de diméthyle, isopropanol, éthanol, acétate d'éthyle, p-cymène et d-limonène) pour l'extraction d'huile de colza, en comparaison à l'hexane pris comme solvant de référence. Cette étude a été réalisée selon une approche expérimentale mais aussi prédictive avec l'emploi des paramètres de solubilité de Hansen et du modèle COSMO-RS basé sur des calculs de chimie quantique et de thermodynamique statistique. Cette approche théorique à l'aide de ces deux outils a pour but de simuler la dissolution de composés d'intérêt dans différents solvants ou mélanges de solvants afin de comprendre les différents mécanismes et interactions mis en jeu entre le soluté et le solvant. Le « meilleur » solvant sera ensuite identifié et une étude globale de ses performances à l'échelle laboratoire jusqu'à l'échelle pilote (cinétique, technique, économique) sera décrite (Figure 0-3).

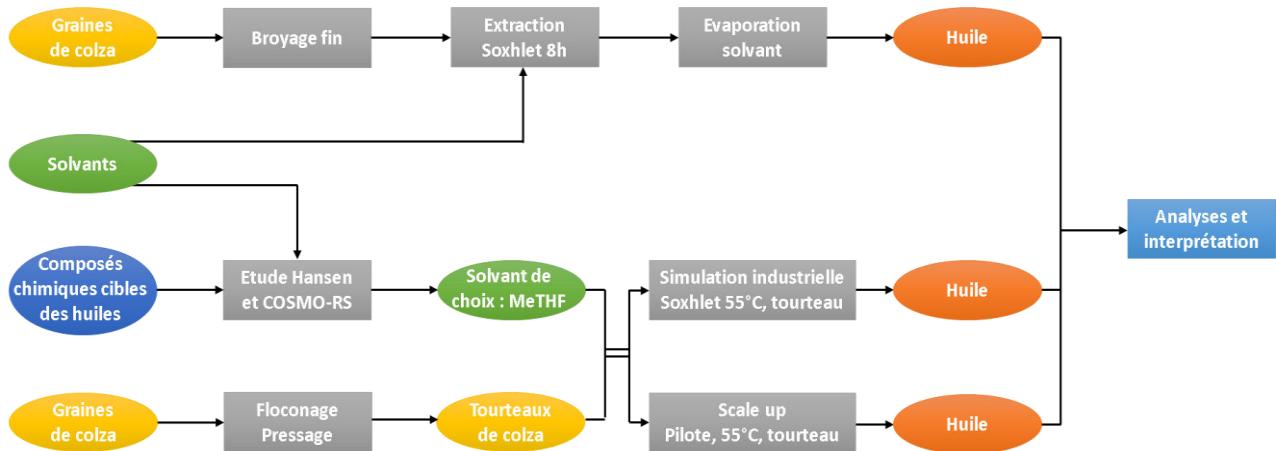


Figure 0-3 : Extraction par solvants alternatifs à l'hexane

Le chapitre V décrira enfin l'utilisation de différents couples solvant/extraction assistée par micro-ondes pour l'extraction d'huile de colza à partir d'écailles de pression (Figure 0-4). Les quatre solvants étudiés sont : le 2-méthyltétrahydrofurane, l'isopropanol, l'éthanol et l'acétate d'éthyle. Les extraits obtenus grâce à ces nouveaux systèmes micro-ondes/solvant alternatif seront comparés qualitativement et quantitativement à ceux obtenus par extraction à l'hexane (assistée ou non par micro-ondes). L'aspect sécurité de mise en œuvre du procédé micro-ondes sera aussi abordé.

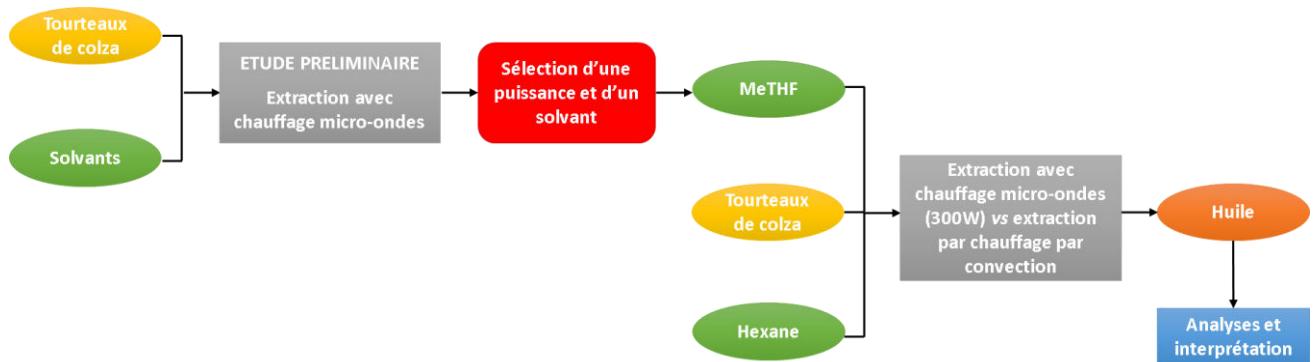


Figure 0-4 : Extraction par chauffage micro-ondes

Enfin, les conclusions essentielles sur l'ensemble de ce travail ainsi que les perspectives de sa continuité seront dégagées.

Chapitre I. L'Eco-extraction des huiles végétales

I.1 Introduction

Les huiles végétales contenues dans les graines oléagineuses sont un des principaux ingrédients utilisé dans l'industrie agroalimentaire mais aussi dans une diversité d'applications industrielles telles que la production de biocarburant [1].

Depuis 2004, le marché mondial des huiles végétales suit celui de l'huile de palme dont la production a presque triplé depuis 1997 [2] ; elle est passée de 17.9 millions de tonnes à plus de 53 millions de tonnes en 2012 [3]. Cette croissance de l'huile de palme mais aussi de palmiste est supérieure à celle de toutes les autres huiles et est à l'origine d'une déforestation massive qui génère des problèmes sociaux et environnementaux. Bien que moins spectaculaire, la croissance des huiles de colza, soja ou tournesol a également été remarquable. Ces dernières sont les principales huiles produites en France. En effet, l'huile de colza est à la troisième place des huiles végétales les plus consommées mondialement, derrière l'huile de palme et l'huile de soja, et figure à la première place en Europe et en France. Leur production a augmenté de façon continue au cours des dernières décennies comme le montre la Figure I-1, et devrait continuer de croître [4].

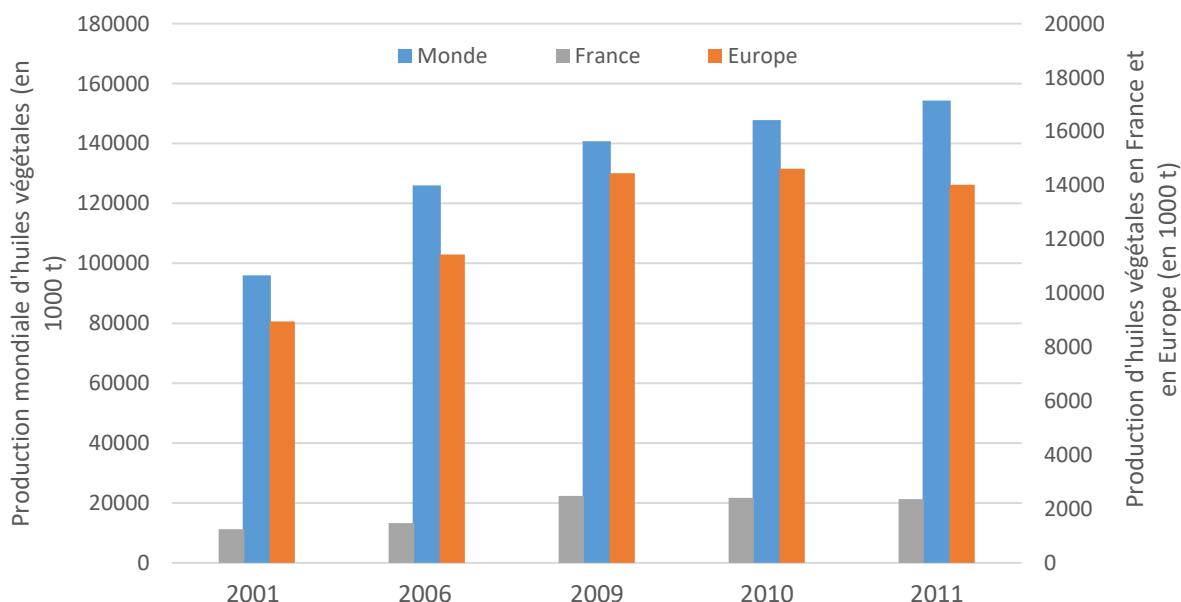


Figure I-1 : Evolution de la production d'huiles végétales [4]

En France, les deux productions métropolitaines les plus importantes sont le colza et le tournesol. La trituration industrielle de ces graines oléagineuses comporte plusieurs étapes dont la préparation des graines (aplatissage, conditionnement thermique) et l'extraction par pression et/ou par solvant.

Historiquement, l'extraction de l'huile est réalisée mécaniquement, par pression [5]. Cependant, les matrices contenant plus de 30% d'huile, comme le colza qui en contient près de 50%, doivent subir d'autres opérations afin de récupérer le maximum d'huile disponible.

Le procédé classique de trituration (Figure I-2) débute par une étape de nettoyage des graines afin d'éliminer des corps étrangers potentiels. Celle-ci est suivie par une étape de conditionnement à 50-60°C pour augmenter leur plasticité. Les graines sont ensuite aplatis ; cette opération a pour but d'augmenter leur surface pour aider la libération l'huile. Les flocons alors obtenus sont soumis à une étape de cuisson pendant 20 à 60 minutes à 90-120°C. Cette étape produit des changements importants dans la cellule, comme l'inactivation de certaines enzymes mais aussi la destruction des corps huileux, générant des gouttelettes d'huile pouvant diffuser à travers les parois membranaires. En conséquence, l'extraction mécanique par pressage qui suit l'étape de cuisson permet la récupération de 65 à 70% de l'huile contenue dans les graines. Elle permet la poursuite de la destruction de la paroi cellulaire nécessaire pour obtenir un taux élevé de récupération de l'huile dans le gâteau de pression [6,7]. Celui-ci est ensuite extrait avec du solvant dans des extracteurs à contre-courant afin de récupérer l'huile restante. A la fin de cette étape d'extraction, l'huile résiduelle dans les tourteaux est généralement inférieure ou égale à 1%. Le solvant utilisé pour cette étape est un mélange d'hydrocarbures, d'origine pétrolière, contenant 40 à 60% de *n*-hexane classé CMR 2 par le règlement REACH [8]. Le solvant est ensuite évaporé et recyclé et l'huile brute obtenue est raffinée pour éliminer différentes impuretés ou composés indésirables. Le but est d'obtenir une huile stable et propre à la consommation ; elle peut aussi subir des transformations ultérieures permettant de modifier ses propriétés physico-chimiques et lui conférant des propriétés technologiques différentes. Au cours du procédé industriel, la consommation d'hexane est de l'ordre de 1 litre par tonne de graines triturées.

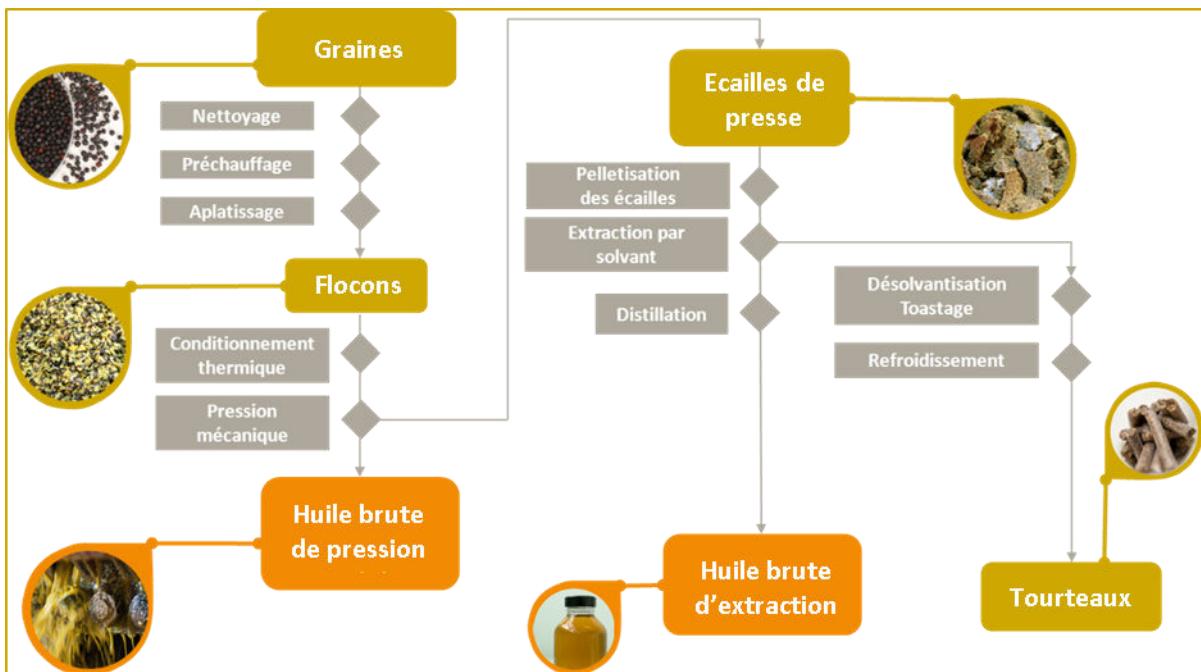


Figure I-2 : Opérations unitaires du procédé de trituration de graines oléagineuses [9]

Ces dernières années, l'intérêt croissant porté aux considérations environnementales et à la sécurité des procédés pose la question de l'utilisation de solvants pétrochimiques nocifs non renouvelables tels que l'hexane, mais aussi de la quantité d'énergie investie dans le procédé de trituration. En effet, au cours des 20 dernières années, les procédés respectant les douze principes fondateurs de la « chimie verte » [10] ainsi que les douze principes de l'ingénierie verte [11] ont connu un essor remarquable. Le développement de nouvelles technologies d'extraction dans l'industrie chimique, pharmaceutique, cosmétique et alimentaire est lié aux exigences de la protection de l'environnement, la santé publique et au besoin de minimiser la consommation énergétique des procédés.

C'est dans ce contexte, qu'ont été définis en 2010, l'éco-extraction et ses 6 principes (Figure I-3). Selon la définition adoptée par les acteurs académiques et industriels du domaine de l'extraction des produits naturels, l'éco-extraction est « basée sur la découverte et la conception de procédés d'extraction permettant de réduire la consommation énergétique, mais aussi l'utilisation de solvants alternatifs et des ressources végétales renouvelables, tout en garantissant un produit/extrait sûr et de qualité » [12].

- Principe 1 :** Favoriser l'innovation par la sélection variétale et l'utilisation de ressources végétales renouvelables.
- Principe 2 :** Privilégier les solvants alternatifs et principalement ceux issus des agro-ressources.
- Principe 3 :** Réduire la consommation énergétique par l'assistance de technologies innovantes et favorise la récupération d'énergie.
- Principe 4 :** Favoriser la création de coproduits au lieu de déchets pour intégrer la voie de la bio- ou agro-raffinerie.
- Principe 5 :** Réduire les opérations unitaires grâce à l'innovation technologique et favoriser les procédés sûrs, robustes et contrôlés.
- Principe 6 :** Privilégier un produit non dénaturé, biodégradable, sans contaminants et surtout porteur de valeurs : « éco-extrait ».

Figure I-3 : Les 6 principes de l'éco-extraction [12]

Dans la continuité et afin d'anticiper une possible évolution de la réglementation, les industriels de la filière oléagineuse, sous l'impulsion de Terres Inovia, souhaitent apporter des solutions pour rendre le procédé de trituration plus respectueux de l'environnement.

Le but de ce chapitre est de définir les bonnes pratiques à mettre en œuvre pour l'éco-extraction des huiles végétales et de donner des exemples de success stories développées au cours des dernières années ou en cours de développement. Sur la base des 6 principes de l'éco-extraction, dans notre cas, 4 grands axes seront développés :

1. La matière première
2. L'utilisation des solvants d'extraction
3. Le procédé global de trituration pour l'extraction de l'huile des tourteaux (opérations unitaires, consommations énergétiques)
4. Les coproduits et déchets générés.

I.2 Matières premières : Favoriser des matières premières renouvelables et les bonnes pratiques d'exploitation associées

I.2.1 Constat

Afin de répondre aux besoins de l'industrie agroalimentaire, cosmétique ou de la chimie verte, la production d'huile végétale est en constante augmentation ; elle est passée d'environ 96000 kt en 2001 à plus de 154000 kt en 2011 [4]. Elle doit prendre en compte un certain nombre de problématiques, comme le respect de l'environnement et de la santé humaine ou la production avec de hauts rendements, qui sont des enjeux essentiels pour les industriels de la filière. Bien que ces ressources soient considérées comme renouvelables, certaines cultures oléagineuses peuvent induire des problèmes environnementaux. Ceux-ci peuvent être dus à l'utilisation de pesticides qui peuvent aussi avoir un impact sur la santé humaine ou encore lorsque les cultures se font au détriment de la végétation naturelle à l'exemple de la production d'huile de palme et de palmiste qui génère une déforestation massive en Asie du Sud-Est et donc une dégradation substantielle de la biodiversité [13].

Ainsi, la préservation des ressources est aujourd'hui devenue un défi majeur qui nécessite d'intégrer la matière première dans la vision industrielle, avec une approche écosystémique notamment grâce au diagnostic social, sociétal, environnemental et économique, et la mise en œuvre d'orientations positives pour l'homme et l'environnement.

I.2.2 Bonnes pratiques

Pour limiter l'impact sur l'environnement et produire des huiles végétales répondant aux valeurs de l'éco-extraction, un certain nombre de bonnes pratiques doivent être mises en œuvre du point de vue des matières premières [14]:

1. Intégrer la matière première selon une vision écosystémique incluant un diagnostic social/sociétal, environnemental et économique.
2. S'appuyer sur des référentiels comme l'ISO 26000 ou relatifs au suivi de la production.
3. Mettre en œuvre des protocoles visant à favoriser la performance de la ressource par la sélection variétale. On cherchera notamment à augmenter les rendements, produire des variétés contenant certains composés d'intérêt cibles ou encore sélectionner des variétés adaptées à la région et au climat.

4. Soutenir la technologie des traitements de semences qui permettent une production des cultures économes en produits phytosanitaires et ainsi répondre aux exigences d'une agriculture plus respectueuse de l'environnement et des hommes grâce à des variétés résistantes aux bio-agresseurs.
5. Eviter les cultures sources de pollution, menaces pour la biodiversité et en concurrence avec la végétation ou les cultures vivrières locales.
6. Mieux gérer et valoriser les intrants lors de la culture (eau, produits phytosanitaires).
7. Valoriser les bénéfices santé des oléagineux et valoriser la diversité des produits que l'on peut en obtenir (pour élargir les ressources végétales).

I.2.3 Success stories

Ces dernières années, de nombreux progrès ont été réalisés au niveau de la sélection variétale mais aussi dans la mise en œuvre d'une agriculture plus raisonnée notamment pour la production de biocarburant. Cette partie présente différents exemples d'avancées technologiques et sociétales, au niveau des cultures et des matières premières, qui permettent d'apporter des réponses aux problématiques de développement durable et d'éco-extraction des huiles végétales.

I.2.3.1 Sélection variétale

Comme suggéré par PROLEA, plateforme de communication de la filière des huiles et protéines végétales françaises, bien choisir la variété est un gage de performance économique et de maîtrise des intrants et des produits phytosanitaires. Tirer parti des innovations variétales et raisonner le choix de la variété en fonction de la région permet de gagner en productivité et de gérer les aléas climatiques [15]. Dans le cas du colza, suivant les débouchés envisagés (alimentaire, biocarburant...), les variétés sont différentes et comportent des spécificités propres notamment au niveau du profil en acide gras. La création d'une nouvelle variété de colza nécessite 7 à 12 ans de recherche et sélection [16]. C'est pourquoi, afin d'être en mesure d'anticiper les besoins de demain, les sélectionneurs sont en relation constante avec tous les utilisateurs du colza pour déterminer les critères d'amélioration. Ceux-ci prennent en compte la régularité/ l'amélioration des rendements, l'adaptation des profils lipidiques selon les applications, la lutte contre les maladies, la mise au point de variétés économes en fertilisants et produits phytosanitaires ou encore la sélection de variétés résistantes à la sécheresse [16].

I.2.3.1.1 Adaptation au changement climatique

Le changement climatique présente 3 principales menaces pour la production agricole :

1. L'apparition de nouveaux insectes prédateurs et de nouvelles maladies.
2. L'augmentation et l'intensification des stress.
3. La modification du paysage agricole, en réponse aux variations de température.

Avec le changement climatique, de nouveaux prédateurs ou parasites, comme par exemple des insectes ou des champignons responsables de la nécrose de la tige chez le colza, font leur apparition. C'est pourquoi la recherche de résistance ou de tolérance aux « ravageurs » constitue l'une des priorités de la recherche pour l'amélioration des plantes. En effet, les variétés modernes de plantes sont beaucoup plus résistantes aux maladies que les variétés anciennes, ce qui est notamment le cas pour le colza dont certaines variétés sont très peu sensibles au phoma. La résistance naturelle aux maladies permet ainsi de réduire l'utilisation de pesticides.

La résistance au stress climatique est aussi l'un des enjeux de la recherche sur les matières premières ; les productions agricoles doivent pouvoir s'adapter au raccourcissement des périodes d'ensoleillement, à l'augmentation des températures ou encore à l'intensification des épisodes de sécheresse. La force de la création variétale moderne est d'anticiper les conditions extrêmes que les plantes peuvent rencontrer [17].

- **Colza résistant au phoma**

Le phoma est l'une des maladies les plus préjudiciables pour le colza. C'est un champignon qui se manifeste par des macules sur les feuilles à l'automne (Figure I-4). A la sortie de l'hiver, une nécrose au collet peut apparaître et provoquer la rupture du bas de la tige et le dessèchement de la plante. Les pertes de rendement peuvent atteindre 50% notamment quand la nécrose intervient précocement [18].



Figure I-4 : Phoma du colza [16]

Bien que la sélection variétale sur le colza ait commencé à la fin du XIXème siècle, c'est à partir des années soixante, après les grosses attaques de phoma sur les cultures, que la sélection d'une variété résistante a été entreprise. C'est ainsi qu'a été découverte dans les années 1970 la première variété résistante au phoma, Major, sélectionnée par l'INRA en 1971 [19]. Par la

suite, dans les années 1990, des travaux sur la génétique de l'interaction colza/phoma ont permis l'identification de facteurs de résistance spécifique : le gène *Rlm1* [20]. La résistance actuelle des variétés de colza vis-à-vis du phoma résulte de la présence de 2 types de résistances : des résistances spécifiques et des résistances quantitatives. Les résistances spécifiques sont efficaces contre les pathogènes non virulents et peuvent donc être contournées. Les résistances dites quantitatives sont peu exposées aux phénomènes de contournement et confèrent ainsi une résistance stable dans le temps [21]. *Rlm1* est au fil du temps devenue inefficace ce qui a conduit à la recherche et l'identification d'autres gènes de résistance spécifique comme le gène *Rlm7* dans les années 2000 et qui apparait comme totalement efficace. Cependant depuis quelques années le contournement de ce gène est amorcé par des souches de phoma virulentes mais le niveau de résistance quantitative chez les variétés s'est fortement amélioré ce qui permet de contrôler la maladie. De plus, des travaux récents illustrent la nécessité de combiner lutte génétique et pratiques agronomiques pour accroître la durabilité des résistances variétales [22].

- **Amélioration de la productivité du tournesol sous contrainte d'alimentation en eau**

Dans un contexte général de changement climatique, l'agriculture doit s'adapter aux nouvelles contraintes environnementales et notamment à la raréfaction de l'eau. Le tournesol, par sa faible exigence en eau, est une des solutions disponibles pour faciliter l'adaptation de la filière oléagineuse à ces évolutions. Améliorer sa résistance et ses caractéristiques agronomiques en conditions de sécheresse représente donc aujourd'hui un enjeu environnemental majeur. De plus, la production mondiale de graines oléagineuses, notamment de tournesol, doit faire face à une demande croissante ; c'est pourquoi il est crucial d'améliorer les rendements par des approches innovantes. En effet, la production mondiale de graines de tournesol a fortement progressé depuis 20 ans, en passant de 22 millions de tonnes (Mt) produits en 1990 sur 16,4 millions d'hectares (Mha) à 32,7 Mt produits en 2010 sur 24,1 Mha [23]. Un exemple de réponse à ces enjeux environnementaux et sociétaux est la création du Programme d'Investissements d'Avenir Biotechnologies et Biosources SUNRISE, qui réunit l'ensemble des acteurs publics et privés de la filière tournesol [24]. Le but du projet est de caractériser les ressources génétiques les plus tolérantes à la sécheresse, identifier les mécanismes moléculaires et les propriétés agronomiques des croisements créés et ainsi prédire les impacts sociaux-économiques des futures variétés [24].

Le projet SUNRISE a déjà permis d'identifier des gènes du tournesol conférant potentiellement une tolérance à la sécheresse, grâce à l'exploitation de résultats provenant de projets précédents (Sunfuel et Oleosol). Un effet sur le comportement des plantes a également pu être observé [25]. Si ces données sont validées, les nouvelles variétés permettraient de diminuer les pertes de rendement dues à la sécheresse. De nouvelles étapes et des résultats importants sont attendus courant 2016.

I.2.3.1.2 Amélioration des rendements

- **Colza**

Avec le développement des applications non alimentaires du colza (biodiesel et oléochimie notamment), la nécessité de variétés à haut rendement s'est accrue. En effet, depuis 5 ans, il y a eu une stabilisation des surfaces de culture qui représentent actuellement environ 1,6 Mha [26]. Dans le même temps, la part destinée à la production de biocarburant a atteint 75%. La contribution de la sélection a été primordiale pour améliorer et sécuriser le rendement du colza notamment grâce à la sélection d'hybrides. Ces hybrides sont très difficiles à produire car le colza est une plante naturellement autoféconde. En 1994, l'INRA et l'entreprise Serasem ont sélectionné le premier hybride de colza baptisé Synergy. Beaucoup d'autres ont suivi depuis ce qui a permis d'améliorer les rendements au fil du temps comme représenté Figure I-6 ; ils sont passés de moins de 20 quintaux par hectare (q/ha) en 1976 à près de 35 q/ha en 2011.

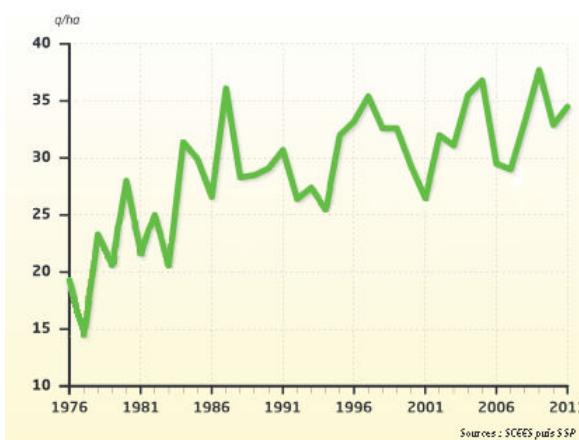


Figure I-5 : Evolution des rendements de colza au cours des dernières années [27]

- **Tournesol**

Le tournesol est principalement utilisé en alimentation humaine (huile raffinée) mais aussi en alimentation animale (tourteau) et dans l'industrie (huile brute). L'huile représentait 16% de

de la consommation européenne en huiles végétales et le tourteau représentait 12% de la production européenne de tourteaux en 2013 [28]. Grâce à la sélection, la teneur en huile des graines est passée de 30-35% à 45-50% comme par exemple pour la variété Melody, hybride F1, développée en 1996. Un hybride F1 correspond à la première génération d'un croisement entre deux variétés distinctes ou de lignées pures d'une même espèce. Un des critères important qui a pu être amélioré par la sélection variétale est le rendement. En effet, un bon rendement est une des principales qualités recherchée. En 30 ans, le gain a été de près de 40% ce qui représente un progrès annuel d'environ 1,3% (ou 0,5q/ha). En 1960, le rendement moyen en France était de 8,8 q/ha et il a atteint 25,5 q/ha en 2000. Le passage aux variétés de type hybride F1 a largement contribué à l'amélioration du rendement [29].

- **Lin oléagineux**

Le lin oléagineux, contrairement au lin textile cultivé pour ses fibres, est produit pour ses graines riches en huile (environ 40%). L'huile de lin, contenant plus de 50% d'acide α -linolénique (C18 :3), est un acide gras essentiel pour l'équilibre alimentaire et la santé humaine [30]. Bien que qu'il soit utilisé dans bon nombre d'applications grâce à son huile (chimie, alimentation humaine) ou son tourteau (alimentation animale), le lin oléagineux reste une culture mineure à l'échelle mondiale avec seulement 1% des surfaces totales d'oléagineux. En Europe, la production ne peut répondre qu'à 20% des besoins ce qui la rend fortement dépendante des importations. De plus les rendements moyens sont d'environ 21 q/ha ce qui est relativement faible comparé aux autres cultures oléagineuses [31]. C'est pourquoi le lin oléagineux bénéficie d'un effort important réalisé sur la sélection. En France il y a au moins 28 variétés (lin d'hiver et de printemps) dont certaines présentent un profil en acide gras très riche en C18 :3. De plus, le progrès génétique en rendement a été évalué à 0,77 q/ ha [32], ce qui est non négligeable et proche d'autres variétés oléagineuses comme le soja. Bien que ces performances ne soient pas encore réellement atteintes en pratique, le progrès génétique a permis d'augmenter de façon incontestable le potentiel de rendement du lin oléagineux [31].

[I.2.3.1.3 Modification des profils lipidiques selon les applications](#)

Jusqu'à récemment, le profil lipidique des huiles était défini par l'origine et les variations naturelles des graines. La sélection génétique est un des moyens de modifier les profils en acides gras de certaines variétés.

- **Tournesol riche en acide oléique**

Les variétés oléiques de tournesol se distinguent des variétés classiques de tournesol par des proportions en acides gras constitutifs différentes : la teneur en acide oléique est accrue et celle en acide linoléique est réduite. Sont considérées comme oléiques les variétés de tournesol dont la teneur en acide oléique dépasse 75% [33]. Celles-ci permettent d'obtenir une huile dont la composition en acides gras est différente de celle issue de variétés classiques et présente donc un grand intérêt à la fois pour l'alimentation humaine et pour des usages non alimentaires. La production de tournesol oléique est en constante augmentation depuis dix ans et représente près des deux tiers des surfaces en tournesol [23]. L'alimentation tient une place importante dans l'origine des accidents cardiovasculaires notamment par des dépôts de cholestérol et de triglycérides dans les parois des vaisseaux [34]. La diversification de l'offre en acides gras du tournesol, par le développement de nouvelles variétés comme le tournesol oléique, présente donc un intérêt dans le cadre de la santé publique. Le Tableau I-1 présente les compositions lipidiques de l'huile de tournesol classique et de l'huile de tournesol oléique [35]. Le tournesol dit classique était habituellement classé dans les huiles hautement polyinsaturées de par sa forte teneur en acide linoléique (C18 :2n-6). L'apparition des premières variétés riches en acide oléique (C18:1), ainsi que l'évolution des sélections, ont permis d'obtenir un taux d'acide oléique d'environ 80% ce qui a fait du tournesol un concurrent de l'huile d'olive, jusqu'alors principale représentante des huiles monoinsaturées [34]. L'huile de tournesol oléique présente aussi une meilleure stabilité dans le temps et à la cuisson ce qui est un critère important dans le cas des huiles de fritures qui représentent 35% des utilisations en alimentation humaine [35].

Tableau I-1 : Composition lipidique des huiles de tournesol classique et tournesol oléique [14]

Acide gras	Tournesol classique	Tournesol oléique
C16	5,0-8,0 %	2,7-4,2 %
C18	2,5-7,0 %	3,4-5,0 %
C18 :1	13-40 %	80,5-86,7 %
C18 :2	40-74 %	4,0-8,5 %
C18 :3	<0,3 %	-

- **Colza sans acide érucique et sans glucosinolates**

Les premières variétés de colza cultivées produisaient une huile riche en acide érucique (C22 :1) et un tourteau riche en composés soufrés, les glucosinolates. Ces derniers sont des

métabolites secondaires qui peuvent être hydrolysés par une enzyme, la myrosinase, pour former des isothiocyanates responsables d'un disfonctionnement de la thyroïde et de problèmes d'appétence [36,37].

A partir des années 1970, l'huile de colza adopte une image très négative car l'acide érucique est largement suspecté de causer des problèmes de santé. En effet des études menées sur des rats dans les années 1960 [38,39] ont montré que la consommation d'huile de colza riche en acide érucique pouvait provoquer des lésions cardiaques, une accumulation anormale de graisse et un retard à la croissance. Bien que ces effets n'aient jamais été démontrés sur l'homme, des recherches de mutants naturels de colza présentant une teneur réduite en acide érucique ont été initiées. Celles-ci ont conduit en 1968, au Canada, à l'indentification de mutants à faible teneur en acide érucique de la variété « Liho » puis au développement par l'INRA en 1973 de la variété Primor. Les variétés de colza sans acide érucique ont été appelées colza « 0 » érucique. Primor a été la première variété française 0 érucique et est devenue géniteur de presque toutes les autres variétés qui lui ont succédé et notamment la variété Jet Neuf développée en 1977 et qui a été la première variété cumulant le caractère 0 érucique avec une résistance au phoma. La Figure I-6 présente la différence de profils lipidiques entre une variété riche en acide érucique (type Major) et une variété 0 érucique (type Primor) [40].

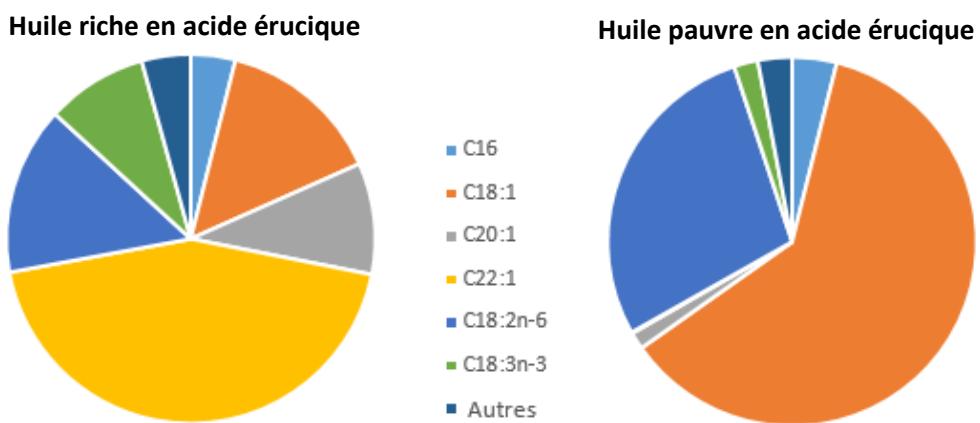


Figure I-6 : Profils lipidiques des huiles de colza avec et sans acide érucique (d'après [40])

Les tourteaux de colza ont principalement été utilisés en alimentation animale après l'embargo sur le soja dans les années 1970 [41]. Cependant, les produits de dégradation des glucosinolates qu'ils renfermaient étaient responsables de phénomènes importants

d'inappétence, en particulier chez les bovins, et de désordres physiologiques chez les monogastriques (hyperthyroïdie chez le porc) [41]. Ainsi, depuis le début des années 1980, la sélection génétique a régulièrement abaissé le taux de glucosinolates des graines de colza et donc des tourteaux [41]. En 1984, la première variété française a teneur réduite en glucosinolates (et sans acide érucique) nommée Darmor a été découverte par l'INRA. Ces variétés sans acide érucique et sans glucosinolates ont été qualifiées de double zéro. Par la suite, l'INRA et la société Serasem ont créé en 1989 la variété Samouraï, première variété de colza « 00 » à résistance au phoma [29].

I.2.3.2 Considérations environnementales et sociétales : Exemple de l'huile de palme

La production d'huile de palme a augmenté de façon significative au cours des 30 dernières années jusqu'à devenir l'huile végétale la plus consommée dans le monde avec plus de 52 millions de tonnes en 2012 [42]. Elle présente de nombreux avantages qui en font une huile de choix pour bon nombre d'applications, alimentaires ou non. En effet, l'huile de palme tient une place importante en agro-alimentaire grâce notamment à son état physique (solide à température ambiante), son goût neutre et sa stabilité (ne rancit pas). De plus, elle est produite avec de très hauts rendements et elle est la moins coûteuse des huiles végétales [43].

Cependant, dans les pays comme la Malaisie ou l'Indonésie, la production est principalement dédiée à l'export et donc synonyme d'enjeu économique important ; une large part de la population locale dépend du palme pour vivre. Sa culture est donc essentielle pour les petits producteurs qui comptent parmi les agriculteurs les plus pauvres du monde. La culture du palme occupe donc de plus en plus d'espace et se fait au détriment des autres cultures traditionnelles mais aussi de l'environnement. En effet, le développement de nouvelles plantations pour répondre à la demande croissante en huile a entraîné une déforestation importante qui peut contribuer au réchauffement climatique. De plus, la suppression progressive de la forêt tropicale menace des écosystèmes avec une biodiversité extrêmement riche par la disparition de l'habitat naturel de nombreuses espèces. D'un autre point de vue, la déforestation supprime les différentes structures générées par les racines dans le sol ce qui engendre le lavage des sols et des différents éléments nutritifs qu'ils contiennent lors de fortes pluies. Ceci est à l'origine d'une baisse des rendements, contraignant à l'utilisation massive d'engrais, ce qui a un impact économique négatif pour les agriculteurs et négatif pour l'environnement. Le développement d'une agriculture durable et raisonnée apparaît comme

le seul moyen de garantir les performances économiques tout en limitant l'impact sur l'environnement et les producteurs locaux [13].

C'est dans ce contexte qu'en 2004 a été créée une « table ronde » pour la production d'une huile de palme durable. Cette table ronde, nommée *Roundtable on Sustainable Palm Oil* (RSPO) et regroupant les acteurs de la filière, a pour but de promouvoir la production et l'utilisation d'une huile de palme durable pour la population, la planète et la prospérité [13].

Depuis, RSPO est devenue la norme mondialement reconnue pour l'huile de palme durable grâce notamment à la définition de 8 principes et critères qui certifient une culture du palme durable. Ceux-ci sont présentés Figure I-8. Une huile de palme certifiée durable ou CSPO pour *Certified Sustainable Palm Oil*, est une huile certifiée produite selon les principes et critères RSPO.



Figure I-7 : Les 8 principes de la certification RSPO (source : [13])

I.3 Solvants : Privilégier les solvants issus de ressources renouvelables aux effets indésirables limités sur l'homme et l'environnement et dont le recyclage est maximisé

I.3.1 Constat

La plupart des solvants utilisés dans le domaine de l'extraction peuvent porter atteinte à la santé humaine et/ou à l'environnement, et présenter des risques pour la sécurité des opérateurs et des installations. C'est le cas de l'hexane utilisé pour l'extraction d'huiles végétales. En effet l'hexane industriel est un mélange d'hydrocarbures d'origine pétrolière contenant une large fraction de n-hexane, toxique pour le milieu aquatique et reprotoxique de catégorie 2 [8]. De plus l'hexane, émetteur de COV (Composés Organiques Volatils), présente une forte inflammabilité et explosivité notamment avec l'accumulation de vapeurs ou par contact avec des oxydants forts [44]. Cependant, ce solvant reste à l'heure actuelle le solvant de choix pour l'extraction des composés lipophiles grâce à sa grande affinité vis-à-vis des lipides mais aussi à ses propriétés physico-chimiques (Tableau I-2). Il présente l'avantage d'être quasiment insoluble avec l'eau, d'avoir une chaleur latente de vaporisation et un point d'ébullition assez faibles ce qui permet une élimination et un recyclage assez aisés, pour un coût énergétique limité [45,46].

Tableau I-2 : Propriétés physico-chimiques de l'hexane [46]

Propriété	Hexane
Formule	C ₆ H ₁₄
Masse molaire (g/mol)	86,18
Densité (à 25°C)	0,675
Point éclair (°C)	-23
Point d'ébullition (°C)	69
Viscosité (à 25°C, Cp)	0,31
Chaleur latente de vaporisation (kJ/kg)	328
Miscibilité avec l'eau	0,001 g / 100 g

Dans la recherche de solvants alternatifs à l'hexane, le candidat idéal devra, dans la mesure du possible, conserver les mêmes performances d'extraction en termes de pouvoir solvant et de mise en œuvre du procédé mais aussi posséder des caractéristiques complémentaires relatives à la sécurité et à l'impact environnemental [12].

I.3.2 Bonnes pratiques

Dans une démarche d'éco-extraction, l'utilisation de solvants dans la mise en œuvre de procédés plus durables doit être réalisée selon un certain nombre de bonnes pratiques [14]:

1. Evaluer les possibilités d'utiliser une alternative « sans solvant » au procédé envisagé.
2. Avoir recours à un solvant d'origine naturelle renouvelable ou agro-sourcé (avec connaissance, évaluation et maîtrise des risques associés).
3. Choisir un solvant intégrant la sécurité de l'opérateur et du consommateur : non CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique), sans ou avec une faible toxicité, sans effet allergène et ne faisant pas partie de la famille des perturbateurs endocriniens.
4. Utiliser un solvant qui soit compatible avec les installations industrielles.
5. Privilégier un solvant recyclable qui limite l'impact global du procédé d'extraction sur l'environnement.
6. Favoriser un solvant pas ou peu émetteur de COV.
7. Utiliser un solvant dont la mise en œuvre engendre un coût énergétique limité.
8. Pouvoir recycler le solvant intégralement (recyclage du solvant).

I.3.3 Success stories

Depuis plusieurs années, les industriels, en particulier dans le domaine de l'extraction, montrent une réelle volonté de substituer les solvants pétroliers classiques par des solvants alternatifs plus durables, d'origine renouvelable et présentant une faible toxicité et dangerosité. Déjà à partir de la deuxième moitié du XXème siècle, comme reporté par Johnson & Lusas [47], un certain nombre de solvants alternatifs (eau, alcools, cétones etc.) avaient été envisagés pour remplacer les solvants d'origine pétrolière comme l'hexane. Actuellement, il n'existe pas de procédé industrialisé alternatif à l'extraction à l'hexane, ce qui rend le secteur vulnérable aux évolutions du statut réglementaire du *n*-hexane. Dans cette optique, les techniques « sans solvant » ou l'utilisation de solvants « verts » apparaissent comme étant de bonnes alternatives potentielles ; les solvants agro-sourcés (comme certains alcools, les esters d'acides gras, les terpènes ou les dérivés du furfural) ou certains solvants de synthèses (CPME, DMC) peuvent en effet être envisagés pour la substitution de l'hexane pour l'extraction des huiles végétales grâce à leurs différentes propriétés (pouvoir solvant, origine, impact sur la

santé et l'environnement). Ainsi, cette partie rassemble différents d'exemples proposés comme alternatives à l'hexane et qui peuvent s'inscrire dans une démarche d'éco-extraction.

1.3.3.1 Alternative sans solvant : traitements mécaniques améliorés

L'extraction par pressage est utilisée depuis des siècles et permet d'obtenir une huile de très bonne qualité. Depuis le développement de l'extraction par solvant, l'extraction par pressage seule n'est utilisée que pour les huiles à haute valeur ajoutée, dont celles issues de la filière biologique, et qui ne tolère pas une baisse de qualité pouvant être engendrée par l'extraction par solvant. C'est notamment le cas pour les huiles dites « rares » ou à usage exclusivement alimentaire comme l'huile de lin ou de cameline [30].

Les considérations actuelles par rapport à l'usage des solvants ont suscité un regain d'intérêt pour l'extraction mécanique. Cependant, cette méthode ne permet d'extraire qu'environ 80% de l'huile présente initialement dans la matière première [48]. Considérant la différence de valorisation entre l'huile et le tourteau, cette perte de rendement représente un manque à gagner important pour les unités de trituration. Différentes études ont donc été menées afin d'améliorer des rendements d'extractions ; celles-ci s'intéressent notamment à l'optimisation des paramètres de pressage (pression, température, temps...) ainsi qu'à la préparation de la matière première avant pressage (cuisson, humidité, taille des graines, présence de pellicules ou non...).

De nombreuses améliorations ont été apportées au niveau de l'étape de prétraitement de la graine avant extraction. Celles-ci seront abordées plus en détails dans la partie I-4.

En ce qui concerne l'étape dite de pressage, en 2008, Willems *et al.* [49] ont montré que l'augmentation de la pression et/ou de la température sur l'extraction de graines de colza, sésame, lin et jatropha, permettait l'augmentation des rendements (huile extraite/ huile disponible) bien qu'une variation soit observée selon le type de graine. Les rendements obtenus pour des graines pelliculées (comme lin, colza ou jatropha) sont plus faibles (45-55%) comparés à ceux obtenus pour des graines non pelliculées comme le sésame (70-75%). Il a aussi été montré l'influence du taux d'humidité de la matière première en constatant notamment une différence de rendement de 22% pour le pressage de graines de lin dont l'humidité variait de 0 à 10%. Pour sa part, Subroto *et al.* [50,51] ont permis d'atteindre plus

de 87% de rendement pour l'extraction de noyaux de Jatropha grâce à l'optimisation de la pression, température et l'humidité contenue dans la matrice.

1.3.3.2 Extraction avec des solvants alternatifs

- **Extraction aqueuse assistée par enzymes (EAAE)**

L'extraction aqueuse des huiles, principalement assistée par l'utilisation d'enzymes, est une technologie qui suscite de plus en plus d'intérêt dans le contexte environnemental actuel car elle offre de nombreux avantages par rapport à une extraction par solvant organique classique.

En effet, un certain nombre d'études menées depuis plusieurs années ont montré que l'extraction aqueuse permettait d'éliminer la consommation de solvant et donc de réduire le coût énergétique et les investissements tout en permettant l'extraction simultanée de l'huile et des protéines avec une très bonne qualité et ce grâce à l'utilisation d'enzymes [52–57]. Cette amélioration est possible grâce à l'utilisation d'enzymes spécifiques qui hydrolysent les molécules constitutives de la membrane cellulaire (comme les polysaccharides ou les protéines). Les enzymes peuvent être utilisées au cours de l'étape d'extraction mais aussi en amont comme moyen de prétraitement ce qui permet une amélioration de l'accessibilité de l'huile [58]. L'addition d'enzymes en prétraitement fragilise les cellules et facilite donc l'extraction de l'huile lors d'une étape de pressage. Elle permet par ailleurs de limiter la formation d'émulsion « huile-dans-eau » stable et délicate à séparer [57].

En effet, malgré les différents avantages qu'offre l'EAAE, un des problèmes majeurs est la formation d'émulsions, impossible à éviter, ce qui engendre une étape supplémentaire de demulsification afin d'isoler l'huile avec un bon rendement. En général une EAAE est suivie d'une étape de centrifugation qui génère une phase dite « écrémée » et une autre contenant une émulsion stabilisée par la présence de protéines. Là encore l'utilisation d'enzymes spécifiques peut être envisagée pour hydrolyser les protéines interfaciales et ainsi générer une meilleure coalescence et récupération de l'huile [59–61]. De plus, l'application de l'EAAE est limitée par des temps de procédés longs, des coûts élevés liés à l'usage des enzymes et à leur reconditionnement et des rendements toujours plus faible que ceux obtenus par une extraction à l'hexane [53,57]. Néanmoins, malgré ces différents problèmes, cette méthode permet la mise en œuvre d'un procédé plus sûr et plus durable.

- Extraction avec des solvants alcooliques

De nombreux travaux sur l'extraction d'huile avec des alcools ont été menés depuis déjà plusieurs dizaines d'années en particulier dans certains pays asiatiques comme le Japon afin de répondre à la pénurie de solvants pétroliers. Un procédé utilisant de l'éthanol pour l'extraction de l'huile de soja a d'ailleurs été breveté en 1932 [62]. On peut aussi citer les travaux de Beckel *et al.* [63,64] sur l'extraction d'huile de soja avec de l'éthanol, mais aussi ceux de Harris *et al.* [65] ou encore Magne et Skau [66] qui, dans les années 1950, ont publié des données sur la miscibilité de l'huile de coton dans différents mélanges éthanol/eau. A la fin des années 1950, ces études de solubilité ont été étendues à 14 huiles vis-à-vis de différents mélanges alcool/eau (éthanol/eau et isopropanol/eau) par Rao *et al.* [67–70]. Il est apparu que la solubilité était fortement dépendante de la température et du pourcentage d'eau dans le solvant hydro-alcoolique. Dans le cas de l'huile de soja, celle-ci est miscible avec de l'éthanol si sa composition est proche de celle de l'éthanol absolu et pour une température supérieure à 70°C. A des concentrations plus faibles en alcool, la solubilité est très fortement réduite et une miscibilité complète n'est jamais atteinte même à la température d'ébullition du mélange. Pour de l'éthanol à 90% la solubilité des huiles est réduite de presque de moitié par rapport à de l'éthanol absolu [66]. Ceci signifie qu'en pratique, pour pouvoir solubiliser intégralement l'huile dans des mélanges alcool/eau aux compositions azéotropiques, 95% pour l'éthanol et 91% pour l'isopropanol, il faudrait pouvoir apporter une pression suffisante pour atteindre 90°C dans le premier cas et 82°C dans le second [47].

Des travaux publiés récemment ont confirmé ces résultats pour l'extraction d'huile de soja [71–73], de son de riz [74,75] ou encore de tournesol [76]. Bien que l'utilisation d'alcool engendre aussi l'extraction de composés polaires comme les polysaccharides ou les phospholipides, ceux-ci peuvent être séparés de l'huile lors du refroidissement du miscella (mélange solvant/ huile) [77]. Concernant l'éthanol, celui-ci présente l'avantage de pouvoir être produit à partir de ressources renouvelables pour un coût raisonnable mais aussi celui d'être autorisé pour le contact alimentaire. De plus, bien qu'il soit inflammable, cet alcool est reconnu comme non-toxique et présente des risques de manipulation moindres par rapport à l'hexane.

- **Extractions avec des agro-solvants**

On distingue trois types d'agro-solvants classés en fonction de la filière dont ils sont issus :

- La filière céréalier/sucrière : les agro-solvants issus de cette filière sont principalement obtenus à partir de la fermentation naturelle des jus sucrés contenus dans les plantes saccharifères (betterave sucrière, canne à sucre), mais aussi à partir de plantes amylacées (blé, maïs) et de ressources lignocellulosiques. Les résidus lignocellulosiques peuvent notamment être exploités pour produire du furfural, synthon utilisé pour la production de solvants comme les furanes.
- La filière oléo-protéagineuse : la lipochimie permet de produire des solvants à partir de plantes dont les graines sont riches en huiles végétales, comme le colza, le tournesol, le soja... Les principales molécules d'agro-solvants obtenues sont les esters d'acides gras et les dérivés du glycérol.
- La filière bois : les solvants de cette classe sont produits principalement à partir des conifères tels que le pin ou d'écorces de fruits. Les principaux solvants issus de cette filière sont les hydrocarbures terpéniques de type C₁₀H₁₆, monocycliques (d-limonène) et bicycliques (α et β pinène).

Pour l'extraction des huiles, les solvants alternatifs potentiels sont principalement ceux issus de la filière céréalier/sucrière et ceux issus de la filière bois.

En effet, en 2004, Liu & Mamidipally [78] ont réalisé les premiers travaux sur l'extraction d'huile végétale avec un solvant terpéniique. Ils ont étudié et proposé l'extraction d'huile de son de riz avec du d-limonène en comparaison à l'hexane, en vue d'une application industrielle. Ils ont montré qu'il était possible, dans les conditions optimales (1h d'extraction, ratio solide/liquide 1/5 masse/masse), d'obtenir des rendements et des caractéristiques de qualité (couleur, teneur en acides gras libres et phospholipides) comparables à l'huile brute extraite, ce qui fait du d-limonène une alternative à l'hexane intéressante [78,79]. En 2008, Virot *et al.* [80] ont proposé l'utilisation du d-limonène pour l'extraction d'huile à partir de noyaux d'olives avec une méthode innovante de Soxhlet assisté par micro-ondes. Les huiles obtenues ont été comparées à celles extraites par Soxhlet conventionnel à l'hexane [81]. Les résultats ont montré qu'il n'y a qualitativement et quantitativement pas de différence significative entre les différents extraits. Le solvant peut ensuite être éliminé et recyclé par

entrainement azéotropique à la vapeur d'eau sous pression réduite. Cependant, malgré l'originalité de ce processus de recyclage, ses performances restent mitigées vis-à-vis de sa demande énergétique et des résidus de solvant peuvent subsister dans l'extrait final. Par ailleurs, même si le d-limonène est un co-produit de l'industrie des agrumes, son coût reste supérieur à celui de l'hexane. Enfin, ce solvant est inflammable et son instabilité lors de son élimination à de fortes températures favorise la formation de produits d'oxydation fortement irritant pour la peau. En 2013, Bertouche *et al.* [82] ont proposé l'utilisation d'un autre terpène, l' α -pinène, pour l'extraction d'huile à partir de différents oléagineux : la cacahouète, le soja, le tournesol et l'olive. Les huiles ont été extraites selon la méthode Soxhlet [81]. La comparaison des huiles obtenues avec le n-hexane et l' α -pinène a montré que les rendements étaient légèrement supérieurs avec l' α -pinène, ce qui est probablement dû à sa polarité légèrement supérieure. Les profils lipidiques sont quant à eux comparables. Comme pour le d-limonène, l' α -pinène est inflammable et a un haut point d'ébullition (environ 160°C) ce qui peut être à l'origine d'un surcoût énergétique lors de son élimination.

En 2014-2015, Li *et al.* [83] et Sicaire *et al.* [46,84], ont réalisé un screening théorique et expérimental sur plusieurs agro-solvants afin d'évaluer leur potentiel pour la substitution de l'hexane. Dans un premier temps, Li *et al.* [83] ont étudié les performances de cinq solvants alternatifs (éthanol, isopropanol, d-limonène, α -pinène et *p*-cymène) pour l'extraction d'huile de colza. Les huiles extraites par Soxhlet à l'aide de ces différents solvants ont été analysées quantitativement et qualitativement afin de comparer à la fois les cinétiques d'extraction, la composition en acides gras de ces dernières, ainsi que les rendements lipidiques. Les résultats de cette étude indiquent que le *p*-cymène pourrait être un solvant prometteur pour la substitution du *n*-hexane, grâce à un rendement lipidique élevé et une bonne sélectivité, malgré une teneur en micronutriments relativement faible. Là encore, son inflammabilité et son le haut point d'ébullition (environ 180°C) doivent être pris en compte. Sicaire *et al.* [84] ont comparé à l'hexane l'utilisation de sept solvants « verts » (2-méthyltétrahydrofurane (MeTHF), carbonate de diméthyle (DMC), isopropanol (IPA), éthanol, acétate d'éthyle, d-limonène, éther de cyclopentyle et de méthyle (CPME) et *p*-cymène) pour l'extraction d'huile de colza. Les résultats ont montré que le solvant donnant le meilleur rendement était le MeTHF. L'éthanol, l'isopropanol et l'acétate d'éthyle permettent eux aussi l'obtention d'un rendement élevé grâce notamment à l'extraction des phospholipides du fait de leur polarité

supérieure à celle de l'hexane. L'acétate d'éthyle a d'ailleurs fait l'objet d'un brevet en 2011 [85] pour l'extraction d'huile à partir de produits alimentaires. Concernant le MeTHF, une étude globale sur ses performances (qualitatives et quantitatives), de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote, a par la suite été menée et comparée à celles de l'hexane [46]. Une étude cinétique sur la diffusion (diffusivité effective et accessibilité initiale) a aussi été réalisée et des données technico-économiques sur le procédé ont été évaluées. Les résultats ont montré que le MeTHF pouvait industriellement être envisagé comme solvant alternatif potentiel à l'hexane. En effet, il présente l'avantage d'être agro-sourcé et non-CMR mais aussi d'avoir un point d'ébullition relativement faible (80°C) ce qui permettrait sa mise en œuvre sans entraîner de surcoût énergétique important. Cependant, le MeTHF ne figure pas sur la liste positive des solvants autorisés pour le contact alimentaire. Selon les applications envisagées, cet aspect réglementaire est primordial pour que le MeTHF puisse substituer l'hexane pour l'extraction des huiles végétales.

I.4 Procédés : Mettre en œuvre des procédés plus efficaces, économiques, sûrs et respectueux de l'homme et de l'environnement

I.4.1 Constat

La gestion globale des procédés industriels, et notamment des procédés d'extraction, doit prendre en compte différents aspects. En plus de la gestion du risque d'explosion, de l'amélioration des performances d'extraction et de la qualité des produits, les nouvelles contraintes environnementales adressées aux industriels suggèrent la réduction de l'empreinte carbone et de la consommation énergétique des procédés.

Ainsi, l'optimisation des procédés représente un enjeu technique et économique important pour les industriels. Dans une démarche d'éco-extraction, quatre voies sont possibles pour minimiser la consommation d'énergie et améliorer les procédés :

1. L'optimisation des paramètres des procédés existants.
2. La récupération de l'énergie libérée au cours du procédé.
3. L'assistance aux procédés existants.
4. L'innovation de procédé.

I.4.2 Bonnes pratiques

La mise en œuvre de bonnes pratiques dans la réalisation de procédés, s'inscrivant dans une démarche d'éco-extraction, doit répondre à deux approches [14]:

A. Favoriser les procédés peu énergivores :

1. Concevoir des procédés à faible consommation énergétique (extraction à température ambiante, optimiser l'efficacité des échanges thermiques et des transferts de matière...).
2. Utiliser des technologies peu énergivores pour le traitement des extraits (concentration sous vide...).
3. Optimiser les ressources énergétiques (récupération de chaleur, éviter les gaspillages, réduire les pertes de chaleur...).
4. Réaliser un bilan énergétique à travers l'étude d'analyse de cycle de vie.

B. Permettre une gestion optimisée :

1. De la ressource (bilan de matière, procédés continus).
2. De l'eau.
3. Des solvants.
4. De l'ensemble des étapes du procédé, de la matière première au produit fini.

I.4.3 Success stories

Différents exemples de mises en œuvres de procédés pouvant s'inscrire dans la démarche d'éco-extraction ont été proposées ces dernières années. Bien que ces nouveaux procédés ne soient, pour la plupart qu'à l'état de recherche, certaines améliorations peuvent être envisagées à l'échelle industrielle pour optimiser les consommations énergétiques ou de solvants tout en garantissant de bonnes performances d'extraction et une bonne qualité de produits (huile et tourteau).

I.4.3.1 *Optimisation du procédé existant*

- **Amélioration des rendements : importance du prétraitement de la matière première**

Pour la plupart des graines oléagineuses, un traitement préalable est nécessaire pour libérer l'huile emprisonnée dans les structures fibreuses de la graine et permettre une extraction avec des performances satisfaisantes. Des conditions optimisées permettent en effet d'obtenir des produits de qualité, sans impuretés, avec des rendements maximisés et des coproduits valorisables. Un certain nombre d'opérations doivent donc être réalisées ; parmi celles-ci figurent le broyage, l'aplatissage, la cuisson, le séchage ou encore le dépelliculage. A chaque fois que possible, à l'exemple du coton ou du tournesol, les graines doivent être décortiquées avant que l'huile ne soit extraite. En général, les pellicules contiennent moins de 1% d'huile ; lors de procédé d'extraction elles peuvent donc en absorber une partie et ainsi réduire la quantité d'huile finale [86]. La maîtrise de cette étape est importante pour maximiser les rendements lors des étapes d'extraction. Récemment, Evangelista *et al.* [87] ont montré que le dépelliculage de graines de coriandre permettait, selon les conditions, de doubler le rendement d'extraction de l'huile végétale qu'elles contiennent. En 2016, Koubaa *et al.* [88] ont étudié l'influence du dépelliculage de graines de colza avant extraction de l'huile par pressage à froid et par CO₂ supercritique. Pour cette étude, des graines non dépelliculées, des mélanges de graines avec 5 et 10% de pellicules ainsi que des graines complètement

dépelliculées, ont été testés. Après une heure de pressage à froid, le rendement le plus faible (37%) a été obtenu pour les graines complètement dépelliculées ce qui indique que la présence de pellicules influe sur l'efficacité du pressage à froid. En effet, la présence des pellicules, riches en fibre, permet d'augmenter la perméabilité du gâteau de pression et donc d'améliorer sa pressabilité [88]. Cependant le dépelliculage n'a aucun effet sur l'efficacité de l'extraction pas CO₂ supercritique (T= 40°C, P= 35 MPa et débit de CO₂ = 8,5 kg/h) réalisée après l'étape de pression. La présence ou non de pellicule peut aussi influer sur la qualité de l'huile ou des tourteaux [89,90]. L'étape de dépelliculage est donc fortement dépendante du type d'extraction et de graine à extraire.

Le traitement thermique des graines est une autre étape importante pouvant être réalisée avant l'étape d'extraction afin d'améliorer les rendements et la qualité des extraits [91]. Celui-ci agit notamment sur le taux d'humidité et la coagulation des protéines dans les cellules ce qui engendre la rupture des parois. En effet l'objectif principal du traitement thermique en plus de la coagulation des protéines (qui augmente la perméabilité de la graine au flux d'huile) est de diminuer l'affinité de l'huile avec le résidu solide et d'agglomérer l'huile en plus grosses gouttelettes. Cette étape permet d'augmenter les rendements en huile après extraction mécanique ou par solvant. Le second objectif du traitement thermique est la réduction de la teneur en eau des graines en permettant de réduire la solubilité de composés indésirables (phosphatides) et impuretés, détruire certains micro-organismes ou encore augmenter la fluidité de l'huile [86]. Le taux d'humidité est en effet un paramètre important pour l'étape de pression afin d'obtenir des écailles dont la structure permette une bonne diffusion du solvant lors de l'étape d'extraction à l'hexane. De plus la chaleur apportée par le traitement thermique permet de diminuer la viscosité de l'huile et de faciliter son extractibilité.

- **Réduction des opérations unitaires**

Une autre voie d'optimisation du procédé est la réduction du nombre d'opérations unitaires. La combinaison de plusieurs étapes permet notamment de réduire les consommations énergétiques tout en garantissant une bonne qualité des produits de trituration.

En 2010, Kartika *et al.* [92] ont proposé l'utilisation d'une extrudeuse bi-vis CLEXTRAL BC 45 pour réaliser en continu et en une seule étape le pressage thermo-mécanique de graines de tournesol et l'extraction de l'huile restante avec des acides gras méthylés. Ils ont étudié l'influence de la vitesse de rotation de la vis, du débit d'entrée et du ratio solide/liquide et ont

montré que le meilleur rendement pour la meilleure qualité de tourteau était obtenu pour une vitesse de 185rpm, un débit de 30kg/h et un ratio solvant/ solide de 0,55. Tous ces paramètres ont un impact sur la consommation d'énergie et ils ont ainsi démontré que la diminution de la vitesse de rotation et de débit, suivie d'une augmentation du ratio solide/liquide augmentait la consommation d'énergie.

Plus récemment, Quinsac *et al* [93] ont étudié le potentiel de la combinaison d'une étape de granulation à une étape de pression à froid pour l'extraction d'huile de colza. La granulation correspond à la mise sous forme de granulés des écailles de pression. Cette étape a pour but de structurer la matière afin de la rendre assez compacte pour permettre l'extraction par solvant sans générer de problèmes de diffusion. Cette étude a montré que par rapport au procédé conventionnel, celui-ci permettait d'améliorer les consommations énergétiques et la qualité du tourteau. En effet, réaliser le pressage à froid permettrait d'économiser 69% des coûts énergétiques de l'étape de préparation et 32% sur le procédé total.

1.4.3.2 Récupération d'énergie du procédé

La consommation d'énergie dans les procédés de trituration, et notamment pour la production de biocarburant, est un enjeu important principalement en termes de coûts. En effet, selon Carré [94], ces besoins énergétiques peuvent être évalués à 500-900 MJ par tonne de graines triturées (électricité non inclue). Cependant, une large part de cette énergie est dissipée lors des phases de refroidissement et pourrait être récupérée grâce à des échangeurs de chaleur. C'est ce qui a été proposé par Carré [94] en 2012, grâce à une nouvelle technologie d'échangeurs de chaleur, le Solex (Figure I-8), qui permet de traiter les matériaux solides comme les graines.

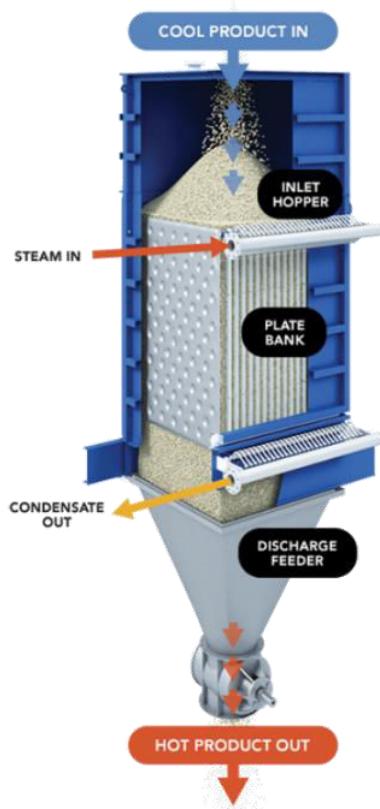


Figure I-8 : Echangeur de chaleur Solex [95]

Dans les procédés de trituration, le principal vecteur de chaleur est la vapeur saturée à une pression de 10 bar. Le transfert de chaleur a lieu lorsque la vapeur se condense à la surface de l'échangeur ; l'énergie impliquée est alors transférée aux matériaux par conduction. La conductivité des graines étant faible, une très grande différence de température est nécessaire pour obtenir des performances satisfaisantes. La Figure I-9 présente les différents flux de chaleur récupérables pour la trituration d'une tonne de graines de colza.

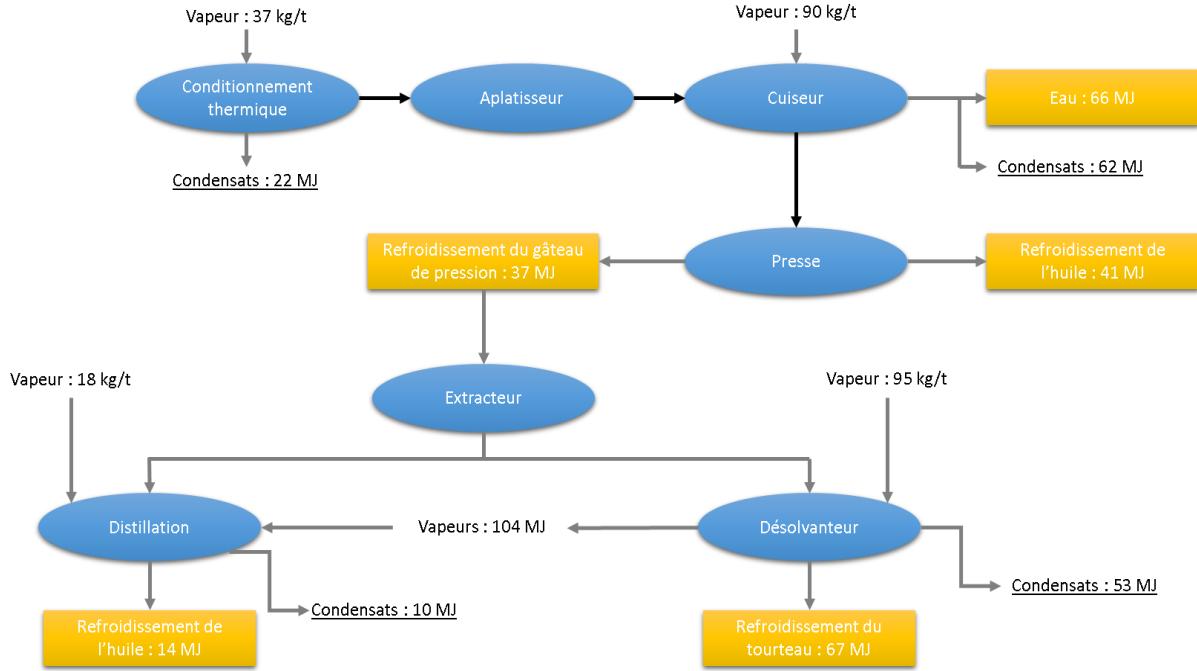


Figure I-9 : Flux de chaleur récupérable pour la trituration d'une tonne de graines de colza (d'après Carré [94])

Lorsque les condensats sont purgés, la descente en pression engendre une revaporation partielle de ceux-ci. En considérant que chaque kg de condensat peut générer 0,37 MJ, l'utilisation d'un échangeur de chaleur à basse température lors de l'étape de conditionnement permettrait de récupérer les condensats produits précédemment. Ceux-ci pourraient ainsi être soustraits aux condensats totaux. La production de 150 kg de condensats permettrait la récupération de 55 MJ par tonne de graines, ce qui représente 9,6% des besoins énergétiques [94].

Comme représenté Figure I-9, d'autres sources potentielles de chaleur basse température peuvent être envisagées comme la récupération de la chaleur de l'huile issue de l'étape de pressage et de l'étape d'extraction par solvant, la chaleur de l'eau en sortie de cuisson, la chaleur du gâteau de pression avant extraction ou encore celle du tourteau avant désolvantation. Au total, cela représenterait une énergie de 225 MJ par tonne de graines qui pourraient être économisée (Figure I-9).

I.4.3.3 Assistance aux procédés existants

Un des moyens d'intensification des procédés d'extraction est l'utilisation d'ultrasons. En effet, ceux-ci sont utilisés depuis plusieurs années dans les procédés alimentaires notamment

mais aussi pour l'extraction de nombreux composés d'intérêts de différentes matrices [96–99].

L'intérêt des ultrasons repose sur le phénomène de cavitation généré par les cycles de compression/ dépression des ondes sonores dans le solvant. Cette cavitation se matérialise par la formation de bulles qui sont capables de croître et d'imploser violemment en générant des micro-jets à très haute pression et très haute température. Si cette implosion a lieu proche ou à la surface d'une matrice végétale, celle-ci provoque la destruction des cellules et la libération des composés d'intérêt [100]. Ce phénomène de cavitation est abordé plus en détails dans le chapitre III.

En 2004, Luque-Garcia et Luque de Castro [101] ont proposé l'extraction de plusieurs huiles végétales (tournesol, colza et soja) par Soxhlet assisté par ultrasons, le Soxhlet étant la méthode analytique de référence pour l'extraction des huiles [81]. Ils ont montré que l'application des ultrasons au niveau de la cartouche dans la chambre d'extraction (Figure I-10) permettait une extraction quantitative de l'huile tout en réduisant significativement le nombre de cycles et par conséquent le temps total d'extraction. Les résultats obtenus sont comparables à ceux de l'extraction par Soxhlet classique en termes de rendement et de qualité de l'huile.

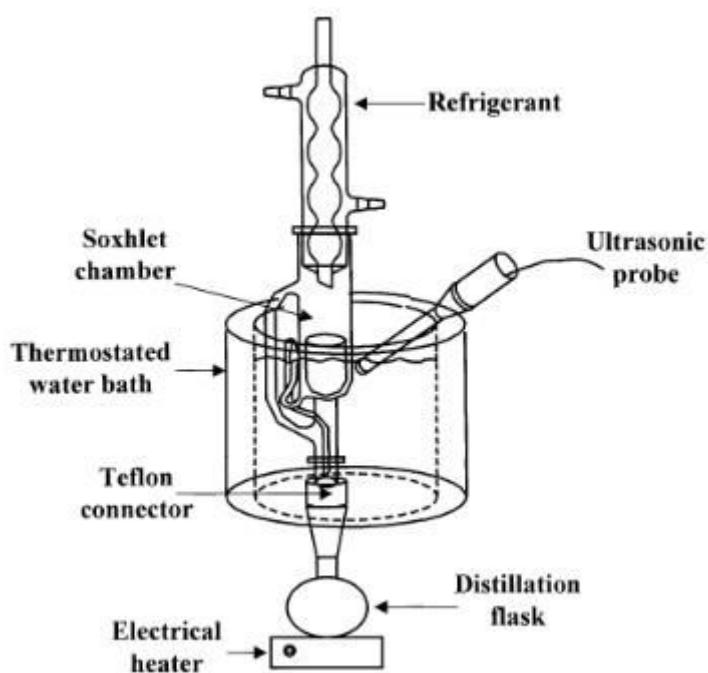


Figure I-10 : Soxhlet assisté par ultrasons (source : [101])

Cette optimisation du temps d'extraction a aussi été montrée par Li *et al.* [102] grâce à l'utilisation d'ultrasons haute intensité pour l'extraction d'huile de soja. Ces dernières années bon nombre d'études ont été réalisées sur l'utilisation des ultrasons pour l'extraction des huiles végétales à partir de diverses graines oléagineuses (comme le lin, les pépins du papaye ou encore les pépins de grenade) [103–106]. Récemment, Sicaire *et al.* [107] ont réalisé l'extraction assistée par ultrasons d'huile de colza à partir de gâteau de pression ; après la définition de conditions optimales grâce un plan d'expériences, il a été montré que les ultrasons permettraient de réduire le temps d'extraction et de limiter la quantité de solvant utilisée. Cette étude envisage aussi le potentiel industriel de l'utilisation des ultrasons pour l'extraction des huiles végétales. Les résultats de ces travaux sur l'extraction d'huile de colza assistée par ultrasons seront développés de manière plus approfondie dans le chapitre III.

1.4.3.4 Innovation de procédés

L'utilisation des ultrasons peut par ailleurs constituer une innovation de procédés au même titre que l'usage des micro-ondes ou des fluides supercritiques.

- **Prétraitement de la matière par micro-ondes**

Comme évoqué précédemment, le prétraitement de la matière première est une étape essentielle pour obtenir de bonnes performances d'extraction. Une innovation qui peut être considérée pour cette étape est l'utilisation des radiations micro-ondes. Les micro-ondes offrent en effet des temps de traitement réduits et une économie d'énergie car celle-ci est délivrée directement à la matrice grâce aux interactions moléculaires avec le champ électromagnétique. Les mécanismes et phénomènes liés au chauffage par micro-ondes seront développés dans le chapitre V. La chaleur est générée dans le volume du matériau et il est possible d'obtenir un chauffage rapide et uniforme [108–110]. De meilleurs rendements peuvent être obtenus à la suite de la rupture de la membrane cellulaire sous l'effet des micro-ondes. Des pores permanents peuvent être générés et permettre ainsi une meilleure extraction de l'huile.

Uquiche *et al.* [111] ont par exemple réalisé un traitement par micro-ondes de graines de noisettes Chiliennes (*Gevuina avellana* Mol) avant extraction mécanique de l'huile par pressage en faisant varier la puissance et le temps d'exposition. Ils ont montré que le prétraitement micro-ondes permettait d'obtenir des rendements supérieurs à ceux obtenus

avec des graines non-traitées. Le rendement maximal (45,3%) a été obtenu pour une irradiation à une puissance de 400W pendant 240 secondes. Des observations microscopiques ont mis en évidence un changement de structure des échantillons traités, ce qui est à l'origine de l'augmentation de rendement (Figure I-11). L'analyse des huiles obtenues avec et sans prétraitement a montré que l'utilisation des micro-ondes améliorait aussi la stabilité de l'huile à l'oxydation.

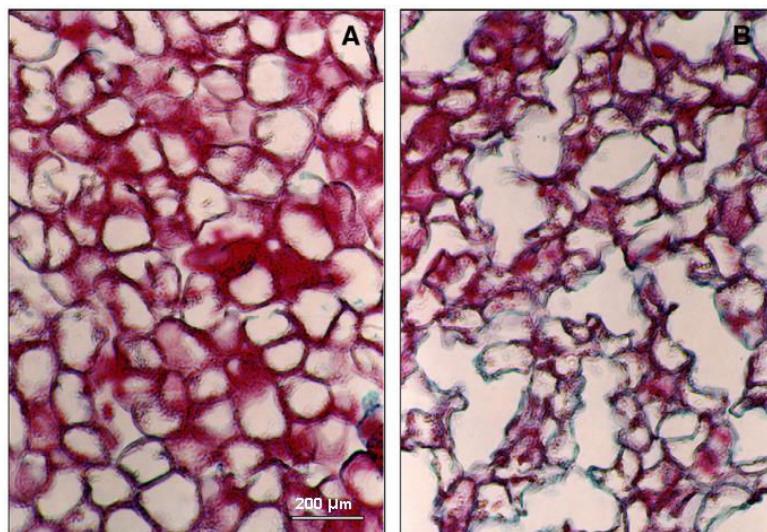


Figure I-11 : Structure des échantillons : A) non traité, B) après traitement micro-ondes [111]

- **Extraction par CO₂ à l'état supercritique**

L'utilisation de fluides supercritiques pour l'extraction végétale a atteint le stade industriel depuis quelques dizaines d'années. L'extraction par fluides supercritiques (EFS) s'est développée initialement dans le secteur agroalimentaire ; la première application industrielle de l'EFS a concerné la décaféïnation du café. Cette application a fait l'objet d'un brevet en 1990 [112]. L'EFS est depuis arrivée à maturité pour l'extraction d'un certain nombre de composés d'intérêt comme les arômes, les antioxydants, les huiles essentielles, les caroténoïdes ou les lipides mais aussi pour l'élimination de traces de pesticides et de solvants dans certains produits [113–125] pour différents domaines d'applications. Les fluides supercritiques sont aussi utilisés industriellement pour la séparation et la purification de différents produits à l'exemple du fractionnement des huiles de poissons par CO₂ supercritique pour isoler des fractions enrichies en ω-3 (principalement acide eicosapentaénoïque C₂₀:5 et acide docosahexaénoïque C₂₂:6) et ω-6 (acide docosapentaénoïque C₂₂:5), acides gras essentiels [126–129].

Le fluide supercritique le plus utilisé est le CO₂ car il présente l'avantage d'être non toxique, non inflammable, non polluant et facilement disponible. En effet il peut être produit dans la nature lors de combustions de matières fossiles, par fermentation alcoolique ou par la respiration. De plus ses paramètres critiques sont doux (T_c=31°C, P_c=73,8bar) ce qui permet de réaliser l'extraction à des températures et pressions modérées et de ne pas dégrader les extraits thermiquement. Concernant son élimination après extraction, le CO₂ peut être facilement séparé des extraits, par retour à l'état gazeux, par abaissement de la pression de travail à la pression atmosphérique [130]. Le schéma de principe d'une installation d'extraction par fluide supercritique est représenté Figure I-12.

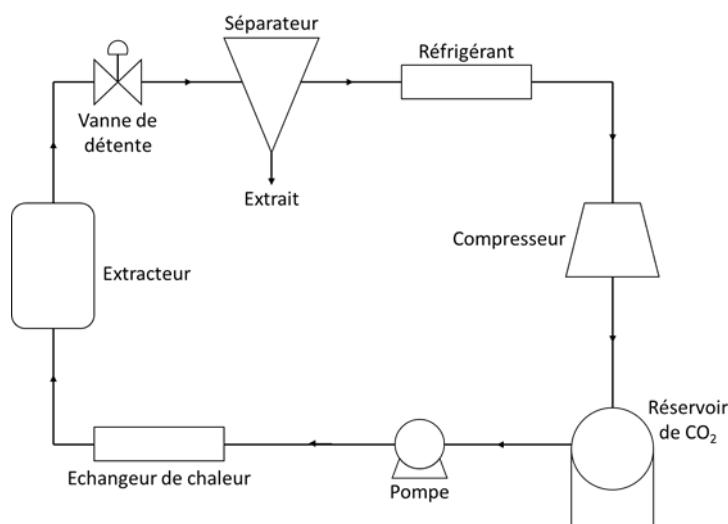


Figure I-12 : Schéma de principe du dispositif d'extraction par fluide supercritique (d'après [131,132])

L'utilisation du CO₂ supercritique apparaît donc comme une méthode alternative potentielle aux procédés conventionnels actuels pour l'extraction des huiles végétales utilisant des solvants « classiques ». Le CO₂ supercritique répond parfaitement aux considérations environnementales actuelles et particulièrement aux problématiques soulevées par la directive REACH, visant à assurer un niveau élevé de protection de l'environnement et de la santé humaine. L'extraction par CO₂ supercritique repose sur la variation de son pouvoir solvant en fonction des conditions opératoires (pression et température). Sa très faible polarité en fait notamment un très bon solvant pour la solubilisation de composés apolaires ou peu polaires dans les conditions supercritiques [133]. De plus, dans la mise en œuvre industrielle de l'extraction par CO₂ supercritique, le CO₂ présente l'avantage de pouvoir être recyclé, ce qui réduit la quantité de déchets générés [134].

Concernant l'EFS appliquée aux huiles végétales, en 2002, Kiriamiti *et al.* [135] ont montré que l'extraction par CO₂ supercritique de graines de tournesol oléique permettait d'obtenir une huile d'une qualité proche de celle d'une huile raffinée en termes de composition. De plus, ils ont montré que pour une pression de 250 bar, la température ne devait pas excéder 60°C pour ne pas détériorer l'extrait. En 2015, Bardeau *et al.* [136] ont soumis cinq tourteaux (chanvre, lin, sésame, pavot et noix) à l'EFS avec du CO₂ à 45°C et 250 bar en présence d'éthanol comme co-solvant. Ce procédé a permis d'extraire, selon le tourteau, jusqu'à 98% des lipides totaux. De plus, l'huile extraite a le même profil en acides gras que les lipides totaux du tourteau bien que selon la nature de la biomasse, la composition en composés lipidiques mineurs soit très variable (chlorophylle dans le chanvre). En 2016, Rai *et al.* [137] ont de leur côté montré que la EFS appliquée à l'extraction d'huile à partir de graines de tournesol permettait d'atteindre un rendement en huile de plus de 54% en masse si l'extraction était réalisée à 80°C, 400 bar, avec une taille de particules de 0,75 mm et avec l'utilisation d'un co-solvant.

I.5 Coproduits et déchets : Tendre vers l'exploitation complète et totale de la ressource en privilégiant la valorisation des coproduits et en réduisant les effluents et déchets ultimes

I.5.1 Constat

Les procédés industriels, en agro-alimentaire par exemple, sont souvent complexes et peuvent générer différents produits dont la valeur économique, l'incidence environnementale et le statut (déchet ou coproduit) varient d'un cas à l'autre. Au cours d'un procédé d'extraction de produits naturels, des résidus peuvent donc être générés. Ces derniers sont produits de manière quasi inévitable, mais ne constituent pas un déchet pour autant. La valorisation de ces résidus est devenue une nécessité et doit être un objectif afin de limiter l'impact environnemental des procédés et d'améliorer leur rentabilité économique. Cette approche doit conduire à terme à la valorisation totale de la plante en intégrant les différents acteurs de la chaîne de valeur. Cette pratique industrielle visant à l'optimisation de la biomasse rejoint le concept de bio-raffinerie végétale, Figure I-13, qui permet d'accéder à une série de produits-cibles à partir d'une biomasse donnée contrairement à l'approche classique qui vise en général un seul produit. Ce concept peut être appliqué à la filière oléagineuse et aux coproduits issus des unités de trituration.

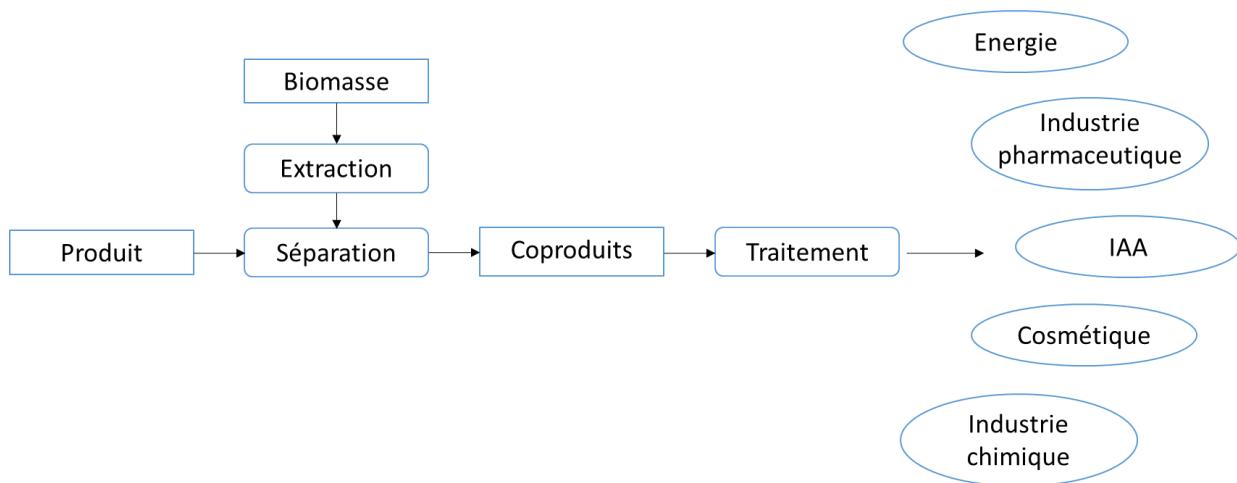


Figure I-13 : Concept de bio-raffinerie végétale (d'après [130])

I.5.2 Bonnes pratiques

La mise en place de bonnes pratiques pour le traitement des coproduits et déchets se présente selon deux axes différents [14]:

A. Le développement de voies de valorisation.

1. Optimiser l'exploitation de la biomasse en valorisant les coproduits :
 - Réaliser une seconde extraction.
 - Utiliser la biomasse épuisée et désolvantée en alimentation animale ou humaine
 - Par la valorisation énergétique.
2. Promouvoir la valorisation de coproduits en intégrant le concept de bio-raffinerie.

B. La réduction des effluents et déchets ultimes en termes de quantité et de dangerosité.

1. S'interroger sur la production de déchets lors de la conception du procédé.
2. Limiter les effluents.
3. Prioriser les méthodes de recyclage ou de destruction ayant un faible impact environnemental.

I.5.3 Success stories

Dans une optique de préservation de l'environnement, la réduction inévitable des ressources fossiles, l'émissions de gaz à effet de serre, la toxicité ou encore la biodégradabilité des produits sont autant d'arguments pour développer l'utilisation des ressources renouvelables en substitution à celles d'origine fossile. La valorisation des coproduits est une solution répondant à cette problématique.

I.5.3.1 Valorisation des résidus ligno-cellulosiques

Dans le concept de bio-raffinerie et de valorisation totale de la biomasse, les résidus issus de l'agriculture et de la culture des oléagineux, comme les tiges de tournesol ou les pailles de colza, présentent un potentiel intéressant afin de produire des huiles destinées à l'élaboration de biodiesel, biolubrifiants mais aussi pour l'alimentation.. Dulermo *et al.* [138] ont étudié la bioconversion de résidus lignocellulosiques des plantes oléagineuses par une bactérie oléagineuse et lignocellulotique, *Streptomyces lividans*, pour la production de triglycérides. Ce

procédé représente en effet une alternative possible aux autres sources de lipides pour des applications industrielles et qui entrent en compétition avec les lipides à usage alimentaire. Depuis une dizaine d'années, certains microorganismes ont montré un large intérêt pour leur efficacité à produire des triglycérides à partir de ressources carbonées [139–142] mais leur utilisation sur des résidus lignocellulosiques nécessitait une optimisation pour que le procédé soit compétitif. Concernant *Streptomyces lividans*, son utilisation sur des substrats lignocellulosiques a montré sa capacité à produire des acides gras (AG) dans différentes proportions selon le type d'échantillon utilisé. La production d'AG variait de 19 à 44% de celle produite dans conditions optimales de culture (substrat arabinose) [138]. Ainsi ce travail a pu montrer que les résidus lignocellulosiques issus de la filière oléagineuse pouvaient être utilisés comme substrats au développement et à la production bactérienne d'acides gras d'intérêt dans le contexte actuel de développement durable.

1.5.3.2 Valorisation de l'huile

Les huiles issues de la trituration des graines après raffinage peuvent être transformées via des réactions chimiques pour produire des intermédiaires de synthèse pour diverses applications. Ces produits bio-sourcés recherchés doivent présenter des spécifications en terme de fonctionnalité au moins équivalentes à celles des produits existants et des qualités environnementales supérieures.

- **Synthons pour la chimie renouvelable**

Les dérivés des huiles végétales peuvent être utilisés en oléochimie dans le cas de la production d'intermédiaires de synthèse pour la chimie verte à l'exemple des acides gras impairs à courtes chaînes tels que l'acide azélaïque et l'acide pélargonique. Ceux-ci sont biodégradables et « polyvalents » ; ils se retrouvent dans la composition de bon nombre de produits d'intérêt (arômes, parfums, lubrifiants, produits phytosanitaires...) et ils présentent donc un intérêt économique important. Jusqu'alors le procédé de production peu respectueux de la santé et/ou de l'environnement constituait un frein à leur emploi dans les industries de la chimie fine [143]. Récemment, des chercheurs de l'INRA ont développé un procédé de production de ces acides gras impairs à partir de l'acide oléique. Ce procédé permet la scission oxydative de la double liaison de la chaîne carbonée et présente l'avantage d'être à la fois rapide, efficace et écoresponsable [144,145]. L'acide oléique est converti en un mélange constitué d'acide azélaïque et d'acide pélargonique à parts égales sans perte carbonée. Ce

procédé présente l'avantage d'être applicable à d'autres acides gras insaturés à longues chaînes présents dans les huiles.

- **Synthèse de tensioactifs d'origine végétale**

Les huiles végétales peuvent aussi être utilisées pour la production d'agro-tensioactifs. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles qui permettent de modifier la tension superficielle des solutions, dissoudre ou extraire des impuretés. Ils sont utilisés dans de nombreuses industries et sont présents dans les formulations de produits de consommation courante tels que les cosmétiques ou les détergents. La biomasse oléagineuse est utilisée pour la partie lipophile du tensio-actif. La production d'agro-tensioactifs est réalisée à partir de différents intermédiaires chimiques comme présenté Figure I-14 mais la voie de synthèse la plus utilisée est celle issue des alcools gras ; elle représentait 80% de la production en 2001 [146].

Les dérivés des matières grasses végétales les plus utilisées actuellement sont les huiles contenant une large part d'acide laurique (C12), coprah et palmiste, qui entrent dans la fabrication de produits ménagers comme les savons et lessives. En effet, outre leur compétitivité économique, elles présentent des propriétés fonctionnelles intéressantes pour les industriels grâce à leur profil en acides gras (majoritairement saturés). La structure des triglycérides leur confèrent des propriétés rhéologiques particulières (solides à température ambiante) et une résistance à l'oxydation supérieure à celle des huiles riches en acides gras insaturés. Cependant à cause des problèmes environnementaux générés par ces cultures, les dérivés des huiles européennes notamment de colza et le tournesol oléique, bien qu'en faibles quantités, sont de plus en plus utilisés en cosmétique, dans l'industrie des métaux et des forages pétroliers. On trouve en effet des dérivés d'huile de colza dans les savons, dans certaines crèmes autobronzantes et encore dans des rouges à lèvres [147]. L'acide érucique est utilisé pour faciliter les opérations d'adoucissement (textile), d'usinage et de nettoyage des métaux. Il sert aussi d'additif antimousse dans les lessives [147].

L'utilisation de ressources végétales dans l'industrie des tensioactifs est motivée par leur caractère renouvelable et mais aussi parce qu'ils présentent des originalités de structure que l'industrie pétrochimique est incapable de reproduire, les doubles liaisons en particulier.

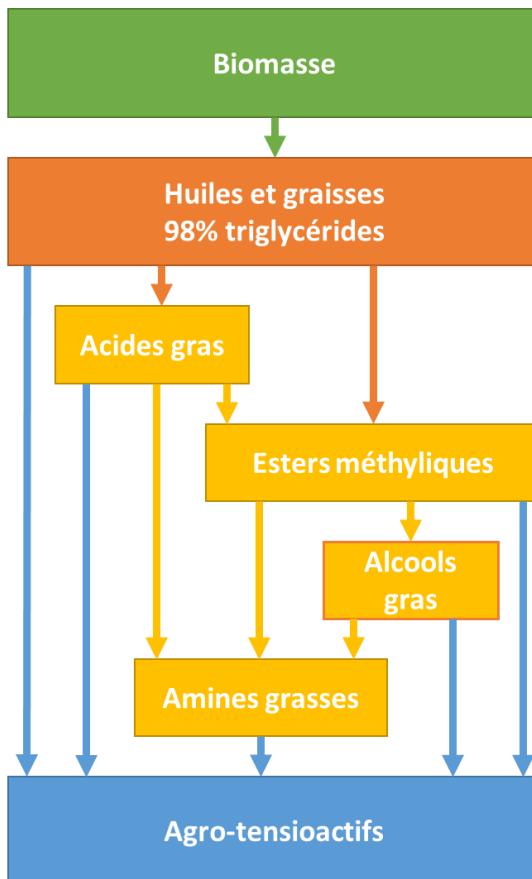


Figure I-14 : Intermédiaires de synthèse de tensioactifs d'origine végétale [146]

I.5.3.3 Valorisation des tourteaux

- **Alimentation animale**

Actuellement, les tourteaux sont utilisés dans l'alimentation animale car ils contiennent des protéines indispensables au développement des animaux d'élevage [148] à l'exemple des tourteaux de colza, tournesol ou soja.

Pour le colza, une fois l'huile extraite par pression, le gâteau contenant encore plus de 10% d'huile est extrait à l'hexane. Après désolvantation et granulation, un tourteau contenant 1 à 2% d'huile résiduelle pour 10 à 12% d'humidité est obtenu. Le tourteau de colza est utilisé pour l'alimentation des bovins, en remplacement du tourteau de soja importé. Sa composition, avec notamment 35% de protéines (Figure I-15), a en effet des qualités nutritionnelles adaptées. Le tourteau de colza entre aussi jusqu'à 15 % dans la composition des aliments des poulets de chair et 20 % pour les porcs charcutiers [148]. Le tourteau de tournesol riche en protéines est, quant à lui, utilisé dans les aliments complémentaires pour bovins et représentait 9% des tourteaux consommés en 2004 [148].

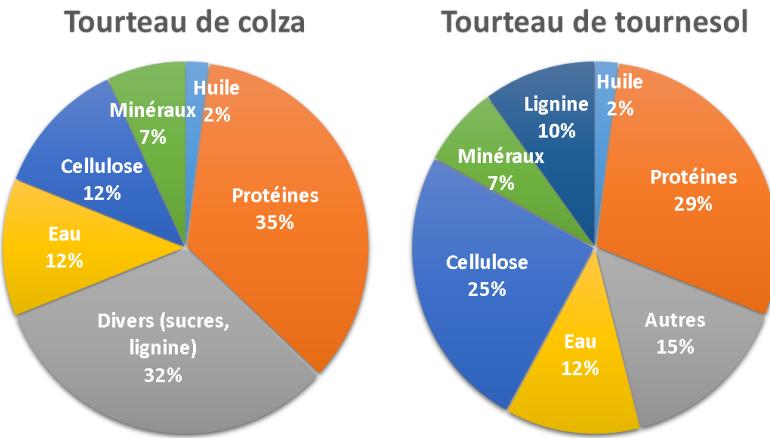


Figure I-15 : Composition des tourteaux de colza et tournesol (d'après[148])

Cependant le tourteau de soja est le tourteau le plus utilisé en alimentation animale et principalement dans l'élevage intensif de porcs et volailles. Sa composition riche en protéines, plus de 47%, et en lysine en font un aliment incontournable pour l'alimentation des animaux d'élevage.

- **Extraction des protéines**

Une autre voie de valorisation des tourteaux est l'utilisation des protéines qu'ils contiennent comme alternative aux protéines d'origine animale pour l'alimentation humaine. A l'exemple du tourteau de colza, de nombreux travaux sur l'extraction et la purification des protéines ont été réalisés car leur utilisation directe est impossible du fait de la présence de composés comme les oligosaccharides ou les tanins qui diminuent la solubilité des protéines [149,150]. L'extraction et la purification des protéines végétales impliquent des traitements thermiques et physico-chimiques qui affectent la valeur nutritionnelle des produits finaux mais aussi les propriétés fonctionnelles selon que le produit est destiné à un usage alimentaire ou non.

Commercialement, l'extraction et la purification de protéines végétales peut être effectuée par traitement en milieu neutre ou acide pour produire des concentrés protéiques (48-70% de protéines) ou en milieu alcalin pour conduire à un isolat protéique (85-90% de protéines). Les concentrés résultent de l'élimination des composés non protéiques tandis que les isolats correspondent à la solubilisation aqueuse à pH neutre ou alcalin des protéines et des glucides suivie d'étapes de purification avant séchage. Les paramètres tels que le pH, la présence de sels, leur concentration ou la force ionique du milieu influencent les rendements d'extraction des protéines mais aussi leurs propriétés. Le solvant utilisé majoritairement pour l'extraction

des protéines d'oléagineux est l'eau dont le pH peut varier grâce à l'ajout d'hydroxyde de sodium ou de potassium. La température et le temps de traitement sont aussi des paramètres sensibles car s'ils sont excessifs ils peuvent réduire la qualité nutritionnelle des isolats et détériorer les protéines [149].

Les protéines ainsi solubilisées peuvent ensuite être récupérées par précipitation à leur pH isoélectrique (pH pour lequel la charge globale de la molécule est nulle) et séparées par centrifugation. La séparation peut aussi être réalisée par ultrafiltration membranaire [151,152] ; cette méthode permet notamment d'obtenir des protéines présentant des propriétés fonctionnelles supérieures à celles obtenues par précipitation au pH isoélectrique [153,154]. De plus, des composés comme les oligosaccharides peuvent être éliminés efficacement ce qui garantit des propriétés fonctionnelles homogènes [155].

Finalement, l'étape de séchage est aussi un point délicat car selon la technique utilisée, les propriétés fonctionnelles des protéines peuvent être impactées [149,156].

1.5.3.4 Valorisation énergétique des coproduits et sous-produits du raffinage

Après l'étape d'extraction, l'huile brute obtenue est raffinée afin de maintenir ou d'améliorer ses caractères organoleptiques, nutritionnels et sa stabilité. Cette étape de raffinage met en œuvre plusieurs opérations pour éliminer les composés indésirables et les possibles contaminants tout en limitant la formation de nouveaux composés indésirables [157]. Chaque étape du raffinage est susceptible de produire des coproduits ou sous-produits, considérés comme toxiques ou non, qui présentent un potentiel énergétique important et qu'il est envisageable de récupérer. Les gommes (acides et lécithines) produites lors de l'étape de dégommage de l'huile comptent parmi les coproduits auxquels peuvent s'ajouter les pâtes de neutralisation, les terres décolorantes ainsi que les adsorbants (charbon actif), les distillats d'acides gras (FAD) et les terres décolorantes Nickel qui représentent différents sous-produits issus des différentes étapes du raffinage des huiles végétales. Ces différents coproduits et sous-produits représentent un volume très important, de l'ordre de 8% du produit fini, et leur gestion est un enjeu essentiel pour les industriels. Pour récupérer le potentiel énergétique de ces différents produits, deux techniques sont possibles, l'oxydation thermique et la biométhanisation, décrites par Lambert [158] en 2006.

- **Oxydation thermique**

L'étude de Lambert [158] a en effet porté sur la valorisation thermique des sous-produits d'une unité de raffinage chimique de 20 T/h. Ceux-ci comprennent des pâtes de neutralisation, des terres décolorantes et les boues de prétraitement des effluents (constituées à 85% d'eau). La somme de ces sous-produits représente 37T/j ce qui correspond à une capacité calorifique de 6,4 MW, soit un potentiel de production de vapeur de plus de 250 kg par tonne d'huile produite [158], ce qui couvrirait les besoins en vapeur d'une usine. L'oxydation thermique pourrait être réalisée dans des oxydateurs thermiques multifluides de type Cinclus®, représenté Figure I-16.

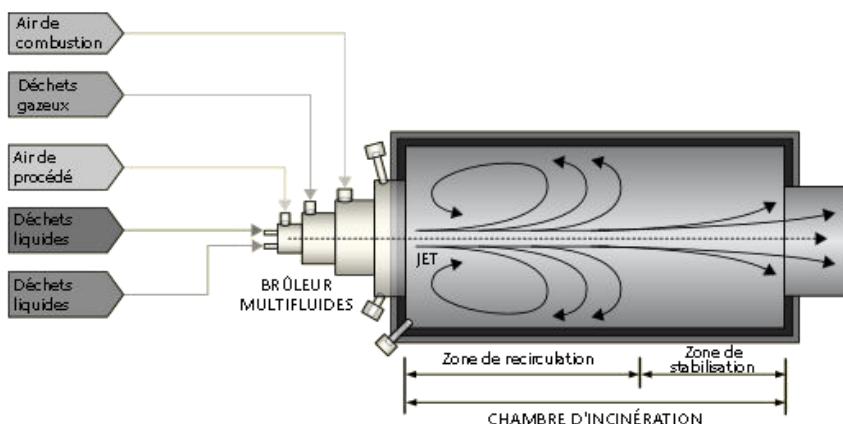


Figure I-16 : Oxydateur multifluides Cinclus®[158]

- **Digestion anaérobiose**

Outre l'oxydation thermique, la biométhanisation par digestion anaérobiose est une autre voie possible pour la valorisation énergétique des coproduits du raffinage. Ce procédé présente l'avantage d'être naturel ce qui est en accord avec les considérations environnementales actuelles et la démarche globale d'éco extraction. Les températures et les pressions de traitement sont relativement douces et la biomasse anaérobiose thermophile utilisée permet la production de biogaz utilisable directement avec des rendements tout à fait acceptables [158].

Le traitement des coproduits et sous-produits de raffinage par un des deux procédés précédents permettrait :

1. D'éliminer la production d'eaux acides.
2. D'éviter la consommation de réactifs chimiques.
3. De diminuer la consommation de combustibles fossiles (production d'énergie).
4. D réaliser un bilan économique positif.

I.6 Conclusion

Les différents exemples cités dans ce chapitre ont permis d'illustrer le potentiel des ressources de la filière oléagineuse à s'inscrire dans la démarche d'éco-extraction. En effet, ils permettent d'apporter des réponses aux problématiques soulevées par les différents principes de l'éco-extraction comme l'amélioration de la matière première par la sélection variétale, la recherche de solvants alternatifs à l'hexane, la gestion optimisée des coproduits et l'amélioration globale du procédé de trituration. La mise en œuvre de bonnes pratiques associées à chacun des points clés soulevés est un enjeu crucial pour les industriels afin d'anticiper une évolution réglementaire de la filière pour rendre l'extraction des huiles végétales plus durable. Bien que ces différents exemples montrent une avancée en termes de prise de conscience, la recherche et le développement de nouvelles solutions d'éco-extraction sont un objectif essentiel pour la filière oléagineuse afin d'améliorer l'impact environnemental mais aussi sociétal du procédé de trituration. La mise en œuvre de procédés d'éco-extraction d'huile à partir de graines oléagineuses impliquant des technologies innovantes associées à l'usage de solvants de substitution, objet de ma thèse, s'inscrit pleinement dans les différentes problématiques soulevées dans ce chapitre.

Références

- [1] S.Z. Erhan, Industrial Uses of Vegetable Oil, AOCS Publishing, Champaign, Ill, 2005.
- [2] P. Carré, A. Pouzet, Rapeseed market, worldwide and in Europe, OCL. 21 (2014) D102. doi:10.1051/ocl/2013054.
- [3] European Palm oil Alliance, Palm oil production | European Palm Oil Alliance, (2013). <http://www.palmoilandfood.eu/en/palm-oil-production> (accessed April 19, 2016).
- [4] Terres Inovia - Centre technique des oléagineux, Production d'huiles végétales, (2011). <http://www.terresinovia.fr/debouches-chiffres/les-cultures-en-chiffres/oleagineux/production/huiles-vegetales/> (accessed January 23, 2015).
- [5] P.J. Wan, P.J. Wakelyn, Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils, The American Oil Chemists Society, 1997.
- [6] C.T. Ponne, A.C. Möller, L.M.M. Tijskens, P.V. Bartels, M.M.T. Meijer, Influence of Microwave and Steam Heating on Lipase Activity and Microstructure of Rapeseed (*Brassica napus*), J. Agric. Food Chem. 44 (1996) 2818–2824. doi:10.1021/jf950697l.
- [7] L.C. Dickey, P.H. Cooke, M.J. Kurantz, A. McAlloon, N. Parris, R.A. Moreau, Using Microwave Heating and Microscopy to Estimate Optimal Corn Germ Oil Yield with a Bench-Scale Press, J. Am. Oil Chem. Soc. 84 (2007) 489–495. doi:10.1007/s11746-007-1051-7.
- [8] ECHA, Classifications - CL Inventory, (2008). <http://echa.europa.eu/en/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/cl-inventory/view-notification-summary/115449;jsessionid=1E44CEF20283ABAD4FB3EAFC8290CE3A.live2> (accessed February 6, 2015).
- [9] SAIPOL, Projet SOrExOL - Solvants renouvelables pour l'extraction de graines oléagineuses, 2013.
- [10] P.T. Anastas, Warner, John Charles, Green chemistry: theory and practice, Oxford University Press, Oxford [England]; New York, 1998.
- [11] P.T. Anastas, J.B. Zimmerman, Peer Reviewed: Design Through the 12 Principles of Green Engineering, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 94A–101A. doi:10.1021/es032373g.

- [12] F. Chemat, Eco-extraction du végétal - Procédés innovants et solvants alternatifs, Dunod, Paris, 2014.
- [13] RSPO, RSPO - Roundtable on Sustainable Palm Oil - Certification, (2016). <http://www.rspo.org/certification> (accessed April 4, 2016).
- [14] France Eco-Extraction, Guide des Bonnes Pratiques de l'Eco-extraction, (2014).
- [15] OLEOPRO, OLEOPRO 2012 - Dossier de presse final, (2012). http://www.prolea.com/fileadmin/internet/fichiers/dossiers_presse/OLEOPRO-2012-dossier-presse.pdf (accessed March 3, 2016).
- [16] Union Française des Semenciers, Le Colza, (2016). <http://www.ufs-semenciers.org/lufsenaction/lesselectionsparespecies/oleagineux/Lists/pages/colza.aspx> (accessed April 4, 2016).
- [17] GNIS, Nourrir la population malgré les changements climatiques, (2016). <http://www.gnis.fr/index/action/page/id/1210/title/Nourrir-la-population-malgre-les-changements-climatiques> (accessed April 20, 2016).
- [18] Terres Inovia, Phoma : lutte, (2015). <http://www.terresinovia.fr/colza/cultiver-du-colza/maladies/phoma/lutte/> (accessed April 20, 2016).
- [19] INRA, Colza : 70 ans de recherche et d'innovation, (2006). <http://institut.inra.fr/Reperes/Jalons-historiques/Colza-70-ans-de-recherche-et-d-innovation> (accessed March 29, 2016).
- [20] INRA, Les résistances génétiques, leur découverte, leur caractérisation, leur déploiement, exemple du colza résistant au phoma., (2014). <https://inra-dam-front-resources-cdn.brainsonic.com/ressources/afile/251707-0a1f1-resource-expose-de-martine-leflon.html> (accessed April 4, 2016).
- [21] CETIOM, Le colza en France, (2012). http://www.terresinovia.fr/fileadmin/cetiom/manifestation/oleopro/posters/Oleopro_varietes_8posters.pdf (accessed April 4, 2016).
- [22] INRA, Phoma du colza et résistances variétales, (2012). <http://www.versailles-grignon.inra.fr/Toutes-les-actualites/201212-colza-phoma-resistance> (accessed April 4, 2016).

- [23] P. Jouffret, F. Labalette, J. Thibierge, Atouts et besoins en innovations du tournesol pour une agriculture durable, Innov. Agron. 14, 14 (2015).
<http://prodinra.inra.fr/?locale=fr#!ConsultNotice:172833> (accessed March 29, 2016).
- [24] INRA, SUNRISE, une culture pour le futur, (2016). <http://www.sunrise-project.fr/> (accessed April 4, 2016).
- [25] G. Marchand, B. Mayjonade, D. Varès, N. Blanchet, M.-C. Boniface, P. Maury, F.N. Andrianasolo, P. Burger, P. Debaeke, P. Casadebaig, P. Vincourt, N.B. Langlade, A biomarker based on gene expression indicates plant water status in controlled and natural environments, Plant Cell Environ. 36 (2013) 2175–2189. doi:10.1111/pce.12127.
- [26] Terres Inovia, Cartes 2012 : surfaces et rendements, (2012).
<http://www.terresinovia.fr/debouches-chiffres/les-cultures-en-chiffres/oleagineux/surfaces-et-rendements/cartes-2012-surfaces-et-rendements/> (accessed April 20, 2016).
- [27] ONIDOL, Chiffres Clés 2011-2012 Oléagineux France (Colza, Tounesol, Soja), (2012).
http://www.terresinovia.fr/fileadmin/cetiom/Chiffres_marches/onidol_chiffres-cles-2012.pdf (accessed March 29, 2016).
- [28] PROLEA, De la production à la consommation (France, Europe, Monde) - Statistiques des oléagineux et protéagineux 2012-2013, (2013).
<http://www.prolea.com/fileadmin/internet/fichiers/chiffres/de-la-production-a-la-consommation-2012-2013.pdf> (accessed April 22, 2016).
- [29] C. Doré, F. Varoquaux, Collectif, P. Vialle, Histoire et amélioration de cinquante plantes cultivées, Inra-Quae, Paris, 2006.
- [30] R. Przybylski, Flax Oil and High Linolenic Oils, in: Baileys Ind. Oil Fat Prod., John Wiley & Sons, Inc., 2005. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/047167849X.bio010/abstract> (accessed March 30, 2016).
- [31] F. Labalette, N. Landé, D. Wagner, M. Roux-Duparque, E. Salliet, La filière lin oléagineux française : panorama et perspectives, OCL. 18 (2011) 113–122. doi:10.1684/ocl.2011.0383.
- [32] Terres Inovia, Lin oléagineux d'hiver : variétés - Terres Inovia - Oléagineux, protéagineux et chanvre, Terres Inovia. (2016). <http://www.terresinovia.fr/lin/cultiver-du-lin-oleagineux-dhiver/varieties/> (accessed March 30, 2016).

- [33] Terres Inovia, Le tournesol oléique - Une production bien maîtrisée, (2005). <http://www.terresinovia.fr/fileadmin/cetiom/Cultures/Tournesol/Publications/2005/oleique.pdf> (accessed April 20, 2016).
- [34] B. Delplanque, Intérêt nutritionnel des huiles de tournesols : tournesol linoléique et tournesol à haute teneur en oléique, *Ol. Corps Gras Lipides.* 7 (2000) 467–472. doi:10.1051/ocl.2000.0467.
- [35] M.A. Grompone, Sunflower Oil, in: Baileys Ind. Oil Fat Prod., John Wiley & Sons, Inc., 2005. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/047167849X.bio017/abstract> (accessed March 29, 2016).
- [36] D. Cerniauskaite, Glucosinolates-myrosinase: synthèse de substrats naturels et artificiels, inhibiteurs et produits de transformation enzymatique, Université d'Orléans, 2010. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00739777/> (accessed April 20, 2016).
- [37] A. Gallais, H. Bannerot, Amélioration des espèces végétales cultivées. Objectifs et critères de sélection, Editions Quae, 1992.
- [38] P. Roine, E. Uksila, H. Teir, J. Rapola, Histopathological changes in rats and pigs fed rapeseed oil, *Z. Für Ernährungswissenschaft.* 1 (1960) 118–124. doi:10.1007/BF02021352.
- [39] G. Rocquelin, R. Cluzan, D. Boccon, L'huile de colza riche en acide érucique et l'huile de colza sans acide érucique : valeur nutritionnelle et effets physiologiques chez le rat, in: Ann. Biol. Anim. Biochim. Biophys., EDP Sciences, 1968: pp. 395–406. http://rnd.edpsciences.org/articles/rnd/pdf/1968/03/ABABB_0003-388X_1968_8_3_ART0008.pdf (accessed March 29, 2016).
- [40] R. Przybylski, Canola/Rapeseed Oil, in: F.D. Gunstone (Ed.), *Veg. Oils Food Technol.*, Wiley-Blackwell, 2011: pp. 107–136. [\(accessed January 9, 2015\).](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781444339925.ch4/summary)
- [41] CETIOM, Le tourteau de colza, une source de protéines équilibrée en alimentation animale, (2001). [\(accessed March 29, 2016\).](http://www.terresinovia.fr/fileadmin/cetiom/kiosque/PDF_fiches_TK/co_tourteaux.pdf)

- [42] European Palm Oil Alliance, Palm oil consumption | European Palm Oil Alliance, (2013). <http://www.palmoilandfood.eu/en/palm-oil-consumption> (accessed April 19, 2016).
- [43] Y. Basiron, Palm Oil, in: Baileys Ind. Oil Fat Prod., John Wiley & Sons, Inc., 2005. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/047167849X.bio071/abstract> (accessed April 4, 2016).
- [44] CNESST, Fiche complète pour Hexane normal - CNESST, (2007). http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=4077 (accessed April 4, 2016).
- [45] F. Fine, M.A. Vian, A.-S.F. Tixier, P. Carre, X. Pages, F. Chemat, Les agro-solvants pour l'extraction des huiles végétales issues de graines oléagineuses, OCL. 20 (2013) A502. doi:10.1051/ocl/2013020.
- [46] A.-G. Sicaire, M. Vian, F. Fine, F. Joffre, P. Carré, S. Tostain, F. Chemat, Alternative Bio-Based Solvents for Extraction of Fat and Oils: Solubility Prediction, Global Yield, Extraction Kinetics, Chemical Composition and Cost of Manufacturing, Int. J. Mol. Sci. 16 (2015) 8430–8453. doi:10.3390/ijms16048430.
- [47] L. Johnson, E.W. Lusas, Comparison of alternative solvents for oils extraction, J. Am. Oil Chem. Soc. 60 (1983) 229–242.
- [48] G.L. Hasenhuettl, Fats and Fatty Oils, in: Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., John Wiley & Sons, Inc., 2000. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.0601201908011905.a01.pub2/abstract> (accessed April 1, 2016).
- [49] P. Willems, N.J.M. Kuipers, A.B. De Haan, Hydraulic pressing of oilseeds: Experimental determination and modeling of yield and pressing rates, J. Food Eng. 89 (2008) 8–16. doi:10.1016/j.jfoodeng.2008.03.023.
- [50] E. Subroto, R. Manurung, H.J. Heeres, A.A. Broekhuis, Mechanical extraction of oil from Jatropha curcas L. kernel: Effect of processing parameters, Ind. Crops Prod. 63 (2015) 303–310. doi:10.1016/j.indcrop.2014.06.018.

- [51] E. Subroto, R. Manurung, H.J. Heeres, A.A. Broekhuis, Optimization of mechanical oil extraction from *Jatropha curcas* L. kernel using response surface method, *Ind. Crops Prod.* 63 (2015) 294–302. doi:10.1016/j.indcrop.2014.08.050.
- [52] V.A. Barrios, D.A. Olmos, R.A. Noyola, C.A. Lopez-Munguia, Optimization of an enzymatic process for coconut oil extraction, *Oléagineux*. 45 (1990) 35–42.
- [53] A. Rosenthal, D.L. Pyle, K. Nirajan, Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction, *Enzyme Microb. Technol.* 19 (1996) 402–420. doi:10.1016/S0141-0229(96)80004-F.
- [54] P. Hanmoungjai, D.L. Pyle, K. Nirajan, Enzymatic process for extracting oil and protein from rice bran, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78 (2001) 817–821. doi:10.1007/s11746-001-0348-2.
- [55] S. Latif, F. Anwar, A.I. Hussain, M. Shahid, Aqueous enzymatic process for oil and protein extraction from *Moringa oleifera* seed, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113 (2011) 1012–1018. doi:10.1002/ejlt.201000525.
- [56] S. Latif, F. Anwar, Aqueous enzymatic sesame oil and protein extraction, *Food Chem.* 125 (2011) 679–684. doi:10.1016/j.foodchem.2010.09.064.
- [57] M. Mat Yusoff, M.H. Gordon, K. Nirajan, Aqueous enzyme assisted oil extraction from oilseeds and emulsion de-emulsifying methods: A review, *Trends Food Sci. Technol.* 41 (2015) 60–82. doi:10.1016/j.tifs.2014.09.003.
- [58] F. Li, L. Yang, T. Zhao, J. Zhao, Y. Zou, Y. Zou, X. Wu, Optimization of enzymatic pretreatment for n-hexane extraction of oil from *Silybum marianum* seeds using response surface methodology, *Food Bioprod. Process.* 90 (2012) 87–94. doi:10.1016/j.fbp.2011.02.010.
- [59] R.M. Chabrand, H.-J. Kim, C. Zhang, C.E. Glatz, S. Jung, Destabilization of the Emulsion Formed during Aqueous Extraction of Soybean Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 85 (2008) 383–390. doi:10.1007/s11746-008-1199-9.
- [60] R.M. Chabrand, C.E. Glatz, Destabilization of the emulsion formed during the enzyme-assisted aqueous extraction of oil from soybean flour, *Enzyme Microb. Technol.* 45 (2009) 28–35. doi:10.1016/j.enzmictec.2009.03.008.

- [61] S.N. Raghavendra, K.S.M.S. Raghavarao, Effect of different treatments for the destabilization of coconut milk emulsion, *J. Food Eng.* 97 (2010) 341–347. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.10.027.
- [62] C. Ito, M. Sato, Method of extracting fatty oil, US1892366 A, 1932. <http://www.google.ch/patents/US1892366> (accessed April 1, 2016).
- [63] A.C. Beckel, P.A. Belter, A.K. Smith, The nondistillation alcohol extraction process for soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 25 (1948) 10–11. doi:10.1007/BF02553631.
- [64] A.C. Beckel, J.C. Cowan, Process for the continuous recycling of an alcoholic oil solvent in oil extraction, 2,584,108, 1952. <http://www.google.com/patents/US2584108> (accessed April 1, 2016).
- [65] W.D. Harris, J.W. Hayward, Isopropanol as a solvent for extraction of cottonseed oil III. The use of recycling to effect solvent economy, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 27 (1950) 273–275. doi:10.1007/BF02634905.
- [66] F.C. Magne, E.L. Skau, Phase equilibrium data pertaining to the extraction of cottonseed oil with ethanol and 2-propanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 30 (1953) 288–291. doi:10.1007/BF02671203.
- [67] R.K. Rao, M.G. Krishna, S.H. Zaheer, L.K. Arnold, Alcoholic extraction of vegetable oils. I. Solubilities of cottonseed, peanut, sesame, and soybean oils in aqueous ethanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 32 (1955) 420–423. doi:10.1007/BF02639700.
- [68] R.K. Rao, L.K. Arnold, Alcoholic extraction of vegetable oils. II. Solubilities of corn, linseed, and tung oils in aqueous ethanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 33 (1956) 82–84. doi:10.1007/BF02612557.
- [69] R.K. Rao, L.K. Arnold, Alcoholic extraction of vegetable oils. III. Solubilities of babassu, coconut, olive, palm, rapeseed, and sunflower seed oils in aqueous ethanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 33 (1956) 389–391. doi:10.1007/BF02630762.
- [70] R.K. Rao, L.K. Arnold, Alcoholic extraction of vegetable oils. IV. Solubilities of vegetable oils in aqueous 2-propanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 34 (1957) 401–404. doi:10.1007/BF02637892.

- [71] C.E.C. Rodrigues, K.K. Aracava, F.N. Abreu, Thermodynamic and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent, *Int. J. Food Sci. Technol.* 45 (2010) 2407–2414. doi:10.1111/j.1365-2621.2010.02417.x.
- [72] M.M. Sawada, L.L. Venâncio, T.A. Toda, C.E.C. Rodrigues, Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal, *Food Res. Int.* 62 (2014) 662–670. doi:10.1016/j.foodres.2014.04.039.
- [73] T.A. Toda, M.M. Sawada, C.E.C. Rodrigues, Kinetics of soybean oil extraction using ethanol as solvent: Experimental data and modeling, *Food Bioprod. Process.* 98 (2016) 1–10. doi:10.1016/j.fbp.2015.12.003.
- [74] C.E. Da Costa Rodrigues, R. Oliveira, Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol, *Int. J. Food Sci. Technol.* 45 (2010) 813–820. doi:10.1111/j.1365-2621.2010.02202.x.
- [75] R. Oliveira, V. Oliveira, K.K. Aracava, C.E. da C. Rodrigues, Effects of the extraction conditions on the yield and composition of rice bran oil extracted with ethanol—A response surface approach, *Food Bioprod. Process.* 90 (2012) 22–31. doi:10.1016/j.fbp.2011.01.004.
- [76] E.R. Baümler, M.E. Carrín, A.A. Carelli, Extraction of sunflower oil using ethanol as solvent, *J. Food Eng.* 178 (2016) 190–197. doi:10.1016/j.jfoodeng.2016.01.020.
- [77] R.J. Hron, S.P. Koltun, An aqueous ethanol extraction process for cottonseed oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 1457–1460. doi:10.1007/BF02636363.
- [78] P.K. Mamidipally, S.X. Liu, First approach on rice bran oil extraction using limonene, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 106 (2004) 122–125. doi:10.1002/ejlt.200300891.
- [79] S.X. Liu, P.K. Mamidipally, Quality comparison of rice bran oil extracted with d-limonene and hexane, *Cereal Chem.* (2005). <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201300993186> (accessed April 4, 2016).
- [80] M. Virot, V. Tomao, C. Ginies, F. Visinoni, F. Chemat, Green procedure with a green solvent for fats and oils' determination: Microwave-integrated Soxhlet using limonene followed by microwave Clevenger distillation, *J. Chromatogr. A.* 1196–1197 (2008) 147–152. doi:10.1016/j.chroma.2008.04.035.

- [81] AFNOR, NF EN ISO 659 - Graines oléagineuses - Détermination de la teneur en huile (Méthode de référence), (2009). <http://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-iso-659/graines-oleagineuses-determination-de-la-teneur-en-huile-methode-de-reference/article/750655/fa153459> (accessed January 21, 2015).
- [82] S. Bertouche, V. Tomao, A. Hellal, C. Boutekedjiret, F. Chemat, First approach on edible oil determination in oilseeds products using alpha-pinene, *J. Essent. Oil Res.* 25 (2013) 439–443. doi:10.1080/10412905.2013.782473.
- [83] Y. Li, F. Fine, A.-S. Fabiano-Tixier, M. Abert-Vian, P. Carre, X. Pages, F. Chemat, Evaluation of alternative solvents for improvement of oil extraction from rapeseeds, *Comptes Rendus Chim.* 17 (2014) 242–251. doi:10.1016/j.crci.2013.09.002.
- [84] A.-G. Sicaire, M. Abert Vian, F. Fine, P. Carré, S. Tostain, F. Chemat, Experimental approach *versus* COSMO-RS assisted solvent screening for predicting the solubility of rapeseed oil, *OCL* 22 (2015) D404. doi:10.1051/ocl/2015010.
- [85] S. Randhava, T. Harvey, A. Randhava, G. Dicosola, Extraction of immobilized oil using mixtures of food grade solvents, WO2011112860, 2011. <http://www.google.com/patents/WO2011112860A2> (accessed April 4, 2016).
- [86] M.A. Williams, Recovery of Oils and Fats from Oilseeds and Fatty Materials, in: Baileys Ind. Oil Fat Prod., John Wiley & Sons, Inc., 2005. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/047167849X.bio066/abstract> (accessed April 8, 2016).
- [87] R.L. Evangelista, M.P. Hojilla-Evangelista, S.C. Cermak, T.A. Isbell, Dehulling of coriander fruit before oil extraction, *Ind. Crops Prod.* 69 (2015) 378–384. doi:10.1016/j.indcrop.2015.02.057.
- [88] M. Koubaa, H. Mhemdi, E. Vorobiev, Influence of canola seed dehulling on the oil recovery by cold pressing and supercritical CO₂ extraction, *J. Food Eng.* (n.d.). doi:10.1016/j.jfoodeng.2016.02.021.
- [89] H.A. Abou-Gharbia, F. Shahidi, A. Adel, Y. Shehata, M.M. Youssef, Effects of processing on oxidative stability of sesame oil extracted from intact and dehulled seeds, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74 (1997) 215–221. doi:10.1007/s11746-997-0126-9.

- [90] M.A. Reuber, L.A. Johnson, L.R. Watkins, Dehulling crambe seed for improved oil extraction and meal quality, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78 (2001) 661–664. doi:10.1007/s11746-001-0323-y.
- [91] D.R. Erickson, *Edible Fats and Oils Processing: Basic Principles and Modern Practices* : World Conference Proceedings, The American Oil Chemists Society, 1990.
- [92] I. Amalia Kartika, P.Y. Pontalier, L. Rigal, Twin-screw extruder for oil processing of sunflower seeds: Thermo-mechanical pressing and solvent extraction in a single step, *Ind. Crops Prod.* 32 (2010) 297–304. doi:10.1016/j.indcrop.2010.05.005.
- [93] A. Quinsac, P. Carré, F. Fine, Combining pelletizing to cold pressing in the rapeseed crushing process improves energy balance and the meal and oil quality, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* (2016) n/a–n/a. doi:10.1002/ejlt.201400495.
- [94] P. Carré, Recovery of low temperature heat in oil mills, *Ol. Corps Gras Lipides.* 19 (2012) 324–331. doi:10.1051/ocl.2012.0482.
- [95] Solex Cie, Heating Technology for Heat Exchangers - Solex, (2016). <http://www.solexthermal.com/products-solutions/heating/> (accessed April 8, 2016).
- [96] F. Chemat, Zill-e-Huma, M.K. Khan, Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 813–835. doi:10.1016/j.ulsonch.2010.11.023.
- [97] H. Feng, G. Barbosa-Canovas, J. Weiss, eds., *Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing*, Springer New York, New York, NY, 2011. <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-7472-3> (accessed May 13, 2015).
- [98] B.H. Ulusoy, H. Colak, *The Use of Ultrasonic Waves in Food Technology*, *Res. J. Biol. Sci.* (2007).
- [99] S.Z. Salleh-Mack, J.S. Roberts, Ultrasound pasteurization: The effects of temperature, soluble solids, organic acids and pH on the inactivation of *Escherichia coli* ATCC 25922, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 323–329. doi:10.1016/j.ulsonch.2006.07.004.
- [100] D.J. McClements, Advances in the application of ultrasound in food analysis and processing, *Trends Food Sci. Technol.* 6 (1995) 293–299. doi:10.1016/S0924-2244(00)89139-6.

- [101] J.L. Luque-García, M.D. Luque de Castro, Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: an expeditive approach for solid sample treatment: Application to the extraction of total fat from oleaginous seeds, *J. Chromatogr. A.* 1034 (2004) 237–242. doi:10.1016/j.chroma.2004.02.020.
- [102] H. Li, L. Pordesimo, J. Weiss, High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans, *Food Res. Int.* 37 (2004) 731–738. doi:10.1016/j.foodres.2004.02.016.
- [103] Z.-S. Zhang, L.-J. Wang, D. Li, S.-S. Jiao, X.D. Chen, Z.-H. Mao, Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 192–198. doi:10.1016/j.seppur.2008.01.014.
- [104] A.M. Goula, Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil – Kinetic modeling, *J. Food Eng.* 117 (2013) 492–498. doi:10.1016/j.jfoodeng.2012.10.009.
- [105] S. Samaram, H. Mirhosseini, C.P. Tan, H.M. Ghazali, Ultrasound-assisted extraction and solvent extraction of papaya seed oil: Crystallization and thermal behavior, saturation degree, color and oxidative stability, *Ind. Crops Prod.* 52 (2014) 702–708. doi:10.1016/j.indcrop.2013.11.047.
- [106] S. Samaram, H. Mirhosseini, C.P. Tan, H.M. Ghazali, S. Bordbar, A. Serjouie, Optimisation of ultrasound-assisted extraction of oil from papaya seed by response surface methodology: Oil recovery, radical scavenging antioxidant activity, and oxidation stability, *Food Chem.* 172 (2015) 7–17. doi:10.1016/j.foodchem.2014.08.068.
- [107] A.-G. Sicaire, M.A. Vian, F. Fine, P. Carré, S. Tostain, F. Chemat, Ultrasound induced green solvent extraction of oil from oleaginous seeds, *Ultrason. Sonochem.* 31 (2016) 319–329. doi:10.1016/j.ulsonch.2016.01.011.
- [108] K.G. Ayappa, H.T. Davis, E.A. Davis, J. Gordon, Analysis of microwave heating of materials with temperature-dependent properties, *AIChE J.* 37 (1991) 313–322. doi:10.1002/aic.690370302.
- [109] E.T. Thostenson, T.-W. Chou, Microwave processing: fundamentals and applications, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 30 (1999) 1055–1071.
- [110] M.S. Venkatesh, G.S.V. Raghavan, An Overview of Microwave Processing and Dielectric Properties of Agri-food Materials, *Biosyst. Eng.* 88 (2004) 1–18. doi:10.1016/j.biosystemseng.2004.01.007.

- [111] E. Uquiche, M. Jeréz, J. Ortíz, Effect of pretreatment with microwaves on mechanical extraction yield and quality of vegetable oil from Chilean hazelnuts (*Gevuina avellana* Mol), *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 9 (2008) 495–500. doi:10.1016/j.ifset.2008.05.004.
- [112] S.N. Katz, J.E. Spence, M.J. O'brien, R.H. Skiff, G.J. Vogel, R. Prasad, Method for decaffeinating coffee with a supercritical fluid, US4911941 (A), 1990. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio;jsessionid=dxD8UM76ILr6f7OJPwOFwiTP.espacenet_levelx_prod_1?FT=D&date=19900327&DB=&locale=&CC=US&NR=4911941A&KC=A&ND=1 (accessed April 26, 2016).
- [113] M.A.A. Meireles, Supercritical extraction from solid: process design data (2001–2003), *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 7 (2003) 321–330. doi:10.1016/j.cossms.2003.10.008.
- [114] C. Crampon, O. Boutin, E. Badens, Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Molecules of Interest from Microalgae and Seaweeds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 8941–8953. doi:10.1021/ie102297d.
- [115] L. Gouveia, B.P. Nobre, F.M. Marcelo, S. Mrejen, M.T. Cardoso, A.F. Palavra, R.L. Mendes, Functional food oil coloured by pigments extracted from microalgae with supercritical CO₂, *Food Chem.* 101 (2007) 717–723. doi:10.1016/j.foodchem.2006.02.027.
- [116] N.L. Rozzi, R.K. Singh, R.A. Vierling, B.A. Watkins, Supercritical fluid extraction of lycopene from tomato processing byproducts, *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002) 2638–2643.
- [117] M. Palma, L.T. Taylor, Extraction of polyphenolic compounds from grape seeds with near critical carbon dioxide, *J. Chromatogr. A.* 849 (1999) 117–124.
- [118] T. Fornari, G. Vicente, E. Vázquez, M.R. García-Risco, G. Reglero, Isolation of essential oil from different plants and herbs by supercritical fluid extraction, *J. Chromatogr. A.* 1250 (2012) 34–48. doi:10.1016/j.chroma.2012.04.051.
- [119] C. Duarte, M. Moldão-Martins, A.F. Gouveia, S.B. da Costa, A.E. Leitão, M.G. Bernardo-Gil, Supercritical fluid extraction of red pepper (*Capsicum frutescens* L.), *J. Supercrit. Fluids.* 30 (2004) 155–161. doi:10.1016/j.supflu.2003.07.001.
- [120] E. Reverchon, Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products, *J. Supercrit. Fluids.* (1997) 1–37.

- [121] L. Xu, Recent advances on supercritical fluid extraction of essential oils, *Afr. J. Pharm. Pharmacol.* 5 (2011) 1196–1211. doi:10.5897/AJPP11.228.
- [122] F. Temelli, Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils, *J. Supercrit. Fluids*. 47 (2009) 583–590. doi:10.1016/j.supflu.2008.10.014.
- [123] A.M. Hurtado-Benavides, F.J. Señoráns, E. Ibáñez, G. Reglero, Countercurrent packed column supercritical CO₂ extraction of olive oil. Mass transfer evaluation, *J. Supercrit. Fluids*. 28 (2004) 29–35. doi:10.1016/S0896-8446(03)00004-4.
- [124] B.M. Botha, R.I. McCrindle, Supercritical fluid extraction of avocado oil, *South Afr. Avocado Grow. Assoc. Yearb.* 26 (2003) 11–13.
- [125] S.J. Lehotay, Supercritical fluid extraction of pesticides in foods, *J. Chromatogr. A*. 785 (1997) 289–312.
- [126] J.W. King, G.R. List, *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*, The American Oil Chemists Society, 1996.
- [127] A.S. Grandison, *Separation Processes in the Food and Biotechnology Industries*, CRC Press, 1996.
- [128] O.J. Catchpole, J.B. Grey, K.A. Noermark, Fractionation of fish oils using supercritical CO₂ and CO₂+ethanol mixtures, *J. Supercrit. Fluids*. 19 (2000) 25–37. doi:10.1016/S0896-8446(00)00075-9.
- [129] G. Perretti, A. Motori, E. Bravi, F. Favati, L. Montanari, P. Fantozzi, Supercritical carbon dioxide fractionation of fish oil fatty acid ethyl esters, *J. Supercrit. Fluids*. 40 (2007) 349–353. doi:10.1016/j.supflu.2006.07.020.
- [130] M. Abert Vian, F. Chemat, L. Prat, C. Gourdon, Chapitre 1: Eco-Extraction : contexte et innovation, in: F. Chemat (Ed.), *Eco Extr. Végétal*, Dunod, Paris, 2011.
- [131] G. Lumia, Chapitre 9: Extraction par fluide supercritique, in: F. Chemat (Ed.), *Eco Extr. Végétal*, Dunod, Paris, 2011.
- [132] S.P. Jesus, M.A.A. Meireles, *Supercritical Fluid Extraction: A Global Perspective of the Fundamental Concepts of this Eco-Friendly Extraction Technique*, in: F. Chemat, M.A. Vian (Eds.), *Altern. Solvents Nat. Prod. Extr.*, Springer Berlin Heidelberg, 2014: pp. 39–72.

http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-43628-8_3 (accessed November 12, 2015).

[133] K. Benassi, Le CO₂ supercritique appliqué à l'extraction végétale, (2013). <http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42492210-chv4015.pdf> (accessed April 26, 2016).

[134] Q. Lang, C.M. Wai, Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies - a practical review, *Talanta*. 53 (2001) 771–782.

[135] H.K. Kiriamiti, E. Rascol, A. Marty, J.S. Condoret, Extraction rates of oil from high oleic sunflower seeds with supercritical carbon dioxide, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 41 (2002) 711–718. doi:10.1016/S0255-2701(01)00191-X.

[136] T. Bardeau, R. Savoire, M. Cansell, P. Subra-Paternault, Recovery of oils from press cakes by CO₂-based technology, *OCL*. 22 (2015) D403. doi:10.1051/ocl/2015004.

[137] A. Rai, B. Mohanty, R. Bhargava, Supercritical extraction of sunflower oil: A central composite design for extraction variables, *Food Chem.* 192 (2016) 647–659. doi:10.1016/j.foodchem.2015.07.070.

[138] T. Dulermo, F. Coze, M.-J. Virolle, V. Méchin, S. Baumberger, M. Froissard, Bioconversion of agricultural lignocellulosic residues into branched-chain fatty acids using *Streptomyces lividans*, *OCL*. 23 (2016) A202. doi:10.1051/ocl/2015052.

[139] S. Comba, S. Menendez-Bravo, A. Arabolaza, H. Gramajo, Identification and physiological characterization of phosphatidic acid phosphatase enzymes involved in triacylglycerol biosynthesis in *Streptomyces coelicolor*, *Microb. Cell Factories*. 12 (2013) 9. doi:10.1186/1475-2859-12-9.

[140] Y. Liu, C. Zhang, X. Shen, X. Zhang, S. Cichello, H. Guan, P. Liu, Microorganism lipid droplets and biofuel development, *BMB Rep.* 46 (2013) 575–581.

[141] J. Blazeck, A. Hill, L. Liu, R. Knight, J. Miller, A. Pan, P. Otoupal, H.S. Alper, Harnessing *Yarrowia lipolytica* lipogenesis to create a platform for lipid and biofuel production, *Nat. Commun.* 5 (2014) 3131. doi:10.1038/ncomms4131.

- [142] L.A. Garay, K.L. Boundy-Mills, J.B. German, Accumulation of high-value lipids in single-cell microorganisms: a mechanistic approach and future perspectives, *J. Agric. Food Chem.* 62 (2014) 2709–2727. doi:10.1021/jf4042134.
- [143] A. Frinault, Valoriser les oléagineux français et produire des molécules d'intérêt pour la chimie verte, (2015). <http://www.inra.fr/Entreprises-Monde-agricole/Resultats-innovation-transfert/Toutes-les-actualites/Valoriser-les-oleagineux-francais> (accessed April 13, 2016).
- [144] A. Godard, P.D. Caro, S. Thiebaud-Roux, E. Vedrenne, Z. Mouloungui, New Environmentally Friendly Oxidative Scission of Oleic Acid into Azelaic Acid and Pelargonic Acid, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 90 (2012) 133–140. doi:10.1007/s11746-012-2134-7.
- [145] A. Godard, S. Thiebaud-Roux, P. De Caro, E. Vedrenne, Z. Mouloungui, New one-pot syntheses of ketals and acetals from oleic acid, *Ind. Crops Prod.* 52 (2014) 111–117. doi:10.1016/j.indcrop.2013.10.011.
- [146] ADEME, Tensioactifs et oléagineux - Étude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen, (2001). <http://www.ademe.fr/tensioactifs-oleagineux-etude-matieres-premieres-oleagineuses-disponibles-marche-europeen> (accessed April 13, 2016).
- [147] PROLEA, Revêtements, encres et tensioactifs, PROLEA Filière Fr. Huiles Protéines Végétales. (2016). <http://www.prolea.com/index.php?id=1510> (accessed April 13, 2016).
- [148] PROLEA, L'alimentation animale, PROLEA Filière Fr. Huiles Protéines Végétales. (2016). <http://www.prolea.com/index.php?id=1510> (accessed April 13, 2016).
- [149] A. Moure, J. Sineiro, H. Domínguez, J.C. Parajó, Functionality of oilseed protein products: A review, *Food Res. Int.* 39 (2006) 945–963. doi:10.1016/j.foodres.2006.07.002.
- [150] C. Nioi, Extraction et protéolyse de napines de tourteau de colza : influence de l'état structural de la protéine sur la cinétique de protéolyse, la composition et les fonctionnalités des hydrolysats, Université de Lorraine, 2013. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/DDOC_T_2013_0074_NIOI.pdf (accessed April 14, 2016).
- [151] J.T. Lawhon, K.C. Rhee, E.W. Lusas, Soy protein ingredients prepared by new processes—Aqueous processing and industrial membrane isolation, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58 (1981) 377–384. doi:10.1007/BF02582383.

- [152] S. Kvist, T. Carlsson, J. Lawther, F. Basile De Castro, Process for the Fractionation of Oilseed Press Cakes and Meals, WO/2003/028473, 2003.
[https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2003028473&recNum=194&do cAn=SE2002001816&queryString=FP:\(rapeseed%20oil\)&maxRec=270](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2003028473&recNum=194&docAn=SE2002001816&queryString=FP:(rapeseed%20oil)&maxRec=270) (accessed April 14, 2016).
- [153] A. Moure, H. Domínguez, M.E. Zúñiga, C. Soto, R. Chamy, Characterisation of protein concentrates from pressed cakes of Guevina avellana (Chilean hazelnut), Food Chem. 78 (2002) 179–186. doi:10.1016/S0308-8146(01)00397-1.
- [154] A. Moure, M. Rua, J. Sineiro, H. Dominguez, Aqueous Extraction and Membrane Isolation of Protein from Defatted Gevuina avellana, J. Food Sci. 67 (2002) 688–696. doi:10.1111/j.1365-2621.2002.tb10660.x.
- [155] A. Wäsche, K. Müller, U. Knauf, New processing of lupin protein isolates and functional properties, Nahr. 45 (2001) 393–395. doi:10.1002/1521-3803(20011001)45:6<393::AID-FOOD393>3.0.CO;2-O.
- [156] J. Brueckner, G. Mieth, Effect of extraction processes on the functional properties of oilseed, Nahrung. 3 (1984) 261–271.
- [157] X. Pages, O. Morin, C. Birot, M. Gaud, S. Fazeuilh, M. Gouband, Raffinage des huiles et des corps gras et élimination des contaminants, Ol. Corps Gras Lipides. 17 (2010) 86–99.
- [158] M. Lambert, Caractérisation des co-produits du raffinage valorisation énergétique, Ol. Corps Gras Lipides. 13 (2006) 5–8. doi:10.1051/ocl.2006.3333.

Chapitre II. Matériels and méthodes

II.1 Solvants et réactifs

Les différents solvants et réactifs utilisés pour les expérimentations sont listés ci-après.

II.1.1 Solvants pour l'extraction

Tableau II-1 : Solvants utilisés pour les extractions

Nom du solvant	n° CAS	Fournisseur
2-méthyltétrahydrofurane (MeTHF)	96-47-9	VWR
Acétate d'éthyle (EtOAc)	141-78-6	VWR
Carbonate de diméthyle (DMC)	616-38-6	VWR
d-limonène	5989-27-5	Sigma Aldrich
Ethanol 96% (EtOH)	64-17-5	VWR
Ethanol absolu	64-17-5	VWR
Hexane technique	110-54-3	VWR
Isopropanol (IPA)	67-63-0	VWR
Méthoxycyclopentane (CPME)	5614-37-9	Sigma Aldrich
p-cymène	99-87-6	Sigma Aldrich

II.1.2 Produits et standards utilisés pour les analyses

II.1.2.1 Solvants et réactifs

Tableau II-2 : Produits utilisés pour les analyses

Nom du produit	n° CAS	Fournisseur
Acétate de méthyle	79-20-9	VWR
Acide acétique glacial	64-19-7	VWR
Acide o-phosphorique	7664-93-9	VWR
Acide sulfurique	7664-96-9	VWR
Amidon	9005-84-9	VWR
Chloroforme	64-66-3	VWR

Chlorure de potassium	7447-40-7	VWR
Chlorure de sodium	7647-14-5	VWR
Ether diéthylique	60-29-7	VWR
Hydroxyde de potassium	1310-58-3	VWR
Iodure de potassium	7681-11-0	VWR
Isopropanol	67-63-0	VWR
Méthanol	67-56-1	VWR
n-hexane GC	110-54-3	VWR
n-hexane HPLC	110-54-3	VWR
Phénolphthaléine	77-09-8	VWR
Thiosulfate de sodium	7772-98-7	VWR
Toluène	108-88-3	VWR

II.1.2.2 Standards

Tableau II-3 : Standards utilisés pour les analyses

Nom du standard	n° CAS	Fournisseur
1,3-dipalmitate de glycéryle	502-52-3	Sigma Aldrich
Acide palmitique	57-10-3	Sigma Aldrich
Lysophosphatidylcholine	9008-30-4	Sigma Aldrich
Palmitate de glycéryle	542-44-9	Sigma Aldrich
Phosphatidylcholine	8002-43-5	Sigma Aldrich
Phosphatidyléthanolamine	39382-08-6	Sigma Aldrich
Triheptadécanoate de glycéryle	2438-40-6	Sigma Aldrich
Tripalmitate de glycéryle	555-44-2	Sigma Aldrich

II.2 Biomasse : le colza

Le colza, de la famille des *Brassica*, est une plante annuelle principalement cultivée pour l'huile de ses graines pour des applications agroalimentaires et industrielles avec notamment la production d'agro carburant (le Diester®). Les graines de colza (Figure II-1) contiennent également des protéines végétales utilisées pour l'alimentation animale (bétail) après extraction de l'huile.



Figure II-1 : Graines de colza

Les expérimentations effectuées au cours de cette étude ont été réalisées à partir de graines appartenant à la variété Astrid (Euralis Semences) fournies par Terres Inovia (Pessac, France).

L'huile de colza se compose principalement de triglycérides (TAG), ester d'une molécule de glycérol et trois molécules d'acides gras. Les TAG représentent plus de 90% des lipides totaux comme décrit dans le tableau II-4. Les acides gras majoritaires sont les acides oléique (~60%), linoléique (~20%), linolénique (~10%) et palmitique (~5%). L'huile contient aussi des composés minoritaires comme les tocophérols ou les stérols.

Tableau II-4 : Constituants de l'huile de colza brute

Composés	Composition
Triacylglycérols (%)	91,8 – 99,0
Phospholipides (huile brute) (%)	Jusqu'à 3,5
Acides gras libres (%)	0,5 – 1,8
Insaponifiables (%)	0,5 – 1,2
Tocophérols (mg/kg)	700 – 1000
Chlorophylles (mg/kg)	5 – 55
Soufre (mg/kg)	5 – 35
Fer (mg/kg)	<2

II.3 Procédés d'extraction

II.3.1 Extraction conventionnelle

II.3.1.1 Méthode de laboratoire : extraction Soxhlet

La méthode de référence pour l'extraction des huiles est le Soxhlet [1]. Le solvant utilisé est l'hexane. La procédure est décrite dans la partie II-4.1.2.

II.3.1.2 Procédé industriel

Le procédé industriel pour l'extraction des huiles végétales à partir de graines oléagineuses, et notamment du colza, peut être divisé en quatre grandes étapes [2]: préparation des graines, extraction mécanique, extraction par solvant et raffinage de l'huile.

II.3.1.2.1 Préparation des graines

Les graines doivent d'abord être nettoyées afin d'éliminer les corps étrangers susceptibles d'endommager les installations mais elles peuvent aussi subir une étape de séchage afin d'améliorer les conditions de stockage et l'efficacité des opérations suivantes. Pour les graines comme le tournesol ou le coton possédant une coque riche en fibres (mais pauvre en huile et en protéines), une étape de décorticage est mise en œuvre afin d'augmenter le taux de protéines dans le tourteau. Les graines sont ensuite conditionnées à 50-60°C pour augmenter leur plasticité avant de subir une étape d'aplatissage Figure II-2.



Figure II-2 : Aplatisseur à rouleaux (OLEAD, Pessac)

Le but de cette étape d'aplatissage est d'augmenter la surface de la graine et faciliter l'extraction de l'huile. Les flocons ainsi obtenus sont cuits à 90-120°C pendant 20-60 minutes ce qui provoque des changements importants dans la cellule, en détruisant notamment les structures contenant l'huile et en permettant aux gouttelettes d'huile de fusionner et de migrer à travers les parois cellulaires.

II.3.1.2.2 Extraction mécanique

Les graines oléagineuses contenant plus de 20 à 25% d'huile (colza, tournesol, coton, ...) sont généralement pressées mécaniquement dans des presses à vis (Figure II-3) afin d'extraire une partie de l'huile contenue dans la matière première. L'extraction mécanique par pressage permet d'extraire 65-70% de l'huile contenue dans les graines ce qui permet d'obtenir un gâteau de pression (ou écailles de pression) à 15-20% d'huile. En effet lors de l'extraction par solvant la matière doit garder son intégrité structurelle dans l'extracteur. Les matières oléagineuses avec plus de 30% d'huile ont tendance à se décomposer après l'extraction d'une grande partie de l'huile ce qui engendre une extraction finale faible et une rétention de solvant élevée. Une extraction par solvant réalisée sur une matrice à environ 20% d'huile est en équilibre thermodynamique.

L'extraction mécanique par pressage permet aussi de continuer la rupture de la paroi cellulaire nécessaire pour obtenir un taux élevé de récupération de l'huile.

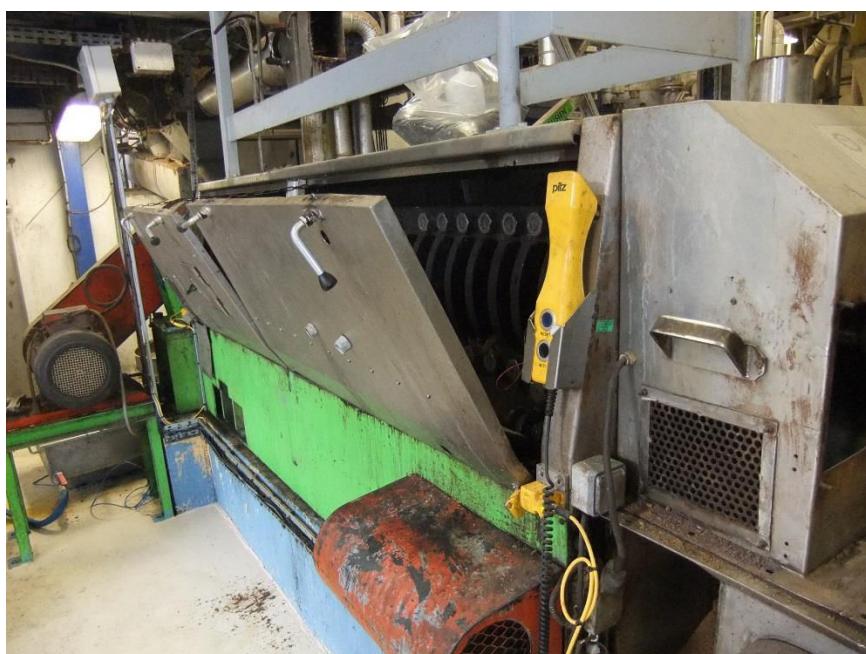


Figure II-3 : Presse à vis (OLEAD, Pessac)

II.3.1.2.3 Extraction par solvant

Les écailles de pression ou tourteaux gras, obtenus après l'étape de pressage, sont ensuite extraites en continu avec du solvant dans des extracteurs à contre-courant (Figure II-4). Le solvant et le miscella (solvant + huile) sont pulvérisés dans différents étages jusqu'à épuisement complet de l'huile résiduelle des tourteaux. Le solvant utilisé est l'hexane industriel qui est un mélange d'hydrocarbures obtenu par craquage de pétrole et contenant 40-60% de *n*-hexane. Celui-ci est classé CMR 2 et risque donc à plus ou moins long terme de poser problème au niveau environnemental et mais aussi pour la santé des opérateurs.

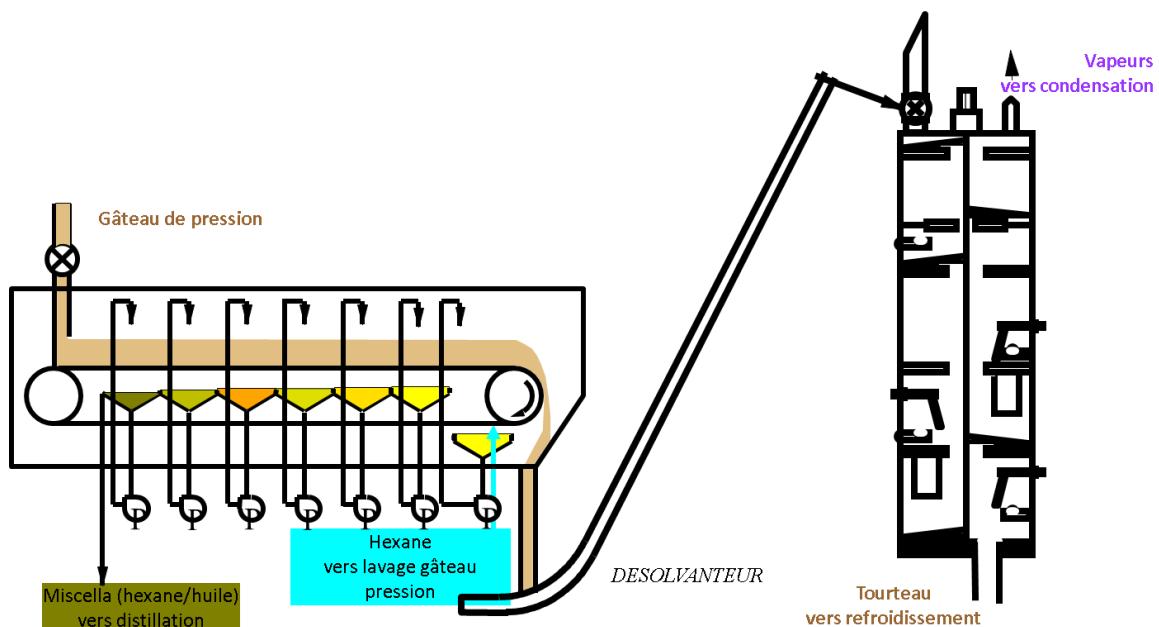


Figure II-4 : Extraction par solvant (extracteur contre-courant et désolvanteur)

En sortie d'extracteur, les tourteaux sont ensuite désolvantés dans un désolvanteur par chauffage et injection de vapeur, granulés puis refroidis avant stockage. L'huile est isolée du miscella par distillation du solvant. Au cours de toutes ces opérations, l'hexane est récupéré et recyclé dans l'installation. La gestion de l'hexane est strictement réglementée aussi bien au niveau du stockage, des conditions d'utilisation que des résidus dans les huiles et tourteaux.

II.3.1.2.4 Raffinage des huiles

Le procédé de production d'huile comestible peut traiter différentes qualités de produits pour répondre aux besoins du marché ce qui implique une étape de raffinage de l'huile brute. Le procédé de raffinage comprend les principales étapes suivantes :

- Dégommage : cette étape permet de réduire la teneur en phospholipides.

- Neutralisation : cette étape permet de neutraliser les acides libres.
- Décoloration : permet d'éliminer les pigments les plus colorants.
- Désodorisation : lors de cette étape, les odeurs et goûts sont éliminés.
- Décirage : élimination des composés comme les cires qui solidifient à basse température.

L'huile peut aussi subir des étapes de modification des graisses comme le fractionnement, l'hydrogénéation (pour augmenter le point de fusion) ou encore de l'interestéification (pour modifier les propriétés physiques par réarrangement des triglycérides).

II.3.2 Extraction assistée par ultrasons

Les extractions, avec et sans ultrasons, ont été réalisées sur le colza préalablement pressé (avec une presse Komet CA59G3 (IBG Monforts Oekotec, Allemagne)) comme le montre la Figure II-5. Les graines n'ont pas subi d'étape de cuisson, car le pressage avec la Komet est nettement plus efficace que la combinaison industrielle d'étapes de préparation et de pré-pressage pour tenir compte des rapports de taille graines/équipement.



Figure II-5 : Presse Komet CA59G3

Les écailles de pression (ou tourteaux gras) ainsi obtenues ont été introduites dans une cartouche de cellulose (Legallais, Montferrier-sur-Lez) placée dans un réacteur à double enveloppe afin de fixer la température d'extraction (Figure II-6). Toutes les expériences ont été réalisées dans le même réacteur et sous agitation avec 100 g d'hexane pendant 15 minutes.

Les extractions assistées par ultrasons ont été réalisées avec un dispositif Ultrasonic Industrial Processor UIP-1000hd (fréquence 20 kHz, amplitude variable 25 pm) (Hielscher Teltow, Allemagne), un générateur de 230 volts, transducteur IP65 et une sonotrode BS2d22 (longueur 125 mm, diamètre 22 mm). Une fois l'extraction terminée, le miscella (hexane + huile extraite) a été transféré dans un ballon de distillation afin d'évaporer le solvant sous pression réduite.

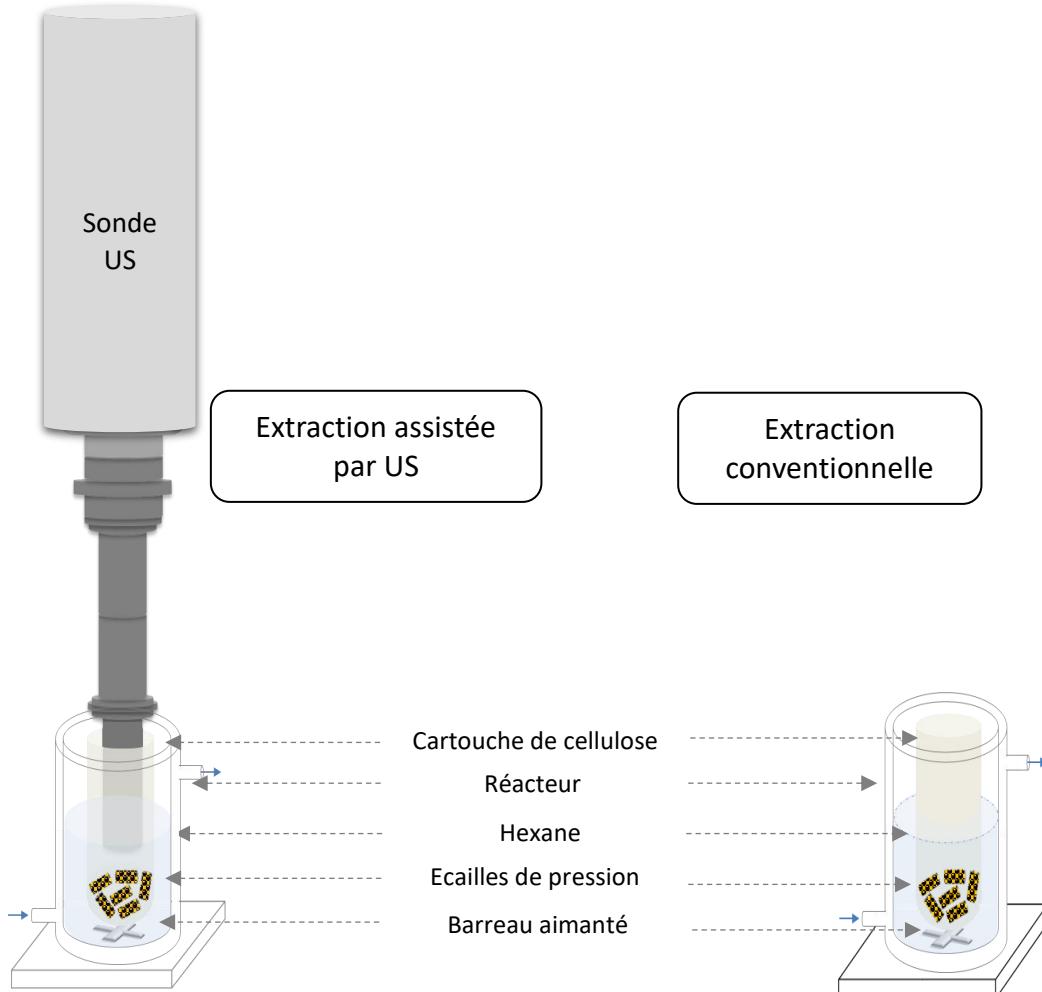


Figure II-6 : Extractions conventionnelle et assistée par US

II.3.3 Extractions avec des solvants alternatifs

II.3.3.1 Comparaison des solvants

Pour étudier le potentiel de différents solvants alternatifs par rapport à l'hexane, des extractions ont été réalisées à l'aide d'un dispositif Soxhlet. Les différents solvants étudiés sont : MeTHF, CPME, DMC, IPA, EtOH, EtOAc, p-cymène, d-limonène et hexane comme référence.

Trente grammes de graines de colza, broyées grossièrement moins de 30 minutes avant les extractions, ont été introduites dans une cartouche de cellulose (Legallais, Montferrier-sur-Lez) placée à l'intérieur du dispositif Soxhlet. Elles ont ensuite été traitées à reflux avec 300 mL de solvant pendant 8h.

Après extraction avec hexane, MeTHF, CPME, DMC, IPA, EtOH ou EtOAc, le solvant a été évaporé sous pression réduite puis l'extrait a été pesé avant d'être analysé.

Pour les extractions avec p-cymène et d-limonène, l'élimination du solvant a été réalisée différemment à cause de leur haut point d'ébullition (environ 180°C). En effet cela rend l'évaporation classique sous vide impossible. Ces composés terpéniques sont néanmoins connus pour être des composés présents dans les huiles essentielles conventionnellement extraites par hydro distillation hétéro-azéotropique. Ce principe de formation d'un hétéro-azéotrope a donc été utilisé pour l'élimination des solvants terpéniques en ajoutant 50 % (V/V) d'eau. Ce mélange a ensuite pu être évaporé classiquement sous pression réduite.

Les rendements obtenus après ces différentes extractions ont été corrélés avec les simulations théoriques décrites dans le chapitre IV et ont permis de sélectionner le MeTHF pour la suite de l'étude.

II.3.3.2 Simulation industrielle avec hexane et MeTHF

Afin d'étudier le processus industriel et la transposition d'échelle, des écailles de pression (obtenues avec une presse Komet CA59G3 (IBG Monforts Oekotec, Mönchengladbach, Allemagne)) ont été extraites avec un appareil Soxhlet spécial fabriqué par Legallais (Montferrier-sur-Lez, France). Ce Soxhlet (Figure II-7) possède une double paroi autour de la chambre d'extraction ce qui permet de fixer la température d'extraction. Pour l'étude, 30 grammes de matrice ont été extraits pendant 2 h à 55°C avec 300 mL de solvant (hexane et MeTHF).

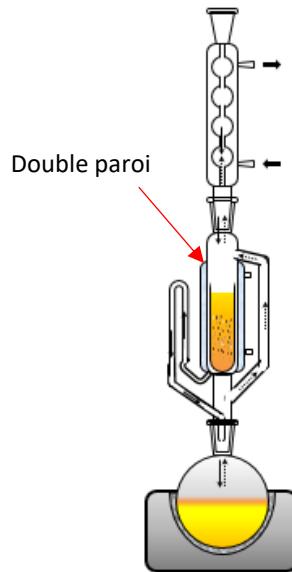


Figure II-7 : Soxhlet avec double paroi autour de la chambre d'extraction

II.3.3.3 Extractions à l'échelle pilote

Des essais avec hexane et MeTHF ont été réalisés à l'échelle pilote sur des écailles de pression à froid avec un extracteur d'une capacité de six litres (OLEAD, Pessac) représenté Figure II-8. L'extraction est réalisée par percolation du solvant à travers une couche de solide (400 mm) pour laver en continu la matrice et solubiliser huile qu'elle contient. Le miscella (contenant solvant et huile extraite) circule grâce à une pompe et est chauffé grâce à un échangeur de chaleur. Les essais ont été réalisés sur 2 kg de matrice avec un ratio solide/liquide 2/3 (m/m). Ce ratio a été choisi pour simuler les conditions des extracteurs industriels à contre-courant [3,4]. Cinq lavages successifs de 30 minutes avec du solvant « frais » ont été réalisés.

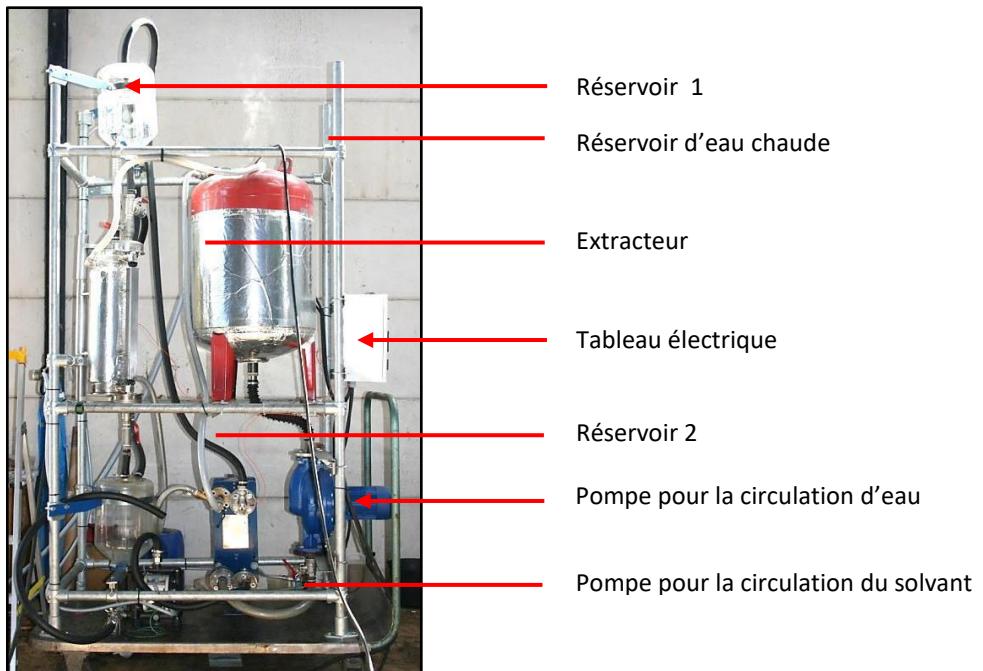


Figure II-8 : Extracteur pilote (OLEAD, Pessac)

II.3.4 Extraction avec chauffage micro-ondes

II.3.4.1 Etude préliminaire

Dans un premier temps une comparaison du chauffage aux micro-ondes de cinq solvants (Hexane, MeTHF, IPA, EtOH et EtOAc) a été réalisée. Cinquante grammes de solvants et de la pierre ponce ont été introduits dans un ballon bicol surmonté d'un réfrigérant et d'une fibre optique pour procéder aux relevés de température. Le dispositif a été chauffé grâce à un four micro-ondes ETHOS (Milestone, Italie) comme le montre la Figure II-9. L'ETHOS dispose d'un double magnétron (2 x 800W, 2,45 GHz) qui permet de délivrer une puissance maximale de 1000W modulable par incrément de 10W. Le temps, la pression et la puissance sont contrôlés grâce au logiciel « easy WAVE ».

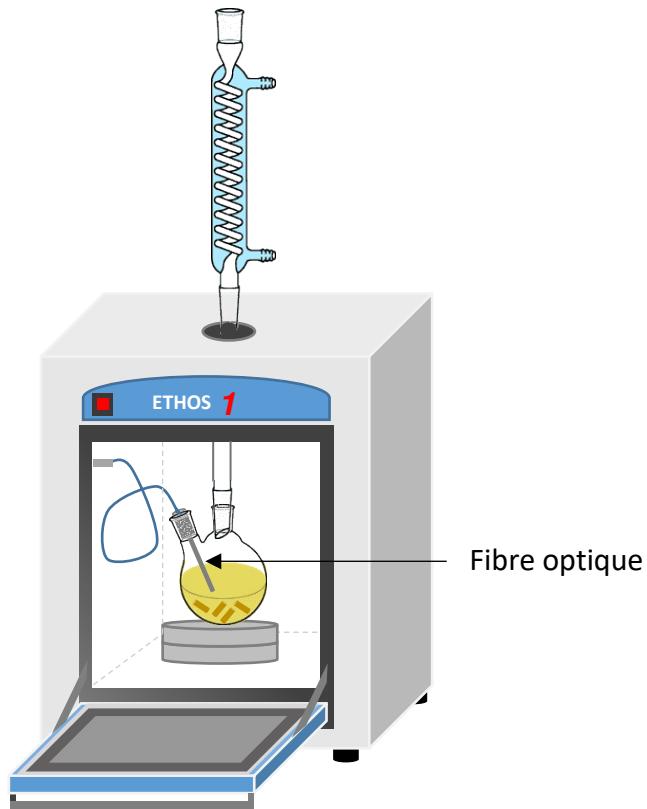


Figure II-9 : Dispositif pour les expériences avec chauffage par micro-ondes

Les suivis de températures ont aussi été réalisés avec du solvant contenant 5 g d'écaillles de pression (ratio solide/liquide 1/10) et avec du solvant contenant 1g d'huile (qui représente la quantité contenue dans 5g d'écaillles à 20% d'huile) afin d'observer leur influence sur le chauffage. Pour cette étude préliminaire, les suivis de température ont été réalisés pour une puissance fournie de 150W.

II.3.4.2 Extractions chauffage MW vs chauffage conventionnel

Les extractions ont été réalisées sur des écaillles de pression par chauffage conventionnel et chauffage par micro-ondes du solvant. Dans les deux cas 5 g d'écaillles ont été extraits par macération dans 50g de solvant contenant de la pierre ponce. Le tout a été introduit dans un bicol surmonté d'un réfrigérant et d'une sonde de température (fibre optique).

Le chauffage conventionnel a été réalisé à l'aide d'un chauffe-ballon et le chauffage par micro-ondes a été réalisé à différentes puissances grâce au dispositif décrit précédemment.

Des cinétiques de température ainsi que des cinétiques d'extraction ont été réalisées.

Après élimination du solvant sous pression réduite les extraits ont été récupérés, pesés et analysés par chromatographie gazeuse pour déterminer les profils et rendements lipidiques.

II.4 Méthodes analytiques

II.4.1 Analyses de la matrice

II.4.1.1 *Teneur en matière sèche*

La détermination de la teneur en matière sèche (MS) de la matrice a été réalisée grâce à un humidimètre OHAUS MB45. Cet appareillage fonctionne grâce au principe de thermogravimétrie qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température (fixée à 110°C) jusqu'à obtention d'une masse constante. Une fois la masse constante, le séchage est terminé et le résultat affiché indique le pourcentage d'humidité présent dans la matrice.

Le calcul de la matière sèche a été réalisé comme suit :

$$\mathbf{MS\% = 100 - MH\%}$$

où MS%: pourcentage de matière sèche

MH%: pourcentage d'humidité donné par l'humidimètre

II.4.1.2 *Teneur en huile*

La teneur en huile des graines a été déterminée selon la procédure standard NF EN ISO 659 [5] ; 30 grammes de graines de colza finement broyées à l'aide d'un broyeur à couteaux Microtron MB 550 (Kinematica AG, Luzern, Suisse) ont été pesés et transférés dans une cartouche de cellulose de 30 mm × 100 mm (Macherey-Nagel, Allemagne) elle-même placée dans la chambre d'extraction du dispositif Soxhlet. Celui-ci a été surmonté d'un réfrigérant et positionné sur un ballon de 500 mL contenant 300 mL d'hexane (Figure II-10). Les échantillons ont été extraits pendant 4 heures puis refroidis et séchés à température ambiante puis à nouveau broyés et réintroduits dans la cartouche. Cette procédure a été répétée 2 fois au bout de 2 heures d'extractions jusqu'à un temps total d'extraction de 8 heures (4 h + 2 h + 2 h) comme décrit dans la norme. Le solvant a été évaporé sous pression réduite et le résidu a été séché puis pesé.

Cette procédure a aussi été utilisée pour déterminer la teneur en huile résiduelle (ou le défaut d'extraction) dans la matrice après extraction.

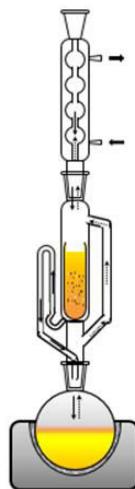


Figure II-10 : Dispositif d'extraction Soxhlet

II.4.2 Analyses des extraits lipidiques

II.4.2.1 Détermination de la composition en acides gras par chromatographie en phase gazeuse

- **Principe**

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode séparative qui permet d'analyser qualitativement et quantitativement des mélanges complexes de gaz ou de composés qui peuvent être volatilisés sans être décomposés. Le principe de la séparation repose sur la différence d'affinité entre les composés pour la phase mobile et la phase stationnaire. Un composé qui aura plus d'affinité pour la phase mobile aura peu d'interaction avec la phase stationnaire et sera moins ralenti par celle-ci ; il sera donc élué plus rapidement qu'un composé qui aura plus d'affinité avec la phase stationnaire. Si les conditions d'équilibre thermodynamique sont remplies de façon idéale, les molécules du soluté se dispersent de façon gaussienne et leur distribution à la sortie de la colonne peut être figurée par une courbe de Gauss, qui est un pic spécifique à chaque élément à analyser du fait de temps de rétention spécifique dans la colonne en fonction de son affinité pour celle-ci.

Cette méthode permet donc l'analyse de la composition des lipides en acides gras après transformation de ces derniers en esters méthyliques d'acides gras (EMAG) et permet la détermination exacte de la composition des lipides par comparaison avec des standards. Dans un premier temps, les EMAG sont séparés et identifiés grâce à un chromatographe en phase gazeuse couplée à un détecteur de spectrophotométrie de masse (CG-SM). Les EMAG sont

ensuite quantifiés grâce à un chromatographe en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CG-FID).

- **Mode opératoire**

Les EMAG ont été obtenus par réaction de transméthylation ; l'extrait lipidique est solubilisé dans une solution d' H_2SO_4 méthanolique (5%) puis le mélange est chauffé pendant 90 min à 85°C dans un bain à sec (Fischer Bioblock Scientific, Illkirch, France). La solution est ensuite refroidie puis 1,5 ml de solution de chlorure de sodium (0,9%) et 1 ml de *n*-hexane sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 30 s puis centrifugé à 4000 rpm pendant 2 min.

L'appareillage utilisé pour l'analyse des EMAG est un chromatographe en phase gaz Agilent (Kyoto, Japon) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire BD-EN14103 30 m x 320 μm x 0,25 μm (Agilent).

La séparation des EMAG a été réalisée selon la méthode suivante : la colonne étant à la température initiale de 50°C pendant une minute, la montée en température a lieu à raison de 2°C/min jusqu'à une température de 180°C puis de 180°C à 220°C à raison de 2°C/min pour y rester 10 min. Le logiciel EasyChromElite (Kyoto, Japon) est utilisé pour l'intégration des chromatogrammes obtenus. Les acides gras sont alors identifiés par comparaison avec le temps de rétention d'étalons appropriés (Sigma Co, USA). Pour calculer le rendement lipidique, les EMAG sont quantifiés grâce à l'étalement interne, le triheptadecanoate de glycéryle (C17:0 TAG). Le résultat est calculé en μg d'EMAG pour 100 g de matière sèche.

La Figure II-11 présente un exemple de chromatogramme obtenu pour de l'huile de colza extraite avec de l'hexane.

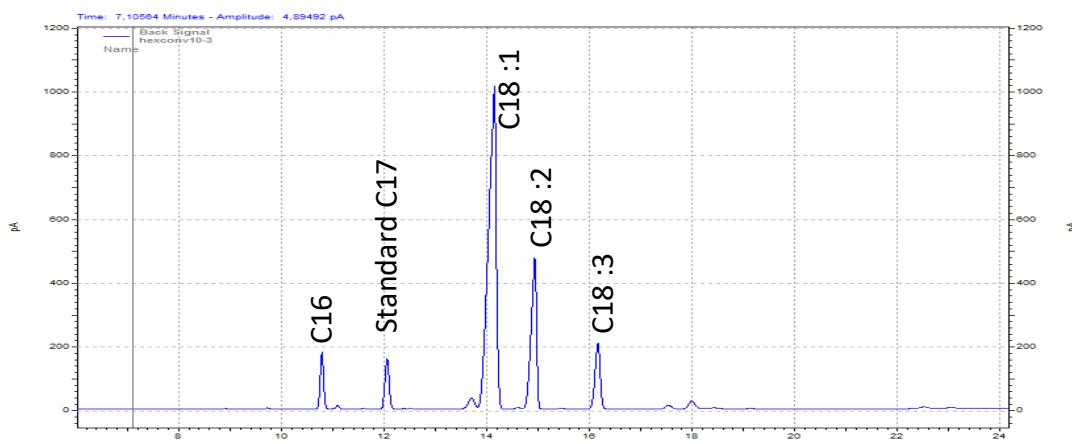


Figure II-11 : Chromatogramme GC-FID pour l'huile de colza

II.4.2.2 Détermination des classes de lipides par chromatographie sur couche mince haute performance

La chromatographie sur couche mince haute performance (HP-TLC) a été mise en œuvre afin de détecter les différentes classes de lipides (neutres et polaires) présentes dans les extraits lipidiques obtenus selon différentes méthodes d'extraction.

- **Principe**

Cet appareillage développé par la société CAMAG (Suisse) est basé sur le principe d'une détection par densitométrie effectuée à la suite d'une chromatographie sur couche mince. Elle permet de séparer, d'identifier et de quantifier des échantillons de quelques picogrammes. Elle peut être considérée comme l'évolution de la chromatographie sur couche mince (CCM) en permettant, en plus d'une séparation et analyse qualitative, une analyse quantitative des composés présents dans les extraits. Le support chromatographique est une plaque de verre recouverte de phase SiO_2 à fine granulométrie: 3-5 μm . La plaque de silice représente la phase stationnaire sur laquelle vont se séparer les composés de l'extrait grâce aux différents éluants selon la nature des composés à analyser.

L'appareillage est composé de quatre modules présentés sur la Figure II-12 ci-après :



Figure II-12 : Les différents modules de l'HP-TLC

- **Mode opératoire**

Deux séparations sont réalisées en isocratique (sur 2 plaques différentes), une pour les lipides neutres (monoacylglycérol (MAG), diacylglycérol (DAG), acides gras libres (FFA) et triacylglycérol (TAG)) et une pour les lipides polaires (lysophosphatidylcholine (LPC),

phosphatidylcholine (PC), phosphatidyléthanolamine (PE)) en utilisant deux éluants différents.

Les standards et les extraits sont déposés en “spray bande” sur des plaques de silice 20 x 10 cm, gel 60 F254 (Merck KGaA, Darmstadt, Allemagne) avec le déposeur automatique ATS 4 (CAMAG, Suisse) utilisant l'azote comme gaz vecteur du dépôt. Les plaques de silice HPTLC sont développées dans le développeur automatique ADC 2 (CAMAG, Suisse).

Sur chaque plaque une gamme étalon avec au moins cinq concentrations différentes est réalisée. Les standards et les échantillons sont déposés de façon alternée et les échantillons sont déposés 2 fois avec des concentrations différentes (Figure II-13a et Figure II-13b).

La séparation des lipides neutres est réalisée avec une solution de n-hexane/diéthyléther/acide acétique glacial avec un ratio de 80/20/2 V/V/V ; l'élution est réalisée jusqu'à une hauteur de 7 cm.

La séparation des lipides polaires est réalisée avec une solution d'acétate de méthyle/isopropanol/chloroforme/méthanol/chlorure de potassium (0.25% en solution dans l'eau distillée) avec un ratio de 25/25/25/10/9 V/V/V/V/V ; l'élution est réalisée jusqu'à une hauteur de 7 cm.

Les classes de lipides sont détectées par révélation à l'acide. Après séchage, la plaque de silice a été plongée pendant 6 sec dans un réactif de sulfate de cuivre modifié (20 g CuSO₄, 200 mL méthanol, 8 mL H₂SO₄ et 8 mL H₃PO₄) puis chauffée à 141°C pendant 30 min sur un chauffe plaque TLC.

Après dérivatisation, la plaque est finalement scannée en utilisant le scanner densitomètre 3 TLC (CAMAG, Suisse), l'identification et la quantification des différentes classes de lipides sont réalisables grâce à la présence des étalons. Les résultats sont traités grâce au logiciel WinCATs (CAMAG, Suisse) et sont exprimés en pourcentages relatifs ou en mg d'une classe de lipides par g de matière sèche. La Figure II-13 présente un exemple de plaque pour la séparation des lipides neutres et des lipides polaire ; quatre échantillons d'huile de colza ont chacun été déposés avec deux concentrations différentes.

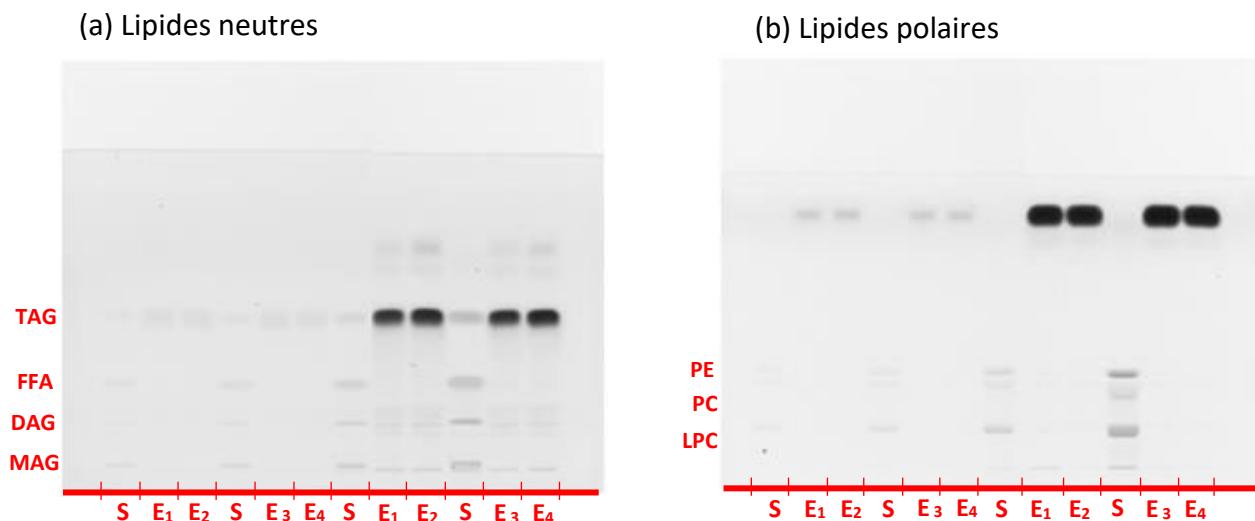


Figure II-13 : Exemple de plaque HP-TLC après séparation des lipides de l'huile de colza : (a) lipides neutres et (b) lipides polaires. (S : standard, E₁ : échantillon 1, E₂ : échantillon 2, E₃ : échantillon 3, E₄ : échantillon 4, TAG : triglycérides, DAG : diglycérides, MAG : monoglycérides, FFA : acides gras libres, PC : phosphatidylcholine, PE : phosphatidylethanolamine, LPC : Lysophosphatidylcholine)

II.4.2.3 Indice d'acide

L'indice d'acide (IA) permet d'évaluer l'état de dégradation d'une huile. Pour cela on détermine la concentration d'acides libres qu'il contient, et plus particulièrement la masse d'hydroxyde de potassium (KOH) qui réagit avec les acides libres. Quand une huile est peu dégradée, elle contient peu d'acides libres et inversement. L'indice d'acide est exprimé en mg de KOH nécessaires pour neutraliser les acides libres contenus dans 1 g d'échantillon. La méthode utilisée est un dosage en retour utilisant la phénolphtaléine comme indicateur coloré correspondant à la norme AOCS CD 3d-63 ([6]). Dans un premier temps, 2 mL d'une solution de phénolphtaléine à 1,0% dans l'isopropanol ont été ajoutés à 125 mL d'un mélange isopropanol/toluène (ratio 50 :50 V/V) préalablement neutralisé. Environ 2 g ± 0,01 g d'huile ont été pesés dans un erlenmeyer dans lesquels ont été ajoutés 125 mL du mélange isopropanol/toluène. Ce mélange a ensuite été titré par une solution d'hydroxyde de potassium à 0,01 M tout en agitant vigoureusement. Un blanc a aussi été réalisé. L'indice d'acide est déterminé en mg KOH par g d'échantillon selon la formule suivante :

$$\text{IA (mg KOH/g)} = ((V_{\text{ech}} - V_{\text{blanc}}) \times M \times 56,1) / m_{\text{huile}}$$

Avec V_{ech} : volume équivalent pour l'échantillon

V_{blanc} : volume équivalent pour le blanc

M : concentration de la solution de KOH

m_{huile} : masse de l'échantillon

II.4.2.4 Valeur peroxyde

La valeur peroxyde (VP) permet également d'évaluer l'état d'oxydation de l'huile. Les premiers composés formés lors de l'oxydation des acides gras étant les hydroperoxydes, leur dosage permet donc de renseigner sur l'état d'oxydation de l'huile. La valeur peroxyde a été déterminée par la méthode dite à l'acide acétique et chloroforme qui correspond à la norme AOCS Cd 8-53 [7]. Environ 2 g ± 0,05 g d'huile extraite ont été dissous dans 30 mL d'un mélange acide acétique/ chloroforme (ratio 3/2 V/V) puis 0,5 mL a été ajouté au mélange, puis enfin 30 mL d'eau distillée après exactement une minute d'agitation. Cette solution a ensuite été titrée avec du thiosulfate de sodium à 0,01 N en utilisant l'amidon comme indicateur coloré. Un blanc a aussi été réalisé. La valeur peroxyde est exprimée en milliéquivalent peroxyde par kg d'huile selon la formule suivante :

$$\text{VP (meq. O}_2/\text{kg}) = ((V_{\text{ech}} - V_{\text{blanc}}) \times 0,01 \times 1000)/m_{\text{huile}}$$

Avec V_{ech} : volume équivalent pour l'échantillon

V_{blanc} : volume équivalent pour le blanc

m_{huile} : masse de l'échantillon d'huile

II.4.2.5 Diènes conjugués

Les diènes conjugués sont des produits primaires d'oxydation. La peroxydation des acides gras non saturés provoque le réarrangement des doubles liaisons qui conduit à la formation de diènes conjugués relativement stables qui peuvent être mesurés en spectrophotométrie à 233 nm selon la norme AOCS Ti 1a-64 [8]. Pour cela, 70-100 mg d'huile sont dilués dans 100 mL d'hexane, puis l'absorbance est mesurée à 233 nm. Le pourcentage d'acides diénoïques conjugués est donné par la formule suivante :

$$\%CD = 0,84 \times \left(\frac{A_{233}}{lc} - 0,03 \right)$$

Avec A_{233} : absorbance à 233 nm

l : largeur de la cuve

c : concentration de l'échantillon en g/L

II.4.2.6 Teneur en tocophérols, tocotriénols et stérols

Ces analyses ont été réalisées par l'ITERG (Institut des Corps Gras, Pessac, France).

La détermination des tocophérols et tocotriénols dans les huiles a été réalisée par chromatographie en phase liquide à haute performance selon la norme NF EN ISO 9936 [9].

La détermination de la teneur en stérols individuels et totaux a été réalisée selon la norme NF EN ISO 12228 [10].

Références

- [1] F. Soxhlet, Die gewichtsanalytische bestimmung des Milchfettes., Dingler Polytech. J. (1879) 461–465.
- [2] T.G. Kemper, Oil extraction, Baileys Ind. Oil Fat Prod. (2005). <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/047167849X.bio013/full> (accessed February 5, 2016).
- [3] Johnson, L. A, Recovery of fats and oil from plant and animal sources, in: Introd. Fats Oils Technol., AOCS Press, 2000: pp. 108–135.
- [4] J. Laisney, L'huilerie moderne: art et techniques, Compagnie Française pour le Développement des Fibres Textiles, 1984.
- [5] AFNOR, NF EN ISO 659 - Graines oléagineuses - Détermination de la teneur en huile (Méthode de référence), (2009). <http://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-iso-659/graines-oleagineuses-determination-de-la-teneur-en-huile-methode-de-reference/article/750655/fa153459> (accessed January 21, 2015).
- [6] AOCS, AOCS Official Method Cd 3d-63, (2009). <https://aocs.personifycloud.com/PersonifyEBusiness/Default.aspx?TabID=251&productId=111545> (accessed July 2, 2015).
- [7] AOCS, AOCS Official Method Cd 8-53, (2003). <https://aocs.personifycloud.com/PersonifyEBusiness/Default.aspx?TabID=251&productId=111545> (accessed July 2, 2015).
- [8] AOCS, AOCS Official Method Ti 1a-64, (2009). <https://aocs.personifycloud.com/PersonifyEbusiness/Store/ProductDetails.aspx?productId=112608> (accessed July 2, 2015).
- [9] AFNOR, NF EN ISO 9936 - Corps gras d'origines animale et végétale - Détermination des teneurs en tocophérols et en tocotriénols par chromatographie en phase liquide à haute performance, (2006).
- [10] AFNOR, NF EN ISO 12228 - Corps gras d'origines animale et végétale – Détermination de la teneur en stérols individuels et totaux – Méthode par chromatographie en phase gazeuse, (1999).

Chapitre III. US-assisted intensification of the
extraction of vegetable oil

Sicaire, A.-G.; Vian, M. A.; Fine, F.; Carré, P.; Tostain, S.; Chemat, F. Ultrasound induced green solvent extraction of oil from oleaginous seeds. *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *31*, 319–329

III.1 Introduction

The current process for extraction of oil from oleaginous seeds involves a great number of steps in order to access and recover the maximum oil contained in the matter. Actually, some matrices are particularly difficult to extract compared to other seeds as the example of rapeseed which is one of the hardest seed to extract. In fact, after extraction, the remaining oil left inside the matrix is always higher than for sunflower or soybeans despite the significant constraints already applied on the preparation step (especially cooking) and which could be reduced by an intensification treatment.

The aim of this study is to intensify the current process thanks to an innovative technique in order to facilitate extraction, increase mass transfers and yields as well as reduce processing steps or decrease consumption of hexane (petroleum sourced and classified as CMR2). In order to do this, ultrasound technology has been applied.

III.2 Ultrasound: generalities and theory

Ultrasound has been a promising technique for several years as it is used in numerous application fields and especially in extraction of a wide range of matrices for various applications of target compounds [1–6].

III.2.1 Ultrasound principle

Ultrasound are mechanical waves that can spread over an elastic medium and that have a higher wave frequency (20 kHz to 10 MHz) than sounds audible to humans (16 to 20 kHz).

Main physical features of the ultrasonic wave are frequency f (Hz), wavelength λ (cm), propagation velocity or speed c ($m.s^{-1}$) and power P (W) that quantifies the ultrasonic energy transmitted to the medium subjected to ultrasound. This power per unity of emitting surface area, defines the ultrasound intensity ($W.cm^{-2}$).

From the large range of frequencies (Figure III-1), ultrasound can be separated into two categories [7] according to power and intensity:

- **Diagnostic ultrasound** (also called high frequency or low intensity ultrasound): they range from 2 to 10 MHz ($I < 1W.cm^{-2}$). As they are non-destructive methods for the evaluation of physicochemical or mechanical properties they can be used for various

applications especially in medical field as medical imaging or got defect detection (bond inspection for plastics).

- **Conventional power ultrasound** (also called high intensity or low frequency ultrasound): they are comprised between 20 kHz and 100 kHz ($I > 1\text{W.cm}^{-2}$) and an extended range is used in sonochemistry (20k Hz to 2 MHz). They are used in various industrial fields such as surface cleaning, emulsions production, acceleration of chemical reactions or in extraction.

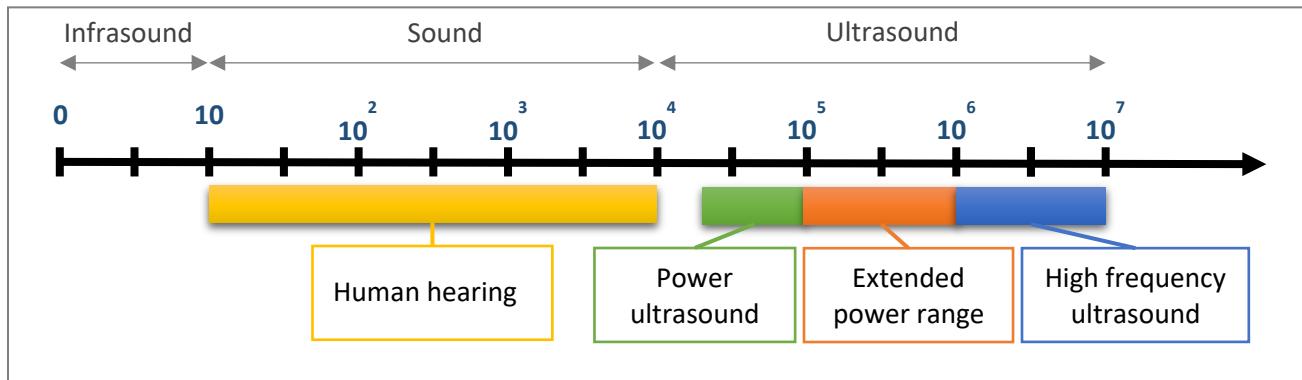


Figure III-1 : Frequency ranges

The major effects of ultrasound in a liquid medium are attributed to the cavitation phenomena.

III.2.2 Cavitation

Cavitation is resulting from the physical processes that create, enlarge and implode micro bubbles of gases dissolved in the liquid. When an ultrasound wave passes through an elastic medium, a longitudinal displacement of molecules is induced and act like a piston on the surface which generates a succession of compression and rarefaction phases [8]. These series of compressions and rarefactions (Figure III-2) create an acoustic pressure (P_a) in the medium which is defined by Eq. III-1:

$$P_a = P_A \sin 2\pi ft \quad \text{Eq. III-1}$$

With P_A the maximal amplitude of the pressure of the wavelength, f frequency and t time.

This amplitude is linked to the intensity which is the energy that is transmitted to the medium by second and by square meter. Intensity is defined as follows:

$$I = P_A^2 / 2\rho c \quad \text{Eq. III-2}$$

With ρ density of the medium and c the velocity of the wave inside the medium.

During the compression phase the acoustic pressure is positive and during the rarefaction phase a negative pressure is exerted. These variations of pressure between both phases generate distention and connection between molecular groups and during the rarefaction phases the molecules are pulled apart (Figure III-2).

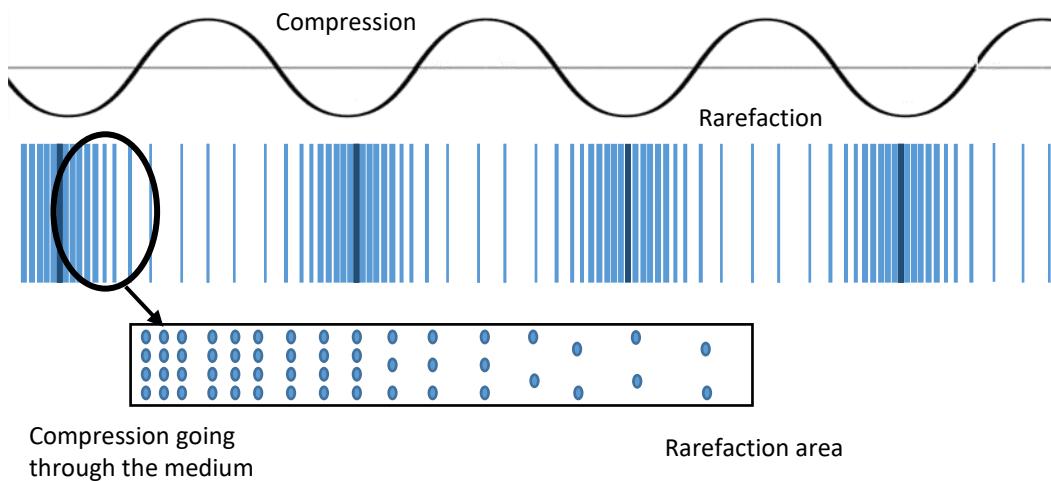


Figure III-2 : Compression and rarefaction cycles induced by a sound wave

The extent of the negative pressure depends on the medium; above a certain distance between molecules during rarefaction phase, the attraction forces between them might be exceeded when the local pressure falls below the vapor pressure of the liquid, generating voids in the medium. These voids are cavitation bubbles formed from dissolved gases [7,9,10]. The behavior of the bubbles depends on their size and the nature of the local ultrasonic conditions; this will determine their stability or implosion.

The cavitation bubbles are able to grow during rarefaction phase by vapors entering in the bubble and which will not fully be expelled during compression phase. The growth of bubbles and the production of simultaneous bubbles are due to the tensioning effect on the fluid [7]. The following compression cycle provokes the decrease of the size of the bubble and it causes partial absorbance of the vapor.

There are two types of cavitation: inertial (or transient) cavitation and non-inertial cavitation. Non-inertial cavitation bubbles are gas and vapor bubbles that oscillate at a size depending on the energy input during a large number of acoustic cycles. The volume of the bubbles increases at every cycle because the balance between desorption and condensation phase (entrance)

and absorption and vaporization phases (exit) is positive. Bubble collapses when a critical size is attained. Inertial cavitation is the process where bubbles only exist during a few number of acoustic cycles before rapidly collapsing. Knowing that heating is more rapid than thermal transfer, a transitory hot spot is created [11,12]. Temperature and pressure at the moment of collapse could reach around 5000K and 1000 atm [13]. If bubbles collapse at the surface of a solid material microjets and shock waves are generated directly towards the solid surface [14]. If the solid is a plant to extract, the microjet generated by the collapsing of the bubble can destroy cell walls of the matrix and its content will be released into the medium (or solvent) as can be seen in Figure III-3.

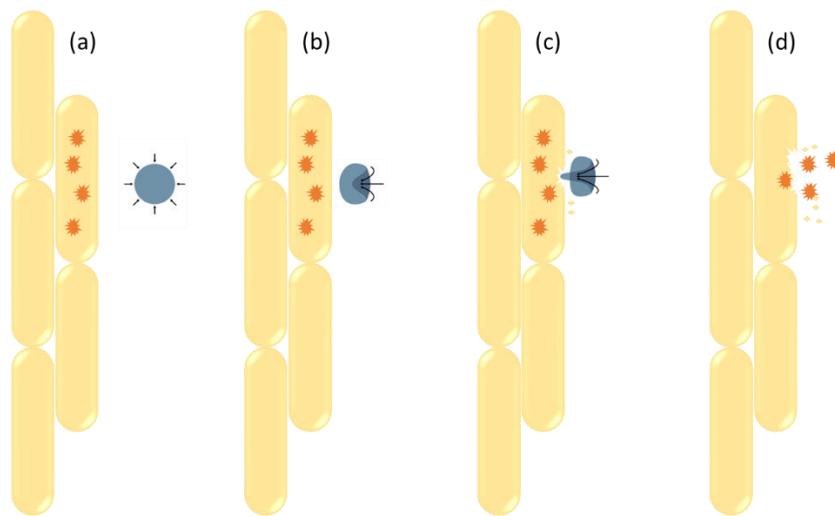


Figure III-3 : Collapse of cavitation bubble and release of plant material. (a) Bubble close to plant surface, (b) Collapse during compression phase, (c) Microjet toward cells, (d) Release of cell content

III.2.3 Influencing parameters

Important physical parameters can influence ultrasonic cavitation and ultrasound-assisted extraction. They are presented hereafter.

- **Solvent**

The solvent is first selected according to the solute to extract but physical parameters such as viscosity, surface tension or vapor pressure are also very important when applying ultrasound. In fact, for cavitation to be effective, the negative pressure generated during the rarefaction phases has to overcome the natural cohesive forces in the solvent. The rise of viscosity increases these molecular interactions and therefore a significant increase of the cavitation threshold is observed. In the same way, a high surface tension decreases the cavitation

phenomena as well as vapor pressure (correlated to temperature factor) which greatly influence cavitation.

- **Temperature**

Temperature can modify vapor pressure, viscosity and surface tension of the solvent. When the temperature is near the boiling point of the solvent, bubbles are generated more easily than at a lower temperature but their efficiency is decreased. From an extraction point of view the rise of temperature could be beneficial as it increases the number of bubbles but the loss of energy generated at the implosion may prevent cell disruption. This is why the majority of sonochemical reactions are promoted by low temperatures.

- **Ultrasonic intensity**

Ultrasonic intensity is directly linked to pressure amplitude of sound waves (Eq. III-2), itself related to acoustic pressure (Eq. III-1). Acoustic pressure is an essential parameter in the generation of ultrasound so the higher the intensity, the easier the cavitation.

- **Ultrasonic frequency**

The most commonly used frequencies are comprised between 20 and 40 kHz. Cavitation would be more difficult to induce at higher frequencies as the cavitation bubbles need a little delay to be initiated during rarefaction phases [7]. In fact the length of rarefaction phase is inversely proportional to frequency; at high frequencies larger amplitudes are required to generate cavitation. This is why high frequency ultrasound are described as non-destructive (too high frequency to generate cavitation) and that transient cavitation can occur at low frequencies, privileging physical effects instead of chemical ones.

- **Presence of dissolved gas**

Cavitation bubbles are constituted from gases (vapors) dissolved in the liquid where they are generated. Cavitation can occur thanks to these dissolved gases that act as nuclei for the formation of the bubbles. As a consequence, the presence of dissolved gases promotes the cavitation phenomenon.

- **Impurities**

Each impurity can act as a new cavitation site as they can contain trapped gases that can be moved out during rarefaction phases and form new cavitation nuclei.

III.2.4 Instrumentation

Ultrasonic devices are all composed of a transducer that generates ultrasound. This generated ultrasound is irradiated by the emitter which can also amplify the waves [15]. There are two principal (and most used) emitters: bath and horn systems (or probe). Probes are often attached to a horn tip known as a sonotrode.

These ultrasound systems are developed for both laboratory and industrial scales. The intrinsic differences between those systems should be taken into account for the implementation of the process corresponding to the applications. In fact, the bath can generate frequencies between 25 to 50 kHz for a power of 1 to 5 W.cm⁻². Ultrasound are transmitted in a liquid that play the role of medium of transmission. Ultrasonic irradiation is made in an indirect way. With a probe, acoustic power generated by the system is much higher than with the bath as it allows a direct irradiation of the medium with less dispersion of ultrasonic energy. Recently some continuous flow apparatuses have been developed for both laboratory and industrial scales. It permits continuous alimentation in fresh solvent through the reactor submitted to ultrasound. Ranges of devices, Figures III-4 and III-5, have been developed by the company REUS (France) from laboratory (0.5 to 3 L) to industrial scale (1000L) or by the company Hielscher (Germany).

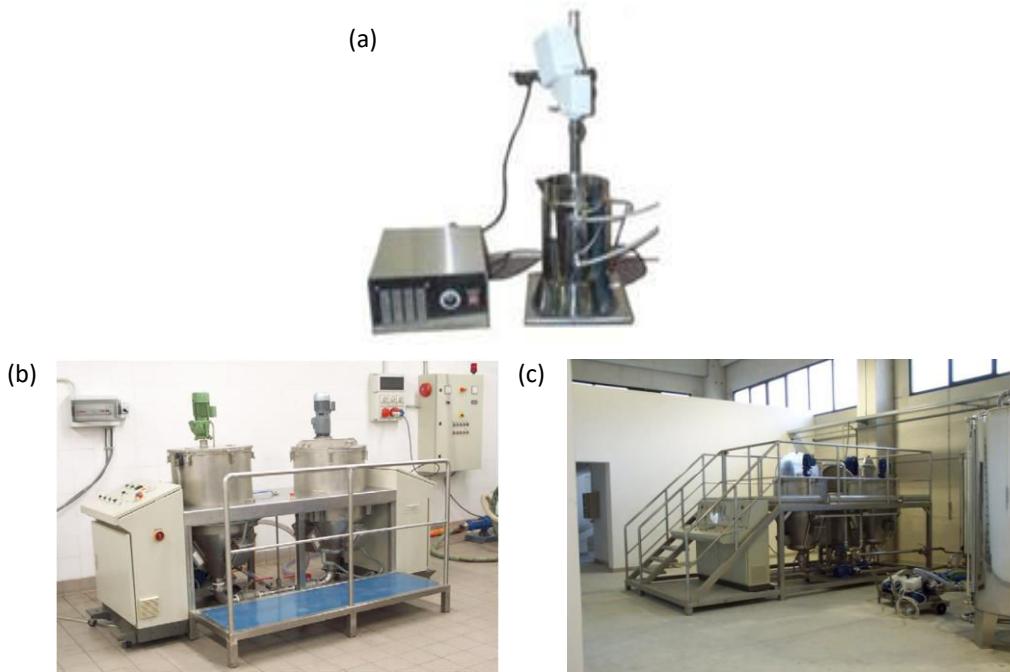


Figure III-4 : Ultrasonic reactors by REUS (France). (a) 3L reactor, (b) Pilot scale reactors (50L) and (c) Industrial scale reactors (500 to 1000L)



Figure III-5 : Different scales ultrasonic devices (probes) by Hielscher (Germany)

III.3 Article: Ultrasound induced green solvent extraction of oil from oleaginous seeds

Abstract

Ultrasound-assisted extraction of rapeseed oil was investigated and compared with conventional extraction for energy efficiency, throughput time, extraction yield, cleanliness, processing cost and product quality. A multivariate study enabled us to define optimal parameters (7.7 W/cm² for ultrasonic power intensity, 40 °C for processing temperature, and a solid/liquid ratio of 1/15) for ultrasound-assisted extraction of oil from oilseeds to maximize lipid yield while reducing solvent consumption and extraction time using response surface methodology (RSM) with a three-variable central composite design (CCD). A significant difference in oil quality was noted under the conditions of the initial ultrasound extraction, which was later avoided using ultrasound in the absence of oxygen. Three concepts of multistage cross-current extraction were investigated and compared: conventional multistage maceration, ultrasound-assisted maceration and a combination, to assess the positive impact of using ultrasound on the seed oil extraction process. The study concludes that ultrasound-assisted extraction of oil is likely to reduce both economic and ecological impacts of the process in the fat and oil industry.

Keywords: *Ultrasound, extraction, oilseed, green impact, degradation, unit operation*

Nomenclature

A: Ultrasonic intensity (W/cm^2)

B: Temperature ($^\circ\text{C}$)

C: Solid/liquid ratio

CV: Conventional extraction

E: Solute (assumed as oil)

I: Inert phase (solid)

S: Solvent phase (hexane)

V: Overflow phase ($\text{V}=\text{E}+\text{S}$)

L: Underflow phase ($\text{L}=\text{E}+\text{I}+\text{S}$)

F: Feed (rapeseed press cake)

M: Ternary mixture point ($\text{M}=\text{F}+\text{S}$)

SFA: Saturated Fatty Acids

MUFAs: Mono unsaturated fatty acids

PUFAs: Poly unsaturated fatty acids

III.3.1 Introduction

Rapeseed oil is the third most widely consumed vegetable oil worldwide after palm and soybean, and ranks first in Europe for frying oil, margarine and salad dressings [16,17]. The rapeseed oil production process involves several steps including preparation of seeds, mechanical pressing and solvent extraction of the press cake (Figure III-6) [17].

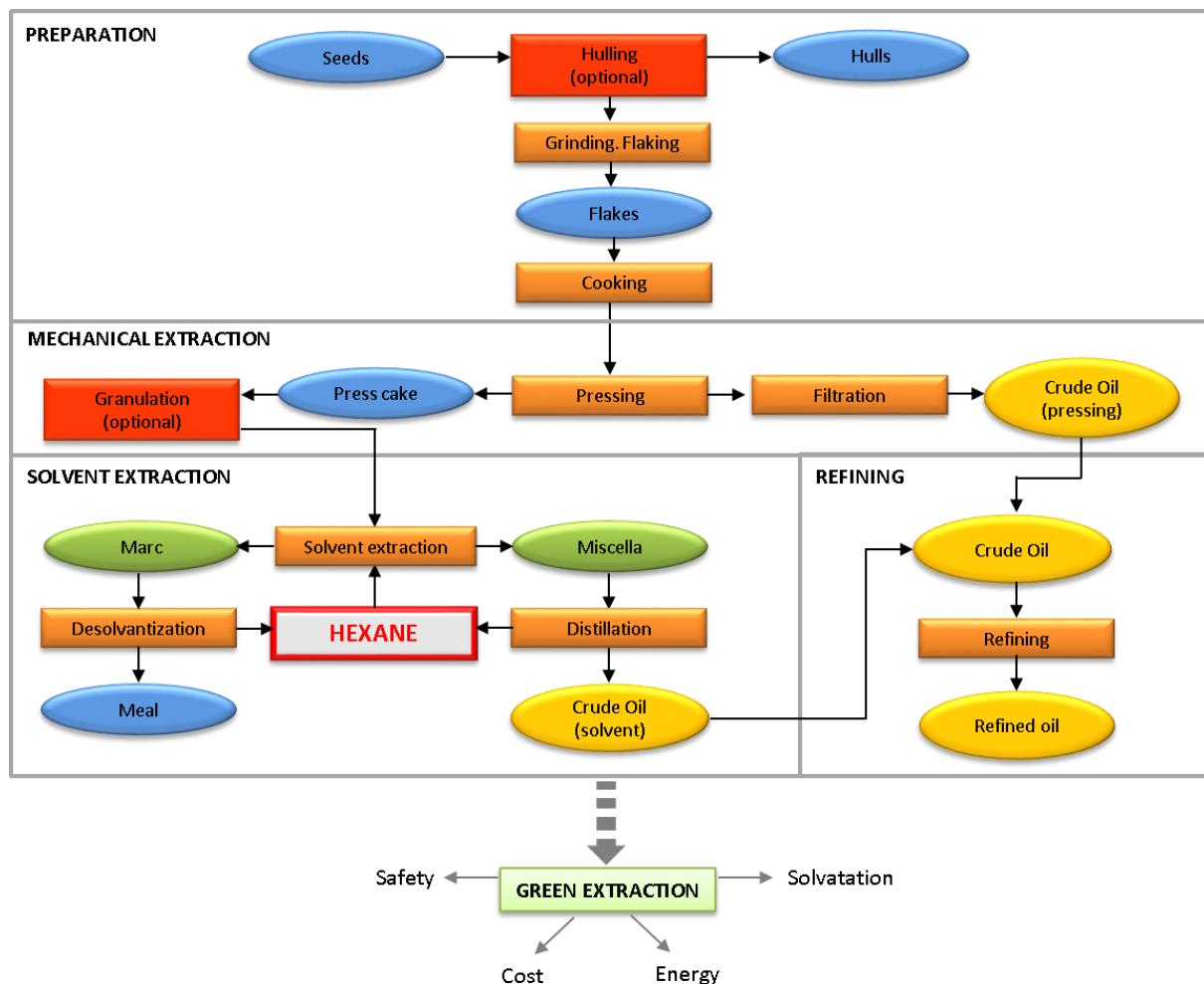


Figure III-6 : Conventional processing procedures for rapeseed oil extraction towards greener extraction

The oldest method for oil recovery from seeds is pressing to squeeze the oil out of the solid residue [18]. However, matrices containing more than 30% oil, such as rapeseed, which contains nearly 50%, require more than simple pressing to recover all the oil available in the seed. Conventional processing begins by a conditioning step to increase seed plasticity by warming to 50–60 °C. Seeds are then flaked between smooth rollers to increase the surface area and help release oil. The flakes undergo a cooking step lasting 20–60 min, which brings the temperature into the range 90–120 °C. This step produces significant changes in the cell,

especially by destroying oil bodies and causing oil droplets to merge and migrate across cell walls. As a result, the mechanical extraction by pressing that follows the cooking step removes 65–70% of the oil contained in seeds. It permits to continue the cell wall disruption needed to obtain a high rate of oil recovery in press cake [19,20]. The press cake then undergoes solvent extraction. This step is performed in countercurrent extractors using hydrocarbon solvents, with 40–60% *n*-hexane, sourced from fossil resources and registered under the REACH Regulation as a category 2 reprotoxic and a category 2 aquatic chronic toxic substance [21]. Reducing the amount of hexane used in oil processing while keeping the same extraction performance has become desirable and is a key issue for industries for economic and ecological reasons.

Over the past few years, much interest has been paid to the applications of ultrasound (US) in food science and technology [22,15,23,24]. Applications of US generally involve processes that can enhance rates, improve quality and/or safety, and reduce processing time. A growing trend is the possible application of US for the extraction and promotion of natural compounds of interest [1] for industry [25,26]. The benefits of US are attributed to acoustic cavitation: micro-bubbles created in a liquid phase when subjecting a mixture to US will grow and oscillate quickly before collapsing due to pressure changes [27,28]. These violent implosions will fragment or disrupt the surface of the solid matrix, enhancing mass transfer and accelerating diffusion. Several studies suggest that ultrasonic technology is an effective tool for vegetable oil extraction from seeds [3,29–31].

This paper describes an investigation on the influence of US for the extraction of rapeseed oil. Rapeseed oil is rather difficult to extract compared with sunflower oil, for example [32]. This is attested by the levels of residual oil in rapeseed meal, with residual oil contents in the range 1.8–4.1% [33] against 1.0–2.5% in sunflower meal [34]. These results are obtained at the cost of significant constraints on the preparation step (cooking), which could be reduced by an intensification treatment. The ultrasonic extraction parameters such as ultrasonic power intensity, extraction temperature and solid/liquid ratio for rapeseed oil extraction were optimized with the response surface methodology (RSM) using a three-variable central composite design (CCD). Extracts were qualitatively and quantitatively analyzed by GC-FID to investigate the influence of US on yield and oil quality. Three concepts of multistage cross-current extraction were then investigated and compared: conventional multistage

maceration, US-assisted maceration, and a combination thereof [35] to highlight the impact of using US. The study was extended by a preliminary assessment on economic, energy and ecological impacts comparing conventional and US- assisted extractions.

III.3.2 Materials and methods

III.3.2.1 *Chemicals*

Rapeseed, of the Astrid breeding line (Euralis Semences), was provided by the Technical Institute for Oilseeds (Terres Inovia, Pessac, France). Hexane of technical grade was sourced from VWR International (Darmstadt, Germany). Methanol, sulfuric acid, sodium chloride, acetic acid, chloroform, potassium iodide, sodium thiosulfate, starch, potassium hydroxide, isopropanol, toluene, phenolphthalein and *n*-hexane were of analytical grade and were sourced from VWR International (Darmstadt, Germany).

III.3.2.2 *Experimental procedure*

III.3.2.2.1 Extraction procedure

The experimental setup for the extraction of oil from rapeseed cake is depicted in Figure III-7.

Extractions, with and without US, were performed on rapeseed previously pressed using a Komet press CA59G3 (IBG Monforts Oekotec, Germany) as shown in Figure II-2 (chapter II). The seeds had not undergone a cooking step, as pressing with the Komet is significantly more intense than the industrial combination of steps of preparation and pre-pressing to take into account ratios of seed size to equipment. This study is exploratory, and will need to be confirmed on an industrial scale.

Press cake was placed inside a cellulose cartridge (Legallais, Montferrier-sur-Lez) inserted in a double-jacketed reactor that allowed water to circulate using a cooling/heating system to control and regulate the medium temperature. All the experiments were conducted in the same reactor and under agitation in 100 g hexane for 15 minutes.

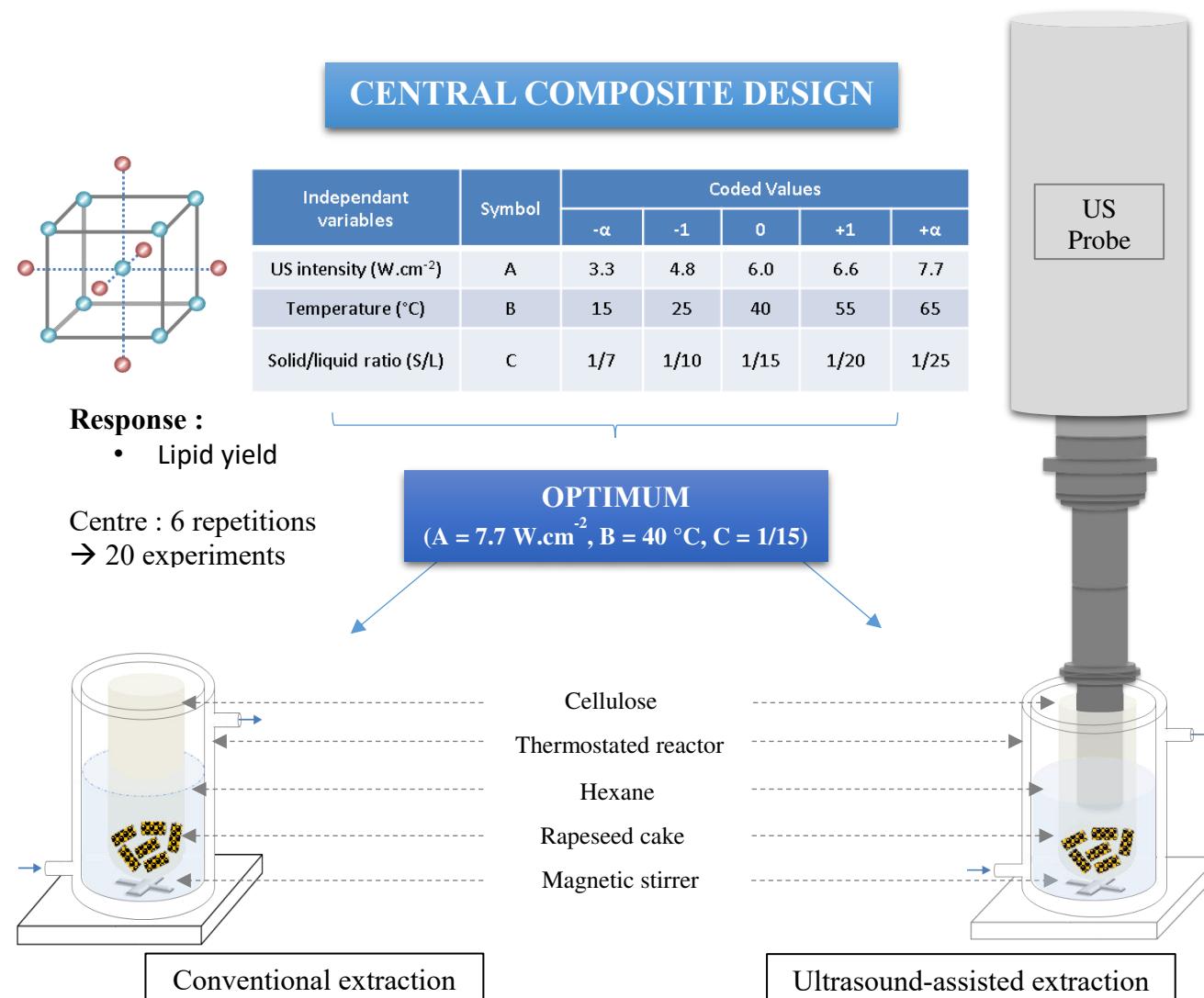


Figure III-7 : Experimental procedure

US-assisted extraction experiments were performed with a Hielscher (Teltow, Germany) Industrial Ultrasonic Processor UIP-1000hd (frequency 20 kHz, variable amplitude 25 µm), Generator 230 volts, transducer IP65 grade with titanium horn and O-ring flange RFCA100 (stainless steel, diameter 100 mm) sealing to titanium sonotrode BS2d22 (length 125 mm, diameter 22 mm). After the extraction, miscella was transferred into a distillation flask and the solvent was evaporated under reduced pressure. All the experiments were carried out in triplicate.

Considering the input, power from the device was converted to heat, which was dissipated in the medium. Calorimetric measurements were made to assess actual US power P (W), calculated by Eq.III-1 [36]:

$$P = mC_p \frac{dT}{dt} \quad \text{Eq. III-1}$$

where C_p is the heat capacity of the solvent at constant pressure ($\text{J g}^{-1} \text{°C}^{-1}$), m is the mass of solvent (g) and dT/dt is temperature rise per second (°C s^{-1}). The applied ultrasonic power intensity (UI) was then determined using the calculated power as given in the Eq. III-2 [36]:

$$UI = \frac{4P}{\pi D^2} \quad \text{Eq. III-2}$$

where UI is the ultrasonic power intensity (W.cm^{-2}), P is the ultrasound power (W) as calculated by Eq.III-1 and D is the diameter (cm) at the probe tip.

III.3.2.2 Experimental design

To investigate the influence and relevance of the US-assisted processing variables on rapeseed oil extraction, a response surface methodology was used. Three independent factors, namely the ultrasonic power intensity (A), the temperature (B) and the solid/liquid ratio (C) were studied with the lipid yield as response. The relationships between the response and process variables were established according to a central composite design (CCD), along with the optimal conditions of the process. The independent variables, given in Figure III-7, were coded according to Eq. III-3:

$$xi = \frac{Xi - X_{i0}}{\Delta Xi} \quad \text{Eq. III-3}$$

where xi and X_i are respectively the dimensionless and the actual values of the independent variable i , X_{i0} is the actual value of the independent variable i at the central point, and ΔXi is

the step change of X_i corresponding to a unit variation of the dimensionless value. For the three variables, the design yielded 20 randomized experiments (to avoid effects of extraneous factors) with eight (2^3) factorial points, six axial points ($-\alpha$ and $+\alpha$) to form a central composite design, and six center points for replications and estimation of the experimental error and to prove the suitability of the model. For the developed CDD the axial distance $\alpha = \sqrt[4]{N}$, with N the number of experiments in the orthogonal design, i.e. the factorial design (in our case 1.68). Coded values of the independent variables are listed in Figure III-7.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \sum_{j=1}^3 \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i \leq j} \sum_{j \leq k} \sum_{k=1}^3 \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad \text{Eq. III-4}$$

The complete description of the process requires a cubic model. The lipid yield is related to the coded independent variables x_i , x_j , x_k according to the third order polynomial expressed in Eq. III-4, with β_0 the interception coefficient, β_i the linear terms, β_{ii} the quadratic terms, β_{ij} the interaction terms and β_{ijk} the cubic terms. To best describe the model, cubic terms β_{111} , β_{112} , β_{113} , β_{122} , β_{222} and β_{333} were excluded. Fisher's test for analysis of variance (ANOVA) performed on experimental data was used to assess the statistical significance of the proposed model. Response surfaces as represented in Figure III-8 were drawn using the analysis design procedure of Statgraphics (StatPoint Technologies, Inc., USA) for Windows.

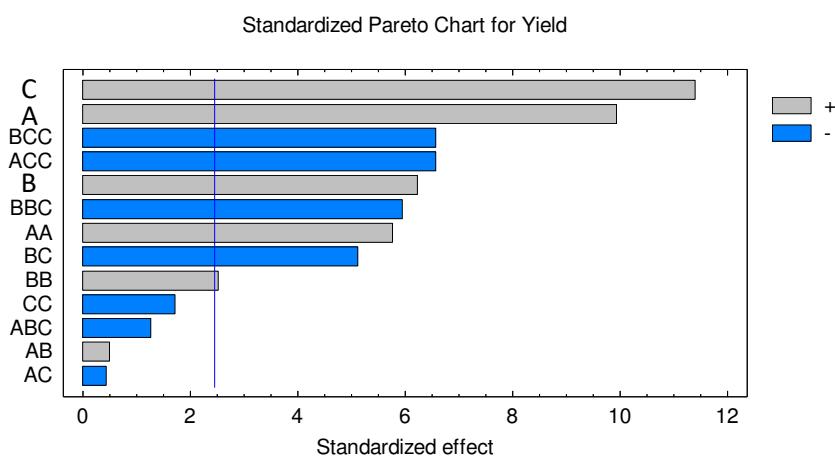


Figure III-8 : Standardized Pareto chart for % all Yield. A: ultrasonic intensity; B: temperature; C: Solid/Liquid ratio. Combination of these factors are indicated by coupled letters. +: positive effect; -: negative effect.

III.3.2.3 Analysis

III.3.2.3.1 Lipid yield and profile by GC analysis

Fatty acid methyl esters (FAMEs) were separated, identified and quantified by gas chromatography coupled with a flame ionization detector (GC-FID). Samples were prepared from extracted oils using acid-catalyzed trans-methylation [37]. 1 mL methanolic sulfuric acid (5 % v/v) was added to a specific amount of extracted oils and internal standard. The mixture was then heated at 85 °C for 90 min and then taken off the heater. 1.5 mL of sodium chloride (0.9 %) solution and 1 mL of *n*-hexane were then added. The flask was stoppered, shaken vigorously for 30 seconds, and centrifuged at 4000 rpm for 2 minutes. A small amount of the organic layer was removed, transferred into a vial, and injected directly into a gas chromatography.

Analyses were performed on a 7820A GC system (Agilent Technologies, USA) equipped with a FID detector and auto-sampler. Gas chromatography was performed on a BD-EN14103 capillary column (30 m × 0.32 mm × 0.25 µm) using helium as carrier gas at a velocity of 33 cm/s. 2 µL of various samples were injected in split mode (split ratio: 1:20) at 250 °C. The oven temperature program was operated as follows: initial temperature 50 °C for one minute, increasing at 20 °C/min to 180°C and at 2 °C/min from 180 °C to 230 °C, held isothermally at 230 °C for 10 min. Data were collected with Agilent EZChrom Elite software. FAMEs were identified by comparison with purified FAME standards (Sigma Co., USA). Quantification was performed using internal calibration. The internal standard was glyceryl triheptanecanoate (Sigma Co., USA).

III.3.2.3.2 Oil quality

Acid value was determined by the AOCS Method Cd 3d-63 [38], Peroxide value was determined by the AOCS Method Cd 8-53 [39] and conjugated dienes by the AOCS Method Ti 1a-64 [40].

III.3.3 Results and discussion

III.3.3.1 Experimental design and statistical analysis

Three variables that could potentially affect extraction efficiency of oil when assisted by US were studied in a central composite design, namely ultrasonic power intensity (*A*), temperature (*B*) and solid/liquid ratio (*C*). A range from 3.3 to 7.7 W/cm² was chosen to fit the limits of the ultrasonic device. The choice of the *B* variation domain was selected considering the boiling point of hexane, which is 69 °C, and also considering the temperature commonly used during industrial processing, i.e. 55 °C. Moderate temperatures were then chosen in the range 15–65 °C. *C* was chosen to range from 1/7 solid/liquid to 1/25 considering the cartridge size and the experimental setup. The controlled variables were studied in a multivariate study with 20 experiments as shown in Figure III-7 and Table III-1.

III.3.3.1.1 Extraction results from the experimental design

Responses varied greatly as a function of the combination of parameter settings. The oil content of rapeseed cake is 23.18 ± 0.88 g oil /100 g, and represents 100% of total oil. Extraction yield ranged from 60.5% to 97% of total oil. Significance and suitability of the design were studied using an analysis of variance (ANOVA). The statistical significance of each effect (including interaction terms, linear, quadratic and cubic effects) was determined using the Fisher test (*F*-value), and the probability *p* (*p*-value) given in Table III-2. By considering a confidence level of 95%, the linear effects of the three key variables (*A*, *B*, *C*) as well as the cubic effects (*B.C*², *A.C*², *T*².*R* and *A.B.C*) and all quadratic effects (*A*², *B*² and *C*²) were significant. For these effects, the *p*-value was below 0.05. The results also show that interactions between variables *A.B*, *A.C* and *B.C* were significant, with a *p*-value lower than 0.05 (Table III-2). The experimental data obtained from the central composite design allowed the determination of an empirical relationship linking response studied (yield) and key variables involved in the model (in coded units). Thus a third-order polynomial equation was obtained (Eq. III-5) where only the significant effects are shown (*p* < 0.05):

$$Y = 141.5180 - 1.2819.A - 2.4705.B - 14.2459.C + 0.0029.A^2 + 0.0029.A.B + 0.1291.A.C + 0.0198.B^2 + 0.2231.B.C + 0.4233.C^2 - 0.0014.A.B.C - 0.0041.A.C^2 + 0.0.B^2.C - 0.0041.B.C^2$$

Eq. III-5

Table III-1 : Central composite design (CCD) with experimental values of fatty acid composition of extracts (A: ultrasonic intensity; B: temperature; C: Solid/Liquid ratio)

N°	A	B	C	C16	C16:1n-9	C18	C18:1n-9	C18:2n-6	C18:3n-3	C20	C20:1	C22:1n-9
1	0	0	- α	4.99	0.34	1.43	59.63	21.74	10.06	0.49	1.09	0.23
2	-1	+1	+1	5.08	0.36	1.46	59.42	21.87	9.93	0.51	1.08	0.28
3	+1	+1	+1	5.08	0.35	1.48	59.45	21.85	9.90	0.51	1.10	0.27
4	-1	-1	-1	4.91	0.32	1.46	59.91	21.53	10.00	0.49	1.11	0.28
5	-1	+1	-1	4.96	0.33	1.46	59.78	21.61	9.94	0.50	1.15	0.27
6	0	0	+ α	4.93	0.33	1.46	59.87	21.57	9.97	0.49	1.10	0.28
7	+ α	0	0	4.95	0.35	1.46	59.67	21.69	10.05	0.48	1.07	0.28
8	- α	0	0	4.99	0.34	1.46	59.70	21.66	9.98	0.49	1.10	0.28
9	+1	+1	-1	5.01	0.33	1.46	59.73	21.67	9.98	0.49	1.08	0.26
10	-1	-1	+1	4.92	0.33	1.50	59.61	21.64	9.95	0.66	1.13	0.27
11	+1	-1	+1	4.97	0.35	1.45	59.55	21.51	9.88	0.63	1.40	0.27
12	0	- α	0	5.02	0.36	1.47	59.67	21.69	9.89	0.51	1.13	0.27
13	0	+ α	0	5.02	0.35	1.48	59.73	21.62	9.89	0.51	1.12	0.28
14	+1	-1	-1	4.99	0.33	1.45	59.67	21.76	9.96	0.49	1.07	0.28
Centre 1	0	0	0	5.14	0.39	1.47	59.32	21.93	9.91	0.50	1.08	0.26
Centre 2	0	0	0	5.04	0.35	1.49	59.64	21.63	9.94	0.50	1.13	0.28
Centre 3	0	0	0	5.05	0.35	1.46	59.21	21.95	10.17	0.48	1.08	0.26
Centre 4	0	0	0	5.00	0.34	1.46	59.72	21.63	9.91	0.51	1.15	0.28
Centre 5	0	0	0	4.99	0.34	1.48	59.73	21.59	9.97	0.50	1.13	0.27
Centre 6	0	0	0	5.02	0.35	1.45	59.56	21.73	10.04	0.49	1.10	0.26

The quality of the model was evaluated by the correlation coefficient R^2 and also the lack-of-fit value. From ANOVA, R^2 was determined to be about 98.4% and p -value of lack-of-fit was greater than 0.05 (non-significant), suggesting that the model was adequate for the observed data at the 95.0% confidence level within the limits of the experimental ranges of the variables. Moreover, the variance inflation factors (VIF) given in Table III-2 are relatively low (<4), and suggest that the model prediction capabilities were not degraded.

Table III-2 : P-values and variance inflation factor (VIF) for the effects (A: ultrasonic intensity; B: temperature; C: Solid/Liquid ratio)

Effect	p-value	VIF
A	0.0001	2.41421
B	0.0008	2.41421
C	0.0000	2.41421
AA	0.0012	1.01827
AB	0.6306	1.0
AC	0.6732	1.0
BB	0.0453	1.01827
BC	0.0022	1.0
CC	0.1357	1.01827
ABC	0.2506	1.0
ACC	0.0006	2.41421
BBC	0.0010	2.41421
BCC	0.0006	2.41421

As shown in Table III-1, there was no significant difference in fatty acid profile, which means there was no disruption of C-C bonding, and so no negative influence of the use of US for intensification of rapeseed oil extraction from cake.

III.3.3.1.2 Optimization of extraction conditions

Three-dimensional profiles of a multiple non-linear regression model (Figure III-9) illustrate the linear, quadratic and cubic effects together with the interaction effects on the extraction yield given in Table III-2. Figure III-9 highlights the behavior of the yield as a function of two variables. In each plot, the third variable is fixed at the central value (“0”). The most influential effects are the linear terms of ultrasonic intensity (A) and solid/liquid ratio (C) as can be seen in Table III-2, with a p -value very close to zero. As expected, the model confirms that extraction yield clearly increases with temperature (B) and ratio (C) but the ultrasonic power intensity (A) also exerted a very significant positive effect. Influence of cubic terms given in Table III-2 is clearly illustrated in Figure III-9a and III-9b by observation of the surface curvatures of the

plots. Optimal settings for the maximization of the extraction yield were 7.7 W/cm^2 for ultrasonic power intensity, 40°C for processing temperature and a solid/liquid ratio of 1/15.

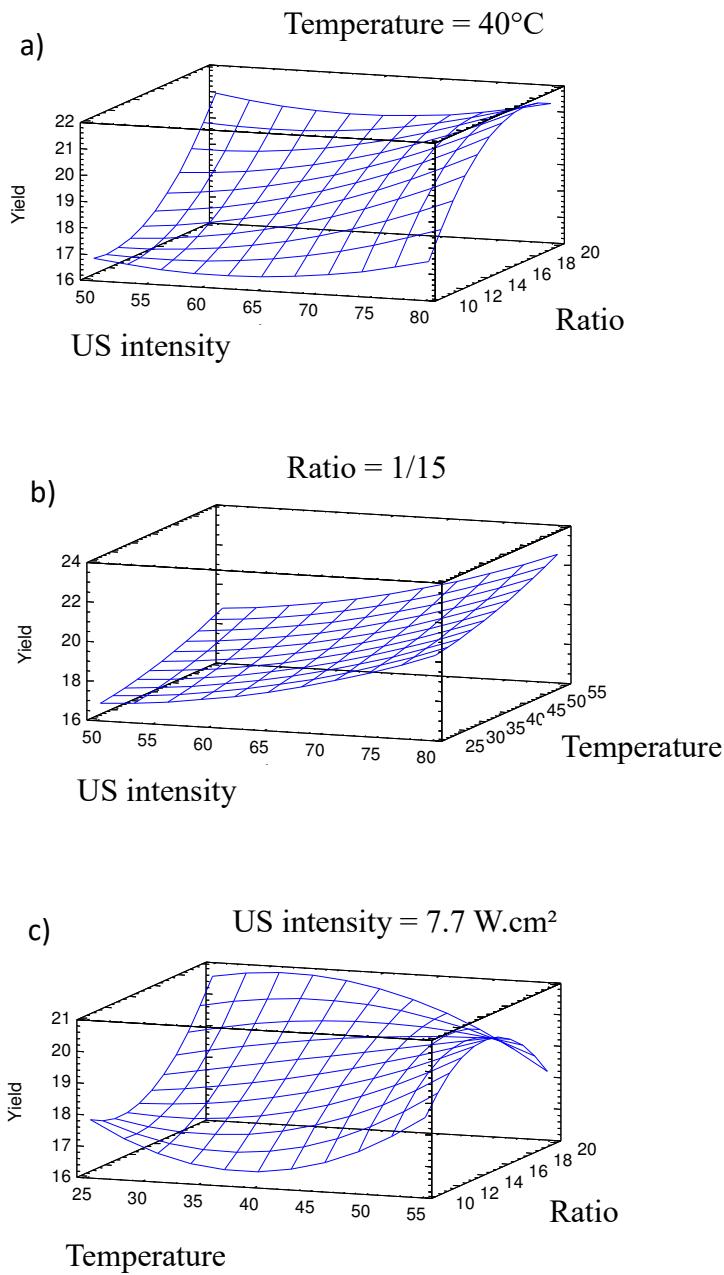


Figure III-9 : 3D response area obtained for extraction Yield investigation in the multivariate study. (a) Yield as a function of ultrasonic intensity and sonication time. Temperature is set to 40°C . (b) Yield as a function of ultrasonic intensity and temperature. Solid/liquid ratio is set to 1/15. (c) Yield as a function of temperature and solid/liquid ratio. Ultrasonic intensity is set to 7.7 W cm^2

Extraction kinetics in optimum conditions are presented in Figure III-10. We see the influence of the ultrasound treatment on the oil extraction speed; nearly 80% of total oil is extracted in 60 min in conventional conditions, whereas this took only 15 min with US-assisted extraction.

The extraction processing time was thus reduced by a factor of 4. The kinetics of extraction were clearly improved, which may be explained by ultrasonic cavitation, since this was the only variable that changed between the two experiments. The use of US is therefore an efficient intensification tool for the extraction of rapeseed oil from press cake.

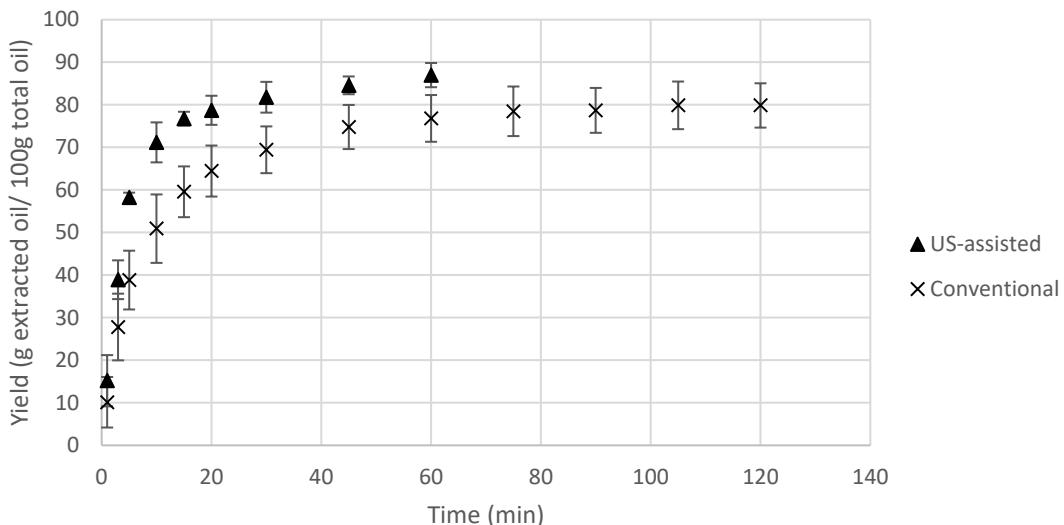


Figure III-10 : Extraction kinetics of rapeseed oil from press-cake in optimal conditions, with and without US

Table III-3 presents the results of the analysis of extracts obtained by conventional and US-assisted extraction in optimal conditions. It can be seen that fatty acid profiles are similar. Concerning oil quality, the acid value is the same, but a slight increase in peroxide value and percentage of conjugated dienes can be observed. The Codex Alimentarius [41] standard for the quality of oils stating a maximum acid value of 4.0 mg KOH/g oil and a maximum peroxide value of 15 meq O₂ / kg oil, both extracts are below the limit despite the increase observed for the US-assisted extraction. As illustrated by these results, the use of US on food products can lead to degradation [42] and especially to lipid oxidation [43].

Table III-3 : Analyses of extracts obtained in optimal extraction conditions for conventional (CV) and US-assisted (US) extractions

Fatty Acids	CV	US
C16	4.93 ± 0.23	5.00 ± 0.02
C16 : 1 n-7	0.36 ± 0.01	0.35 ± 0.00
C18	1.44 ± 0.00	1.46 ± 0.02
C18 : 1 n-7	59.70 ± 0.17	59.58 ± 0.19
C18 : 2 n-6	21.65 ± 0.13	21.64 ± 0.03
C18 : 3 n-3	10.08 ± 0.01	10.01 ± 0.13
C20	0.50 ± 0.01	0.50 ± 0.02
C20 : 1 n-9	1.11 ± 0.01	1.09 ± 0.01
C22 : 1 n-9	0.26 ± 0.00	0.28 ± 0.00
ΣSFAs	6.87	6.96
ΣMUFAs	61.43	61.30
ΣPUFAs	31.73	31.65
Acid Value (mg KOH/g)	3.18 ± 0.06	2.98 ± 0.14
Peroxyde value (meq O₂/kg)	8.58 ± 0.76	11.93 ± 1.23
Conjugated dienoic acids (%)	0.12 ± 0.01	0.15 ± 0.02
Extraction yield (g/100g)	16.6 ± 1.9	21.2 ± 0.7

Effects and causes of degradation by US cavitation are presented in Figure III-11. One of the main effects of oxidation is the formation of hydroperoxide owing to the presence of O₂ and the metallic probe [44]. An additional US-assisted extraction was thus performed under a flow of argon to exclude O₂. The peroxide value of the extract was 0.53 meq O₂ / kg oil. Working in the absence of O₂ is thus an efficient way to limit and avoid the degradation of the oil during the US-assisted extraction process.

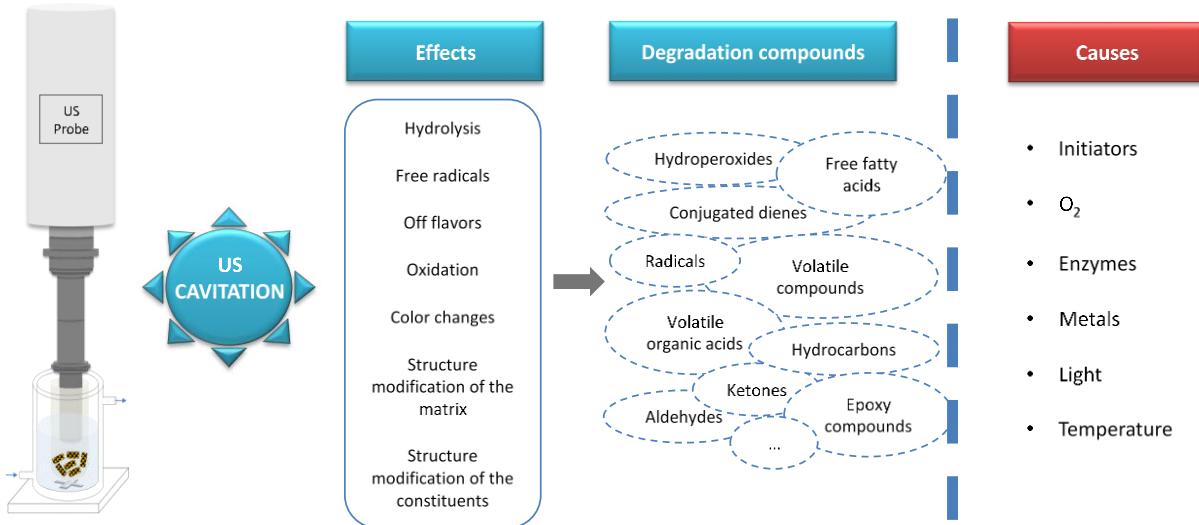


Figure III-11 : Effects and causes of oil degradation generated by ultrasound cavitation

III.3.3.2 Multistage cross-current simulation

III.3.3.2.1 Experimental results

Three concepts of multistage cross-current extraction (Figure III-12) were implemented. Three stages of conventional extraction (CV) were compared with three stages of ultrasound-assisted extraction (US) and a third mixed configuration with a first stage US followed by two conventional extractions. The experiments were performed in the same extraction conditions: $B = 40^\circ\text{C}$, $C = 1/15$, constant stirring, solvent: 100 g hexane (renewed at each stage) and $A = 90\%$ for US. Each stage lasted 10 minutes. This duration is related to the conditions observed at industrial scale. Figure III-13 presents the extraction yields obtained for the three concepts. It can be concluded that a large part of the total amount of oil was extracted during the first extraction stage, but the US stages significantly extracted more than the CV stage. It can be also observed in Figure III-13 that extraction of cake with only two stages of US-assisted extraction produced a similar yield to that obtained for three CV stages. Concerning the mixed concept, the 2 CV stages were not significantly different from the last two conventional stages, so only one US-assisted extraction stage is insufficient.

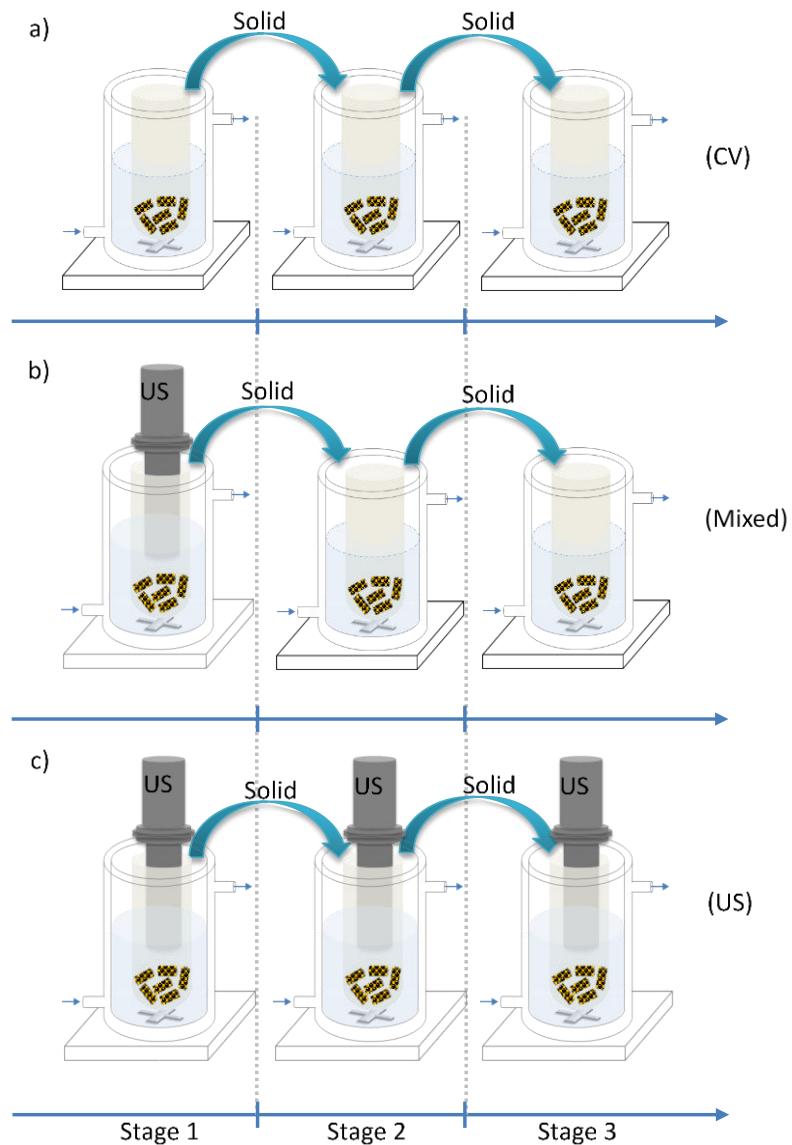


Figure III-12 : Multistage cross-current extraction; (a) Multistage conventional maceration (CV), (b) Multistage extraction combination of (a) and (c) (Mixed), (c) Multistage maceration, ultrasound-assisted (US)

In the light of these observations, as only two US stages are sufficient to reach the same extraction performance as three CV stages, the total amount of solvent is likely to be reduced by one third. On the other hand, for the same number of stages, an increase of 6% of oil is obtained. This might allow a simplification of the preparation steps, and also, given that the oil is more valuable than the meal, this result is particularly interesting from an industrial point of view, since the use of US can provide a significant gain under the same extraction conditions.

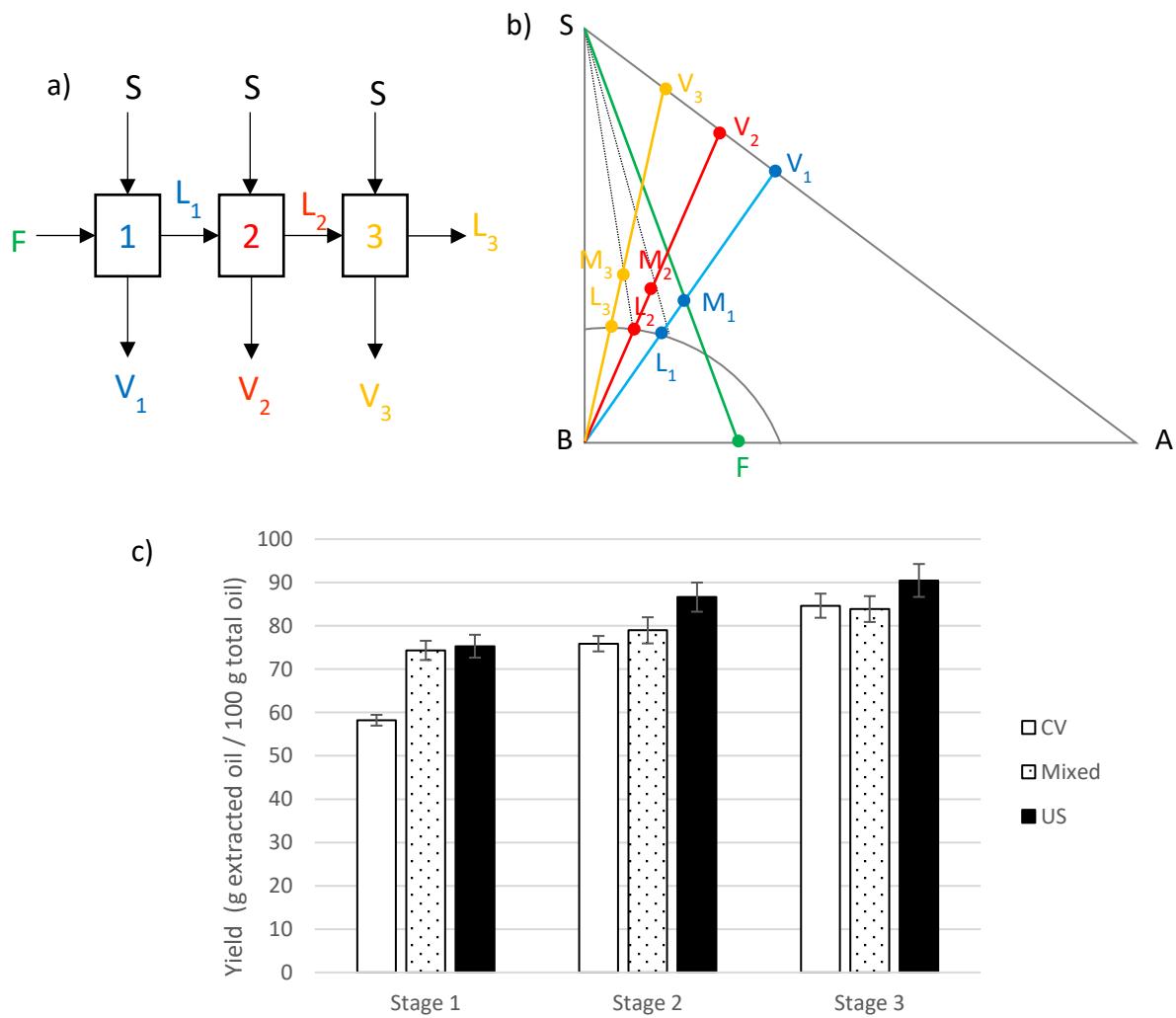


Figure III-13 : (a) Multistage extraction, (b) Phase diagram of solid/liquid extraction; A: Solute, B: Inert, S: Solvent, (c) Cumulated extraction yields in multi-stage cross-current extraction; conventional (CV), under ultrasound (US) and Mixed

III.3.3.2.2 Theoretical considerations on solid-liquid multistage cross-current extraction

Solid/liquid extraction is the separation of a solute (solute, E) from a mixture of insoluble solids (inert, I) by dissolving it in a liquid phase (solvent, S), as can be seen in Figure III-13 [45]. The extraction process can be described by four major steps: (i) solvent diffusion within the solid matrix, (ii) internal solute dissolution in the solvent, (iii) solute diffusion in the solvent within the solid and its migration towards the surface, and (iv) external transfer (by diffusion, but more generally by convection or stirring, etc.) of the solute from the surface of the solid to the external environment [46]. Most of the time, the extraction rate is controlled by the intra-particle diffusion of soluble compounds [47]. The transfer of compounds of interest to the

surrounding solvent is accomplished by solvent diffusion into the solid, which results in a concentration gradient of solute between the inner solution near the solid phase (more concentrated) and the liquid phase (less concentrated). At the end of the operation, the system reaches equilibrium and the diffusion is near-nil. In the case of a multistage cross-current extraction performed in this study (Figure III-13), at the end of each stage, the liquid phase constituting the extract ($E + S$) is recovered and the solvent (S) is renewed. The diffusion therefore continues until complete exhaustion of the solid phase. At the end of this process, the exhausted solid, called inert (I) contains a very limited amount of solute [48], the system reaches equilibrium and the diffusion is near-nil. In the case of a multistage cross-current extraction, the liquid phase making up the extract ($E + S$) is recovered, and the solvent (S) is renewed at the end of each stage; the diffusion of the solute continues until almost complete exhaustion of the solid phase. The phase diagram presented in Figure III-13 was constructed for CV and US stages in order to understand the extraction process. Each cross-current extraction stands for one stage (both phases are in thermodynamic equilibrium). The overflow ($V = E + S$) was recovered and then quantified and the underflow ($L = E + I + S$) composed of exhausted inert solid and the solvent adsorbed was recovered to undergo a further stage of extraction with renewed solvent. Equilibrium of extraction is represented by a right-angled triangle (Figure III-13), where each corner represents a pure substance, S (100% of solvent), E (100% of solute) and I (100% of inert). Each side of the triangle stands for a binary mixture, and each point inside the triangle is a ternary mixture. The material balance of the first stage is expressed as $F + S = L_1 + V_1 = M$. The quantity of feed ($F = E + I$) and solvent (S) were fixed, so point M can be placed on the phase triangle according to Eq.III-6 [49]:

$$\begin{aligned} F \cdot \overline{FM} &= S \cdot \overline{FM} \\ FS &= \overline{FM} + \overline{SM} \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad \overline{FM} = F + S \cdot \frac{\overline{SM}}{\overline{FS}}$$

Eq. III-6

The equilibrium (I, L_1, M_1, V_1) is then displaced and replaced by the equilibrium (I, L_2, M_2, V_2) for stage 2 and then by the equilibrium ($I; L_3, M_3, V_3$) for stage 3.

III.3.3.3 Influence of US on the extraction and on rapeseed cake structure

As the extraction is carried out on cake, i.e. previously pressed seeds, the matrix is not homogeneous, and its surface is very rough. Figure III-14 shows the appearance of the cake after conventional (Figure III-14.a) and US-assisted (Figure III-14.c) solvent extractions. It can

be observed that after conventional extraction the surface of the cake presents a ruggedness that is no longer visible on the US-treated feed. The formation of debris (Figure III-14.c) can also be noted. These changes highlight the physical action of the ultrasound on the matrix. These effects are most probably due to the action of US cavitation at the surface of the cake as shown in Figure III-14.b. The cavitation bubbles formed in the solvent by the action of ultrasound implode at the surface of the matrix. As the exchange surface between the solvent and the matrix is increased, this likely accelerates the transfers. It will also possibly increase the solvent retention in the meal.

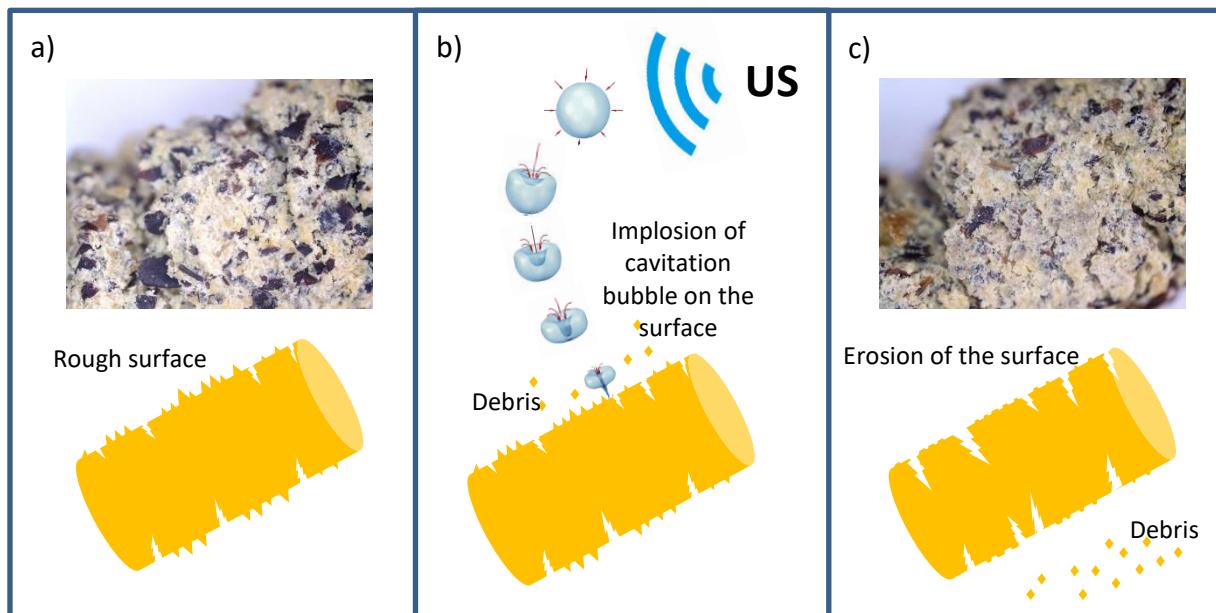


Figure III-14 : Impact of US on press-cake ((a) Cake after conventional solvent extraction. (b) Hypothesis of the degradation phenomenon of the press-cake by the implosion of cavitation bubble generated by US in the solvent. (c) Cake after US-assisted solvent extraction)

III.3.3.4 Cost, cleanliness and up-scaling

On the model of Leseurre *et al.* [50], Figure III-15 gives a preliminary assessment of a possible reduction of the global environmental impact of the use of US in the rapeseed oil extraction process. It takes into account the raw material, the amount of by-products, the quality of the extract, the number of extraction stages, the solvent quantity and the energy required for solvent distillation [51,52].

On the basis of what is obtained at lab scale, there is no change of raw material and by-products, and as described previously, no significant degradation of the extract is observed. Nevertheless, the residual oil content can be reduced along with the damage to proteins

during the cooking step considering a more efficient extraction. Moreover, the use of ultrasound allows one less stage of extraction compared with conventional processing, which has an impact on the amount of solvent to be used for extraction and then to be evaporated. Considering all these aspects, we note that the use of US compared with conventional rapeseed oil extraction can allow a reduction of around 30% in the eco-footprint of the process.

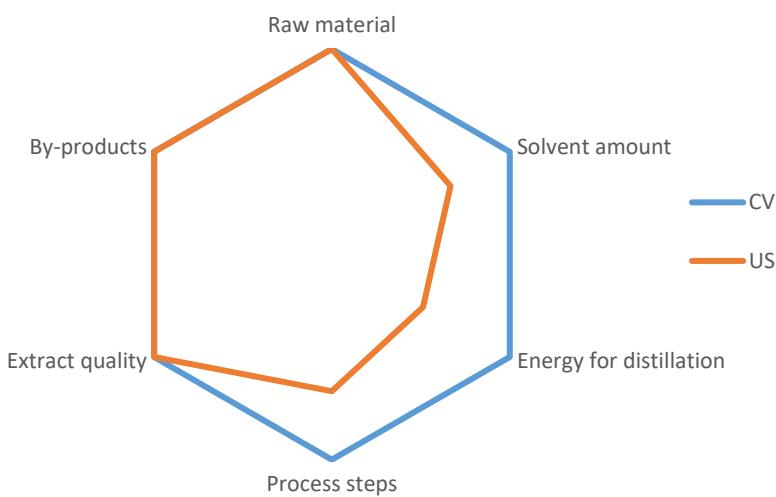


Figure III-15 : Eco-footprint: Conventional process (CV) versus US-assisted process (US)

Table III-4 shows a preliminary estimation of the consumption of the operations occurring during the process using conventional hexane extraction compared with US-assisted extraction considering the results of the lab part and extended to 1 tonne of seeds.

The conventional rapeseed crushing process (covering both preparation and extraction steps) requires an overall heat consumption of around 580 MJ per tonne of crushed seeds. This energy, provided by heated steam, represents an overall consumption of 270 kg of steam per tonne of crushed seeds [53]. The assessment of the theoretical heat required at the different stages of crushing must take into account the specific heats of hexane, seeds, oilcake, meal and oil as well as all processing temperatures. The data required for the calculations are described by Sicaire *et al.* [54].

Table III-4 : Energy consumption in total extraction process for 1 tonne of seeds: Conventional (CV) vs US-treated (US)

Step	Material	Change	Heat required (MJ/t)		Steam consumption (kg/t)		
			CV	US	CV	US	
Conditionning	Seeds	T°: 15 → 60°C	78	78	36.6	36.6	
		T°: 55 → 105°C	110	110	53.4	53.4	
Cooking	Flakes	Vaporization of 30kg of water	66	66	32.2	32.2	
		Air (dry) for drying T°: 20 → 100°C	15	15	7.2	7.2	
Total preparation			269	269	129.4	129.4	
Desolventization	Meal	T°: 55 → 105°C	52	52	26.1	26.1	
		T°: 55 → 69°C	8	8	3.9	3.9	
	Solvent	Vaporization	75	75	37.6	37.6	
		Sparged	77	77	27.5	27.5	
Distillation	Steam	Condensed	38	38	13.5	13.5	
		T°: 55 → 69°C	8	5	2.7	2	
	Miscella	T°: 69°C → 110°C	10	10	3.6	3.6	
		Vaporization	122	56	58.9	27.1	
Total distillation			140	71	65.2	32.7	
Heat recovered from the gas from the DT			-104.3	-53.5	-48.9	-24.5	
Total extraction			285	267	125	117	
Losses (5%)			28	27	12.7	12.3	
Total preparation + extraction			583	564	267	259	

As can be seen in Table III-4, there was no difference between conventional and US-assisted extraction in energy consumption for the preparation step, as no solvent was used, and the US treatment was applied during the extraction step.

Regarding the solvent extraction step, considering results presented previously, a reduction of one third of total hexane used for conventional extraction is taken for the calculation of the energy consumption of the US-assisted process.

The total amount of energy assessed for the distillation step is assessed around 70 MJ/t for US-assisted extraction instead of 139 MJ/t with conventional extraction, which represents a reduction of nearly 50%. As less energy was recovered from the desolventizer, the overall energy consumption of the whole process (preparation + extraction) was 563 MJ/t for the US-assisted process instead of 581 MJ/t for the conventional process. This represents 258 kg steam/t instead of 267 kg steam/t for the conventional process. However, the use of US in the extraction process gave rise to a slight reduction of the energy consumption which could lead to a reduction of the costs implied in energy production.

Considering the oil yields obtained during the three stages with and without US, the total gain in additional oil is evaluated at around 6%, which represents around 13.5 kg of oil per ton of seeds. This additional oil generates an equivalent loss in the amount of cake. As the price of oil is around 900 EUR/t [55] and the price of cake around 350 EUR/t [55], a gain of 7.4 EUR/t seeds can be made.

In this study, the positive impact of US on extraction has been studied at lab scale on a matrix suspended inside the solvent which is different from what happens in industry. Moreover, as the solid/liquid ratio is quite different from what commonly occurs in counter current industrial extractors, the impact in industrial conditions needs to be further investigated, as it might clearly be beneficial to the industry.

III.3.4 Conclusion

This work shows the high potential of US-assisted extraction for the vegetable oil industry. A multivariate study allowed the definition of optimal parameters for US-assisted extraction in order to maximize lipid yield while reducing solvent consumption and extraction time. In comparison with conventional extraction, the multistage cross-current US-assisted extraction showed that the use of US was very efficient in intensifying the process by reducing the number of stages (two stages with US equivalent to three stages with conventional processing), thereby reducing the amount of solvent and the extraction time, as well as allowing a gain in extracted oil. It also shows that it is likely to have a positive impact on the energy consumption, economical model and eco-footprint of the global process. These are preliminary results on the use of US that need to be further investigated under the conditions of a countercurrent extractor with a liquid-to-solid ratio of around 1.5.

References

- [1] T.J. Mason, F. Chemat, M. Vinotoru, The Extraction of Natural Products using Ultrasound or Microwaves, *Curr. Org. Chem.* 15 (2011) 237–247. doi:10.2174/138527211793979871.
- [2] K. Assami, D. Pingret, S. Chemat, B.Y. Meklati, F. Chemat, Ultrasound induced intensification and selective extraction of essential oil from *Carum carvi* L. seeds, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 62 (2012) 99–105. doi:10.1016/j.cep.2012.09.003.
- [3] S. Samaram, H. Mirhosseini, C.P. Tan, H.M. Ghazali, S. Bordbar, A. Serjouie, Optimisation of ultrasound-assisted extraction of oil from papaya seed by response surface methodology: Oil recovery, radical scavenging antioxidant activity, and oxidation stability, *Food Chem.* 172 (2015) 7–17. doi:10.1016/j.foodchem.2014.08.068.
- [4] M. Jacotet-Navarro, N. Rombaut, A.-S. Fabiano-Tixier, M. Danguien, A. Bily, F. Chemat, Ultrasound versus microwave as green processes for extraction of rosmarinic, carnosic and ursolic acids from rosemary, *Ultrason. Sonochem.* 27 (2015) 102–109. doi:10.1016/j.ulsonch.2015.05.006.
- [5] K.M. Hammi, A. Jdey, C. Abdelly, H. Majdoub, R. Ksouri, Optimization of ultrasound-assisted extraction of antioxidant compounds from Tunisian *Zizyphus lotus* fruits using response surface methodology, *Food Chem.* 184 (2015) 80–89. doi:10.1016/j.foodchem.2015.03.047.
- [6] C. Dejoye Tanzi, M. Abert Vian, F. Chemat, Ultrasound-assisted extraction of oil from microalgae using terpenes as an alternative to n-hexane (Communication orale), (2012).
- [7] T.J. Mason, E. Riera, A. Vercet, P. Lopez-Buesa, 13 - Application of Ultrasound, in: *Emerg. Technol. Food Process.*, Academic Press, London, 2005: pp. 323–351. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780126767575500153> (accessed February 18, 2016).
- [8] D.J. McClements, Advances in the application of ultrasound in food analysis and processing, *Trends Food Sci. Technol.* 6 (1995) 293-299. doi:10.1016/S0924-2244(00)89139-6.
- [9] K.S. Suslick, The chemical effects of ultrasound, *Sci. Am.* 260 (1989) 80–86.

- [10] A. Patist, D. Bates, Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 9 (2008) 147–154. doi:10.1016/j.ifset.2007.07.004.
- [11] E.B. Flint, K.S. Suslick, The temperature of cavitation, *Science*. 253 (1991) 1397–1399. doi:10.1126/science.253.5026.1397.
- [12] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara, et al., Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* 357 (1999) 335–353. doi:10.1098/rsta.1999.0330.
- [13] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley VCH, Weinheim, 2002.
- [14] M. Vinatoru, An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs, *Ultrason. Sonochem.* 8 (2001) 303–313.
- [15] H. Feng, G. Barbosa-Canovas, J. Weiss, eds., *Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing*, Springer New York, New York, NY, 2011.
<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-7472-3> (accessed May 13, 2015).
- [16] P. Carré, A. Pouzet, Rapeseed market, worldwide and in Europe, *OCL*. 21 (2014) D102. doi:10.1051/ocl/2013054.
- [17] F. Fine, J.-L. Lucas, J.-M. Chardigny, B. Redlingshöfer, M. Renard, Food losses and waste in the French oilcrops sector, *OCL*. 22 (2015) A302. doi:10.1051/ocl/2015012.
- [18] P.J. Wan, P.J. Wakelyn, *Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils*, The American Oil Chemists Society, 1997.
- [19] L.C. Dickey, P.H. Cooke, M.J. Kurantz, A. McAloon, N. Parris, R.A. Moreau, Using Microwave Heating and Microscopy to Estimate Optimal Corn Germ Oil Yield with a Bench-Scale Press, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 84 (2007) 489–495. doi:10.1007/s11746-007-1051-7.
- [20] C.T. Ponne, A.C. Möller, L.M.M. Tijskens, P.V. Bartels, M.M.T. Meijer, Influence of Microwave and Steam Heating on Lipase Activity and Microstructure of Rapeseed (*Brassica napus*), *J. Agric. Food Chem.* 44 (1996) 2818–2824. doi:10.1021/jf950697l.
- [21] ECHA, Classifications - CL Inventory, (2008). <http://echa.europa.eu/en/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/cl-inventory/view-notification->

summary/115449;jsessionid=1E44CEF20283ABAD4FB3EAFC8290CE3A.live2 (accessed February 6, 2015).

[22] F. Chemat, Zill-e-Huma, M.K. Khan, Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction, Ultrason. Sonochem. 18 (2011) 813–835. doi:10.1016/j.ulsonch.2010.11.023.

[23] B.H. Ulusoy, H. Colak, The Use of Ultrasonic Waves in Food Technology, Res. J. Biol. Sci. (2007).

[24] S.Z. Salleh-Mack, J.S. Roberts, Ultrasound pasteurization: The effects of temperature, soluble solids, organic acids and pH on the inactivation of Escherichia coli ATCC 25922, Ultrason. Sonochem. 14 (2007) 323–329. doi:10.1016/j.ulsonch.2006.07.004.

[25] M. Virot, V. Tomao, C. Le Bourvellec, C.M.C.G. Renard, F. Chemat, Towards the industrial production of antioxidants from food processing by-products with ultrasound-assisted extraction, Ultrason. Sonochem. 17 (2010) 1066–1074. doi:10.1016/j.ulsonch.2009.10.015.

[26] D. Pingret, A.-S. Fabiano-Tixier, C.L. Bourvellec, C.M.G.C. Renard, F. Chemat, Lab and pilot-scale ultrasound-assisted water extraction of polyphenols from apple pomace, J. Food Eng. 111 (2012) 73–81. doi:10.1016/j.jfoodeng.2012.01.026.

[27] A.R. Jambrak, T.J. Mason, V. Lelas, Z. Herceg, I.L. Herceg, Effect of ultrasound treatment on solubility and foaming properties of whey protein suspensions, J. Food Eng. 86 (2008) 281–287. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.10.004.

[28] F. Chemat, V. Tomao, M. Virot, Ultrasound-Assisted Extraction in Food Analysis, in: Handb. Food Anal. Instrum., CRC Press, 2008. <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9781420045673.ch5> (accessed August 30, 2015).

[29] C. Da Porto, E. Porretto, D. Decorti, Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds, Ultrason. Sonochem. 20 (2013) 1076–1080. doi:10.1016/j.ulsonch.2012.12.002.

[30] A.M. Goula, Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil – Kinetic modeling, J. Food Eng. 117 (2013) 492–498. doi:10.1016/j.jfoodeng.2012.10.009.

- [31] S. Samaram, H. Mirhosseini, C.P. Tan, H.M. Ghazali, Ultrasound-assisted extraction and solvent extraction of papaya seed oil: Crystallization and thermal behavior, saturation degree, color and oxidative stability, *Ind. Crops Prod.* 52 (2014) 702–708. doi:10.1016/j.indcrop.2013.11.047.
- [32] M. Miquel, N. Nesi, N. Paris, C. Larré, A. Quinsac, R. Savoire, et al., A continuum of research projects to improve extraction of oil and proteins in oilseed plants, *Ol. Corps Gras Lipides.* 18 (2011) 168–172.
- [33] Terres Inovia, Qualité des tourteaux de colza 2014, (2015). http://www.terresinovia.fr/uploads/tx_cetiomlists/qualite_tourteaux_colza_2014_Terres_Inovia.pdf (accessed September 22, 2015).
- [34] Terres Inovia, Qualité des tourteaux de tournesol 2014, (2015). http://www.terresinovia.fr/uploads/tx_cetiomlists/qualite_tourteaux_tournesol_2014_Terres_Inovia.pdf (accessed September 22, 2015).
- [35] S. Both, F. Chemat, J. Strube, Extraction of polyphenols from black tea – Conventional and ultrasound assisted extraction, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 1030–1034. doi:10.1016/j.ulsonch.2013.11.005.
- [36] M. Carail, A.-S. Fabiano-Tixier, A. Meullemiestre, F. Chemat, C. Caris-Veyrat, Effects of high power ultrasound on all-E-β-carotene, newly formed compounds analysis by ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Ultrason. Sonochem.* 26 (2015) 200–209. doi:10.1016/j.ulsonch.2015.04.003.
- [37] W.R. Morrison, L.M. Smith, Preparation of fatty acid methyl esters and dimethylacetals from lipids with boron fluoride–methanol, *J. Lipid Res.* 5 (1964) 600–608.
- [38] AOCS, AOCS Official Method Cd 3d-63, (n.d.). <https://aocts.personifycloud.com/PersonifyEBusiness/Default.aspx?TabID=251&productId=111545> (accessed July 2, 2015).
- [39] AOCS, AOCS Official Method Cd 8-53, (n.d.). <https://aocts.personifycloud.com/PersonifyEBusiness/Default.aspx?TabID=251&productId=111545> (accessed July 2, 2015).

- [40] AOCS, AOCS Official Method Ti 1a-64, (n.d.).
<https://aocs.personifycloud.com/PersonifyEbusiness/Store/ProductDetails.aspx?productId=112608> (accessed July 2, 2015).
- [41] Codex Alimentarius: Fats, oils and related products, Food & Agriculture Org., 2001.
- [42] D. Pingret, G. Durand, A.-S. Fabiano-Tixier, A. Rockenbauer, C. Ginies, F. Chemat, Degradation of Edible Oil during Food Processing by Ultrasound: Electron Paramagnetic Resonance, Physicochemical, and Sensory Appreciation, *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 7761–7768. doi:10.1021/jf301286f.
- [43] D. Pingret, A.-S. Fabiano-Tixier, F. Chemat, Degradation during application of ultrasound in food processing: A review, *Food Control.* 31 (2013) 593–606. doi:10.1016/j.foodcont.2012.11.039.
- [44] T. Keceli, M. h. Gordon, Ferric Ions Reduce the Antioxidant Activity of the Phenolic Fraction of Virgin Olive Oil, *J. Food Sci.* 67 (2002) 943–947. doi:10.1111/j.1365-2621.2002.tb09432.x.
- [45] A. Ibarz, G.V. Barbosa-Canovas, Unit Operations in Food Engineering, CRC Press, 2002.
- [46] J.J. Bimbenet, A. Duquenoy, G. Trystram, Chapitre 20, in: Génie Procédés Aliment. Bases Aux Appl., Dunod, Paris, 2009: pp. 473–492.
- [47] M.A. Rostagno, J.M. Prado, Natural Product Extraction: Principles and Applications, Royal Society of Chemistry, 2013.
- [48] E. Koller, Chapitre 5, in: Aide Mém. Génie Chim., Dunod, Paris, 2002: pp. 215–265.
- [49] A. Meullemiestre, E. Petitcolas, Z. Maache-Rezzoug, F. Chemat, S.A. Rezzoug, Impact of ultrasound on solid–liquid extraction of phenolic compounds from maritime pine sawdust waste. Kinetics, optimization and large scale experiments, *Ultrason. Sonochem.* 28 (2016) 230–239. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.07.022.
- [50] L. Leseurre, C. Merea, S.D. de Paule, A. Pinchart, Eco-footprint: a new tool for the “Made in Chimex” considered approach, *Green Chem.* 16 (2014) 1139–1148. doi:10.1039/C3GC42201A.
- [51] F. Chemat, M.A. Vian, G. Cravotto, Green Extraction of Natural Products: Concept and Principles, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 8615–8627. doi:10.3390/ijms13078615.

- [52] N. Rombaut, A.-S. Tixier, A. Bily, F. Chemat, Green extraction processes of natural products as tools for biorefinery, *Biofuels Bioprod. Biorefining.* 8 (2014) 530–544. doi:10.1002/bbb.1486.
- [53] P. Carré, Recovery of low temperature heat in oil mills, *Ol. Corps Gras Lipides.* 19 (2012) 324–331. doi:10.1051/ocl.2012.0482.
- [54] A.-G. Sicaire, M. Vian, F. Fine, F. Joffre, P. Carré, S. Tostain, et al., Alternative Bio-Based Solvents for Extraction of Fat and Oils: Solubility Prediction, Global Yield, Extraction Kinetics, Chemical Composition and Cost of Manufacturing, *Int. J. Mol. Sci.* 16 (2015) 8430–8453. doi:10.3390/ijms16048430.
- [55] CETIOM, Lettres 2013, (2013). <http://www.cetiom.fr/debouches-chiffres/marches/lettres-de-marches/lettres-2013/> (accessed October 21, 2014).

Chapitre IV. Alternative solvents for the extraction of vegetable oils

Sicaire A.-G.; Vian M.; Fine F.; Carré P.; Tostain S.; Chemat F. Experimental approach versus COSMO-RS assisted solvent screening for predicting the solubility of rapeseed oil. *OCL* **2015**, 22(4) D404

Sicaire A.-G.; Vian M.; Fine F.; Joffre F.; Carré P.; Tostain S.; Chemat F. Alternative Bio-Based Solvents for Extraction of Fat and Oils: Solubility Prediction, Global Yield, Extraction Kinetics, Chemical Composition and Cost of Manufacturing. *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, 16, 8430-8453.

Sicaire A.-G., Filly A., Vian M., Fabiano-Tixier A.-S., Chemat F. Cosmo-RS assisted solvent screening for green extraction of natural products. Dans : *Handbook of Green Chemistry* (Wiley), 2016, à paraître.

IV.1 Introduction

Solvents play an important role in great number of unit operations in chemistry and chemical engineering. In fact nowadays there is no production process in perfume, cosmetic, pharmaceutical, food ingredients, nutraceuticals, biofuel or fine chemicals industries that does not use a solvent step [1]. Solvents can be used as diluents or additives in paints and inks, as cleaning agents or solvents for synthesis and extraction. Figure IV-1 [2] gives the distribution of the solvent market in Europe according to the business sector.

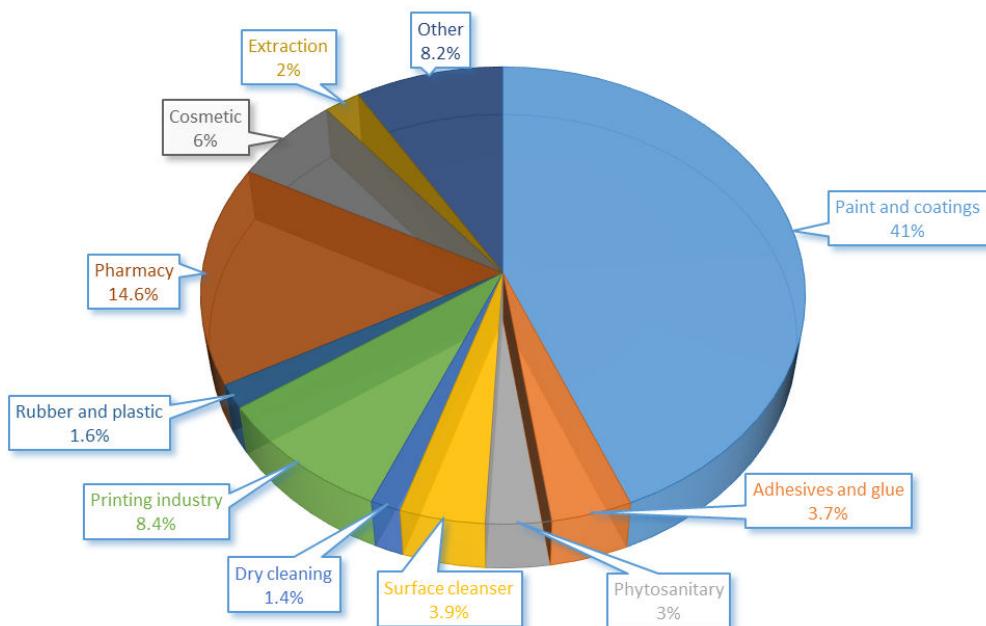


Figure IV-1 : Market allocation of solvents by industries in Europe

The problem of commonly used solvents is their negative impact on HSE (Health, Safety and Environment) as most solvents currently available on the world market come from the petrochemical industry and are volatile organic compounds (VOCs), as the example of hexane used for oil extraction. In 2009, the global market of chemicals compounds represented around \$ 100 billion and it is estimated to reach 3000 billion in 2025 [3]. Only 3% of these chemicals are obtained from renewable resources, after chemical processing, fermentation or enzymatic conversion. This share is predicted to attain around 15% by 2025 [3]. With the geopolitical environment (oil prices increase and decrease of reserves), societal demand for more sustainable products and the arrival of the new regulations (REACH, European guidelines ...), much interest has been given to the development of new eco-friendly ways of replacing

conventional solvents. In other words, alternatives to petrochemical solvents have to fulfil the principles of Green Chemistry (Figure IV-2).



Figure IV-2 : The 12 Principles of Green Chemistry [4]

To this end, new technologies such as solvent-free method, aqueous formulations, microwaves, ultrasound or alternative solvents, appear to be good candidates. Among these solutions the use of greener solvents, such as bio-based solvents, constitutes one of the most important alternative routes for the substitution of petrochemical solvents. Pharmaceutical industrials such as GSK [5], Sanofi [6] or Pfizer [7] developed their own solvent selection guides that provide technical data and clear instructions for the development of more sustainable processes. This allows to report the involvement and commitment of industrials in the investigation on greener alternative solvents and proves their concern for the integration of the sustainable development approach.

In the field of extraction of natural products, extraction using petroleum sourced solvents (mostly hexane) remains the most commonly practiced method. With the global context around fossil resources and CO₂ emissions, the investigation on the substitution of these petroleum solvents has become an important issue for the research in the extraction field; several examples of potential alternatives to petroleum solvents for the extraction of various natural products can be found in the literature [1,8–11]. Moreover, theoretical approaches, like Hansen Solubility Parameters (HSP) or COSMO-RS, are now useful tools in the investigation of potential candidates for the replacement of petroleum solvents.

In this chapter some definitions and general information about solvents will be introduced as well as some essential concepts concerning solute-solvent mixtures in order to understand and undertake the substitution process of solvents used in extraction. An overview of potential alternative solvents will then be given and finally the HSP and COSMO-RS approach for the prediction of physicochemical properties will be introduced with an application to the extraction of rapeseed oil.

IV.2 Solvents for green extraction

IV.2.1 Definition

A solvent is defined as “a liquid that has the property to dissolve, dilute or extract other materials without causing chemical modification of these substances or itself. The solvents are able to implement, apply, clean or separate products” [12].

There is a considerable variety of solvents including water on one hand and organic solvents on the other. These solvents are grouped according to their chemical nature and thus form different families such as aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylene etc.), non-aromatic hydrocarbons (alkanes, alkenes etc.), alcohols (methanol, ethanol, propanol etc.), ketones (acetone, methylethylketone, etc.), esters (acetates etc.), ethers (ethyl ether, tetrahydrofuran, dioxane, etc.), glycol ethers, halogenated hydrocarbons (chlorinated, brominated or fluorinated derivatives), amines, amides. Among these compounds, we can also define a class of oxygenated solvents consisting of alcohols, ketones, etc.

From a macroscopic point of view, a solvent is a continuum characterized by macroscopic physical constants (boiling point, melting point, vapor pressure, relative permittivity, thermal conductivity, surface tension, density, viscosity, refractive index, etc.) [13] whereas from a microscopic point of view, it is a discontinuum which consists of individual solvent interacting molecules characterized by molecular properties (dipole moment, electronic polarizability, hydrogen bond donor or acceptor character, electron donor or acceptor character, etc.). These different properties are at the origin of solute / solvent interactions during the dissolution process.

IV.2.2 Solute/solvent interaction

During the dissolution of a solute in a solvent, cohesive forces holding solvent and solute molecules together are disturbed and new solute-solvent interactions appear to form a homogeneous and stable solution. From a thermodynamic point of view, this phenomenon involves two types of energy, firstly an enthalpy of dissolution, corresponding to the balance between bonds rupture (solute-solute and solvent-solvent) and bonds formation (solute-solvent), and secondly an entropy of dissolution, resulting from the disorder caused by the dispersion of the solute in the solvent. However, so that the process of dissolution is possible, it is necessary that the solvent and solute molecules have enough affinity so that they can be

distributed uniformly in the continuum formed by the solvent. Cohesion forces of both species have to be similar so that the solution spontaneously takes place (or with very little energy). Knowing the intensity of the cohesion forces is essential to be able to effectively select a solvent for a specific application. The polarity of the solvent is one of the key properties resulting from these forces. According to IUPAC comity [14], the solvent polarity is described as the global ability of solvation of a compound, depending on the action of all specific (hydrogen donor/acceptor, electron donor/acceptor) and non-specific (London, Debye, Keesom and Coulomb forces) interactions between a solute and a solvent, except interactions leading to definitive alteration of the solute.

IV.2.3 Substitution concept

To replace potentially harmful petroleum solvents and limit VOC emissions, a preventive approach can be considered. This approach firstly consists in using innovative technologies such as ultrasound and microwaves, solvent-free methods, aqueous formulations, supercritical fluids or, on the other hand, finding less toxic alternative solvents.

Replacing a solvent by another does not necessarily mean eliminating all the hazards and issues related to the implementation of a process. Indeed, the modification of a process is generally associated with new risks. Precautions should therefore be taken into account in the selection of an alternative solvent as for example technical, environmental or sanitary criteria, the eco-compatibility of the process and the price of the solvent but also technical criteria related to the properties of the solvent like the solvation power [15]. The solvation power is a key criterion that can be evaluated using various methods such as the Kauri-butanol index, Kamlet-Taft scale or Hildebrand and Hansen solubility parameters, but also thanks to a much more powerful tool, COSMO-RS, that can be used as a real decision tool for the choice of alternative solvents.

To sum up, an ideal alternative solvent should:

- Not be emitting VOC.
- Be of low toxicity for humans.
- Have a limited impact on environment
(be eco-friendly).
- Be obtained from renewable resources.
- Have a high solvation power.
- Be easy to recover.
- Not significantly change a process set up.

IV.2.4 Panorama of alternative solvents for extraction

IV.2.4.1 Water: solvent with variable polarity

Water is recognized as the safest and cheapest solvent for the extraction of natural products. It is an abundant resource, nontoxic, and nonflammable. It allows the solubilization of a large range of polar molecules but also apolar compounds under certain conditions. As the distribution of molecules in a fluid is governed by the interaction energy between them, the nature of these interactions is dependent on the molecular geometry and charge distribution. In the case of water, the hydrogen bond mainly contributes to the interaction energy with an electrostatic attraction force of $8 \sim 40$ kJ / mol between the hydrogen and oxygen. The cohesion of the resulting network is responsible among other things a high surface tension and high boiling point [16]. At room temperature, the dielectric constant of water ($\epsilon_r = 78.3$) is much higher than that of ethanol ($\epsilon_r = 24.55$) or n-hexane ($\epsilon_r = 1, 88$), that are two common solvents used in extraction. Therefore, water is a highly polar solvent at ambient conditions. However, when the temperature and pressure increase, the dielectric constant rapidly decreases due to the rupture of the hydrogen bonding network. The physico-chemical properties of the liquid water allow hydration of the polar molecules, nonpolar and ionic as in the case of subcritical water. In addition, co-solvents, hydrotropes or surfactants [17] significantly alter the properties of water. Thus, aggregates or structures such as micelles and liquid crystals form, which has an impact on the solubility and the extractive capacity of aqueous solutions.

IV.2.4.2 Bio-based solvents

Defined as solvents coming from at least some renewable raw materials, bio-based solvents have the advantage of offering a positive impact on environmental and health (no emission of volatile organic compounds, biodegradable and non-toxic). Most of currently available bio-based solvents are principally used in organic synthesis or in formulation field but can be promising candidates as solvents for extraction application.

IV.2.4.2.1 Organic acid esters : ethyl lactate, ethyl acetate

Organic acid esters are derived, as indicate the name, from the esterification of an organic acid such as acetic, citric, gluconic, or lactic acid. Ethyl lactate and ethyl acetate are examples of these organic acid esters.

Ethyl lactate can directly be obtained by corn fermentation or by the esterification of lactic acid obtained itself from corn starch [18]. It is 100% biodegradable, easy to recycle, non-corrosive, non-carcinogenic, non-toxic and it is approved by FDA as food aroma additive. It has a high boiling point, low vapor pressure, low surface tension and a high solvation power. Because of this various advantages, ethyl lactate starts being used in different field such as pharmacy, perfumes, inks, coatings or food industry [19–21].

Ethyl acetate is traditionally resulting from the esterification of ethanol and acetic acid. Nowadays, it can be obtained thanks to dehydrogenation of bio-ethanol [22,23]. The advantage of this new process is the use of only one raw material, bio-ethanol, principally produced by fermentation. It is a biodegradable solvent largely used in various industrial applications like decaffeination, adhesives, cleaning products or paint and coatings thanks to its high dilution rate of aliphatic and aromatic compounds. It is nevertheless classified as highly flammable.

IV.2.4.2.2 Fatty acid esters

Fatty acid esters are vegetable oil derivatives (from rapeseed or sunflower for example) trans-esterified from an alcohol such as methanol, ethanol or 2-ethoxyhexanol. The most prevalent fatty acid ester in terms of volume is Diester® (methyl ester of rapeseed oil) and it is used as biofuel. These kind of compounds are also used in formulations of ink, pesticides or cleaning products.

IV.2.4.2.3 Alcohols: Ethanol and fusel alcohols

Bioethanol, or ethanol from natural origin, is sourced from the fermentation of sugars (from sugar cane or sugar beet), from enzymatic hydrolysis of starch (from corn or wheat) or from lignocellulosic raw material (wood, herbs, agricultural waste) [24]. Its production significantly reduces the emission of greenhouse gases that characterizes the combustion of conventional fuels. In addition, it is also biodegradable and less toxic than many petroleum-based solvents. It can be used as biofuel and it appears in the composition of nail polish for example. Moreover ethanol is a well-known solvent for plant extraction [25], thereby bioethanol can be immediately used in these processes.

Fusel alcohols are a mixture of alcohols obtained after the distillation of bioethanol. Fusel alcohols are currently mostly used as energy source but they can be precursor of acetates, like isoamyle acetate, that appeared to be a good solvent as nail polish remover [15,26].

IV.2.4.2.4 Terpenes

Terpenes represent a broad class of organic compounds of natural origin that are found in essential oils, oleoresins, fruit and herbs. They can be isolated from vegetal raw materials by physical methods such as hydro-distillation or cold pressing in the case of citrus peel oils. Terpenes are found in many products such as perfumes, pharmaceuticals, dyes, food etc. where they are mainly used for their fragrant power. Nevertheless terpenes, because of their abundance, can also be used as solvents.

The most commonly used terpene as a solvent is probably limonene, an important byproduct of the citrus industry [27,28].

Terpenes have already been used as solvents in the extraction of several products such as oil from microalgae [29], aromas [10], vegetable oils [30]...

IV.2.4.2.5 Synthetic bio-based solvents, furfural derivatives

In the context of biorefinery and recovery of the whole plant, lignocellulosic residues from cereal production can be exploited to produce furfural. Furfural is the precursor of many molecules such as 2-methyltetrahydrofuran (MeTHF). MeTHF is synthetized by hydrogenation of products obtained from carbohydrate fractions of hemicellulose from various feedstock such as corn cobs or sugar cane bagasse [31]. MeTHF is a commonly used solvent in organic synthesis [32–34] but thanks to its biodegradability, promising environment footprint, easy of recycling and good solvation power it appears as good potential alternative for the replacement of petroleum solvent in the extraction field like in the replacement of hexane in the extraction of vegetable oils [11], aromas [10] or carotenoids [35].

IV.2.4.3 Solvent obtained from chemical synthesis

More healthy and environmentally friendly solvents are not always from plant origin, they can be derived from by-products of the petrochemical industry or be obtained by "green" chemical synthesis as for example dimethyl carbonate (DMC) or cyclopentyl methyl ether (CPME).

DMC, traditionally resulting of the reaction of phosgene, methanol and methyl chloroformate, is nowadays obtained by transesterification of propylene carbonate or by reaction of carbon monoxide, methanol and oxygen. Thanks to non-toxicity and biodegradability properties DMC is recognized as a "green" solvent. Examples of studies using DMC for biodiesel production can be found in literature [36,37].

CPME is also a solvent resulting from chemical synthesis. It is an alternative to traditional ether solvents like tetrahydrofuran (THF) or dioxane. It is not produced from renewable feedstock but has numerous advantageous properties that make CPME a good candidate for direct replacement of ethers thanks for example to its boiling point (106°C) allowing the reduction of peroxide formation [38,39]. CPME outperforms other ether solvents in terms of environment, health and safety, which awakens interest in the field of plant extraction.

IV.2.4.4 Vegetable oils

Vegetable oils are non-polar lipophilic systems whose composition considerably vary according to their origins, the quality and the methods with which they were obtained. Commonly used in cosmetics or in food industry, they can also be applied to extraction field as for example to obtain bioactive phytochemicals from natural resources. Vegetable oils have successfully been used as solvent for the extraction of carotenoids from by-products of crustaceans or from fresh carrots [9,40,41] and also for the extraction of aromas from basil [42].

IV.2.4.5 Eutectic solvents

A eutectic solvent is a type of ionic liquid consisting of a mixture of compounds that forms a eutectic having a much lower melting point than its components taking individually. At first, eutectic solvents were mixtures of quaternary ammonium salts in combination with hydrogen donors such as amines or carboxylic acids. Today, new solvent called Natural Deep Eutectic Solvents (NaDES) are considered as a new class of ionic liquids [43]. NaDES are inspired by the way metabolites are dissolved in the plant cell, by eutectic combinations of sugars and nitrogen compounds. Bi et al. [44] investigated the potential of NaDES for the extraction of polyphenols from Japan cypress leaf but to date, the extent of research dealing with the effectiveness of NaDES as solvents in processes of extraction or separation of molecules is relatively low.

IV.2.4.6 Supercritical CO₂

Extraction using supercritical CO₂ uses compressed carbon dioxide at moderate temperature (31 ° C and 74 bar) that acts as a solvent. This technique allows to work at a moderate temperature that does not denature the thermolabile compounds of the plants. CO₂ is not toxic and is completely eliminated as gas by return to atmospheric pressure at the end of the

extraction. This technique allows to obtain pure extracts free of all traces of solvent [45]. The extraction with supercritical CO₂ is applied to molecules with low molecular weight and having low polarity such as carotenoids, triglycerides, fatty alcohols, light aromas etc. A wide range of applications using supercritical CO₂ extraction are available today and the most common one is the extraction from natural plant material. This technique is nowadays used as industrial scale for the extraction of spices (India, Germany), the coffee and tea decaffeination (Germany, USA, Italy) or the extraction of hops for the brewery (Europe).

IV.3 Prediction of solubility – Decision tools

The choice of an alternative solvent remains a crucial step in a substitution process. This can be done thanks to computational methods such as Hansen Solubility Parameters and also COSMO-RS which is a continuum solvation model allowing the description of electrostatic interaction between a solute and a solvent as well as the calculation of thermodynamic properties for solvation without any experimental data. These models that can be seen as evaluation tools of solvation power, important criteria for the substitution of a solvent.

IV.3.1 Hansen Solubility Parameters

Hansen Solubility Parameters (HSP) [46] provide a convenient and efficient way to characterize solute/solvent interactions according to the general “like dissolves like” rule. This principle uses the Hildebrand theory [47] considering that solvents with solubility parameters close to those of the solute will be considered as good solvents. This is a thermodynamic approach that considers three solubility parameters: δ_d , δ_p , and δ_h that reflect the dispersive interactions (London interactions), polar interactions (Keesom interactions) and hydrogen bonds. The fundamental cohesive energy density is partitioned by these three parameters (Eq IV-1) where δ_{total} is the Hansen total solubility parameter.

$$\delta_{total}^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \text{Eq. IV-1}$$

HSP values are in MPa^{1/2} or (J/cm³)^{1/2}. This approach gives qualitative information as “good” or “bad” solvent but it does not allow to predict the values of solubility. Each solvent and solute can be represented in a 3D space thanks to δ_d , δ_p , et δ_h values (Figure IV-3).

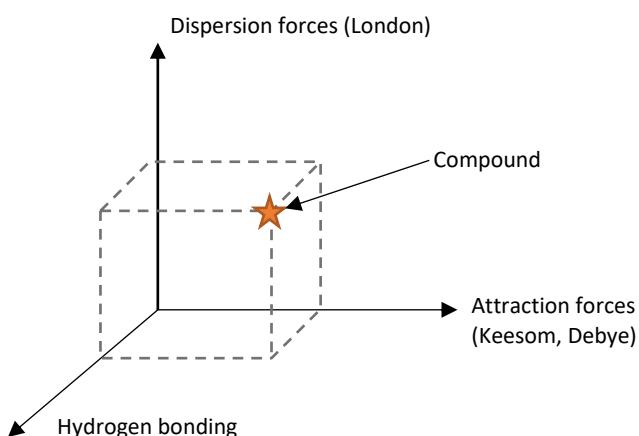


Figure IV-3 : 3D representation of HSP

The HSP Distance between two molecules (1 and 2), conventionally called Ra, is the measure of how alike they are. The smaller Ra, the more likely they are to be compatible. It can be calculated thanks to Eq IV-2.

$$Ra^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad \text{Eq. IV-2}$$

The relative energy difference (RED) between two compounds that describes a “good” or a “bad” solvent is given by Eq IV-3.

$$RED = Ra/Ro \quad \text{Eq. IV-3}$$

A low value of Ra, less than or equal to 1, reveals an affinity between the solvent and solute. In general, the smaller the Ra is, the greater the affinity between solutes and solvents. Indeed, a suitable solvent will have a value of $RED \leq 1$ while inappropriate solvents have progressively higher RED numbers more than 1.

For the calculations of the parameters, the HSPiP software offers four group contribution methods to determine HSP values which fragment the chemical structure of a compound according to its functional groups. As different algorithms are used for each method, it is common to find different values of HSP for a same molecule. Therefore, the method for HSP prediction should be specified.

- **The Stefani-Panayiotou method**

This method breaks down a molecule into 1st order (molecular structure of the compound) and 2nd order (conjugation system) functional groups which have their own parameters. This method is only suitable for molecules with a simple structure.

- **The Van Krevelen method**

The particular contribution of this method is to introduce a “symmetry” option which allows to calculate HSP values corresponding to the plane of symmetry in molecules.

- **The Hoy method**

This method is similar to the secondary group in Stefani-Panayiotou method with the consideration of various x-membered rings and some isomeric forms.

- **The Yamamoto-Molecule Breaking (Y-MB) method**

This method provides an automatic way of creating groups (1st group only) according to the SMILES (Simplified Molecular Input Entry System) or InChI (International Chemical Identifier) notations of the molecules. It allows the automatic breaking of a molecule creating sub-groups. This program combines full HSP data with Neutral Network methodology which generates interaction between groups that are automatically fitted by the relative strength of the neutral interconnections in order to give the best predictions for HSP. Besides HSP values, Y-MB can also estimate physicochemical parameters (melting point, boiling point, density, vapor pressure...).

Among all these methods, only Y-MB method can give satisfying HSP prediction for complex inter-group interactions. Moreover, as the breaking is automatically generated, this method can be taken as a reference for the calculations of HSP values.

IV.3.2 COSMO-RS approach

First published by Klamt [48], the Conductor-like Screening Model, usually noted COSMO, has become very popular in computational chemistry as it is an efficient variant of the apparent surface charge dielectric continuum solvation models [49]. The solute is treated as if embedded in a dielectric medium via a molecular surface constructed around the molecule. This is a macroscopic approach using dielectric constant of the solvent. COSMO-RS, with the extension RS for “Real Solvent”, is a combination of an electrostatic theory, COSMO, with the statistical thermodynamics treatment of interacting surfaces [49]. It describes the liquid phase interactions such as interaction contacts of molecular surfaces. This tool can generate a charge density surface that reflects the most stable state of the molecule in a perfect conductor.

Unlike models by contribution groups (UNIFAC, Universal Functional Activity Coefficient) for which all functional groups and all interactions are not taken into account, the COSMO and COSMO-RS calculations can be applied to all types of solute-solvent organic systems.

The molecule of solute is immersed in a continuous medium of dielectric constant ϵ . This can be imaged by a perfect virtual conductor [50]. In this environment, a surface is built around the molecule which generates a large number of electrostatic charges. Each segment i of this surface is characterized by its area a_i and the screening charge density σ_i on this segment which takes into account the electrostatic screening of the solute molecule by its surrounding

and the back-polarization of the solute molecule [50]. Each piece of the molecular surface is in close contact with another one.

The structure and the distribution of charges are optimized in order to find the minimum energy of the system (molecule in its most stable state) through calculations based on algorithms, called DFT (Density Functional Theory). This charge density is called σ -surface. The color code of this σ -surface gives information on the charge density at each point of the molecule. The green zone corresponds to zero charge density, the blue characterizes a density of positive charge $\delta +$ and red color means densities of negative charge $\delta -$. In other words, the green areas are usually linked to the carbon skeleton, the red area to oxygenated or nitrogenous groups and blue areas to hydrogen atoms.

This optimum charge distribution is segmented and reduced to a histogram called σ -profile as can be seen in Figure IV-4.

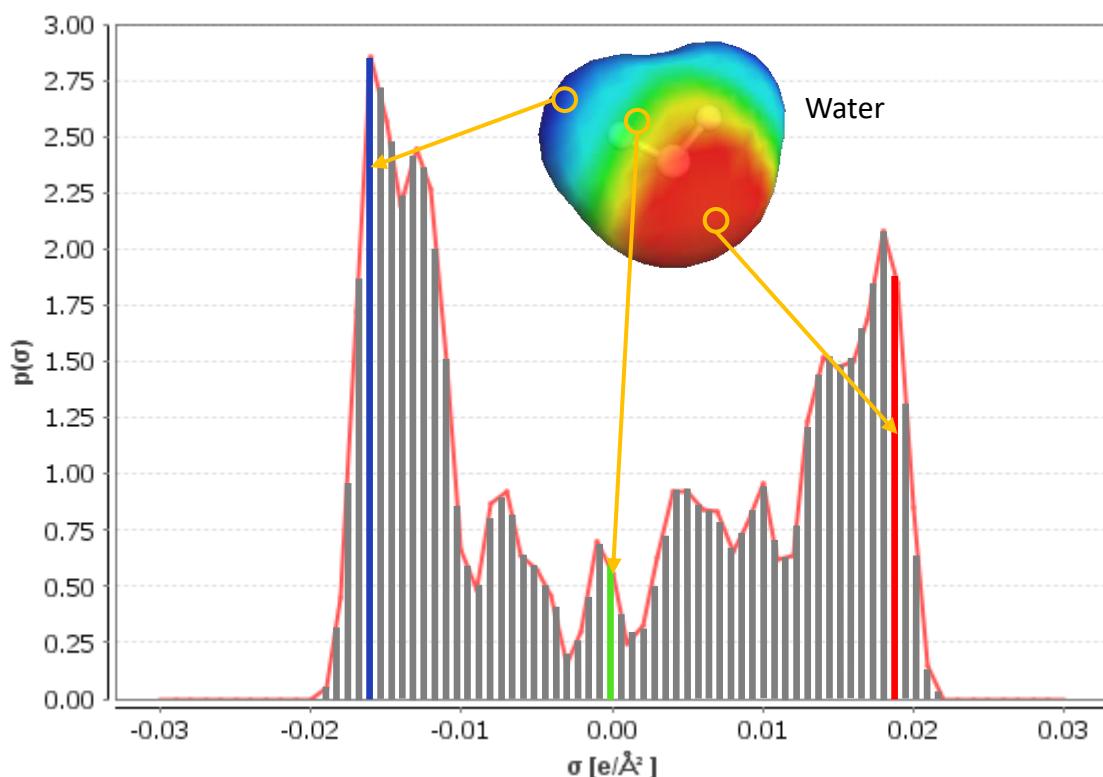


Figure IV-4 : Distribution of charge

The σ -profile noted $p(\sigma)$ translates into 2D the information contained in the 3D surface. Thus, the σ -surface and the σ -profile permit to characterize a reference molecule (minimum energy, stable molecule) as a solute in a perfect conductor. At this point, the molecule is isolated and does not detect the molecules in its vicinity. In order to consider a molecule as a solvent or a

molecule in a solvent and to quantify the associated interaction energies, an additional step of statistical thermodynamic calculations is required. Solvent interactions are reduced to local interactions by pairs of surface portions represented by charge densities σ and σ' (Figure IV-5). All interactions of surfaces are assumed to be in close contact. These contacts can be ideals, non-complementary or can highlight hydrogen bonding which generate energies of interactions. The sum of these energies for a defined area is the interaction energy functional.

If a contact on a surface area a_{eff} (effective contact area) is considered in the particular situation of complementary molecule (where $\sigma = \sigma'$), the interaction energy, also called misfit energy E_{misfit} , is equal to zero and the contact is "ideal." In the general case, there is a mismatch between the partners, $\sigma \neq \sigma'$, therefore E_{misfit} is not zero. In the case where two opposite polarity surfaces are in contact, additional energy appears, hydrogen bonding (HB) energy E_{hb} . HB donors have a strongly negative screening charge density whereas HB acceptors have strongly positive screening charge densities. HB interaction can generally be expected if two sufficiently polar pieces of surface of opposite polarity are in contact. This energy is added to the electrostatic Coulomb energy from a σ_{hb} threshold. In addition to electrostatic misfit and HB interaction, Van der Waals interactions between surface segments are taken into account. The contribution of Van der Waals interactions is not dependent of its vicinity, this is not an energy of interaction but rather a contribution to the energy of the reference state.

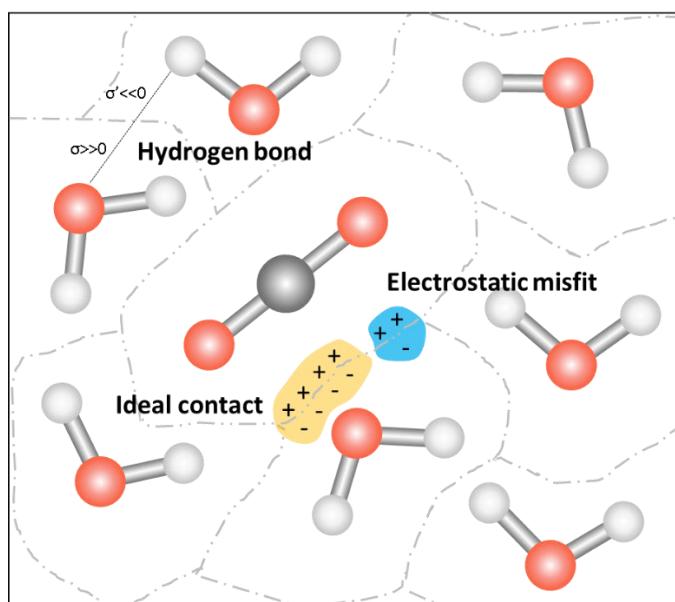


Figure IV-5 : Charge interactions [51]

The interactions of molecular surfaces are given by an interaction energy functional, noted E_{int} :

$$E_{int} = E_{misfit} + E_{hb} + E_{vdw} \quad \text{Eq. IV-4}$$

It depends on the polarity of charge densities (hydrogen bonding) interactions surfaces (E_{misfit} , "non-complementary" contacts), plus a contribution of Van der Waals interactions (energy of the reference state). The link between the microscopic surface interaction energies and macroscopic thermodynamic properties of a liquids is statistical thermodynamic calculations in order to obtain a consistent model of molecules in solution. These statistical calculations can be done for the ensemble of interacting surface pieces. To describe the composition of the surface segment ensemble with respect to the interactions, only the probability of σ has to be known for all compounds i . In this case the σ -profile $p_s(\sigma)$ is simply the sum of σ -profiles of components p_i , weighted by their molar fraction in the mixture (x_i).

$$p_s(\sigma) = \sum x_i p_i(\sigma) \quad \text{Eq. IV-5}$$

The chemical potential of a surface segment with screening charge densities in an ensemble described by normalized distribution function $p_s(\sigma)$ is noted $\mu_s(\sigma)$. This approach can first allow estimating the affinity of a molecule depending on the contacting charge density σ . The molecule is considered as a solvent and this affinity is represented as a σ -potential curve $\mu_s(\sigma)$. Secondly, the estimation of the affinity of a molecule i in a solvent S is translated by computing its chemical potential μ_i^S (Kcal.mol⁻¹.A²). This chemical potential is obtained by integration of the σ -potential over the surface of i . The σ -potential is calculated from the statistical thermodynamics of molecular interaction based on the obtained σ -profile. This chemical potential μ_i^S , given in the equation below, is the standard chemical potential minus $RT\ln(x_i)$ which allows the prediction of almost all thermodynamic properties of compounds or mixtures including solubility.

$$\mu_i^S = \mu_i^{c,S} + \int p_i(\sigma) \mu_s(\sigma) d\sigma \quad \text{Eq. IV-6}$$

With $\mu_i^{c,S}$ the combinatorial contribution to the chemical potential resulting from the derivation of the combinatorial free energy expression [51].

All calculation steps are summarized in Figure IV-6.

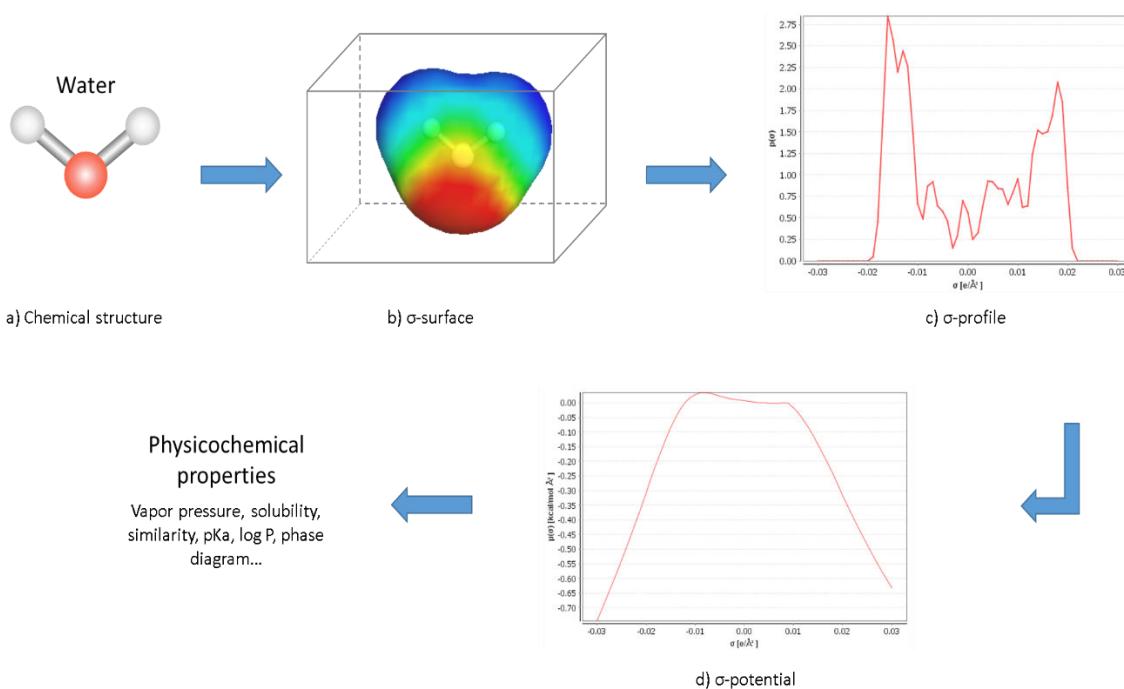


Figure IV-6 : Different calculation steps of COSMO-RS

The quality, accuracy, and systematic errors of the electrostatics resulting from the underlying quantum chemical COSMO calculations depend on the quantum chemical method as well as on the basis set. In fact the software needs a special parameterization for each method / basis set combinations. The choice of the appropriate quantum chemistry method and basis set level generally depends upon the required quality and the later application of the predictions. There are three main areas of application which require different proceeding regarding quantum chemistry [52]:

- Applications in chemical and engineering thermodynamics ; they typically require high quality prediction of thermophysical properties (such as prediction of binary VLE or LLE data, activity coefficients in solution or vapor pressure) of mixtures of small/medium molecules (up to 25 non-hydrogen atoms).
- Application for the purpose of screening a large number of compounds typically requires a predictive quality that is rather lower than for applications in chemical engineering (such as prediction of solubility of compound in various solvents or prediction of solvent partition coefficients like $\log P$ for a large number of solutes. However, the molecules involved are often larger (>100 atoms) and an overall large number of compounds has to be computed by quantum chemistry.

- Treatment of ionic species does not require any special parametrization of calculation method, nevertheless high quality quantum chemistry method in combination with a large basis set is required to capture the strong polarity of the ionic species.

In a general way, a compromise between computational demands of quantum chemistry and quality of the predictions has to be made.

IV.4 HSP and COSMO-RS assisted extraction of rapeseed oil

IV.4.1 Prediction study

HSP and COSMO-RS simulations were conducted to evaluate the solubility ability of major components of rapeseed oil (currently extracted with hexane) in the various solvents represented in Figure IV-7. These components, presented in Figure IV-8, include 4 TAGs (TAG 1 ((R1 : C18:3n-3, R2 : C18:2n-6, R3 : C18:2n-6), TAG 2 ((R1 : C18:3n-3, R2 : C18:2n-6, R3 : C18:2n-6), TAG 3 (R1 : C18:1n-9, R2 : C18:1n-9, R3 : C18:1n-9), TAG 4 (R1 : C18:1n-9, R2 : C18:2n-6, R3 : C18:2n-6)), 2 tocopherols (α -tocopherol and γ -tocopherol) and 3 sterols (campesterol, brassicasterol and β -sitosterol).

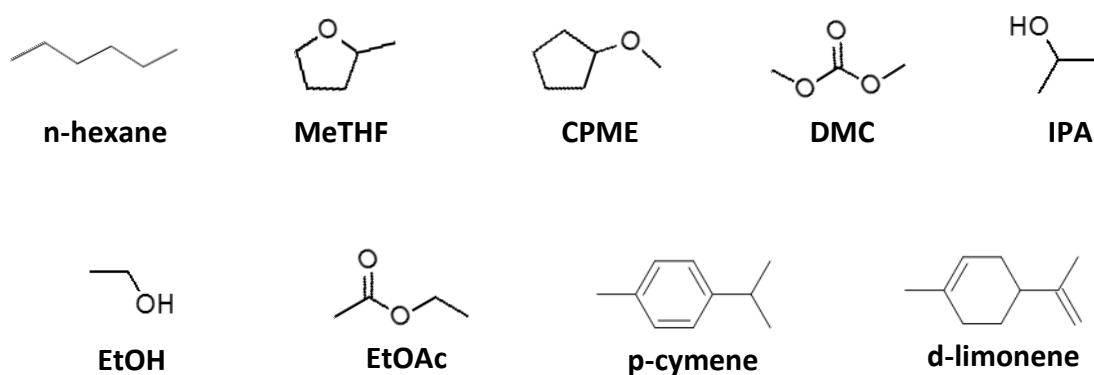


Figure IV-7 : Solvents used for computational studies and experiments

IV.4.1.1 Hansen Solubility Parameters

Hansen prediction gives an evaluation of the ability of a solvent to dissolve major components of rapeseed oil [53] (TAGs, phospholipids, sterols, tocopherols and wax). Parameters were determined thanks to HSPiP software using Y-MB group contribution method. Table IV-1 shows the RED calculated for the selected solvents with TAGs, phospholipids, tocopherols and sterols. As can be seen, for *n*-hexane RED > 1 which means that in fact *n*-hexane is not the best solvent from a theoretical perspective for the extraction of major compounds except W (wax C48) but waxes are not desirable compounds in oils. Regarding these results, terpenes (*p*-cymene and *d*-limonene), CPME and MeTHF seem to be good solvents for the extraction of TAGs as RED < 1; they are better than *n*-hexane for the solvation of phospholipids, tocopherols and sterols. Considering wax, among these 4 solvents, only MeTHF theoretically avoid the extraction as RED>1. Other solvents (DMC, ethylacetate, IPA and ethanol) are theoretically good solvents only or solvation of phospholipids.

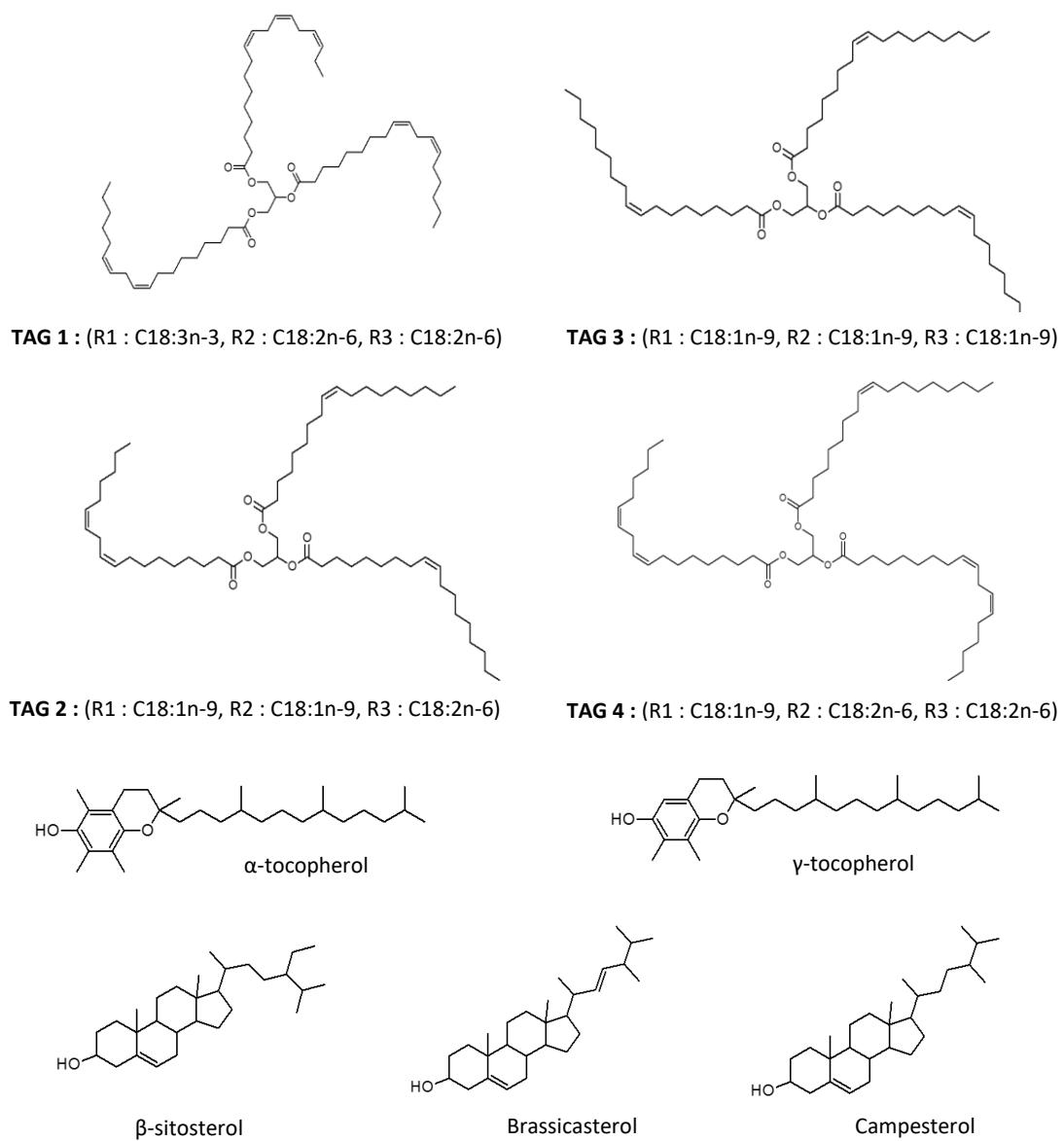


Figure IV-8 : Major compounds of rapeseed oil

Table IV-1: RED values for HSP assisted selection of alternative solvent to n-hexane for the extraction of rapeseed oil

Items	δD	δP	δH	TAG1	TAG2	TAG3	TAG4	PE	PC	LPC	T1	T2	S1	S2	S3	W
<i>n</i> -hexane	14	0	0	1.12	1.10	1.06	1.09	2.96	2.74	3.67	1.09	1.40	1.43	1.36	1.56	0.81
MeTHF	16.4	4.7	4.6	0.83	0.92	0.97	0.89	1.32	1.23	2.09	1.06	0.82	0.90	0.92	0.99	1.15
<i>d</i> -limonene	16.7	1.8	3.1	0.15	0.16	0.21	0.14	2.00	1.80	2.71	0.24	0.23	0.25	0.20	0.40	0.44
<i>p</i> -cymene	17.3	2.3	2.4	0.49	0.38	0.39	0.43	2.13	1.97	2.83	0.50	0.18	0.24	0.23	0.29	0.65
CPME	16.2	3.6	3.9	0.51	0.62	0.67	0.58	1.59	1.44	2.32	0.76	0.61	0.70	0.69	0.82	0.82
Ethylacetate	15.8	5.3	7.2	1.40	1.53	1.59	1.48	0.71	0.62	1.42	1.61	1.46	1.50	1.53	1.58	1.72
DMC	15.9	8.8	7.1	2.04	2.19	2.14	2.11	0.89	1.15	1.36	2.28	2.03	2.11	2.14	2.17	2.35
IPA	15.8	6.1	16.4	3.53	3.67	3.72	3.61	1.72	1.76	1.12	3.66	3.55	3.54	3.59	3.56	3.85
ethanol	15.8	8.8	19.4	4.47	4.66	4.60	4.55	2.53	2.67	1.83	4.61	4.47	4.47	4.51	4.48	4.79

Reference

Better than reference

Worse than reference

(TAG 1 (R1 : C18:3n-3, R2 : C18:2n-6, R3 : C18:2n-6), TAG 2 (R1 : C18:2n-6, R2 : C18:1n-9, R3 : C18:1n-9), TAG 3 (R1 : C18:1n-9, R2 : C18:1n-9, R3 : C18:1n-9), TAG 4 (R1 : C18:1n-9, R2 : C18:2n-6, R3 : C18:2n-6), PE (phosphatidylethanolamine R1 : C18:1n-9, R2 : C18: 2n-6), PC (phosphatidylcholine R1 : C18:1n-9, R2 : C18: 2n-6), LPC (lysophosphatidylcholine R : C18:2n-6), T1 (α -tocopherol), T2 (γ -tocopherol), S1 (campesterol), S2 (β -sitosterol), S3 (brassicasterol), W (wax C48))

IV.4.1.2 COSMO-RS calculations

A COSMO-RS simulation was also conducted in order to determine the relative solubility, $\log(x\text{-solub})$, of 4 major TAGs, 2 tocopherols and 3 sterols of rapeseed oil in the various studied solvents. Results of these simulations are presented in Table IV-2.

Table IV-2 : COSMO-RS assisted solvent selection: relative solubility ($\log (x\text{-solub})$) of major compounds of rapeseed oil in several solvents at 55°C

	TAG 1	TAG 2	TAG 3	TAG 4	T1	T2	S1	S2	S3
<i>n</i> -hexane	0	-0.64	0	0	-0.14	-0.30	-0.81	-0.80	-0.76
MeTHF	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CPME	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DMC	-1.62	-0.31	-1.46	-1.42	-0.65	-0.61	-0.89	-1.04	-1.07
IPA	-1.77	-1.16	-1.52	-1.56	-0.49	-0.42	-0.24	-0.27	-0.30
EtOH	-2.72	-1.86	-2.44	-2.45	-0.95	-0.87	-0.53	-0.58	-0.63
EtOAc	0	0	0	0	0	0	0	-0.09	-0.10
<i>p</i> -cymene	0	0	0	0	-0.09	-0.20	-0.74	-0.78	-0.77
<i>d</i> -limonene	0	0	0	0	-0.02	-0.13	-0.67	-0.70	-0.68

Reference

Better than
reference

Worse than
reference

(TAG 1 (R1 : C18:3n-3, R2 : C18:2n-6, R3 : C18:2n-6), TAG 2 (R1 : C18:2n-6, R2 : C18:1n-9, R3 : C18:1n-9), TAG 3 (R1 : C18:1n-9, R2 : C18:1n-9, R3 : C18:1n-9), TAG 4 (R1 : C18:1n-9, R2 : C18:2n-6, R3 : C18:2n-6), T1 (α -tocopherol), T2 (γ -tocopherol), S1 (campesterol), S2 (β -sitosterol), S3 (brassicasterol))

As the logarithm of the best solubility is set to 0 and all other solvents are given relatively to the best solvent, it can be noticed that at 55 °C, which is the temperature of extraction under industrial conditions, $\log(x\text{-solub})$ for TAG2, TAG3 and TAG4 with *n*-hexane (taken as the reference) is equal to 0. It means that it has the best solubility compared to other tested solvents. Nevertheless, $\log(x\text{-solub})$ for the other components is below zero; *n*-hexane is not the best solvent for extraction of these compounds among the other tested solvents. Considering the TAGs, $\log(x\text{-solub})$ with MeTHF, CPME, ethylacetate, *p*-cymene and *d*-limonene are set to 0 which means that in terms of relative solubility these five solvents are equivalent to *n*-hexane (even better for TAG1). These five solvents are also better than *n*-

hexane regarding the solubility of tocopherols. It can be noticed that MeTHF, CPME and ethylacetate are the best as the $\log(x\text{-solub})$ is null; then come *d*-limonene and *p*-cymene. The other solvents, DMC, IPA and ethanol, are theoretically not good substitute to *n*-hexane for the extraction of TAGs and tocopherols as $\log(x\text{-solub})$ for these compounds with these solvents are lower than with *n*-hexane. Nevertheless, regarding the results for the sterols, only DMC appears to be less good than *n*-hexane.

MeTHF and CPME are also the best for these compounds as $\log(x\text{-solub})=0$. Considering their relative solubility towards sterols, the other solvents can be classified as follows: ethylacetate > IPA > ethanol > *d*-limonene > *p*-cymene. Regarding the global results of the study and considering all the compounds and solvents, MeTHF and CPME appear to theoretically be the best alternative solvents to *n*-hexane among all other tested solvents for the extraction of the 7 major compounds found in rapeseed oil. These solvents were then experimentally tested for the extraction of rapeseed oil in order to correlate the results to the theory.

IV.4.2 Experimental study: Soxhlet extractions of rapeseed oil

For these experiments rapeseeds were very finely ground before the extractions in order to focus on solubility and at least avoid the effect of diffusivity of the solvents inside the matrix. After 8 hours Soxhlet extraction, relative composition were determined by GC-FID after transmethylation of fatty acids, lipid classes and total lipid yield of the extracts were determined by HPTLC. Hexane is taken as reference for the comparison of the efficiency of candidates solvents.

As shown in Table IV-3, lipid profile of oils obtained with MeTHF, CPME, DMC, IPA, ethanol, and ethylacetate are comparable to the one obtained with hexane. No significant selectivity between hexane and these solvents has been noticed as the composition in fatty acids remains the same. The main fatty acids in extracted oils are oleic (C18:1), linoleic (C18:2), linolenic (C18:3) and palmitic (C16:0) which represent more than 90 % of the total fatty acids in extracted oil. Moreover, a HP-TLC analysis allows to confirm that more than 80 % of the constituents extracted with these solvents are triglycerides (TAG) as shown in Table IV-4. Other constituents found in oils extracted with MeTHF, CPME, IPA and ethanol, are phospholipids and were presents at variable amounts in extracts.

Table IV-3 : Fatty acid composition of rapeseed oil extracted with various solvents

Fatty Acids	Extracted Amounts of fatty acids (%)								
	hexane	MeTHF	CPME	DMC	IPA	EtOH	EtOAc	p-cymene	d-limonene
C16	4.46 ± 0.22	4.80 ± 0.06	4.82 ± 0.01	4.79 ± 0.03	4.91 ± 0.09	4.98 ± 0.02	4.99 ± 0.04	4.72 ± 0.05	5.01 ± 0.06
C16 : 1 n-7	0.21 ± 0.03	0.25 ± 0.00	0.26 ± 0.01	0.27 ± 0.02	0.27 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.27 ± 0.01	0.25 ± 0.00	0.46 ± 0.03
C18	1.42 ± 0.11	1.42 ± 0.03	1.47 ± 0.01	1.34 ± 0.08	1.47 ± 0.04	1.47 ± 0.01	1.50 ± 0.01	1.54 ± 0.06	1.48 ± 0.04
C18 : 1 n-9	54.58 ± 0.01	53.62 ± 0.03	53.75 ± 0.11	53.53 ± 0.48	53.43 ± 0.05	53.23 ± 0.29	54.34 ± 0.90	52.97 ± 0.47	52.62 ± 0.19
C18 : 1 n-7	3.28 ± 0.03	3.36 ± 0.05	3.31 ± 0.01	3.23 ± 0.07	3.17 ± 0.06	3.28 ± 0.11	3.27 ± 0.07	3.46 ± 0.06	3.45 ± 0.04
C18 : 2 n-6	22.34 ± 0.38	22.65 ± 0.11	22.34 ± 0.11	22.27 ± 0.01	22.55 ± 0.27	22.58 ± 0.08	22.77 ± 0.55	22.12 ± 0.43	22.02 ± 0.15
C18 : 3 n-6	-	-	-	-	-	-	-	1.61 ± 0.31	0.50 ± 0.04
C18 : 3 n-3	9.11 ± 0.25	9.41 ± 0.07	9.32 ± 0.01	9.48 ± 0.05	9.39 ± 0.09	9.33 ± 0.03	9.01 ± 0.23	8.98 ± 0.01	9.00 ± 0.12
C20	0.46 ± 0.05	0.49 ± 0.02	0.48 ± 0.01	0.50 ± 0.02	0.45 ± 0.01	0.44 ± 0.00	0.47 ± 0.01	0.46 ± 0.02	0.47 ± 0.01
C20 : 1n-9	1.71 ± 0.07	1.74 ± 0.01	1.83 ± 0.09	1.87 ± 0.08	1.75 ± 0.08	1.74 ± 0.00	1.71 ± 0.02	1.72 ± 0.01	1.64 ± 0.01
C20 : 4 n-6	0.58 ± 0.10	0.55 ± 0.02	0.48 ± 0.06	0.57 ± 0.03	0.75 ± 0.09	0.87 ± 0.10	0.97 ± 0.14	1.42 ± 0.05	1.58 ± 0.08
C20 : 5 n-3	0.37 ± 0.04	0.24 ± 0.01	0.24 ± 0.02	0.30 ± 0.05	0.28 ± 0.04	0.33 ± 0.04	0.33 ± 0.01	0.33 ± 0.01	0.33 ± 0.05
C22 : 1 n-9	1.48 ± 0.07	1.47 ± 0.12	1.71 ± 0.21	1.73 ± 0.23	1.57 ± 0.17	1.46 ± 0.03	1.37 ± 0.00	1.42 ± 0.04	1.43 ± 0.06
ΣSFAs	6.34	6.71	6.77	6.63	6.83	6.89	6.96	6.72	6.95
ΣMUFAs	61.26	60.44	60.86	60.63	60.19	59.99	60.96	59.82	59.60
ΣPUFAs	32.40	32.85	32.38	32.62	32.97	33.11	33.08	34.46	33.43

(SFA: Saturated Fatty Acid, MUFA: Monounsaturated Fatty Acid, PUFA: Polyunsaturated Fatty Acid)

Table IV-4 : Lipid yield and lipid classes in total extracts

Lipid class composition	Amount in total extracts (%)								
	hexane	MeTHF	CPME	DMC	IPA	EtOH	EtOAc	p-cymene	d-limonene
Neutral lipids									
TAG	99.12 ± 0.11	92.83 ± 0.17	88.60 ± 2.25	89.31 ± 7.63	80.19 ± 1.82	96.71 ± 2.27	87.11 ± 7.23	82.03 ± 5.02	51.31 ± 5.16
Polar lipids									
PE	-	-	-	-	0.70 ± 0.03	0.38 ± 0.14	-	-	-
PI	-	-	-	-	1.21 ± 0.03	1.02 ± 0.24	-	-	-
PC	-	0.59 ± 0.01	0.38 ± 0.11	-	6.34 ± 0.15	1.26 ± 0.00	-	-	-
LPC	-	-	-	-	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	-	-	-
Total (g/g DM)	46.71 ± 0.75	47.19 ± 0.44	41.53 ± 0.26	42.77 ± 2.33	44.97 ± 1.07	46.57 ± 0.42	42.83 ± 3.34	39.71 ± 3.03	36.94 ± 0.82

(TAG: triglyceride, PE: phosphatidylethanolamine, PI : Phosphatidylinositol, PC: phosphatidylcholine, LPC: lysophosphatidylcholine)

The presence of phospholipids is due to the higher polarity of these solvents compared to *n*-hexane; the more polar the solvent the higher the amount of phospholipids.

Concerning the extracts obtained with *p*-cymene and *d*-limonene, more than 90 % of total fatty acids in extracts are also oleic (C18:1), linoleic (C18:2), linolenic (C18:3) and palmitic (C16:0). However, a slight difference in the composition can be noticed as these solvents allow the extraction of acid γ -linolenic, C18:3n-6 (1.61 % and 0.50 % respectively). The HP-TLC analysis shows that lipids extracted with these solvents are also TAGs. The relatively low percentage obtained with *d*-limonene as well as remaining percentages that are not lipids in the other samples can be explained by the amount of solvent left after the evaporation step.

It can be noticed that all tested solvents allow an extraction of rapeseed oil with good yields. The lipid yields given in Table IV-4 show that hexane enables the extraction of around 47 g lipids / 100 g dry matter as well as MeTHF and ethanol. IPA gives a yield of at least 45 g lipids / 100 g dry matter thanks to the extraction of phospholipids. Ethylacetate and DMC are also good extraction solvents considering the standard deviation of the yields. The last three solvents, CPME, *p*-cymene and *d*-limonene, give slightly lower yields than the other tested ones but allow at least an extraction of 37 g lipids/ g dry matter which represent around 80% of the amount extracted with hexane.

IV.4.3 Solvent selection

The HSP and COSMO-RS calculations indicate that MeTHF and CPME were theoretically the best alternatives to hexane. Nevertheless the experiments show that among the both solvents only MeTHF was as good as hexane qualitatively and quantitatively. CPME gives a lower yield than nearly all the other tested solvents. Ethanol and IPA experimentally give very good lipid yields thanks to the extraction of phospholipids. Ethylacetate that was a good candidate from theoretical point of view show good results given the standard deviation as well as DMC even if it was not expected after the simulations. Surprisingly *p*-cymene and *d*-limonene that theoretically looked better than hexane for the extractions of most of the components of rapeseed oil are experimentally the less good ones. The differences between theory and experiments can be explained by the fact that HSP and COSMO-RS only generate solubility simulations and do not take into account the phenomenon of extraction itself. The extraction does not just depend on the solubility of the target solute, but is also affected by the penetration of the solvent inside the matrix depending on the viscosity for example, the

disruption of biological structures that contain the solute as well as the diffusion of the solute to the solvent. Some tested solvent can appear as very good solvent for the free solute solvation but the performances are likely to be affected by the other components of the matrix.

Moreover, various parameters other than solubility have to be considered; in fact data as melting point, viscosity, boiling point and energy required for solvent evaporation as well as log P or toxicity category, are technical properties of the solvent that are important for the solvation of specific components but also for the implementation of the process at different scales.

Melting point has to be higher than 25 °C in order to be liquid at ambient temperature. Energy for solvent evaporation (dependent on boiling point) has to be as low as possible. Those properties are represented in Figure IV-9 and Figure IV-10 and give a global view of the potential of the tested solvents for the substitution of hexane. Among all these properties, energy for solvent evaporation for *d*-limonene, *p*-cymene, IPA and ethanol is much higher than for n-hexane. Regarding the technical properties, tested alcohols (IPA and ethanol) and terpenes (*p*-cymene and *d*-limonene) are discarded for the substitution.

Considering these theoretical and technical approaches, MeTHF can be considered as the best alternative to hexane among all other tested solvents as it has good solubilization abilities regarding desirable compounds in oil. Moreover most of its technical properties are not significantly different from hexane especially the energy required for solvent evaporation.

MeTHF is then tested experimentally to confirm these theoretical predictions.

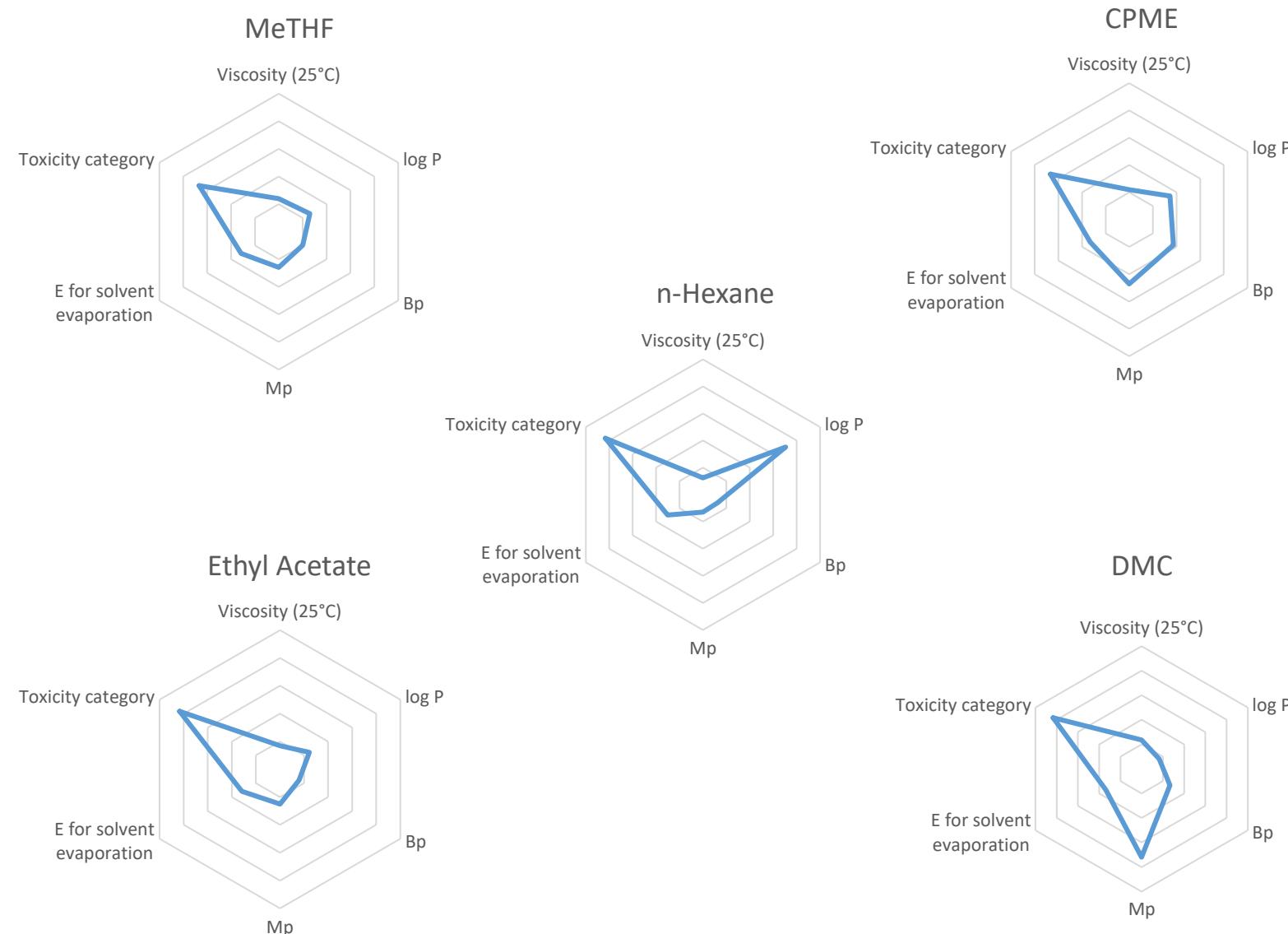


Figure IV-9 : Properties of MeTHF CPME, EtOAc and DMC vs n-hexane

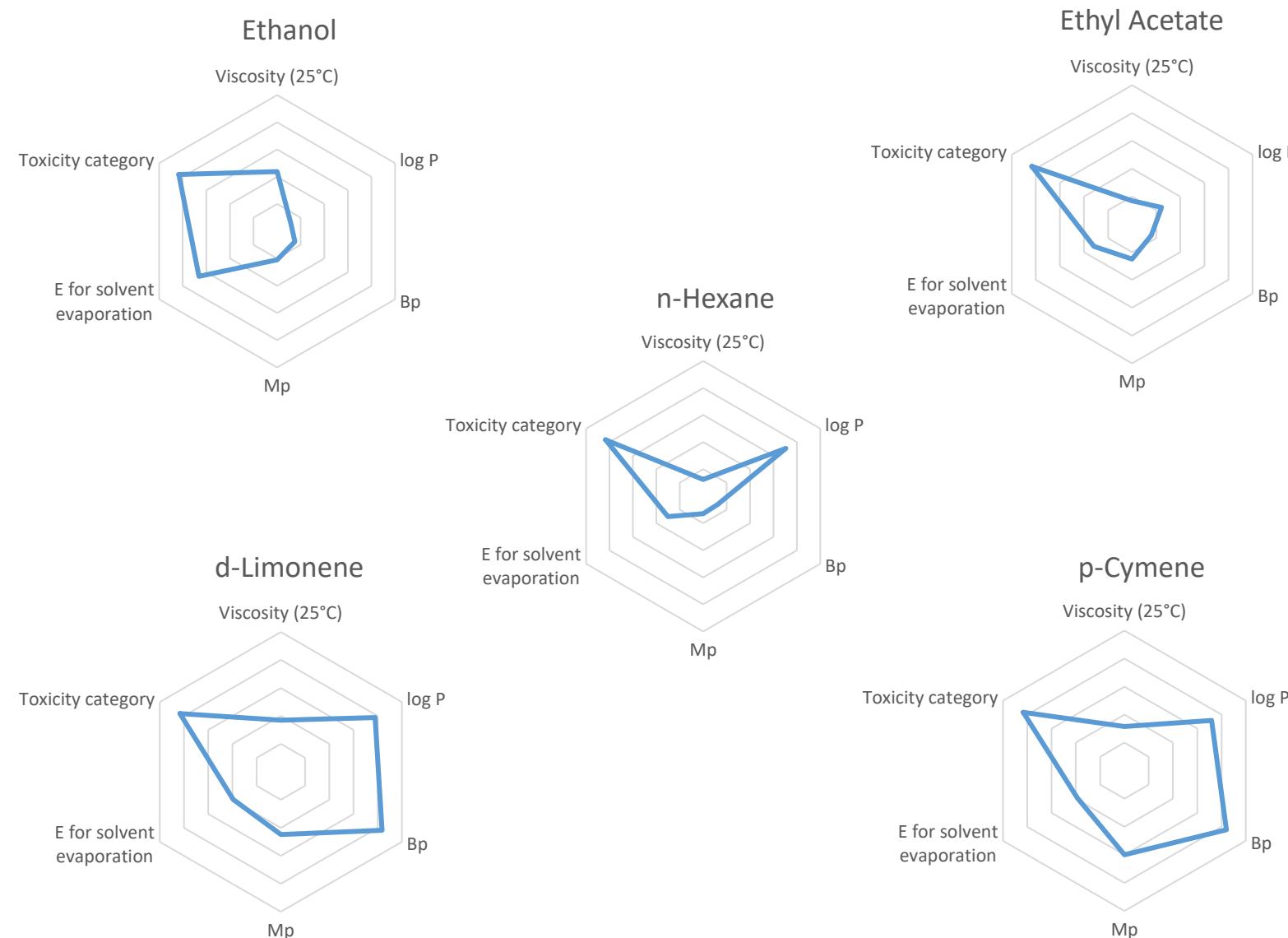


Figure IV-10 : Properties of ethanol,ethyl acetate, d-limonene and p-cymene vs n-hexane

IV.4.4 MeTHF as alternative to n-hexane for the extraction of vegetable oils

IV.4.4.1 Solvent Comparison: Total Lipid Yield and Composition

After 8 h Soxhlet extraction (standard ISO 659), relative composition and total lipid yield of the extracts were determined by GC-FID after transmethylation of fatty acids. As shown in Table IV-5, the lipid yield and lipid profile of oils obtained from MeTHF extraction is comparable to the one extracted with hexane extraction. No significant selectivity between hexane and MeTHF was noted as the composition in fatty acids remains the same. The main fatty acids in extracted oils are oleic (C18:1), linoleic (C18:2), linolenic (C18:3) and palmitic (C16:0) which represent more than 90% of the total fatty acids in extracted oil. Moreover, a HP-TLC analysis, see Figure IV-11, provides confirmation that more than 99% of the constituents extracted with both solvents are triglycerides (TAG).

Table IV-5 : Extraction yield and fatty acid composition of rapeseed oil extracted with

Fatty Acids	Extracted Amounts of Fatty Acids (%)	
	Hexane	MeTHF
C16	4.44 ± 0.23	4.45 ± 0.18
C16:1n – 7	0.24 ± 0.01	0.27 ± 0.02
C18	1.37 ± 0.07	1.34 ± 0.08
C18:1n – 9	58.26 ± 0.88	58.28 ± 0.83
C18:2n – 6	22.59 ± 0.32	22.81 ± 0.27
C18:3n – 3	9.43 ± 0.13	9.33 ± 0.17
C20	0.45 ± 0.01	0.46 ± 0.04
C20:1n – 9	1.64 ± 0.09	1.60 ± 0.05
C20:5n – 3	0.22 ± 0.01	0.28 ± 0.01
C22:1n – 9	0.22 ± 0.01	1.68 ± 0.06
C22:2n – 6	0.22 ± 0.01	0.58 ± 0.03
ΣSFAs	6.26	6.25
ΣMUFAs	61.80	61.83
ΣPUFAs	32.75	33.00
Extraction yield (g/100 g DM)	46.34 ± 0.48	45.96 ± 0.80

(SFA: Saturated Fatty Acid, MUFA: Monounsaturated Fatty Acid, PUFA : Polyunsaturated Fatty Acid)

Other constituents such as diglyceride (DAG), monoglyceride (MAG), free fatty acids (FFA) or phospholipids were present as traces and were not quantifiable by HP-TLC. Lipid profile of the oil as well as the compositions in terms of lipid classes are the same using hexane or MeTHF.

The micronutrient content of the oil was determined by HPLC analysis as shown in Tables IV-6 and IV-7. The main constituents of unsaponifiables are tocopherols, which are known as natural antioxidants, sterols and tocotrienols. No significant difference in tocopherol content was found between oils extracted with hexane or MeTHF. Tocotrienols are below the quantification limit for both types of samples. β -Sitosterol, campesterol and brassicasterol are identified as the three major sterols in extracted oil. They occur in extracted oils in the same proportions as shown in Table IV-6.

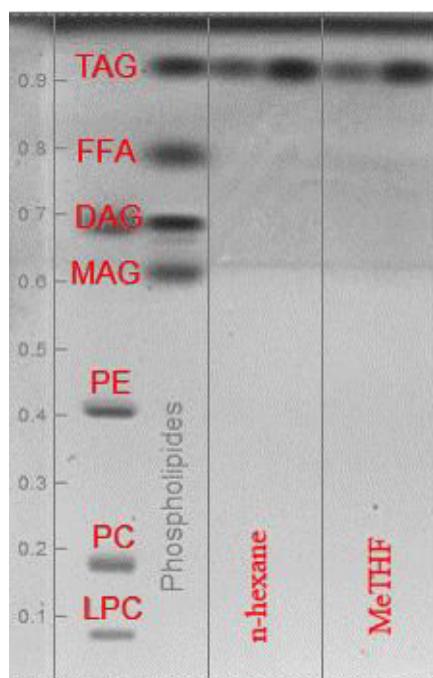


Figure IV-11 : HP-TLC plate: lipid classes in rapeseed oil extracted with hexane and MeTHF (TAG: triglyceride, FFA: free fatty acids, DAG: diglyceride, MAG: monoglyceride, PE: phosphatidylethanolamine, PC: phosphatidylcholine, LPC: lysophosphatidylcholine).

Table IV-6 : Content of sterols in extracted rapeseed oils with hexane and MeTHF

Sterols	Hexane (%)	MeTHF (%)
Cholesterol	0.33 ± 0.06	0.40 ± 0.00
Brassicasterol	8.03 ± 0.06	8.20 ± 0.10
24 methyl-cholesterol	1.23 ± 0.12	1.20 ± 0.00
Campesterol	37.47 ± 0.06	37.23 ± 0.31
Campestanol	0.10 ± 0.00	0.13 ± 0.12
Stigmasterol	0.20 ± 0.00	0.27 ± 0.06
δ7-Campesterol	0.27 ± 0.06	0.27 ± 0.06
δ5.23 Stigmastadienol	0.23 ± 0.06	0.23 ± 0.06
Clerosterol	0.60 ± 0.00	0.57 ± 0.06
β-sitosterol	48.30 ± 0.30	48.30 ± 0.26
Sitostanol	0.20 ± 0.00	0.20 ± 0.00
δ5-Avenasterol	2.20 ± 0.10	2.37 ± 0.06
δ5.24 Stigmastadienol	0.50 ± 0.00	0.53 ± 0.06
δ7-Stigmasterol	0.10 ± 0.00	<0.1
δ7-Avenasterol	0.25 ± 0.21	<0.1
Unidentified	<0.1	<0.1
Sterols in extracted oils (mg/100 g)	881 ± 14	810 ± 22

For the standard parameters studied, oil extracted with MeTHF is equivalent to oil extracted with hexane in both qualitative and quantitative compositions.

Table IV-7 : Content of tocopherols and tocotrienols in extracted rapeseed oils with hexane and MeTHF.

Items	Hexane (mg/kg Fat)	MeTHF (mg/kg Fat)
Tocopherol		
Acetate	<5	<5
α	292 ± 10	277 ± 28
β	3.3 ± 0.6	3.5 ± 0.7
γ	488 ± 10	443 ± 13
δ	14.3 ± 0.58	13.3 ± 0.6
Term vitamin E (TE/100 mg)	34.2 ± 1.0	32.3 ± 2.7
Tocotrienols		
α	<2	<2
β	<2	<2
γ	<2	<2
δ	<2	<2
Total (tocopherol + tocotrienol) (mg/kg fat)	797 ± 119	735 ± 110

IV.4.4.2 Kinetic Study: Good Diffusion of MeTHF

Solvent extraction occurs in two stages; a first solvent-exchange surface interaction takes place for a short time-frame. Thus, starting accessibility δX_s (in g of extract/g of dry material) reveals the amount of extract obtained in a very short time-frame (t near 0) through the convection of solvent interacting with the exchange surface. Afterward, the main part of the operation is controlled through various penetration processes of the solvent within the material (capillarity, molecular diffusivity, etc.). The driving force of the global operation is the gradient of concentration and the model can be similar to Fick's Law with an effective diffusivity (D_{eff}) ($m^2 \cdot s^{-1}$) as the process coefficient [54,55]. The solutions required for this diffusion equation are dependent on initial conditions. Crank's solution [56] is described for a sphere, the hypothesis for the particles, as it is a function of the geometry of the product. Experimental data close to initial time have to be excluded to identify D_{eff} and should only concern data for $t > t_0$ [57].

1st Fick's Law [55]:

$$\frac{\rho_s}{\rho_d} (\vec{v}_s - \vec{v}_d) = -D_{eff} \vec{\nabla} \left(\frac{\rho_s}{\rho_d} \right) \quad \text{Eq. IV-7}$$

One can assume the absence of expansion or shrinkage of the solid particles which are not moving, i.e., $\vec{v}_d = 0$ and $\rho_d = \text{constant}$.

$$\rho_s \vec{v}_s = -D_{eff} \vec{\nabla} \rho_s \quad \text{Eq. IV-8}$$

Crank's solution for a sphere:

$$\frac{X_\infty - X}{X_\infty - X_0} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{6}{i^2 \pi^2} \exp \left(-\frac{i^2 \pi^2 D_{eff}}{r_d^2} (t - t_0) \right) \quad \text{Eq. IV-9}$$

$$\frac{X_\infty - X}{X_\infty - X_0} = A \exp(-k(t - t_0)) \quad \text{Eq. IV-10}$$

$$\ln \left(\frac{X_\infty - X}{X_\infty - X_0} \right) = -k(t - t_0) \quad \text{Eq. IV-11}$$

$$D_{eff} = k \frac{r_d^2}{\pi^2} \quad \text{Eq. IV-12}$$

Starting accessibility corresponds to the value obtained by extrapolating diffusion model to $t = 0$: $X_0 \neq (X_i = 0)$:

$$X_0 - X_i = X_0 = \delta X_s \quad \text{Eq. IV-13}$$

with δX_s or X_0 : Starting accessibility (g of extract / g of dry material), amount of solute available at the surface of the matrix;

t_0 : Extraction time corresponding to X_0 (min);

D_{eff} : Effective diffusivity ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$);

ρ_s : Apparent density of the solute within the solid matrix (kg m^{-3});

ρ_d : Apparent density of the solid dry material (kg m^{-3});

v_s : Velocity of the solute (m s^{-1});

v_d : Velocity of the solid dry material (m s^{-1});

X_∞ : Amount of solute within the matrix (mg g^{-1} dry material);

r_d : Radius (m)

X : Amount of solute extracted at time (t) (mg g^{-1} dry material);

k : Transfer coefficient (m s^{-1}).

Kinetics of the extractions of coarsely ground rapeseed with hexane and MeTHF are represented in Figure IV-12.

Starting accessibility and diffusivity were calculated using Eq. IV-11 and Eq. IV-12. Starting accessibility is determined by extrapolating the value for $t = 5$ min at $t = 0$ which means $t_0 = 5$ min. Starting accessibility is 0.100 g/g DM for the extractions with both hexane and MeTHF which represents 21% of total oil available in the matrix. This value, X_0 , is equivalent for both solvents which is in accordance with the theory of solvation of the oil directly available at the surface of the matrix.

The D_{eff} , effective diffusivity coefficient is calculated thanks to Eq. IV-12 with $X_0 = 0.100$ g/g DM and $r_d = 1$ mm. X_0 is experimentally obtained by the kinetic monitoring presented Figure IV-12 and r_d is obtained by flake sieving. The value of D_{eff} with hexane as solvent is 0.034×10^{-10} and $0.122 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ with MeTHF. This effective diffusivity coefficient D_{eff} translates the speed with which the compound is extracted from the matter. Using MeTHF allows for an improvement by a factor 3.5 of the internal diffusion of oil and most probably for a faster extraction than with hexane.

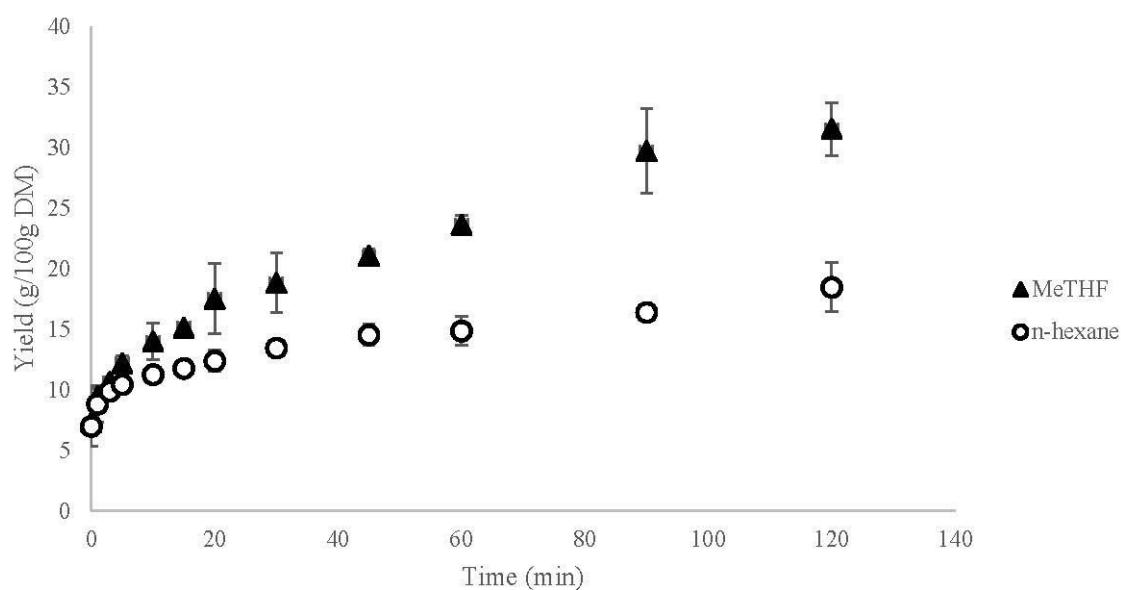


Figure IV-12 : Extraction yield of rapeseed oil at 55 °C with hexane and MeTHF.

IV.4.4.3 Industrial Simulation

On the basis of the previous results and in order to reproduce what occurs during industrial processing for a further pilot transposition, Soxhlet extractions were performed at 55 °C with a special double jacket modified Soxhlet apparatus.

Rapeseeds were initially pressed in order to obtain cake corresponding to partially defatted meal (oil content: 18.22%, water content: 7.85%). The cake was subsequently extracted by either hexane or MeTHF. The extraction was followed thanks to kinetic monitoring and was considered completed after 2 h with the appearance of a plateau. After the extractions, residual oil in the matrix was investigated. The extraction with hexane implies a residual oil content of 1.06% where MeTHF only left 0.6%. At least, in the same extraction conditions MeTHF allows for a better oil extraction than hexane. This may have a positive economic impact with a better return from the oil extracted from the matrix.

IV.4.4.4 Pilot Scale up

Hexane and MeTHF were then tested on press cake (see Section 2.4.) using the 6 L percolation pilot extractor (OLEAD, Pessac). The extraction was conducted by doing five washings of 30 min with 1.5 kg of solvent per kg of cake at 55 °C. A kinetic monitoring was realized (not reported here); the same kinetic trends than the lab ones are observed. After the extractions, the residual oil percentage in the meal for hexane is 1.8% and 0.8% for MeTHF, which is consistent with the percentage determined after the table-top extractions. At this pilot scale MeTHF allows for an additional 1% of extracted oil compared to hexane, which represents around 10 kg/t seeds. Quality surveys (Terres Inovia) indicate that industry standards leave, on average, about 3.1% of oil in the meal [58]. On the basis of 550 kg of meal per tonne of seeds it represents 16.5 kg/t seeds. By extrapolating the improvement of the yield one could expect to only leave 7.3 kg of oil per tonne of seeds and thus gain 9.2 kg of oil, which represents a gain of about 5 EUR/t seeds. The extraction yield is improved by using MeTHF but the extraction is also faster because only three washings are needed to extract nearly 95% of total oil whereas five washings are required with hexane to extract 96% of total oil.

The results of the pilot are consistent with the results of the table-top experiments. One could also expect that less solvent might be required with MeTHF, which would have a positive impact on the energy consumption for distillation and solvent recovery.

IV.4.4.5 Economic and Energetic Study

IV.4.4.5.1 Energetic Requirements

Energy consumption is a key issue from an industrial perspective especially for the substitution of hexane in oil extraction processes, as the alternative solvent should not cause significant additional energetic costs. Based on the article of Carré [58] that gives information about energy requirements for the rapeseed crushing process (that covers both preparation and extraction) using hexane, calculations were made to determine the energy required with MeTHF in order to evaluate the energy consumption of the process and to compare it to the data for the process using hexane. Table IV-8 shows the consumption of the operations occurring during the process using hexane and MeTHF. The assessment of the theoretical heat required at the different stages of crushing must take into account the specific heats of seeds, oilcake, meal and oil.

Specific heats considered in the study are $1.9 \text{ kJ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ for seeds and meal [58] and $2 \text{ kJ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ for oil [58]. For hexane, specific heat is $2.27 \text{ kJ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, latent heat of vaporization is $328 \text{ kJ } \text{kg}^{-1}$ and boiling point is $69 \text{ }^\circ\text{C}$ [59]. For MeTHF, specific heat is $1.758 \text{ kJ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, latent heat of vaporization is $375 \text{ kJ } \text{kg}^{-1}$ and boiling point is $80 \text{ }^\circ\text{C}$ [59]. Seeds were considered having a water content of 7.8% and an oil content of 45.0%, which is in accordance with average values measured over the 2012 harvest [60]. Meal was considered to have an average water content of 11.3% and an oil content of 2.7% [61] and press cake was considered to have an oil content of 21% which are values known from several surveys [58]. The flaking temperature is $60 \text{ }^\circ\text{C}$, during flaking there is a loss of $5 \text{ }^\circ\text{C}$ and a loss of 29.5 kg of water per tonne of crushed seeds (7.9% to 5.0% water in flakes). The extraction is performed at a temperature between 45 and $60 \text{ }^\circ\text{C}$ and it was fixed at $55 \text{ }^\circ\text{C}$ for the calculations. The solvent enters the extractor at around $40 \text{ }^\circ\text{C}$ and we considered a concentration of oil in miscella of 25% as well as retention of hexane by the dry matter of 30%.

Desolventation is made by indirect heating and direct steam injection. The amount of steam to be used is modulated to reach a temperature of $70 \text{ }^\circ\text{C}$ in the case of hexane, and $80 \text{ }^\circ\text{C}$ in the case of MeTHF in the vapors leaving the desolventizer. According to Schumacher [62], 0.12 kg of steam per kg of hexane is required to reach this temperature in the case of hexane meals.

Table IV-8 : Energetic consumption for the total crushing process with n-hexane and MeTHF

Step	Material	Change	Heat Required (MJ/t)		Steam Consumption (kg/t)	
			Hexane	MeTHF	Hexane	MeTHF
Conditioning	Seeds	T: 15 ==> 60 °C	78	78	36.6	36.6
Cooking	Flakes	T: 55 ==> 105 °C	110	110	53.4	53.4
		Vaporization of 30 kg of water	66	66	32.2	32.2
	Air (dry) for drying	T: 20 ==> 100 °C	15	15	7.2	7.2
		Total preparation	269	269	129.4	129.4
Desolventizati on	Meal	T: 55 ==> 105 °C	52	52	26.1	26.1
	Solvent	T: 55 ==> Bp	8	13	3.9	6.3
		Vaporization	75	108	37.6	54.1
	Steam	Sparged	77	112	27.5	40.4
		Condensed	38	38	13.5	13.5
Distillation	Miscella	T: 55 ==> Bp	8	22	2.7	8.1
	Oil	T°: Bp ==> 110 °C	10	7	3.6	2.7
	Solvent	Vaporization	122	139	58.9	67.3
Total distillation			140	168	65.2	78.1
Heat recovered from the gas from the DT			-104.3	-126.7	-48.9	-58.6
Total extraction			284	365	125	160
Losses (5%)			28	32	12.7	14.5
Total preparation + extraction			581	666	267	304

(T: Temperature, Bp: Boiling point, DT : Desolventizer)

By extrapolating it was considered that 0.14 kg of steam per kg of MeTHF is required. The enthalpy of vaporization of condensed steam is lost during the drying step; in the study it was considered that it was consumed only the amount of steam required to reach 11.5% of water in meal. For the miscella distillation, there is heat recovery from the desolventizer. The gas that comes out the desolventizer passes through an exchange column to recover the

condensation heat and evaporates a portion of the hexane from the miscella. This exchange according to Anderson [63] provides 75% of the heat necessary for distillation of the miscella. Steam used for desolvantization is 10 bar saturated steam and 6 bar saturated steam for distillation. The energy needs for the preparation step do not vary from one case to another because no solvent is used. However for the extraction step, as the boiling point is higher for MeTHF than for hexane, more energy is required to attain the boiling temperature as well as more direct steam is required for stripping the residues. The same observation is made for the distillation of the miscella with small savings on the heating of the oil with MeTHF compared to hexane because it was considered that less solvent can be used thanks to better diffusivity. In fact, extraction at higher temperature might be achieved by using the excess heat from the cake to preheat the solvent, and therefore the cake does not require a lot of cooling before extraction so a little heat will be saved for distillation. More interestingly, maintaining higher temperature between pre-press and extractor could avoid a possible resumption of the phospholipase activity and, in consequence, result in lower non-hydratable phosphorus concentration in extraction. The total amount of energy assessed for the extraction process is 365 MJ/t with MeTHF instead of 284 MJ/t with hexane. Even if a higher amount of energy is provided by recovery from the desolvantizer, there is an overconsumption of 81 MJ/t only for the extraction step and a global overconsumption of 85 MJ/t for the whole process (preparation + extraction) with 666 MJ/t for MeTHF instead of 581 MJ/t for hexane. This energy is provided by steam and it represents a total consumption of 304 kg/t with MeTHF instead of 267 kg/t with hexane so at least, an increase of 14% of the energy consumption and therefore of the energetic costs.

IV.4.4.5.2 Economic evaluation

This part presents available data on the possible economic impact concerning the replacement of hexane by MeTHF in the rapeseed crushing process. Taking into account the level of investment, energy consumption and employee workforce of several production units, structure costs in a crushing unit were calculated to be around 28 EUR/t of seeds [64], 10–15 EUR/t of seeds for refining costs and refining losses are around the same cost range [65]. In the case of MeTHF, the solvent price currently around 5 EUR/kg (Pennakem, personal communication) is clearly higher than the price of hexane, which is 0.9 EUR/kg. On the basis of a consumption of 0.75 kg of solvent per tonne of crushed seeds an additional cost of around

3 EUR/t can be expected. These costs are not taking into account the possible reductions of the solvent price in case of larger production. Additional steam consumption, see Table IV-8, was calculated to be around 37 kg/t seeds. Steam price is considered to be at 30 EUR/t so it represents an increase in steam cost of 1.1 EUR/t seeds. Regarding the oil, at least 1% (around 10 kg) more than what is extracted with hexane is extracted with MeTHF. Considering that this oil might possibly be richer in polar compounds, the total gain in the additional oil is evaluated to be around 60% which represents 6 kg of oil per ton of seeds. Nevertheless this additional oil generates an equivalent loss in the amount of cake. As the price of oil is currently around 900 EUR/t [66] and the price of cake is around 350 EUR/t [66], a benefit of 3.30 EUR/t seeds can be realized. Diffusivity of solvent may also have an impact. Diffusivity could have been extrapolated to an increase of the capacity of a factory but it is quite difficult at the present stage of knowledge. The practical consequences are an increase in the capacity of the extractor, which is usually the bottleneck. Assuming that around 5% of capacity is gained, fixed costs are reduced accordingly around 0.8 EUR/t. It is finally a sum of the incremental costs of 4.1 EUR/t against 4.1 EUR/t as increase of productivity and additional products. The hypothesis that no disadvantage in oil acidity is made so it is likely there might be little change in refining costs. Moreover, the use of a new solvent would probably imply a lower tolerance of solvent residues in products for food use compared to what is allowed with hexane. The economic study cannot rely only on technological data but should also take into account sanitary and regulatory aspects that will probably have a huge impact on the process and that are very difficult to anticipate and therefore to assess.

IV.5 Conclusions

The aim of the present study was to investigate the replacement of hexane for extraction of vegetable oil by bio-based, non-toxic and biodegradable solvent. A solvent selection using HSP and COSMO-RS simulation tools as well as theoretical properties of candidate solvents showed that MeTHF is the most suitable solvent to replace hexane due to its properties to dissolve not only triglycerides but also the other classes of lipids such as sterols, tocopherols and tocotrienols. The experimental laboratory study confirms these theoretical simulations. We compared hexane and MeTHF in terms of yield, selectivity, chemical composition, and kinetics and diffusion studies. Pilot plant experimentation as well as energy and economic evaluation of the process prove that MeTHF could be a potential industrial alternative to hexane.

References

- [1] F. Chemat, M.A. Vian, eds., Alternative Solvents for Natural Products Extraction, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-43628-8> (accessed November 10, 2015).
- [2] ALCIMED, Analyse des marchés potentiels des agro-solvants et recommandations pour la conduite du programme AGRICE, (2002). http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/29742_agro_partie1.pdf (accessed November 17, 2015).
- [3] B. Vijayendran, Bio products from bio refineries - trends, challenges and opportunities, J. Bus. Chem. 7 (2010) 109–115.
- [4] P.T. Anastas, Warner, John Charles, Green chemistry: theory and practice, Oxford University Press, Oxford [England]; New York, 1998.
- [5] R.K. Henderson, C. Jiménez-González, D.J.C. Constable, S.R. Alston, G.G.A. Inglis, G. Fisher, et al., Expanding GSK's solvent selection guide – embedding sustainability into solvent selection starting at medicinal chemistry, Green Chem. 13 (2011) 854. doi:10.1039/c0gc00918k.
- [6] D. Prat, O. Pardigon, H.-W. Flemming, S. Letestu, V. Ducandas, P. Isnard, et al., Sanofi's Solvent Selection Guide: A Step Toward More Sustainable Processes, Org. Process Res. Dev. 17 (2013) 1517–1525. doi:10.1021/op4002565.
- [7] K. Alfonsi, J. Colberg, P.J. Dunn, T. Fevig, S. Jennings, T.A. Johnson, et al., Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organisation, Green Chem. 10 (2008) 31–36. doi:10.1039/B711717E.
- [8] L. Johnson, E.W. Lusas, Comparison of alternative solvents for oils extraction, J. Am. Oil Chem. Soc. 60 (1983) 229–242.
- [9] Y. Li, A.S. Fabiano-Tixier, V. Tomao, G. Cravotto, F. Chemat, Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids based on the bio-refinery concept using sunflower oil as an alternative solvent, Ultrason. Sonochem. 20 (2013) 12–18. doi:10.1016/j.ulsonch.2012.07.005.

- [10] A. Filly, A.-S. Fabiano-Tixier, Y. Lemasson, C. Roy, X. Fernandez, F. Chemat, Extraction of aroma compounds in blackcurrant buds by alternative solvents: Theoretical and experimental solubility study, *Comptes Rendus Chim.* 17 (2014) 1268–1275. doi:10.1016/j.crci.2014.03.013.
- [11] A.-G. Sicaire, M. Vian, F. Fine, F. Joffre, P. Carré, S. Tostain, et al., Alternative Bio-Based Solvents for Extraction of Fat and Oils: Solubility Prediction, Global Yield, Extraction Kinetics, Chemical Composition and Cost of Manufacturing, *Int. J. Mol. Sci.* 16 (2015) 8430–8453. doi:10.3390/ijms16048430.
- [12] V. Fréville, Caractérisation et évaluation des performances de nouveaux solvants synthétisés à partir d'agroressources, Université de Technologie de Compiègne, 2011.
- [13] C. Reichardt, Solvents and Solvent Effects: An Introduction, *Org. Process Res. Dev.* 11 (2007) 105–113. doi:10.1021/op0680082.
- [14] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught, eds., IUPAC Compendium of Chemical Terminology: Gold Book, 2.1.0 ed., IUPAC, Research Triangle Park, NC, 2009. <http://goldbook.iupac.org> (accessed January 22, 2016).
- [15] P. De Caro, S. Thiebaud Roux, Biosolvants, (2008). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/biomedical-pharma-th15/production-des-medicaments-42610210/biosolvants-in102/contexte-in102niv10001.html> (accessed November 10, 2015).
- [16] L. Petigny, S. Périno, M. Minuti, F. Visinoni, J. Wajsman, F. Chemat, Simultaneous Microwave Extraction and Separation of Volatile and Non-Volatile Organic Compounds of Boldo Leaves. From Lab to Industrial Scale, *Int. J. Mol. Sci.* 15 (2014) 7183–7198. doi:10.3390/ijms15057183.
- [17] E.H. Fairchild, J.A. Komor, A.J. Petro, G.T. Baird, Hydrotropes and Their Applications, in: D.R. Karsa (Ed.), *Ind. Appl. Surfactants IV*, Woodhead Publishing, 1999: pp. 50–62. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781855738249500070> (accessed November 10, 2015).
- [18] E. Burtin, R. Teissier, S. Tretjak, Continuous ethyl lactate preparation method, WO2004052825 A8, 2005. <http://www.google.com.ar/patents/WO2004052825A8> (accessed November 10, 2015).

- [19] S.M. Nikles, M. Piao, A.M. Lane, D.E. Nikles, Ethyl lactate: a green solvent for magnetic tape coating, *Green Chem.* 3 (2001) 109–113. doi:10.1039/b101147m.
- [20] J. Muse, H. Colvin, Use of ethyl lactate as an excipient for pharmaceutical compositions, US20050287179 A1, 2005. <http://www.google.com.ar/patents/US20050287179> (accessed November 10, 2015).
- [21] J.T. McConville, T.C. Carvalho, S.A. Kucera, E. Garza, Ethyl Lactate as a Pharmaceutical-Grade Excipient And Development of a Sensitive Peroxide Assay, *Pharm. Technol.* 33 (2009). <http://connection.ebscohost.com/c/articles/40126833/ethyl-lactate-as-pharmaceutical-grade-excipient-development-sensitive-peroxide-assay> (accessed November 10, 2015).
- [22] S.W. Colley, C.R. Fawcett, C. Rathmell, M.W.M. Tuck, Process for the preparation of ethyl acetate, US6809217 B1, 2004. <http://www.google.com/patents/US6809217> (accessed November 10, 2015).
- [23] S.B. Gadewar, Ethyl Acetate Production, WO/2013/055334, 2013. <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2013055334&recNum=25&docAn=US2011056015&queryString=%22dehydrogenation%20catalyst%22&maxRec=647> (accessed November 10, 2015).
- [24] A. Gupta, J.P. Verma, Sustainable bio-ethanol production from agro-residues: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 41 (2015) 550–567. doi:10.1016/j.rser.2014.08.032.
- [25] J. Azmir, I.S.M. Zaidul, M.M. Rahman, K.M. Sharif, A. Mohamed, F. Sahena, et al., Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review, *J. Food Eng.* 117 (2013) 426–436. doi:10.1016/j.jfoodeng.2013.01.014.
- [26] A. Deswartvaegher, B. Forestier, S. Miard, J.-P. Senet, S. Thiebaud-Roux, D. Cristea, et al., Varnish composition based on a solvent exclusively of vegetable origin, WO2006056558 A1, 2006. <http://www.google.fr/patents/WO2006056558> (accessed November 12, 2015).
- [27] B. Mira, M. Blasco, A. Berna, S. Subirats, Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel. Effect of operation conditions on the extract composition1, *J. Supercrit. Fluids.* 14 (1999) 95–104. doi:10.1016/S0896-8446(98)00111-9.

- [28] S.M. Njoroge, H. Koaze, P.N. Karanja, M. Sawamura, Essential oil constituents of three varieties of Kenyan sweet oranges (*Citrus sinensis*), *Flavour Fragr. J.* 20 (2005) 80–85. doi:10.1002/ffj.1377.
- [29] C. Dejoye Tanzi, M. Abert Vian, C. Ginies, M. Elmaataoui, F. Chemat, Terpenes as Green Solvents for Extraction of Oil from Microalgae, *Molecules*. 17 (2012) 8196–8205. doi:10.3390/molecules17078196.
- [30] F. Fine, M.A. Vian, A.-S.F. Tixier, P. Carre, X. Pages, F. Chemat, Les agro-solvants pour l'extraction des huiles végétales issues de graines oléagineuses, *OCL*. 20 (2013) A502. doi:10.1051/ocl/2013020.
- [31] H.-Y. Zheng, Y.-L. Zhu, B.-T. Teng, Z.-Q. Bai, C.-H. Zhang, H.-W. Xiang, et al., Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran, *J. Mol. Catal. Chem.* 246 (2006) 18–23. doi:10.1016/j.molcata.2005.10.003.
- [32] D.F. Aycock, Solvent Applications of 2-Methyltetrahydrofuran in Organometallic and Biphasic Reactions, *Org. Process Res. Dev.* 11 (2007) 156–159. doi:10.1021/op060155c.
- [33] V. Pace, 2-Methyltetrahydrofuran: A Versatile Eco-Friendly Alternative to THF in Organometallic Chemistry, *Aust. J. Chem.* 65 (2012) 301–302.
- [34] V. Pace, P. Hoyos, L. Castoldi, P. Domínguez de María, A.R. Alcántara, 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF): A Biomass-Derived Solvent with Broad Application in Organic Chemistry, *ChemSusChem*. 5 (2012) 1369–1379. doi:10.1002/cssc.201100780.
- [35] A.-G. Sicaire, M.A. Vian, A. Filly, Y. Li, A. Bily, F. Chemat, 2-Methyltetrahydrofuran: Main Properties, Production Processes, and Application in Extraction of Natural Products, in: F. Chemat, M.A. Vian (Eds.), *Altern. Solvents Nat. Prod. Extr.*, Springer Berlin Heidelberg, 2014: pp. 253–268. http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-43628-8_12 (accessed November 12, 2015).
- [36] T. Kai, G.L. Mak, S. Wada, T. Nakazato, H. Takanashi, Y. Uemura, Production of biodiesel fuel from canola oil with dimethyl carbonate using an active sodium methoxide catalyst prepared by crystallization, *Bioresour. Technol.* 163 (2014) 360–363. doi:10.1016/j.biortech.2014.04.030.

- [37] F.A. Dawodu, O.O. Ayodele, J. Xin, S. Zhang, Dimethyl carbonate mediated production of biodiesel at different reaction temperatures, *Renew. Energy.* 68 (2014) 581–587. doi:10.1016/j.renene.2014.02.036.
- [38] K. Watanabe, N. Yamagiwa, Y. Torisawa, Cyclopentyl Methyl Ether as a New and Alternative Process Solvent, *Org. Process Res. Dev.* 11 (2007) 251–258. doi:10.1021/op0680136.
- [39] S. Kobayashi, H. Kuroda, Y. Ohtsuka, T. Kashihara, A. Masuyama, K. Watanabe, Evaluation of cyclopentyl methyl ether (CPME) as a solvent for radical reactions, *Tetrahedron.* 69 (2013) 2251–2259. doi:10.1016/j.tet.2013.01.030.
- [40] A.D. Handayani, Sutrisno, N. Indraswati, S. Ismadji, Extraction of astaxanthin from giant tiger (*Panaeus monodon*) shrimp waste using palm oil: studies of extraction kinetics and thermodynamic, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 4414–4419. doi:10.1016/j.biortech.2007.08.028.
- [41] J. Pu, P.J. Bechtel, S. Sathivel, Extraction of shrimp astaxanthin with flaxseed oil: Effects on lipid oxidation and astaxanthin degradation rates, *Biosyst. Eng.* 107 (2010) 364–371. doi:10.1016/j.biosystemseng.2010.10.001.
- [42] Y. Li, A.S. Fabiano-Tixier, C. Ginies, F. Chemat, Direct green extraction of volatile aroma compounds using vegetable oils as solvents: Theoretical and experimental solubility study, *LWT - Food Sci. Technol.* 59 (2014) 724–731. doi:10.1016/j.lwt.2014.05.064.
- [43] Y. Dai, J. van Spronsen, G.-J. Witkamp, R. Verpoorte, Y.H. Choi, Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology, *Anal. Chim. Acta.* 766 (2013) 61–68. doi:10.1016/j.aca.2012.12.019.
- [44] W. Bi, M. Tian, K.H. Row, Evaluation of alcohol-based deep eutectic solvent in extraction and determination of flavonoids with response surface methodology optimization, *J. Chromatogr. A.* 1285 (2013) 22–30. doi:10.1016/j.chroma.2013.02.041.
- [45] S.P. Jesus, M.A.A. Meireles, Supercritical Fluid Extraction: A Global Perspective of the Fundamental Concepts of this Eco-Friendly Extraction Technique, in: F. Chemat, M.A. Vian (Eds.), *Altern. Solvents Nat. Prod. Extr.*, Springer Berlin Heidelberg, 2014: pp. 39–72. http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-43628-8_3 (accessed November 12, 2015).

- [46] C.M. Hansen, Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition, CRC Press, 2012.
- [47] J.H. Hildebrand, Solubility of non-electrolytes, *J. Soc. Chem. Ind.* 55 (1936) 665–665. doi:10.1002/jctb.5000553408.
- [48] A. Klamt, G. Schüürmann, COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* (1993) 799–805.
- [49] A. Klamt, The COSMO and COSMO-RS solvation models, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 1 (2011) 699–709. doi:10.1002/wcms.56.
- [50] A. Klamt, F. Eckert, COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids, *Fluid Phase Equilibria.* 172 (2000) 43–72. doi:10.1016/S0378-3812(00)00357-5.
- [51] COSMOlogic GmbH & Co. KG, COSMOthermX tutorial 2013, (2013).
- [52] COSMOlogic GmbH & Co. KG, COSMOtherm User Manual, (1999). http://www.cosmologic.de/files/downloads/manuals/COSMOtherm_Manual.pdf (accessed January 22, 2016).
- [53] R. Przybylski, T. Mag, N.A.M. Eskin, B.E. McDonald, Canola oil, *Baileys Ind. Oil Fat Prod.* (2005). <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/047167849X.bio004/full> (accessed December 15, 2013).
- [54] K. Allaf, C. Besombes, B. Berka, M. Kristiawan, V. Sobolik, T. Allaf, Instant Controlled Pressure Drop Technology in Plant Extraction Processes, in: *Enhancing Extr. Process. Food Ind.*, CRC Press, 2011: pp. 255–302. <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/b11241-10> (accessed July 16, 2014).
- [55] T. Allaf, S. Mounir, V. Tomao, F. Chemat, Instant Controlled Pressure Drop Combined to Ultrasounds as Innovative Extraction Process Combination: Fundamental Aspects, *Procedia Eng.* 42 (2012) 1061–1078. doi:10.1016/j.proeng.2012.07.498.
- [56] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press, Oxford [Eng], 1975.
- [57] S. Mounir, K. Allaf, Study and modelling of dehydration and rehydration kinetics withinporous medium, *Assoc. Fr. Séchage Pour L'Industrie L'Agriculture.* (2009).

- [58] P. Carré, Recovery of low temperature heat in oil mills, *Ol. Corps Gras Lipides.* 19 (2012) 324–331. doi:10.1051/ocl.2012.0482.
- [59] Pennakem, 2-Methyltetrahydrofuran, Pennakem. (2008).
http://www.pennakem.com/pdfs/methf_tds01.pdf (accessed September 13, 2013).
- [60] CETIOM, Qualité des graines de colza récolte 2012, (2013).
http://www.cetiom.fr/uploads/tx_cetiomlists/qualite_graines_colza_2013.pdf (accessed July 16, 2014).
- [61] C. Peyronnet, S. Dauguet, Qualité des tourteaux de colza 2012, (2013).
http://www.cetiom.fr/uploads/tx_cetiomlists/qualite_tourteaux_colza_2012.pdf (accessed July 16, 2014).
- [62] H. Schumacher, Ultimate energy possibilities in conventional solvent extraction, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60 (1983) 417–419. doi:10.1007/BF02543531.
- [63] G. Anderson, Oilseed extraction and meal processing, in: *Proc. World Congr. Veg. Protein Util. Hum. Foods Anim. Feedstuff*, The American Oil Chemists Society, 1989.
- [64] Sofiprotéol, Rapport annuel, (2013).
<http://www.sofiproteol.com/uploads/media/Rapport-annuel-Sofiproteol-2013.pdf> (accessed October 21, 2014).
- [65] Sofiprotéol, Chiffres-clés - Sofiprotéol est l'acteur financier et industriel de la filière française des huiles et protéines végétales, (2013).
<http://www.sofiproteol.com/groupe/chiffres-cles/> (accessed October 21, 2014).
- [66] CETIOM, Lettres 2013, (2013). <http://www.cetiom.fr/debouches-chiffres/marches/lettres-de-marches/lettres-2013/> (accessed October 21, 2014).

Chapitre V. Microwave-assisted extraction of
vegetable oil

V.1 Introduction

This chapter describes the combination between the use of an alternative solvent and an innovative technique, microwaves, in order to improve the current oil extraction process. Indeed, microwave heating has many advantages compared to convection heating such as heating speed, reproducibility and uniformity as described in numerous examples [1–6]. In addition, previous studies have shown the potential of alternative solvents and the possibility of reducing processing time, increasing yields or reducing the energy and environmental impacts, appears to be an important issue for industrials. Therefore, this chapter presents a comparison between a microwave heating and convection heating for vegetable oil extraction from oilseeds using “green” solvents. A preliminary study has first been conducted to compare MW-heating of various solvents; a solvent has then been selected for the continuation of the study in order to investigate the impact of microwave heating and phenomena involved in MW-assisted extraction.

V.2 What are microwaves?

V.2.1 Principle of microwave heating

Microwaves (MW) are non-ionizing electromagnetic waves acting as high frequency electric fields. The range of frequencies is comprised between 300 MHz and 300 GHz which corresponds to wavelengths ranging from 1 mm to 1 m. The space of microwaves in the electromagnetic spectrum is presented Figure V-1. The most often used frequency in microwaves devices is 2450 MHz, corresponding to a wavelength of 12.2 cm, for a power comprised between 600 to 1000W [7].

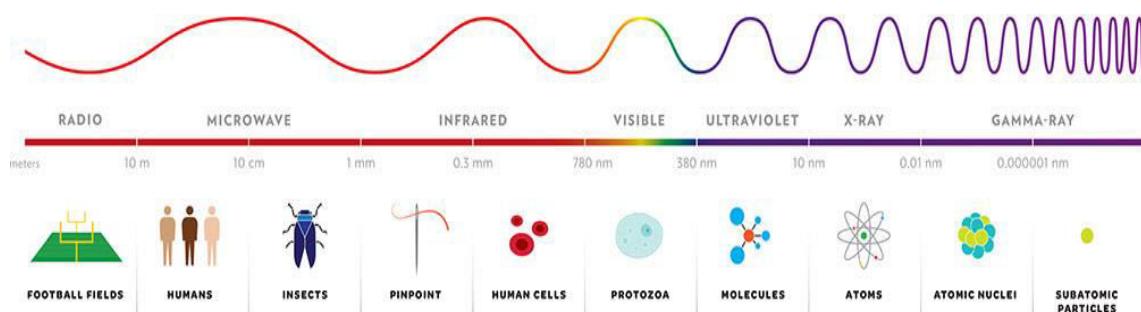


Figure V-1 : Electromagnetic spectrum

Microwaves, as every electromagnetic wave, is resulting from the application of an electric field combined with a magnetic field that are self-propagating in space (Figure V-2). The applications of these electromagnetic waves can be divided into two categories; they can be used as communication tools (mobile phones, satellites, GPS, TV...) but also as power vectors (to transport energy) which is the property used for microwave heating.

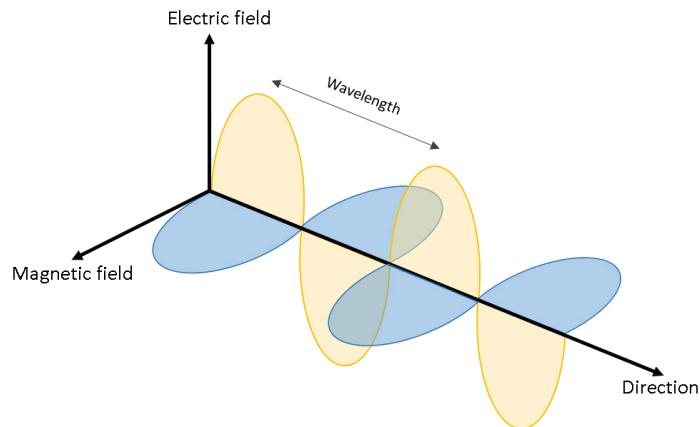


Figure V-2 : Electromagnetic wave

The mechanism of microwave heating is based on a dielectric heating of polar molecules, such as water, by the phenomenon of polar rotation occurring thanks to their dipole moment [8]. In a medium that is not submitted to an electrical field, these molecules are randomly organized under the effect of ambient thermal agitation of the medium, or according to electrical interactions due to the proximity of another dipole. On the influence of an electric field they attempt to align with it. When polar molecules are subjected to an alternative electric field, they align with it at the maximum of the wave amplitude, then they disorganize when the electric field vanishes and they reorient the other way at the opposite maximum of the wave amplitude as shown Figure V-3. Thus, the electric energy supplied by the wave can be absorbed and converted into kinetic energy that can be dissipated into heat [9].

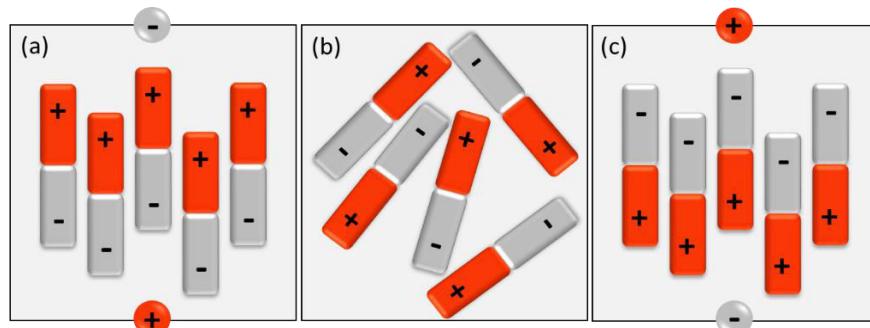


Figure V-3 : Impact of an alternative electric field on polar molecules. (a) In presence of an electric field, (b) No electric field, (c) inversion of electric field.

Because of the presence of interactions (hydrogen bonds, van der Waals bonds) the alignment of molecules is made with resistance. This will cause molecular friction comparable to solid-solid friction. The sum of these molecular collisions, dipole rotation and molecular friction will induce heat generation in the medium. This heat production will be even stronger if the frequency of the electric field is equal to the molecular relaxation frequency.

V.2.2 Instrumentation

Microwave ovens for domestic, laboratory or industrial applications are all composed of the same parts:

- A magnetron: it is the generator of microwaves. It converts electric energy into electromagnetic waves.
- A waveguide: it directs the propagation of waves generated by the magnetron inside the cavity.
- A cavity (the oven itself) where the reactor is placed. The cavity is a Faraday cage that can trap microwaves.
- A reactor, generally transparent to microwaves (in Teflon for example), containing the sample.
- A control system for temperature, pressure, power, time...

The application of microwaves can be carried out either in monomode or multimode (Figure V-4); the application of microwaves in monomode is performed thanks to a cavity that maintains a single mode of propagation of the wave, which is directed by the waveguide. This type of applicator allows precise control of the electric field but is reserved for the treatment of small volume experiments.

In a multimode cavity, electromagnetic waves are reflected from the walls and scattered randomly. This type of cavity allows to carry out experiments with larger amounts of product than with a monomode cavity, but it is difficult to control the distribution of the field and high temperature gradients can develop in the product. Wave brewers or rotating plates can be used to overcome this problem.

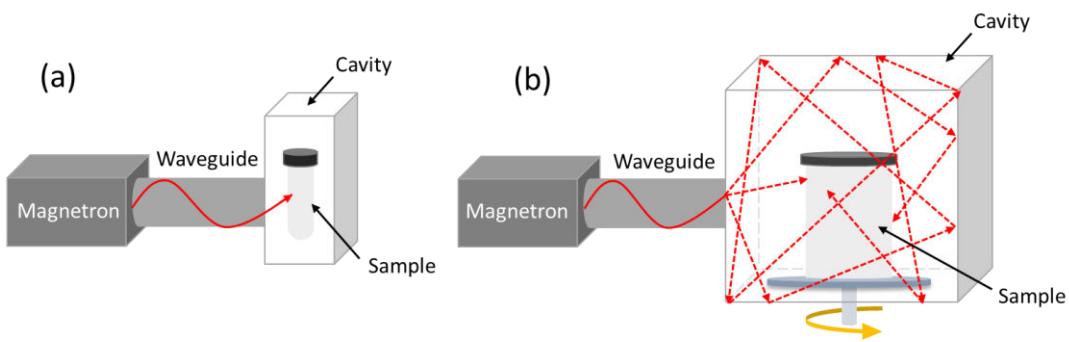


Figure V-4: Monomode cavity (a) and multimode cavity (b)

V.2.3 Phenomena occurring with microwave heating

When samples are heated with microwaves, specific phenomena of this type of heating can occur.

V.2.3.1 Selective heating

The ability of a solvent to heat under microwaves and transfer the heat to other molecules will depend on its physicochemical properties [7,10,11], especially dissipation factor ($\tan \delta$) connected to the dielectric loss factor or dipole moment (ϵ'') and dielectric constant (ϵ') by the relation:

$$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon' \quad \text{Eq. V-1}$$

ϵ'' measures the ability of molecules to convert microwave energy into heat, and ϵ' their ability to be polarized in an electric field. Therefore, the most commonly used solvents in MW-assisted extraction are those having a high dielectric constant like polar solvents that will strongly absorb microwaves, unlike non-polar solvents which have low dielectric constant. This difference will generate a selective heating of compounds [12]. This selectivity can be employed for example to extract a matrix containing polar molecules, such as water, with a non-polar solvent.

V.2.3.2 Superheating

When a solvent is heated under microwaves, its temperature can exceed its boiling point. This is called superheating and this can occur when the solvent is heated in a smooth container, free of nucleation sites. Because of the surface tension of the solvent the ebullition is delayed; the temperature must be raised slightly above the boiling point to generate enough vapor pressure to overcome both surface tension and ambient pressure.

V.2.3.3 Over boiling

Solvents possess properties, such as polarity, related to their physical condition. This physical state is described by specific pressure and temperature conditions. By varying these conditions it is possible to modify the properties of the solvent such as its solvation power by changing the temperature while maintaining a sufficient pressure to remain in a liquid state. It is possible to achieve subcritical state of certain solvents with MW-heating using closed reactors.

V.2.3.4 Volumetric heating

With conventional heating (hot plates, ovens, flames, superheated steam ...) heat transfer is primarily done by conduction through the wall of the reactor, then from the wall to the first liquid layer in the reactor, then by convection to the entire mass to be heated. Without stirring, the temperature of homogenization is slow and creates a phenomenon of hot surfaces. Concerning microwave heating, generated by molecular agitation of the medium, the generation of heat is done initially from the core of the components that can absorb microwaves to the outside. This is volumetric heating (Figure V-5).

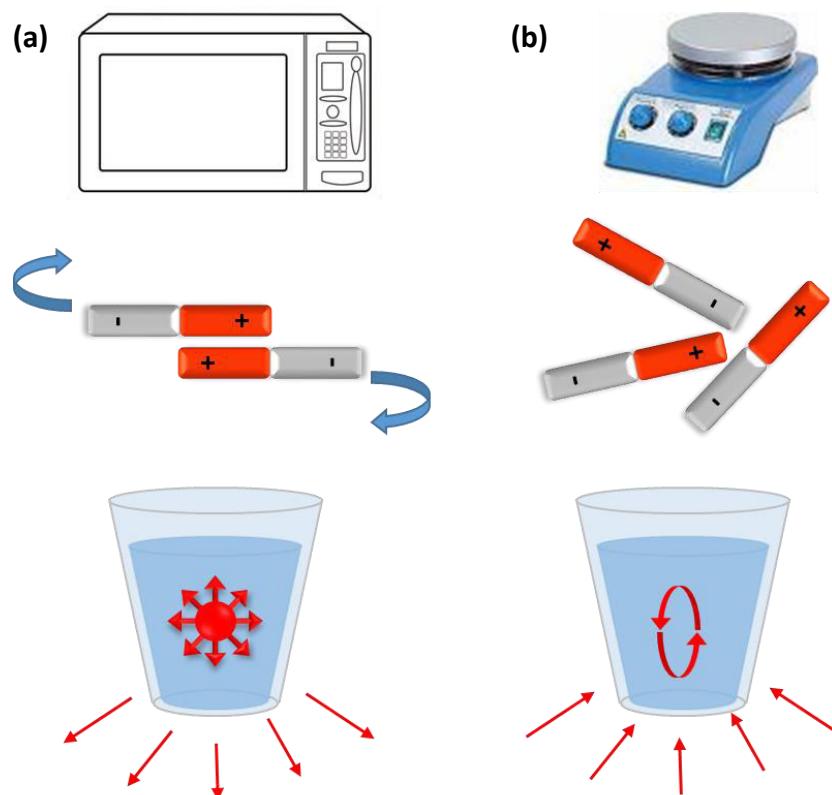


Figure V-5 : Comparison between MW-heating (a) and convection heating (b)

V.2.3.5 Reversed mass transfer

Solid-liquid extraction can be compared to a solute transfer from one phase to another. The isolation of target compounds by dissolving in a solvent, starting from a solid phase, induces several process as the depletion of the matrix, washing and diffusion. Thus, this extraction process is complex and may require different approaches according to the matrix, the solute, the method...

Oilseeds for example industrially undergo several steps before the solvent extraction step. In a conventional solvent extraction, mass transfer takes place from the interior of the matrix to the outside while the temperature gradient occurs from the outside to the inside. For solvent extraction assisted by microwave, these two processes are exercised in the same direction, from the heart of the matrix to the solvent [13]. Process intensification using microwave-heating may be due to a synergistic combination of two transport phenomena: mass and heat gradients working in the same direction.

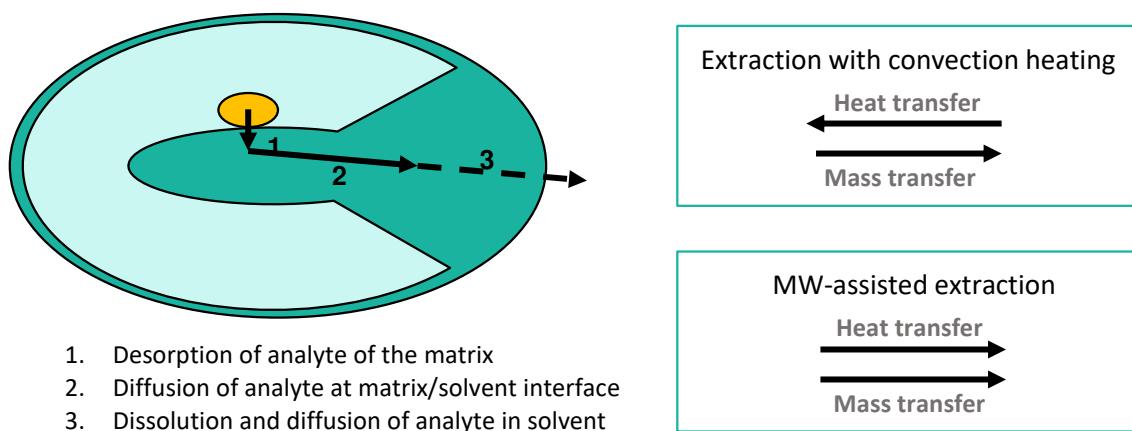


Figure V-6 : Mass and heat transfers for extraction with convection heating and MW-assisted extraction

V.2.5 Applications of microwaves in extraction

- **Microwave-assisted solvent extraction**

The first microwave assisted extraction has been reported by Ganzler in 1986 [14]. He studied the isolation of target compounds such as fats or pesticides from different samples by comparing Soxhlet extraction to extractions performed in a domestic microwave oven. Analyses by high performance liquid chromatography have been able to demonstrate equivalent extraction performances comparing to the conventional method. Moreover, heat-sensitive compounds usually degraded by Soxhlet method have also been isolated and quantified thanks to microwave-assisted extraction after only 1 minute irradiation.

These results rapidly generated other applications; in 1990 several patents were registered by Paré and his team for the microwave-assisted solvent extraction of natural products and pesticides [15]. In this case extractions are performed in solvents that don't absorb microwaves (like *n*-hexane). As only the sample is heated by MW, mass transfer and solvent diffusion are accelerated. In 1994, this extraction method is developed to technologies called "Microwave-assisted Processes" (MAPTM) [16].

One of the first MW-assisted extractions of essential oils has been proposed by Craveiro *et al.* in 1989 [17]. The method inspired by distillation, consist in continuously injecting compressed air into a maceration flask. At the same time, the plant is immersed in the water and irradiated by microwaves. Experiments have shown substantially equivalent results (qualitatively and quantitatively), in just 5 minutes compared to 90 minutes required for the conventional method.

In 2004, an original and innovative steam distillation technique using MW-heating has been proposed [18,19]. The method consist in using a conventional distillation and applying microwaves on the distillation flask. Water refrigeration and essential oil recovery parts are positioned outside of the microwave oven. This method is much faster and gives equivalent performances to the conventional one.

- **Solvent-free microwave-assisted extractions**

In the 1990s, previous techniques gave way to the realization of a distillation process under microwave developed and patented by a French research center: Archimex [20]. The technique is based on the sequential application of vacuum combined with microwave

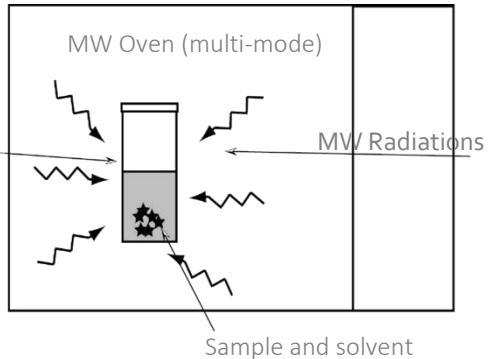
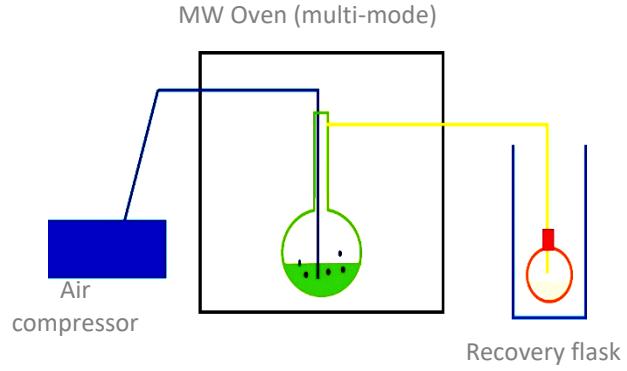
irradiation. Microwaves are applied on the solid matrix so that the internal pressures cause the rupture of membranes; essential oils are extracted thanks to the intrinsic water of the plant cells. Azeotropic distillation is carried out by subjecting the medium to high vacuum. Some different fragrant notes have been detected in extracts obtained using this method, moreover experimental conditions do not seem to affect the quality of the extracts in contrast to conventional methods (heat-sensitive compounds).

“Solvent-free Microwave Extraction” (SFME) is another solvent-free method that has been patented in 2004 [21]. The method allows the extraction of fresh matrices at atmospheric pressure and without solvent [22,23]. The intrinsic water of the plant is heated by microwaves which causes a water / essential oil azeotropic distillation. The vapors are condensed by a cooling system and are redirected in a Clevenger apparatus, wherein the condensed vapors will be separated by density. A cohobation system allows the discarded aqueous phase of the distillation back into the reactor, thereby maintaining the natural moisture content of the plant. For the extraction of essential oil from aromatic plants, this method can reduce the time from 4 hours with conventional method to only 30 min for equivalent yields.

Another solvent-free method called “Microwave Hydrodiffusion and Gravity” has been patented in 2008 [24]. This technique is based on an environmentally friendly extraction of natural compounds by microwave followed by recovery of the desired compounds using natural gravity. In this process, the plant material is placed in a reactor inside of the microwave oven, without added water or solvent. As SFME, it is the intrinsic water of the matrix that is heated but unlike other methods that require extra energy to distill essential oils, this method allows easy flow of the compounds by gravity.

Table V-1 presents a summary of these different MW-assisted extraction techniques.

Table V-1 : Summary of MW assisted extraction techniques

Technique	Figure	Reference
First MW-assisted extraction (fats and pesticides) Ganzler (1986)		[14]
Extraction of essential oils Craveiro et al. (1989)		[17]
MW-assisted processes “MAP” Paré (1994)		[16]

<p>“VMHD” Archimex (1994)</p>		<p>[20]</p>
<p>“SFME” Chemat (2004)</p>		<p>[21]</p>
<p>“MHG” Chemat (2008)</p>		<p>[24]</p>

V.3 Experimental study: Microwave assisted extraction of rapeseed oil

V.3.1 Material and methods

Experiments were performed using an ETHOS microwave oven (Milestone, Italy) on 5 solvents (hexane, ethanol, 2-methyltetrahydrofuran (MeTHF), Isopropanol (IPA) and ethyl acetate (EtOAc)) and rapeseed previously pressed as described in Chapter II (part II.3.4). These solvents have been selected for their ability to heat under microwave irradiation.

V.3.2 Results and discussion

V.3.2.1 Preliminary study and solvent selection

A preliminary study has been conducted in order to compare MW-heating between commercial rapeseed oil, pure solvents, solvents containing rapeseed cake (ratio 1/10 W/W) and solvents containing oil. The amount of oil added to the solvent corresponds to the amount of oil contained in rapeseed cake (20%). Figure V-7 to Figure V-11 present the MW-heating monitoring for each solvent system at 150W for 50g of solvent.

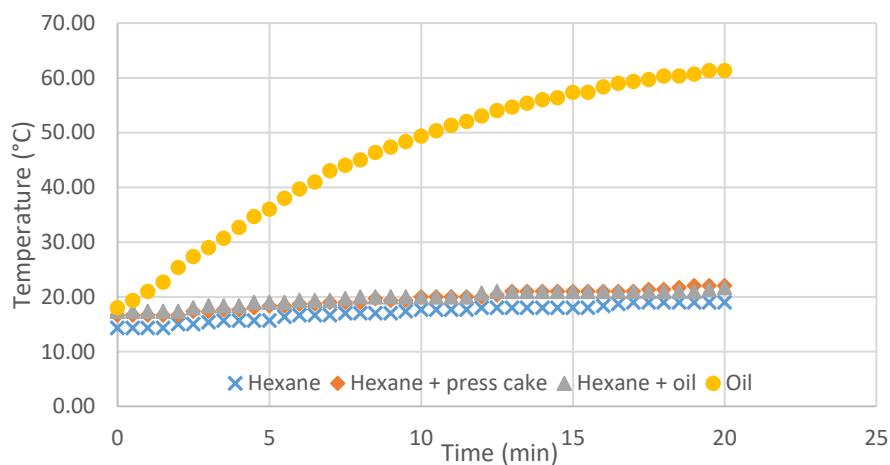


Figure V-7 : Heating monitoring of hexane systems vs commercial oil at 150W

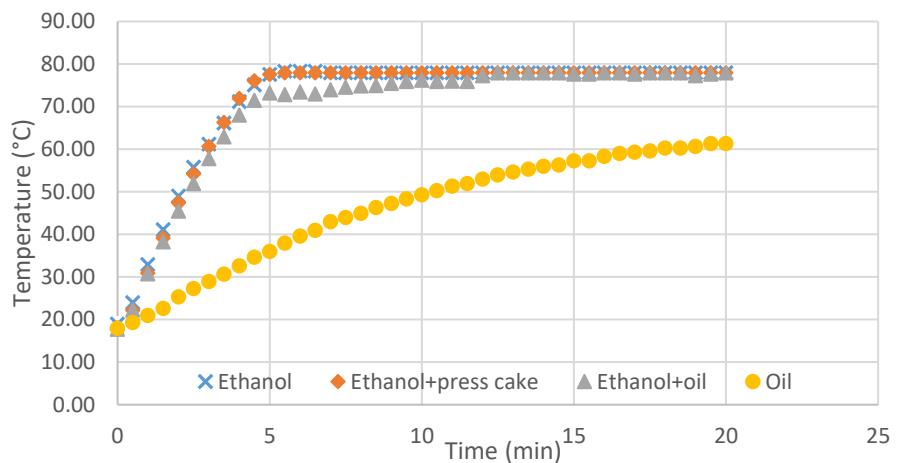


Figure V-8 : Heating monitoring of ethanol systems vs commercial oil at 150W

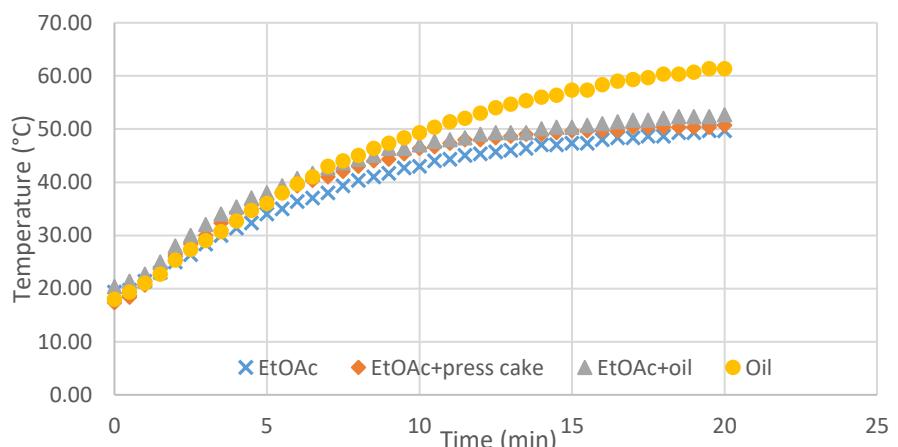


Figure V-9 : Heating monitoring of ethyl acetate (EtOAc) systems vs commercial oil at 150W

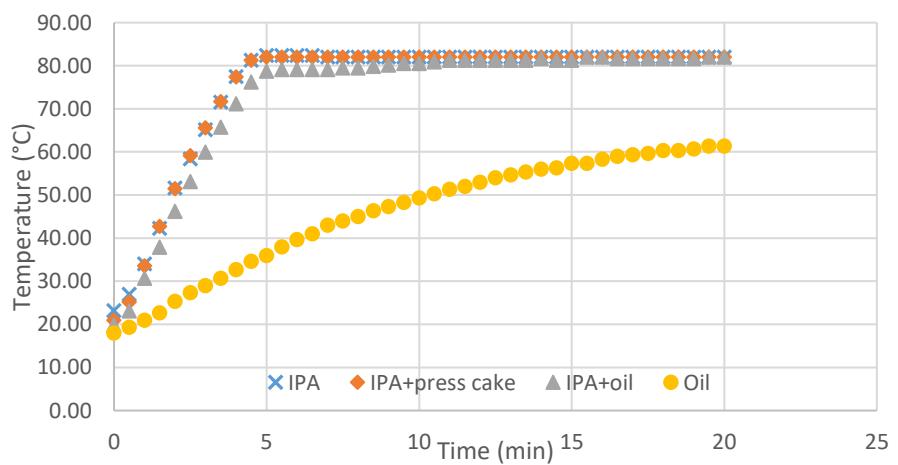


Figure V-10 : Heating monitoring of isopropanol (IPA) systems vs commercial oil at 150W

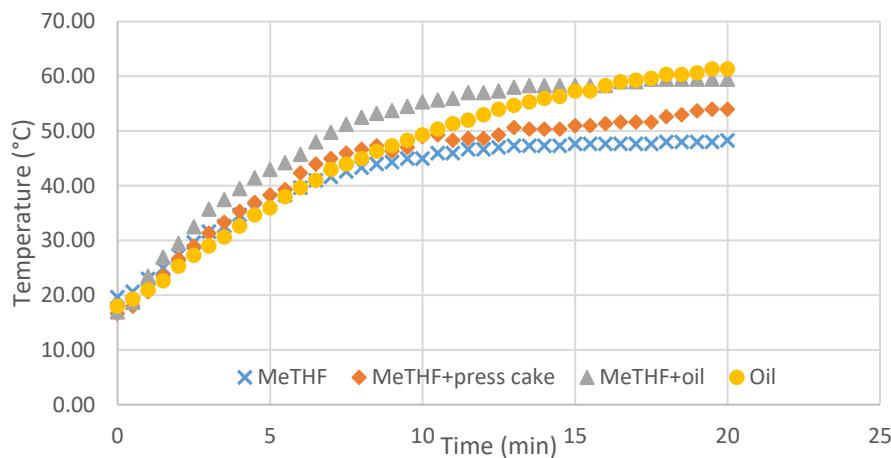


Figure V-11 : Heating monitoring of MeTHF systems vs commercial oil at 150W

As can be seen in previous Figures and in Table V-2, there are large variations in temperature rise when solvent are heated with MW; solvents with a high dielectric constant ϵ' , such as ethanol or IPA, absorb more microwaves than those with a lower constant as MeTHF or EtOAc but also as hexane which is transparent to microwaves. In our case, the interest of MW-assisted solvent extraction is the possibility of doing a selective heating between the matrix to extract and the solvent. When comparing dielectric properties to the temperature monitoring (Figure V-7 to V-11 and Table V-2) it can be noticed that EtOAc and MeTHF have the closest heating ability comparing to oil. Furthermore, alcohols (ethanol and IPA) heat much more than rapeseed oil. If alcohols were used for the extractions, all the energy would be received by the solvent and MW would have no effect on the matrix. For solvents with a low dielectric constant it can be seen that the presence of press cake or added oil slightly increase the temperature rise; this shows that MW can at least have an impact on the matrix. Ethyl acetate and MeTHF will both be heated the same as oil in the matrix. The only solvent that would allow a selective heating is hexane.

Table V-2 : Heating properties of 50 g solvent at 150W

	Hexane	Ethanol	EtOAc	IPA	MeTHF	Oil
ϵ'	1.9	24.5	6.5	17.9	7	≈2.5
dT/dt (°C/min)	0.24	11.86	3.21	12.44	3.43	3.66
C_p (J/g/°C)	2.27	2.44	1.94	2.60	1.76	≈1.91
P_{abs} (J/min)	27.54	1445.19	310.70	1620.27	301.81	349.12
P_{abs} (J/s or W)	0.46	24.09	5.18	27.00	5.03	5.82
$P_{incident}$ (W)	150.00	150.00	150.00	150.00	150.00	150.00
$P_{abs}/P_{incident}$	0.00	0.16	0.03	0.18	0.03	0.04
% $P_{abs}/P_{incident}$	0.31	16.06	3.45	18.00	3.35	3.88

(dT/dt : temperature rise, Cp: heat capacity, P_{abs} : absorbed power, $P_{incident}$: incident power)

Considering the heating properties and the results of the previous study on alternative solvents (Chapter IV), MeTHF has been selected for the next part of the study.

V.3.2.2 Comparison between conventional heating and MW-heating on extraction

Rapeseed oil was extracted from press cake (containing 20% oil and 6% H₂O) by:

- Conventional heating: extractions were performed with hexane and MeTHF for 10 minutes and 30 minutes.
- MW-heating: extractions were performed with MeTHF for 10 minutes at 200W, 300W, 400W and 500W in order to select a power.

Experiments were conducted with 5g of press cake and 50g of solvents. The extracts were analyzed by GC-FID and as presented in Figure V-12, MW-heating has no impact on oil composition, all extracts have the same lipid profile.

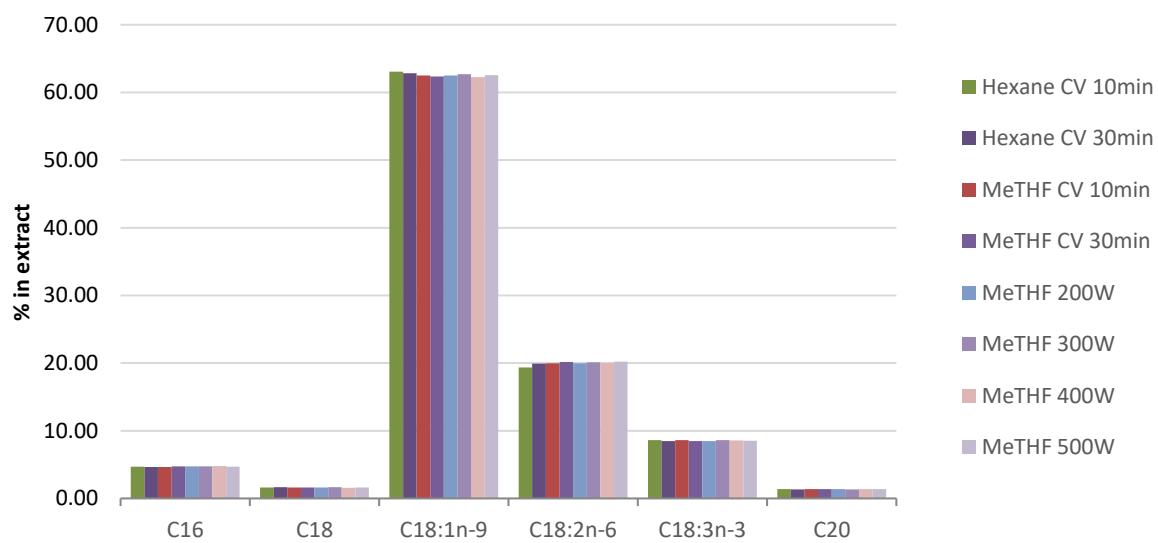


Figure V-12 : Fatty acid composition of oils extracted with conventional and MW-heating

The lipid yields are given in Table V-3. It can be noticed that extraction with MeTHF is faster than with hexane which is in accordance with the results described in Chapter IV. With microwave, it can be seen that for 10 minutes extraction at 300W, yields are higher than those obtained in 10 minutes with a conventional heating and are similar to those obtained in 30 minutes. However there is no correlation between power increase and yield increase; lipid yields obtained for extractions performed between 300W and 500W are equivalent. At 200W lipid yield is slightly lower because there was less energy applied to the system and the temperature did not reach the boiling point (Figure V-13). The extraction temperature has a

huge effect on physical properties of the solvent such as solvation power, viscosity or diffusion [25]. As the temperature was lower, it had a negative impact on extraction performances.

Table V-3: Lipid yield of extracts

Lipid yield (g/100g dry matter)	
Hexane 10min, CV	13.57 ± 0.56
MeTHF 10min, CV	15.04 ± 0.23
Hexane 30min, CV	17.26 ± 0.20
MeTHF 30min, CV	17.54 ± 0.22
MeTHF 10min, 200W	14.90 ± 0.30
MeTHF 10min, 300W	16.98 ± 0.10
MeTHF 10min, 400W	15.28 ± 0.33
MeTHF 10min, 500W	16.53 ± 0.46

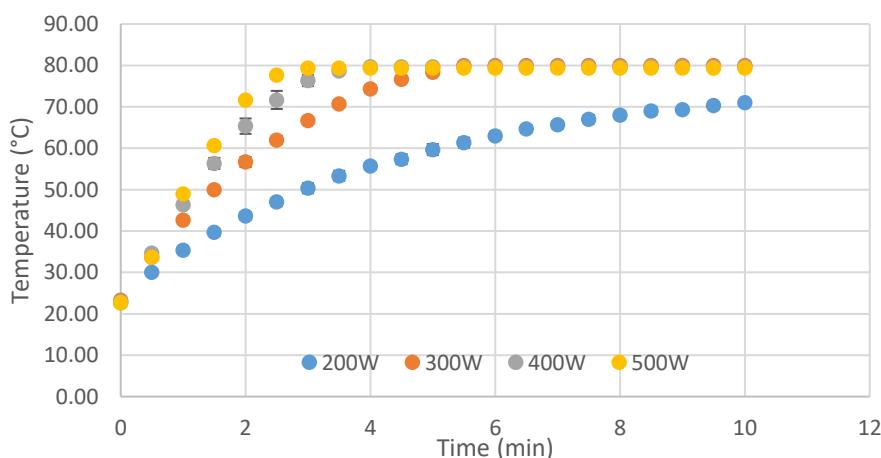


Figure V-13 : Heating monitoring of MeTHF at various powers

Considering the results, a power of 300W has been selected for the rest of the study. Figure V-14 presents the extraction kinetic of oil extracted from rapeseed cake with hexane and MeTHF (50g solvent, 5g presscake, S/L ratio = 1/10, W/W) by conventional and MW heating (300W).

In comparison to conventional heating, it can be noticed that there is a slight acceleration of the extraction performed with MW for both hexane and MeTHF. As hexane doesn't heat under MW irradiation these results indicate a positive effect of MW on the matrix even it is limited. Indeed, the use of MW impacts polar compounds, such as intrinsic water, present in rapeseed cake. The more water contained in the matrix the more it will be heated, leading to a degradation of cells and to the release of compounds of interest to extract. Moreover, as

explained before, extraction is a complex process that involves several phenomena such as diffusion of the solvent inside the matrix or solvation of target compounds [26,27]. This is why MW-assisted extraction using hexane enables the extraction of lipids with no increase of the temperatures; hexane already has good diffusion properties and solvation power regarding the extraction of oil from rapeseed cake. This is also the synergy of these phenomena that explains the acceleration of the MW-assisted extraction using MeTHF.

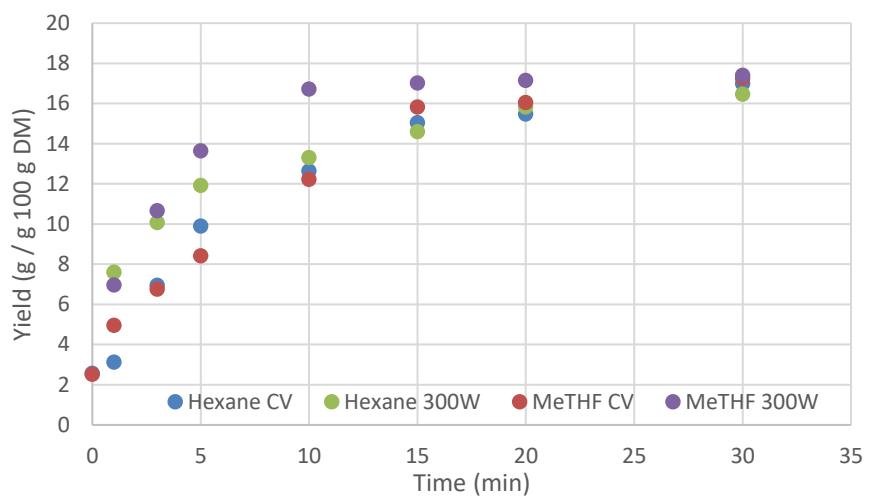


Figure V-14: Extraction yield of oil using hexane and MeTHF: conventional vs MW-heating at 300W

V.4 What can be the effect of microwaves on the extract?

In this part, we focus on the potential effect of microwaves on the quality of extracts as degradation reactions can occur during processing. These degradation reactions are generally undesirable especially in the case of extracts used for food applications; indeed this can generate an alteration of the food product by changing its organoleptic and nutritional properties. However in some cases these reactions, especially thermal reactions in food industry, can be desired as for example the Maillard reaction that is used to give special taste and color to food products. The possible effects of microwaves on such thermal reactions can possibly be attributed to the fact that microwaves can specifically activate the reactions during cooking or simply accelerate thermal reactions. These activations or accelerations of chemical kinetics under microwave heating are often attributed to thermal effects, but some studies have postulated the possibility of non-thermal effect of microwave heating [28].

Currently, the application of microwave heating is moving towards two research paths. The first one is the realization of difficult chemical reactions with other methods in order to access thermal levels and/or significantly reduced reaction times. The second route is the demonstration of a specific activation by microwaves. This raises the question whether the observed effects are due to the recorded temperature gradients or a possible activation at a molecular level.

V.4.1 Activation theories

In quantum physics, the energy of an electromagnetic wave such as microwave is considered as a quantum energy defined by the following expression:

$$E = hf \quad \text{Eq. V-1}$$

with f the frequency and h Planck constant.

At the limits of high frequency electromagnetic waves (300 MHz to 300 GHz), the corresponding energies are 1.24×10^{-6} and 1.24×10^{-3} eV. Most microwave ovens have a frequency of 2450 MHz, which represents a quantum energy of 10^{-5} eV. However, the energy required to ionize an atom of carbon, hydrogen, oxygen or nitrogen are respectively 11.26, 13.59, , 13.62 and 14.53 eV, which allowed to set at 13.6 eV the ionization limit of biological materials. This limit corresponds to frequencies above 3.3×10^{15} Hz ($\lambda < 91.2$ nm) located in the area of ultraviolet with greater energies than those of the microwave. The energies

associated with the microwaves are thus much lower than the chemical activation energy: 13 eV for the covalent bond O-H, 5 eV for the hydrogen bond, and less than 2 eV for the van der Waals bonds. Though direct effects at molecular level, such as photochemical effect, can be excluded. Although any molecular activation by microwave is prohibited by quantum physics approach, a large number of articles report an activation of chemical reactions under microwave heating. Thus, if there is any activation due to microwave heating, it must be based on well-established laws, as for example the kinetic equation of theory of the activated complex, derived from the Arrhenius equation [29].

V.4.2 Theory of activation energy

At molecular scale, molecular rotations and vibrations are independent. However, there is a ro-vibronic coupling reflecting that the excitation of molecular vibrations can modify the moment of inertia of a molecule and thus its energy of rotation. By exciting molecular rotations, MW could thus weaken certain bonds in affecting their vibrations. This process, possible in gaseous mediums, is excluded in liquid mediums because of relaxation processes.

At macroscopic scale, MW-heating of a reaction mixture results in the increase of “disorder”. This is due to molecular rotations in phase with the reversal of field in addition to thermal shocks. These molecular shocks could directly affect the entropy of the system and especially the entropy of activation ΔS^* . It may result in a decrease of the free energy at transition state $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$. This hypothesis would consider that the potential energy path followed by a reaction in a homogeneous medium could be modified by the action of activation with MW-heating.

V.4.3 Impact of MW on lipid extracts

Considering previous theories, it raised the question of the impact of microwaves on the quality of extracts obtained in this study.

As previously seen in Figure V-12, there is no impact of MW-heating on fatty acid profiles of various extracts. Thereafter, the lipid classes were then determined by HP-TLC analysis. Figure V-15 and V-16 represent the TLC plate of the separation of neutral lipids for extracts obtained with convection heating and with MW-heating (for extractions performed with hexane and MeTHF).

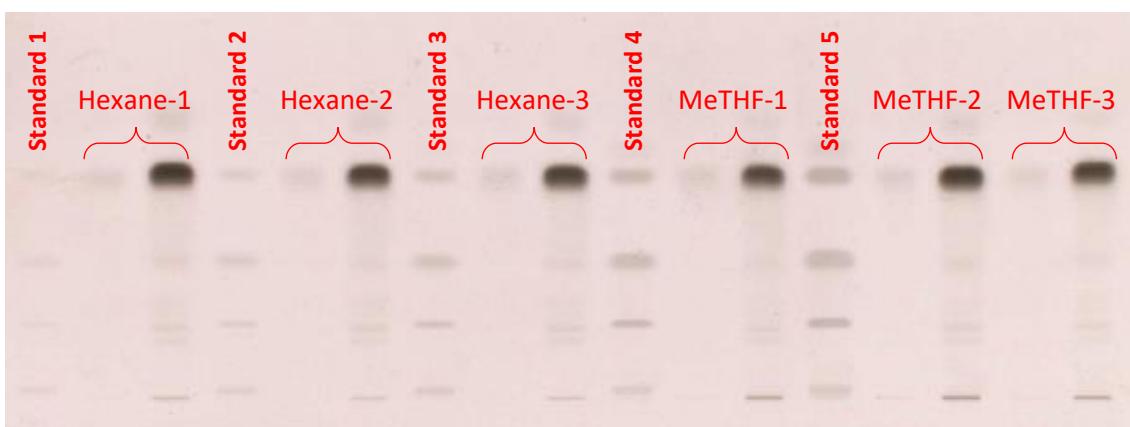


Figure V-15 : TLC plate of separation of neutral lipids for extracts (in triplicates) obtained with convection heating

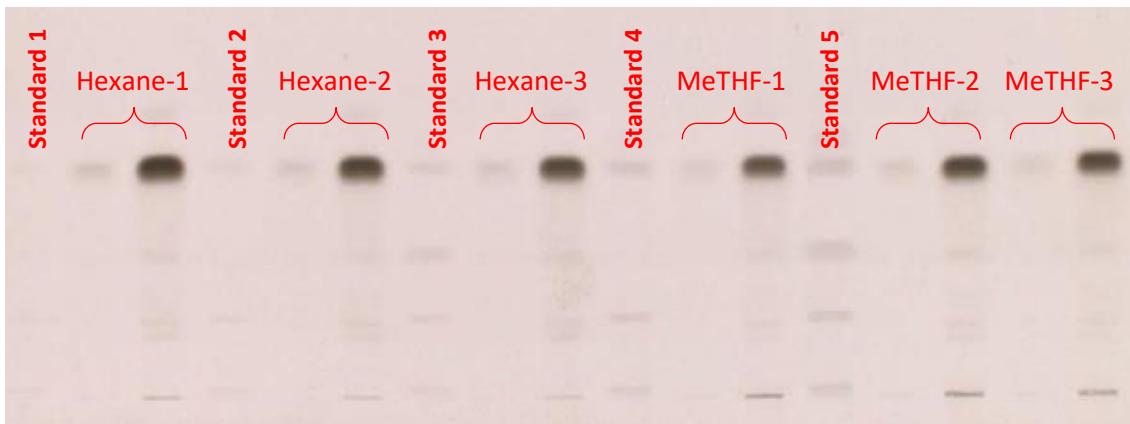


Figure V-16 : TLC plate of separation of neutral lipids for extracts (in triplicates) obtained with MW-heating

Each extract was spotted 2 times; the first time with a small volume to determine the amount of TAG (triglycerides), major lipid compound present in rapeseed oil, and the second time with a larger volume to determine if there is a degradation of the oil between convection heating and MW-heating with the apparition of DAG (diglycerides), MAG (monoglycerides) or FFA (free fatty acids). As can be seen on these TLC plates, extracts have qualitatively the same profiles with a slight amount of DAG and FFA. Figure V-17 gives the relative composition of various extracts and we can notice that TAG are present in over 95% of total extract; 5% left are composed of DAG and FFA. It can be noticed that there is no variation in lipid classes between extracts. Polar lipids were also analyzed; qualitatively, there are traces of phospholipids in MeTHF extracts obtained by convection and MW-heating, but they were not

quantified by HP-TLC. This means that there is not a negative impact of MW-heating on the quality of extract as there is no bond rupture generated by MW-heating.

These results confirm the theory of a too low energy to generate ruptures of chemical bonding.

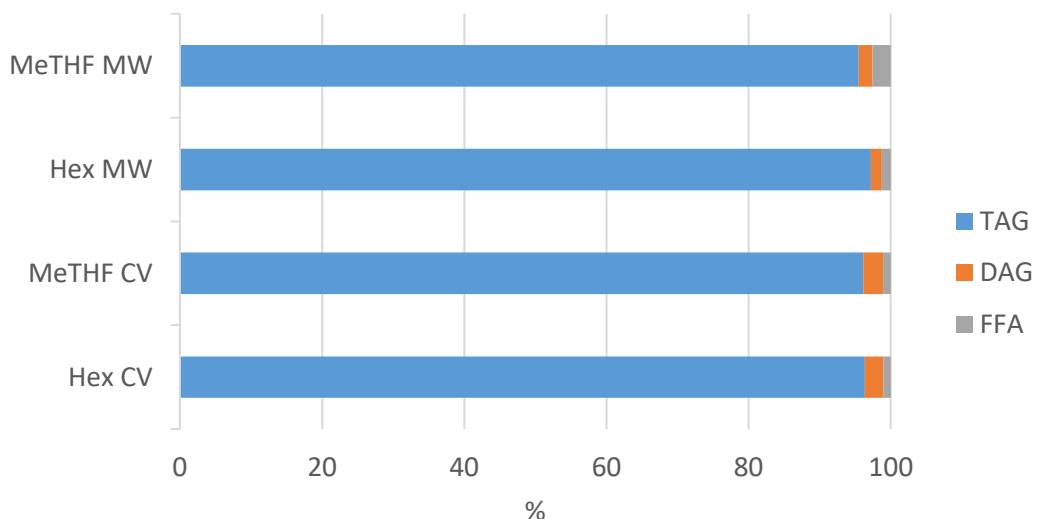


Figure V-17 : Relative composition of MeTHF and hexane extracts obtained with convection heating and with MW-heating

V.5 Regulation and security

Currently, industrial applications of microwaves mostly occur in food processing. Indeed they can be used for drying, defrosting, cooking or even sterilizing food products. The use of such technology, for example in the extraction of vegetable oils used for food applications, can generate risks that need to be defined and controlled. In food industry, the quality management tools are becoming increasingly important to ensure a safe product obtained in proper working conditions. Various methods exist to identify the occurrence of risks that may arise [30]. The concepts of hazard analysis critical control point (HACCP) and of Hazard and operability study (HAZOP) are used to ensure food safety and to optimize the efficiency and risk management related to manufacturing, to people and to the environment

V.5.1 HACCP approach

V.5.1.1 *Principles*

HACCP is an approach for the identification and assessment of food risks, as well as their management and monitoring. It is a method that guarantees food safety and hygiene of foodstuffs at all levels of production by applying a hazard assessment methodology. In food industry, this method was applied for the first time with appertised food products, then it has spread to all sectors of agribusiness. The HACCP system and its application guidelines have been defined by Directive 43/93 / EEC of 14/06/1993 now converted as part of the food in EC Regulation 852/2004.

HACCP is based on seven principles:

- **Principle 1:** Hazard analysis at all stages of the product life.
- **Principle 2:** Identifying critical points to control (critical control point: CCP).
- **Principle 3:** Determination of critical limits for each CCP.
- **Principle 4:** Developing a monitoring system for the control of the CCP.
- **Principle 5:** Determination and implementation of corrective actions when monitoring indicates that a hazard is not under control.
- **Principle 6:** Definition and implementation of the verification and validation of HACCP procedures.
- **Principle 7:** Constitution a system of documents and records.

V.5.1.2 Application of HACCP to microwave technology

- **Risk evaluation**

Microbial hazards are one of the main concerns for food industry. Raw materials may contain pathogens and microorganisms that can increase the risk for consumers according to storage conditions. In addition, special attention to the cleanliness of the machine can avoid cross-contamination issues. For example, cross-contamination might occur in a microwave treatment step when the equipment surfaces are not properly cleaned, disinfected and rinsed. Similarly, the temperature differences within the matrix during a microwave treatment can lead to microbiological growth. Finally, the packaging line, the conditions for storage of processed products and the hygiene of the staff must be properly controlled to prevent recontamination.

Chemical hazards involved during a microwave treatment are the appearance of dangerous chemical compounds such as acrylamide, heterocyclic amines, or acrolein. Furthermore, certain chemicals can migrate from packaging into food during microwave treatment, such as the carcinogen DEHA (bis (2-ethylhexyl) adipate) found in polyvinyl chloride (PVC) films. However, the amount of this substance is not significant, except for certain conditions [31].

- **Critical control points**

Limits and corrective actions associated with the use of microwaves in food processes are presented in Table V-4. When using microwaves on food, CCP (critical control point) are determined according to the application of microwaves. The primary hazards mentioned must be controlled to ensure the safety of the product [2]. The main factors for monitoring a CCP occur when handling materials at every stage of the process including raw materials, intermediate products, finished products, processing conditions, cleanliness of equipment and utensils or containers used during treatment. The processing conditions include various parameters such as products properties, microwave power and processing time. The goal is to eliminate all potentially dangerous microorganisms that cannot be inactivated by a microwave treatment not performed properly.

Table V-4: Limits of CCP and correctives actions associated to MW use in food processing

CCP	Limit	Deviation	Corrective action
Frequency	Fixed	Not in accordance with requirements	Reject
Power	Adequate	Not in accordance with requirements	Possibility of adjusting power
Treatment time	Adequate	Not in accordance with requirements	Possibility of adjusting time
Machinery leaking	Absence	Detected	Reject

- **Data recording**

Data recording is the third major step in the development of a HACCP system. This register must cover all daily data for all processing steps, from raw materials to distribution of finished products.

V.5.2 HAZOP approach

V.5.2.1 Principles

A hazard and operability study (HAZOP) is a formal, systematic, logical, and structured investigative study for examining potential deviations of operations from design conditions that could create process-operating problems and hazards [32]. It is one of the most structured techniques to identify hazards in a process plant and it aims to find all possible deviations from the normal function of process parameters.

There are basically four primary objectives of HAZOP study analysis:

1. Identify the causes of all deviations or changes from the intended design function.
2. Determine all major hazards and operability problems associated with any identified deviations.
3. Decide whether action is required to control the hazard or operability problems.
4. Ensure that the actions decided on are implemented and documented.

HAZOP study analysis is the key critical tool used throughout the process industries worldwide. The technique was designed in order to optimize the process to obtain a better performance. The purpose of the study provides a list of issues and recommendations for the prevention of each problem [33]. The HAZOP process is based on the following eight principles [34]:

- **Principle 1:** Identify conditions of risk and efficiency issues related to operations.
- **Principle 2:** Establish corrective actions to prevent risks and conditions efficiency problems.
- **Principle 3:** Establish corrective actions to modify the procedure used in operation.
- **Principle 4:** Establish a procedure control to verify the effectiveness of corrective action.
- **Principle 5:** Establish a training program for staff.
- **Principle 6:** Establish a system for recording actual data.
- **Principle 7:** Establish monitoring procedures to verify the effectiveness of corrective action.
- **Principle 8:** Update a diagram of the process with the corrective actions.

V.5.2.2 Application of HAZOP to microwave processes

HAZOP analysis is not currently used in food processing, but is often applied in the chemical industry and in the maintenance program of equipment and processes. In food industry, HAZOP program could be used to complete HACCP analysis to bring out all risks, not just those related to food security, but also those related to potential hazards that may be harmful to operators and environment. Although microwave processing parameters can be controlled, the emergency switch must be accessible in case of failure of the process. The appropriate warning signs should be in place. Information regarding operation and maintenance procedures (for example, to indicate the assembly and disassembly of machines) must be entered in the standard operating procedures. The staff should be properly trained in the use of microwave radiation. Adequate protection should be mandatory for operators when necessary. Indeed, the microwave energy can penetrate through the skin and reach the bloodstream. In addition, the implementation of HAZOP concept of treatment with microwaves can give answers to the important questions of operability that would not have been identified otherwise.

V.6 Conclusion

In this study, the effect of microwaves in combination with solvents for the extraction of oil from rapeseed cake was investigated. It showed that MW-heating enables the extraction of oil from rapeseed cake with hexane, transparent to MW, and with MeTHF that can absorb MW. For both solvents, the use of MW even accelerated the extraction during the first minutes by irradiation of the matrix in the case of hexane and by irradiation of both matrix and solvent in the case of MeTHF. For hexane extraction, there is a real selectivity of MW-heating unlike MeTHF where solvent and solute absorb MW the same way. As the interest of MW-heating is the possibility of doing a selective heating between matrix and solvent, in the case of this study, the only candidate is hexane because of its dielectric properties and solvation ability regarding lipids. However, as developed in Chapter IV, the use of hexane remains questionable regarding safety and environmental aspect. Moreover MW-assisted extractions are generally performed for experiments requiring long extraction times; in our case the extractions are rapid.

Though different studies on the use of MW as a pretreatment technique have already been carried out on different oilseeds in order to improve the efficiency of the pressing step [35–37]. Performing MW-pretreatment tests on rapeseed could be a perspective to consider.

References

- [1] D. Assami-Meziane, V. Tomao, K. Ruiz, B.Y. Meklati, F. Chemat, Chapter 14: Microwave Extraction of Antioxidants from Rosemary Leaves: A Green Approach, in: A. Giordano, A. Costs (Eds.), *Plant Extr. Role Agric. Health Eff. Med. Appl.*, Nova Science Publishers, New York, 2013.
- [2] F. Chemat, G. Cravotto, *Microwave-assisted Extraction for Bioactive Compound*, Springer, New York, 2013.
- [3] L. Petigny, S. Périno, M. Minuti, F. Visinoni, J. Wajsman, F. Chemat, Simultaneous Microwave Extraction and Separation of Volatile and Non-Volatile Organic Compounds of Boldo Leaves. From Lab to Industrial Scale, *Int. J. Mol. Sci.* 15 (2014) 7183–7198. doi:10.3390/ijms15057183.
- [4] N. Lebovka, E. Vorobiev, F. Chemat, *Enhancing Extraction Processes in the Food Industry*, CRC Press, 2011.
- [5] A. Delazar, L. Nahar, S. Hamedeyazdan, S.D. Sarker, Microwave-assisted extraction in natural products isolation, *Methods Mol. Biol.* Clifton NJ. 864 (2012) 89–115. doi:10.1007/978-1-61779-624-1_5.
- [6] Y. Li, L. Han, R. Ma, X. Xu, C. Zhao, Z. Wang, et al., Effect of energy density and citric acid concentration on anthocyanins yield and solution temperature of grape peel in microwave-assisted extraction process, *J. Food Eng.* 109 (2012) 274–280. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.09.021.
- [7] H. Kingston, L. Jassie, Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice, *Anal. Chem.* 61 (1989) 1240A–1240A. doi:10.1021/ac00196a747.
- [8] P.C. Veggi, J. Martinez, M.A.A. Meireles, Fundamentals of Microwave Extraction, in: F. Chemat, G. Cravotto (Eds.), *Microw.-Assist. Extr. Bioact. Compd.*, Springer US, Boston, MA, 2012: pp. 15–52. http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-4830-3_2 (accessed February 26, 2016).
- [9] E.T. Thostenson, T.-W. Chou, Microwave processing: fundamentals and applications, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 30 (1999) 1055–1071.
- [10] A.C. Metaxas, R.J. Meredith, *Industrial Microwave Heating*, IET, 1983.

- [11] D. Acierno, A.A. Barba, M. d'Amore, Heat transfer phenomena during processing materials with microwave energy, *Heat Mass Transf.* 40 (2003) 413–420. doi:10.1007/s00231-003-0482-4.
- [12] T. Michel, E. Destandau, C. Elfakir, Evaluation of a simple and promising method for extraction of antioxidants from sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) berries: Pressurised solvent-free microwave assisted extraction, *Food Chem.* 126 (2011) 1380–1386. doi:10.1016/j.foodchem.2010.09.112.
- [13] F. Chemat, M. Abert-Vian, Z. Huma, Microwave-assisted separations: green chemistry in action, in: *Green Chem. Res. Trends*, Nova Science Publishers, New York, NY, 2009: pp. 33–62.
- [14] K. Ganzler, A. Salgó, K. Valkó, Microwave extraction. A novel sample preparation method for chromatography, *J. Chromatogr.* 371 (1986) 299–306.
- [15] J.R. Jocelyn Paré, M. Sigouin, J. Lapointe, Microwave-assisted natural products extraction, US 5002784 A, 1991. <http://www.google.com/patents/US5002784> (accessed February 26, 2016).
- [16] J.R. Jocelyn Paré, J.M.R. Bélanger, S.S. Stafford, Microwave-assisted process (MAPTM): a new tool for the analytical laboratory, *TrAC Trends Anal. Chem.* 13 (1994) 176–184. doi:10.1016/0165-9936(94)87033-0.
- [17] A.A. Craveiro, F.J.A. Matos, J.W. Alencar, M.M. Plumel, Microwave oven extraction of an essential oil, *Flavour Fragr. J.* 4 (1989) 43–44. doi:10.1002/ffj.2730040110.
- [18] E.E. Stashenko, B.E. Jaramillo, J.R. Martínez, Comparison of different extraction methods for the analysis of volatile secondary metabolites of *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown, grown in Colombia, and evaluation of its in vitro antioxidant activity, *J. Chromatogr. A.* 1025 (2004) 93–103.
- [19] E.E. Stashenko, B.E. Jaramillo, J.R. Martínez, Analysis of volatile secondary metabolites from Colombian *Xylopia aromatica* (Lamarck) by different extraction and headspace methods and gas chromatography, *J. Chromatogr. A.* 1025 (2004) 105–113. doi:10.1016/j.chroma.2003.10.059.

- [20] P. Mengal, B. Mompon, Method and plant for solvent-free microwave extraction of natural products, Eur Patent P EP 698,076 B1, 1996.
<http://www.google.com/patents/US7001629> (accessed February 26, 2016).
- [21] F. Chemat, Milestone S.r.l, M. Lucchesi, J. Smadja, Solvent-free microwave extraction of volatile natural compounds, EP 1439218 A1, 2004.
<http://www.google.com/patents/EP1439218A1> (accessed February 26, 2016).
- [22] M.E. Lucchesi, F. Chemat, J. Smadja, An original solvent free microwave extraction of essential oils from spices, Flavour Fragr. J. 19 (2004) 134–138. doi:10.1002/ffj.1274.
- [23] M.E. Lucchesi, F. Chemat, J. Smadja, Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation, J. Chromatogr. A. 1043 (2004) 323–327. doi:10.1016/j.chroma.2004.05.083.
- [24] M.A. Vian, X. Fernandez, F. Visinoni, F. Chemat, Microwave hydrodiffusion and gravity, a new technique for extraction of essential oils, J. Chromatogr. A. 1190 (2008) 14–17. doi:10.1016/j.chroma.2008.02.086.
- [25] R.E. Majors, Practical Aspects of Solvent Extraction, LC GC N. Am. 26 (2008).
<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=20992959> (accessed February 26, 2016).
- [26] J.M. Aguilera, Solid-liquid extraction., in: Extr. Optim. Food Eng., Dekker, 2003: pp. 35–55.
- [27] D.E. Raynie, EXTRACTION, in: Encycl. Sep. Sci., Academic Press, Oxford, 2000: pp. 118–128. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0122267702000612> (accessed February 26, 2016).
- [28] S. Périno, F. Chemat, Chauffage micro-ondes comme éco-procédé en industrie agroalimentaire, (2015).
- [29] C.E. Klots, Evaporative cooling, J. Chem. Phys. 83 (1985) 5854–5860. doi:10.1063/1.449615.
- [30] S. Mortimore, C. Wallace, HACCP: A Practical Approach, Springer Science & Business Media, 2013.
- [31] A. Hill, I.E.M.O.T. Force, I.L.S. Institute, Microwave ovens, ILSI Europe, Brussels, 1998. <http://capitadiscovery.co.uk/greenwich-ac/items/400867> (accessed March 16, 2016).

- [32] N.L. Rossing, M. Lind, N. Jensen, S.B. Jørgensen, A functional HAZOP methodology, *Comput. Chem. Eng.* 34 (2010) 244–253. doi:10.1016/j.compchemeng.2009.06.028.
- [33] N. Noakes, C.C.L. Chow, E. Ko, G. McKay, Safety education for chemical engineering students in Hong Kong: Development of HAZOP Study teaching module, *Educ. Chem. Eng.* 6 (2011) e31–e55. doi:10.1016/j.ece.2010.11.001.
- [34] S. Lipton, J. Lynch, *Handbook of Health Hazard Control in the Chemical Process Industry*, 1 edition, Wiley-Interscience, New York, 1994.
- [35] E. Uquiche, M. Jeréz, J. Ortíz, Effect of pretreatment with microwaves on mechanical extraction yield and quality of vegetable oil from Chilean hazelnuts (*Gevuina avellana* Mol), *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 9 (2008) 495–500. doi:10.1016/j.ifset.2008.05.004.
- [36] H. Li, Ultrasound and Microwave Assisted Extraction of Soybean Oil, Master's Thesis, University of Tennessee, 2002. http://trace.tennessee.edu/utk_gradthes/2097.
- [37] E. Momeny, S. Rahmati, N. Ramli, Effect of Microwave Pretreatment on the Oil Yield of Mango Seeds for the Synthesis of a Cocoa Butter Substitute, *J. Food Process. Technol.* 03 (2012). doi:10.4172/2157-7110.1000164.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de thèse a été de mettre en œuvre des technologies et solvants alternatifs pour l'extraction d'huile végétale à partir de graines oléagineuses s'inscrivant dans une démarche d'éco-extraction. Le but était de proposer des solutions aux différentes problématiques environnementales sur l'utilisation de solvants pétrochimiques et la mise en œuvre de procédés moins énergivores. Afin de répondre à ces préoccupations, plusieurs démarches ont été envisagées telle que l'intensification du procédé industriel actuel grâce à l'apport de technologies innovantes, mais aussi la substitution du solvant usuel, l'hexane, grâce à une approche expérimentale mais aussi prédictive avec une étude de l'interaction soluté/solvant entre molécules cibles de l'huile (comme les triglycérides) et le solvant (hexane et solvants alternatifs).

En premier lieu (Chapitre I), un état de l'art sur la production d'huile végétale à partir de graines oléagineuses selon une démarche d'éco-extraction a été réalisé. Il a permis de mettre en évidence le potentiel des ressources de la filière oléagineuse à répondre aux problématiques soulevées par les différents principes de l'éco-extraction du point de vue de la matière première, de l'utilisation de solvants alternatifs à l'hexane, de la gestion des coproduits générés par le procédé et de l'amélioration globale du procédé de trituration. Ce chapitre a permis d'identifier les bonnes pratiques à mettre en œuvre pour l'éco-extraction des huiles végétales et de donner des exemples de solutions développées avec succès au cours des dernières années ou en cours de développement. Bien que certains aspects, comme l'amélioration de la qualité de la biomasse par la sélection variétale, soient à l'heure actuelle très aboutis et matures, cet état de l'art a mis en évidence les lacunes de la filière dans le développement industriel du procédé de trituration mettant en jeu des procédés d'extraction plus respectueux de l'environnement.

Le chapitre II rassemble l'ensemble des protocoles d'exactions et d'analyses employés tout au long de ce travail de thèse.

La première partie de ce travail a porté sur l'intensification du procédé actuel d'extraction d'huile de colza à partir d'écailles de pression utilisant l'hexane. Le chapitre III a en effet permis de montrer le potentiel de l'utilisation d'une technologie innovante d'intensification, les ultrasons, pour l'extraction des huiles végétales. Après la définition des paramètres optimaux à l'aide d'un plan d'expériences, ce procédé d'extraction assisté par ultrasons a été comparé au procédé non intensifié en termes de rendements lipidiques, de composition chimique de

l'huile extraite et de consommation de solvant grâce à des simulations d'extractions multi-étages à courants croisés. Une première étude technico-économique a aussi été présentée. Les résultats obtenus ont montré que l'utilisation d'ultrasons permettait de réduire le nombre d'étages ce qui impliquait une réduction de la quantité de solvant et du temps d'extraction tout en augmentant le rendement. Ces bénéfices montrent que l'utilisation des ultrasons dans le procédé d'extraction des huiles végétales à partir de graines oléagineuses est susceptible d'avoir un impact positif sur la consommation d'énergie, le modèle économique et l'empreinte écologique du procédé global.

La deuxième partie de ce travail de thèse (Chapitre IV), a porté sur l'étude de la substitution de l'hexane par des solvants alternatifs pour l'extraction d'huile de colza à partir d'écailles de pression. Cette étude a permis l'évaluation de l'efficacité de huit solvants (2-méthyltetrahydrofurane (MeTHF), méthoxycyclopentane (CPME), carbonate de diméthyle (DMC), isopropanol, éthanol, acétate d'éthyle, p-cymène et d-limonène) en termes de performances d'extraction de l'huile et de mise en œuvre du procédé en comparaison avec l'hexane, solvant de référence. Ce travail a été réalisé selon deux approches, une approche expérimentale et une approche prédictive sur l'étude de la solubilisation des composés d'intérêt vis-à-vis du solvant d'extraction grâce aux paramètres de solubilité de Hansen et à la méthode COSMO-RS basée sur des calculs de chimie quantique et de thermodynamique statistique. Les résultats de ces études ainsi que les propriétés physico-chimiques des différents solvants ont permis la sélection du MeTHF pour réaliser une étude complète de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote. Le MeTHF a été comparé à l'hexane en termes de rendement, de sélectivité et de composition chimique des extraits. Une étude sur la cinétique d'extraction, la modélisation de l'accessibilité initiale et de la diffusivité effective de l'huile de la biomasse vers le solvant ainsi que l'évaluation énergétique et économique de la substitution de l'hexane par le MeTHF ont montré que celui-ci pourrait être une alternative industrielle potentielle à l'hexane. Cependant l'aspect réglementaire doit être pris en compte car, à ce jour, le MeTHF ne figure pas sur la liste positive des solvants autorisés pour le contact alimentaire.

Le dernier chapitre (Chapitre V) a décrit l'étude la combinaison de l'utilisation de solvants alternatifs avec un chauffage par micro-ondes. Après une étude préliminaire sur quatre solvants pouvant chauffer par micro-ondes (MeTHF, isopropanol, éthanol et acétate d'éthyle),

le MeTHF a été sélectionné et comparé à l'hexane pour l'extraction d'huile à partir d'écailles de presse de colza. Les résultats obtenus ont montré que le chauffage micro-ondes permettait l'extraction aussi bien avec l'hexane, transparent aux micro-ondes qu'avec le MeTHF qui peut les absorber. Pour ces deux solvants, l'utilisation des micro-ondes a permis d'accélérer l'extraction pendant les premières minutes, par irradiation de la biomasse dans le cas de l'hexane et par irradiation à la fois de la biomasse et du solvant dans le cas du MeTHF. Une sélectivité du chauffage a en effet été observée pour l'extraction à l'hexane contrairement au MeTHF où solvant et soluté absorbent simultanément les micro-ondes de la même façon. L'intérêt de l'utilisation des micro-ondes étant la possibilité d'un chauffage sélectif d'une biomasse indépendamment du solvant (qui doit être transparent aux micro-ondes), dans le cas de cette étude, le seul candidat est l'hexane en raison de ses propriétés diélectriques et la capacité de solvatation des lipides. Cependant, tel que développé dans le chapitre IV, l'utilisation de l'hexane reste discutable en ce qui concerne la sécurité et l'aspect environnemental.

Pour résumer, ces travaux de thèse ont permis de démontrer qu'il était possible :

- D'intensifier le procédé actuel d'extraction d'huile à partir de graines oléagineuses à l'aide de technologies innovantes,
- De substituer l'hexane par des solvants agro-sourcés, plus respectueux de l'environnement et de la santé humaine,
- De montrer le potentiel d'industrialisation de l'extraction avec un agro-solvant, le MeTHF, par un changement d'échelle (laboratoire à pilote),

Cependant, les résultats obtenus soulèvent plusieurs points qui pourraient faire l'objet de futures recherches :

- L'étude plus approfondie du potentiel des ultrasons à augmenter le rendement d'extraction : réaliser des essais pilotes et évaluer de manière plus exhaustive l'impact technico-économique et environnemental du procédé impliquant des ultrasons,
- La création d'une base de données, issues de l'étude COSMO-RS, comme outil d'aide à la décision pour les industriels, qui prendrait en compte les propriétés des solvants et des molécules d'intérêts ainsi que les résultats des simulations prédictives,
- L'Analyse de Cycle de Vie du procédé pour quantifier l'impact environnemental global.

Liste des Figures et Tableaux

LISTE DES FIGURES

Figure 0-1 : Etape cible des travaux de thèse dans le procédé de trituration des graines de colza	13
Figure 0-2 : Extraction assistée par ultrasons	14
Figure 0-3 : Extraction par solvants alternatifs à l'hexane	15
Figure 0-4 : Extraction par chauffage micro-ondes.....	15
Figure I-1 : Evolution de la production d'huiles végétales [4]	17
Figure I-2 : Opérations unitaires du procédé de trituration de graines oléagineuses [9].....	19
Figure I-3 : Les 6 principes de l'éco-extraction [12]	20
Figure I-4 : Phoma du colza [16]	23
Figure I-5 : Evolution des rendements de colza au cours des dernières années [27].....	25
Figure I-6 : Profils lipidiques des huiles de colza avec et sans acide érucique (d'après [40])	28
Figure I-7 : Les 8 principes de la certification RSPO (source : [13]).....	30
Figure I-8 : Echangeur de chaleur Solex [95]	43
Figure I-9 : Flux de chaleur récupérable pour la trituration d'une tonne de graines de colza (d'après Carré [94])	44
Figure I-10 : Soxhlet assisté par ultrasons (source : [101])	45
Figure I-11 : Structure des échantillons : A) non traité, B) après traitement micro-ondes [111]	47
Figure I-12 : Schéma de principe du dispositif d'extraction par fluide supercritique (d'après [131,132])	48
Figure I-13 : Concept de bio-raffinerie végétale (d'après [130]).....	50
Figure I-14 : Intermédiaires de synthèse de tensioactifs d'origine végétale [146]	54
Figure I-15 : Composition des tourteaux de colza et tournesol (d'après[148]	55
Figure I-16 : Oxydateur multifluides Cinclus®[158].....	57
Figure II-1 : Graines de colza	79
Figure II-2 : Aplatisseur à rouleaux (OLEAD, Pessac).....	80
Figure II-3 : Presse à vis (OLEAD, Pessac)	81
Figure II-4 : Extraction par solvant (extracteur contre-courant et désolvanteur).....	82
Figure II-5 : Presse Komet CA59G3	83
Figure II-6 : Extractions conventionnelle et assistée par US	84
Figure II-7 : Soxhlet avec double paroi autour de la chambre d'extraction.....	86
Figure II-8 : Extracteur pilote (OLEAD, Pessac).....	87
Figure II-9 : Dispositif pour les expériences avec chauffage par micro-ondes.....	88
Figure II-10 : Dispositif d'extraction Soxhlet	90
Figure II-11 : Chromatogramme GC-FID pour l'huile de colza	91

Figure II-12 : Les différents modules de l'HP-TLC.....	92
Figure II-13 : Exemple de plaque HP-TLC après séparation des lipides de l'huile de colza : (a) lipides neutres et (b) lipides polaires. (S : standard, E ₁ : échantillon 1, E ₂ : échantillon 2, E ₃ : échantillon 3, E ₄ : échantillon 3, TAG : triglycérides, DAG : diglycérides, MAG : monoglycérides, FFA : acides gras libres, PC : phosphatidylcholine, PE : phosphatidylethanolamine, LPC : Lysophosphatidylcholine)	94
Figure III-1 : Frequency ranges	100
Figure III-2 : Compression and rarefaction cycles induced by a sound wave.....	101
Figure III-3 : Collapse of cavitation bubble and release of plant material. (a) Bubble close to plant surface, (b) Collapse during compression phase, (c) Microjet toward cells, (d) Release of cell content	102
Figure III-4 : Ultrasonic reactors by REUS (France). (a) 3L reactor, (b) Pilot scale reactors (50L) and (c) Industrial scale reactors (500 to 1000L).....	104
Figure III-5 : Different scales ultrasonic devices (probes) by Hielscher (Germany)	105
Figure III-6 : Conventional processing procedures for rapeseed oil extraction towards greener extraction	108
Figure III-7 : Experimental procedure.....	111
Figure III-8 : Standardized Pareto chart for % all Yield. A: ultrasonic intensity; B: temperature; C: Solid/Liquid ratio. Combination of these factors are indicated by coupled letters. +: positive effect; -: negative effect.....	113
Figure III-9 : 3D response area obtained for extraction Yield investigation in the multivariate study. (a) Yield as a function of ultrasonic intensity and sonication time. Temperature is set to 40°C. (b) Yield as a function of ultrasonic intensity and temperature. Solid/liquid ratio is set to 1/15. (c) Yield as a function of temperature and solid/liquid ratio. Ultrasonic intensity is set to 7.7 W cm ²	118
Figure III-10 : Extraction kinetics of rapeseed oil from press-cake in optimal conditions, with and without US.....	119
Figure III-11 : Effects and causes of oil degradation generated by ultrasound cavitation.....	121
Figure III-12 : Multistage cross-current extraction; (a) Multistage conventional maceration (CV), (b) Multistage extraction combination of (a) and (c) (Mixed), (c) Multistage maceration, ultrasound-assisted (US)	122
Figure III-13 : (a) Multistage extraction, (b) Phase diagram of solid/liquid extraction; A: Solute, B: Inert, S: Solvent, (c) Cumulated extraction yields in multi-stage cross-current extraction; conventional (CV), under ultrasound (US) and Mixed	123
Figure III-14 : Impact of US on press-cake ((a) Cake after conventional solvent extraction. (b) Hypothesis of the degradation phenomenon of the press-cake by the implosion of cavitation bubble generated by US in the solvent. (c) Cake after US-assisted solvent extraction)	125

Figure III-15 : Eco-footprint: Conventional process (CV) versus US-assisted process (US)	126
Figure IV-1 : Market allocation of solvents by industries in Europe	137
Figure IV-2 : The 12 Principles of Green Chemistry [4]	138
Figure IV-3 : 3D representation of HSP	147
Figure IV-4 : Distribution of charge	150
Figure IV-5 : Charge interactions [51].....	151
Figure IV-6 : Different calculation steps of COSMO-RS	153
Figure IV-7 : Solvents used for computational studies and experiments	155
Figure IV-8 : Major compounds of rapeseed oil.....	156
Figure IV-9 : Properties of MeTHF CPME, EtOAc and DMC vs n-hexane.....	164
Figure IV-10 : Properties of ethanol,ethyl acetate, d-limonene and p-cymene vs n-hexane	165
Figure IV-11 : HP-TLC plate: lipid classes in rapeseed oil extracted with hexane and MeTHF (TAG: triglyceride, FFA: free fatty acids, DAG: diglyceride, MAG: monoglyceride, PE: phosphatidylethanolamine, PC: phosphatidylcholine, LPC: lysophosphatidylcholine).	167
Figure IV-12 : Extraction yield of rapeseed oil at 55 °C with hexane and MeTHF.....	171
Figure V-1 : Electromagnetic spectrum	186
Figure V-2 : Electromagnetic wave.....	187
Figure V-3 : Impact of an alternative electric electric field on polar molecules. (a) In presence of an electric field, (b) No electric field, (c) inversion of electric field.	187
Figure V-4: Monomode cavity (a) and multimode cavity (b)	189
Figure V-5 : Comparison between MW-heating (a) and convection heating (b)	190
Figure V-6 : Mass and heat transfers for extraction with convection heating and MW-assisted extraction	191
Figure V-7 : Heating monitoring of hexane systems vs commercial oil at 150W.....	196
Figure V-8 : Heating monitoring of ethanol systems vs commercial oil at 150W	197
Figure V-9 : Heating monitoring of ethyl acetate (EtOAc) systems vs commercial oil at 150W	197
Figure V-10 : Heating monitoring of isopropanol (IPA) systems vs commercial oil at 150W	197
Figure V-11 : Heating monitoring of MeTHF systems vs commercial oil at 150W	198
Figure V-12 : Fatty acid composition of oils extracted with conventional and MW-heating.....	199
Figure V-13 : Heating monitoring of MeTHF at various powers.....	200
Figure V-14: Extraction yield of oil using hexane and MeTHF: conventional vs MW-heating at 300W	201
Figure V-15 : TLC plate of separation of neutral lipids for extracts (in triplicates) obtained with convection heating.....	204

Figure V-16 : TLC plate of separation of neutral lipids for extracts (in triplicates) obtained with MW-heating.....	204
Figure V-17 : Relative composition of MeTHF and hexane extracts obtained with convection heating and with MW-heating	205

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Composition lipidique des huiles de tournesol classique et tournesol oléique [14]	27
Tableau I-2 : Propriétés physico-chimiques de l'hexane [44]	31
Tableau II-1 : Solvants utilisés pour les extractions	77
Tableau II-2 : Produits utilisés pour les analyses.....	77
Tableau II-3 : Standards utilisés pour les analyses.....	78
Tableau II-4 : Constituants de l'huile de colza brute	79
Table III-1 : Central composite design (CCD) with experimental values of fatty acid composition of extracts (A: ultrasonic intensity; B: temperature; C: Solid/Liquid ratio)	116
Table III-2 : P-values and variance inflation factor (VIF) for the effects (A: ultrasonic intensity; B: temperature; C: Solid/Liquid ratio)	117
Table III-3 : Analyses of extracts obtained in optimal extraction conditions for conventional (CV) and US-assisted (US) extractions.....	120
Table III-4 : Energy consumption in total extraction process for 1 tonne of seeds: Conventional (CV) vs US-treated (US).....	127
Table IV-1: RED values for HSP assisted selection of alternative solvent to n-hexane for the extraction of rapeseed oil.....	157
Table IV-2 : COSMO-RS assisted solvent selection: relative solubility ($\log(x\text{-solub})$) of major compounds of rapeseed oil in several solvents at 55°C.....	158
Table IV-3 : Fatty acid composition of rapeseed oil extracted with various solvents.....	160
Table IV-4 : Lipid yield and lipid classes in total extracts	161
Table IV-5 : Extraction yield and fatty acid composition of rapeseed oil extracted with	166
Table IV-6 : Content of sterols in extracted rapeseed oils with hexane and MeTHF	168
Table IV-7 : Content of tocopherols and tocotrienols in extracted rapeseed oils with hexane and MeTHF.	169
Table IV-8 : Energetic consumption for the total crushing process with n-hexane and MeTHF	174
Table V-1 : Summary of MW assisted extraction techniques	194
Table V-2 : Heating properties of 50 g solvent at 150W	198
Table V-3: Lipid yield of extracts	200
Table V-4: Limits of CCP and correctives actions associated to MW use in food processing	208

Anne-Gaëlle SICAIRE

Solvants alternatifs et techniques innovantes pour l'éco-extraction des huiles végétales à partir de graines oléagineuses

Résumé

Ces dernières années, l'intérêt croissant porté aux considérations environnementales et à la sécurité des procédés pose la question de l'utilisation de solvants pétrochimiques nocifs non renouvelables tels que l'hexane, mais aussi de la quantité d'énergie investie dans le procédé de trituration des graines oléagineuses. L'objectif de cette thèse a donc consisté en la recherche et le développement de procédés d'éco-extraction d'huile végétale, issue de graines oléagineuses, grâce à des technologies innovantes (ultrasons et micro-ondes) et des solvants alternatifs plus respectueux de la santé et de l'environnement.

La première partie de ce manuscrit propose en premier lieu l'optimisation du procédé d'extraction à l'hexane d'huile de colza à partir d'écailles de pression avec des ultrasons. Bien que ceux-ci aient un impact positif sur les rendements, le temps d'extraction et la consommation de solvant, l'utilisation de l'hexane reste problématique.

Dans une deuxième partie, la substitution de l'hexane par des solvants alternatifs plus « verts » a donc été considérée. Une première approche expérimentale a été complétée par une approche prédictive grâce à l'utilisation d'outils d'aide à la décision : les paramètres de solubilité de Hansen et le modèle COSMO-RS. Cette démarche a conduit à la sélection d'un solvant, le 2-méthyltétrahydrofurane, pour la réalisation d'une étude complète allant de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote.

Dans une troisième et dernière partie, la combinaison de solvants alternatifs avec une technique innovante, les micro-ondes, pour l'extraction d'huile colza à partir d'écailles de pression a été envisagée. Cette étude a mis en évidence l'intérêt des micro-ondes dans le cas d'une sélectivité de chauffage entre la biomasse et le solvant.

Mots clés : éco-extraction, huile végétale, colza, ultrasons, solubilité, solvants alternatifs, Hansen, COSMO-RS, micro-ondes

Alternative solvents and innovative techniques for green extraction of vegetable oil from oleaginous seeds

Summary

In recent years, the growing interest in environmental considerations and process safety raises the issue of the use of non-renewable petrochemical harmful solvents such as hexane, but also the amount of energy invested in the process of oilseed crushing. The objective of this thesis has consisted in the research and development of green extraction processes of vegetable oil from oil seeds through innovative technologies (ultrasonic and microwave) and alternative solvents more respectful of health and environment.

The first part of this manuscript describes the optimization with ultrasound of the extraction process, using hexane, of oil from rapeseed cake. Although ultrasound have a positive impact on extraction yield, extraction time and solvent consumption, the use of hexane remains questionable.

In the second part, substituting hexane by "green" alternative solvents has been considered. A first experimental approach was supplemented by a predictive approach through the use of decision tools: Hansen solubility parameters and COSMO-RS model. This led to the selection of a solvent, 2-methyltetrahydrofuran, for conducting a comprehensive study from laboratory to pilot scale.

In a third and final part, the combination of alternative solvents with an innovative technology, microwaves, for the extraction of oil from rapeseed cake was investigated. This study highlighted the benefit of microwaves in the case of a selective heating between biomass and solvent.

Keywords: green extraction, vegetable oil, rapeseed, ultrasound, solubility, alternative solvents, Hansen, COSMO-RS, microwaves