

**Université Lille 1, Sciences et Technologies**  
Ecole doctorale **Sciences de la Matière, du Rayonnement et de  
l'Environnement**

**Institut Catholique des Arts et Métiers ICAM**

**Institut Charles Viollette, équipe ProBioGEM, EA 7394**

Thèse présentée par **Delphine PRADAL**

Soutenue le **9 décembre 2016**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université Lille 1

Spécialité **Ingénierie des fonctions biologiques**

Titre de la thèse

# **Eco-procédés d'extraction de polyphénols antioxydants à partir d'un co-produit agro-alimentaire**

## **Composition du jury**

<i>Président</i>	Pascal DHULSTER, Professeur Université Lille 1, Institut Charles Viollette
<i>Rapporteurs</i>	Séverine CAMY, Maître de conférences HDR Laboratoire de Génie Chimique Toulouse  Eugène VOROBIEV, Professeur Université de Technologie de Compiègne
<i>Examineur</i>	Pascal TIERCE, PDG Société SinapTec, Lezennes
<b>Co-encadrant</b>	Peggy VAUCHEL, Maître de conférences Université Lille 1, Institut Charles Viollette
<b>Co-encadrant</b>	Stéphane DECOSSIN, Responsable Enseignement Supérieur et Recherche Institut Catholique des Arts et Métiers ICAM, Lille
<b>Directeur de thèse</b>	Krasimir DIMITROV, Maître de conférences HDR Université Lille 1, Institut Charles Viollette



L'Homme ne trouvera jamais une invention plus belle, plus simple ou plus directe que la nature, car dans ses inventions, rien ne manque et rien n'est excessif.

---

(Léonard de Vinci, artiste et savant italien, 1452-1519)

La formule sacrée du positivisme : l'amour pour principe, l'ordre pour base, et le progrès pour but ; tel est, d'après ce long discours préliminaire, le caractère fondamental du régime définitif que le positivisme vient inaugurer.

---

(Auguste Comte, philosophe français, 1798-1857)



# Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été effectué au sein de l'école ICAM et du laboratoire ProBioGEM de l'Institut Charles Viollette. J'adresse mes remerciements au directeur de l'Institut Charles Viollette, Pr. Pascal Dhulster ainsi qu'au directeur de l'ICAM, M. Patrick Scauftaire pour m'avoir accueillie dans leurs établissements.

Mes très chaleureux remerciements vont à mon directeur de thèse et mes encadrants, Krasimir Dimitrov, Peggy Vauchel et Stéphane Decossin pour m'avoir guidée dans les activités de recherche mais également pour m'avoir soutenue et encouragée. Merci pour votre sympathie, votre reconnaissance, vos encouragements et votre dévouement.

Je souhaite remercier Mme Séverine Camy et le Pr. Eugène Vorobiev pour l'intérêt qu'ils portent à mon travail et qui ont acceptés d'être les rapporteurs de ma thèse, ainsi que le Pr. Pascal Dhulster et M. Pascal Tierce qui ont acceptés de participer au jury en tant qu'examineurs.

Je tiens à remercier toute l'équipe du laboratoire ProBioGEM pour leur aide et pour l'ambiance très chaleureuse qu'ils ont assurés au sein du laboratoire durant ces 3 années de thèse.

Je tiens également à remercier tous les doctorants, post-docs, ATER et les stagiaires. Merci pour ces bons moments de convivialité et de solidarité. Un merci spécial à Léandro pour son aide et sa disponibilité durant ces 3 années.

Je remercie également les collègues de l'ICAM pour leur soutien, leur aide et leur conseil. Merci pour la chaleureuse ambiance.

Je souhaite remercier l'Université Catholique de Lille et la Métropole Européenne Lilloise pour avoir participé au financement de mon doctorat.

Je souhaite également remercier l'entreprise Leroux, pour la mise à disposition du marc de chicorée, l'entreprise France Endive pour la mise à disposition des racines d'endives et l'ISA pour nous avoir procuré des pelures de pommes de terre.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes proches pour leur soutien permanent. Un grand merci tout particulier à Raphaël pour son soutien de toujours, sa patience et pour m'avoir épaulée durant cette thèse.



## **Eco-procédés d'extraction de polyphénols antioxydants à partir d'un co-produit agro-alimentaire**

### **Résumé**

Dans un contexte de développement durable, des méthodologies pour l'optimisation multicritère d'éco-procédés pour la récupération de polyphénols antioxydants à partir de co-produits ont été proposées, tenant compte des rendements en polyphénols totaux, de l'activité antioxydante des extraits obtenus à partir de marc de chicorée ainsi que de la consommation d'énergie de l'équipement durant le temps de traitement. L'étude d'un procédé d'extraction assistée par ultrasons a permis de mettre en évidence les gains en durée de traitement et en énergie grâce à l'application des ultrasons. Un modèle global a été développé comme outil pour l'optimisation multicritère (rendement en polyphénols, activité antioxydante et consommation d'énergie) des conditions d'extraction des polyphénols (intégrant le temps, la température, la composition du solvant et la puissance des ultrasons). Après une étude préliminaire d'enrichissement des extraits en utilisant différents adsorbants, la résine Amberlite XAD 16 a été choisie comme la plus appropriée pour l'adsorption des polyphénols extraits du marc de chicorée. Un procédé intégré permettant d'extraire et de purifier simultanément a permis un enrichissement en polyphénols de 2 à 4 fois des extraits de marc de chicorée. Un modèle permettant l'optimisation multicritère de ce procédé a été proposé en tenant compte de la quantité de polyphénols récupérés, de l'activité antioxydante des extraits et de la consommation d'énergie de l'équipement sur la base des conditions opératoires temps de traitement, débit de la phase aqueuse et ratio marc de chicorée-adsorbant.

**Mots clés :** polyphénols antioxydants, consommation d'énergie, co-produits, éco-procédés, optimisation, modélisation, extraction assistée par ultrasons, procédé intégré

---

## **Green processes for antioxidant polyphenols extraction from food industry by-product**

### **Abstract**

In a sustainable context, methodologies for multi-criteria optimization of green processes for the recovery of antioxidant polyphenols from by-products have been proposed, taking into account the total polyphenols yield, the antioxidant activity of the extracts obtained from chicory ground and the energy consumption of the equipment during processing time. Study on ultrasound-assisted extraction has helped to highlight the gains in processing time and energy through the application of ultrasounds. A comprehensive model was developed as a tool for multi-criteria optimization (total polyphenols yield, antioxidant activity and energy consumption) of extraction conditions (including time, temperature, solvent composition and power of ultrasounds). After preliminary studies on extract's enrichment using different adsorbents, the Amberlite XAD 16 resin was chosen as the most suitable for the adsorption of polyphenols extracted from chicory ground. An integrated process for simultaneous extraction and purification allowed enrichment in polyphenols of 2 to 4 times of chicory ground extracts. A model for multi-criteria optimization of this process has been proposed taking into account the amount of recovered polyphenols, the antioxidant activity of the extracts and the energy consumption of the equipment in function of operating conditions: processing time, aqueous phase flow and chicory ground-adsorbent ratio.

**Keywords:** antioxidant polyphenols, energy consumption, by-products, green processes, optimisation, modelisation, ultrasound-assisted extraction, integrated process



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>v</b>
<b>Résumé</b>	<b>vii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>ix</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xiii</b>
<b>Table des figures</b>	<b>xv</b>
<b>Liste des abréviations</b>	<b>xxi</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Synthèse bibliographique</b>	<b>5</b>
1.1 Déchets de l'industrie agroalimentaire et leur traitement . . . . .	6
1.1.1 Notions de pertes et gaspillages durant la chaîne alimentaire	7
1.1.2 Traitement actuel des déchets alimentaires . . . . .	9
1.1.3 Récupération et valorisation des déchets alimentaires : notion de co-produit . . . . .	10
1.1.4 Stratégie pour une valorisation durable de co-produits . .	11
1.2 Les co-produits agroalimentaires . . . . .	13
1.2.1 Panorama de co-produits issus des industries agroalimen- taires . . . . .	13
1.2.2 Co-produits de la région des Hauts-de-France . . . . .	15
1.3 Les polyphénols antioxydants . . . . .	19
1.3.1 Activité antioxydante des polyphénols . . . . .	20
1.3.2 Classification des polyphénols . . . . .	21
1.3.3 Dégradation des polyphénols antioxydants . . . . .	27
1.4 L'extraction solide-liquide . . . . .	28
1.4.1 Principes et mécanismes de l'extraction solide-liquide . .	29
1.4.2 Cinétique de l'extraction solide-liquide . . . . .	30
1.4.3 Paramètres influençant l'extraction solide-liquide . . . . .	33

1.5	Technologies conventionnelles pour l'extraction solide-liquide . . .	36
1.6	Procédés de purification et de concentration de biomolécules . . .	39
1.6.1	Adsorption sur support solide . . . . .	40
1.6.2	Chromatographie d'exclusion stérique . . . . .	48
1.6.3	Extraction liquide-liquide . . . . .	50
1.7	Vers une démarche de conception durable . . . . .	50
1.7.1	Les principes de la chimie verte et de l'ingénierie verte . . .	51
1.7.2	Les principes de l'éco-extraction du végétal . . . . .	51
1.8	Les technologies émergentes . . . . .	54
1.8.1	Extraction assistée par ultrasons (UAE) . . . . .	55
1.8.2	Extraction assistée par micro-ondes (EAM) . . . . .	59
1.8.3	Extraction par fluides supercritiques (EFS) . . . . .	61
1.8.4	Extraction par liquide pressurisé (ELP) . . . . .	64
1.8.5	Champs électriques pulsés (CEP) . . . . .	65
1.8.6	Décharge électrique de haute tension (DEHT) . . . . .	67
1.8.7	Procédé intégré d'extraction et d'adsorption . . . . .	68
1.8.8	Consommation d'énergie des technologies émergentes . . .	70
1.8.9	Comparaison de technologies émergentes . . . . .	72
1.8.10	Applications industrielles des technologies émergentes . . .	73
1.9	Conclusion et objectifs du projet . . . . .	76
<b>2</b>	<b>Matériels et méthodes</b>	<b>79</b>
2.1	Produits chimiques et fournisseurs . . . . .	80
2.2	Co-produits végétaux . . . . .	80
2.2.1	Les pelures de pommes de terre . . . . .	81
2.2.2	Les racines d'endives . . . . .	81
2.2.3	Le marc de chicorée . . . . .	81
2.3	Extraction à partir de trois co-produits . . . . .	84
2.3.1	Etude de l'extraction sur 3 co-produits végétaux . . . . .	84
2.3.2	Extraction assistée par ultrasons (UAE) . . . . .	85
2.3.3	Etude de l'influence de paramètres opératoires sur l'extraction d'antioxydants à partir de marc de chicorée . . . . .	86
2.3.4	Mesure de la consommation d'énergie des équipements . . .	90
2.3.5	Optimisation de l'extraction à partir du marc de chicorée . . .	90
2.3.6	Procédé sans maintien en température . . . . .	91
2.4	Enrichissement des extraits de chicorée par adsorption . . . . .	92
2.4.1	Purification des extraits par adsorption . . . . .	92
2.4.2	Intégration des procédés extraction-adsorption . . . . .	98
2.5	Techniques de mesures et d'analyses . . . . .	103
2.5.1	Matière sèche . . . . .	103

---

2.5.2	Polyphénols totaux et activité antioxydante : dosages spectrophotométriques . . . . .	103
<b>3</b>	<b>Extraction de polyphénols antioxydants</b>	<b>107</b>
3.1	Extraction à partir de trois co-produits . . . . .	109
3.2	Influence de paramètres opératoire sur l'extraction . . . . .	111
3.2.1	Influence du pH . . . . .	113
3.2.2	Influence du rapport solide-liquide . . . . .	115
3.2.3	Influence de la polarité du solvant . . . . .	116
3.2.4	Influence de la température, des ultrasons et du temps de contact . . . . .	119
3.2.5	Influence de l'agitation . . . . .	121
3.2.6	Conclusion intermédiaire . . . . .	123
3.3	Etude des pertes en solvant au cours du temps . . . . .	125
3.4	Stabilité soumis aux ultrasons et/ou au chauffage . . . . .	128
3.5	Mesure de la consommation d'énergie des appareils . . . . .	130
3.6	Optimisation de l'extraction à partir du marc de chicorée . . . . .	133
3.6.1	Données expérimentales pour la construction du modèle . . . . .	135
3.6.2	Modélisation des cinétiques de rendements en polyphénols totaux et de l'activité antioxydante des extraits durant l'extraction . . . . .	136
3.6.3	Modélisation de la cinétique de l'énergie consommée par l'équipement durant l'extraction . . . . .	141
3.6.4	Modèle global pour l'optimisation multicritère de l'extraction de polyphénols antioxydants . . . . .	146
3.6.5	Conclusion intermédiaire . . . . .	156
3.7	Procédé d'extraction sans maintien en température . . . . .	158
3.7.1	Conclusion intermédiaire . . . . .	162
3.8	Conclusion du chapitre . . . . .	164
<b>4</b>	<b>Récupération sélective des polyphénols du marc de chicorée</b>	<b>167</b>
4.1	Enrichissement des extraits de chicorée par adsorption . . . . .	168
4.1.1	Etude des résines Amberlite pour la récupération de polyphénols antioxydants issus de marc de chicorée . . . . .	169
4.1.2	Etude des cinétiques d'adsorption et de désorption . . . . .	173
4.1.3	Influence de la composition de l'éluant lors de la désorption . . . . .	176
4.1.4	Etude d'adsorption avec 2 colonnes en série . . . . .	178
4.1.5	Etude de l'équilibre d'adsorption . . . . .	186
4.1.6	Conclusion intermédiaire . . . . .	189
4.2	Procédé intégré d'extraction et d'adsorption . . . . .	189
4.2.1	Présentation du procédé intégré . . . . .	190

---

4.2.2	Etudes préliminaires . . . . .	192
4.2.3	Optimisation du procédé intégré . . . . .	196
4.2.4	Extraction et adsorption successives . . . . .	204
4.2.5	Conclusion intermédiaire . . . . .	209
4.3	Conclusion du chapitre . . . . .	210
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>213</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>217</b>
	<b>Publications dans des revues avec comité de lecture</b>	<b>239</b>
	<b>Communications</b>	<b>241</b>

# Liste des tableaux

1.1	Exemples d'origine des co-produits, sources et ingrédients cibles	14
1.2	Principaux adsorbants industriels, utilisations et caractéristiques [116, 117]	49
1.3	Les principes de la chimie verte et de l'ingénierie verte	52
1.4	Comparaison des technologies émergentes pour l'extraction de polyphénols à partir de diverses matrices végétales	74
2.1	Présentation des lots de marc de chicorée et leurs utilisations dans les diverses études	83
2.2	Propriétés des adsorbants	93
2.3	Présentation des extraits aqueux préparés à partir de marc de chicorée et leurs utilisations dans les études d'enrichissement	96
2.4	Présentation des ratios résine/liquide obtenus lorsque 1 g humide d'adsorbant est utilisé dans 20 mL de phase liquide (extrait de marc de chicorée pour les expériences d'adsorption, ou mélange eau-éthanol pour les expériences de désorption)	96
2.5	Expériences préliminaires à l'optimisation du procédé intégré pour le choix des paramètres opératoires	99
3.1	Consommation d'énergie des instruments de l'appareillage lors des extractions de polyphénols antioxydants du marc de chicorée	134
3.2	Domaine expérimental du plan d'expériences	136
3.3	Temps de préparation et énergie consommée associée présentés pour les 17 essais du plan d'expériences, données expérimentales	137
3.4	Valeurs de coefficients de régression pour chaque constante $K_i$ du modèle	140
3.5	Valeurs expérimentales et prédictions du modèle pour PT, AA et E pour l'ensemble du plan d'expériences	142
3.6	Résultats des simulations réalisés avec le modèle multicritère (toutes les simulations sont effectuées pour atteindre TP = 723 mg EAG/100g M.S., correspondant à 470 $\mu$ M TEAC en moyenne).	148

3.7	Comparaison entre les résultats obtenus lors de l'élaboration du plan d'expériences et ceux obtenus lors de l'expérience sans maintien en température . . . . .	163
4.1	Présentation des ratios résine/liquide obtenus lorsque 1 g d'adsorbant humide est utilisé dans 20 mL de phase liquide (extrait de marc de chicorée pour les expériences d'adsorption, ou mélange eau-éthanol pour les expériences de désorption) . . . . .	170
4.2	Teneur en polyphénols totaux et enrichissement des extraits obtenus après les opérations d'adsorption et de désorption à l'aide des cinq résines étudiées . . . . .	173
4.3	Rendements d'adsorption, de désorption et de récupération des polyphénols lors des études de l'influence de la proportion d'éthanol dans l'éluant sur les résines XAD 7 et XAD 16 . . . . .	178
4.4	Comparaison des résultats obtenus lors des expérience d'adsorption avec deux colonnes (résines XAD 16 et/ou XAD 7, 4 g de résine sèche par colonne, 4 h, 20 °C, 2 L.h <sup>-1</sup> , 500 mL d'extrait, élution de chaque colonne par 200 mL d'un mélange éthanol-eau (70/30, v/v), 2 mL.min <sup>-1</sup> ) . . . . .	184
4.5	Enrichissement en polyphénols des échantillons moyens d'éluant, représentatif des 144 premiers mL lors des désorptions pour chaque colonne d'adsorption avec 70 % éthanol (débit de 2 mL.min <sup>-1</sup> ) par rapport à l'extrait initial . . . . .	185
4.6	Modélisation des isothermes d'adsorption par les équations de Langmuir et de Freundlich : valeurs de capacité maximale d'adsorption ( $q_m$ ), constante de Langmuir ( $k_L$ ) et NRMSD (%), K et n sont des constantes empiriques du modèle de Freundlich . . . . .	188
4.7	Expériences préliminaires à l'optimisation du procédé intégré pour le choix des paramètres opératoires . . . . .	194
4.8	Domaine expérimental du plan d'expériences . . . . .	197
4.9	Valeurs expérimentales et prédictions du modèle pour PT, AA et E pour l'ensemble du plan d'expériences . . . . .	198
4.10	Valeurs des coefficients de régression pour chaque constante $Y_i$ du modèle . . . . .	199
4.11	Comparaison des procédés de récupération des polyphénols totaux : conventionnel avec extraction et adsorption successives et procédé intégré extraction-adsorption (10 g de marc, 1000 mL d'eau déminéralisée, 2,6 g d'adsorbant sec XAD 16) . . . . .	207

# Table des figures

1.1	Procédé de transformation des racines de chicorée et co-produits générés, au sein de l'usine Leroux (images issues du site internet Leroux [60]) . . . . .	17
1.2	Mécanisme d'action du BHT lors d'une réaction radicalaire et stabilisation de résonance du radical phénoxy [70] . . . . .	21
1.3	Structure chimique de base des acides phénoliques, des stilbènes et des lignanes [70, 73] . . . . .	24
1.4	Structure chimique de <i>trans</i> -resveratrol glucoside [77] . . . . .	25
1.5	Structure chimique de base des flavonoïdes [69] . . . . .	28
1.6	Appareillage Soxhlet . . . . .	39
1.7	Les isothermes d'adsorption en 5 grands types [116, 119] . . . . .	45
1.8	Effet des ultrasons sur la matrice végétale : observation au microscope électronique à balayage de graines de carvi et de feuilles de basilic. Images issues des publications scientifiques [140, 167]	57
	(a) Microscopie MES sur les graines de carvi : non traitées (1), après extraction conventionnelle (2) et après UAE : sonde US, 20 kHz après 30 min (3) et après 60 minutes (4) . . . . .	57
	(b) Microscopie MES sur les feuilles de basilic : glandes non traitées (1), après macération (2) et après UAE : sonde US, 25 kHz après 5 min (3) . . . . .	57
2.1	Marc de chicorée avant séchage . . . . .	82
2.2	Représentation schématique de l'équipement utilisé lors des extractions à ébullition de polyphénols antioxydants à partir de co-produits végétaux . . . . .	85
2.3	Représentation schématique de l'équipement utilisé lors des extractions solide-liquide de polyphénols antioxydants . . . . .	86
2.4	Sonotrode et extracteur en verre à l'échelle laboratoire utilisés lors de l'UAE . . . . .	87
2.5	Modification de l'appareillage lors des expériences sans maintien en température . . . . .	91

2.6	Structure chimique des résines Amberlite XAD 7, XAD 16, XAD 1180, XAD 2 et XAD 4 . . . . .	94
	(a) XAD 16, 1180, 2 et 4 . . . . .	94
	(b) XAD 7 . . . . .	94
2.7	Représentation schématique du dispositif expérimental pour le procédé intégré extraction-adsorption . . . . .	101
2.8	Installation laboratoire du procédé d'intégration extraction-adsorption	101
2.9	Les 10 premières fractions collectées lors de l'élution de la colonne	102
2.10	Courbe d'étalonnage pour la détermination de la concentration en polyphénols totaux . . . . .	105
2.11	Structure chimique du DPPH· . . . . .	105
2.12	Courbe d'étalonnage pour la détermination de l'activité antioxydante . . . . .	106
3.1	Représentation schématique de l'équipement utilisé lors des extractions à ébullition de polyphénols antioxydants à partir de co-produits végétaux . . . . .	109
3.2	Rendements en polyphénols totaux et activité antioxydante obtenus après la décoction de 3 co-produits avec différents solvants : 60 min, ratio solide-liquide 1/100 . . . . .	112
	(a) Rendements en polyphénols totaux . . . . .	112
	(b) Activité antioxydante . . . . .	112
3.3	Influence du pH sur le rendement en polyphénols totaux et l'activité antioxydante lors de l'extraction à partir de marc de chicorée (24 h, 30 °C, 160 tr.min <sup>-1</sup> , ratio solide-liquide 1/30) . . . . .	114
	(a) Rendements en polyphénols totaux . . . . .	114
	(b) Activité antioxydante . . . . .	114
3.4	Impact de la teneur en éthanol dans le solvant sur le rendement en polyphénols totaux et l'activité antioxydante du marc de chicorée (24 h, 30 °C, 160 tr.min <sup>-1</sup> , ratio solide-liquide 1/30) . . . . .	118
	(a) Rendements en polyphénols totaux . . . . .	118
	(b) Activité antioxydante . . . . .	118
3.5	Représentation schématique de l'équipement utilisé lors des extractions solide-liquide de polyphénols antioxydants . . . . .	119
3.6	Impact de la température, des ultrasons et du temps sur l'extraction des polyphénols totaux et l'activité antioxydante (eau, 2 h, 20 ou 70 °C, 160 tr.min <sup>-1</sup> , ratio solide-liquide 1/30, 0 ou 100 W) . . . . .	122
	(a) Rendements en polyphénols totaux . . . . .	122
	(b) Activité antioxydante . . . . .	122

3.7	Effet de l'agitation sur l'extraction des polyphénols totaux et l'activité antioxydante (eau, 4 h, 20 °C, 160 tr.min <sup>-1</sup> , ratio solide-liquide 1/40, 0 W . . . . .	124
	(a) Rendements en polyphénols totaux . . . . .	124
	(b) Activité antioxydante . . . . .	124
3.8	Suivi de la concentration des polyphénols totaux et de l'activité antioxydante de l'extrait au cours du temps pour différents teneurs en éthanol, différentes températures et puissances ultrasonores (150 min, 30 ou 60 % d'éthanol (vol.) dans le solvant, 40 ou 60 °C, 0 ou 100 W, 160 tr.min <sup>-1</sup> ) . . . . .	127
	(a) Polyphénols totaux . . . . .	127
	(b) Activité antioxydante . . . . .	127
3.9	Stabilité des polyphénols antioxydants au cours du temps lors de leur exposition aux ultrasons (150 min, 0 % éthanol, 40 °C, 100 W, 160 tr.min <sup>-1</sup> ) . . . . .	129
	(a) Polyphénols totaux . . . . .	129
	(b) Activité antioxydante . . . . .	129
3.10	Les différentes phases de consommation électrique par le bain-marie lors d'une expérience de 2 h à 60°C, 100 W et 0 % EtOH .	131
3.11	Comparaison entre les cinétiques expérimentales et prédites par le modèle des polyphénols totaux (les symboles représentent les valeurs expérimentales et les courbes représentent le modèle) . .	143
3.12	Comparaison entre les cinétiques expérimentales et prédites par le modèle de l'énergie consommée (les symboles représentent les valeurs expérimentales et les courbes représentent le modèle) . .	145
3.13	Surfaces de réponse présentant les influences du solvant et de la température sur PT, AA et E dans les conditions testées (US fixé à 50 W, temps fixé à $t = 60$ min) . . . . .	152
3.14	Surfaces de réponse présentant les influences de la puissance des US et du temps sur PT, AA ( $T$ fixée à 40 °C et $S$ fixé à 30 % d'éthanol dans le solvant) . . . . .	153
3.15	Surfaces de réponse présentant les influences de la puissance des US et du temps sur E pour deux températures différentes 20 et 60 °C ( $S$ fixé à 0 % d'éthanol dans le solvant) . . . . .	155
	(a) $T$ fixée à 20 °C . . . . .	155
	(b) $T$ fixée à 60 °C . . . . .	155
3.16	Surfaces de réponse représentant l'impact des ultrasons sur AA et E en fonction de la température et du temps ( $S$ fixé à 0 % d'éthanol)	157
3.17	Modification de l'appareillage lors des expériences sans maintien en température . . . . .	160

3.18 Evolution du rendement en polyphénols totaux, de l'activité antioxydante et de l'énergie lors de l'extraction sans maintien en température (4 h, eau, 100 W, 160 tr.min <sup>-1</sup> , ratio solide-liquide 1/40) . . . . .	161
(a) Rendements en polyphénols totaux . . . . .	161
(b) Energie . . . . .	161
3.19 Comparaison des cinétiques en rendements en polyphénols totaux entre les essais issus du plan d'expériences pour l'optimisation de l'extraction et l'expérience sans maintien en température (4 h, 160 tr.min <sup>-1</sup> , 100 W, eau) . . . . .	162
4.1 Rendement d'adsorption, de désorption, de récupération des composés phénoliques après adsorption puis désorption pour cinq résines différentes (24 h d'adsorption à partir de l'extrait de marc de chicorée à 20 °C suivi de 24 h de désorption à 20 °C avec un mélange éthanol-eau (70/30, v/v); 1 g de résine humide dans 20 mL de phase liquide) . . . . .	171
4.2 Cinétiques d'adsorption et de désorption des polyphénols totaux sur XAD 16 et XAD 7 avec un rapport adsorbant-phase liquide (extrait ou éluant) de 1/30, 1 h, 160 tr.min <sup>-1</sup> , 20 °C, mélange éluant : éthanol-eau, 70/30 (v/v). . . . .	175
(a) Concentration en polyphénols totaux restant dans l'extrait lors de l'adsorption . . . . .	175
(b) Concentration en polyphénols totaux récupérés dans l'éluant lors de la désorption . . . . .	175
4.3 Influence de la composition de l'éluant lors de la désorption des composés phénoliques de marc de chicorée des résines XAD 7 et XAD 16 (24 h de désorption, différents % (vol.) d'éthanol dans un mélange d'éluant eau-éthanol, ratio solide-liquide de 1/30, 20 °C, 160 tr.min <sup>-1</sup> ) . . . . .	177
4.4 Représentation schématique de l'équipement utilisé lors de l'adsorption avec 2 colonnes montées en série . . . . .	179
4.5 Evolution de la concentration en polyphénols totaux dans la phase aqueuse au cours du temps lors de l'étape d'adsorption en colonne (2 colonnes, 4 g de résines sèches XAD 7 et/ou XAD 16 par colonne, 4 h, 500 mL d'extrait, température ambiante, 2 L.h <sup>-1</sup> ) . . .	180

4.6	Evolution de la concentration en polyphénols totaux et de l'activité antioxydante en fonction du volume d'élution lors de l'étape de désorption de la 1e colonne (1e colonne dans le montage en série, 4 g de résine sèche XAD 16 par colonne, température ambiante, élution de chaque colonne par 200 mL d'un mélange éthanol-eau (70/30, v/v), 2 mL.min <sup>-1</sup> ) . . . . .	182
	(a) Concentration en polyphénols totaux . . . . .	182
	(b) Activité antioxydante . . . . .	182
4.7	Evolution de la concentration en polyphénols totaux en fonction du volume d'élution lors de l'étape de désorption de la 2e colonne (2e colonne dans le montage en série, 4 g de résines sèches XAD 7 et/ou XAD 16 par colonne, température ambiante, élution de chaque colonne par 200 mL d'un mélange éthanol-eau (70/30, v/v), 2 mL.min <sup>-1</sup> ) . . . . .	183
4.8	Isothermes d'adsorption à partir d'extrait de marc de chicorée à 20 °C et un ratio résine-liquide de 1/30, en utilisant XAD 16 . . . . .	187
4.9	Représentation schématique du dispositif expérimental pour le procédé intégré extraction-adsorption . . . . .	191
4.10	Exemple d'évolution de la concentration en polyphénols totaux dans la phase liquide au cours du procédé intégré extraction-adsorption (10 g de marc de chicorée, 1000 mL d'eau, 3 g d'adsorbant XAD 16, 1 L/h, 6 h) . . . . .	192
4.11	Exemple d'évolution de la concentration en polyphénols totaux et de l'activité antioxydante en fonction du volume d'éluant durant l'élution de la colonne à la fin du procédé intégré (mélange d'élution éthanol-eau, 70/30 (v/v), débit de 2 mL.min <sup>-1</sup> ) . . . . .	193
	(a) Evolution de la concentration en polyphénols totaux lors de l'élution de la colonne . . . . .	193
	(b) Evolution de l'activité antioxydante lors de l'élution de la colonne . . . . .	193
4.12	Surfaces de réponse pour PT, AA et E en fonction de la quantité de résine et du temps (débit fixé à 1L.h <sup>-1</sup> , données modèle) . . . . .	203
4.13	Evolution de la concentration en PT dans la phase aqueuse et E lors de l'extraction ▲ (0-120 min) et l'adsorption □ (180-300 min) et lors de la désorption ◆ pour E du procédé conventionnel (10 g de marc de chicorée, 1000 mL d'eau, 2,6 g d'adsorbant sec XAD 16, débit de 2,5 L.h <sup>-1</sup> (adsorption) et de 2 mL.min <sup>-1</sup> (désorption)) . . . . .	206
	(a) Extraction puis adsorption des polyphénols totaux . . . . .	206
	(b) Consommation d'énergie . . . . .	206

---

4.14	Evolution de la concentration en polyphénols totaux dans l'éluant durant la désorption ♦ (mélange d'éluant éthanol-eau, 70/30 (v/v), 200 mL, débit de 2 mL.min <sup>-1</sup> ) . . . . .	207
4.15	Comparaison de l'évolution de la concentration en polyphénols totaux lors du procédé conventionnel (extraction (0-120 min) suivie par l'adsorption (180-300 min)) et lors de l'expérience de validation du procédé intégré après 2 h (10 g de marc de chicorée, 1000 mL d'eau, 2,6 g d'adsorbant sec XAD 16) . . . . .	208

# Liste des abréviations

Abréviation	Désignation	unité
$a_0$ :	coefficient de régression pour les termes d'interception	
$a_1, a_2$ et $a_3$ :	coefficients de régression de premier ordre	
$a_{11}, a_{22}$ et $a_{33}$ :	coefficients de régression de second ordre	
$a_{12}, a_{13}, a_{23}$ et $a_{123}$ :	coefficients de régression des interactions	
$A_{t0}$ :	absorbance de la solution méthanolique de DPPH au temps 0 min	
$A_{tf}$ :	absorbance du mélange échantillon-DPPH après 30 min de réaction	
$A_{765}$ :	valeur d'absorbance à 765 nm	
$A$ :	activité antioxydante ou énergie consommée lors de l'application des ultrasons	( $\mu\text{mol/L TEAC}$ ) ou (kWh)
$AA$ :	Activité antioxydante	( $\mu\text{mol/L TEAC}$ )
$B$ :	activité antioxydante ou énergie consommée sans application des ultrasons	( $\mu\text{mol/L TEAC}$ ) ou (kWh)
$BHA$ :	butylhydroxyanisol	
$tBHQ$ :	tert-butyle hydroquinone	
$BHT$ :	butylhydroxytoluène	
$C_0$ :	rendement d'extraction initial, modèle de Peleg	$\text{mg.g}^{-1}$ (MS)
$C(t)$ :	rendement d'extraction à l'instant t modèle de Peleg	$\text{mg.g}^{-1}$ (MS)
$C_e$ :	concentration à l'équilibre du soluté, modèle de Langmuir	$\text{mg.L}^{-1}$
$CTrolox$ :	concentration en équivalent Trolox	$\text{mol/L TEAC}$
$Dx$ :	coefficient de diffusion moléculaire du soluté, loi de Fick	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$DPPH$ :	2,2-diphényl-1-picrilhydrazil	
$E$ :	Energie consommée	kWh
$EAG$ :	équivalent acide gallique	
$EAM$ :	extraction assistée par micro-ondes	
$EFS$ :	extraction par fluides supercritiques	
$ELP$ :	extraction par liquide pressurisé	
$EtOH$ :	éthanol	
$k_L$ :	constante de Langmuir, modèle de Langmuir	$\text{L.mg}^{-1}$
$k_{LO}$ :	facteur pré-exponentiel, modèle de Langmuir	$\text{L.mg}^{-1}$
$K_f$ :	constante de Freundlich (constante empirique)	$\text{mg.g}^{-1}$
$K_I$ :	coefficient dépendant de la vitesse maximale d'extraction, modèle de Peleg	$\text{min.g (MS).mg}^{-1}$
$K_2$ :	coefficient dépendant du rendement maximal d'extraction, modèle de Peleg	$\text{g (MS).mg}^{-1}$
$K_{I,PT}$ :	vitesse maximale d'extraction pour les polyphenols totaux	$\text{min}^{-1}$
$K_{I,AA}$ :	vitesse maximale d'extraction pour l'activité antioxydante	$\text{min}^{-1}$

$K_{2,PT}$ :	rendement maximal d'extraction pour les polyphénols totaux	mg EAG/100 g MS
$K_{2,AA}$ :	rendement maximal d'extraction pour l'activité antioxydante	mol/L TEAC
$K_3$ :	coefficient correspondant à l'énergie consommée durant la phase de préparation avant le début de l'extraction	kWh
$K_4$ :	coefficient correspondant à la vitesse de consommation d'énergie durant l'extraction	kWh/min
$l$ :	longueur de trajet optique de la cuvette de mesure	cm
LDL :	LDL : low density lipoproteins	
MS :	Matière sèche (%)	
Mw :	masse molaire	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$n$ :	constante empirique dépendant du système adsorbant/molécule (indice d'affinité entre molécule et adsorbant)	
NRMSD :	normalized root mean squared deviation	
PG :	propyl gallate	
PT(t) :	polyphénols totaux au temps $t$	mg EAG/100 g MS
PT :	polyphénols totaux	mg EAG/100 g MS
$Q_e$ :	teneur dans l'adsorbant à l'équilibre, modèle de Langmuir	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
$Q_{max}$ :	teneur maximale dans l'adsorbant, modèle de Langmuir	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
$R^2$ :	Coefficient de détermination	
S :	pourcentage d'éthanol dans le solvant	% vol
$t$ :	temps d'extraction	min ou h
T :	température	°C
TEAC :	trolox equivalent antioxidant capacity	mol
UAE:	extraction assistée par ultrasons	
US :	ultrasons	
UV :	ultraviolet	
% vol.:	pourcentage volumique	
X :	teneur en soluté du solide, loi de Fick	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{MS})$
$X_1$ (chapitre 3) :	variable indépendante, température (chapitre 3)	°C
$X_1$ (chapitre 4) :	variable indépendante, temps de process (chapitre 4)	h
$X_2$ (chapitre 3) :	variable indépendante, rapport eau-éthanol dans le solvant (chapitre 3)	% vol
$X_2$ (chapitre 4) :	variable indépendante, débit phase liquide (chapitre 4)	L/h
$X_3$ (chapitre 3) :	variable indépendante, puissance d'ultrasons (chapitre 3)	W
$X_3$ (chapitre 4) :	variable indépendante, quantité de résine (chapitre 4)	g sec
$Y_{PT}$ :	réponse, polyphénols totaux (chapitre 4)	mg EAG/100 g MS
$Y_{AA}$ :	réponse, activité antioxydante (chapitre 4)	mol/L TEAC
$Y_E$ :	réponse, énergie consommée (chapitre 4)	kWh
:	absorptivité molaire	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$





# Introduction générale

L'Organisation des Nations-Unis pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) a estimé qu'environ un tiers des aliments destinés à la consommation humaine dans le monde était perdu ou gaspillé chaque année. Ces déchets organiques sont, généralement, des parties du produit alimentaire principal. L'élimination de ces déchets représente à la fois un coût pour l'industriel et un impact négatif sur l'environnement. Les traitements classiques de gestion des déchets ne tiennent pas compte du potentiel de ces produits. Certains déchets organiques sont sources de molécules à haute valeur ajoutée, qui présentent un intérêt en industries agroalimentaire, cosmétique ou pharmaceutique. Pour qualifier de tels produits, le terme co-produit alimentaire est de plus en plus utilisé afin de notifier que ces déchets alimentaires sont, en réalité, des substrats intéressants pour la récupération de composés fonctionnels et que leur conversion en produits économiquement viables pourrait être une voie de valorisation intéressante. Les polyphénols antioxydants sont des molécules à haute valeur ajoutée et sont très souvent retrouvées dans les végétaux et leurs co-produits. Les molécules d'intérêt peuvent être récupérées à partir de sources végétales en ayant recours à l'extraction solide-liquide. Des procédés classiques sont couramment utilisés pour l'extraction des composés mais ces opérations requièrent généralement l'utilisation de solvants toxiques, des températures élevées, pendant des temps de traitement longs entraînant ainsi des consommations d'énergie importantes. Dans un contexte de développement durable, ces opérations pour la récupération de molécules doivent être améliorées afin de proposer un produit sûr, issu de technologies permettant la diminution des impacts environnementaux. C'est dans ce cadre que les principes pour l'éco-extraction du végétal ont été définis. Ils permettent d'établir les aspects à prendre en compte pour la mise en

place de stratégies durables pour la récupération de molécules d'intérêt. Ainsi, l'utilisation d'éco-procédés est préférée et des technologies émergentes se sont développées. Parmi celles-ci, l'extraction assistée par ultrasons s'est développée ces dernières années pour l'extraction de composés fonctionnels à partir de végétaux et, notamment, à partir de co-produits. Cette technologie s'est révélée efficace pour la récupération de polyphénols antioxydants, permettant de diminuer les temps d'extraction et d'utiliser des solvants respectueux de l'environnement et de qualité alimentaire. Cependant, souvent à la suite d'une opération d'extraction solide-liquide, il est nécessaire de concentrer et/ou de purifier les extraits en composés ciblés. Le procédé d'adsorption sur support solide s'est déjà montré efficace et bien adapté pour la récupération de polyphénols antioxydants et l'enrichissement des extraits. Récemment, un procédé intégrant les opérations d'extraction et d'adsorption a été développé et a permis l'amélioration des teneurs en polyphénols antioxydants des extraits. Malgré l'intérêt croissant pour les éco-procédés, peu de données concernant la consommation d'énergie pour de telles technologies sont disponibles. Dans une démarche d'éco-conception, il nous a semblé important d'intégrer ce paramètre pour l'optimisation d'éco-procédés pour la récupération de composés fonctionnels.

Les objectifs principaux de cette thèse seront de proposer une méthodologie pour l'optimisation multicritère d'éco-procédés pour la récupération de polyphénols antioxydants à partir de co-produits agroalimentaires, comme l'extraction assistée par ultrasons et le procédé intégré extraction-adsorption, en s'intéressant particulièrement aux rendements en polyphénols totaux, à l'activité antioxydante des extraits et à l'énergie consommée au cours de ces opérations, pour différentes conditions opératoires.

Notre intérêt s'est porté vers des co-produits régionaux et disponibles en quantité importante pour le développement de ces méthodologies. Un des objectifs du travail de cette thèse vise à proposer un modèle pour l'optimisation multicritère de l'extraction assistée par ultrasons de polyphénols antioxydants à partir d'un co-produit issu de racines de chicorée. Ce modèle devra permettre la description et la prédiction des cinétiques d'extraction des polyphénols totaux, de l'activité antioxydante des extraits, ainsi que de la consommation d'énergie de l'équipement tout au long de l'opération, et ce, pour différentes conditions opé-

ratoires (temps, température, composition du solvant et puissance d'ultrasons). Un autre objectif de ce travail concerne l'enrichissement des extraits de marc de chicorée. L'opération d'adsorption des composés phénoliques ainsi sera étudiée. Puis, l'étude d'un procédé intégrant les opérations d'extraction et d'adsorption sera menée pour l'obtention d'extraits plus riches en polyphénols antioxydants. Un modèle pour l'optimisation multicritère du procédé intégré sera développé pour permettre de décrire les quantités de polyphénols récupérés, l'activité antioxydante des extraits et la consommation d'énergie durant la totalité de l'opération, en fonction des conditions opératoires, à savoir le temps, le débit de la phase liquide et le ratio source végétale-adsorbant.

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire est réparti en 4 chapitres.

Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique présente une vue d'ensemble des déchets issus de l'industrie agroalimentaire et des stratégies mises en place pour la valorisation de tels déchets. La notion de co-produit agroalimentaire est abordée. Par la suite, des co-produits alimentaires sont présentés et notamment, des co-produits végétaux générés en importante quantité dans la région des Hauts-de-France. Puis, les polyphénols antioxydants sont présentés, ainsi que les principes et des procédés conventionnels utilisés en extraction solide-liquide. Ensuite, des procédés classiques de purification et de concentration sont introduits. Par la suite, les principes pour une démarche de conception durable pour la récupération de composés fonctionnels est présentée, et notamment les principes liés à l'éco-extraction du végétal. Enfin, des technologies émergentes, développées et utilisées pour une récupération propre, sûre et peu coûteuse des composés d'intérêt, sont présentées. Le chapitre se conclut par la définition des objectifs de ce travail de thèse.

Le second chapitre concerne les méthodes appliquées dans ce travail et le matériel utilisé dans les différentes études (extraction assisté par ultrasons, adsorption, procédé intégré extraction-adsorption).

Dans le troisième chapitre sont présentés et discutés les résultats obtenus lors des études de l'extraction de polyphénols antioxydants à partir de marc de chicorée. En tout premier lieu, une étude a été menée sur trois co-produits régionaux pour connaître leur potentiel en polyphénols antioxydants afin de sélectionner la source végétale la plus adaptée pour la suite des travaux. Puis,

une étude de l'influence de paramètres opératoires sur le rendement d'extraction d'antioxydants à partir de marc de chicorée est présentée. Par la suite, l'extraction assistée par ultrasons a été étudiée et une modélisation de la cinétique d'extraction de polyphénols antioxydants à partir de marc de chicorée ainsi que de la consommation d'énergie de l'équipement est proposée, en fonction des paramètres opératoires les plus influents, en vue d'une optimisation multicritère de l'extraction. Enfin, une étude sur un procédé d'extraction assistée par les ultrasons durant lequel la température n'est pas maintenue a été menée.

Le quatrième chapitre est dédié au développement de procédés pour l'enrichissement d'extraits en polyphénols antioxydants à partir de marc de chicorée. L'adsorption des extraits sur différents supports solides est étudiée et optimisée avant d'être intégrée à l'opération d'extraction. Les quantités de polyphénols récupérés, l'activité antioxydante des extraits et la consommation d'énergie du procédé intégré extraction-adsorption ont été évalués en fonction des conditions opératoires. Un modèle pour une optimisation multicritère du procédé intégré extraction-adsorption a été proposé.

Enfin, les conclusions générales de l'ensemble de ce travail, ainsi que des perspectives pour sa continuité, ont été apportées.

Chapitre **1**

# Synthèse bibliographique

La synthèse bibliographique s'attachera, en premier lieu, à donner un état des lieux sur les déchets organiques produits par l'industrie alimentaire et leurs voies de traitement. Puis, le concept de co-produits agro-alimentaires sera abordé. Des co-produits végétaux issus d'industries agroalimentaires de la région des Hauts-de-France feront l'objet du 2<sup>e</sup> point de la partie bibliographique, il s'agit des racines d'endives, du marc de chicorée et des pelures de pommes de terre. Ces co-produits sont sources de polyphénols antioxydants, famille de molécules présentées dans le 3<sup>e</sup> point de cette synthèse. Ensuite, le principe de l'extraction solide-liquide de biomolécules sera exposé et des procédés conventionnels utilisés pour ce type d'opération seront présentés. Puis, des procédés de purification et de concentration de molécules cibles seront abordés. Enfin, la dernière partie est consacrée à l'approche de l'éco-conception de procédés. Des technologies émergentes pour la récupération de molécules d'intérêt seront présentées ainsi que des études sur la consommation d'énergie.

## **1.1 Déchets de l'industrie agroalimentaire et leur traitement**

Depuis plusieurs années, la sécurité alimentaire est souvent évoquée en raison de la rareté des ressources naturelles, de la croissance de la population, des prix fluctuants des produits alimentaires, des changements climatiques et des déchets et pertes de nourriture [1]. Au cours des 50 prochaines années, non seulement l'augmentation de la population, mais aussi l'urbanisation croissante et l'augmentation des revenus apporteront une croissance rapide dans les industries de transformation des aliments et auront un impact sur les chaînes d'approvisionnement alimentaire partout dans le monde.

L'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) a mis en place un programme universel de développement durable à l'horizon 2030 [2], adopté lors de l'Assemblée Générale des Nations Unies en septembre 2015. De l'élimination de la pauvreté et de la faim, aux réponses face aux changements climatiques et à l'exploitation de nos ressources naturelles, l'alimentation et l'agriculture sont au cœur du Programme 2030. Parmi les 17 objectifs de déve-

loppement durable que comprend le programme, le 12<sup>e</sup> concerne la lutte contre la dégradation de la planète, en ayant recours à des modes de consommation et de production durables, en assurant la gestion durable des ressources naturelles et en prenant des mesures pour lutter contre les changements climatiques. Les ressources disponibles mais limitées pour nourrir la population mondiale, les pressions sur les ressources naturelles, et les questions environnementales deviendront des sujets incontournables dans les années à venir. Le prochain défi sera de garder un équilibre entre les besoins futurs et l'approvisionnement durable. Notre société est actuellement confrontée au double défi de l'épuisement des ressources et de l'accumulation des déchets conduisant à une augmentation rapide des coûts des matières premières et de la législation de plus en plus coûteuse et restrictive sur l'élimination des déchets.

### **1.1.1 Notions de pertes et gaspillages durant la chaîne alimentaire**

Les chaînes alimentaires démarrent avec la phase agricole, puis se poursuivent avec la transformation des produits et la vente au détail, et se terminent par la consommation des ménages. Du stade initial de la production agricole jusqu'au stade final de la consommation des ménages, des pertes et gaspillages alimentaires sont constatés tout au long de la chaîne alimentaire. Notamment, la transformation des aliments crée des déchets [3]. De plus, la majorité des systèmes de transformation des aliments ont été mis au point il y a au moins 20-30 ans (ou plus), lorsque l'élimination des déchets, en particulier dans les industries de légumes, de céréales et de transformation de fruits, n'avait pas l'importance qu'elle a aujourd'hui. Le développement de technologies et d'approches pour exploiter les flux de déchets n'était pas une priorité.

En 2011, la FAO a publié un premier rapport sur les pertes et gaspillage dans le monde [1] et a défini les notions de pertes alimentaires et de gaspillage alimentaire. Selon ce rapport, près d'un tiers de la production alimentaire dans le monde pour la consommation humaine est perdu ou gaspillé. Les pertes alimentaires par habitant en Europe sont estimées à 280-300 kg/an.

Les pertes alimentaires correspondent à la diminution de la masse des denrées

alimentaires comestibles constatée dans la chaîne alimentaire où sont précisément produits des aliments comestibles destinés à la consommation humaine. Les pertes alimentaires se vérifient aux stades de la production, de l'après récolte et de la transformation [1].

Les pertes constatées en bout de chaîne alimentaire (distribution et consommation finale) sont généralement appelées gaspillage alimentaire, se référant au comportement des distributeurs et des consommateurs. Les pertes et gaspillages alimentaires ne concernent que les produits qui sont directement destinés à la consommation humaine, à l'exclusion des aliments pour animaux ou autres produits qui ne sont pas comestibles [1].

Dans cette étude, la FAO a également classé les différents types de pertes et gaspillages alimentaires. Les chaînes alimentaires des produits végétaux et animaux ont été divisées en cinq niveaux [1].

Les gaspillages issus de la chaîne alimentaire pour les produits végétaux sont :

1. Production agricole : pertes dues à des dégâts mécaniques et/ou à des rejets durant les opérations de récolte, tri après récolte, *etc...*
2. Opérations après récolte et stockage : pertes dues aux rejets et aux détériorations durant les opérations de manipulation, de stockage et de transport entre le lieu d'exploitation agricole et les lieux de distribution.
3. Transformation : pertes dues aux rejets et aux détériorations durant les opérations de transformation industrielle et domestique comme, par exemple, la production de jus, la mise en boîte et la panification.
4. Distribution : pertes et gaspillages constatés au stade de la commercialisation des produits comme, par exemple, les marchés de gros, les supermarchés, les commerçants/détaillants et les marchés de produits frais.
5. Consommation : pertes et gaspillages constatés au stade de la consommation par les ménages.

Les pertes alimentaires génèrent un gaspillage des ressources utilisées au stade de la production, telles que les terres, l'eau, l'énergie et les intrants, et génèrent des émissions de gaz à effet de serre qui pourraient être évitées [1, 4]. Généralement, de faibles pertes sont associées à une meilleure efficacité de la

chaîne d'approvisionnement alimentaire, ou à une réutilisation des ressources plus efficace, une diminution des besoins de stockage, des distances de transport plus courtes et une moindre consommation d'énergie.

Divers procédés de l'industrie alimentaire (transformation, conditionnement, transport et stockage) dans leur forme actuelle, sont très inefficaces compte tenu du volume de déchets qu'ils génèrent lors de leurs différentes étapes. Ces déchets sont principalement de nature organique et sont caractérisés par une forte demande biologique en oxygène (DBO), une forte demande chimique en oxygène (DCO), des variations dans leur composition et leur pH, en raison de variations saisonnières et de processus de manutention. Ces déchets conduisent à des contaminations bactériennes dues à leur forte teneur en eau, ainsi qu'à des problèmes de gestion de l'élimination et au coût associé. Les stratégies logistiques actuelles pratiquées dans l'industrie alimentaire sont incapables de faire face aux obstacles de la gestion des déchets [5].

### 1.1.2 Traitement actuel des déchets alimentaires

La législation relative à la gestion des déchets en Europe a commencé dans les années 1970 avec la Communauté économique européenne, le précurseur de l'UE, en essayant de définir des «déchets» comme base pour élaborer des lois et des règlements relatifs à la production, la manutention, le stockage, le transport et l'élimination des déchets en réduisant au minimum les effets néfastes liés à la production de déchets sur la santé et l'environnement. Au sens juridique, les déchets alimentaires sont traités de la même manière que les déchets normaux, non dangereux, si et seulement s'ils ne présentent pas de propriétés qui peuvent les rendre dangereux, excepté pour les déchets de sous-produits animaux [5].

L'élimination de ces déchets représente à la fois un coût pour l'industriel et un impact négatif potentiel sur l'environnement [3, 6].

Parmi les méthodes de gestion des déchets par les industriels, les plus courantes sont [7] :

- Valorisation en alimentation animale : il s'agit de la pratique la plus traditionnelle [7].
- La mise en décharge : c'est la méthode d'élimination des déchets solides

la plus commune pour de nombreuses communautés car elle est la moins chère [8–10].

- Epannage : les déchets alimentaires avec une teneur élevée en minéraux peuvent être utilisés comme engrais [7].
- Conversion en biocarburant : les déchets alimentaires contiennent une grande quantité de composants organiques qui pourraient être transformés en énergie et ensuite récupérés sous forme de chaleur ou d'électricité [5, 11].
- Compostage : en conditions aérobie, la matière organique d'origine animale ou végétale se décompose en matériaux avec des chaînes moléculaires plus courtes et relativement stables [5, 12].

La gestion des déchets issus de l'industrie alimentaire peut inclure plusieurs traitements avec chacun leurs avantages et leurs inconvénients. Certaines voies de gestion des déchets se révèlent prometteuses, tant pour leur impact environnemental que pour la valorisation des déchets. La nécessité d'éviter à la fois les déchets et de trouver de nouvelles ressources renouvelables conduit à de nouvelles et prometteuses voies de recherche quand à la gestion des déchets alimentaires.

### **1.1.3 Récupération et valorisation des déchets alimentaires : notion de co-produit**

Les procédés classiques de gestion des déchets tels que l'alimentation des animaux ou le compostage ne fournissent qu'une utilisation partielle des déchets et ne tiennent pas compte du potentiel de ré-utilisation des produits. Certains déchets contiennent des molécules à haute valeur ajoutée tels que les flavonoïdes, les protéines, les sucres, les biopolymères ou les acides gras [13]. Pour cette raison, le terme co-produit alimentaire est de plus en plus utilisé afin de notifier que les déchets alimentaires sont, en réalité, des substrats intéressants pour la récupération de composés fonctionnels et que leur conversion en produits économiquement viables pourrait être une option intéressante [3, 14, 15]. Cette méthodologie pourrait réduire de façon significative les niveaux de déchets ali-

mentaires et créer de nouvelles opportunités et des bénéfices. Ainsi, la réduction des déchets alimentaires grâce à la valorisation de co-produits par la récupération de leurs composés à forte valeur est un moyen important d'accroître la durabilité des systèmes de production alimentaire.

Les co-produits sont des produits secondaires issus de processus de transformation de matière première végétale ou animale en produit alimentaire. La directive 2008/98/CE du parlement européen et du conseil a défini les sous-produits comme "substance ou objet issu d'un processus de production dont le but premier n'est pas la production dudit bien[...]" [16]. Bien souvent, il s'agit de la partie inutilisable de la matière première pour la préparation des produits alimentaires, c'est-à-dire des fanes, épluchures, pépins ou noyaux pour les produits végétaux, et des peaux, carcasses, graisses, plumes, coquilles pour les animaux [17]. Ces co-produits se caractérisent par une grande hétérogénéité et contiennent des quantités intéressantes de molécules à haute valeur ajoutée telles que les protéines, les sucres et les lipides [18]. Cependant, ces quantités sont généralement plus faibles que celles contenues dans la source initiale.

#### 1.1.4 Stratégie pour une valorisation durable de co-produits

La Stratégie de Récupération Universelle, présentée en 2012 par Galanakis, présente cinq étapes pour le développement d'un procédé économiquement viable, durable et sûr pour la récupération des composés d'intérêt à partir des co-produits [14]. Dans la suite de cette section, la méthodologie à suivre a été décrite pour les co-produits issus des végétaux.

L'approche globale pour concevoir une stratégie de valorisation durable doit tenir compte des paramètres tels que [14] :

- la minimisation des déchets avant le processus de récupération
- l'abondance et la distribution des déchets alimentaires à la source de leur production (les industries agroalimentaires)
- la collecte et le mélange des co-produits alimentaires afin de minimiser les variations des teneurs de leurs composés
- le développement d'une ligne de production à proximité, mais non dans

l'industrie alimentaire afin de garantir à la fois un transport minimum et assurer leur contrôle

- le développement de méthodologies fournissant des rendements élevés pour la récupération des différents composés et diminuer les quantités de produits dans l'environnement
- la séparation non destructive des composés intéressants, leur récupération dans les flux industriels, et leur réutilisation dans différents produits
- l'utilisation de solvants verts
- la bonne gestion des étapes et des technologies sélectionnées
- la préservation des propriétés fonctionnelles des composés de la source au produit final
- le développement de produits qualitatifs avec une concentration constante de composés cibles et aux caractéristiques sensorielles stables.

Ainsi, les cinq étapes à suivre pour développer la Stratégie de Récupération Universelle, d'après l'étude de Galanakis sont définis comme suit [14] :

1. Pré-traitement macroscopique : ajustement de la matrice végétale selon la teneur en eau, l'activité enzymatique et la perméabilité des tissus bio-ressources (broyage, séchage, *etc...*).
2. Séparation des macro- (fibres, pectines, *etc...*) et micro-molécules (molécules antioxydantes par exemple) : par précipitation alcoolique, ultrafiltration, *etc...*
3. Extraction : transfert de matière et extraction des composés d'intérêt (à l'aide de solvants d'extraction, fluides supercritiques, *etc...*, ou intensifié par des technologies émergentes). Cette étape sera décrite plus longuement dans la section Extraction solide-liquide 1.4.
4. Isolation et purification : isolation des composés d'intérêt des molécules co-extraites (adsorption, chromatographie d'affinité, d'échange d'ions). Cette étape sera décrite plus longuement dans la section Procédés de purification 1.6.
5. Produit final : mise en forme du produit final par séchage, encapsulation, *etc...*

## 1.2 Les co-produits agroalimentaires

La mise en place d'une stratégie durable de valorisation des co-produits permettrait de qualifier ces sous-produits, non plus de déchets, mais bel et bien de produits à part entière, sources de composés d'intérêt.

### 1.2.1 Panorama de co-produits issus des industries agroalimentaires

Les co-produits issus de l'industrie agro-alimentaire peuvent être classés en deux catégories selon leur origine animale ou végétale, et sept sous-catégories [1, 14]. Pour chaque sous-catégorie, des exemples de co-produits et de leurs composés fonctionnels sont présentés dans le tableau 1.1.

Notre étude concerne la récupération sélective de molécules fonctionnelles, les polyphénols antioxydants, à partir de co-produits végétaux issus de l'industrie agroalimentaire régionale. Trois co-produits, issus de végétaux largement cultivés et disponibles en grande quantité en région des Hauts-de-France, ont été étudiés pour leur potentielle valorisation. Il s'agit des pelures de pommes de terre, des racines d'endives et du marc de chicorée. D'après le tableau 1.1, ils font partis de la catégorie racines et tubercules.

Origine	Sources	Molécules d'intérêt	Références
<b>Végétale</b>			
Céréales	Son de riz	Protéines, Polyphénols	Schmidt <i>et al.</i> [19]
	Paille de blé	Hemicellulose	Sun <i>et al.</i> [20]
	Poussières de malt	Glucose, arabinose, galactose	Fischer et Bipp [21]
Racines et tubercules	Pelures de pommes de terres	Polyphénols	Wijngaard <i>et al.</i> [22]
	Racines d'endives	Sesquiterpènes lactones, polyphénols	Kisiel et Michalska [23]
	Pelures de carottes	$\beta$ -carotène, polyphénols	Chantaro <i>et al.</i> [24]
	Racines de chicorée	Polyphénols Sesquiterpènes lactones Inuline	Liu <i>et al.</i> [25] Schmidt <i>et al.</i> [26] Park <i>et al.</i> [27]
Oléagineux et légumineuses	Graines de tournesols	Phytostérols	Copeland and Belcher [28]
	Co-produits d'huile d'olive Germe de soja	Polyphénols, pectines Phytostérols	Galanakis <i>et al.</i> [29] Copeland and Belcher [28]
Fruits et légumes	Co-produits d'Aronia	Anthocyanines	Gálvan D'Alessandro <i>et al.</i> [30]
	Marc de raisin	Polyphénols	Schieber <i>et al.</i> [17]
	Pelures de mangue	Polyphénols, Carbohydrates, Pectines	Parniakov <i>et al.</i> [31]
	Pelures de grenade Marc de pommes	Polyphénols, Lignines Pectine Polyphénols	Hasnaoui <i>et al.</i> [32] Wu <i>et al.</i> [33] Pingret <i>et al.</i> [34]
<b>Animale</b>			
Viande	Sang bovin	Peptides	Nedjar-Arroume <i>et al.</i> [35]
	Co-produits poulet	Protéines	Tahergorabi <i>et al.</i> [36]
Marin	Co-produits poissons	Protéines, lipides	Gehring <i>et al.</i> [37]
	Carapaces de crevettes et de crabes	Chitosane et chitine	Tzoumaki <i>et al.</i> [38]
Produits laitiers	Lactosérum de fromage	$\beta$ -Lactoglobuline, $\alpha$ -Lactalbumine	El-Sayed et Chase [39]

TABLEAU 1.1 – Exemples d'origine des co-produits, sources et ingrédients cibles

### 1.2.2 Co-produits de la région des Hauts-de-France

Les industries agro-alimentaires représentent le premier secteur industriel en France [40]. Ces industries génèrent chaque année plusieurs tonnes de co-produits d'origines végétale et animale. Ces produits constituent les déchets organiques. En 2008, les industries agro-alimentaires ont produit 805 000 tonnes de déchets organiques [41]. Les régions Nord-Pas-de-Calais et Picardie ont, quant à elles, produit plus de 71 000 et 21 000 tonnes de déchets organiques, respectivement, au cours de l'année 2008 [41].

#### Les racines d'endives

Les endives (*Cichorium endivia* L.) sont cultivées en Europe pour leurs feuilles, très souvent consommées en salade. La région des Hauts-de-France est la première région productrice d'endives en France avec une production de 164 000 T de chicons et de 237 000 T de racines d'endives [42].

Après la récolte des feuilles d'endives pour la consommation des ménages, les racines peuvent être "forcées" pour produire de nouvelles feuilles ou sont considérées comme des déchets lorsqu'elles ne peuvent plus produire de feuilles. Les racines d'endives sont un co-produit brut, n'ayant pas subi de transformation industrielle. Elles sont sources de sesquiterpènes lactones et de composés phénoliques [23, 43, 44]. Les sesquiterpènes lactones sont une famille de molécules comptant de nombreux composés et participent au goût amer des racines, propriété liée à l'appétit et la digestion chez l'être humain [43, 45, 46]. Ces composés sont intéressants du point de vue chimique et chimiotaxonomique, et montrent des effets anti-tumoraux, anti-leucémiques, cytotoxiques et des activités antimicrobiennes [43]. Les propriétés des polyphénols seront plus longuement présentées dans la section 1.3.

#### Le marc de chicorée

La région des Hauts-de-France est la première région productrice de chicorée à café en France [42]. En 2012, la région Nord-Pas-de-Calais a produit 84 % de la production française de chicorée à café, soit 114 300 T de racines [47]. Les racines de chicorée, de la variété *Cichorium intybus* L. var. *sativum* et appartenant

à la famille des *Asteraceae*, sont cultivées et transformées pour être utilisées principalement comme substitut de café dans des boissons [48].

Les racines de chicorée sont principalement source d'inuline [49–51]. L'inuline est un polysaccharide couramment utilisé dans divers produits alimentaires pour le remplacement des matières grasses et la réduction de calories [51], comme modificateur de texture dans des produits laitiers [52]. L'inuline est présente dans la racine à hauteur de 13 % dans la peau et de 15 % dans la chair [53].

De nombreuses études ont été menées sur l'extraction de l'inuline à partir des racines de chicorée pour la valorisation de ce polysaccharide [27, 54–56].

Les racines de chicorée contiennent également dans leur composition des polyphénols [25, 49, 57, 58]. Des teneurs de l'ordre de 10 à 30 g/kg de polyphénols totaux ont été retrouvées dans les racines [43].

Des sesquiterpènes lactones sont également retrouvés dans la composition des racines de chicorée avec des teneurs comprises entre 300 et 2200 mg/kg [26, 43, 45, 46, 59].

Le procédé de transformation des racines de chicorée utilisé au sein de l'usine Leroux, située à Orchies (59), génère plusieurs types de co-produits [60]. Il est représenté sur la figure 1.1 et peut se décomposer ainsi :

1. Après la récolte des racines de chicorée, celles-ci sont lavées et découpées en lamelles. Durant cette étape, des fines d'aspiration et des lamelles ne répondant pas au critère de taille, sont écartées de la chaîne de transformation.
2. Puis les lamelles sont séchées durant plusieurs heures pour avoir un taux d'humidité d'environ 10 %, garantissant une bonne conservation. Les lamelles ainsi séchées, sont appelées cossettes. Durant cette étape, des fines de cossettes sont générées, elles sont issues du tamisage et du cyclonage des cossettes.
3. Une fois séchées, les cossettes sont torréfiées et concassées. Des particules de tailles variables sont obtenues et sont utilisées dans divers produits.
4. A la suite du concassage, les grains torréfiés obtiennent une extraction aqueuse durant 1 h à près de 90 °C. La phase liquide est récupérée et

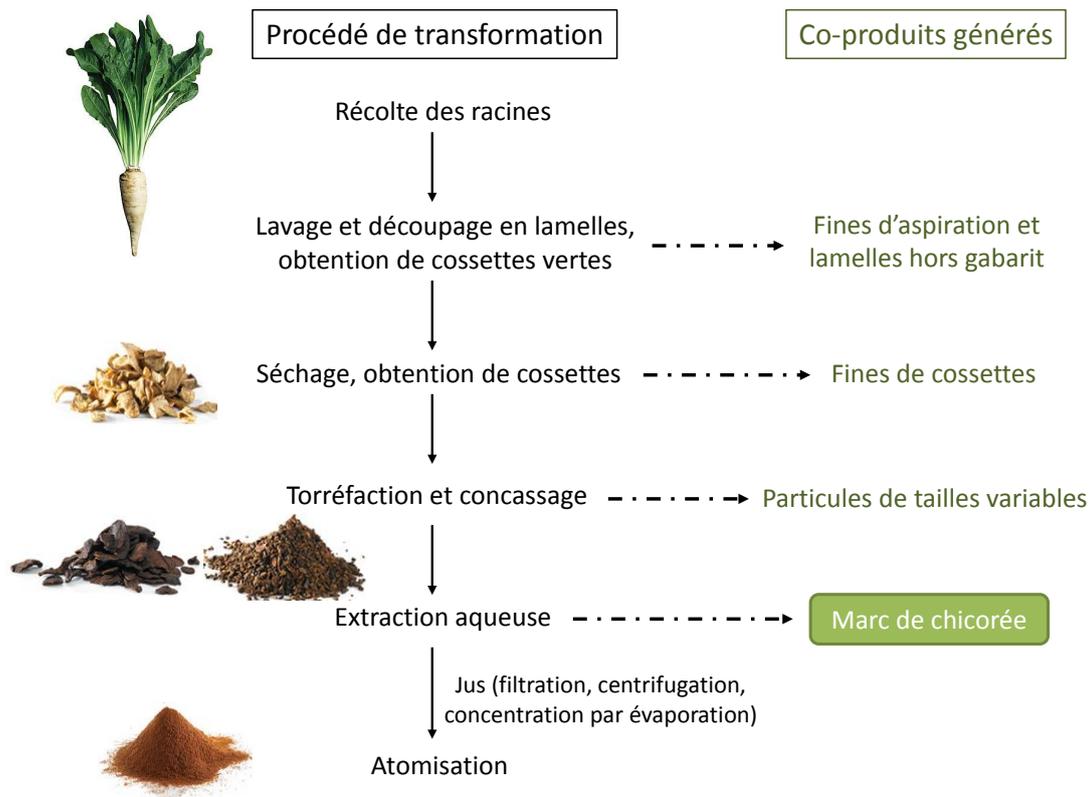


FIGURE 1.1 – Procédé de transformation des racines de chicorée et co-produits générés, au sein de l'usine Leroux (images issues du site internet Leroux [60])

sera mise en forme pour obtenir le produit final alors que la phase solide sera écartée. La phase solide restante est le marc de chicorée.

- Enfin, le jus récupéré subit une dernière étape de transformation pour obtenir l'un des produits finaux. Le jus liquide de chicorée est filtré, centrifugé, concentré par évaporation et enfin, séché par atomisation.

Notre étude s'est particulièrement intéressée au co-produit marc de chicorée. Le marc de chicorée est produit à hauteur de 15 000 T par an durant le procédé de transformation de Leroux (donnée de l'industriel Leroux) et est actuellement valorisé en alimentation animale. L'intérêt de trouver une autre voie de valorisation de ce co-produit a été suscité. De plus, à notre connaissance, aucune étude sur la valorisation de ce co-produit n'a été menée.

## Les pelures de pommes de terres

En 2014, 8 millions de tonnes de pommes de terre ont été produites en France et près de 2,4 millions étaient destinées aux industries de transformation pour l'alimentation humaine. L'essentiel de la production (90 %) de pommes de terre destinée à l'industrie de transformation est issu de la région des Hauts-de-France [61]. Durant le procédé de transformation, des co-produits sont générés à chaque étape [61] :

1. La première étape concerne le tri et la calibration des pommes de terre. Cette première étape génère des co-produits issus des écarts de triage : tubercules difformes, hors calibre. Il n'y a pas de données disponibles quant au volume de co-produits générés.
2. Une fois triées, les pommes de terre sont épierrées, lavées et pelées. Les co-produits générés durant cette phase sont les pelures et l'amidon. L'amidon, obtenu après centrifugation des eaux après la découpe, représente 40 000 T MS/an en France et les pelures issues d'un pelage vapeur sont générées à hauteur de 145 000 T MS/an en France.
3. Puis, les pommes de terre pelées sont parées, lavées, découpées et blanchies. Les co-produits issus du screening sont les tubercules tachés, les fausses coupes. Ces co-produits sont générés à hauteur de 130 000 T MS/an en France.
4. Enfin, elles subissent une dernière étape de transformation pour obtenir leur forme finale (friture, surgélation, ensachage, *etc...*).

Notre étude s'est plus particulièrement intéressée aux pelures de pommes de terre. Les pelures étudiées sont issues d'un procédé de pelage à la vapeur durant leur transformation au sein de l'industrie McCain à Harnes (62).

De nombreuses études sur la composition des pelures de pommes de terre ont été menées. Elles sont sources de composés phénoliques, de glycoalcoïdes, de polysaccharides non amyliques, d'acides gras insaturés [62, 63]. Les polyphénols et les glycoalcoïdes contenus dans les pommes de terre ont une concentration plus importante dans la peau que dans la chair [63].

A dose élevée (entre 2 et 5 mg de glycoalcoïdes total/kg), les glycoalcoïdes ont un effet toxique sur les bactéries, virus, champignons, insectes, animaux et

humains [64]. Une dose comprise entre 3 et 6 mg de glycoalcaloïdes total/kg peut être létale [65]. Cependant, à plus faible dose, les glycoalcaloïdes présentent des effets bénéfiques tels que des effets antipyrétiques, antiallergiques, antiinflammatoires, des activités antibiotiques à l'encontre de bactéries pathogènes, de virus, de champignons. Ils montrent également des effets dans la destruction de cellules cancéreuses humaines [64]. Les directives de sécurité indiquent qu'une consommation journalière de 200 à 300 g de pommes de terre contenant approximativement 20 mg de glycoalcaloïdes total/100 g de pommes de terre n'a pas d'effets toxiques [64, 65].

### 1.3 Les polyphénols antioxydants

Les polyphénols, ou composés phénoliques, sont des métabolites secondaires des plantes, et sont des acteurs importants de la qualité sensorielle et nutritionnelle des fruits, des légumes et d'autres plantes [66]. Ces composés possèdent un noyau aromatique portant un ou plusieurs groupes hydroxyles, libres ou engagés avec un substituant et leurs structures peuvent varier de celle d'une molécule phénolique simple à celle d'un polymère complexe de masse moléculaire élevée [66]. Ces composés, appartenant à l'un des groupes phytochimiques le plus largement représenté, sont d'une importance physiologique et morphologique considérable chez les plantes. En tant que grand groupe de composés chimiques bioactifs, ils ont des fonctions biologiques diverses. Ils peuvent, entre autres, agir comme phytoalexines (composés phytochimiques accumulés par certains tissus végétaux en réponse à une attaque par des micro-organismes), antiappétents, attractifs pour les pollinisateurs, jouant un rôle dans la pigmentation des plantes, comme agents antioxydants et de protection contre la lumière UV [67]. Ces propriétés bioactives font que ces composés jouent un rôle important dans la croissance des plantes et leur reproduction, en fournissant une protection efficace contre les agents pathogènes et les prédateurs, en plus de contribuer aux caractéristiques de couleur et sensorielles des fruits et légumes [66]. Dans les aliments, les composés phénoliques peuvent contribuer à l'amertume, l'astringence, la couleur, la saveur, l'odeur et la stabilité à l'oxydation des produits [68].

Les composés phénoliques ne sont pas répartis uniformément dans les plantes au niveau tissulaire et cellulaire. Les composés phénoliques insolubles se retrouvent dans les composants de parois cellulaires, alors que des composés phénoliques solubles sont compartimentés dans les vacuoles des cellules végétales. Au niveau du tissu, les couches externes de plantes contiennent des niveaux plus élevés de composés phénoliques que celles situées dans leurs parties internes. Les composés phénoliques de la paroi cellulaire, tels que les lignines et les acides hydroxycinnamiques sont reliés à divers composants cellulaires. Ces composés contribuent à la résistance mécanique des parois cellulaires et jouent un rôle de régulation de la croissance des plantes et dans la morphogenèse et la réponse cellulaire au stress et à des agents pathogènes [68].

De part leurs fonctions biologiques diversifiées, et notamment grâce à leur propriété antioxydante, les polyphénols peuvent être utilisés dans la prévention de nombreuses maladies associées à un stress oxydatif, telles que le cancer ou les maladies neurodégénératives et cardiovasculaires. De plus, les polyphénols modulent l'activité d'une large gamme d'enzymes et de récepteurs cellulaires [69]. Les composés phénoliques permettent également la réduction de l'oxydation *in vitro* des lipoprotéines de basse densité (low density lipoproteins LDL) [70]. Dans le secteur alimentaire, les composés phénoliques, toujours grâce à leurs propriétés antioxydantes, peuvent être utilisés dans la prévention de l'oxydation et du rancissement des aliments contenant des quantités élevées de lipides [71, 72].

### 1.3.1 Activité antioxydante des polyphénols

Les effets bénéfiques des polyphénols sont, bien souvent, attribués à leur activité antioxydante, c'est-à-dire, notamment, à leur capacité à piéger les radicaux libres [70]. Cette capacité à piéger les radicaux libres est principalement liée au nombre et à l'accessibilité des groupements hydroxyles [70, 72]. Les polyphénols antioxydants ont la capacité de donner un atome d'hydrogène au radical libre, donnant lieu à la formation d'une espèce oxydée plus stable et moins disponible pour promouvoir l'auto-oxydation. L'équation 1.1 présente

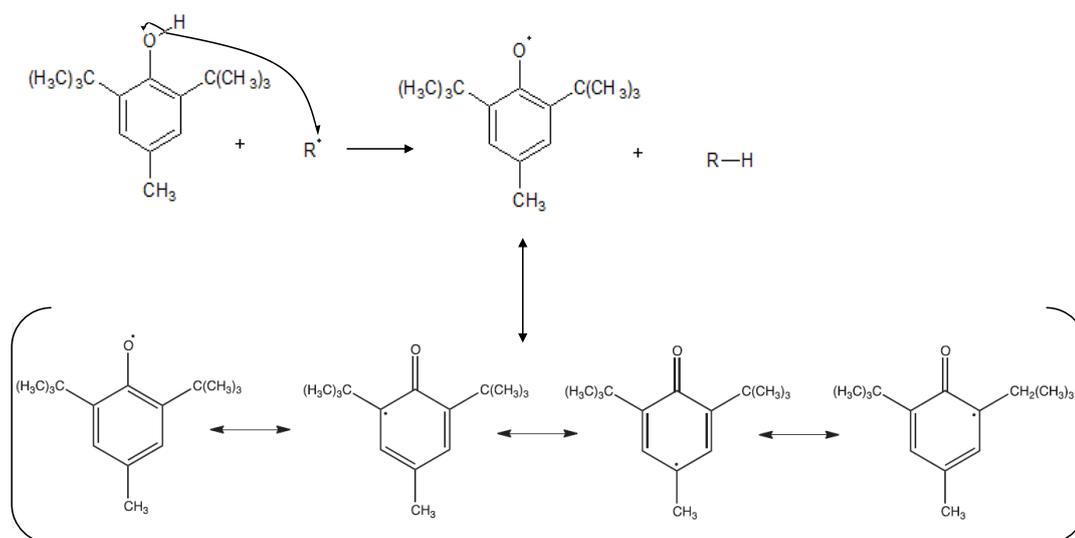


FIGURE 1.2 – Mécanisme d'action du BHT lors d'une réaction radicalaire et stabilisation de résonance du radical phénoxy [70]

l'une des voies d'action des antioxydants.



Le radical phénoxy ainsi formé est stabilisé par la délocalisation de son électron non apparié autour de l'anneau aromatique. Un exemple est présenté sur la figure 1.2, représentant l'action du BHT (hydroxytoluène butylé) lors d'une réaction radicalaire. L'effet de la concentration en antioxydants sur les taux d'auto-oxydation dépend de nombreux facteurs, notamment la structure de l'antioxydant, les conditions d'oxydation, et la nature de l'échantillon oxydé [70].

### 1.3.2 Classification des polyphénols

Les polyphénols peuvent être classés en fonction de leur origine, qu'elle soit naturelle ou synthétique. La plupart des antioxydants utilisés en industrie sont d'origine synthétique. Or, la possible toxicité des antioxydants synthétiques et la tendance actuelle à utiliser des produits naturels a provoqué un intérêt croissant pour les antioxydants d'origine naturelle ces dernières années. Dans la

partie qui va suivre, seulement les polyphénols d'origine naturelle, c'est-à-dire issu de plantes, seront présentés. On peut toutefois mentionner que, parmi les polyphénols d'origine synthétique et autorisés pour une utilisation alimentaire, les plus connus sont le BHA (hydroxyanisole butylé), le BHT (hydroxytoluène butylé), le PG (propyle gallate) et le TBHQ (*tert*-butylhydroquinone) [72].

Une classification des polyphénols d'origine naturelle en 4 grandes catégories est proposée ci-dessous [69, 70, 72] :

- les acides phénoliques,
- les stilbènes,
- les lignanes
- les flavonoïdes

### Acides phénoliques

Ces composés peuvent être divisés en deux catégories : les dérivés de l'acide hydroxybenzoïque et les dérivés de l'acide cinnamique. Leurs structures chimiques sont présentées dans la figure 1.3.

Les acides hydroxybenzoïques existent fréquemment sous forme d'esters ou de glucosides dans la plante. Ils peuvent être des composants de structure complexe par condensation des formes simples, comme dans le cas des tanins hydrolysables (gallotanins dans les mangues et ellagitanins dans les fruits rouges comme les fraises, les framboises, et mûres) ou de structure plus simple comme l'acide gallique ou l'acide protocatéchique [69, 73]. La teneur en acides hydroxybenzoïques dans les plantes comestibles est généralement très faible, à l'exception de certains fruits rouges, radis noirs, et oignons, qui peuvent présenter des concentrations de plusieurs dizaines de milligrammes par kilogramme de poids frais. Le thé, par exemple, est une source importante d'acide gallique : les feuilles de thé peuvent contenir jusqu'à 4,5 g/kg de poids frais. Puisque les acides hydroxybenzoïques, à la fois libres et estérifiés, ne se retrouvent que très peu dans les plantes consommées par les humains, ils ont été peu étudiés et ne sont pas actuellement considérés comme d'un grand intérêt nutritionnel [69].

Les acides hydroxycinnamiques se retrouvent plus couramment dans les plantes que les acides hydroxybenzoïques. Le degré d'hydroxylation du cycle

benzénique et son éventuelle modification par des réactions secondaires sont un des éléments importants de la réactivité chimique de ces molécules. De plus, l'existence d'une double liaison dans la chaîne latérale conduit à deux séries d'isomères (*cis* et *trans*) dont les propriétés biologiques peuvent être différentes. Les acides hydroxycinnamiques les plus représentés sont les acides coumarique, caféique et férulique. Ces acides sont rarement trouvés à l'état libre et ils sont généralement combinés à d'autres molécules organiques, comme par exemple des sucres, conduisant alors à des glucosides [73, 74]. L'acide caféique, à la fois sous forme libre et estérifié, se retrouve de façon quasi universelle chez les végétaux [73]. L'acide caféique et l'acide quinique peuvent se combiner pour former de l'acide chlorogénique, qui se trouve dans de nombreux types de fruits (par exemple dans la pomme [73]) et avec des concentrations élevées dans le café [74]. L'acide férulique est l'acide phénolique le plus abondant dans les grains de céréales : sa teneur dans les grains de blé est d'environ 0,8 à 2 g/kg de matière sèche, ce qui peut représenter jusqu'à 90 % des polyphénols totaux [75, 76]. Par ailleurs, les acides hydroxycinnamiques peuvent être transformés en monolignols par réduction chimique et participer alors à la formation des lignines.

### Stilbènes

Les stilbènes sont présents en faibles quantités dans l'alimentation humaine. Leur structure chimique est présentée dans la figure 1.3. Le principal représentant est le resvératrol, qui existe sous forme isomérique *cis* et *trans*, et sous forme glycosylée. Dans les plantes, la forme principale est *trans*-resveratrol-3-O- $\beta$ -D-glucoside et est présentée dans la figure 1.4. Il est produit par les plantes en réponse à l'infection par des agents pathogènes ou à des conditions de stress [77]. Il a été détecté dans plus de 70 espèces de plantes, y compris les raisins, les baies et les arachides. La peau des raisins rouges est particulièrement riche en resvératrol (50-100 g/kg) [78], ce qui contribue à une concentration relativement élevée de resvératrol dans le vin rouge et le jus de raisin (jusqu'à 7 mg/L d'aglycones et 15 mg/L de glycosides dans le vin rouge) [79, 80]. Le *trans*-resveratrol a gagné en intérêt ces dernières années grâce à sa capacité à inhiber ou retarder un

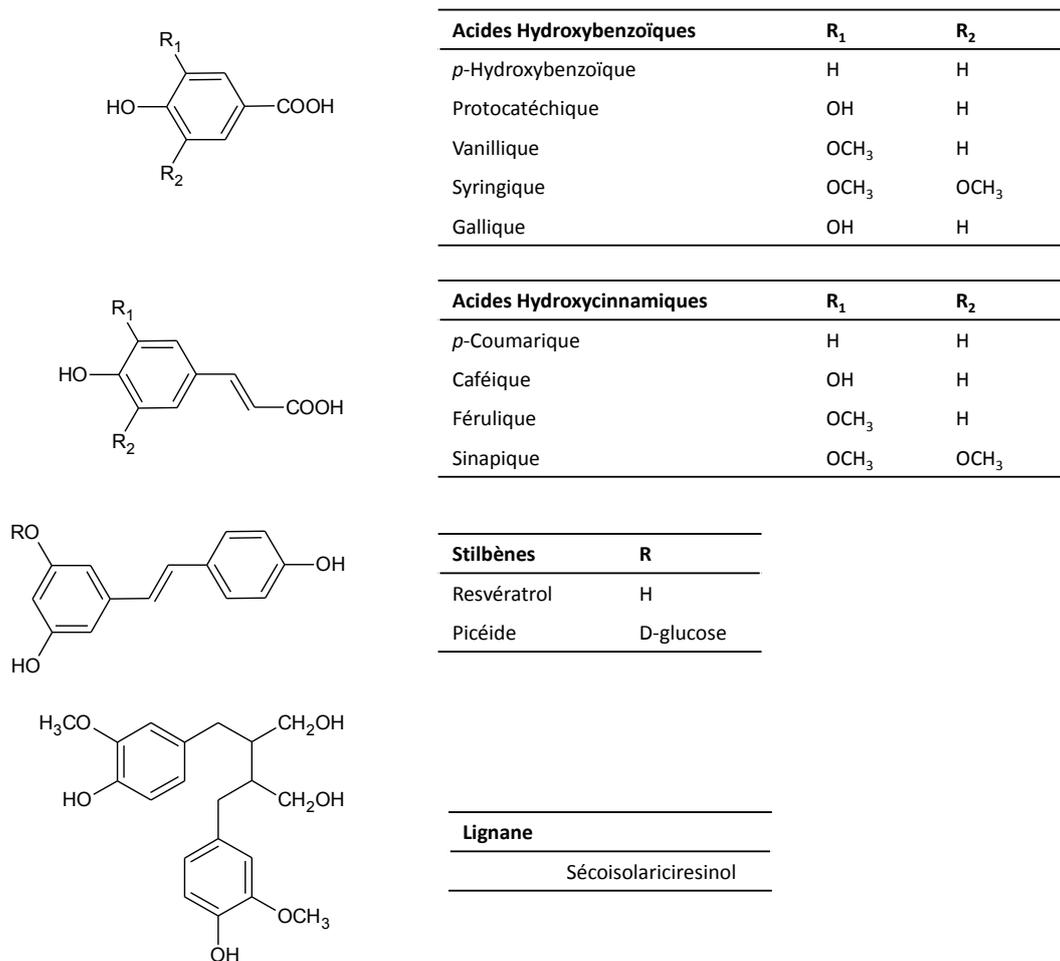
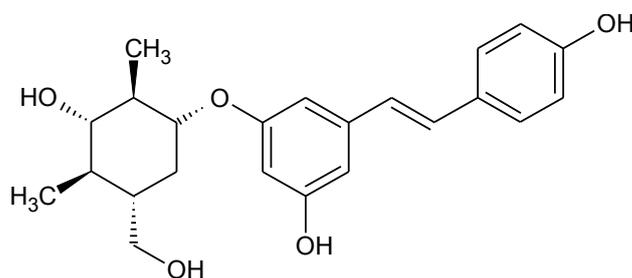


FIGURE 1.3 – Structure chimique de base des acides phénoliques, des stilbènes et des lignanes [70, 73]

grand nombre de maladies animales, notamment les maladies cardiovasculaires et les cancers [72]. Le resvératrol peut également être utilisé pour prévenir ou minimiser l'oxydation des lipides dans les produits pharmaceutiques, retarder la formation de produits d'oxydation toxiques, maintenir des qualités nutritionnelles et prolonger la durée de conservation des produits pharmaceutiques [72].

FIGURE 1.4 – Structure chimique de *trans*-resveratrol glucoside [77]

### Lignanes

Les lignanes sont formées par deux unités de phénylpropane, et sont essentiellement présentes dans la nature à l'état libre, tandis que leurs dérivés glycosidiques sont peu répandus. Leur structure chimique est présentée figure 1.3. Le lin représente la principale source alimentaire de lignanes, contenant jusqu'à 3,7 g/kg de matière sèche de sécoisolaricirésinol [72]. D'autres sources céréales, graines, fruits et certains végétaux, contiennent également ce lignane mais les concentrations retrouvées dans les graines de lin sont presque 1000 fois supérieures par rapport aux autres sources. Les lignanes sont métabolisées en entérodiol et entérolactone par la microflore intestinale [81].

### Flavonoïdes

Les flavonoïdes ont une structure phénolique benzopyrane et apparaissent dans les plantes, en particulier les plantes alimentaires. La famille des flavonoïdes peut être divisée en six sous-classes en fonction de la structure de l'hétérocycle central et son degré d'oxydation [69, 72] : les flavones, les flavanones, les flavan-3-ols, les isoflavones, les anthocyanidines et les flavonols. Plus de 6000 molécules ont été identifiées chez les plantes. Les six sous-classes des flavonoïdes sont représentées sur la figure 1.5.

Les flavonols représentent les flavonoïdes les plus présents dans les aliments. Les molécules les plus représentatives de cette famille sont le kaempférol et la quercétine. Les principales sources de flavonols sont les oignons (jusqu'à 1,2

g/kg de matière fraîche), les choux frisés, les poireaux, les brocolis et les bleuets. Le thé et le vin rouge contiennent également jusqu'à 45 et 30 mg/L de flavonols, respectivement. Ces composés sont présents sous leur forme glycosylée. Le sucre associé est souvent du glucose ou du rhamnose, mais d'autres sucres peuvent intervenir [70].

Les flavones sont les flavonoïdes les moins fréquents dans les végétaux. Le persil et le céleri représentent les seules sources alimentaires importantes de flavones. De grandes quantités de flavones polyméthoxylées ont été retrouvées dans la peau des citrons. Ces flavones polyméthoxylées sont les flavonoïdes les plus hydrophobes [70, 81].

Les flavanones sont généralement glycosylés par un disaccharide. Les flavanones sont présents en concentrations élevées dans les agrumes, et également présents dans les tomates et certaines plantes aromatiques comme la menthe, mais en concentrations plus faibles. Par exemple, la naringénine est principalement retrouvée dans le pamplemousse, l'hespérétine dans les oranges et l'ériodictyol dans les citrons. Les parties solides d'agrumes, en particulier la partie spongieuse blanche (albédo) et les membranes séparant les segments, ont une très forte teneur en flavanone ; le fruit entier peut en contenir jusqu'à 5 fois plus qu'un verre de jus d'orange [70, 81].

Les isoflavones se trouvent presque exclusivement chez les légumineuses. Le soja et ses produits transformés représentent la principale source d'isoflavones, et contiennent les trois principales molécules (génistéine, daidzéine et glycitéine). Le soja contient entre 140 et 1530 mg d'isoflavones par kg de matière fraîche et le lait de soja peut en contenir entre 12 et 130 mg/L [82]. Les isoflavones sont sensibles à la chaleur et sont souvent hydrolysés en glycosides au cours du traitement et du stockage industriel, tels que la production de lait de soja [82].

Parmi les anthocyanidines, le groupe le plus connu est celui des anthocyanines, qui sont des pigments solubles dans l'eau, responsables de la couleur rouge, bleue et violette des fruits, légumes, fleurs et autres tissus végétaux [83]. Les anthocyanines sont largement présents dans l'alimentation humaine : elles se trouvent dans le vin rouge, certaines variétés de céréales et certains légumes (choux, haricots, oignons, radis), mais sont plus abondantes dans les fruits, et en particulier dans les fruits rouges. La teneur en anthocyanines dans les aliments

est généralement proportionnelle à l'intensité des couleurs, et peut atteindre jusqu'à 4 g/kg de matière fraîche dans le cassis ou les mûres. Les anthocyanines se trouvent principalement dans la peau, à l'exception de quelques fruits rouges (cerises et fraises) pour lesquels on les trouve également dans la chair. Le vin peut contenir jusqu'à 350 mg/L d'anthocyanines qui se transforment en diverses structures complexes lorsque le vin vieillit [84, 85].

Les flavan-3-ols existent sous forme monomérique (catéchines) et polymérique (proanthocyanidines). Les formes polymériques résultent de la condensation des flavanols et représentent le groupe des tanins condensés. Contrairement à d'autres classes de flavonoïdes, les flavanols ne sont pas glycosylés dans les aliments. Les principaux flavanols présents dans les fruits sont la catéchine et l'épicatéchine, alors que la gallocatéchine, l'épigallocatéchine et le gallate d'épigallocatéchine se trouvent surtout dans le thé [81]. Les catéchines sont présentes dans de nombreux fruits comme les abricots (250 mg/kg de matière fraîche) et les cerises (250 mg/kg de matière fraîche). Le thé vert (jusqu'à 800 mg/L) et le chocolat (jusqu'à 600 mg/L) sont les sources les plus riches en catéchines, qui sont également présentes dans le vin rouge (jusqu'à 300 mg/L). Les proanthocyanidines, aussi connues comme tanins condensés, sont des dimères, oligomères et polymères de catéchines. Il est très difficile d'évaluer la teneur en proanthocyanidines des aliments car leurs structures et leurs poids moléculaires sont très divers : par exemple dans les pommes à cidre, le degré de polymérisation varie entre 4 et 11 [86]. Les proanthocyanidines sont responsables du caractère astringent des fruits (raisins, pommes, petits fruits, etc) et des boissons (vin, cidre, thé, bière, etc), et de l'amertume du chocolat [87].

### 1.3.3 Dégradation des polyphénols antioxydants

La structure chimique des composés phénoliques leur confère une grande capacité d'oxydation. En conséquence, ils sont d'excellents antioxydants. Ils peuvent s'autooxyder à l'air ou en présence de métaux et ils peuvent également être très rapidement oxydés par réaction enzymatique dès que l'intégrité des végétaux est perturbée [73]. La dégradation des polyphénols antioxydants se passe généralement durant un processus d'oxydation et donne un grand nombre

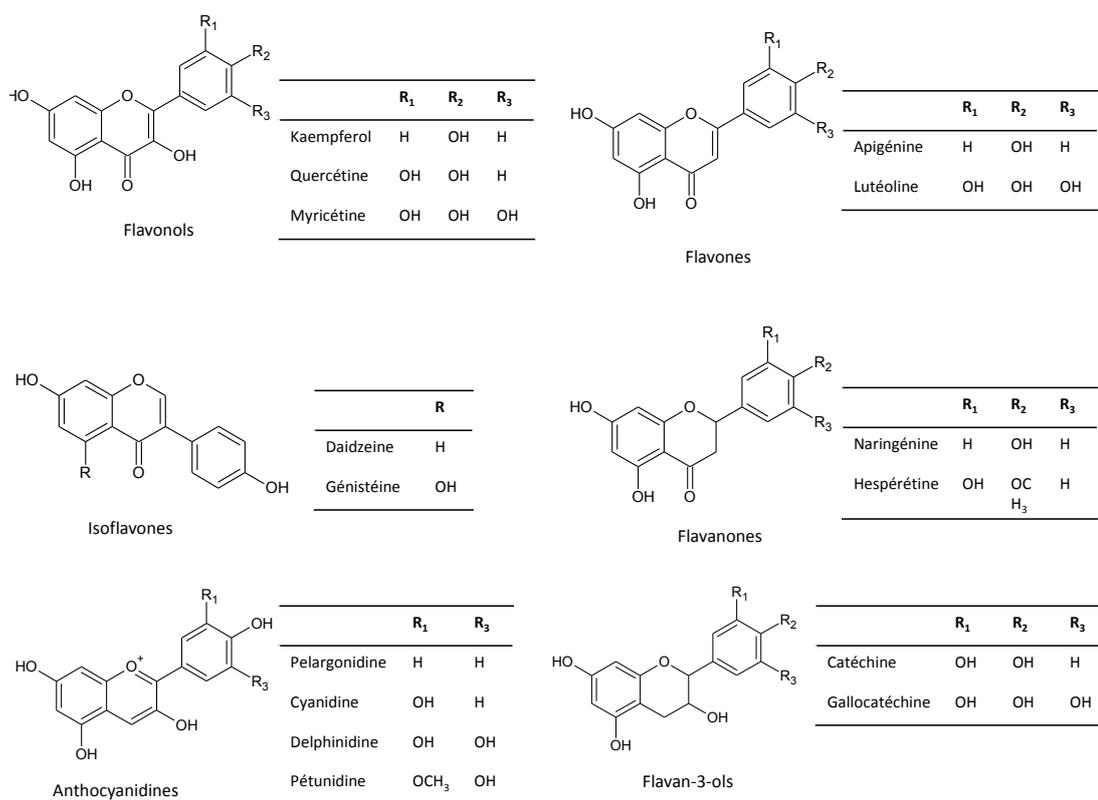


FIGURE 1.5 – Structure chimique de base des flavonoïdes [69]

de produits, et particulièrement des dimères d'antioxydants [81]. Ces dimères peuvent être produits par la formation de radicaux phénoxyles suivie par un réarrangement radicalaire et d'une réaction de couplage avec un autre radical.

Des études ont montré qu'une exposition prolongée à certaines températures, à l'oxygène, à des facteurs alcalins, à la lumière ou à des hydroperoxydes induit une dégradation des polyphénols [88].

## 1.4 L'extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide est l'une des opérations unitaires les plus anciennes et la plus utilisée dans les industries pharmaceutiques, agro-alimentaires, cosmétiques et parfumeries. Elle désigne la solubilisation d'un ou plusieurs solutés d'une matrice solide à l'aide d'un solvant liquide. Elle est utilisée soit pour

éliminer des substances indésirables comme les toxines ou les contaminants, soit pour extraire des composés d'intérêts [89].

### 1.4.1 Principes et mécanismes de l'extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide est une opération physique de transfert de matière entre une phase solide, qui contient la substance à extraire et une phase liquide, le solvant d'extraction [90]. Suite au contact entre le solvant et le solide hétérogène, les substances ayant une affinité pour le solvant sont solubilisées et passent de la phase solide vers la phase liquide. Au cours de l'extraction, leurs concentrations diminuent dans la phase solide et augmentent dans la phase liquide. Le transfert de matière se réalise par diffusion moléculaire. L'extraction est un processus non stationnaire qui s'arrête au moment où s'établit un équilibre entre les deux phases. Cependant si le solvant est continuellement renouvelé, la diffusion se poursuit jusqu'à épuisement de la phase solide [91]. Les constituants recherchés peuvent être soit les substances solubles, soit le résidu solide. L'extraction n'est pas une opération sélective. En plus des molécules ciblées, d'autres substances sont également extraites à partir de la phase solide vers le solvant [14].

Au cours de l'extraction plusieurs étapes successives peuvent être distinguées [90] :

- pénétration du solvant dans la matrice solide,
- dissolution du soluté dans le solvant,
- diffusion du soluté vers l'extérieur de la matrice solide,
- transfert du soluté vers le coeur de la phase liquide.

La solution obtenue est appelée extrait. La matière solide obtenue après évaporation du solvant est aussi appelée extrait ou extrait sec. La source solide épuisée après l'extraction contient très peu ou pas de soluté. Elle est appelée raffinat ou résidu. Après l'extraction, l'extrait obtenu est séparé du solide épuisé par sédimentation, filtration ou centrifugation. Finalement, un extrait sec peut être obtenu par un séchage approprié (atomisation ou lyophilisation, par exemple). Dans certains cas, la matière végétale est prétraitée avant l'extraction pour amé-

liorer le contact entre les phases. Le séchage, le broyage et le morcellement sont souvent utilisés comme opérations de prétraitement.

### 1.4.2 Cinétique de l'extraction solide-liquide

Le transfert du soluté dans la phase liquide exige un certain temps pour arriver à l'équilibre entre les deux phases solide et liquide. La vitesse de transfert, ou vitesse d'extraction, caractérise la vitesse globale du transfert de matière. La vitesse d'extraction peut être exprimée en terme de masse de solutés dissous par unité de temps ou par la variation de la fraction de ces molécules dans le solide par unité de temps [90]. La vitesse de transfert est régie par trois processus élémentaires que sont :

- la dissolution du soluté au sein des particules solides par le solvant : elle est fonction de l'état de la matière solide et de la surface d'échange,
- la diffusion du soluté vers l'extérieur de la particule : elle est commandée essentiellement par le gradient de concentration à l'interface solide-liquide. Si le système est à l'équilibre, aucun échange de matière n'a lieu. Si les conditions d'équilibre ne sont pas atteintes, une des phases cède du soluté à l'autre de façon à ce que le système s'approche de l'équilibre,
- la diffusion du soluté contenu dans la solution au contact du solide vers la masse restante de solvant.

Le potentiel de transfert propre à chaque phase s'exprime par la différence positive entre la concentration moyenne du soluté dans la phase considérée et sa concentration à l'interface. A toute expression définissant le potentiel d'échange correspond un coefficient de transfert, qui dépend des propriétés physico-chimiques du système et des conditions hydrodynamiques [92].

La description mathématique de l'extraction solide-liquide est très complexe à cause de nombreuses difficultés :

- la forme irrégulière de la source solide ;
- la polydispersion de la phase solide (particules de tailles différentes) ;
- la structure spécifique de chaque source solide ;
- l'anisotropie du solide dans certains cas ;

- le changement de la structure au cours de l'extraction (gonflement considérable de la matrice végétale suite à la pénétration du solvant);
- les variations de la teneur de la substance d'intérêt dans la source solide;
- l'extraction simultanée compétitive d'autres substances du solide;
- l'influence du traitement préliminaire mécanique ou thermique.

Il est donc pratiquement impossible de prédire exactement la vitesse d'extraction dans un système non étudié. Deux solutions sont envisageables :

- proposer une modélisation mathématique avec plusieurs hypothèses simplificatrices mais ne correspondant pas vraiment à la situation réelle d'extraction,
- réaliser une approche expérimentale pour chaque couple solide-liquide afin de trouver les meilleures conditions opératoires en variant les paramètres opératoires du procédé (l'expression de la concentration en fonction du temps de contact entre les deux phases permet de décrire la cinétique d'extraction).

Plusieurs modèles ont été développés pour simuler les situations réelles et représenter au mieux les caractéristiques du transfert de matière entre les deux phases. La durée de l'extraction solide-liquide est déterminée par l'étape la plus lente qui contrôle la vitesse de l'opération. Le plus souvent il s'agit de l'étape de diffusion interne dans la matrice végétale. Ainsi, le modèle diffusionnel est souvent utilisé pour la description mathématique de l'extraction [93, 94].

### Modèle diffusionnel

Le concept de vitesse de diffusion à l'intérieur d'une matrice solide est difficile à étudier. Dans les situations pratiques, les conditions sont non-stationnaires, avec une concentration du soluté qui varie avec le temps et la position dans la particule. Cette diffusion est généralement décrite par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C(t, z)}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} \quad (1.2)$$

où  $C$  est la concentration du soluté dans le solide,  $D$  le coefficient de diffusion moléculaire du soluté ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $z$  est la position à l'intérieur de la matrice solide

(m),  $t$  est le temps (s).

Cette équation est valide pour la diffusion d'un soluté dans un corps poreux rigide à condition que la structure soit considérée comme quasi homogène et macroscopiquement isotrope. Dans le cas de la matière végétale, le coefficient de diffusion moléculaire utilisé habituellement est un coefficient de diffusion apparent qui tient compte de la porosité de la matrice solide [95].

Une résolution analytique est accessible lorsque le transfert est supposé monodirectionnel et le coefficient de diffusion constant. Par contre, dans le cas où celui-ci est variable, des résolutions numériques sont nécessaires. Ce modèle physique est bien adapté pour décrire l'extraction à partir de particules de forme et taille uniformes. Cependant il est difficile d'utiliser un tel modèle dans les cas de taille et forme irrégulières des particules et lorsque la structure, la forme et la taille des particules changent considérablement au cours de l'extraction pour différentes raisons : gonflement de la matrice végétale sous l'action du solvant, agglomération des particules ou réduction de leur taille et modification de leur structure provoquées par l'application d'ultrasons ou par des collisions dans le cas d'agitation importante. Dans des cas aussi complexes, il s'avère plus pratique d'utiliser des équations empiriques comme le modèle de Peleg.

### Modèle de Peleg

Le modèle de Peleg a été proposé pour la description du processus de sorption (déshydratation / réhydratation) [96]. Même si ce modèle ne dérive pas des lois physiques, l'intérêt de son application pour décrire le transfert de matière a été démontré par plusieurs chercheurs [97, 98]. En raison de la similitude entre les cinétiques de l'extraction et de la sorption, il est possible de modéliser la cinétique d'extraction en utilisant l'équation de Peleg, adaptée pour l'extraction solide-liquide [97] :

$$C(t) = C_0 + \frac{t}{K_1 + K_2 \cdot t} \quad (1.3)$$

où  $t$  est le temps d'extraction,  $C_0$  est la concentration initiale,  $C(t)$  est la concentration à l'instant  $t$ ,  $K_1$  est un coefficient dépendant de la vitesse maximale d'extraction et  $K_2$  est un coefficient dépendant de la concentration maximale.

### 1.4.3 Paramètres influençant l'extraction solide-liquide

De nombreux paramètres peuvent influencer une opération d'extraction solide-liquide. Il est important de les maîtriser afin d'assurer une extraction efficace. Dans ce paragraphe, certains paramètres opératoires pouvant influencer l'extraction de polyphénols seront plus particulièrement présentés. L'extraction fait partie des premières étapes pour isoler les composés phénoliques. Une procédure d'extraction efficace permettrait d'optimiser les rendements d'extraction et de garantir le maintien de la stabilité des polyphénols.

#### Nature du solvant

Les aspects élémentaires dans le choix d'un solvant d'extraction sont la solubilité et la diffusivité des composés ciblés dans le solvant d'extraction. Ainsi, la nature du solvant est très importante pour pouvoir extraire les molécules d'intérêt et il doit posséder une grande capacité de dissolution des substances sans toutefois les altérer. Une faible viscosité du solvant favorise sa pénétration dans la matrice solide ainsi que le transfert de matière au sein de la phase liquide. Les aspects de coût, sécurité, toxicité et durabilité doivent également être pris en compte [99].

Actuellement, dans le secteur de l'extraction de substances naturelles, les solvants les plus utilisés sont l'hexane, le cyclohexane, le méthanol et moins fréquemment le dichlorométhane et l'acétone. Un grand nombre de ces solvants organiques sont inflammables, très volatils et toxiques (cancérogènes, mutagènes, etc...). Ils posent donc des problèmes de sécurité ainsi que des problèmes environnementaux. Les solvants tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'eau ainsi que leurs mélanges sont largement utilisés pour l'extraction des composés phénoliques. Les mélanges extraient souvent mieux les substances ciblées que les solvants purs [66, 67, 100, 101]. Néanmoins, l'eau, l'éthanol et leurs mélanges sont les plus couramment utilisés lorsque les extraits sont destinés à la consommation humaine, puisqu'ils sont exempts de toxicité, considérés comme des solvants de qualité alimentaire, abondants, et peu coûteux [102].

### **pH d'extraction**

La polarité de nombreuses molécules varie avec le pH du solvant. Par conséquent, leur solubilité peut dépendre également de l'acidité ou de la basicité du solvant. L'acidification du solvant est souvent utilisée afin [68] :

1. d'augmenter la stabilité des polyphénols,
2. d'améliorer la dissolution des polyphénols,
3. de favoriser la dénaturation des membranes cellulaires,
4. de faciliter la solubilisation des polyphénols et leur diffusion au travers de la matrice végétale.

Par exemple, Sheabar et Neeman ont constaté un rendement maximal d'extraction des polyphénols à partir de grignons d'olive à pH 4 [103]. L'extraction à différents pH peut aussi permettre de cibler différents groupes d'une même famille et ainsi obtenir des extraits riches en composés ciblés. Par exemple, une extraction à pH 6 a permis d'obtenir de meilleurs rendements en composés phénoliques, tandis que le pH 10 a été optimal pour extraire les acides gras et les protéines à partir de fibres d'avoine [104].

### **Taille des particules**

Dans tous les procédés concernant la récupération de molécules d'intérêt, les matrices solides ne peuvent être utilisées en l'état car elles sont trop larges, elles sont donc réduites en taille. Pour réduire les solides, les méthodes employées sont souvent le broyage ou la découpe [14]. La réduction de la taille des particules solides améliore le transfert de matière car la surface de contact entre le solvant et solide est plus importante. Ainsi la vitesse d'extraction est accélérée [97]. La diffusion interne est aussi plus rapide dans le cas de particules fines. Cependant les particules de taille très fine posent des problèmes technologiques car elles tendent à s'agglomérer et par conséquent, à avoir un impact négatif sur l'extraction car l'agglomérat provoque une diminution de la pénétration du solvant à l'intérieur de la matrice solide. Les particules très fines sont également plus difficiles à séparer de l'extrait liquide en fin d'extraction.

### Temps et Température

Le temps et la température d'extraction sont des paramètres importants à optimiser, afin de minimiser le coût énergétique du procédé.

La récupération des composés phénoliques à partir de matrices végétales est influencée par la durée de l'opération d'extraction. Les résultats concernant la durée d'extraction optimale des polyphénols sont assez contradictoires [102]. Certains auteurs préconisent de courtes durées d'extraction de 5 à 30 min [105–107] alors que d'autres montrent la nécessité de plus longs temps de contact de 1 à 24 h [108]. Néanmoins, un temps trop long augmente les chances d'une oxydation des polyphénols. Ceci aurait pour conséquence, une diminution du rendement d'extraction et une dégradation de l'activité antioxydante des extraits [68].

L'augmentation de la température favorise l'extraction car elle permet de réduire la viscosité du solvant, améliorant ainsi la pénétration du solvant dans la matrice végétale, d'augmenter la solubilité des composés et leurs coefficients de diffusion, améliorant ainsi le transfert de masse [30, 108]. De plus, les parois cellulaires sont rendues plus perméables par l'apport de chaleur [109]. Cependant, l'augmentation de la température n'a pas toujours un effet bénéfique. Une température excessive peut provoquer une dénaturation des produits à extraire. Elle peut également affecter la stabilité des composés phénoliques. Larrauri *et al.* ont constaté que la température est le paramètre le plus influant sur la modification des polyphénols [110]. Plusieurs études ont montré une thermodestruction de certaines anthocyanines à températures élevées (de 45 à 100 °C) [94, 111, 112].

Le couple temps-température a montré son importance dans l'extraction de polyphénols puisque à température d'extraction modérée, un temps de contact plus grand entre la source et le solvant peut être nécessaire pour atteindre des rendements équivalents à ceux obtenus lorsque la température est plus élevée et le temps d'extraction plus court [102].

Ainsi, les paramètres temps et température sont importants pour la stabilité des polyphénols dans les extraits et pour la qualité et l'intégrité des produits finalement obtenus.

## **Agitation**

L'agitation mécanique de la matière végétale dans le solvant permet le maintien en suspension des particules solides et l'homogénéisation du milieu. Elle a un effet toujours favorable sur l'opération car elle permet de réduire la résistance au transfert de solutés au niveau de l'interface solide-liquide (couche limite) et d'augmenter le coefficient de transfert. Si l'agitation est très intense et/ou maintenue durant une longue période, elle peut favoriser des chocs entre les différentes particules et permettre ainsi l'éclatement de certaines cellules qui vont libérer leur contenu cellulaire dans le milieu [90, 91].

## **Rapport solide-liquide**

Selon les principes régissant le transfert de matière, la force motrice lors de l'extraction est le gradient de concentration entre le solide et le milieu liquide extérieur. Plus le ratio solide-liquide est élevé, meilleure est l'extraction des polyphénols. Le ratio solide-liquide peut être augmenté en augmentant le volume de liquide ou en diminuant la quantité de solide. Cependant, augmenter le volume de solvant, hormis les considérations relatives à la toxicité du solvant, pourrait influencer le coût économique et énergétique de l'extraction, diluer le soluté et allonger la procédure d'extraction puisque l'élimination du solvant en fin de procédé serait plus longue et plus coûteuse économiquement et énergétiquement [113]. Néanmoins, des ratios solide-liquide trop faibles pourraient causer des problèmes de saturation du soluté dans le solvant et pourraient diminuer la pénétration du solvant dans la matrice végétale.

## **1.5 Technologies conventionnelles pour l'extraction solide-liquide**

Pour l'extraction de composés d'intérêt à partir de matrices végétales, il existe de nombreux procédés d'extraction conventionnels, il s'agit bien souvent de technologies anciennes, couramment utilisées en industries agro-alimentaire, pharmaceutique et cosmétique. Les techniques les plus couramment employées

sont la macération, l'infusion, l'extraction par Soxhlet ou la percolation. Ces opérations sont présentées ci-dessous. Des technologies émergentes pour l'extraction solide-liquide peuvent également être utilisées. Elles seront présentées plus tard dans cette synthèse bibliographique.

### **La macération**

La macération est la méthode d'extraction solide-liquide la plus simple. Elle consiste en la mise en contact du matériel végétal avec le solvant sans ou avec agitation, habituellement à température ambiante. L'opération bien que généralement longue et à rendement souvent médiocre, est utilisée dans le cas d'extraction de molécules thermosensibles. Pour être efficace, une macération sans agitation, peut durer de 4 à 10 jours environ. Les inconvénients d'une telle durée d'extraction sont la fermentation ou des contaminations bactériennes notamment si le solvant utilisé est de l'eau. Ces phénomènes peuvent entraîner une dégradation des molécules actives. En vue d'éviter ou de réduire ces inconvénients, la macération peut être opérée dans un récipient couvert, le tout à l'abri de la lumière et, dans certains cas, maintenue dans un réfrigérateur [90].

### **L'infusion**

L'infusion est une opération qui consiste en la mise en suspension de parties de plantes (fleurs, feuilles, baies, racines) dans un solvant chaud, dont la température est proche de la température d'ébullition, puis à laisser reposer le mélange plusieurs minutes, selon les plantes [90]. Après cette opération, on filtre le produit pour obtenir un infusé. Ce procédé convient aux plantes délicates et aux fleurs.

### **Extraction par Soxhlet**

L'extraction Soxhlet, utilisée pendant des décennies, est une technique standard qui sert de référence pour évaluer les résultats d'autres méthodes d'extraction solide-liquide. C'est la technique qui permet d'avoir les meilleurs rendements parmi les techniques classiques [114]. Par exemple, l'hexane est un solvant couramment utilisé pour extraire les huiles comestibles de plantes.

Son principe repose sur la circulation continue du solvant porté à ébullition à travers la matrice solide. La figure 1.6 schématise l'appareillage utilisé lors d'une extraction par Soxhlet. Le solvant d'extraction est porté à ébullition entraînant la formation de vapeurs se condensant par la suite sur le réfrigérant. Les condensats se déposent alors dans la cartouche d'extraction où repose la matrice solide, faisant ainsi macérer le solide dans le solvant (chauffé par les vapeurs se trouvant en dessous). Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet de l'extracteur où se trouve un tube, permettant alors le retour du liquide dans le ballon, accompagné des substances extraites. Le solvant contenu dans le ballon s'enrichit donc progressivement en composés solubles. Le solvant continue alors de s'évaporer, alors que les substances extraites restent dans le ballon (la température d'ébullition des substances extraites doit être supérieure à celle du solvant d'extraction). Le cycle se répète autant de fois que nécessaire et le solide peut être complètement épuisé en quelques cycles.

L'extraction Soxhlet présente les avantages suivants :

- l'échantillon est en contact de manière répétée avec du solvant frais (déchargé des solutés déjà extraits) ;
- l'extraction est effectuée avec du solvant chaud favorisant la dissolution des composés recherchés ;
- aucune filtration n'est nécessaire après l'extraction [114].

Cette méthode a aussi certains inconvénients comme la durée importante d'extraction et la grande quantité de solvant consommée, ce qui conduit non seulement à des pertes économiques, mais pose aussi des problèmes sur le plan environnemental. Les échantillons étant portés à haute température pendant une période relativement longue, le risque de thermodestruction des molécules recherchées n'est pas à négliger [115]. Un autre inconvénient majeur de l'extraction Soxhlet est qu'elle n'est pas appropriée lorsque des mélanges sont utilisés comme solvants.

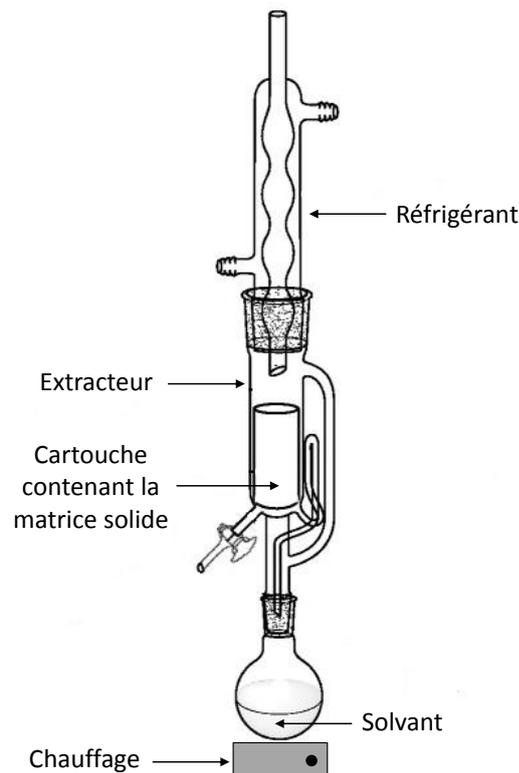


FIGURE 1.6 – Appareillage Soxhlet

### La percolation

La percolation consiste à laisser couler un solvant, généralement chaud, sur et à travers un lit de produit solide afin d'en dissoudre les composants solubles [90]. La percolation est en fait une macération courte par circulation du solvant du haut vers le bas à travers la matière première. Avec cette technique, la matière végétale est extraite de façon exhaustive par le solvant qui s'écoule très lentement par gravité.

## 1.6 Procédés de purification et de concentration de biomolécules

A la suite du procédé d'extraction, des molécules peuvent être co-extraites en même temps que les molécules cibles. Il est donc très souvent nécessaire

d'avoir recours à des techniques de purification et de concentration, de manière à éliminer les impuretés et à obtenir un extrait enrichi en biomolécules cibles. La purification consiste à réaliser la séparation des molécules d'un extrait afin de récupérer des molécules ou groupes de molécules d'intérêt et de supprimer une plus ou moins grande quantité d'impuretés indésirables. L'optimisation du procédé d'extraction peut donner un extrait ayant déjà une teneur importante en composés actifs, facilitant la/les étape(s) ultérieures de purification-concentration. Différentes méthodes de purification-concentration peuvent être utilisées en fonction notamment de la nature des molécules présentes dans l'extrait et des molécules cibles. Les principales techniques appliquées pour la purification-concentration de biomolécules sont : la chromatographie d'exclusion stérique, l'extraction liquide-liquide, les techniques membranaires et l'adsorption sur support solide. Suivant les exigences sur le produit final, il peut être nécessaire d'utiliser plusieurs techniques de purification-concentration. Les opérations peuvent alors être mises en œuvre successivement, de manière couplée, voire intégrée.

Parmi les principales techniques utilisées pour la purification-concentration de molécules, une présentation plus détaillée est proposée pour l'adsorption sur support solide, qui est une méthode bien adaptée à la récupération de polyphénols antioxydants, et qui, par conséquent, a été utilisée dans ce travail de thèse. La chromatographie d'exclusion stérique et la séparation liquide-liquide seront également présentées dans cette section.

### **1.6.1 Adsorption sur support solide**

L'adsorption est un processus au cours duquel un soluté présent dans une phase fluide (liquide ou gaz) est retenu à la surface d'un support solide. La substance qui se fixe, ou s'adsorbe, sur le support solide est appelée adsorbat, et le support solide est appelé adsorbant. La surface du solide correspond aux surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [116].

L'adsorption peut être envisagée pour éliminer un constituant présent dans un fluide (« dépollution »), ou au contraire pour récupérer un constituant d'in-

térêt, en le fixant sur un adsorbant, puis en le récupérant dans un éluant. Une part importante des applications industrielles concerne plutôt des « dépollutions », comme la purification de gaz (par exemple un air chargé de solvants) ou d'effluents liquides (élimination de matières organiques, par exemple) [117]. Le procédé d'adsorption est appliqué industriellement pour la récupération de molécules d'intérêt, notamment pour la concentration de colorants [118]. Il est aussi largement utilisé en laboratoire, pour le même type d'application, mais aussi en tant que méthode analytique avec le développement des techniques chromatographiques [117].

### Processus d'adsorption

D'une manière générale, l'adsorption est régie par les affinités du soluté avec le solvant et avec la surface du support solide. Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique, ou physisorption, et adsorption chimique, ou chimisorption. Trois types d'interactions entre le soluté et le support solide peuvent être distinguées :

Physisorption :

- interactions électro-statiques pour les adsorbants ayant une structure ionique, on parle alors d'échange d'ions,
- interactions mettant en jeu des forces de van der Waals ou des liaisons hydrogène,

Chimisorption :

- interactions issues d'une réaction chimique et mettant en jeu des liaisons chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant.

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible, c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en variant les conditions opératoires [116, 117]. Dans le cas de la chimisorption, l'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup plus difficilement réversible et même parfois irréversible [116, 117]. L'adsorption utilisée en tant que procédé de séparation pour la récupération de molécules cibles ne

peut être envisagée que pour des adsorptions de type physique. Ainsi, dans la suite de cette section, seuls les aspects de la physisorption seront présentés.

### Mécanisme général de l'adsorption

L'adsorption est un processus exothermique (se produisant avec un dégagement de chaleur), pouvant conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Dans les procédés industriels, les variations de température peuvent souvent être importantes et peuvent constituer un des principaux facteurs de dégradation des performances.

Au cours de l'adsorption plusieurs étapes successives peuvent être distinguées :

- transfert du soluté à partir de la phase liquide vers le film liquide qui entoure l'adsorbant,
- transfert par diffusion du soluté à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant (caractérisé par la résistance au transfert du film liquide, qui dépend de son épaisseur et du régime d'écoulement de la phase liquide),
- transfert par diffusion du soluté dans le grain d'adsorbant (dû au gradient de concentration),
- adsorption du soluté à la surface de l'adsorbant (liaisons de type Van der Waals ou ponts hydrogènes).

Généralement, ce sont les étapes de transfert par diffusion à travers le film (étape 2) et dans les pores du grain d'adsorbant (étape 3) qui contrôlent la cinétique d'adsorption, les première et dernière étapes étant rapides.

L'exothermicité du processus est principalement due au transfert de matière car elle s'accompagne d'un transfert de chaleur. La chaleur dégagée est appelée chaleur d'adsorption. La chaleur générée en surface du solide est dissipée par conduction interne dans les grains d'adsorbant et par convection externe de la surface des grains vers le fluide [116, 117].

### Equilibre d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. L'efficacité d'une opération d'adsorption dépend beaucoup de l'équilibre qui s'établit entre la phase solide et la phase fluide. Par conséquent, il est essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner les procédés d'adsorption.

L'équilibre d'adsorption est généralement représenté à l'aide de graphiques reliant la concentration en soluté dans la phase fluide et la quantité de soluté adsorbée sur le solide. La représentation la plus utilisée est l'isotherme, qui présente l'évolution de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant ( $q$ ) en fonction de la concentration de soluté dans la phase liquide  $C$  (ou pression partielle dans le cas d'adsorption à partir d'un gaz) à température constante.

Les isothermes d'adsorption sont généralement classées suivant leurs formes en 5 grands types [116], qui peuvent renseigner sur les mécanismes d'adsorption mis en jeu [119]. La figure 1.7 présentent les 5 grands types d'isothermes.

#### Les isothermes de type 1 ou Langmuir :

Elles sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux. La courbe approche asymptotiquement une valeur limite  $q_{max}$ , la capacité maximale d'adsorption (en une seule couche). Cela correspond à une adsorption en monocouche avec une saturation progressive des sites d'adsorption.

#### Les isothermes de type 2 ou sigmoïde

Elles sont généralement observées avec les adsorbants ayant de larges distributions des tailles des pores, avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche. La courbe présente une asymptote en  $C=C_0$ ,  $C_0$  étant la concentration initiale en soluté dans la phase liquide. La 1<sup>re</sup> partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie.

#### Les isothermes de type 3

Elles sont également observées avec les adsorbants ayant de larges distri-

butions des tailles des pores, avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche. Ici, la quantité de soluté adsorbée croît jusqu'à ce que  $C$  tende vers  $C_0$ . Une couche moléculaire infinie peut se former à la surface du solide.

#### **Les isothermes de type 4**

Une isotherme de type 4 peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que lorsque la première couche est à peu près complète.

#### **Les isothermes de type 5**

Enfin, l'isotherme de type 5 traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible.

### **Modèles d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement peuvent être corrélées par des modèles mathématiques. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume. En pratique, on cherche à trouver le modèle le plus adapté d'un point de vue de la signification physique. Les modèles les plus couramment utilisés dans le cas d'adsorption à partir d'un liquide sont présentés ci-dessous.

#### **Modèle de Henry :**

Ce modèle est utilisé pour de faibles concentrations. Il prédit que la quantité adsorbée croît linéairement avec la concentration :

$$q = K.c \quad (1.4)$$

avec  $q$  la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant correspondant à la concentration  $C$  en phase liquide,  $K$  correspond à la constante de Henry

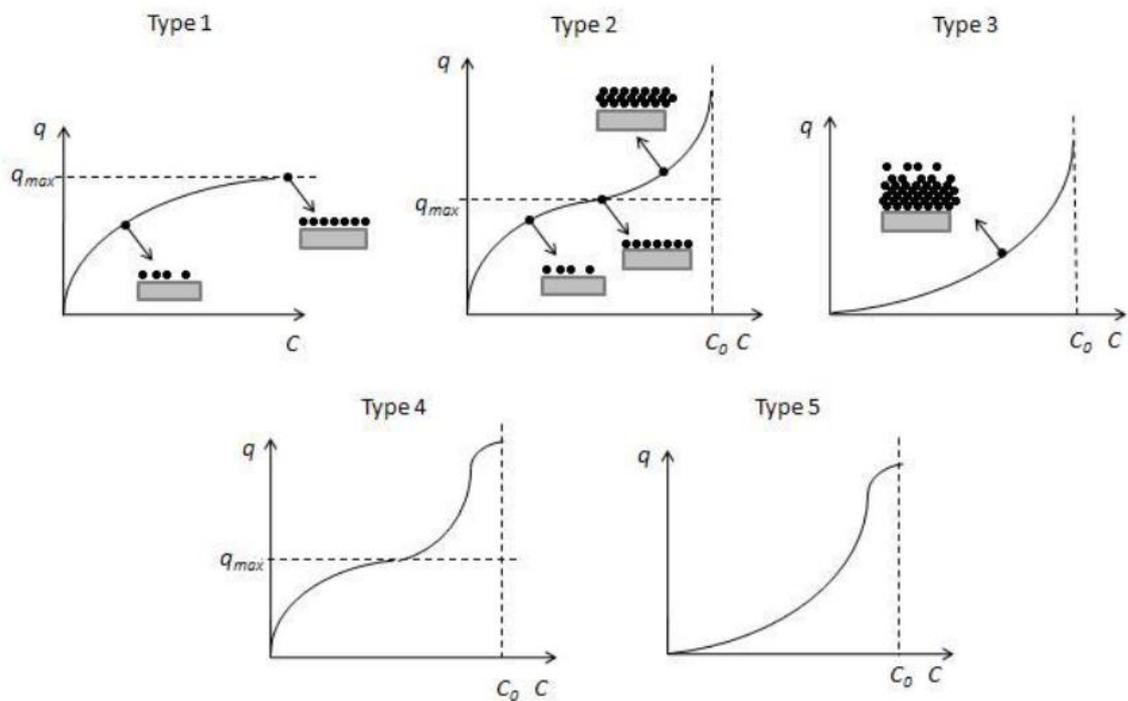


FIGURE 1.7 – Les isothermes d’adsorption en 5 grands types [116, 119]

et  $c$  à la concentration.

La relation de Henry doit être valable pour tous types de systèmes adsorbant-adsorbé dans un domaine de concentration suffisamment faible, appelé le domaine de Henry. Dans ce domaine, les interactions entre les molécules adsorbées sont faibles et les quantités adsorbées également.

#### Modèle de Freundlich :

Dans de nombreux cas, les données expérimentales peuvent être décrites de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich selon l’équation :

$$q = K.C^n \quad (1.5)$$

Où  $q$  représente la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d’adsorbant (mg/g),  $C$  est la concentration à l’équilibre (mg/L),  $K$  (L/mg) et  $n$  (sans dimen-

sion) sont des constantes empiriques de Freundlich, caractéristiques du système soluté-adsorbant et des conditions physico-chimiques (température, pH, *etc.*) [119].

La constante  $K$  est un indicateur de la capacité d'adsorption du solide : plus  $K$  est élevé, plus la capacité d'adsorption est importante. La constante  $n$  est un indice d'affinité soluté-adsorbant. Le modèle de Freundlich ne permet qu'une approche empirique, le modèle n'a pas de signification physique rigoureuse.

#### **Modèle de Langmuir :**

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y pas d'interactions entre les molécules adsorbées, c'est le cas pour les isothermes de type 1, le modèle de Langmuir peut être appliqué. Le modèle de Langmuir traduit l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui s'adsorbent à la surface du solide et celles qui se désorbent. L'adsorption est proportionnelle à la surface encore libre, la désorption est proportionnelle à la surface occupée.

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C^*}{1 + k_L \cdot C^*} \quad (1.6)$$

Où  $q_e$  représente la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), c'est-à-dire la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant correspondant à la concentration  $C$  en phase liquide,  $q_m$  est la capacité d'adsorption maximum (mg/g), c'est-à-dire la quantité de soluté maximum adsorbée lorsque toute la surface d'adsorbant est recouverte par une couche monomoléculaire,  $C^*$  est la concentration à l'équilibre (mg/L) et  $k_L$  est la constante de Langmuir (L/mg), dépendant de la température  $T$  et de l'enthalpie d'adsorption  $E$  d'une molécule de soluté suivant la relation de Van't Hoff :

$$k_L = k_{L0} \cdot \exp \frac{E}{R \cdot T} \quad (1.7)$$

où  $k_{L0}$  est le facteur préexponentiel.

#### **Modèle de Langmuir-Freundlich :**

Il s'agit d'une variante du modèle de Langmuir, dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes (tous les sites d'adsorption ne sont pas de même

nature ou énergétiquement équivalents).

$$\frac{q}{q_{max}} = \frac{k_L \cdot C^m}{1 + k_L \cdot C^m} \quad (1.8)$$

où  $q$  est la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant correspondant à la concentration  $C$  en phase liquide,  $q_{max}$  est la quantité de soluté maximum adsorbée lorsque toute la surface d'adsorbant est recouverte par une couche monomoléculaire,  $k_L$  est la constante de Langmuir,  $m$  est une constante caractéristique des interactions soluté-adsorbant.

Tous les modèles présentés précédemment sont relatifs aux isothermes d'adsorption de corps purs. Les procédés d'adsorption impliquent le plus souvent des mélanges de plusieurs solutés ayant des interactions entre eux. Dans ce cas, il est important de connaître à la fois les isothermes d'adsorption des corps purs, mais aussi les isothermes de co-adsorption du mélange pour avoir une prédiction précise de la performance du procédé. Cependant, l'établissement d'isothermes de co-adsorption est beaucoup plus complexe que dans le cas des corps purs. Les modèles établis sont le plus souvent limités en raison des non-linéarités liées à la complexité de la phase fluide (mélange) et à l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant (différents solutés adsorbés). Ainsi l'utilisation des modèles de co-adsorption est peu développée, et on se réfère le plus souvent aux modèles prévus pour des corps purs, en établissant des hypothèses simplificatrices.

### Principaux types d'adsorbants et caractéristiques

L'une des propriétés les plus importantes pour un adsorbant est sa capacité d'adsorption, qui est directement liée à la surface de l'adsorbant. Ainsi, les matériaux sous forme de petites particules pour augmenter la surface externe, et ayant une porosité élevée pour augmenter la surface interne sont privilégiés. Le soluté pourra s'adsorber sur tous les sites présents sur la surface externe et sur la surface interne (dans les pores) de l'adsorbant. Pour la plupart des adsorbants, la surface externe ne correspond qu'à une faible part de la capacité d'adsorption, la majeure part étant liée à la surface interne de l'adsorbant. La capacité d'adsorption est généralement caractérisée par l'aire spécifique du matériau, c'est-à-dire la surface totale accessible au soluté (surface externe et

surface interne) par unité de masse d'adsorbant [117].

Les autres caractéristiques importantes dans le choix d'un adsorbant sont :

- sa sélectivité pour le soluté cible par rapport à l'ensemble des composés présents dans le mélange,
- ses propriétés en lien avec son comportement hydrodynamique, notamment sa masse volumique, la dimension des particules,
- la facilité de mise en œuvre (stockage, activation...),
- son coût et la possibilité de régénération (réutilisation).

Le tableau 1.2 présente les adsorbants les plus utilisés avec des exemples d'applications et les ordres de grandeurs des aires spécifiques et de la taille des pores. Des études ont démontré que les adsorbants polymériques, en particulier de type Amberlite XAD, peuvent permettre de récupérer des quantités importantes de composés phénoliques à partir de solutions aqueuses [120–122]. Ces adsorbants permettent la récupération par élution avec des solvants non aqueux. L'utilisation de solvants d'élution alcooliques est appropriée en raison de la forte solubilité des composés phénoliques dans ce type de solvants. Le solvant privilégié est l'éthanol, puisqu'il est reconnu comme un solvant sûr et de qualité alimentaire. Il présente également des facilités de traitement en aval (évaporation) à la fois pour la récupération des polyphénols et pour la réutilisation du solvant. Les adsorbants Amberlite XAD se présentent sous la forme de petites billes insolubles d'un polymère poreux. Un large éventail est disponible, avec différentes propriétés de surface, porosités, et distribution de la taille des pores, permettant l'adaptation à la nature de l'extrait phénolique à traiter [123, 124].

### 1.6.2 Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) permet la séparation des molécules en fonction de leur taille et de leur forme. Cette méthode est basée sur la différence de pénétration des molécules de l'échantillon dans les pores de la phase stationnaire. Les molécules sont entraînées par la phase mobile à travers la phase stationnaire (également appelée gel) constituée de grains polymériques poreux. Des gels avec des propriétés différentes sont disponibles,

Types d'adsorbants	Exemples d'application	Aire spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	spé- Taille des pores (nm)
Charbons actifs	Traitement de gaz, récupération de vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, décoloration, purification d'eau, élimination d'odeurs...	400-2000	1-4
Silices	Séparation de molécules polaires, composés aromatiques et hydrocarbures non saturés, deshumidification de gaz...	600-800	2-5
Alumines actives	Déshydratation de fluides	200-400	1-6
Zéolites, tamis moléculaires carbonés	Séparation de molécules par effet stérique	300-800	0,3-0,8
Adsorbants polymériques	Elimination ou récupération de composés organiques, purification des eaux, fabrication de médicaments	100-700	4-20

TABLEAU 1.2 – Principaux adsorbants industriels, utilisations et caractéristiques [116, 117]

notamment avec différentes gammes de fractionnement, ce qui permet une adaptation suivant la nature des molécules cibles.

La chromatographie d'exclusion stérique est appliquée pour la séparation de diverses macromolécules naturelles et synthétiques : polypeptides, protéines, sucres, polymères... En ce qui concerne les composés phénoliques, cette technique est utilisée plutôt pour des fins analytiques (caractérisation de composés phénoliques dans une solution) [125, 126]. Ainsi, la SEC n'est pas la technique privilégiée pour l'enrichissement d'extraits phénoliques.

### 1.6.3 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée en laboratoire et à l'échelle industrielle, dans des domaines très variés incluant l'industrie agroalimentaire.

Elle permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leurs différentes affinités pour deux solvants non ou très peu miscibles. En pratique, une solution contenant les solutés à séparer est mise en contact avec un solvant non-miscible et qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. À l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour chacune des deux phases. Les deux liquides (extrait et raffinat) sont ensuite séparés, généralement sous l'effet de la gravité, auquel on peut dans certains cas ajouter l'effet d'autres forces : force centrifuge, champ électrique, *etc...* [117, 127].

Concernant les applications de l'extraction liquide-liquide pour la séparation des substances bioactives à partir des extraits natifs, elle peut être utilisée pour la purification des extraits d'alkaloïdes [128], mais rarement appliquée pour séparer des composés phénoliques des autres substances des extraits végétaux [129]. Cependant elle est souvent utilisée comme un moyen d'analyser les composés phénoliques dans des extraits végétaux [130, 131].

## 1.7 Vers une démarche de conception durable

Les enjeux politiques, économiques, sociétaux et environnementaux imposent désormais des innovations technologiques. Depuis une quinzaine d'années, une mutation du monde industriel vers une industrie plus propre, plus sûre et plus respectueuse de l'environnement a commencé. Les notions de Chimie verte et d'Ingénierie verte ont été définies par Anatas *et al.*. Les 12 principes de la chimie verte, définis en 1998 [132], suivis par les 12 principes de l'ingénierie verte [133] en 2003 forment la base des procédés modernes durables. Dans cette continuité de développement de procédés verts, en 2010, les six principes pour l'éco-extraction du végétal ont été définis par Chemat *et al.* [89].

### 1.7.1 Les principes de la chimie verte et de l'ingénierie verte

La chimie verte est définie comme la conception de produits chimiques et des procédés pour réduire ou éliminer l'utilisation et la production de substances dangereuses [134]. Les douze principes de la chimie verte représentent les règles de conception pour aider les chimistes à atteindre les objectifs de durabilité d'un produit. Le concept de la chimie verte vise à atteindre la durabilité au niveau moléculaire. Dans ce contexte, les 12 principes de la chimie verte ont été définis. A ces principes, ont succédé les 12 principes de l'ingénierie verte. L'ingénierie verte peut être définie comme la conception des systèmes et des processus unitaires qui permettent d'éviter ou de réduire la nécessité de l'utilisation de substances dangereuses, tout en minimisant la consommation d'énergie et la production de sous-produits indésirables [135]. L'ingénierie verte se concentre sur la façon de parvenir à la durabilité grâce à la science et à la technologie.

La conception des douze principes de la chimie et de l'ingénierie vertes a été un modèle pour de nombreuses avancées dans le domaine. Cependant, ces principes ne sont pas destinés à être des objectifs indépendants, mais plutôt un ensemble de méthodes pour atteindre les objectifs de conception écologique et de durabilité. L'intégration systématique de ces principes est la clé vers une véritable durabilité dans la conception de molécules, des produits, des processus et des systèmes, pour le bénéfice simultané de l'environnement, de l'économie et de la société, et le but ultime de durabilité.

### 1.7.2 Les principes de l'éco-extraction du végétal

L'extraction solide-liquide est une opération unitaire ancienne et très couramment retrouvée dans les procédés de fabrication des industries cosmétique, pharmaceutique, agroalimentaire et de parfumerie. Cette opération consiste en la mise en contact d'un solide avec un liquide afin de récupérer un ou plusieurs composés solubles, contenus dans le solide. Cette opération peut-être considérée comme propre par rapport à d'autres procédés. Néanmoins, son impact global sur l'environnement n'est pas facile à estimer. Cependant, les procédés d'extraction consomment au moins 50 % de l'énergie dans les procédés industriels, tous secteurs confondus [89].

Principe	Chimie verte	Ingénierie verte
1	Eviter la production de déchets	Sécurité des produits utilisés
2	Économie d'atomes	Eviter la production de déchets
3	Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses	Minimiser la consommation d'énergie et les quantités de matières utilisées
4	Conception de produits chimiques plus sûrs	Efficacité en quantités de matière produite, d'énergie, d'espace et de temps
5	Solvants et auxiliaires moins polluants	Dimensionnement des produits et procédés par les quantités à produire
6	Efficacité énergétique	Recyclage, réutilisation ou valorisation
7	Utilisation de ressources renouvelables	Durabilité des procédés
8	Réduction du nombre de dérivés	Réduire les traitements superflus
9	Utilisation d'agents catalytiques préférable à celle de procédés stœchiométriques	Réduire la diversité des matières mises en œuvre dans les produits
10	Conception de produits en vue de leur dégradation	La conception de produits, de procédés et de systèmes doit intégrer et interconnecter les flux d'énergie et de matières.
11	Observation en temps réel en vue de prévenir la pollution	Valorisation après le cycle normal de vie du produit
12	Sécurité des substances	Les matières premières et les énergies doivent être renouvelables plutôt qu'épuisables

TABLEAU 1.3 – Les principes de la chimie verte et de l'ingénierie verte

L'éco-extraction du végétal, défini en janvier 2010, 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 [89, 136]. Trois voies majeures ont été identifiées pour parvenir à imaginer, concevoir et faire la démonstration à l'échelle industrielle de ces principes :

- l'amélioration et l'optimisation des procédés existants
- l'utilisation d'appareils non dédiés pour parvenir au plus proche d'un optimal de consommation de matière première et d'énergie
- l'innovation dans les processus et les procédures, mais aussi pour la découverte d'autres solvants.

Les six principes associés à l'éco-extraction du végétal ont été définis comme suit [89] :

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

Dans cette approche d'extraction verte, le concept d'extrait vert est introduit, c'est-à-dire un extrait obtenu de manière à avoir le plus faible impact possible sur l'environnement, et dont le recyclage éventuel aurait été prévu (pour les co-produits, la biodégradabilité, etc.). Cet extrait vert doit être le résultat de toute une chaîne de valeurs dans les deux sens du terme : économiques et responsables, à partir de la production et la récolte de la plante, les processus de

transformation de l'extraction et de séparation conjointement avec la formulation et à la commercialisation [14, 136].

Ces principes permettent de guider les étapes lors du développement d'un éco-procédés. Les travaux présentés dans ce mémoire concernent le développement d'éco-procédé pour une valorisation durable de co-produits issus de l'industrie agroalimentaire, nous nous attacherons à essayer de respecter ces lignes directrices.

## 1.8 Les technologies émergentes

Les technologies conventionnelles présentent certaines des limites technologiques et de scale-up ayant un impact sur l'efficacité des méthodes et leur mise en œuvre commerciale. Par exemple, les procédés membranaires nécessitent une forte consommation d'énergie, et les procédés chromatographiques, présentent des coûts d'exploitation élevés. Les procédés thermiques (par exemple, le séchage par atomisation) provoquent parfois des effets néfastes sur les composés cibles, comme une perte de fonctionnalité en raison de la surchauffe de la matrice alimentaire [137]. Les méthodes d'extraction conventionnelles telles que la distillation présentent également une forte consommation d'énergie. De plus, un grand nombre de solvants organiques utilisés pour l'extraction sont inflammables, très volatils et toxiques. De ce fait, leur utilisation est de plus en plus controversée de part leur contribution à la pollution environnementale. Par ailleurs, l'épuisement progressif des ressources pétrolières et surtout le durcissement de la réglementation obligent les industriels du secteur à s'orienter vers des solutions alternatives plus respectueuses de l'environnement. Pour répondre aux enjeux environnementaux et économiques, de nouvelles technologies ont été proposées afin de réduire les dépenses énergétiques et les rejets tout au long de la chaîne du procédé. Ces technologies sont appelées technologies émergentes ou alternatives [89].

Dans le cadre général de la chimie verte, les procédés d'extraction verts se concentrent principalement sur l'intensification des procédés. L'objectif de ces procédés d'extraction verts est d'atteindre de meilleurs taux d'extraction, de façon plus rapide, de diminuer les températures de traitement, voire de

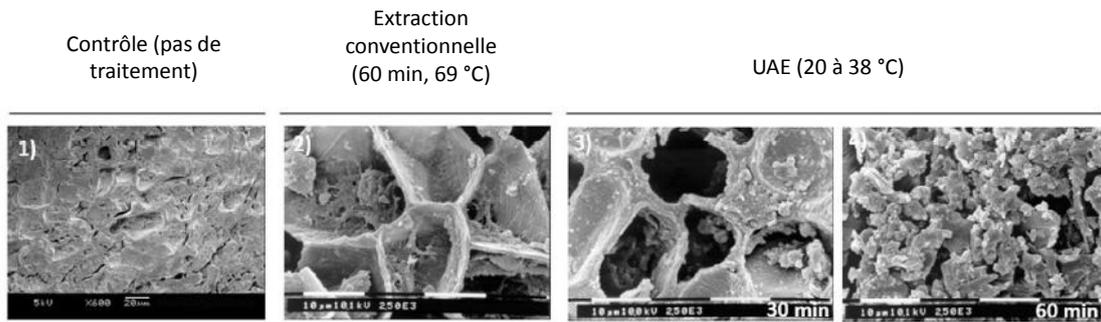
travailler à température ambiante entraînant ainsi une diminution de la consommation d'énergie, d'améliorer les transferts de masse, de réduire la taille des équipements, et de limiter les étapes de traitement [138, 139]. Des technologies innovantes peuvent répondre à ces exigences telles que l'extraction assistée par ultrasons [140–142], l'extraction assistée par micro-ondes [101, 143, 144], les fluides supercritiques [145–147], les liquides pressurisés [148–150], les champs électriques pulsés [151–153], les décharges électriques de haute tension [154–156] et les procédés intégrés [157–159].

### 1.8.1 Extraction assistée par ultrasons (UAE)

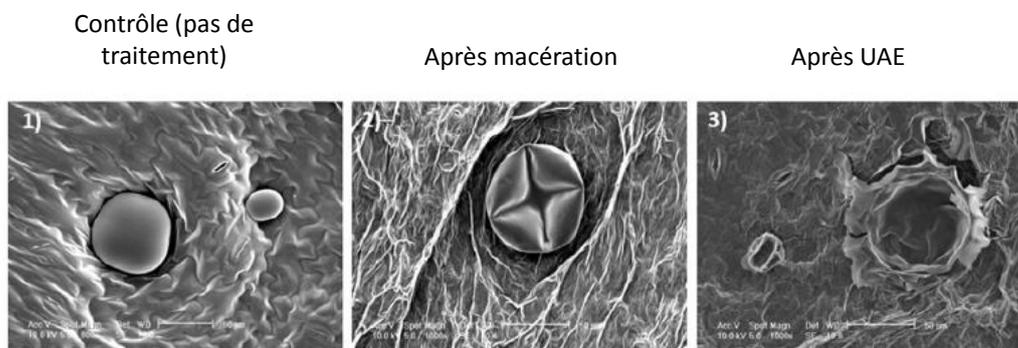
L'extraction assistée par ultrasons (UAE) a suscité beaucoup d'intérêt au cours des dernières années en raison de ses nombreux avantages dans la récupération des composés d'intérêt à partir de différentes matrices végétales par rapport aux méthodes classiques d'extraction. Les principaux bénéfices sont une extraction plus courte et plus efficace, des températures de travail modérées, permettant ainsi une réduction de la consommation d'énergie et présentant un avantage pour les composés d'intérêt sensibles à la chaleur.

Les grandeurs physiques principales caractéristiques de l'onde ultrasonore sont la fréquence  $f$  (Hertz), la longueur d'onde  $\lambda$  (cm), la vitesse de propagation  $c$  (m/s) et la puissance  $P$  (W). Les ultrasons peuvent se différencier selon deux critères principaux : la fréquence et la puissance. Le domaine ultrasonore est divisé entre les ultrasons de basses fréquences (de 16 à 100 kHz) et les ultrasons de hautes et très hautes fréquences (supérieures à 100 kHz et 1 MHz respectivement). Également, la puissance ultrasonore constitue un critère de distinction : lorsque celle-ci est faible (inférieure à 1 W), il n'y a pas d'interaction autre que vibratoire avec la matière et les ultrasons n'induisent pas de modification du milieu qu'ils traversent. Cela concerne l'ensemble des applications de contrôle non destructif et de diagnostic médical. Lorsque la puissance ultrasonore est suffisante, le passage de l'onde ultrasonore s'accompagne de phénomènes physiques non linéaires et des transformations chimiques associées. On parle alors d'ultrasons de puissance dont l'émission est susceptible de modifier le milieu traversé [160].

Les ultrasons (US) sont des ondes mécaniques et élastiques. Leurs fréquences sont trop élevées pour être audible par l'oreille humaine (de 20 kHz à 10 MHz). Lors d'une extraction solide-liquide assistée par US, l'échantillon est immergé dans le solvant et est soumis aux ultrasons à l'aide d'une sonde US, appelée également sonotrode, ou d'un bain à US. Lorsque les ondes sont transmises à travers le milieu liquide, elles induisent un déplacement longitudinal des particules. La source de l'onde sonore agit comme un piston, entraînant une succession de compressions et de décompressions des phases dans le milieu [140, 160]. Si le cycle de décompression est assez fort, la distance entre les molécules contiguës au liquide peut atteindre ou même dépasser la distance moléculaire critique. Les vides créés dans le liquide sont des bulles de cavitation. Ces bulles naissantes sont capables de croître au cours des phases de dépression et de diminuer en taille au cours des cycles de compression. Lorsque la taille des bulles atteint un point critique (à la fin d'un cycle de décompression), leur effondrement a lieu au cours du cycle suivant de compression, résultant en une implosion violente qui libère de grandes quantités d'énergie [161]. La température et la pression au moment de l'effondrement ont été estimées jusqu'à 5000 K et 50 MPa, respectivement [140, 162]. Ce processus est appelé phénomène de cavitation [160, 161, 163]. Les effets mécaniques induits lors de l'effondrement des bulles de cavitation dans l'interface solide-liquide d'un milieu hétérogène comprennent les dommages induits par l'onde de choc et les impacts de microjet [164]. Dans ce dernier cas, un effondrement asymétrique a lieu, dans lequel le potentiel d'énergie de la bulle expansée est converti en énergie cinétique d'un micro-jet de liquide qui se prolonge à l'intérieur de la bulle et pénètre dans la paroi de la bulle opposée, atteignant des vitesses élevées. Durant l'UAE de sources végétales, lorsque l'effondrement des bulles se produit sur la surface de la matière solide, les microjets dirigés directement vers la surface solide provoquent la rupture des parois cellulaires, permettant ainsi une meilleure pénétration du solvant dans la matrice végétale et donc, permettant de libérer son contenu dans le milieu [165]. La figure 1.8 correspond à des observations de l'effet des ultrasons par microscopie électronique à balayage sur les matrices végétales. Les ultrasons provoquent une destruction de la matrice cellulaire, permettant ainsi la libération des composés d'intérêt.



(a) Microscopie MES sur les graines de carvi : non traitées (1), après extraction conventionnelle (2) et après UAE : sonde US, 20 kHz après 30 min (3) et après 60 minutes (4)



(b) Microscopie MES sur les feuilles de basilic : glandes non traitées (1), après macération (2) et après UAE : sonde US, 25 kHz après 5 min (3)

FIGURE 1.8 – Effet des ultrasons sur la matrice végétale : observation au microscope électronique à balayage de graines de carvi et de feuilles de basilique. Images issues des publications scientifiques [140, 167]

Ainsi, l'utilisation des ultrasons peut intensifier le procédé d'extraction en augmentant le transfert de masse entre la matière végétale et le solvant. Les phénomènes mentionnés ci-dessus pourraient suggérer des changements dramatiques pour les paramètres température ou pression du milieu environnant, mais ce n'est pas le cas puisque l'échelle de temps de ces microréactions est vraiment petite pour pouvoir affecter le système macroscopique. Ainsi, UAE est une alternative potentielle pour préserver les composés sensibles à la chaleur [166].

La technologie UAE est considérée comme un éco-procédé, puisque l'extraction de composés bioactifs naturels à partir de sources végétales peut être

effectuée en utilisant des bio-solvants (généralement de l'eau ou des mélanges eau-éthanol). L'UAE est appropriée pour l'extraction d'antioxydants tels que les anthocyanines, flavonols, ou des acides phénoliques et a montré un intérêt particulier ces dernières années [34, 168]. Dans la plupart des cas, l'aide des ultrasons a permis une amélioration des rendements d'extraction en un court temps d'extraction. De cette façon, plusieurs travaux ont étudié la pertinence de l'utilisation des UAE sur le marc de pomme, co-produit solide résultant de la transformation industrielle de jus de pomme ou de la production de cidre. Par exemple, Virot *et al.* [169] ont montré que dans des conditions optimisées (environ 40 °C, 45 min et une puissance ultrasonore de 0,142 W/g) et en utilisant 50 % d'éthanol dans un mélange éthanol-eau comme solvant d'extraction, les rendements en composés phénoliques extraits ont augmenté de 25 % en comparaison avec une extraction non assistée par les ultrasons (964 et 769 mg en équivalent catéchine pour 100 g de matière sèche, respectivement). Dans une étude similaire sur la même matrice, Pingret *et al.* [34] ont optimisé les mêmes conditions de fonctionnement, mais en utilisant l'eau comme solvant. Les auteurs ont démontré que dans des conditions optimales (40 °C, 40 min et la puissance ultrasonore de 0,764 W/cm<sup>2</sup>), la récupération des polyphénols était de 32 % supérieure à celle obtenue par extraction dans un solvant classique (555 et 420 mg en équivalent catéchine pour 100 g de matière sèche, respectivement).

L'UAE a été mentionnée comme une technologie polyvalente et à faible coût, pouvant être facilement intégrée à des dispositifs déjà existants en tant que partie de l'installation technologique, ou lorsque la mise à l'échelle est nécessaire [162]. Il existe également des extracteurs pilotes et industriels équipés d'émetteurs à ultrasons [168, 169]. Cependant, pour une application réussie de l'UAE, il est nécessaire d'optimiser le procédé d'extraction compte tenu de l'influence de plusieurs variables opératoires, telles que la puissance et la fréquence d'ultrasons appliquées, la température d'extraction, le solvant utilisé, la taille des particules, et le rapport échantillon-solvant [170]. De plus, l'étude des cinétiques de l'extraction est importante dans le but d'optimiser l'extraction, en diminuant le temps de traitement pour, notamment, réduire la consommation d'énergie. Récemment, un modèle cinétique mathématique tenant compte du temps d'extraction, de la température de l'extraction, de la composition du

solvant et de la puissance des ultrasons a été proposé pour l'optimisation des UAE des polyphénols antioxydants à partir de co-produits de l'aronia [171]. Cette étude a permis de mettre en évidence l'impact positif de la puissance des ultrasons sur les rendements d'extraction, principalement en début d'extraction et à basse température.

En résumé, l'UAE est considérée comme une technologie verte et permet de répondre à certains principes de l'éco-extraction du végétal et notamment, au principe n°2 en privilégiant les solvants alternatifs et ceux issus des agro-ressources, au principe n°3 par la réduction de la consommation d'énergie par l'assistance des technologies innovantes et par la diminution des temps d'extraction avec une reproductibilité élevée.

### 1.8.2 Extraction assistée par micro-ondes (EAM)

L'extraction assistée par micro-ondes EAM est un autre procédé alternatif qui a récemment reçu beaucoup d'attention dans l'industrie alimentaire puisque cette technologie permet de répondre aux besoins industriels dictés par les réglementations environnementales (telles que REACH) et présente de nombreux avantages par rapport aux techniques classiques d'extraction, comme des taux d'extraction plus élevés avec des coûts inférieurs, et un gain de temps [143, 172, 173].

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques se situant dans la gamme de fréquence de 300 MHz à 300 GHz. Les ondes électromagnétiques sont la résultante d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaires entre eux et à la direction de propagation. Les amplitudes des champs varient de façon sinusoïdale au cours du temps et donc au cours de la propagation. L'onde électromagnétique est caractérisée par deux paramètres que sont la fréquence  $f$  (Hertz) et la longueur d'onde  $\lambda$  (m) [174, 175].

Dans cette technique d'extraction alternative, la matrice solide est immergée dans un solvant chauffé par micro-ondes [136]. L'assistance des micro-ondes permet de chauffer le solvant très rapidement et en utilisant peu d'énergie. De façon générale, les matrices végétales sont homogénéisées et mélangées avec un solvant et la suspension est irradiée à plus de 2000 MHz pour une courte

période de temps. Le chauffage est généralement répété plusieurs fois avec des périodes de refroidissement pour éviter l'ébullition. L'efficacité de cette technique s'approche de celle de l'extraction classique Soxhlet, mais avec l'avantage de pouvoir être réalisée beaucoup plus rapidement [175]. Les inconvénients de cette technique sont la nécessité de maîtriser parfaitement le temps de chauffage par micro-ondes, l'inhomogénéité du chauffage par les micro-ondes et le fait qu'elle n'est peut pas être utilisée pour l'extraction de composés thermosensibles (vitamines, protéines, anthocyanines etc). Elle nécessite également une bonne connaissance des propriétés diélectriques des molécules dans le système [175].

L'énergie des micro-ondes est un rayonnement non-ionisant utilisé pour chauffer les solvants en contact avec des échantillons solides ou liquides pour extraire les composés situés à l'intérieur des parois d'un produit alimentaire [176]. Le principe de l'EAM est basé sur l'effet direct des micro-ondes sur des molécules par conduction ionique et rotation dipolaire. En règle générale, les solvants polaires ayant un moment dipolaire permanent (par exemple, l'eau et le méthanol) et les solutions ioniques (habituellement des acides) peuvent fortement absorber l'énergie des micro-ondes, tandis que les solvants non polaires (par exemple l'hexane) ne chauffent pas lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement micro-ondes [177]. L'amélioration de la récupération des molécules cibles par l'EAM est généralement attribué à son effet chauffant et rapide sur le solvant, ce qui augmente la solubilité du composé d'intérêt [176]. L'EAM peut également être utilisée sans addition d'eau ou de solvants organiques dans un processus appelé extraction assistée par micro-ondes sans solvant, principalement utilisé pour récupérer les huiles essentielles [89]. Cette méthode est basée sur la combinaison du chauffage par micro-ondes et d'une distillation effectuée à la pression atmosphérique. Lorsque l'eau contenue dans la matrice est chauffée par micro-ondes, les glandes contenant de l'huile essentielle sont brisées, libérant ainsi les huiles volatiles qui sont ensuite condensées dans un système de refroidissement placé à l'extérieur du four à micro-ondes [89, 138]. Ainsi, les extraits obtenus n'ont pas de traces de solvants toxiques et les produits peuvent être considérés comme non-dénaturé et sans contaminants.

Les paramètres principaux qui influent sur la performance de l'EAM comprennent : le type de solvant, le volume du solvant, la composition du solvant,

du rapport solide-solvant, de puissance micro-ondes, le temps d'exposition et la température [177]. L'EAM a été acceptée comme une puissante alternative pour la récupération des composés d'intérêt de co-produits industriels alimentaires. Au cours des dernières années, l'EAM a été utilisée avec succès pour la récupération de composés phénoliques de pelures d'agrumes. Par exemple, Ahmad et Langrish [176] ont optimisé le processus d'extraction pour les pelures de mandarines en utilisant l'eau acidifiée comme solvant. Le rendement en composés phénoliques totaux récupérés à partir de cette source était de 23,2 mg EAG / g MS à 135 °C pendant 3 min et une puissance de micro-ondes de 400 W. Dans une autre étude, les conditions d'extraction afin de maximiser les taux de récupération de composés phénoliques à partir de pelures d'orange ont été optimisés [178]. Dans des conditions optimales (51 % d'acétone aqueuse, 500 W de puissance de micro-ondes, 80 °C, 2 min) le rendement maximum de polyphénols obtenu est 12,09 mg EAG / g MS, ce qui représente une hausse de 18 % par rapport à l'extraction classique par solvant.

Finalement, l'EAM a un grand potentiel comme une alternative aux procédés classiques d'extraction pour la récupération des substances d'intérêt issus de co-produits, compte tenu de la possibilité d'obtenir des rendements élevés d'extraction et des coûts assez faibles considérant la réduction des temps d'extraction, ce qui permet de limiter les effets de dégradation en raison d'une augmentation de la température lors de l'extraction de substances thermolabiles. L'EAM offre également la possibilité de travailler avec des solvants biosourcés ou même sans solvant, permettant de répondre au principe n°2 de l'éco-extraction du végétal. L'EAM sans solvant permet également de répondre au 6<sup>e</sup> principe de l'éco-extraction du végétal en permettant la production d'extrait porteur de valeur "éco-extrait".

### 1.8.3 Extraction par fluides supercritiques (EFS)

L'extraction par fluide supercritique (EFS) est une alternative avantageuse pour l'environnement par rapport à l'extraction par un solvant organique classique de composés biofonctionnels. L'EFS est une technologie qui utilise la capacité de certaines substances à devenir d'excellents solvants pour certains

solutés sous une combinaison spécifique de pression et de température. Une substance à une pression supérieure à sa pression critique et à une température supérieure à sa température critique, est connu sous l'appellation de fluide supercritique [179]. Le point critique est la pression et la température à laquelle un liquide et son gaz sont indiscernables. Au-dessus du point critique, c'est-à-dire dans son état supercritique, la substance est un fluide à une seule phase sans condensation et présentant des propriétés physico-chimiques typiques des gaz et des liquides, dont la densité se rapproche du niveau d'un liquide tandis que sa viscosité et sa diffusivité sont semblables à celles des gaz [179]. En raison de ses propriétés physicochimiques différentes, l'EFS offre plusieurs avantages opérationnels par rapport aux méthodes traditionnelles d'extraction. En effet, en raison de leur faible viscosité et de leur diffusivité relativement élevée, les fluides supercritiques ont de meilleures propriétés de transport que les liquides, ils peuvent diffuser facilement à travers des matériaux solides, les taux de transfert de matière sont plus grands que dans des solvants liquides classiques et permettent donc l'obtention de rendements d'extraction élevés plus rapidement. Le pouvoir solvant des fluides peut être modifié en changeant la densité du solvant grâce aux variations de pression et de température. Les solubilités différentes des molécules d'intérêt, mais également des autres molécules extractibles de la source végétale, permettent de trouver des conditions pour obtenir de très bonnes sélectivités. Un autre avantage de l'utilisation de fluides supercritiques dans l'extraction est que la séparation du soluté et du solvant est réalisée de manière efficace par une simple détente. Cela évite d'avoir à augmenter la température pour éliminer le solvant par évaporation, comme c'est le cas pour les solvants traditionnels. D'autres avantages, par rapport aux autres techniques d'extraction sont : l'utilisation de solvants généralement reconnus comme sûrs (GRAS), une plus grande efficacité du procédé d'extraction (augmentation des rendements et diminution des durées d'extraction) [174, 179]. En outre, les procédés EFS sont sélectifs et les produits sont exempts de solvants résiduels.

D'un point de vue industriel, il est intéressant que les fluides ne nécessitent pas une très haute pression ou de température pour atteindre leur état supercritique. Le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) est le solvant le plus couramment utilisé pour extraire des composés d'intérêt à partir de sources naturelles en utilisant

la technologie EFS car il est non toxique, non inflammable, abondant, peu coûteux, chimiquement inerte et a un pouvoir de solubilisation élevé. De plus, c'est un solvant respectueux de l'environnement, généralement reconnu comme sûr (GRAS) pour une utilisation dans l'industrie alimentaire [180]. Le dioxyde de carbone peut être facilement séparé après l'extraction, ne laissant pratiquement aucune trace de la matrice traitée. Compte tenu de sa température critique (31 °C) et pression critique (7,4 MPa) proches des conditions atmosphériques, il est particulièrement recommandé pour l'extraction des composés thermolabiles. A l'état supercritique, la masse volumique élevée du dioxyde de carbone permet d'améliorer ses performances de solubilisation par rapport à celles de la phase gazeuse. Il permet alors une bonne solubilité des molécules apolaires et de petite taille et solubilise mal les composés fortement polaires [174]. Il est toutefois envisageable de modifier les propriétés du CO<sub>2</sub> supercritique par adjonction d'un second agent, nommé cosolvant. Bien souvent, ce co-solvant est de l'eau ou des alcools à courte chaîne comme l'éthanol [174, 180].

La technologie EFS, utilisant le dioxyde de carbone pur, a montré ses performances pour l'extraction d'huiles essentielles de deux variétés d'Eucalyptus par rapport à une hydrodistillation [147]. L'extraction par fluides supercritiques, à 90 bars et 40 °C, s'est montrée plus rapide et de meilleurs rendements d'extraction (amélioration du rendement de 15 à 30 %) ainsi que des extraits à la plus forte activité antioxydante ont été obtenus par rapport à l'hydrodistillation [147]. Des études expérimentales ont été menées sur l'influence de paramètres opératoires (pression, température, débit, *etc...*) sur les cinétiques d'extraction d'un procédé d'extraction par CO<sub>2</sub> supercritique de composés bioactifs à partir de mélisse [181] et également de composés volatiles à partir de cyprès de l'Atlas *Tetraclinis articulata* [182]. L'efficacité de l'extraction est plus élevée à plus haute température (60 °C) quelque soit la pression sans pour autant altérer l'intégrité de l'extrait. Une augmentation de la pression, jusqu'à 280 bars, a montré un impact positif sur les rendements d'extraction. Un faible débit peut avoir un impact positif sur les rendements d'extraction, cependant un débit trop faible pourrait allonger les temps d'extraction [182].

En résumé, les avantages de l'extraction par fluide supercritique comme un procédé d'extraction vert résident dans la possibilité de travailler avec un

solvant non toxique (comme le CO<sub>2</sub> supercritique) et des cosolvants biossourcées, permettant ainsi de répondre au 2<sup>e</sup> principe de l'éco-extraction du végétal. De plus, cette technologie permet de réduire les étapes unitaires, répondant ainsi au 5<sup>e</sup> principe de l'éco-extraction du végétal car la récupération des molécules extraites se fait par simple relâchement de la pression.

#### 1.8.4 Extraction par liquide pressurisé (ELP)

L'extraction par liquide pressurisé ELP est une technique alternative d'extraction consistant en l'utilisation pour l'extraction, de solvants liquides à température et pression élevées (mais en dessous de leurs valeurs de points critiques), augmentant ainsi la solubilité et le transfert de masse par rapport aux techniques effectuées à température et à pression ambiantes. La haute pression appliquée, le plus souvent comprise entre 4 et 20 MPa, assure un maintien du solvant à l'état liquide à la température appliquée [183]. Les températures élevées d'extraction favorisent le transfert de matière et augmentent les taux d'extraction. L'extraction par liquide pressurisé est également connue comme extraction par solvant sous pression, extraction par solvant sous-critique ou extraction accélérée par solvant. Récemment, l'utilisation de l'ELP pour l'extraction de polyphénols à partir de co-produits de fruits et légumes a été brevetée [184]. Même si cette technique est très efficace, elle nécessite des équipements spécifiques pour travailler sous pression et elle n'est pas adaptée pour l'extraction de substances thermosensibles car les températures élevées peuvent affecter leur structure et leur activité fonctionnelle [185].

Il existe deux principaux modes pour une ELP : statique et dynamique. Dans le cas de l'ELP statique, le solvant est mis sous pression dans l'extracteur, en maintenant la soupape d'échappement fermée. Après l'extraction, cette vanne est ouverte pour libérer l'extrait obtenu. Ce processus permet d'effectuer plusieurs cycles, et peut permettre également l'addition de solvant frais à chaque cycle. En mode dynamique, le solvant est pompé en continu à travers l'extracteur rempli d'une source végétale, en gardant les deux soupapes d'admission et d'échappement ouvertes pendant l'extraction [186]. L'extraction statique est considéré comme plus efficace en raison de la plus grande pénétration du solvant

dans les pores de la source végétale [187]. En ce qui concerne les solvants, une large gamme de solvants non polaires à polaires et leurs mélanges, ont été utilisés dans ELP pour l'extraction de composés bioactifs à partir des aliments et des herbes [109, 149, 188]. Cependant, ELP est une technologie qui modifie les propriétés de solvant en augmentant la température (par exemple jusqu'à 374 °C pour l'eau), tandis que la pression est maintenue suffisamment élevée pour maintenir le solvant à l'état liquide [188]. En outre, la température élevée utilisée pendant la ELP augmente la capacité du solvant à solubiliser les solutés, et augmente donc la diffusion, ce qui perturbe les liaisons soluté - matrice. Les avantages de ELP en comparaison avec l'extraction par solvants classique sont le temps d'extraction court, l'utilisation réduite de solvants et l'obtention de rendements plus élevés [183, 188].

L'extraction liquide sous pression peut être considéré comme un processus d'extraction vert, surtout quand un solvant non toxique (eau et / ou des mélanges eau-éthanol) est utilisé (2<sup>e</sup> principe de l'éco-extraction du végétal).

### 1.8.5 Champs électriques pulsés (CEP)

L'extraction assistée par les champs électriques pulsés CEP consiste essentiellement en l'application d'impulsions électriques directes sur la source végétale, qui est placée entre deux électrodes dans un procédé discontinu ou dans une chambre de traitement en continu. Durant une extraction classique, les membranes cellulaires des tissus biologiques agissent comme des barrières physiques, ralentissant l'extraction. Les CEP sont un traitement non-thermique, appliqué à des intensités de champs électriques variant de 100 V/cm à 80 kV/cm pendant de très courtes durées (de 5 - 1000  $\mu$ s). La source est exposée à une tension pulsée qui provoquant une augmentation du potentiel transmembranaire. Cette augmentation du potentiel transmembranaire entraîne la formation de pores dans la structure de la cellule [139, 151, 189, 190]. Lorsque l'intensité du champ électrique appliqué augmente, la différence de potentiel à travers la membrane cellulaire augmente également. Si ce potentiel transmembranaire dépasse une valeur de seuil déterminée (typiquement 0,2 à 1 V), une perte temporaire de la semi-perméabilité de la membrane se produit et des pores se forment dans

les membranes biologiques. Ce phénomène d'endommagement des cellules est appelée électroporation (ou électroperméabilisation). Puis, au delà d'une valeur critique du potentiel transmembranaire (comprises entre 0,7 et 2,2 V), les membranes sont complètement endommagées. Cette électroporation aide la libération des composés intracellulaires, sans augmentation significative de la température. Comme l'action est principalement localisée à l'échelle microscopique, un traitement en douceur CEP maintient la structure de base des aliments et donc les extraits obtenus sont plus purs que ceux obtenus par d'autres technologies plus agressives [151, 190, 191]. Le phénomène d'électroporation permet ainsi d'extraire les molécules intracellulaires sans destruction du réseau tissulaire des végétaux.

Les CEP sont une technologie athermique, appropriée pour l'extraction de composés thermolabiles et permettant d'être considéré comme un procédé vert d'extraction. Le fait que CEP soient capables d'extraire sélectivement les molécules intracellulaires sans fragmenter le tissu traité rend cet éco-procédé intéressant car les étapes ultérieures de purification sont réduites [31].

Les principaux paramètres qui doivent être contrôlés dans des expériences d'extraction assistée par CEP sont l'intensité des champs électriques appliqués à la matière en cours de traitement (liée à l'espace fixe entre les électrodes), la tension délivrée, la géométrie de l'électrode, et leur disposition dans le réacteur. Outre l'intensité du champ électrique, la durée d'une impulsion et son taux de répétition, d'autres paramètres du procédé doivent être contrôlés, tels que le nombre d'impulsions, le temps de traitement, et de l'énergie spécifique totale (kJ/kg), qui est généralement inférieure à 20 kJ/kg [192]. En outre, l'efficacité de l'extraction assistée CEP dépend également [190, 192] :

- des paramètres d'extraction (température, pH, type de solvant et de concentration),
- des propriétés physico-chimiques de la matrice traitée (taille, la forme, la conductivité électrique, la structure cellulaire et les caractéristiques de la membrane),
- de la nature et la localisation cellulaire (cytoplasme ou vacuoles) des molécules ciblées étant extraites.

La technologie CEP est appropriée pour l'extraction de jus et de solutés pour de nombreuses sources végétales telles que les betteraves sucrières [153, 193], les betteraves rouges [194], la chicorée [195], la carotte [196], la mûre [154] ou encore les sarments de vignes [155].

Dans les expériences menées pour tester les effets du traitement CEP avant et pendant le pressage de cossettes de betteraves sucrières, Jemai *et al.* ont démontré que la technologie des champs électriques pulsés est appropriée pour une application industrielle puisque des meilleurs rendements d'extraction ont été obtenus (jusqu'à d'environ 80 %) ainsi que des meilleures puretés dans le jus [193].

Ainsi, l'extraction assistée par champs électriques pulsés est un éco-procédé permettant de répondre au 2<sup>e</sup> principe de l'éco-extraction du végétal par l'absence d'utilisation de solvants ou l'utilisation de solvants agro-sourcés après le traitement par CEP, au 3<sup>e</sup> principe en réduisant la consommation d'énergie puisqu'il s'agit d'un procédé non thermique, ainsi que de répondre au 5<sup>e</sup> principe car les opérations de purifications sont réduites.

### 1.8.6 Décharge électrique de haute tension (DEHT)

La technologie DEHT est basée à la fois sur des réactions chimiques et des processus physiques. Lorsque DEHT est effectuée directement dans de l'eau, l'énergie est directement injectée dans la solution aqueuse à travers un canal de plasma formé par une décharge électrique à haute tension / à courant élevé (habituellement 40 kV et 10 kA) entre deux électrodes immergées [197]. Cette décharge d'électrons provoque un plasma chaud et localisé qui émet, à haute intensité, de la lumière UV, produisant des ondes de choc, des bulles de cavitation, la création de turbulence du liquide et la formation de radicaux hydroxyle durant la photo-dissociation de l'eau dans un milieu liquide [162]. Tous ces phénomènes conduisent à la fragmentation et à des dommages des membranes cellulaires, facilitant ainsi la libération de composés intracellulaires [155].

L'un des facteurs les plus importants dans l'extraction assistée par DEHT est l'apport d'énergie de traitement, dépendant de la conductivité du milieu. Cependant, les paramètres mentionnés ci-dessus influençant le processus d'extraction

assistée par CEP, devraient également être pris en compte ici.

Lors d'un traitement de marc de raisin par DEHT dans l'eau (80 kJ/kg, à 150 impulsions), Boussetta *et al.* ont indiqué une augmentation d'environ 10 fois de la quantité de composés phénoliques dans l'extrait par rapport aux échantillons non traités [198]. Dans une autre étude où DEHT sont appliquées sur les tiges de raisin (40 kV, 188 kJ/kg) à la suite d'une étape de diffusion (120 min à 50 % de solvant éthanol), l'extraction des flavan-3-ols et des flavonols a sensiblement été améliorée de 21 % et de 12 % respectivement, par rapport à l'extraction hydro-alcoolique classique [155]. Ainsi, DEHT peut être considéré comme un processus d'extraction vert, puisque l'eau est le solvant utilisé principalement dans les extractions.

En résumé, l'extraction assistée par DEHT en solution aqueuse permet de répondre au 2<sup>e</sup> principe de l'éco-extraction du végétal "Privilégier les solvants alternatifs et principalement ceux issus d'agro-ressources".

### 1.8.7 Procédé intégré d'extraction et d'adsorption

Comme précédemment mentionné, l'étape d'extraction n'est pas une opération sélective pour la récupération des composés d'intérêt et d'autres molécules peuvent être co-extraites. Ainsi, si la teneur des molécules cibles dans l'extrait n'est pas satisfaisante, l'étape d'extraction peut être complétée par un procédé de séparation/purification approprié permettant d'obtenir des extraits enrichis avec une qualité supérieure.

De plus, l'efficacité de la récupération de biomolécules à partir de sources végétales pourrait être améliorée en intégrant l'extraction à une étape de purification formant ainsi une seule opération [157, 159, 199]. Une telle intégration des processus est largement utilisée dans les industries pour extraire in situ les molécules produites, permettant une amélioration de la productivité et du rendement, ainsi que des économies financières [200].

Récemment, un nouveau procédé d'extraction-adsorption intégrée a été développé pour la récupération sélective des polyphénols antioxydants des baies d'Aronia [157]. Le procédé proposé combine l'extraction dans l'eau de composés phénoliques antioxydants avec l'enrichissement simultané des extraits par

adsorption en colonne. La phase liquide circule à travers l'extracteur en verre et une colonne contenant une résine adsorbante. Dans l'extracteur en verre, ce liquide extrait les composés phénoliques antioxydants provenant de la matière première. Les composés phénoliques extraits de la source végétale dans l'extracteur sont rapidement fixés sur l'adsorbant permettant de maintenir de faibles concentrations dans la phase liquide et une force motrice maximale pour l'étape d'extraction. Ainsi, l'efficacité de l'extraction a été améliorée par le maintien d'une faible concentration en molécules antioxydantes dans la phase liquide et, par conséquent, un gradient de concentration maximal pour le procédé d'extraction. A la fin du procédé, les composés phénoliques adsorbés sont élués par mélange éthanol-eau (70/30, v/v) à température ambiante, permettant d'obtenir des extraits concentrés et enrichis en antioxydants. Le procédé intégré a permis d'obtenir un enrichissement élevé des extraits en polyphénols en raison de la sélectivité de l'adsorbant utilisé (environ 15 fois) et d'améliorer les rendements en polyphénols totaux et en anthocyanines d'environ 25 % par rapport à un procédé classique et de préserver l'activité antioxydante des polyphénols extraits à partir d'Aronia [157]. Ainsi, la qualité des extraits a été améliorée et cet éco-procédé a permis de travailler avec des solvants de qualité alimentaire, à température ambiante et en un temps réduit par rapport à un procédé classique où les étapes d'extraction et d'adsorption sont menées successivement, et de récupérer sélectivement des antioxydants dans un seul et relativement simple procédé vert.

L'échelle pilote de ce procédé a été étudiée pour la récupération des composés phénoliques antioxydants de co-produits d'aronia (facteur de mise à l'échelle de 50) [201]. Les résultats similaires obtenus en laboratoire et à l'échelle pilote ont montré que ce procédé intégré d'extraction-adsorption peut être utilisé pour la production de grandes quantités d'extraits très riches en composés phénoliques antioxydants [201]. Une intégration similaire des étapes d'extraction et d'adsorption a été rapportée par Jankowiak *et al.* pour la récupération des isoflavones de okara (un sous-produit de la production de lait de soja) [202]. Une autre configuration du procédé a été proposée, puisque dans ce cas, l'adsorbant a été directement placé dans l'extracteur.

De nombreuses configurations de procédés intégrés ont été développées. Par

exemple, l'extraction solide-liquide d'alcaloïdes a été intégrée à la purification membrane liquide (pertraction) des extraits obtenus permettant d'obtenir des extraits enrichis en atropine [199, 203], glaucine [128] ou la vincamine [204] à partir de sources végétales brutes. Peev *et al.* ont combiné l'extraction de l'acide rosmarinique de mélisse à la nanofiltration dans une procédure d'extraction-nanofiltration en trois étapes permettant d'obtenir des solutions pratiquement saturées en rétentat et de réutiliser les perméats pour l'extraction de l'acide rosmarinique à la place de solvant pur [205]. Bien évidemment, certains procédés intégrés proposés pour l'extraction de biomolécules à partir de plantes pourraient être adaptés à la récupération sélective de ces molécules à partir des co-produits de ces plantes.

Les procédés intégrés respectent le 5<sup>e</sup> principe de l'éco-extraction du végétal, puisque le nombre d'unités de fonctionnement est réduit. La productivité plus élevée obtenue et les économies d'énergie observées dans le cas des procédés intégrés sont en accord avec le 3<sup>e</sup> principe de l'éco-extraction. Enfin, l'utilisation de solvants de qualité alimentaire permet de répondre au 2<sup>e</sup> principe de l'extraction verte.

### 1.8.8 Consommation d'énergie des technologies émergentes

Alors que l'extraction conventionnelle est réalisée pendant plusieurs heures (c'est le cas de la macération), à température d'ébullition du solvant (c'est le cas pour l'hydrodistillation ou pour l'extraction par Soxhlet), un procédé utilisant les technologies émergentes permet de réduire le chauffage ainsi que les temps d'extraction. Ces réductions de temps et de température peuvent amener à une diminution de la consommation d'énergie du procédé. Cependant, très peu de données existent sur la consommation d'énergie dépensée par ces technologies. Or, cette donnée doit être considérée et maîtrisée pour une stratégie durable lors de la récupération des molécules d'intérêt.

Des exemples d'études conduites sur la consommation d'énergie de procédés assistés par ultrasons et assistés par champs électriques pulsés sont présentés ci-après.

Des études ont été menées sur la consommation d'énergie et l'impact envi-

ronnemental d'un procédé d'extraction assistée par ultrasons par rapport à un procédé d'extraction classique pour l'extraction de graisse et d'huile à partir de graines oléagineuses [167, 206]. L'extraction conventionnelle a été effectuée par la procédure de Soxhlet, en utilisant 300 mL d'hexane comme solvant avec 50 g de graines pendant 8 heures. L'énergie nécessaire pour effectuer l'extraction au Soxhlet est 8 kWh. En comparaison, le procédé d'extraction assistée par ultrasons n'a consommé que 0,25 kWh, notamment dû au fait que l'extraction assistée par ultrasons ne dure que quelques minutes alors que l'extraction par Soxhlet a duré plusieurs heures. Cette étude a également démontré que l'impact environnemental de l'extraction assistée par ultrasons est plus faible que celui de l'extraction par Soxhlet puisque la quantité calculée de dioxyde de carbone rejeté dans l'atmosphère est 6400 g CO<sub>2</sub>/100 g de matière solide extraite dans le cas de Soxhlet et 200 g CO<sub>2</sub>/100 g de matière solide extraite dans le cas de l'extraction assistée par ultrasons. L'extraction assistée par ultrasons a donc été proposée comme une méthode d'extraction respectueuse de l'environnement et appropriée pour l'extraction à l'échelle laboratoire, et pouvant être transposée à l'échelle pilote et industrielle [167].

Toutefois, la consommation d'énergie associée à UAE fait l'objet de très peu d'études [207] et, à notre connaissance, il n'existe pas de travaux faisant mention d'un suivi de la consommation d'énergie durant tout le process d'extraction de composés d'intérêt à partir d'une matrice végétale. L'un des objectifs du travail de thèse présenté ci-après s'attachera en partie à mettre en évidence le rôle des US sur la diminution des temps de process et de la consommation d'énergie.

D'autres technologies ont fait l'objet d'études sur leur consommation d'énergie. C'est le cas de CEP par exemple. Les consommations d'énergie obtenues expérimentalement lors des traitements de matrice végétale par champs électriques pulsés sont généralement de l'ordre de 1 à 15 kJ/kg [55, 152, 153] : elle est d'environ 10 kJ/kg pour le traitement de racines de chicorée [55], de 2,5 kJ/kg pour le traitement des betteraves rouges [194] ou de 0,4 à 6,7 kJ/kg pour le traitement des pellicules de raisin [152]. La technologie des champs électriques pulsés est appropriée pour une application industrielle, notamment pour l'extraction aqueuse du sucre à partir de cossettes de betterave à sucre, grâce à sa faible consommation d'énergie d'environ 10 kJ/kg [193]. De façon générale,

les études menées sur les champs électriques pulsés ont mis en évidence que l'utilisation de la technologie CEP dans le secteur industriel pourrait permettre le développement de procédés plus respectueux de l'environnement, et efficace, réduisant ainsi la consommation d'énergie et les coûts économiques [151].

### 1.8.9 Comparaison de technologies émergentes utilisées dans l'extraction des polyphénols

De nombreux travaux de recherche sur l'utilisation des technologies émergentes pour l'extraction de molécules d'intérêt à partir de matrices végétales sont publiés. Il serait intéressant de pouvoir effectuer une comparaison des différentes technologies émergentes, en particulier pour l'étude de rendement d'extraction et de consommation d'énergie. Cependant, une comparaison pertinente s'avère difficile à réaliser car les études menées diffèrent sur de nombreux aspects : forme, mode de conservation de la source végétale, type d'équipement, taille, configuration, conditions opératoires, *etc...* Le tableau 1.4 présente des exemples d'études comparant les technologies émergentes pour l'extraction de polyphénols à partir de diverses matrices végétales, notamment sur les rendements obtenus et la consommation d'énergie résultant de l'utilisation de ces technologies. Ainsi, ce tableau présente quelques éléments de comparaison des performances des technologies vertes dans le cas de l'extraction de polyphénols antioxydants.

Les premiers travaux présentés dans le tableau 1.4, correspondent à l'extraction à partir de romarin à l'aide des technologies EAM et UAE (plusieurs techniques : bain à ultrasons, extracteur ou sonde immergée) [207]. Les UAE sont plus adaptés pour l'extraction de molécules thermosensibles car la température d'extraction utilisée est plus basse que celle de EAM. Les meilleurs rendements d'extraction sont obtenus lorsque EAM et UAE (sonde immergée) sont utilisés. Néanmoins, EAM consomme jusqu'à 5,7 fois plus d'énergie que UAE (bain).

Dans la seconde étude, EAM et UAE (plusieurs techniques : sonde immergée ou bain à ultrasons) sont comparées sur les rendements en polyphénols totaux obtenus après l'extraction [209]. UAE présente les meilleurs rendements en polyphénols totaux et notamment, l'utilisation de la sonde immergée permet

d'obtenir des rendements plus élevés.

La quatrième étude présentée dans le tableau concerne l'extraction de polyphénols totaux à partir de thé vert à l'aide de 3 technologies, ELP, EAM et UAE [210]. ELP permet d'obtenir de meilleurs rendements en polyphénols totaux en un temps d'extraction plus court que les 2 autres opérations (5 min, contre 10 min pour EAM et 40 min pour UAE). Les rendements en polyphénols totaux les plus faibles sont obtenus lorsque EAM est utilisée pour l'extraction.

Enfin, la quatrième étude concerne le traitement des sarments de vignes par DEHT, CEP et UAE [208]. La consommation d'énergie correspond en réalité à l'apport d'énergie nécessaire pour endommager suffisamment les cellules végétales et extraire les polyphénols. L'utilisation de DEHT pour l'extraction permet d'obtenir de meilleurs rendements en polyphénols totaux et l'apport d'énergie est moindre que celui des deux autres opérations. La technologie UAE présente les rendements en polyphénols totaux les plus bas et un apport d'énergie plus important par rapport à DEHT et CEP.

Finalement, les technologies émergentes utilisées pour intensifier l'extraction de polyphénols à partir de végétaux présentent chacune des avantages majeurs. Par exemple, ELP permet une extraction en quelques minutes, UAE permet de préserver les molécules thermosensibles en travaillant à basse température, DEHT permet de faibles apports en énergie. Ces technologies sont adaptées à l'extraction de polyphénols antioxydants puisque de bons rendements sont atteints.

### **1.8.10 Exemples d'applications industrielles des technologies émergentes pour l'éco-extraction**

L'utilisation des technologies émergentes pour l'éco-extraction du végétal fait l'objet de nombreux travaux de recherche et les applications industrielles sont à ce jour encore peu nombreuses. Quelques exemples sont donnés ci-après.

Le premier exemple d'industrialisation des technologies émergentes concerne l'utilisation de procédés supercritiques dans la décaféination du café. Dans ce procédé, du CO<sub>2</sub> supercritique est introduit dans l'extracteur contenant les grains de café torréfiés. Le café décaféiné obtenu présente un profil aromatique

Matrice végétale	Technologies	Solvant d'extraction	Durée d'extraction	Température °C	Rendement d'extraction %	Polyphénols totaux (mg/g MS)	Consommation d'énergie kWh/kg	Références
Romarin	EAM	Ethanol/Eau	30 min	78	19	-	85	Jacotet-Navarro
	UAE	bain	(90/10, v/v)	40	13	-	15	<i>et al.</i> [207]
		extracteur	(S/L : 1/20)	18	-	39		
	sonde immergée		19	-	23			
Marc de grenade	EAM	Eau	10 min	50	-	23,6	-	Boggia
	UAE	(S/L : 1/40)			-	35,6	-	<i>et al.</i> [209]
		sonde immergée			-	24,4	-	
Thé vert	ELP	Ethanol/Eau	5 min	ambiant	-	572	-	Jun
	EAM	(50/50, v/v)	10 min	-	-	398	-	<i>et al.</i> [210]
		UAE	(S/L : 1/20)	40 min	60°C	-	486	
Sarments de vignes	DEHT	Eau+	180 min	50	-	34	0,07 (254 kJ/kg*)	Rajha
	CEP	0,1M NaOH			-	23	0,21 (762 kJ/kg*)	<i>et al.</i> [208]
	UAE	(S/L : 1/20)			-	16	0,95 (3428 kJ/kg*)	

-Donnée non communiquée

\*Valeur affichée dans l'article

TABLEAU 1.4 – Comparaison des technologies émergentes pour l'extraction de polyphénols à partir de diverses matrices végétales

complet, du fait des faibles températures mises en oeuvre et de l'absence de solvant organique. La caféine extraite est, de son côté, revendue avec une forte marge aux industries pharmaceutiques ou alimentaires [211].

Plus récemment, une start-up française s'est lancée dans la valorisation des déchets viticoles en produits de bio-contrôle, pour la conservation post-récolte des fruits et légumes. Cette start-up est la société Antofénol, elle est basée à Montpellier (France) et a été créée en juin 2014. Par l'extraction de polyphénols à partir des co-produits de la vigne tels que les sarments ou le marc de raisin, leur objectif est de transposer le système de défense de la vigne vers les fruits et légumes. Leur procédé d'éco-extraction repose sur la combinaison des technologies micro-ondes, ultrasons, vide et brassage. Cette technologie leur permet de travailler sans solvants chimiques, de réduire les temps d'extraction et d'améliorer les rendements d'extraction en molécules d'intérêt. Ce procédé a été monté en échelle, de 7 L à 300 L. A partir de sarments de vignes ou de marc de raisin, des éco-extraits naturels, dont la composition biochimique est adaptée aux besoins du client, sont obtenus. Les extraits végétaux ont été testés en laboratoire et présentent une activité antifongique *in-vitro* contre *Botrytis cinerea*, un champignon phytopathogène responsable de la pourriture grise, maladie sévissant dans les cultures agronomiques [212].

Certains grands groupes diversifient leurs activités R&D vers l'éco-extraction du végétal, la valorisation de co-produits en s'associant à des laboratoires universitaires. C'est le cas de la société Naturex, groupe international fondé en 1992 spécialiste de l'extraction végétale et du développement d'ingrédients naturels. Parmi leurs activités R&D, une voie d'innovation concerne la mise en oeuvre de nouveaux procédés et de technologies adaptés à la production d'ingrédients d'origine végétale. Dans ce cadre, Naturex s'est associé au laboratoire universitaire GREEN pour créer ORTESA (Optimisation et Recherche de Technologies d'Extraction et Solvants Alternatifs) en janvier 2014, un laboratoire de recherche commun pour développer des procédés liés à l'éco-extraction [213]. Le projet a pour ambitions [214] :

- Intensification, investigation de l'utilisation de technologies d'extraction innovantes.

- Remplacement des solvants pétroliers, et/ou solvants nocifs pour l'environnement, l'utilisateur et/ou le consommateur par des solvants alternatifs (agrosolvants) et des procédés alternatifs pour améliorer l'efficacité mais également limiter la dénaturation, la dégradation et l'impact environnemental.
- Contribuer à définir l'éco-extraction et l'imposer à travers une norme européenne.

## 1.9 Conclusion et objectifs du projet

Le contexte actuel pour la réduction de déchets a permis l'ouverture de nouvelles voies de recherche prometteuses pour la valorisation de co-produits issus des industries agro-alimentaires. De tels produits sont sources de composés d'intérêt ayant une application dans les industries agroalimentaires, cosmétiques ou pharmaceutiques, permettant de les considérer désormais comme produit à part entière et non plus comme des déchets dont les coûts de traitement peuvent être prohibitifs. La région des Hauts-de-France fait partie des 1<sup>er</sup> producteurs d'endives, de racines de chicorée à café et de pommes de terres. La préparation de ces végétaux pour l'industrie alimentaire engendre des co-produits tels que les racines d'endives, le marc de chicorée ou les pelures de pommes de terre. Ces co-produits sont directement générés en région des Hauts-de-France à des tonnages importants. Ces co-produits sont sources de molécules d'intérêt, et notamment de polyphénols antioxydants. Leur grande disponibilité et leur composition en molécules d'intérêt, font de ces produits de bons candidats pour une valorisation potentielle. Les polyphénols naturels apparaissent comme des ingrédients d'intérêt dans les industries alimentaires et cosmétiques, pour le remplacement de composés synthétiques.

Ainsi, l'intérêt d'extraire ces molécules de façon sélective apparaît clairement. De part le contexte actuel et pour une démarche durable, la conception de procédés repose sur les principes généraux de la chimie verte et de l'ingénierie verte mais surtout, sur les principes de l'Eco-extraction du végétal. Ainsi, pour la récupération de polyphénols antioxydants à partir de co-produits, il est néces-

saire de s'orienter vers des éco-procédés, aussi bien pour l'étape d'extraction que pour les étapes de purification des extraits. L'extraction assistée par ultrasons a montré son efficacité pour l'extraction de composés phénoliques à partir de sources variées. Elle ressort donc comme un procédé intéressant pour extraire les polyphénols. En raison de la faible sélectivité de l'étape d'extraction en général, il est nécessaire d'envisager une ou des étapes de purification des extraits. L'adsorption sur support solide apparaît comme l'une des méthodes les plus efficaces pour les composés phénoliques, d'autant plus, que des solvants de qualité alimentaire peuvent être utilisés. L'intégration des procédés d'extraction et de purification pourrait permettre d'obtenir une opération globale intensifiée. Dans une démarche pour l'éco-conception de procédés pour la récupération de polyphénols antioxydants, la mesure de la consommation d'énergie des équipements est une donnée importante à maîtriser.

Enfin, nos axes de travail sont :

- de choisir la source la plus adaptée à nos études parmi les trois co-produits régionaux,
- d'étudier l'extraction assistée par ultrasons à partir de la source choisie,
- de développer un modèle pour l'optimisation multicritère de l'extraction assistée par ultrasons de polyphénols antioxydants à partir d'un co-produit,
- d'étudier l'enrichissement des extraits de marc de chicorée,
- d'étudier un procédé intégré et proposer un modèle pour l'optimisation multicritère.



Chapitre **2**

## Matériels et méthodes

Ce chapitre décrit les matières premières utilisées, les procédés d'extraction, les procédés de purification et de récupération sélective des polyphénols antioxydants ainsi que les méthodologies expérimentales appliquées, et enfin, les techniques de mesures et d'analyses employées.

## 2.1 Produits chimiques et fournisseurs

Les réactifs utilisés pour les mesures de polyphénols totaux sont les suivants : l'acide gallique (> 98 %) utilisé comme standard, le réactif de Folin-Ciocalteu (2 N), et le carbonate de sodium (> 99 %). Les réactifs utilisés pour les mesures de l'activité antioxydante sont le Trolox (acide-6-hydroxy-2,5,7,8-tétraméthylchromane-2-carboxylique) utilisé comme standard et le DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle). Ces produits ont tous été fournis par Sigma-Aldrich (France). De l'eau déminéralisée ou des mélanges éthanol-eau ont été utilisés comme solvants d'extraction dans le chapitre 3. Dans le chapitre 4, de l'eau déminéralisée a été utilisée comme solvant d'extraction pour préparer les extraits préalablement aux études d'adsorption et dans le procédé intégré, et également comme phase mobile dans le procédé intégré. Des mélanges éthanol-eau ont été utilisés comme solvants d'élution lors de l'opération de désorption des polyphénols. Le méthanol (> 99 %, utilisé pour les dosages de l'activité antioxydante) et l'éthanol (> 99 % et > 96 %) ont été fournis par Flandre CHIMIE (France). L'ensemble des résines Amberlite a été acquis auprès de divers fournisseurs : Rohm&Haas, Interchim et Sigma Aldrich.

## 2.2 Co-produits végétaux

Les co-produits végétaux utilisés pour les expériences ont été récupérés directement en sortie d'usine ou après récolte. La description des lots, issus de récoltes à différents moments de l'année, ainsi que les pré-traitements sont données ci-dessous.

### 2.2.1 Les pelures de pommes de terre

Les pelures de pommes de terre ont été fournies par l'usine McCain de Harnes (Pas-De-Calais, France) au groupe ISA Lille (Institut Supérieur d'Agriculture, Nord, France). Pour leur conservation, elles ont été conditionnées en sachets puis congelées. Le groupe ISA nous a livré des sachets congelés en septembre 2013. Les pommes de terre transformées dans l'usine McCain de Harnes sont de la variété Bintje. Les pelures sont obtenues après un pelage industriel à la vapeur. Avant chaque essai d'extraction, les pelures de pommes de terre sont mises à décongeler durant une nuit. Les pelures sont égouttées et séparées de l'eau de décongélation puis sont utilisées telles quelles lors des extractions. Leur matière sèche est mesurée entre 14 et 20 % en fonction du sachet.

### 2.2.2 Les racines d'endives

Les racines d'endives nous ont été données par la coopérative agricole France Endive (Sainghin en Mélançois, Nord, France) en décembre 2013, après récoltes des feuilles d'endives. Elles sont de la variété *Cichorium endivia*. Les racines d'endives (chair et peau) ont été découpées à l'aide d'une mandoline afin d'obtenir des morceaux d'épaisseur d'environ 1mm et de surface équivalente à 2\*2 cm<sup>2</sup>. Le taux de matière sèche de cette source végétale est de 16 % ±1. Les morceaux ainsi obtenus ont été utilisés dès la fin de leur découpe dans les travaux d'extraction.

### 2.2.3 Le marc de chicorée

Le marc de chicorée, issu du procédé de transformation des racines de chicorée *Cichorium Intybus* tel que décrit dans la partie bibliographique 1.2.2, provient directement de l'usine Leroux (Orchies, Nord, France) et n'a pas subi d'étapes de broyage ou de tamisage. Son taux de matière sèche est d'environ 15,5 % ±0,5. Plusieurs lots ont été collectés à différents moments de l'année et sont présentés dans le tableau 2.1. Dans certains cas, pour la conservation des lots et éviter toute contamination microbiologique, le marc a été séché durant 24 h à 35 °C dans un déshydrateur alimentaire (Excalibur, Lille, France). Des fragments d'environ 0,1-0,2 cm d'épaisseur et 0,5-1,0 cm de diamètre sont obtenus, avec un

taux de matière sèche est de  $92,5 \pm 1,0$  %. Le marc de chicorée sec a été stocké hermétiquement dans l'obscurité à température ambiante jusqu'à son utilisation.

La figure 2.1 présente des photos du marc de chicorée après collecte à l'usine et avant son séchage.



FIGURE 2.1 – Marc de chicorée avant séchage

N° lot	Date de collecte	Etudes	Pré-traitement
1	janvier 2014	Chapitre 3 : Extraction de 3 co-produits Chapitre 3 : influence des paramètres opératoires : — pH, — ratio, — solvant, — temps, — température, — puissance des ultrasons	Non séché Séchage
2	avril 2014	Chapitre 3 : — Influence des paramètres opératoires : agitation — Etude des pertes en solvant au cours du temps — Etude de l'impact des US sur la concentration en polyphénols antioxydants d'un extrait — Mesure de la consommation électrique — Optimisation de l'extraction, — Procédé sans maintien en température — Chapitre 4 : Enrichissement des extraits en étuve agitante	Séchage
3	juin 2015	Chapitre 4 : adsorption en colonne, procédé intégré	Séchage

TABLEAU 2.1 – Présentation des lots de marc de chicorée et leurs utilisations dans les diverses études

## **2.3 Extraction de polyphénols antioxydants à partir de co-produits végétaux agroalimentaires et étude de la consommation d'énergie**

Pour toutes les opérations d'extraction, les extraits liquides finaux obtenus ont été centrifugés pendant 10 min à 4 °C, 10 300 tr.min<sup>-1</sup> (Eppendorf Centrifuge 5804R, Hambourg, Allemagne) de manière à séparer les particules solides de l'extrait. Le volume des échantillons intermédiaires prélevés a été de 1,5 mL et ils ont été également centrifugés pendant 10 min à 10 300 tr.min<sup>-1</sup> (Eppendorf Minispin, Hambourg, Allemagne). Le surnageant a été récupéré et conservé à -20 °C dans l'obscurité jusqu'à analyse. Lors des expériences d'extractions effectuées dans l'instrument décrit dans le paragraphe 2.3.2 et figure 2.3, la température de la phase liquide a été enregistrée à l'aide d'un enregistreur de données (Graphtec, GL800, Etats-Unis) et de thermocouples, reliés à l'enregistreur et placés dans l'extracteur en verre.

### **2.3.1 Etude de l'extraction sur 3 co-produits végétaux**

#### **Décoctions**

Pour les expériences de décoctions décrites dans la partie 3.1, un montage à reflux a été utilisé, présenté dans la figure 2.2. Il est composé d'un ballon dans lequel la matrice végétale et le solvant sont mis en contact, d'un chauffe-ballon, d'un réfrigérant d'Allihn et d'un élévateur. L'extraction solide-liquide se déroule à température d'ébullition du solvant utilisé. Les matières végétales ont été utilisées à l'état frais, c'est-à-dire qu'elles n'ont pas subi d'opération de séchage et ont donc été utilisées dans les jours suivants leurs collectes afin de préserver leur qualité. Les décoctions ont été réalisées durant 60 min, avec un ratio solide-liquide de 1/100 dans 250 mL de solvant (un ratio solide-liquide de 1/100 est défini de la façon suivante : 1 g de matière sèche dans 100 mL de solvant). L'influence de deux solvants a été étudiée. Dans un premier temps, les décoctions se sont déroulées dans de l'eau déminéralisée. Puis, un mélange eau-éthanol (50/50, v/v) a été utilisé. En fin de décoction et après refroidissement du

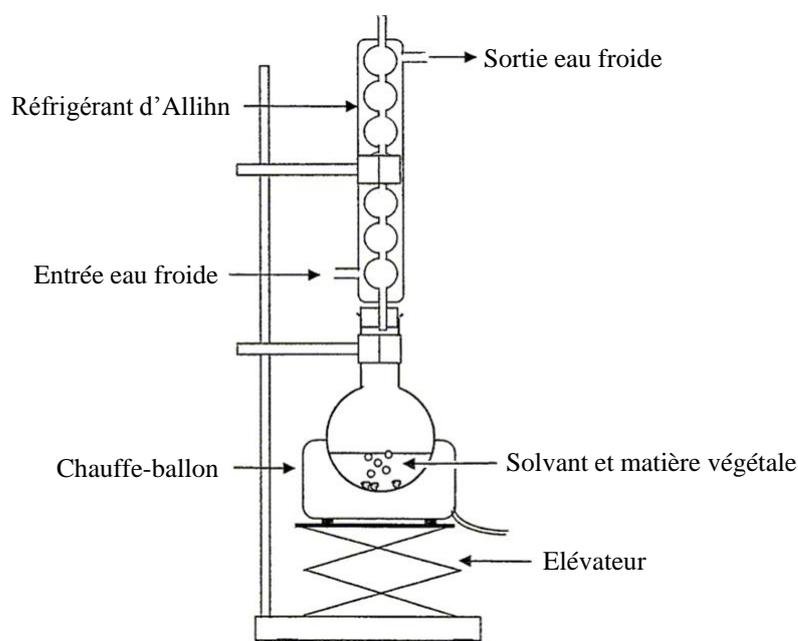


FIGURE 2.2 – Représentation schématique de l'équipement utilisé lors des extractions à ébullition de polyphénols antioxydants à partir de co-produits végétaux

solvant, les particules solides ont été séparées de l'extrait par filtration (Filtres qualitatifs moyen plissé, porosité 8-12  $\mu\text{m}$ , diamètre 125 mm, Cloup, France). L'extrait liquide final a été récupéré et analysé.

### 2.3.2 Extraction assistée par ultrasons (UAE)

Les expériences d'extraction assistée par ultrasons à partir de marc de chicorée, ont été réalisées dans un extracteur en verre agité de 1 L, équipé d'un couvercle en verre, d'un générateur à ultrasons (SinapTec, France) et d'une sonotrode de type Cup-Horn, c'est-à-dire fixée sous l'extracteur. L'agitation est assurée par un agitateur mécanique composé d'un moteur et d'une double pale. L'extracteur en verre est muni d'une double enveloppe, permettant la régulation de la température par recirculation d'eau entre celle-ci et un bain thermostaté. Cette eau de recirculation est amenée de la double-paroi jusqu'à la sonotrode afin d'éviter toute surchauffe de cette dernière. L'équipement est représenté dans

le schéma 2.3. Le générateur à ultrasons fonctionne à une fréquence fixe de 30,8 kHz. Suivant les expériences, la puissance des ultrasons a été réglée à 0 ou à 100 W. La figure 2.4 est une photo représentant la sonotrode ainsi que l'extracteur en verre utilisés lors des expériences d'UAE.

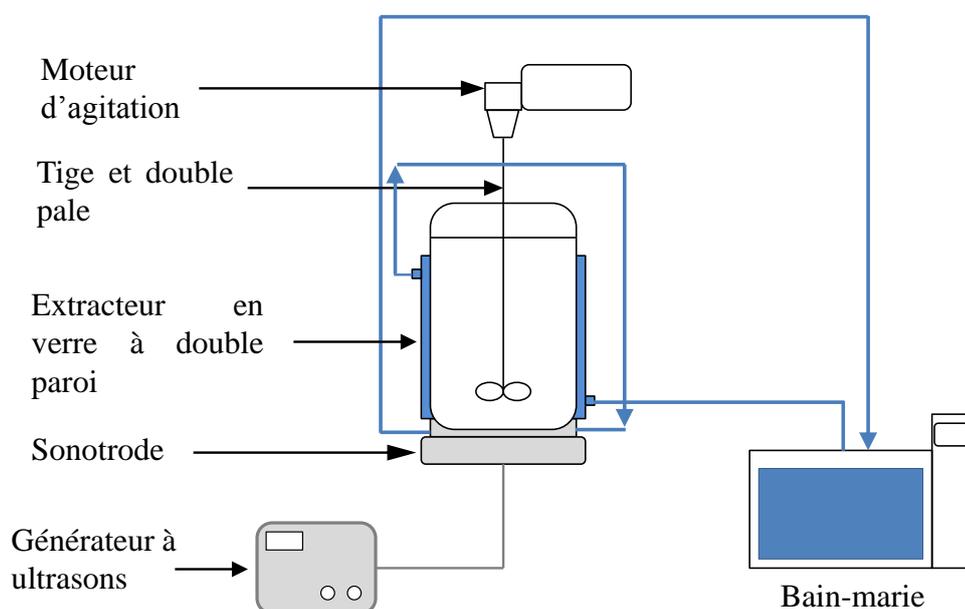


FIGURE 2.3 – Représentation schématique de l'équipement utilisé lors des extractions solide-liquide de polyphénols antioxydants

### 2.3.3 Etude de l'influence de paramètres opératoires sur l'extraction d'antioxydants à partir de marc de chicorée

#### pH, ratio matière première/solvant, solvant

Les études menées sur les effets du pH, du ratio solide-liquide et de la composition du solvant sur l'extraction des polyphénols antioxydants à partir



FIGURE 2.4 – Sonotrode et extracteur en verre à l'échelle laboratoire utilisés lors de l'UAE

de marc de chicorée, ont été réalisées en duplicat dans des étuves agitantes (Multitron II Infors HT, Infors SARL, Massy, France) durant 24 h avec une vitesse d'agitation de  $160 \text{ tr.min}^{-1}$ , une température fixe de  $30 \text{ °C}$  et un volume constant de solvant de 50 mL. Les extraits finaux ont été récupérés et analysés. L'influence du pH a été étudiée en utilisant trois solutions aqueuses tamponnées à l'aide de sels de phosphates ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{HK}_2\text{PO}_4$  et  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ) jusqu'à atteindre les pH de 4,5, 7 et 10, de façon à ce qu'il y ait la même quantité de sels dans chaque solution. Une quatrième solution de contrôle, non tamponnée et utilisant l'eau déminéralisée comme solvant d'extraction, a été utilisée afin d'observer

l'influence de la régulation du pH lors de l'extraction. Le ratio est fixé à 1/30. Les pH ont été contrôlés avant le début de l'extraction et après 24 h. Le pH de la solution non tamponnée est de 5,8. Seule la solution au pH fixé à 10, a vu ce dernier évoluer durant 24 h pour atteindre la valeur de 7,6.

L'effet du rapport solide-liquide a été étudié en faisant varier la quantité de marc de chicorée dans 50 mL d'eau déminéralisée, avec des rapports de 1/10, 1/20, 1/30, 1/40 et 1/50 (5, 2,5, 1,6, 1,25 ou 1 g de marc de chicorée mis en contact avec 50 mL de solvant).

L'influence de la composition du solvant a été étudiée en faisant varier la teneur en éthanol dans des mélanges éthanol-eau de 0 à 99% (vol.) avec un pas de 10%, le rapport solide-liquide étant fixé à 1/30.

### **Agitation, temps de contact, température et puissance des ultrasons**

Les études menées sur l'influence de l'agitation, du temps, de la température et de la puissance des ultrasons ont été réalisées dans le dispositif expérimental décrit dans le paragraphe 2.3.2 et représenté sur la figure 2.3. Des cinétiques d'extraction pour le rendement en polyphénols totaux et l'activité antioxydante des extraits ont été étudiées en prélevant des échantillons à 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90 et 120 min (et 180 et 240 min dans le cas de l'étude de l'influence de l'agitation).

L'effet de l'agitation sur l'extraction des polyphénols antioxydants a été étudié avec trois vitesses d'agitation 120, 160 et 200  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant 4 h. La température a été maintenue à 20 °C, le ratio solide-liquide a été fixé à 1/40 et l'eau a été utilisée comme solvant d'extraction à un volume de 600 mL. Ces essais ont été réalisés en duplicat. La température a été mesurée en tous points du contacteur (à différentes distances de la sonotrode et à différents rayon de la tige de l'agitateur).

Les influences de la température, du temps de contact entre la matrice végétale et le solvant et de la puissance des ultrasons ont été étudiées dans le même ensemble d'expériences. La vitesse d'agitation a été fixée à 160  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ , l'eau déminéralisée a été utilisée comme solvant d'extraction avec un volume constant de 600 mL, le ratio solide-liquide a été fixé à 1/30. L'influence du temps a été

étudiée en menant les expériences durant 2 h et en effectuant des prélèvements réguliers de l'extrait. L'influence de la température a été étudiée à 20 et 70 °C. Lorsque l'extraction a été assistée par ultrasons, la sonication a été appliquée en continu à la puissance de 100 W (puissance maximale fournie par le générateur à ultrasons).

### **Etude des pertes en solvant au cours du temps**

Les études des pertes en solvant ont été réalisées dans l'équipement laboratoire décrit dans la figure 2.3. Pour ces travaux, un extrait a été préparé préalablement à l'aide de 4 500 mL d'eau déminéralisée, avec un ratio solide-liquide de 1/40, à une température de 30 °C et une agitation de 160 tr.min<sup>-1</sup>, dans une étuve agitante durant 3 h. L'extrait obtenu a été centrifugé et a été dilué avec 30 ou 60 % (vol.) d'éthanol. Les conditions opératoires de cette expérience sont : 2 h 30, 600 mL de phase liquide, 40 ou 60 °C, 0 ou 100 W, 160 tr.min<sup>-1</sup>. Les suivis des rendements en polyphénols totaux et activité antioxydante au cours du temps ont été réalisés en prélevant fréquemment des échantillons (0, 30, 60, 90, 120 et 150 min).

### **Etude de la stabilité des polyphénols totaux et de l'activité antioxydante d'un extrait soumis aux ultrasons et/ou au chauffage**

Les études de l'impact d'un extrait soumis aux ultrasons au cours du temps ont été réalisées dans l'équipement laboratoire décrit dans la figure 2.3. Pour ces travaux, un extrait a été préparé préalablement de la même façon que l'extrait préparé dans les études de pertes en solvant. L'influence des ultrasons sur la concentration en polyphénols totaux et l'activité antioxydante au cours du temps a été étudiée sur 600 mL d'extrait préparé initialement, durant 2h30, à une température de 40 °C et à une puissance d'ultrasons de 100 W. Les suivis des rendements en polyphénols totaux et activité antioxydante au cours du temps ont été réalisés en prélevant fréquemment des échantillons (0, 30, 60, 90, 120 et 150 min). Les essais ont été réalisés en duplicat.

### 2.3.4 Mesure de la consommation d'énergie des équipements

La mesure de la consommation d'énergie de chaque instrument de l'équipement expérimental présenté figure 2.3 a été réalisée au moyen d'un analyseur de réseaux électrique triphasé (Qualistar C.A. 8332B, Chauvin Arnoux, France). Les conditions opératoires ont été : 20, 40°C ou 60 °C, 0 % d'éthanol dans le solvant et 0 ou 100 W. Les différents instruments sont :

- un bain-marie, constitué par un système de chauffage ainsi que d'une pompe pour la recirculation du liquide. Il assure le chauffage et le maintien en température d'un fluide chauffant (eau déminéralisée dans notre cas) permettant le chauffage et le maintien en température du solvant d'extraction dans le contacteur (par la circulation de l'eau dans les doubles parois de l'extracteur à l'aide d'une pompe) ainsi que la régulation en température de la sonotrode ;
- l'agitateur mécanique, constitué d'un moteur et d'une tige munie d'une double pale et permet la mise en suspension des particules solides dans le solvant ;
- le générateur d'ondes ultrasonores est constitué d'un module de contrôle et d'une sonotrode transformant le signal électrique en ondes ultrasonores, qui permet l'émission des ultrasons lors du processus d'extraction (phase préparatoire et phase d'extraction).

### 2.3.5 Optimisation de l'extraction à partir du marc de chicorée

Toutes les expériences ont été réalisées dans l'extracteur assisté par ultrasons à l'échelle laboratoire décrit dans la figure 2.3 et le paragraphe 2.3.2. Pour les expériences, 16,8 g de marc de chicorée ont été mis en contact avec 600 mL de solvant (eau ou mélange eau-éthanol, rapport solide-liquide à 1/40). La vitesse d'agitation a été fixée à 160 tr.min<sup>-1</sup>. Les expériences ont duré 2 h et ont été réalisées pour trois niveaux de températures (20, 40 et 60 °C), trois teneurs en éthanol dans le solvant (0 %, 30 % et 60 % (vol.)) et trois puissances d'ultrasons (0, 50 et 100 W). Lorsque la puissance des ultrasons a été fixée à 100 W, ceux-ci ont été utilisés en mode continu. Cependant, lorsque l'impact des

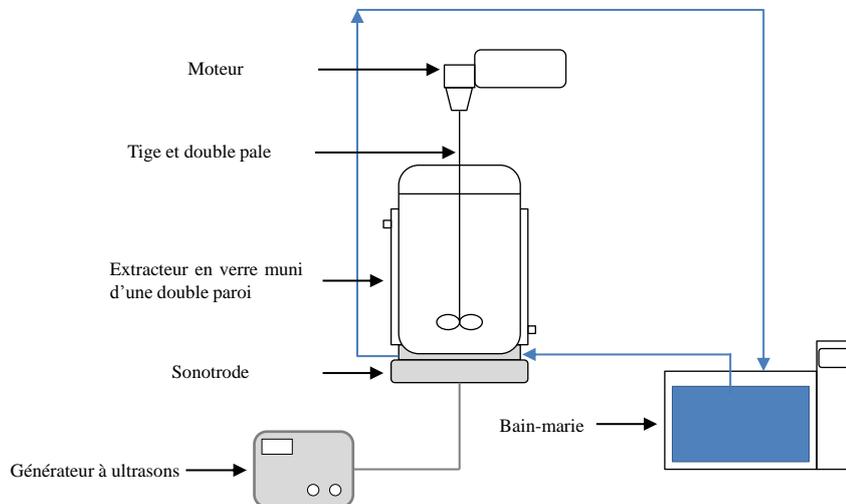


FIGURE 2.5 – Modification de l'appareillage lors des expériences sans maintien en température

ultrasons a été étudié à la puissance moyenne de 50 W, ils étaient appliqués en mode discontinu (allumés durant une minute et éteints la minute suivante) à la puissance de 100 W. La consommation d'énergie de l'équipement expérimental a été mesurée au moyen d'un compteur électrique (Otio, Auterive, France) sur lequel étaient connectés le générateur d'ultrasons, le bain thermostaté et l'agitateur mécanique. Des échantillons des extraits ont été prélevés à 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90 et 120 min et la consommation d'énergie correspondante à chaque temps d'échantillonnage a été relevée.

### 2.3.6 Procédé sans maintien en température

L'équipement expérimental utilisé pour cette étude a été modifié comme le présente la figure 2.5 : les double parois de l'extracteur en verre ainsi que le système de chauffage du bain-marie ne sont plus utilisés. Seule la pompe du bain-marie interviendra pour la recirculation de l'eau au niveau de la sonotrode.

Il n'y a donc plus de maintien en température de l'extrait. La vitesse d'agitation reste fixée à  $160 \text{ tr.min}^{-1}$  et les ultrasons sont utilisés à une puissance de 100 W (appliqués en continu). Les expériences ont été réalisées en duplicat durant 4 h, avec 600 mL d'eau déminéralisée utilisée comme solvant d'extraction, le ratio solide-liquide est fixé à 1/40.

## 2.4 Enrichissement des extraits de chicorée par adsorption

### 2.4.1 Purification des extraits par adsorption

Différents protocoles expérimentaux d'adsorption sur support solide ont été utilisés en fonction des études réalisées : étude préliminaire pour la sélection de la résine Amberlite la plus adaptée, étude des équilibres d'adsorption et de désorption, étude d'adsorption dans 2 colonnes, étude d'un procédé intégré extraction-adsorption. Après la description des adsorbants utilisés et de leur préparation, les protocoles expérimentaux correspondant à chaque étude sont détaillés ci-dessous.

#### Les adsorbants

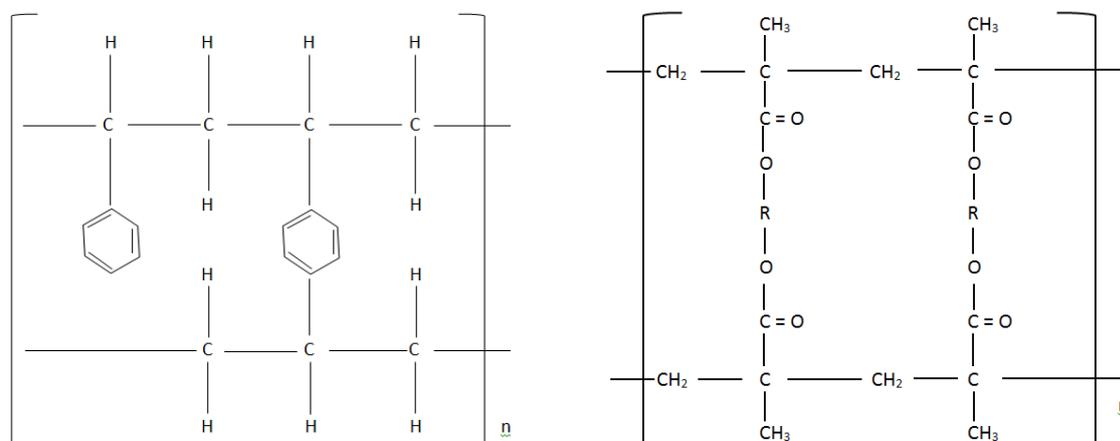
Cinq résines polymériques ont été testées afin de sélectionner l'adsorbant le plus efficace pour la récupération des polyphénols antioxydants à partir d'extraits de marc de chicorée. Les caractéristiques des résines adsorbantes utilisées lors des essais de purification sont présentées dans le tableau 2.2. La structure chimique des résines Amberlite est donnée en figure 2.6. La résine Amberlite XAD 7 HP est un polymère acrylique non ionique aliphatique, utilisé pour adsorber des composés faiblement polaires à partir de systèmes aqueux, et peut également adsorber des composés polaires à partir de solvants non polaires. Les résines XAD 16, XAD 1180, XAD 2 et XAD 4 sont des copolymères de polystyrène réticulés non ioniques hydrophobes, permettant l'adsorption de molécules de faibles polarités dans des solvants polaires.

	XAD 7	XAD 16	XAD 1180	XAD 4	XAD 2
Densité (g/mL)	1,06-1,08	1,015-1,025	1,015-1,025	1,01-1,03	1,08
Taille moyenne des particules (mm)	0,56-0,71	0,56-0,71	0,35-0,6	0,49-0,69	0,56-0,71
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	380	> 800	450	> 750	300
Porosité (mL/mL)	> 0,5	> 0,55	1,4	> 0,5	0,41
Diamètre des pores (Å)	300-400	200-300	300-500	100-180	90
Moment dipolaire (D)	1,8	0,3	<0,3	0,3	0,3
Polarité	Peu polaire	Apolaire	Apolaire	Apolaire	Apolaire
Matrice	Acrylique	Styrène-divinylbenzène			

TABLEAU 2.2 – Propriétés des adsorbants

### Préparation des résines Amberlite

Les résines Amberlite sont vendues humides et contiennent des sels de chlorure de sodium et du carbonate de sodium pour empêcher la croissance bactérienne. Ces sels doivent être éliminés de l'adsorbant avant l'utilisation. De plus, la résine peut contenir des composés monomériques résiduels qu'il convient de laver avant utilisation à l'aide d'un solvant organique tel que le méthanol. Enfin, la résine doit être conditionnée dans le solvant d'utilisation (dans notre cas, de l'eau) avant utilisation. La procédure de lavage est la suivante : lavage à l'eau déminéralisée pendant 3 h (5 mL.g<sup>-1</sup> d'adsorbant), rinçage à l'eau déminéralisée (2 mL.g<sup>-1</sup> d'adsorbant, 3 fois), lavage à l'eau déminéralisée pendant 12 h (5



(a) XAD 16, 1180, 2 et 4

(b) XAD 7

FIGURE 2.6 – Structure chimique des résines Amberlite XAD 7, XAD 16, XAD 1180, XAD 2 et XAD 4

mL.g<sup>-1</sup> d'adsorbant), rinçage au méthanol (2 mL.g<sup>-1</sup> d'adsorbant, 3 fois), lavage au méthanol pendant 3 h (5 mL.g<sup>-1</sup> d'adsorbant), rinçage à l'eau déminéralisée pour son utilisation dans nos expériences (10 mL.g<sup>-1</sup> d'adsorbant, 3 fois). Toutes ces étapes ont été effectuées dans une étuve agitante de manière à maintenir l'agitation à 160 tr.min<sup>-1</sup> et la température à 30 °C. Puis les résines ont été partiellement séchées sur un système Büchner avec pompe à vide (Laboport SUE 300Q, France). La masse sèche d'adsorbant utilisée dans chaque expérience a été définie en effectuant la mesure du taux de matière sèche dont la procédure est décrite dans le paragraphe 2.5.1. Les taux de matières sèches obtenus pour chaque résine sont en moyenne de :

- XAD 2 : 55 %
- XAD 4 : 52 %
- XAD 1180 : 33 %
- XAD 16 : 35 %
- XAD 7 : 72 %

### **Préparation d'extraits aqueux à partir de marc de chicorée**

Les études préliminaires permettant la sélection de la résine pour la récupération de polyphénols antioxydants, les études sur les cinétiques d'adsorption et de désorption, sur l'influence du solvant sur la désorption et enfin, sur les équilibres d'adsorption ont été réalisées dans des erlenmeyers de 100 mL et des étuves agitantes et à partir d'extraits de marc de chicorée préalablement préparés et décrits dans le tableau 2.3. Le lot n°2 de marc de chicorée a été utilisé (tableau 2.1). L'extraction s'est déroulée dans le dispositif expérimental décrit dans la partie 2.3.2 et dans les conditions opératoires suivantes pour les extraits 1 et 2 (ratio solide-liquide 1/20) : 43 g de marc de chicorée, 800 mL d'eau déminéralisée, 160 tr.min<sup>-1</sup>, 40 °C, durant 1 h à 0 W. Les concentrations obtenues sont d'environ 330 mg EAG/L. Ces deux extraits ont été dilués avant leur utilisation. La concentration obtenue après dilution et utilisée pour les études est indiquée dans le tableau 2.3. Pour les extraits 3 et 4, le protocole d'extraction a été le suivant (ratio solide-liquide 1/30) : 39 g de marc de chicorée, 1 200 mL d'eau déminéralisée, 160 tr.min<sup>-1</sup> 20 °C, durant 2 h à 0 W. Les concentrations obtenues pour les deux extraits sont indiquées dans le tableau 2.3. Les extraits ont été centrifugés et stockés comme indiqué précédemment au paragraphe 2.3.

Les études d'adsorption en colonne ont été réalisées à l'aide d'un extrait préparé préalablement à partir du lot n°3 de marc de chicorée (cf. tableau 2.1) dans les conditions suivantes (ratio solide-liquide de 1/30) : 27 g de marc de chicorée, 800 mL d'eau déminéralisée, 30 °C, 160 tr.min<sup>-1</sup>, dans une étuve agitante durant 1 h. L'extrait obtenu a été centrifugé, le volume total récupéré est de 550 à 600 mL. Sa concentration est indiquée dans le tableau 2.3.

### **Etude des résines Amberlite pour la récupération de polyphénols antioxydants issus de marc de chicorée**

Lors des opérations d'adsorption et de désorption, 1 g de résine humide a été mis en contact avec 20 mL d'extrait (extrait n°1 ou n°2 du tableau 2.3) dans le cas de l'adsorption ou 20 mL d'éluant (mélange éthanol-eau (70/30, v/v)) dans le cas de la désorption, durant 24 h, en étuve agitante (160 tr.min<sup>-1</sup>, 20 °C). Les essais ont été réalisés en triplicat. Les ratios résine-extrait obtenus sont présentés

Extrait	Ratio S/L	Lot marc	Concentration (mg EAG/L)	Etudes
1	1/20	2	206	Sélection de la résine (XAD 2, 4, 1180 et 16)
2	1/20	2	194	Sélection de la résine (XAD 7), Etude des équilibres d'adsorption
3	1/30	2	215	Etude des cinétiques d'adsorption et de désorption
4	1/30	2	240	Influence de la proportion d'éthanol dans le solvant de désorption
5	1/30	3	118	Etude de l'adsorption en colonne

TABLEAU 2.3 – Présentation des extraits aqueux préparés à partir de marc de chicorée et leurs utilisations dans les études d'enrichissement

Résines	Matière sèche (%)	Ratio résine/liquide
XAD2	55	1/36
XAD4	52	1/38
XAD16	35	1/57
XAD1180	33	1/60
XAD7	72	1/29

TABLEAU 2.4 – Présentation des ratios résine/liquide obtenus lorsque 1 g humide d'adsorbant est utilisé dans 20 mL de phase liquide (extrait de marc de chicorée pour les expériences d'adsorption, ou mélange eau-éthanol pour les expériences de désorption)

dans le tableau 2.4.

### Etude de la cinétique d'adsorption et de désorption

Les adsorbants utilisés lors de ces études sont les résines XAD 16 et XAD 7. L'extrait n°3 du tableau 2.3 a été utilisé dans ces études. Les expériences ont été réalisées, dans un premier temps, sur une durée de 24 h puis, dans un second temps, sur une durée de 1 h. L'adsorption s'est déroulée en étuve agitante ( $160 \text{ tr.min}^{-1}$ ,  $20 \text{ °C}$ ) où 4 g de résine sèche ont été mis en contact avec 120 mL d'extrait. Des échantillons de la phase liquide aqueuse ont été prélevés à 30 min,

1, 2, 4, 7, 10 et 24 h lors des cinétiques étudiées sur 24 h et à 6, 12, 18, 24, 30 et 60 min lors des cinétiques étudiées pendant 1 h. Les essais ont été réalisés en triplicat. Après l'étape d'adsorption, les résines ont été récupérées et utilisées pour l'étude de la cinétique de désorption, présentée ci-dessous.

#### **Etude de l'influence de l'éluant sur la désorption**

L'étude sur l'influence de la proportion d'éthanol dans le mélange d'élution a été réalisée à partir d'une résine chargée préalablement par l'extrait aqueux de marc de chicorée (extrait n°4 du tableau 2.3). Les étapes d'adsorption et de désorption ont été effectuées dans les étuves agitantes ( $160 \text{ tr.min}^{-1}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) durant 24 h. Pour l'étape d'adsorption, 2 g de XAD 16 humide ont été mis en contact avec 20 mL d'extrait. Pour la désorption, différents mélanges d'eau-éthanol ont été étudiés en faisant varier la teneur en éthanol dans le mélange (20, 40, 50, 60, 70, 80 et 96 % (vol.) d'éthanol), 2 g de résine ont été mis en contact avec 20 mL d'éluant. Les expériences ont été réalisées en triplicat.

#### **Etude d'adsorption avec 2 colonnes en série**

Ces études portent sur l'adsorption des polyphénols antioxydants dans deux colonnes identiques de laboratoire en verre (40 cm de haut, diamètre interne de 1cm, lit fixe de 33 cm) montées en série. L'extrait est passé dans les colonnes en boucle fermée (de bas en haut) à l'aide d'une pompe péristaltique (Masterflex L/S, Cole Parmer Instrument Company, Barrington, USA). 500 mL de l'extrait n°5 présenté dans le tableau 2.3 ont été utilisés pour l'adsorption.

Deux études ont été menées : la première concerne l'adsorption de polyphénols à l'aide de 2 résines Amberlite : XAD 16 et XAD 7 et la seconde utilise uniquement la résine XAD 16 dans les deux colonnes. Pour chaque expérience, 13,3 g de résine à 30% de MS ont été introduits dans chaque colonne. L'adsorption s'est déroulée durant 4 h, à température ambiante (environ  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), à un débit de  $2 \text{ L.h}^{-1}$  grâce à la pompe péristaltique. La concentration en polyphénols totaux et l'activité antioxydante ont été suivies dans l'extrait aqueux aux temps 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90, 120, 180 et 240 min. Après l'étape d'adsorption, chaque colonne a été éluée individuellement à l'aide de 200 mL d'un mélange

éthanol-eau (70/30, v/v) et d'un débit de  $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'éluat a été collecté en plusieurs fractions (17 fractions de 12 mL) afin de suivre le profil d'éluion.

### Etude de l'équilibre d'adsorption

Les études d'équilibre d'adsorption ont été réalisées sur la résine XAD 16, en étuve agitante ( $160 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ). Les expériences ont été réalisées sur une durée de 24 h, 2 g humide d'adsorbant ont été mis en contact avec 20 mL de phase liquide. L'extrait n°2 du tableau 2.3 a été dilué plusieurs fois et les concentrations finales en polyphénols totaux obtenues et utilisées pour l'étude des équilibres d'adsorption sont  $C_{PT,1} = 194 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $C_{PT,2} = 160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $C_{PT,3} = 124 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $C_{PT,4} = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $C_{PT,5} = 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les expériences ont été réalisées en triplicat.

### 2.4.2 Intégration des procédés extraction-adsorption

Dans cette section, en tout premier lieu, des études préliminaires pour le choix des paramètres opératoires du procédé intégré ont été menées. Puis, l'optimisation du procédé intégré extraction-adsorption a été effectuée. Enfin, ses performances en matière de récupération des polyphénols antioxydants ainsi que de consommation d'énergie, ont été comparées au procédé classique où les étapes d'extraction et d'adsorption sont réalisées successivement. Dans toutes les expériences, la température de la phase liquide a été enregistrée à l'aide d'un enregistreur de données (même modèle que précédemment) et de thermocouples, reliés à l'enregistreur et placés dans l'extracteur en verre. Les expériences de procédé intégré ont été réalisées dans un extracteur en verre agité de 1 L (identique à celui utilisé dans la partie Etude de l'extraction de polyphénols paragraphe 2.3), relié à une colonne en verre (identique à celle utilisée précédemment) dans laquelle se déroule l'adsorption. L'extracteur en verre est équipé d'un agitateur mécanique composé d'un moteur et d'une double pale. Afin de diminuer les échanges thermiques entre le liquide contenu dans l'extracteur et l'environnement extérieur, de l'eau a été laissée dans les doubles parois. Elle ne participe pas au maintien en température comme ce fût le cas dans les expériences d'extractions (paragraphe 2.3). La phase liquide circule en boucle fermée grâce à

	Puissance des US (W)	Temps de procédé (h)	Débit (L/h)	Quantité de résine (g)
Expérience 1	0	2	5	3
Expérience 2	100	2	5	3
Expérience 3	0	2	5	1

TABLEAU 2.5 – Expériences préliminaires à l’optimisation du procédé intégré pour le choix des paramètres opératoires

l’utilisation de la pompe péristaltique (du bas vers le haut). L’adsorbant utilisé est la résine Amberlite XAD 16. L’équipement est représenté dans le schéma 4.9. Dans ces expériences, les particules solides ont été maintenues dans l’extracteur en verre à l’aide d’un filtre (toile de filtration en nylon, 100 \* 100 cm, seuil de 20 µm, Fisherbrand, Fisher Scientific, France) afin d’éviter le colmatage de la colonne d’adsorption. La consommation d’énergie de l’équipement expérimental a été mesurée au moyen d’un compteur électrique utilisé précédemment, dans les études sur l’extraction chapitre 3 (Otio, Auterive, France), sur lequel étaient connectés la pompe péristaltique et l’agitateur mécanique (et le bain-marie et le générateur à ultrasons dans le cas de l’expérience avec ultrasons décrite ci-dessous dans la partie Etudes préliminaires).

### Etudes préliminaires

Des études préliminaires à l’optimisation du procédé intégré ont été menées pour évaluer l’impact de paramètres opératoires sur les quantités en polyphénols totaux récupérés (mg), l’activité antioxydante des extraits enrichis et sur la consommation d’énergie de l’équipement.

L’influence des ultrasons et du ratio résine-marc de chicorée a été étudiée dans un ensemble de trois expériences décrites dans le tableau 2.5. Pour ces études, 10 g de marc de chicorée ont été mis en contact avec 1000 mL d’eau déminéralisée à température ambiante, l’agitation a été fixée à 50 tr.min<sup>-1</sup>. L’influence des ultrasons a été étudiée dans l’expérience n°2 où la puissance a été fixée à 100 W. L’influence du ratio résine-marc de chicorée a été étudiée en faisant varier la quantité de résine XAD 16 dans la colonne d’adsorption

et a été menée dans l'expérience n°3. Des échantillons ont été prélevés et les valeurs de consommation d'énergie ont été relevées régulièrement à 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330 et 360 min. En fin d'opération, la colonne a été éluée avec 200 mL d'un mélange d'éthanol et d'eau déminéralisée (70/30, v/v) à un débit de 2 mL.min<sup>-1</sup> (même pompe péristaltique). L'éluat a été collecté en plusieurs fractions (10 fractions de 12 mL puis 2 fractions de 40 mL) afin de suivre le profil d'élution. La figure 2.9 présente les 10 premières fractions collectées. L'énergie consommée durant l'étape d'élution a également été mesurée.

### **Optimisation du procédé intégré**

L'optimisation a été réalisée sur la base d'un plan d'expérience de type Box-Wilson à 3 variables et à 3 niveaux (17 expériences). La vitesse d'agitation a été fixée à 50 tr.min<sup>-1</sup>, le rapport marc de chicorée-solvant d'extraction à 1/100, et 1000 mL d'eau déminéralisée ont été utilisés comme solvant d'extraction. Toutes les expériences se sont déroulées à température ambiante (25 °C environ). Les expériences ont été réalisées pour trois niveaux de temps de process (2, 4 et 6 h), trois débits de pompe (1, 3 et 5 L/h) et trois ratios résine/marc de chicorée (1/3, 1/5 et 1/10 (masse/masse)). Des échantillons ont été prélevés et les valeurs de consommation d'énergie ont été relevées régulièrement à 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330 et 360 min. En fin d'opération, la colonne a été éluée avec 200 mL d'un mélange d'éthanol et d'eau déminéralisée (70/30, v/v) à un débit de 2 mL.min<sup>-1</sup> (même pompe péristaltique). L'éluat a été collecté en plusieurs fractions (10 fractions de 12 mL puis 2 fractions de 40 mL) afin de suivre le profil d'élution. La figure 2.9 présente les 10 premières fractions collectées. L'énergie consommée durant l'étape d'élution a également été mesurée.

### **Extraction et adsorption successives**

L'extraction s'est déroulée dans l'extracteur en verre de 1 L présenté dans la partie 2.3.2 et figure 2.7 durant 2 h à température ambiante (environ 25°C), avec une agitation de 50 tr.min<sup>-1</sup>, un rapport marc de chicorée-solvant d'extraction

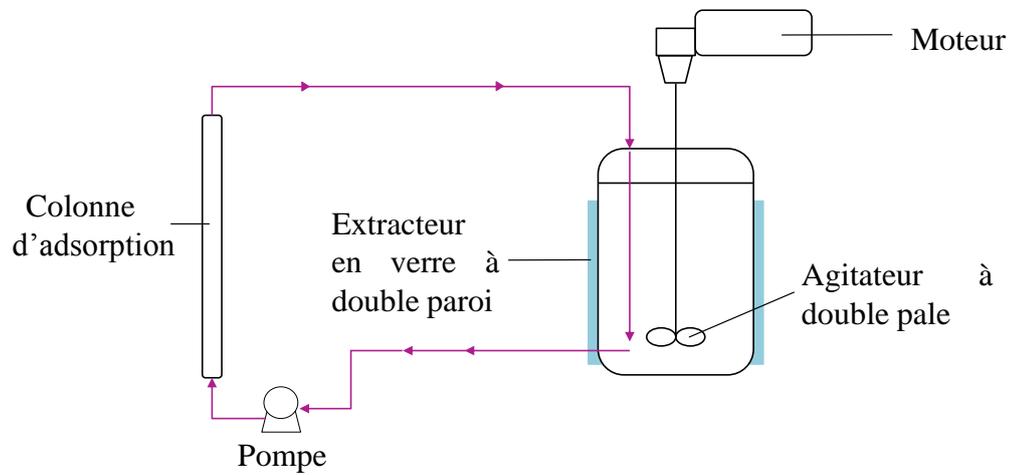


FIGURE 2.7 – Représentation schématique du dispositif expérimental pour le procédé intégré extraction-adsorption



FIGURE 2.8 – Installation laboratoire du procédé d'intégration extraction-adsorption

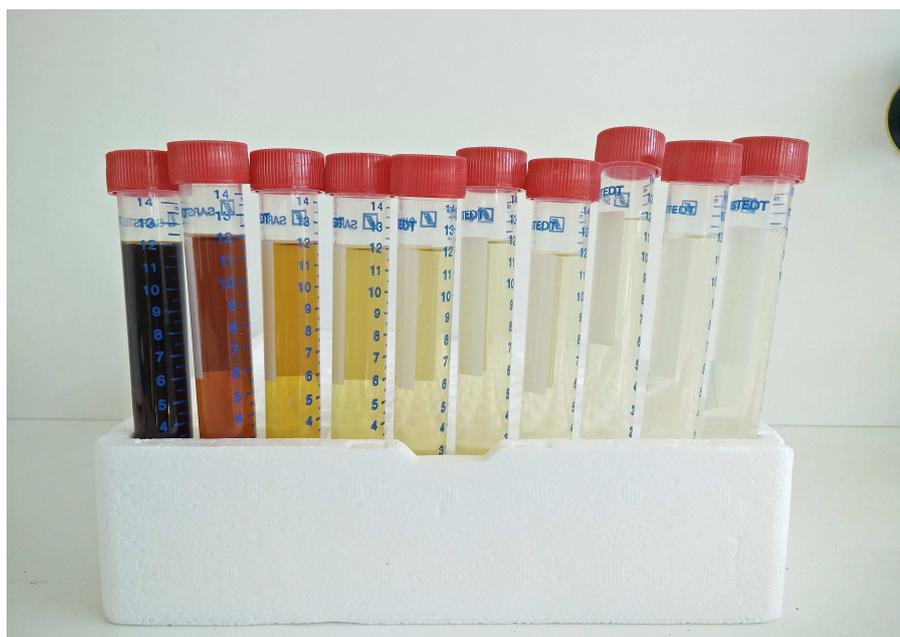


FIGURE 2.9 – Les 10 premières fractions collectées lors de l'élution de la colonne

de 1/100, et 1000 mL d'eau déminéralisée utilisée comme solvant d'extraction. Des échantillons ont été prélevés et les valeurs de consommation d'énergie ont été relevées régulièrement à 15, 30, 45, 60, 90, et 120 min. A la fin de l'extraction, l'extrait a été séparé de la phase solide et centrifugé à 4 °C pendant 10 min à 10 300  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . La consommation d'énergie durant la phase de centrifugation a été mesurée en branchant le compteur électrique, utilisé dans les expériences précédentes, directement sur la centrifugeuse. Environ 850 mL d'extrait ont été récupérés. L'étape d'adsorption a été réalisée dans la colonne de laboratoire en verre. Le lit d'adsorbant a été réalisé avec environ 9 g à 28% MS de résine Amberlite XAD 16. L'extrait de 850 mL a été passé en boucle fermée dans la colonne (de bas en haut) pendant 2 h, à température ambiante (environ 27 °C), à un débit de 2,5  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$  grâce à la pompe péristaltique. La consommation d'énergie a été relevée à 45 et 120 min. Après l'étape d'adsorption, la colonne a été éluée dans les mêmes conditions décrites précédemment et l'énergie consommée durant cette étape a été enregistrée.

## 2.5 Techniques de mesures et d'analyses

L'ensemble des échantillons prélevés au cours des expériences d'extraction, d'adsorption et d'élution ont été caractérisés en déterminant leur activité antioxydante et leur concentration en polyphénols totaux. Les méthodes analytiques utilisées sont détaillées ci-dessous.

### 2.5.1 Matière sèche

La mesure du taux de matière sèche a été réalisée grâce à un dessiccateur XM60 de marque Precisa (Poissy, France). Environ 1 g d'échantillon solide ou 10 g d'échantillon liquide à analyser ont été déposés dans une coupelle en aluminium et exposés à une température de 105 °C jusqu'à évaporation totale du liquide de ces échantillons. Les résultats sont exprimés en pourcentage de matière sèche (% MS).

### 2.5.2 Polyphénols totaux et activité antioxydante : dosages spectrophotométriques

L'activité antioxydante et la concentration en polyphénols totaux des extraits ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UVmini 1240 (Shimadzu, France). Les microcuvettes utilisées sont de dimension 10 x 10 x 45 mm, en polystyrène, fournies par Sarstedt & Co (Nümbrecht, Allemagne).

#### Dosage des polyphénols totaux (PT)

La quantification des composés phénoliques totaux a été réalisée suivant le protocole mis au point par Singleton *et al.* [215] et utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu. Ce dernier est constitué par un mélange d'acide phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) et d'acide phosphomolybdique ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ). Lors de l'oxydation des phénols en milieu basique, ce mélange est réduit en un mélange d'oxydes bleus de tungstène ( $W_8O_{23}$ ) et de molybdène ( $Mo_8O_{23}$ ). La coloration bleue ainsi produite absorbe aux environs de 760 nm [216]. Elle est proportionnelle au taux de composés phénoliques. Quelques modifications ont été apportées au

protocole proposé par Singleton *et al.* : 100  $\mu\text{L}$  d'échantillon sont placés dans 7,9 mL d'eau déminéralisée, puis sont ajoutés 500  $\mu\text{L}$  de réactif de Folin-Ciocalteu et 1,5 mL de solution saturée à 200 g/L de carbonate de sodium. L'absorbance de ce mélange est lue à 765 nm après une période de réaction de 2 h à température ambiante et à l'abri de la lumière. Les résultats ont été exprimés en mg équivalent acide gallique (EAG) pour 100 g de matière sèche (MS) de la source végétale. La gamme étalon a été établie à partir de solutions standards d'acide gallique. La concentration en équivalent d'acide gallique des échantillons a été calculée à partir de l'absorbance à 765 nm par l'équation suivante :

$$C_{GAE} = \frac{A_{765} + 0,001}{0,00112} \quad (2.1)$$

où  $A_{765}$  est l'absorbance à 765 nm et  $C_{GAE}$  est la concentration en équivalent acide gallique ( $\text{mg.L}^{-1}$ ). La courbe d'étalonnage est représentée figure 2.10.

### Dosage de l'activité antioxydante (AA)

L'activité antioxydante des échantillons a été déterminée par l'utilisation de la méthode des radicaux libres et plus particulièrement, en utilisant le radical libre DPPH $\cdot$  (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle). Le DPPH $\cdot$  possède un électron non apparié sur un atome du pont azote, comme représenté sur la figure 2.11. La délocalisation de cet électron provoque la couleur bleue caractéristique de la solution de DPPH $\cdot$ . Dans sa forme radicale, DPPH $\cdot$  absorbe à 515 nm, mais lors de la réduction par un antioxydant (AH) ou une espèce de radical libre, l'absorption décroît. Ainsi, la mesure de l'efficacité d'un antioxydant se fait en mesurant la diminution de la coloration bleue par spectrophotométrie à 515-518 nm. Le piégeage des radicaux libres par des antioxydants dépend de deux types de mécanismes [217] [218] :

- la libération de l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle,
- la libération d'un électron.

Dans le cas des composés phénoliques, le mécanisme principal d'action est le piégeage des radicaux libres par le transfert de l'atome H sur le DPPH $\cdot$  alors transformé en une molécule stable DPPHH. Comme il n'existe pas de mesure absolue

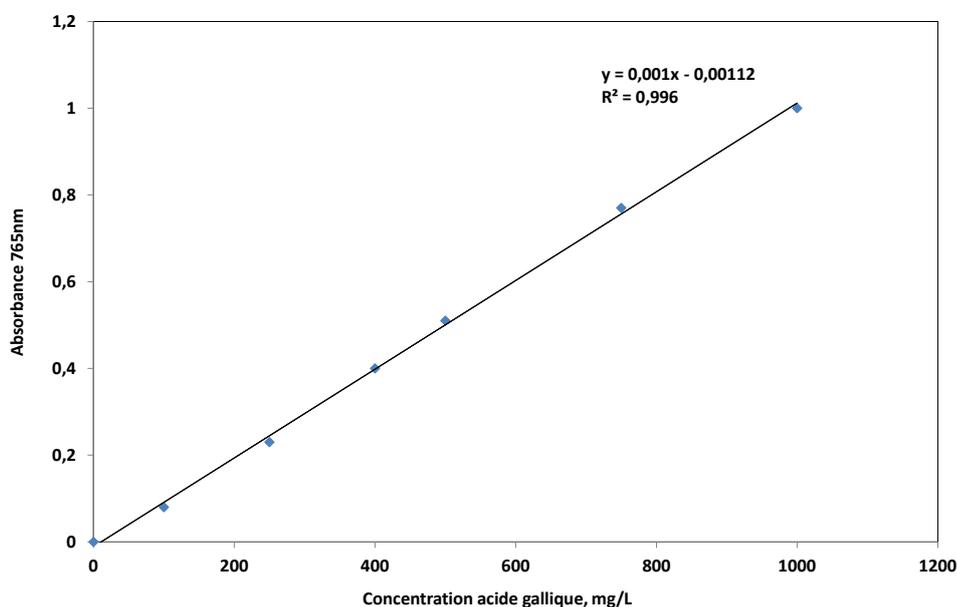


FIGURE 2.10 – Courbe d'étalonnage pour la détermination de la concentration en polyphénols totaux

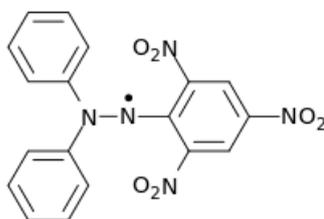


FIGURE 2.11 – Structure chimique du DPPH.

de la capacité antioxydante d'un composé, les résultats sont souvent présentés par rapport à un antioxydant de référence, comme le Trolox (acide-6-hydroxy-2,5,7,8-tetraméthylchromane-2-carboxylique) [218] que nous utiliserons dans nos travaux.

Le test a été réalisé suivant le protocole décrit par Brand-Williams *et al.* [217] : dans l'obscurité, 50  $\mu\text{L}$  d'échantillon ont été ajoutés à 1950  $\mu\text{L}$  d'une

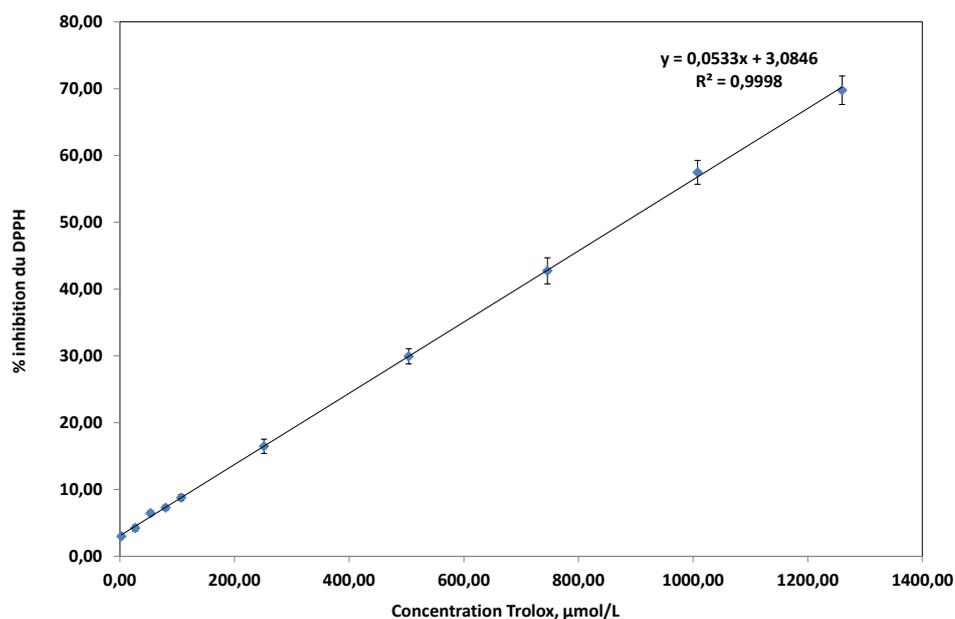


FIGURE 2.12 – Courbe d'étalonnage pour la détermination de l'activité antioxydante

solution de DPPH méthanolique à 100  $\mu\text{mol/L}$ . Après agitation, le mélange a réagi dans l'obscurité et à température ambiante pendant 30 min. L'absorbance a ensuite été mesurée à 517 nm. L'activité antioxydante des échantillons a été estimée à partir de la diminution de l'absorbance après 30 min. Les résultats ont été exprimés en  $\mu\text{mol/L}$  équivalent Trolox (TEAC). L'équation permettant de calculer la concentration en équivalent Trolox est la suivante :

$$C_{TEAC} = \frac{\% \text{ d'inhibition du DPPH} - 3,0846}{0,0533} \quad (2.2)$$

$$\text{avec } \% \text{ d'inhibition du DPPH} = \frac{A_{t0} - A_{tf}}{A_{t0}} * 100 \quad (2.3)$$

où  $C_{TEAC}$  est la concentration en équivalent Trolox ( $\mu\text{mol/L}$ ),  $A_{t0}$  est l'absorbance initiale de la solution méthanolique de DPPH et  $A_{tf}$  est l'absorbance de l'échantillon après 30 min de réaction. La courbe d'étalonnage est représentée figure 2.12.

# Chapitre 3

Extraction de polyphénols  
antioxydants à partir de co-produits  
agroalimentaires et étude de la  
consommation d'énergie du procédé

Les travaux de ce chapitre concernent l'étude de l'extraction de polyphénols antioxydants à partir de co-produits végétaux agroalimentaires typiques de la région des Hauts-de-France : le marc de chicorée, les racines d'endives et les pelures de pommes de terre. Leurs grandes disponibilités en ont fait des co-produits de choix pour nos études. En effet, comme mentionné dans la partie bibliographique (cf. Synthèse bibliographique section 1.2), le marc de chicorée est généré à hauteur de 15 000 T chaque année au sein de l'usine Leroux, les racines d'endives sont produites à hauteur de 237 000 T par an dans la région des Hauts-de-France et les pelures de pommes de terre issues d'un pelage à la vapeur représentent environ 145 000 T par an en France. L'objectif est de proposer une valorisation durable de ces co-produits par l'utilisation d'un éco-procédé. L'extraction assistée par ultrasons est généralement considérée comme un procédé vert (cf. Synthèse bibliographique section 1.8.1). Son efficacité a été évaluée par le rendement d'extraction des polyphénols totaux (quantité de polyphénols extraits de la source), la capacité antioxydante des extraits obtenus ainsi que de la consommation d'énergie de l'équipement.

Les travaux sont développés en quatre axes principaux :

- l'étude de l'extraction sur trois co-produits et sélection de la source pour la poursuite de nos études,
- l'étude des effets des principaux paramètres opératoires sur l'extraction de polyphénols à partir du marc de chicorée,
- le développement d'un outil permettant l'optimisation multicritère de l'extraction d'antioxydants à partir du co-produit de chicorée sur la base des modélisations des cinétiques d'extraction et de la consommation d'énergie en fonction des paramètres opératoires les plus influents,
- étude d'un procédé d'extraction assistée par ultrasons sans maintien en température.

### 3.1 Extraction de polyphénols antioxydants à partir de trois co-produits agroalimentaires de la région des Hauts-de-France

L'objectif de cette section est de sélectionner une source adaptée en vue des études ultérieures sur la récupération des polyphénols antioxydants à l'aide de procédés verts. Trois co-produits de la région des Hauts-de-France ont été étudiés : le marc de chicorée, les pelures de pommes de terre et les racines d'endives.

Afin d'évaluer les rendements en polyphénols totaux disponibles ainsi que l'activité antioxydante des extraits issus de chaque source, une extraction classique de décoction à reflux.

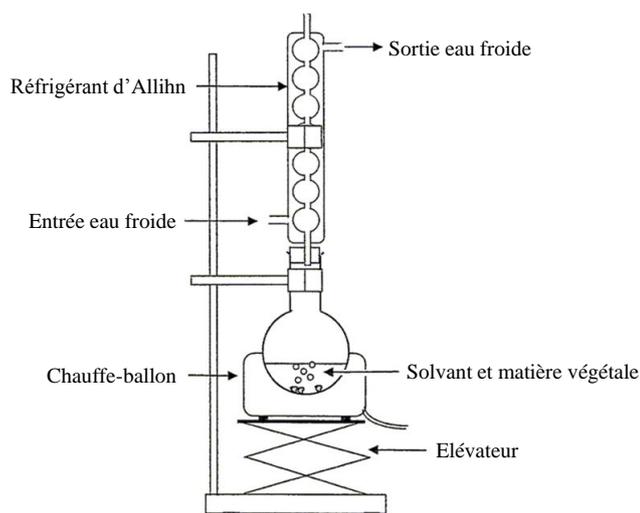


FIGURE 3.1 – Représentation schématique de l'équipement utilisé lors des extractions à ébullition de polyphénols antioxydants à partir de co-produits végétaux

La décoction à reflux est une opération d'extraction solide-liquide conventionnelle durant laquelle la matière végétale est mise à bouillir dans un solvant en vue d'extraire les composés solubles. Cette technique permet de réaliser une extraction poussée des composés (en fonction des conditions opératoires : ratio, solvants, durée, *etc.*) et donc d'évaluer la teneur en solutés disponibles dans la matrice végétale. Ainsi, la décoction a été réalisée afin de connaître les rende-

ments en polyphénols totaux disponibles ainsi que l'activité antioxydante des extraits à partir de chaque source végétale. Les solvants d'extraction tels que l'eau ou l'éthanol ou des mélanges de ces solvants sont des solvants couramment utilisés lors de l'extraction de composés phénoliques [67]. Les décoctions se sont déroulées dans un ballon équipé d'un réfrigérant d'Allihn tel que schématisé sur la figure 3.1. L'influence de 2 solvants, l'eau pure dans un premier temps puis un mélange éthanol-eau (50/50, v/v), a été étudiée sur les rendements d'extraction et l'activité antioxydante.

Les résultats sont présentés sur les graphes 3.2a et 3.2b. Les trois matrices végétales sont toutes des sources intéressantes de polyphénols antioxydants.

A la suite de la décoction avec l'eau pure, le marc de chicorée apparaît être la source la plus riche en polyphénols avec un rendement d'environ 1 530 mg EAG/100g MS et présentant la meilleure activité antioxydante avec environ 340  $\mu\text{mol/L}$  TEAC. Inversement, les racines d'endives, avec un rendement d'environ 580 mg EAG/100g MS, sont les moins riches en polyphénols totaux et présentent une activité antioxydante d'environ 260  $\mu\text{mol/L}$  TEAC. Les pelures de pommes de terre présentent un rendement en polyphénols totaux d'environ 660 mg EAG/100g MS et l'activité antioxydante la plus faible avec environ 240  $\mu\text{mol/L}$  TEAC.

La présence d'éthanol dans le solvant de décoction a eu un effet positif à la fois sur les rendements d'extraction mais également sur l'activité antioxydante des extraits obtenus à partir du marc de chicorée et des pelures de pommes de terre. En effet, en présence de 50 % d'éthanol dans le solvant, une augmentation du rendement d'extraction ainsi que de l'activité antioxydante d'environ 30 % est observée pour le marc de chicorée. Elle est d'environ 15 %, à la fois pour les polyphénols totaux et l'activité antioxydante des extraits à partir des pelures de pommes de terre. Par contre, la présence d'éthanol dans le solvant lors de la décoction des racines d'endives a un impact négatif à la fois sur le rendement en polyphénols totaux (-7 %) et l'activité antioxydante (-37 %). Cet effet négatif avec les racines d'endives peut être expliqué par la taille de la matrice végétale, pas assez finement découpée. Ainsi, l'hydratation par le solvant de la matrice végétale n'a pas été correcte et l'accessibilité aux pores a été réduite. L'extraction a donc été moins efficace. Dans l'optique de proposer une valorisation durable

de co-produits en utilisant un procédé durable et de répondre au principe n°5 de l'éco-extraction du végétal "Réduire les opérations unitaires grâce à l'innovation technologique et favoriser les procédés sûrs, robustes et contrôlés", nous avons choisi de ne pas ajouter une étape de fractionnement de la source avant l'extraction des polyphénols antioxydants. Ainsi, d'autres extractions sur les racines d'endives en diminuant la taille des fragments de la matrice végétale n'ont pas été menées.

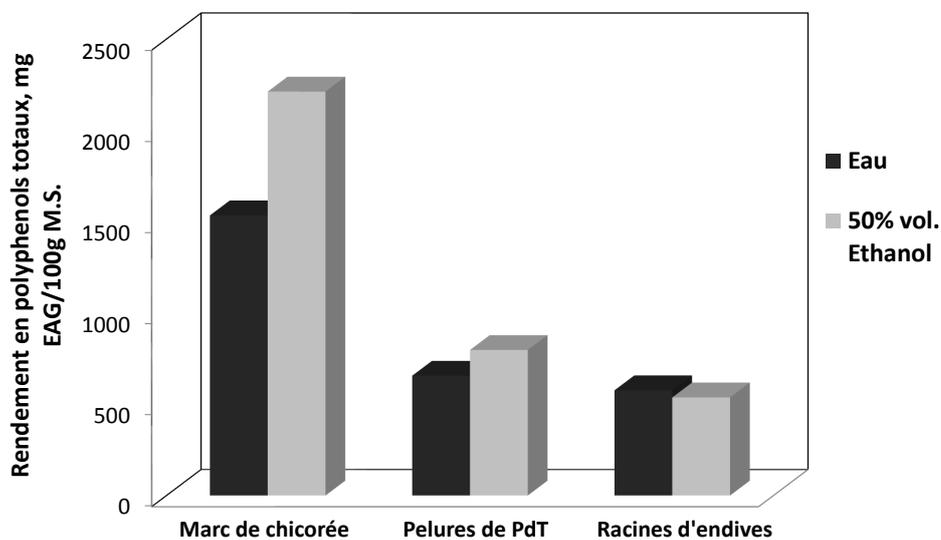
Les résultats obtenus dans cette première étude ont montré le potentiel des trois co-produits issus de plantes cultivées en région des Hauts-de-France pour leur quantité de polyphénols potentiellement valorisables comme substances antioxydantes. Ces études préliminaires nous ont également montré l'importance de l'effet de la présence d'éthanol dans le solvant. Les études d'extraction par décoction ont permis d'identifier le marc de chicorée comme source la plus riche en polyphénols totaux et présentant une activité antioxydante intéressante. De plus, cette source est disponible en grande quantité et a donc été sélectionnée pour la poursuite de nos études.

### **3.2 Etude de l'influence des paramètres opératoires sur l'extraction d'antioxydants à partir de marc de chicorée**

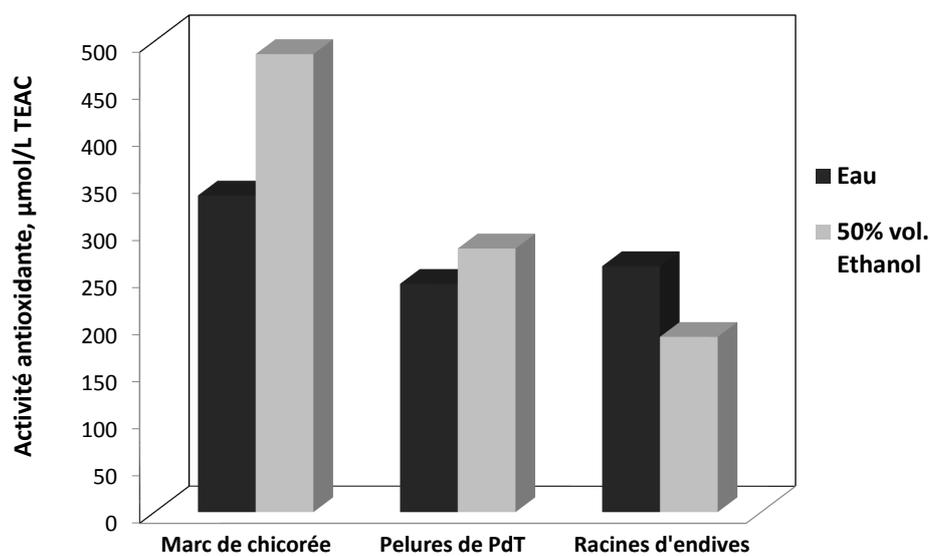
L'objectif de ces travaux consiste à étudier les effets de différents paramètres opératoires sur l'extraction d'antioxydants à partir de marc de chicorée. Ces travaux vont permettre la sélection des paramètres aux effets les plus significatifs avant l'étude plus complète visant l'optimisation de l'extraction.

Les effets des paramètres suivants ont été étudiés :

- le pH (4,5, 7 et 10)
- le ratio solide-solvant (1/10, 1/20, 1/30, 1/40 ou 1/50),
- la teneur en éthanol dans le solvant d'extraction (de 0 à 100 % vol. avec un pas de 10 % vol. dans un mélange eau-éthanol),
- la température (20 ou 70 °C),



(a) Rendements en polyphénols totaux



(b) Activité antioxydante

FIGURE 3.2 – Rendements en polyphénols totaux et activité antioxydante obtenus après la décoction de 3 co-produits avec différents solvants : 60 min, ratio solide-liquide 1/100

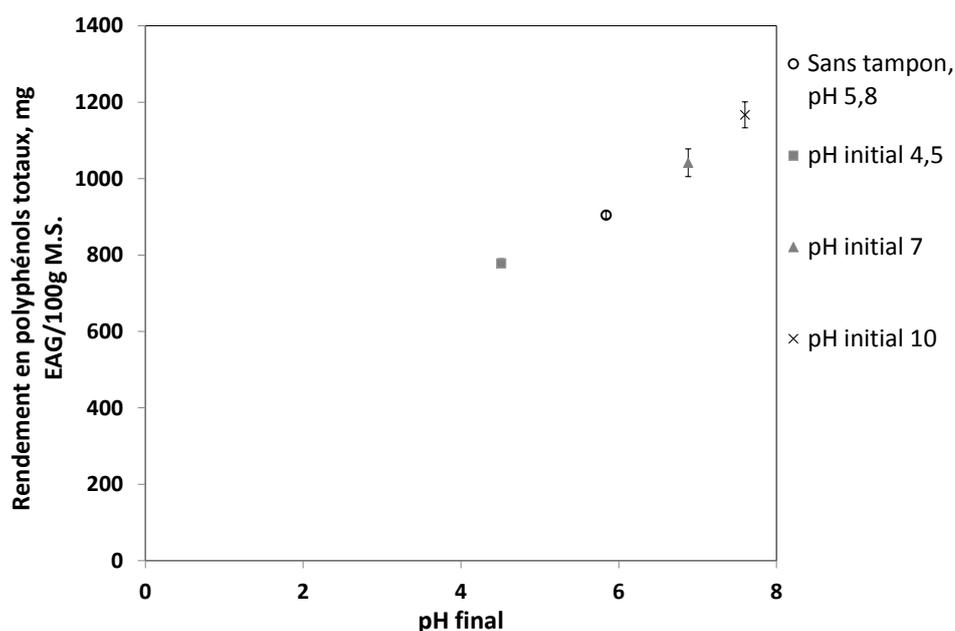
- la puissance des ultrasons (0 ou 100 W à 30,8 KHz).
- le temps de contact entre la matrice végétale et le solvant par un suivi cinétique (échantillons prélevés à 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90 et 120 minutes).
- l'agitation (120, 160 ou 200 tr.min<sup>-1</sup>)

Les effets des paramètres ont été évalués sur le rendement en polyphénols totaux et l'activité antioxydante.

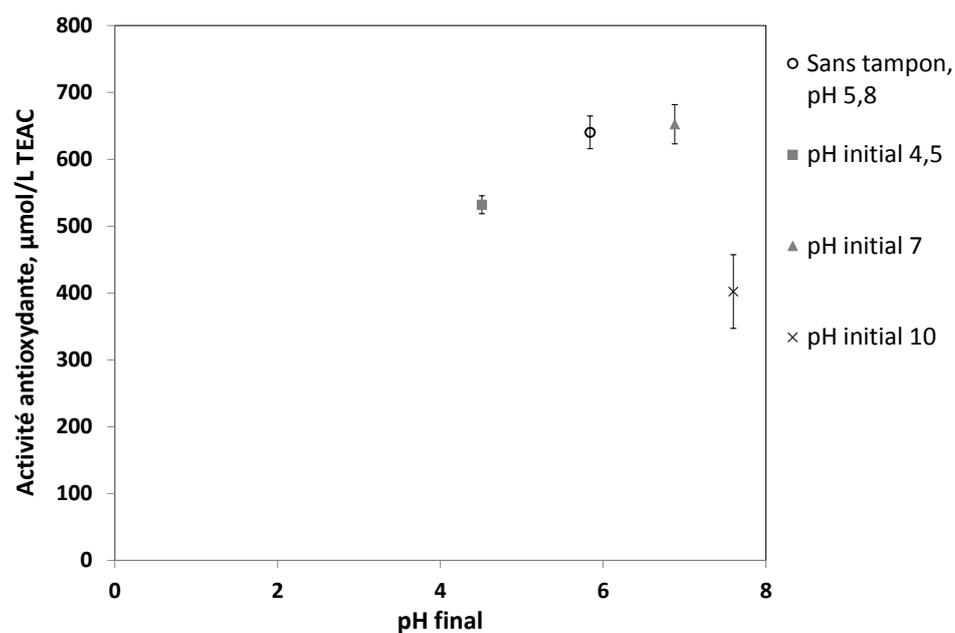
### 3.2.1 Influence du pH

Le pH des solutions d'extraction peut influencer l'extraction des polyphénols antioxydants de la source végétale. Trois solutions tamponnées à trois pH différents (4,5, 7 et 10) ont été testées lors d'extraction de durée de 24 h à 30 °C et 160 tr.min<sup>-1</sup> avec un ratio solide-liquide fixé à 1/30. En vue d'une utilisation potentielle des extraits comme ingrédients pour l'industrie alimentaire, des sels de phosphates ont été préférés pour tamponner les solutions. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec une solution non tamponnée.

Les tests ont été réalisés en duplicat et la figure 3.3 présente les résultats obtenus. Le pH de la solution non tamponnée est de l'ordre de 5,8. Au cours des 24 h d'extraction, le pH de la solution tamponnée à pH 10 a évolué vers un pH d'équilibre, le pH finalement obtenu est 7,6. Le pH des autres solutions n'a pas évolué significativement durant 24 h. Par l'augmentation du pH de nos solutions de 4,5 à 7,6, nous observons une augmentation du rendement en polyphénols totaux d'environ 35 %. Par rapport à la solution non tamponnée, l'augmentation n'est plus que de 22 %. Néanmoins, en observant l'activité antioxydante, nous remarquons qu'à un pH final de 7,6, celle-ci s'est dégradée. Les extraits ayant la meilleure activité antioxydante sont ceux dont la solution n'a pas été tamponnée ou dont le pH a été défini à 7 (pas de différence significative entre les 2 résultats). Ainsi, la modification du pH de nos solutions n'a pas permis l'obtention d'extraits à l'activité antioxydante plus élevée. De plus, l'ajout de sels dans notre solvant d'extraction amène des impuretés qu'il faudra éliminer en fin de process. Dans notre démarche de conception d'éco-procédé, cette étape supplémentaire provoquerait un coût économique et énergétique plus important. L'option de modifier le pH des solutions d'extraction est donc écartée.



(a) Rendements en polyphénols totaux



(b) Activité antioxydante

FIGURE 3.3 – Influence du pH sur le rendement en polyphénols totaux et l'activité antioxydante lors de l'extraction à partir de marc de chicorée (24 h, 30 °C, 160 tr.min<sup>-1</sup>, ratio solide-liquide 1/30)

### 3.2.2 Influence du rapport solide-liquide

L'influence du ratio solide-liquide pour une extraction est souvent évaluée dans les études concernant l'extraction de polyphénols à partir de matrice végétale [34, 169]. Les ratios pour une extraction optimale sont très dépendants de la matrice végétale traitée et nécessitent donc d'être optimisés.

Pour obtenir une extraction efficace, le solvant doit pénétrer la matrice solide pour atteindre les solutés. Ainsi, le volume de solvant doit être suffisant pour permettre une bonne hydratation et un gonflement correct de la phase solide, et permettre un transfert plus facile du soluté vers le solvant. Le volume du solvant doit également être suffisant afin d'éviter la saturation en soluté et permettre une bonne diffusivité des solutés dans la phase liquide.

Dans le cas du marc de chicorée, son hydratation par le solvant d'extraction, provoque un important gonflement de la matrice végétale. Par conséquent, si le volume de solvant n'est pas suffisant par rapport à la quantité de source durant l'extraction, la mise en contact entre le solide et le liquide peut ne pas être optimale et les rendements d'extraction seront faibles. A l'inverse, si le volume du solvant est trop important, la concentration en molécules d'intérêt dans l'extrait obtenu sera faible et l'élimination d'un grand volume de solvant entraînera des coûts d'énergie plus élevés. Il est donc nécessaire d'étudier le rapport solide-liquide optimal pour notre source permettant les meilleurs rendements d'extraction.

Ainsi, l'effet du rapport solide-liquide sur le rendement d'extraction des polyphénols totaux à partir de marc de chicorée a été étudié dans la gamme de 1/10 à 1/50, c'est-à-dire en mettant en contact 5, 2,5, 1,6, 1,25 ou 1 g de marc de chicorée avec 50 mL d'eau déminéralisée. Les essais se sont déroulés durant 24 h à 30 °C et 160 tr.min<sup>-1</sup> et ont été effectués en duplicat.

Les rendements d'extraction et les activités antioxydantes les plus élevés ont été atteints pour les ratios compris entre 1/30 et 1/50. Lorsque les ratios étaient fixés à 1/10 et à 1/20, le volume de liquide n'était pas suffisant et la quantité de solvant libre n'était pas suffisante pour circuler librement entre les particules et assurer une bonne convection.

Ainsi, la suite des études sur l'extraction des polyphénols à partir du co-

produit de chicorée ont été réalisées avec les rapports 1/30 et 1/40. Le ratio solide-liquide 1/50 a été écarté car l'utilisation de grands volumes de solvant pourrait avoir une influence sur le coût de l'opération et sur les coûts des traitements suivant l'extraction.

### 3.2.3 Influence de la polarité du solvant

Lors de l'extraction des polyphénols d'une source végétale, la solubilité des composés phénoliques dans l'extrait est, notamment, gouvernée par la polarité du solvant utilisé. Les solvants les plus couramment utilisés pour l'extraction des polyphénols sont l'eau, le méthanol, l'éthanol, l'acétone ou l'acétate d'éthyle ainsi que le mélange de deux ou plus de ces solvants [66, 67, 100, 101]. Le mélange de solvants permet de moduler la polarité du solvant et de modifier la solubilité de différents composés phénoliques dans le solvant d'extraction. Dans l'optique d'une utilisation potentielle des extraits de polyphénols comme ingrédients pour l'industrie alimentaire, l'eau et l'éthanol ont été préférés comme solvants d'extraction, puisqu'ils sont considérés comme solvant de qualité alimentaire. De plus, ils sont économiquement plus accessibles que les autres solvants.

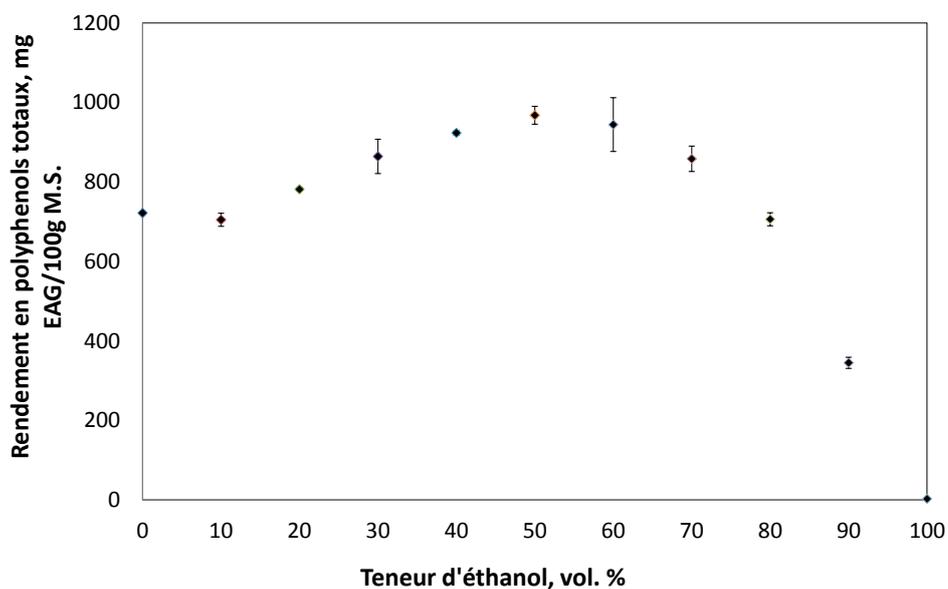
Ainsi, les solvants eau, éthanol et des mélanges eau-éthanol avec différentes proportions d'éthanol ont été étudiés afin de trouver les conditions optimales pour l'obtention des meilleurs rendements d'extraction et meilleures activités antioxydantes des extraits. Les essais ont été effectués à 30 °C, 160 tr.min<sup>-1</sup>, durant 24 h avec un ratio solide-liquide de 1/30. La teneur en éthanol a varié de 0 à 99 % (vol.) avec un pas de 10 %. Les essais ont été réalisés en duplicat.

Les figures 3.4a et 3.4b présentent les résultats de l'évolution du rendement en polyphénols totaux et de l'activité antioxydante des extraits obtenus en fonction de différentes proportions d'éthanol dans le solvant. Les deux courbes présentent des profils très similaires, indiquant la relation existante entre la concentration en polyphénols totaux et l'activité antioxydante des extraits. Le rendement d'extraction et l'activité antioxydante des extraits augmentent avec la proportion d'éthanol de 0 jusqu'à environ 60 % d'éthanol dans le solvant et atteignent leurs maxima aux alentours de 50%. Pour des proportions d'éthanol supérieures à 60 %, le rendement en polyphénols totaux et l'activité antioxydante

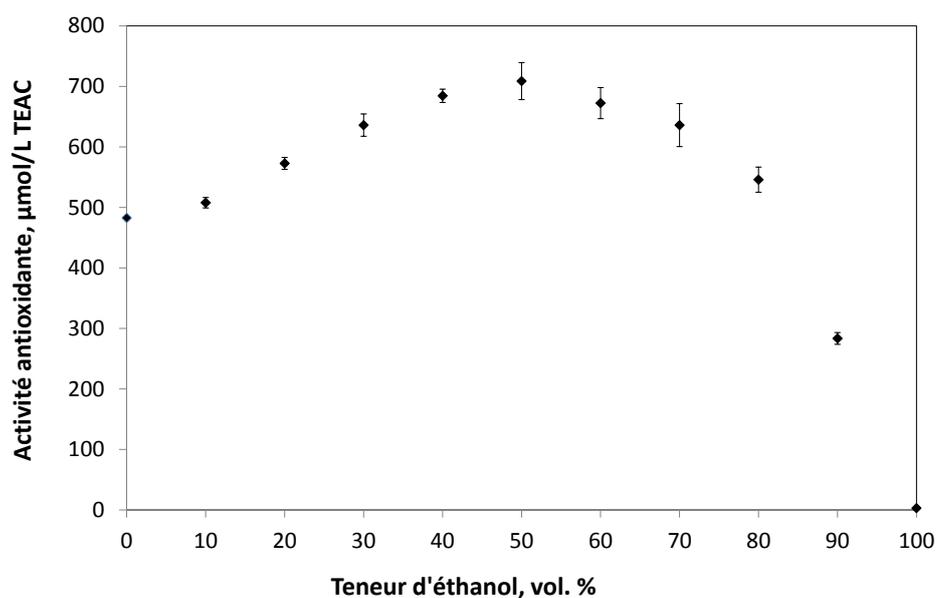
des extraits diminuent rapidement. L'extraction est plus efficace avec le mélange éthanol-eau qu'avec les solvants purs. La forte teneur en éthanol dans le solvant, à partir de 80 %, rend l'extraction moins performante qu'avec uniquement de l'eau comme solvant et l'utilisation de l'éthanol pur semble être totalement inefficace.

Ces résultats sont en accord avec les données des travaux de Galván *et al.* [30] et Virot *et al.* [169]. Dans ses travaux, Galván *et al.* a étudié l'effet de la solubilité des polyphénols extraits à partir de baies d'*Aronia Melanocarpa* dans différents mélanges eau-éthanol. Dans son étude, Virot *et al.* a étudié l'influence de la teneur en éthanol dans le solvant d'extraction (mélange eau-éthanol) sur l'extraction des polyphénols à partir du marc de pommes. Ces études ont mis en évidence que la meilleure solubilité des polyphénols est obtenue lorsque 50 % d'éthanol sont utilisés dans le solvant d'extraction. Dans notre étude, les meilleurs résultats sont obtenus lorsque 50 à 60 % d'éthanol (vol.) sont utilisés (970 mg EAG/100g MS, 710  $\mu\text{mol/L}$  TEAC) et ils sont largement supérieurs à ceux obtenus avec de l'eau comme solvant (720 mg EAG/100g MS, 480  $\mu\text{mol/L}$  TEAC). L'utilisation de mélanges composés de solvants organiques et d'eau en tant que solvant d'extraction permet de combiner les effets positifs des 2 types de solvants et d'extraire des polyphénols de nature différente. Les solvants organiques déstabilisent les membranes cellulaires et permettent de solubiliser les polyphénols totaux non-polaires. L'utilisation de l'eau permet non seulement la solubilisation des polyphénols polaires mais également le gonflement de la plante, permettant au solvant de pénétrer plus facilement dans la matrice végétale et améliorant donc l'extraction des polyphénols [68]. A l'inverse, une forte concentration d'éthanol ne produit pas de gonflement de la matrice végétale, donc il n'y a pas de pénétration du solvant dans la plante et peut provoquer la dénaturation des protéines, empêchant la dissolution des polyphénols [219].

Pour la poursuite de nos travaux, notamment pour l'étude plus complète visant l'optimisation de l'opération d'extraction, le domaine d'étude de la composition du solvant a été fixé entre 0 et 60% d'éthanol (vol.) dans le solvant.



(a) Rendements en polyphénols totaux



(b) Activité antioxydante

FIGURE 3.4 – Impact de la teneur en éthanol dans le solvant sur le rendement en polyphénols totaux et l'activité antioxydante du marc de chicorée (24 h, 30 °C, 160 tr.min<sup>-1</sup>, ratio solide-liquide 1/30)

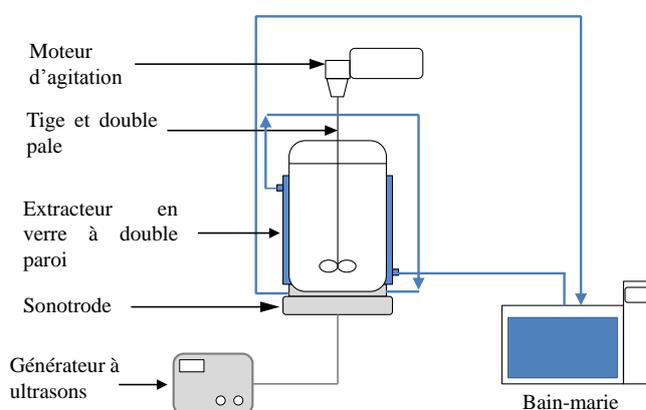


FIGURE 3.5 – Représentation schématique de l'équipement utilisé lors des extractions solide-liquide de polyphénols antioxydants

### 3.2.4 Influence de la température, des ultrasons et du temps de contact

Lors du développement d'un éco-procédé, les paramètres temps et température d'extraction doivent être maîtrisés afin de garantir un processus d'extraction à la fois efficace en rendement d'extraction et peu coûteux en énergie. L'utilisation des ultrasons peut permettre de réduire le temps et la température d'extraction tout en garantissant une extraction efficace, au coût énergétique limité.

Les influences du temps, de la température et de la puissance des ultrasons sur l'efficacité de l'extraction des polyphénols à partir du marc de chicorée ont été étudiés dans le même ensemble d'expériences. Les essais ont été réalisés dans l'extracteur en verre de l'appareillage schématisé sur la figure 3.5 durant 2 h, avec un rapport solide-liquide fixé à 1/30 et une vitesse d'agitation de  $160 \text{ tr.min}^{-1}$ . La cinétique d'extraction a été suivie à deux températures différentes (20 et  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), sans ou avec l'aide des ultrasons (0 et 100 W).

Les résultats sont présentés sur la figure 3.6 et présentent les cinétiques d'extraction des polyphénols totaux en fonction du temps, de la température et de la puissance des ultrasons. Les courbes caractérisant l'activité antioxydante suivent la même tendance que celles caractérisant les polyphénols totaux, pré-

sentant le lien existant entre la concentration en polyphénols totaux et l'activité antioxydante des extraits.

Dans un premier temps, les résultats montrent l'impact du temps sur la vitesse d'extraction. Cette dernière a été importante durant les trente premières minutes, puis a diminué progressivement. Ainsi, pour toutes les conditions étudiées, le rendement en polyphénols totaux et l'activité antioxydante des extraits ont augmenté avec le temps puis tendent vers un plateau. Le temps de contact entre le solide et le solvant est donc un paramètre important pour l'extraction des polyphénols antioxydants. La maîtrise de ce paramètre permet, non seulement de réduire les temps d'extraction et ainsi, de limiter la consommation d'énergie de l'opération, mais aussi, d'éviter d'exposer les polyphénols à un risque plus grand d'oxydation dû à un temps d'extraction trop long et donc, de dégrader des molécules, provoquant une diminution du rendement d'extraction et de l'activité antioxydante [68].

Dans un deuxième temps, les résultats des figures 3.6a et 3.6b présentent également l'impact d'une augmentation de la température sur l'extraction de composés phénoliques. A 70 °C, les rendements des polyphénols extraits sont 40% supérieurs au bout de 30 min, et environ 30 % supérieurs après 120 minutes à ceux obtenus à 20 °C. Les températures plus élevées amélioreraient l'efficacité d'extraction de composés phénoliques par la modification des tissus de la plante, affaiblissant la paroi cellulaire [109]. Ainsi, l'augmentation de la température améliore l'accessibilité du solvant aux polyphénols, engendre une solubilité plus élevée de polyphénols, des diffusivités plus élevées dans le solvant et améliore le transfert de masse [30, 108]. De plus, une température plus importante réduit également la viscosité du solvant, améliorant ainsi la pénétration du solvant dans la matrice végétale. Un effet positif similaire de la température sur les polyphénols totaux lors de l'extraction à partir de diverses sources végétales a déjà été observé [30, 108, 109]. Néanmoins, une température d'extraction trop importante pourrait dégrader les polyphénols. Par exemple, Fischer *et al.* [111] ont mené une étude sur la stabilité des anthocyanines pour des températures comprises entre 60 et 90° C et ont démontré que ces molécules se dégradaient à ces températures. Enfin, pour le développement d'un éco-procédé, le recours au chauffage est à limiter puisque la consommation d'énergie va augmenter avec la

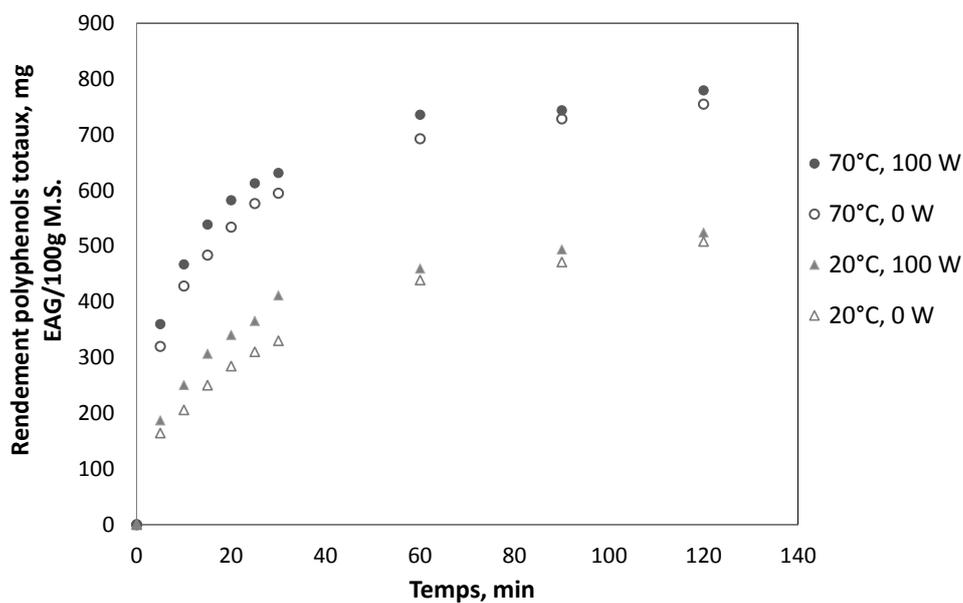
température.

Enfin, sur les figures 3.6a et 3.6b, l'influence de la puissance des ultrasons sur le rendement d'extraction est présentée pour les deux températures étudiées, grâce à des expériences comparant avec et sans l'aide d'ultrasons (100 W et 0, respectivement). Aux deux températures étudiées, un effet positif significatif des ultrasons sur la vitesse d'extraction a été observée durant les trente premières minutes. Ensuite, l'effet des ultrasons a diminué jusqu'à la fin de l'extraction, où il est apparu très limité. Cet effet des ultrasons sur la cinétique est classiquement observé dans les procédés d'extraction à partir de sources végétales [30, 100]. Le phénomène de cavitation induit par les ultrasons, présenté dans la synthèse bibliographique section 1.8.1, permet successivement d'accélérer la vitesse de transfert de chaleur et de masse, de perturber les parois cellulaires des plantes et de faciliter la libération des composés extractibles [140, 220]. Les ultrasons peuvent également faciliter le gonflement et l'hydratation et provoquer un élargissement dans les pores des parois cellulaires. Ainsi, le processus de diffusion est améliorée et le transfert de masse est renforcé [165, 168].

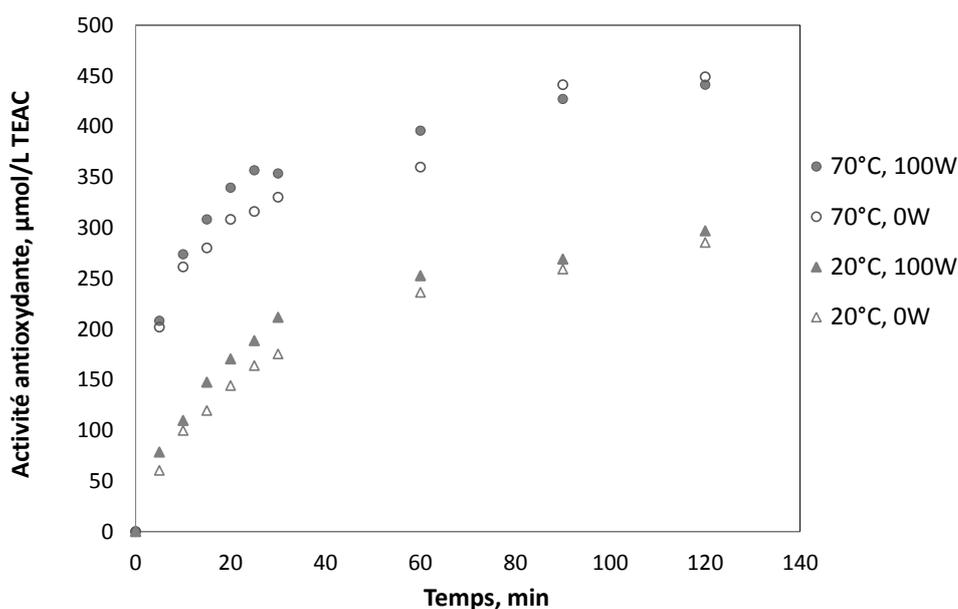
### 3.2.5 Influence de l'agitation

La vitesse d'agitation peut influencer la mise en suspension des particules solides et ainsi impacter le transfert de masse. Comme déjà mentionné dans la partie *Influence du ratio solide-liquide*, le marc de chicorée a tendance à beaucoup gonfler lorsqu'il est mis en contact avec le solvant d'extraction et le mélange devient visqueux. Ainsi, il est important que la force d'agitation soit suffisante afin d'assurer une extraction correcte des polyphénols totaux à partir du marc de chicorée mais également, dans une démarche de conception d'éco-procédés, elle ne doit pas être trop élevée afin d'éviter toute surconsommation énergétique.

Trois vitesses d'agitation ont été étudiées sur l'extraction de polyphénols totaux dans de l'eau : 120, 160 et 200 tr.min<sup>-1</sup>. Les essais se sont déroulés dans l'extracteur présenté sur la figure 3.5 à 20 °C, avec un rapport solide-liquide de 1/40, pendant 4 h. Les essais ont été réalisés en duplicat. Pour une meilleure maîtrise de l'agitation au cours de l'extraction, un suivi cinétique du rendement en polyphénols totaux et de l'activité antioxydante de la phase aqueuse a été



(a) Rendements en polyphénols totaux



(b) Activité antioxydante

FIGURE 3.6 – Impact de la température, des ultrasons et du temps sur l'extraction des polyphénols totaux et l'activité antioxydante (eau, 2 h, 20 ou 70 °C, 160  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ , ratio solide-liquide 1/30, 0 ou 100 W)

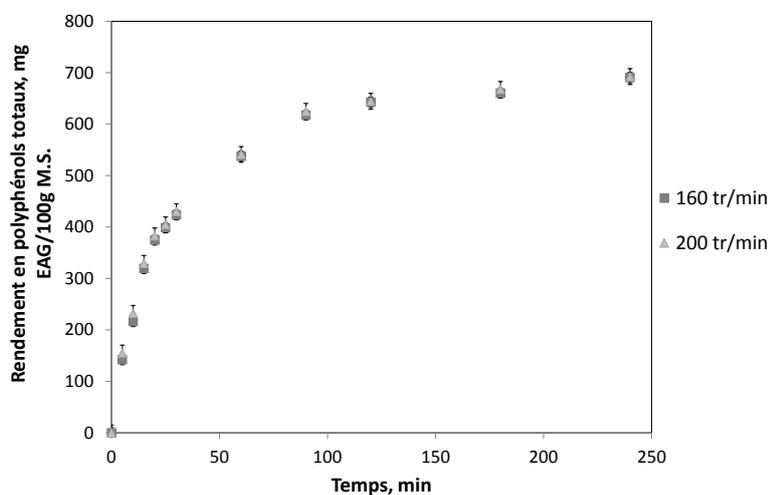
réalisé.

Seuls les résultats obtenus sur l'influence de l'agitation à 160 et 200  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  sur le rendement en polyphénols totaux et l'activité antioxydante sont présentés dans la figure 3.7. La vitesse de 120  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  ne permet pas d'assurer une agitation correcte car le mélange est devenu très visqueux au cours de l'opération.

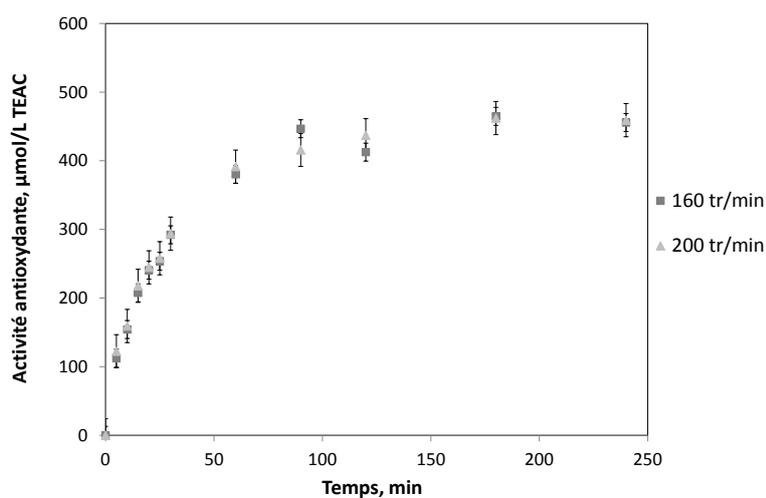
L'allure des courbes présentées est similaire, indiquant une fois encore la relation entre la concentration en polyphénols totaux et l'activité antioxydante des extraits. Aucun effet significatif de la vitesse d'agitation sur le rendement en polyphénols totaux et l'activité antioxydante de l'extrait n'a été observé dans la gamme testée. La température est homogène en tout point de l'extracteur. Finalement, la vitesse d'agitation 160  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  a été sélectionnée pour les prochaines études.

### 3.2.6 Conclusion intermédiaire

Les résultats obtenus dans cette partie nous ont aidés à comprendre l'influence de plusieurs paramètres opératoires sur l'extraction des polyphénols totaux et l'activité antioxydante des extraits obtenus à partir de marc de chicorée. L'activité antioxydante des extraits est apparue comme fortement corrélée à la concentration en polyphénols. La composition du solvant, le temps, la température et la puissance des ultrasons se sont révélés être des paramètres influents l'extraction. Le procédé d'extraction solide-liquide utilisant un solvant éthanolique s'est montré efficace pour la récupération des polyphénols, avec une amélioration du rendement d'extraction d'environ 25 % lorsque le mélange eau-éthanol 50 % vol. est utilisé par rapport à une extraction dans les mêmes conditions mais en utilisant de l'eau comme solvant. L'assistance des ultrasons améliore les cinétiques d'extraction des composés phénoliques en début d'opération. Ainsi, les paramètres composition du solvant, temps, température et puissance des ultrasons ont été sélectionnés pour la suite des travaux, qui vise à optimiser un éco-procédé d'extraction par la modélisation des cinétiques de rendements en polyphénols totaux, de l'activité antioxydante des extraits mais également de l'énergie consommée par l'équipement. En effet, un point clé pour l'optimisation d'un procédé vert est la réduction de la durée du processus et de sa



(a) Rendements en polyphénols totaux



(b) Activité antioxydante

FIGURE 3.7 – Effet de l'agitation sur l'extraction des polyphénols totaux et l'activité antioxydante (eau, 4 h, 20 °C, 160 tr.min<sup>-1</sup>, ratio solide-liquide 1/40, 0 W)

consommation d'énergie (principe n°3 de l'éco-extraction). L'effet des ultrasons étant significatif en début d'extraction, il est donc important d'effectuer des suivis cinétiques complets pour une meilleure maîtrise du procédé. Cependant, l'utilisation des ultrasons implique la consommation d'énergie supplémentaire. Il semble donc essentiel d'ajouter la consommation énergétique en tant que critère de suivi lors du développement d'un procédé vert. Lors de nos études d'optimisation de l'extraction et afin d'obtenir une plus grande solubilité des polyphénols et de limiter les effets de dégradation qui pourraient intervenir, les domaines de travail ont été définis comme suit :

- les cinétiques de rendement d'extraction de polyphénols totaux et de l'activité antioxydante seront suivies durant 120 minutes,
- la composition du solvant sera étudiée de 0 % à 60 % (vol.) d'éthanol,
- le domaine d'étude de la température sera compris entre 20 et 60 °C,
- la puissance des ultrasons sera examinée entre 0 et 100 W.

L'agitation et le rapport solide-liquide seront fixés à 160 tr.min<sup>-1</sup> et 1/40, respectivement, et aucune modification du pH ne sera réalisée pour la suite des études.

Avant de procéder à l'optimisation de l'extraction, il nous semblait important de mener des études complémentaires pour avoir une meilleure maîtrise de notre procédé :

- une étude sur les pertes potentielles du solvant lors d'expériences à températures élevées,
- une étude de la stabilité de polyphénols et de l'activité antioxydante à température élevée et/ou soumis aux ultrasons,
- une étude de la consommation électrique des appareils utilisés lors de l'extraction.

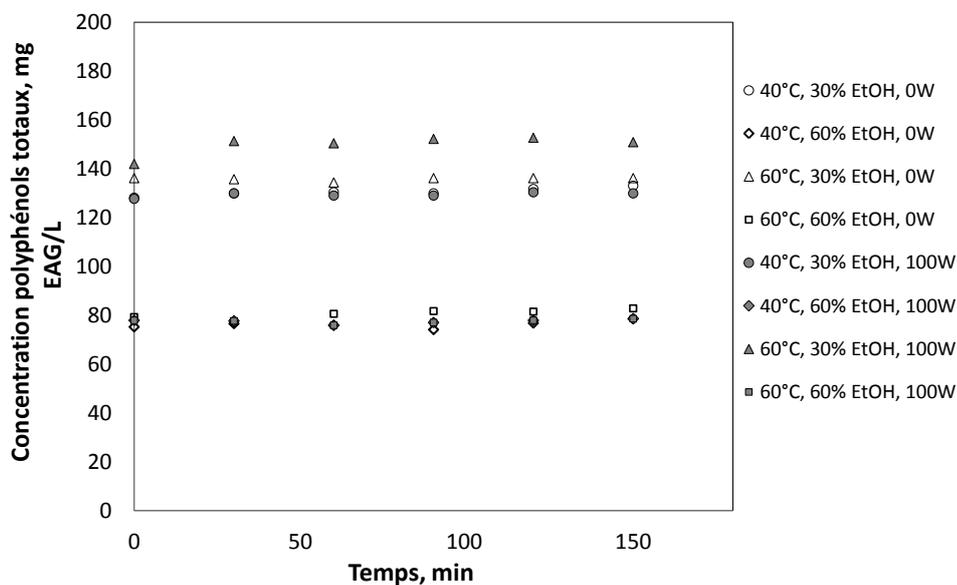
### **3.3 Etude des pertes en solvant au cours du temps**

Les études préliminaires menées sur l'influence de la composition du solvant sur l'extraction ont mis en évidence le rôle bénéfique de l'ajout de 50 à 60%

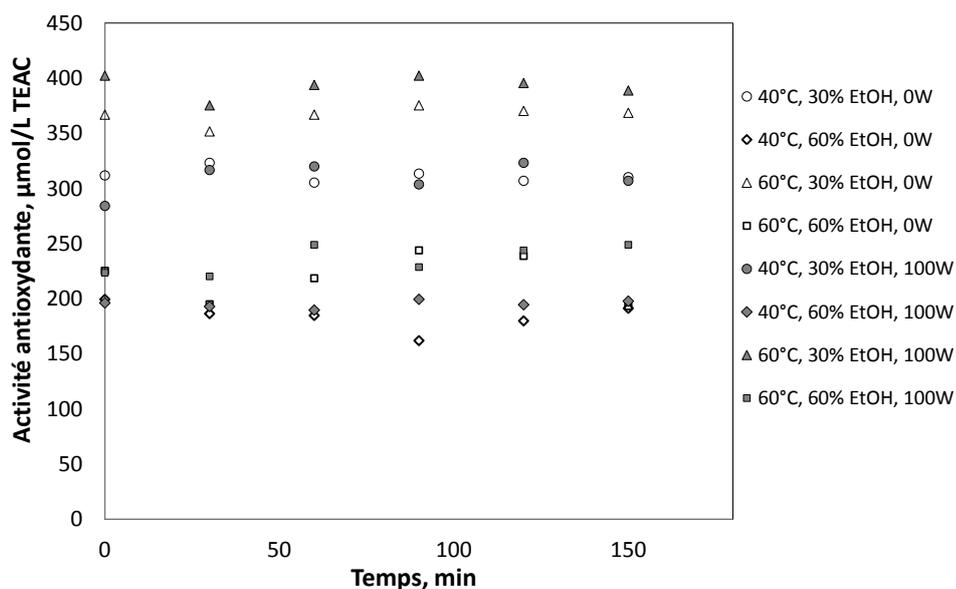
d'éthanol (vol.) dans un mélange eau-éthanol sur les rendements d'extraction et l'activité antioxydante des extraits obtenus. Cependant, l'éthanol est un solvant volatil et peut facilement s'évaporer d'un milieu lorsqu'il est chauffé. Toutefois, l'équipement utilisé lors des opérations d'extraction est muni d'un couvercle, comme schématisé dans la figure 3.5. La présence de ce couvercle permet de garder le volume du solvant d'extraction en limitant les pertes d'éthanol. Mais pour avoir une maîtrise plus précise de notre procédé et de l'extrait obtenu, il est nécessaire de s'assurer qu'il n'y ait pas de pertes en éthanol lorsque nous réalisons les extractions de polyphénols à partir de marc de chicorée, à 40 ou 60°C, sans ou avec l'assistance des ultrasons (0 ou 100 W).

L'évaluation a été réalisée à partir d'un extrait préparé préalablement (eau, ratio solide-liquide de 1/40, une température de 30 °C et une agitation de 160 tr.min<sup>-1</sup>, dans une étuve agitante durant 3 h). L'extrait ainsi obtenu a été récupéré et centrifugé. La partie liquide a été conservée et diluée avec de l'éthanol afin d'obtenir des solutions de 30 ou de 60 % d'éthanol pour un volume final de 600 mL, volume correspondant au volume employé lors les prochaines études visant à l'optimisation de l'extraction de polyphénols antioxydants à partir de marc de chicorée. Les essais se sont déroulés dans l'extracteur en verre, l'agitation a été fixée à 160 tr.min<sup>-1</sup> et le suivi de la concentration en polyphénols totaux et de l'activité antioxydante de l'extrait a été réalisé toutes les 30 min durant 150 min au total.

Les résultats sont présentés dans la figure 3.8. Pour un essai donné, la concentration en polyphénols totaux et l'activité antioxydante de l'extrait sont restés relativement stables au cours du temps, quelles que soient la température, la teneur en éthanol ou la puissance des ultrasons. Durant les extractions de polyphénols antioxydants, nous ne sommes donc pas exposés aux pertes d'éthanol et la concentration en polyphénols totaux et l'activité antioxydante de nos extraits restent stables au cours du temps, dans les conditions testées.



(a) Polyphénols totaux



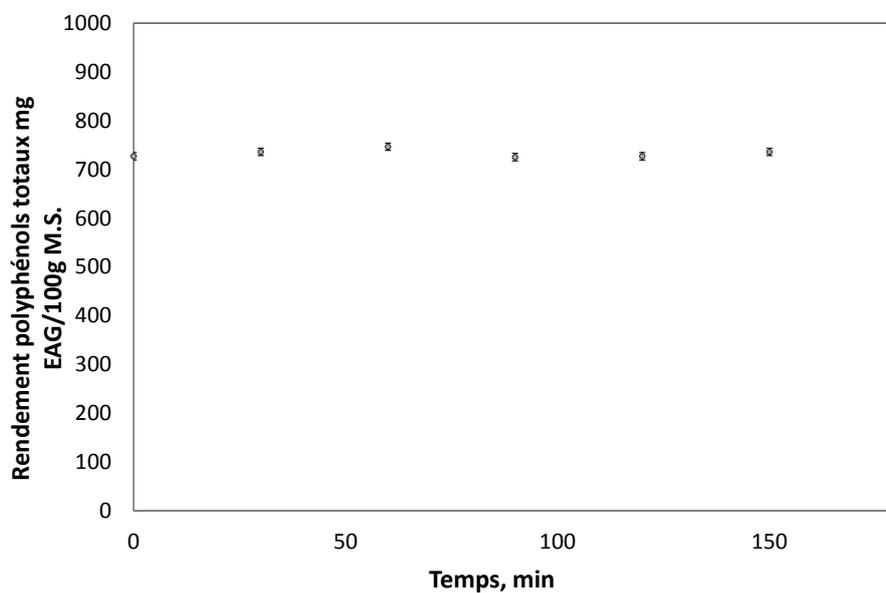
(b) Activité antioxydante

FIGURE 3.8 – Suivi de la concentration des polyphénols totaux et de l'activité antioxydante de l'extrait au cours du temps pour différents teneurs en éthanol, différentes températures et puissances ultrasonores (150 min, 30 ou 60 % d'éthanol (vol.) dans le solvant, 40 ou 60 °C, 0 ou 100 W, 160 tr.min<sup>-1</sup>)

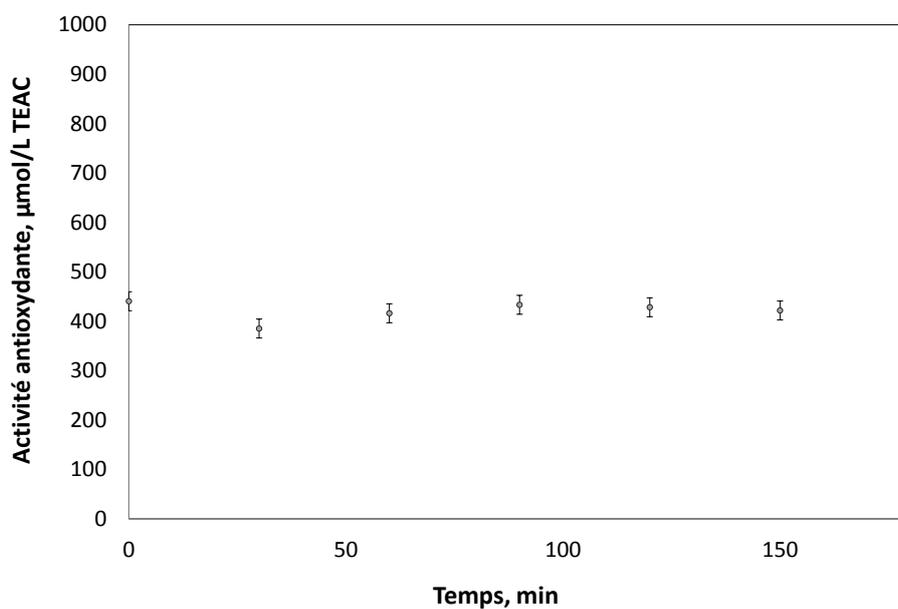
### **3.4 Etude de la stabilité des polyphénols totaux et de l'activité antioxydante d'un extrait soumis aux ultrasons et/ou au chauffage**

Pour une meilleure maîtrise de notre procédé et de l'extrait obtenu, il est nécessaire de s'assurer que les conditions que nous utilisons ne provoquent pas la dégradation de la qualité de notre extrait. L'objectif de ces travaux est de s'assurer qu'il n'y a pas d'impact associé aux ultrasons sur la concentration en polyphénols totaux et sur l'activité antioxydante de l'extrait.

Comme mentionné dans la partie 1.8.1, les ultrasons provoquent le phénomène de cavitation à l'origine d'explosion de bulles de gaz contenues dans le liquide, à des conditions de températures et de pressions extrêmes. De plus, certains polyphénols antioxydants sont des molécules sensibles à de hautes températures. L'objectif de cette étude est de s'assurer qu'il n'y ait pas de dégradation des polyphénols totaux ainsi que de l'activité antioxydante de l'extrait dans nos conditions d'utilisation des ultrasons (30,8kHz, 50 ou 100 W). Cette évaluation a été réalisée sur les concentrations en polyphénols totaux et l'activité antioxydante d'un extrait préparé préalablement. Cet extrait a été préparé dans les mêmes conditions que l'extrait utilisé dans l'étude des pertes en solvant (eau, ratio solide-liquide de 1/40, 30 °C, 160 tr.min<sup>-1</sup> et 3 h). 600 mL d'extrait ont été soumis durant 150 min aux ultrasons à une puissance de 100 W et à une température de 40 °C. Le suivi de la concentration en polyphénols totaux et de l'activité antioxydante de l'extrait a été réalisé toutes les 30 min durant 150 min au total. Les expériences ont été menées en duplicat et les résultats sont présentés dans les graphiques 3.9. Nous pouvons observer que la concentration en polyphénols totaux et l'activité antioxydante de l'extrait soumis aux ultrasons à une puissance de 100 W n'ont pas évolué au cours du temps et pour une température de 40 °C. L'effet des ultrasons à 100 W pour une température de 60 °C a été évalué dans le paragraphe précédent (figure 3.8). Les concentrations en polyphénols totaux et l'activité antioxydante n'ont pas évolué dans l'extrait à ces conditions. En conclusion, les ultrasons n'ont pas engendré de dégradation significative des polyphénols antioxydants, dans les conditions d'utilisation.



(a) Polyphénols totaux



(b) Activité antioxydante

FIGURE 3.9 – Stabilité des polyphénols antioxydants au cours du temps lors de leur exposition aux ultrasons (150 min, 0 % éthanol, 40 °C, 100 W, 160 tr.min<sup>-1</sup>)

### 3.5 Mesure de la consommation d'énergie des appareils

Dans une démarche d'éco-conception de procédés, une part importante concerne la réduction de la consommation d'énergie de l'équipement. L'objectif de cette partie a été d'évaluer la consommation électrique de chaque appareil individuellement constituant l'équipement (*i.e.* le générateur à ultrasons, le bain-marie et l'agitateur mécanique). L'équipement utilisé pour l'extraction de polyphénols antioxydants est représenté sur la figure 3.5.

L'agitateur mécanique et le générateur à ultrasons ont une consommation constante durant les expériences puisque leurs valeurs de consigne sont fixées en début d'expérience et ne varient pas. Seul le bain-marie présente des consommations variant en fonction de la température ou de l'utilisation des ultrasons.

Concernant l'agitateur mécanique, sa vitesse d'agitation est fixée à  $160 \text{ tr.min}^{-1}$  pour les prochaines études sur l'extraction. A cette vitesse, sa consommation est de 48,7 Wh. Concernant le générateur à ultrasons, pour produire 100 W, celui-ci consomme 140 Wh. Enfin, la consommation d'énergie du bain-marie se divise en 3 phases au cours d'une expérience :

1. la première phase concerne le préchauffage de l'eau contenue dans le bain-marie. En effet, avant d'amener le solvant d'extraction à la température souhaitée, le fluide doit lui-même être à la température de consigne. Lors de cette phase, la puissance du bain-marie est alors de 2 kW, elle est de valeur constante mais de durée différente selon les expériences (en fonction de la température de travail).
2. la seconde phase est le maintien en température de l'eau du bain-marie. A  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , la puissance est en moyenne de 140 W. Elle est en moyenne de 290 W à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .
3. la troisième phase survient lorsque la température du bain-marie est supérieure à sa consigne. Il n'y a donc pas de maintien en température mais uniquement le fonctionnement de la pompe du système pour la recirculation du fluide. Cette phase consomme 47 W en moyenne. Cette phase est difficile à identifier et sa survenue et sa durée associée ne sont pas

quantifiables car elles peuvent dépendre de l'environnement (température extérieure, *etc...*).

La figure 3.10 représente un exemple des différentes phases du bain-marie au cours d'une expérience. En fonction des essais, les phases énumérées ci-dessus n'ont pas les mêmes durées. Ainsi, la consommation d'énergie du bain-marie varie d'une expérience à l'autre.

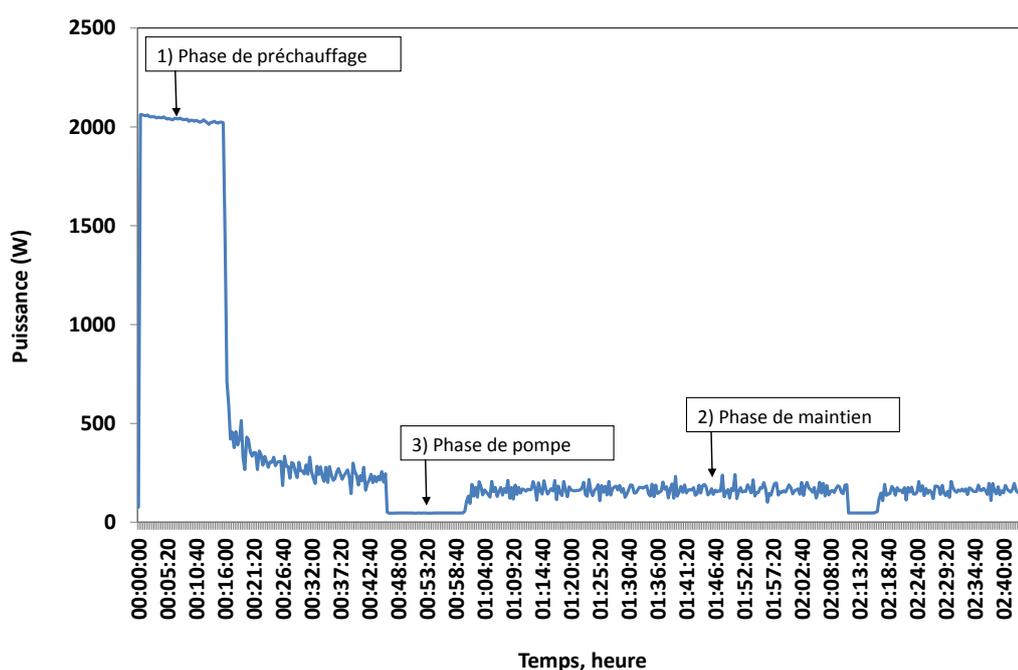


FIGURE 3.10 – Les différentes phases de consommation électrique par le bain-marie lors d'une expérience de 2 h à 60°C, 100 W et 0 % EtOH

### Association bain-marie et ultrasons

Le principe est de combiner le bain-marie et les ultrasons pour le chauffage à la fois du fluide de recirculation et du solvant d'extraction. L'objectif étant d'étudier la possibilité de réduire l'énergie consommée par l'équipement.

Lorsque les ultrasons sont appliqués en même temps que le bain-marie lors du chauffage (figure 3.10), la consommation électrique de la phase de maintien en température du bain-marie (2<sup>e</sup> phase de fonctionnement du bain-marie)

diminue par rapport à un chauffage non assisté par les ultrasons. En effet, la phase de préchauffage reste identique en durée et en puissance (15 min environ et 2 kW, respectivement) avec et sans ultrasons et la phase où seule la pompe fonctionne apparaît ponctuellement avec ou sans ultrasons. Lors de la phase de maintien en température, la puissance du bain-marie diminue en moyenne à 48 W à 40 °C et en moyenne à 160 W à 60 °C. A 40 °C et 100 W, on observe donc, lors de la phase de maintien, une consommation d'énergie identique à celle obtenue lors de la phase où seule la pompe fonctionne.

Dans cette étude, nous avons pu mesurer la diminution d'énergie consommée lors de l'utilisation des ultrasons. Néanmoins, les ultrasons consomment 140 Wh lorsqu'ils sont utilisés à une puissance de 100 W. Il est donc nécessaire de connaître l'énergie totale consommée durant la totalité d'une expérience : de la phase de préparation jusqu'à l'obtention d'un extrait de polyphénols totaux, après 120 min d'extraction. La phase de préparation correspond à une durée durant laquelle le solvant d'extraction est chauffé jusqu'à sa température de consigne et ce, avant la mise en contact de la matrice végétale avec le solvant. Cette étape préparatoire induit une consommation de l'énergie par l'équipement durant un temps  $t$  (fonction des paramètres opératoires). L'instant où le marc de chicorée est mis en contact avec le solvant marque le début de la phase d'extraction et correspond à  $t=0$ . Des extractions ont été menées pour mesurer les consommations énergétiques de chaque instrument et l'énergie totale consommée pour des expériences 1 à 4, menées à 20 °C (expériences 1 et 2 : 0 et 100 W respectivement) et 60 °C (expériences 3 et 4 : 0 et 100 W respectivement). Le solvant d'extraction est de l'eau et son volume est de 600 mL, le ratio solide-liquide est de 1/40.

Le tableau 3.1 présente les résultats. Lorsque les ultrasons sont utilisés (expériences 2 et 4), la durée totale d'une expérience est diminuée car la durée de la phase de préparation est plus courte que dans les expériences où les ultrasons ne sont pas utilisés (essais 1 et 3). A 100 W, grâce à ce temps de préparation plus court, la consommation électrique de l'agitateur est plus faible lors des essais. Avec l'assistance des ultrasons (essais 2 et 4), la consommation totale du bain-marie diminue. En effet, les consommations électriques lors des phases de préparation et d'extraction sont diminuées grâce à une durée de préparation

plus courte et à une puissance utilisée pour le maintien en température moindre. Cette plus faible consommation d'énergie du bain-marie vient du fait que les ultrasons ont la capacité à chauffer un milieu liquide [167]. La consommation des ultrasons lors d'une expérience, représente environ 56 % à 20 °C et 24 % à 60 °C de la consommation totale de l'équipement. Néanmoins, à 60 °C, la consommation d'énergie totale de l'équipement est plus faible lorsque les ultrasons sont utilisés à une température plus élevée (-10 % à 60 °C). Ces conclusions ne s'appliquent pas pour les expériences à 20 °C puisque la consommation totale est augmentée d'environ 54 % par rapport à l'expérience à 0 W. En effet, pour les expériences menées à 20 °C, la température initiale de l'eau contenue dans le bain-marie est proche de la température de consigne (proche de l'ambient) permettant au bain-marie de peu chauffer son fluide de recirculation et donc, de consommer peu d'énergie.

Les ultrasons permettent donc de diminuer la consommation électrique totale pour des expériences se déroulant à des températures supérieures à la température ambiante.

Ces résultats préliminaires montrent la nécessité d'étudier plus en détail l'impact de l'assistance des ultrasons sur la consommation d'énergie en fonction des conditions opératoires. Ainsi, la consommation d'énergie sera incluse dans les critères pour l'optimisation de l'extraction développée ci-après.

### **3.6 Optimisation de l'extraction à partir du marc de chicorée**

L'objectif de cette partie du travail de thèse est de proposer un modèle complet permettant de décrire à la fois les cinétiques d'extraction et de l'énergie consommée par l'équipement en fonction des paramètres opératoires les plus influents, à savoir la température, la teneur en éthanol du solvant, l'application d'ultrasons et le temps. Sur la base de la méthodologie des plans d'expériences, des extractions ont été menées durant 120 minutes en faisant varier les paramètres température, teneur en éthanol du solvant et puissance des ultrasons. Le temps a été pris en compte en effectuant des suivis cinétiques des réponses du

	Durée (min)	Bain- marie (Wh)	Agitateur (Wh)	US (Wh)	Consommation totale (Wh)	
Essai 1	Phase de préparation	18	95,4	14,6	0	110
20 °C, 0 W	Extraction	120	122,6	97,4	0	220
	<b>Total</b>	<b>138</b>	<b>218,0</b>	<b>112,0</b>	<b>0,0</b>	<b>330</b>
Essai 2	Phase de préparation	2,5	12,1	2,0	5,8	20
20 °C, 100 W	Extraction	120	112,6	97,4	280,0	490
	<b>Total</b>	<b>122,5</b>	<b>124,7</b>	<b>99,4</b>	<b>285,8</b>	<b>510</b>
Essai 3	Phase de préparation	66	1136,4	53,6	0,0	1190
60 °C, 0 W	Extraction	120	692,6	97,4	0,0	790
	<b>Total</b>	<b>186</b>	<b>1829,0</b>	<b>151,0</b>	<b>0,0</b>	<b>1980</b>
Essai 4	Phase de préparation	60	871,3	48,7	140,0	1060
60 °C, 100 W	Extraction	120	292,6	97,4	280,0	670
	<b>Total</b>	<b>180</b>	<b>1163,9</b>	<b>146,1</b>	<b>420,0</b>	<b>1730</b>

TABLEAU 3.1 – Consommation d'énergie des instruments de l'appareillage lors des extractions de polyphénols antioxydants du marc de chicorée

plan d'expériences, à savoir les cinétiques de rendement en polyphénols totaux, de l'activité antioxydante des extraits et de la consommation d'énergie de l'équipement. La base de données expérimentales obtenue a permis la construction du modèle pour l'optimisation multicritère. Après avoir validé expérimentalement le modèle proposé, celui-ci a ensuite été utilisé comme outil d'optimisation, dans le cadre de la recherche de conditions opératoires optimales pour le procédé d'extraction avec différentes contraintes technologiques.

En première partie de ce travail, la modélisation de la cinétique d'extraction des polyphénols totaux et de l'activité antioxydante sera présentée, suivie par la modélisation de l'énergie consommée de l'équipement. Puis, la construction du modèle global pour l'optimisation multicritère de l'extraction assistée par ultrasons sera développée dans une seconde partie et son utilité en tant qu'outil pour l'optimisation sera démontrée par plusieurs exemples.

### 3.6.1 Données expérimentales pour la construction du modèle

Pour la construction du modèle, des données expérimentales ont été générées en faisant varier les paramètres opératoires retenus : la température  $X_1$ , la teneur en éthanol du solvant  $X_2$ , la puissance des ultrasons  $X_3$ . Le temps d'extraction a été considéré en effectuant un suivi régulier des réponses au cours du temps par des prélèvements d'échantillons et des relevés de mesures de la consommation d'énergie. La méthodologie des plans d'expériences a été utilisée afin de limiter le nombre d'expérimentations. Un plan de type composite à faces centrées (Box-Wilson) a été choisi, de manière à pouvoir prendre en compte toutes les interactions entre paramètres. Ce plan se compose de 17 essais dont trois réplicats au centre ( $X_1 = X_2 = X_3 = 0$ ). Le domaine expérimental couvert est présenté dans le tableau 3.2. Les réponses considérées sont le rendement en polyphénols totaux (PT), l'activité antioxydante des extraits (AA) et la consommation d'énergie de l'équipement (E). Les autres paramètres opératoires (non pris en compte dans le plan d'expériences) ont été fixés comme suit : rapport solide-liquide de 1/40 (15 g de MS de marc de chicorée dans 600 mL de solvant), agitation à  $160 \text{ tr.min}^{-1}$ , fréquence des ultrasons de 30,8 kHz. Comme mentionné auparavant dans la section 3.5, avant la mise en contact de la matrice végétale avec le solvant, une phase

Paramètre	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
$X_1$ : température (°C)	20	40	60
$X_2$ : nature du solvant (%vol. éthanol)	0	30	60
$X_3$ : puissance des ultrasons (W)	0	50	100

TABLEAU 3.2 – Domaine expérimental du plan d'expériences

de préparation est nécessaire pour chauffer le solvant jusqu'à la température de consigne (40 ou 60 °C). Cette étape préparatoire induit une consommation d'énergie par l'équipement durant un certain temps  $t$  (fonction des paramètres opératoires). Ce temps  $t$  de préparation et la consommation d'énergie associée sont mesurés et leurs valeurs sont regroupés dans le tableau 3.3. L'instant où le marc de chicorée est mis en contact avec le solvant marque le début de la phase d'extraction et correspond à  $t=0$ .

Pour toutes les expériences, la cinétique d'extraction a été suivie pendant 2 h : des échantillons ont été prélevés et les valeurs d'énergie relevées régulièrement (à 0, 5, 10, 15, 20, 20, 30, 60, 90 et 120 min). Les résultats expérimentaux obtenus à 120 min sont présentés dans le tableau 3.5. De façon générale, on retrouve les effets observés dans les études préliminaires, c'est-à-dire la concentration en polyphénols totaux augmente très rapidement au cours du temps dans l'extrait jusqu'à tendre vers un plateau, une augmentation de la température, la présence d'éthanol dans le solvant et l'application des ultrasons permettent d'améliorer les rendements d'extraction. Les effets des paramètres étudiés sont présentés ci-après. Le rendement global d'extraction, c'est-à-dire la quantité de matière sèche de l'extrait par rapport à la masse sèche de marc de chicorée engagé dans l'extraction, pour les 17 essais, est compris entre 20 et 30 %.

### 3.6.2 Modélisation des cinétiques de rendements en polyphénols totaux et de l'activité antioxydante des extraits durant l'extraction

La construction du modèle expérimental est basée sur les travaux précédemment développés par Galván *et al.* [171] visant à modéliser les cinétiques de

Essais	X1, °C (valeur codée)	X2, % vol. (valeur codée)	X3, W (valeur codée)	Temps de préparation (min)	Energie consommée (kWh) = $K_3$
1	20 (-1)	0 (-1)	0 (-1)	18	0,11
2	20 (-1)	60 (1)	0 (-1)	18	0,11
3	60 (1)	0 (-1)	0 (-1)	66	1,19
4	60 (1)	60 (1)	0 (-1)	76	1,3
5	20 (-1)	0 (-1)	100 (1)	2,5	0,02
6	20 (-1)	60 (1)	100 (1)	2,5	0,02
7	60 (1)	0 (-1)	100 (1)	60	1,06
8	60 (1)	60 (1)	100 (1)	65	1,18
9	40 (0)	0 (0)	50 (0)	50	0,7
10	40 (0)	30 (0)	50 (0)	55	0,61
11	40 (0)	30 (0)	50 (0)	50	0,59
12	40 (0)	0 (-1)	50 (0)	83	0,66
13	40 (0)	60 (1)	50 (0)	45	0,62
14	20 (-1)	30 (0)	50 (0)	10	0,04
15	60 (1)	30 (0)	50 (0)	60	1,1
16	40 (0)	30 (0)	0 (-1)	70	0,67
17	40 (0)	30 (0)	100 (1)	56	0,54

TABLEAU 3.3 – Temps de préparation et énergie consommée associée présentés pour les 17 essais du plan d'expériences, données expérimentales

rendements en polyphénols totaux et de l'activité antioxydante des extraits à partir de co-produits d'*Aronia Melanocarpa*. Le modèle proposé associe à la fois des équations issues du modèle de Peleg (cf. synthèse bibliographique 1.4.2) et la méthodologie des plans d'expériences. Ainsi, l'évolution dans le temps du rendement en polyphénols et de la capacité antioxydante sont modélisées selon les équations 3.1 et 3.2 :

$$PT(t) = \frac{t}{\frac{1}{K_{1.PT}} + \frac{1}{K_{2.PT}} \times t} \quad (3.1)$$

$$AA(t) = \frac{t}{\frac{1}{K_{1.AA}} + \frac{1}{K_{2.AA}} \times t} \quad (3.2)$$

où  $PT(t)$  est le rendement en polyphénols totaux au temps  $t$  (mg EAG/100g MS),  $AA(t)$  est l'activité antioxydante au temps  $t$  ( $\mu\text{mol/L TEAC}$ ),  $t$  est le temps d'extraction (min),  $K_{1.PT}$  et  $K_{1.AA}$  sont les vitesses maximales d'extraction ( $\text{min}^{-1}$ ), et  $K_{2.PT}$  et  $K_{2.AA}$  sont les rendements d'extraction et activités maximaux (mg EAG/100g MS et  $\mu\text{mol/L TEAC}$ ). Chaque coefficient  $K_i$  ( $K_{1.PT}$ ,  $K_{2.PT}$ ,  $K_{1.AA}$  et  $K_{2.AA}$ ) a été décrit par une équation polynomiale de second ordre, selon l'équation 3.3, permettant de prendre en compte les effets des paramètres opératoires (température  $X_1$ , solvant  $X_2$ , puissance des ultrasons  $X_3$ ) et leurs interactions :

$$K_i = a_0 + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + a_3 \cdot X_3 + a_{11} \cdot X_1^2 + a_{22} \cdot X_2^2 + a_{33} \cdot X_3^2 + a_{12} \cdot X_{12} + a_{23} \cdot X_{23} + a_{13} \cdot X_{13} + a_{123} \cdot X_{123} \quad (3.3)$$

où  $a_0$  est le coefficient de régression pour les termes d'interception,  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  sont les coefficients de régression linéaire,  $a_{11}$ ,  $a_{22}$  et  $a_{33}$  sont les coefficients de régression de second ordre,  $a_{12}$ ,  $a_{23}$ ,  $a_{13}$  et  $a_{123}$  sont les coefficients de régression des interactions et  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  sont les paramètres opératoires (température, teneur en éthanol dans le solvant et puissance des ultrasons, respectivement). Toutes les données issues du plan d'expériences ont été utilisées pour déterminer les valeurs optimales des coefficients de régression ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_{11}$ ,  $a_{22}$ ,  $a_{33}$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{23}$ ,  $a_{13}$  et  $a_{123}$ ) pour chaque constante  $K_i$ , de manière à minimiser les écarts entre les cinétiques expérimentales et modèles. Pour caractériser les écarts entre les

données expérimentales et le modèle, la variance moyenne normalisée NRMSD (normalized root mean squared deviation) a été utilisée. Elle est définie selon l'équation 3.4 :

$$NRMSD = \frac{RMSD}{exp_{max}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{p=1}^n (exp_p - mod_p)^2}}{exp_{max}} \quad (3.4)$$

où  $n$  est le nombre de points expérimentaux composant une courbe cinétique (10 pour chacune des courbes cinétiques, correspondant aux échantillons prélevés à différents temps lors de l'extraction),  $exp_p$  est la valeur expérimentale au point  $p$ ,  $mod_p$  est la valeur modèle au point  $p$  et  $exp_{max}$  est la valeur maximale parmi les  $n$  valeurs expérimentales.

Ainsi, les valeurs des coefficients de régression pour chaque constante  $K_i$  ont été déterminées en utilisant une méthode d'estimation multi-paramétrique avec un algorithme de Newton, de façon à minimiser la NRMSD moyenne de l'ensemble des 17 cinétiques pour chacune des deux réponses (PT et AA). L'ensemble des valeurs des coefficients de régression pour chaque constante  $K_i$  est donné dans le tableau 3.4.

La pertinence des résultats du plan d'expériences a été étudiée en utilisant l'analyse de la variance. La signification statistique de chaque effet a été déterminée en utilisant le test de Fisher ( $F$ -value) et la probabilité ( $p$ -value). Seuls les coefficients correspondant à des effets significatifs ont été conservés (sur la base de l'analyse de la variance).

Les valeurs des coefficients de régression permettent d'évaluer l'impact de chaque paramètre (température, composition du solvant et puissance d'ultrasons) sur la vitesse maximale d'extraction ( $K_1$ ) et sur le rendement maximal d'extraction ( $K_2$ ). Dans le domaine expérimental étudié, la température et la composition du solvant influencent à la fois la vitesse d'extraction  $K_{1,PT}$  et  $K_{1,AA}$  ( $K_{1,PT} : a_1(X_1)=61,6$  et  $a_2(X_2)=-28,1$  ;  $K_{1,AA} : a_1(X_1)=56,0$  et  $a_2(X_2)=-25,1$ ), et le rendement/activité maximum,  $K_{2,PT}$  et  $K_{2,AA}$  ( $K_{2,PT} : a_1(X_1)=252$  et  $a_2(X_2)=235$  ;  $K_{2,AA} : a_1(X_1)=109,5$  et  $a_2(X_2)=91,6$ ). Les valeurs importantes des coefficients associés à la température et à la teneur en éthanol dans le solvant indiquent le fort impact de ces paramètres sur l'extraction des polyphénols antioxydants.

	$K_{1.PT}$	$K_{2.PT}$	$K_{1.AA}$	$K_{2.AA}$
$a_0$	100,7	1065	85,9	621
$a_1(X_1)$	61,6	252	56,0	109,5
$a_2(X_2)$	-28,1	235	-25,1	91,6
$a_3(X_3)$	10,6	0	10	0
$a_{11}(X_1^2)$	0	0	0	0
$a_{22}(X_2^2)$	0	0	0	0
$a_{33}(X_3^2)$	0	0	0	0
$a_{12}(X_1 \cdot X_2)$	-20,6	182	-24,0	67,3
$a_{23}(X_2 \cdot X_3)$	0	0	0	0
$a_{13}(X_1 \cdot X_3)$	0	0	0	0
$a_{123}(X_1 \cdot X_2 \cdot X_3)$	0	0	0	0

TABLEAU 3.4 – Valeurs de coefficients de régression pour chaque constante  $K_i$  du modèle

L'assistance des ultrasons, quant à elle, n'a une influence que sur la vitesse d'extraction  $K_{1.PT}$  et  $K_{1.AA}$  ( $K_{1.PT} : a_3(X_3)=10,6$ ;  $K_{1.AA} : a_3(X_3)=10$ ), et non sur le rendement/activité maximum, puisque les valeurs du coefficient  $a_3(X_3)$  associé à  $K_{2.PT}$  et  $K_{2.AA}$  sont nulles. L'interaction entre les paramètres température et teneur en éthanol dans le solvant a un impact à la fois sur la vitesse d'extraction  $K_{1.PT}$  et  $K_{1.AA}$  ( $(K_{1.PT} : a_{12}(X_1 \cdot X_2)=-20,6$ ;  $K_{1.AA} : a_{12}(X_1 \cdot X_2)=-24,0$ ) et le rendement/activité maximum  $K_{2.PT}$  et  $K_{2.AA}$  ( $K_{2.PT} : a_{12}(X_1 \cdot X_2)=182$ ;  $K_{2.AA} : a_{12}(X_1 \cdot X_2)=67,3$ ). Les paramètres opératoires influencent de la même manière PT et AA, soulignant par ce fait la relation entre le rendement en polyphénols totaux et l'activité antioxydante d'un extrait.

Finalement, les valeurs de PT et AA prédites par le modèle ont été calculées par l'association des équations 3.1, 3.2 et 3.3. Les valeurs maximales de PT et AA pouvant être atteintes dans nos conditions d'étude et calculées par le modèle, sont 1554 mg EAG/100g MS et 830  $\mu\text{mol/L}$  TEAC, respectivement pour PT et AA, si les conditions opératoires sont  $X_1 = X_2 = X_3 = 1$  et  $t = 120$  min.

Le tableau 3.5 regroupe, notamment, les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle pour PT et AA à la fin des extractions (120 min) pour toutes les conditions étudiées. Les valeurs NRMSD moyennes sont également présentées dans le tableau 3.5. Pour le rendement en polyphénols totaux, les NRMSD moyenne, minimale et maximale sont, respectivement, 5 %, 2,4 % et 10,6 %. Pour l'activité antioxydante, elles sont de 7,2 %, 3,2 % et 14,4 %. Ces valeurs indiquent une bonne corrélation entre les données expérimentales et les valeurs prédites par le modèle. La figure 3.11 illustre, pour les polyphénols totaux, cette bonne concordance, pour trois conditions opératoires issues du plan d'expériences et correspondant aux deux conditions extrêmes ( $X_1 = X_2 = X_3 = -1$  et  $X_1 = X_2 = X_3 = +1$ ), et à un point central ( $X_1 = X_2 = X_3 = 0$ ).

Le modèle a été validé en effectuant une expérience supplémentaire incluse dans le domaine expérimental étudié, mais différente des 17 essais du plan d'expériences. Les valeurs des paramètres opératoires ont été fixées comme suit :  $X_1 = X_2 = X_3 = +0,5$ . Les résultats expérimentaux obtenus lors de cette expérience de validation sont comparés aux prédictions du modèle et sont présentés dans le tableau 3.5. Les NRMSD obtenues pour les polyphénols totaux et l'activité antioxydante sont de 5,5 % et 9,5 %, respectivement, et sont comprises dans le domaine de variation des NRMSD des expériences utilisées dans la construction du modèle. La bonne corrélation entre la cinétique expérimentale et celle prédite par le modèle pour l'expérience de validation est également présentée sur la figure 3.11. Ainsi, le modèle proposé peut être considéré comme valide pour prédire les cinétiques de PT et AA lors de l'extraction d'antioxydants à partir des co-produits de chicorée dans le domaine opératoire étudié (temps d'extraction compris entre 0 et 120 min, températures comprises entre 20 et 60 °C, teneur en éthanol dans le solvant entre 0 et 60 % d'éthanol (vol.) et puissance des ultrasons comprise entre 0 et 100 W).

### 3.6.3 Modélisation de la cinétique de l'énergie consommée par l'équipement durant l'extraction

Pour modéliser l'évolution de la consommation d'énergie lors du procédé d'extraction, des relevés de la consommation électrique de l'équipement présenté

Essais	Température,	Teneur	Puissance	PT, mg	AA, $\mu$ M	E, kWh
	$X_1$ , °C (valeur co- dée)	éthanol, $X_2$ , % vol. (va- leur codée)	US, $X_3$ , W (valeur codée)	Observé	Observé	Observé
1	20 (-1)	0 (-1)	0 (-1)	655	647	0,33
2	20 (-1)	60 (1)	0 (-1)	673	646	0,32
3	60 (1)	0 (-1)	0 (-1)	826	868	1,98
4	60 (1)	60 (1)	0 (-1)	1385	1521	2,1
5	20 (-1)	0 (-1)	100 (1)	616	685	0,51
6	20 (-1)	60 (1)	100 (1)	727	740	0,52
7	60 (1)	0 (-1)	100 (1)	823	871	1,73
8	60 (1)	60 (1)	100 (1)	1532	1554	1,86
9	40 (0)	30 (0)	50 (0)	1053	979	1,15
10	40 (0)	30 (0)	50 (0)	1113	979	1,08
11	40 (0)	30 (0)	50 (0)	1022	979	1,07
12	40 (0)	0 (-1)	50 (0)	820	788	1,08
13	40 (0)	60 (1)	50 (0)	1162	1132	1,03
14	20 (-1)	30 (0)	50 (0)	724	694	0,42
15	60 (1)	30 (0)	50 (0)	1316	1234	1,87
16	40 (0)	30 (0)	0 (-1)	1073	970	1,07
17	40 (0)	30 (0)	100 (1)	1171	987	1,03
NRMMSD moyenne (min-max)				5,00% (2,4-10,6)	7,20% (3,2-14,4)	2,50% (0,4-7,6)
Validation	50 (+0,5)	45 (+0,5)	75 (+0,5)	1276	1236	1,43
	NRMMSD			5,5%	9,5%	2,05%

TABLEAU 3.5 – Valeurs expérimentales et prédictions du modèle pour PT, AA et E pour l'ensemble du plan d'expériences

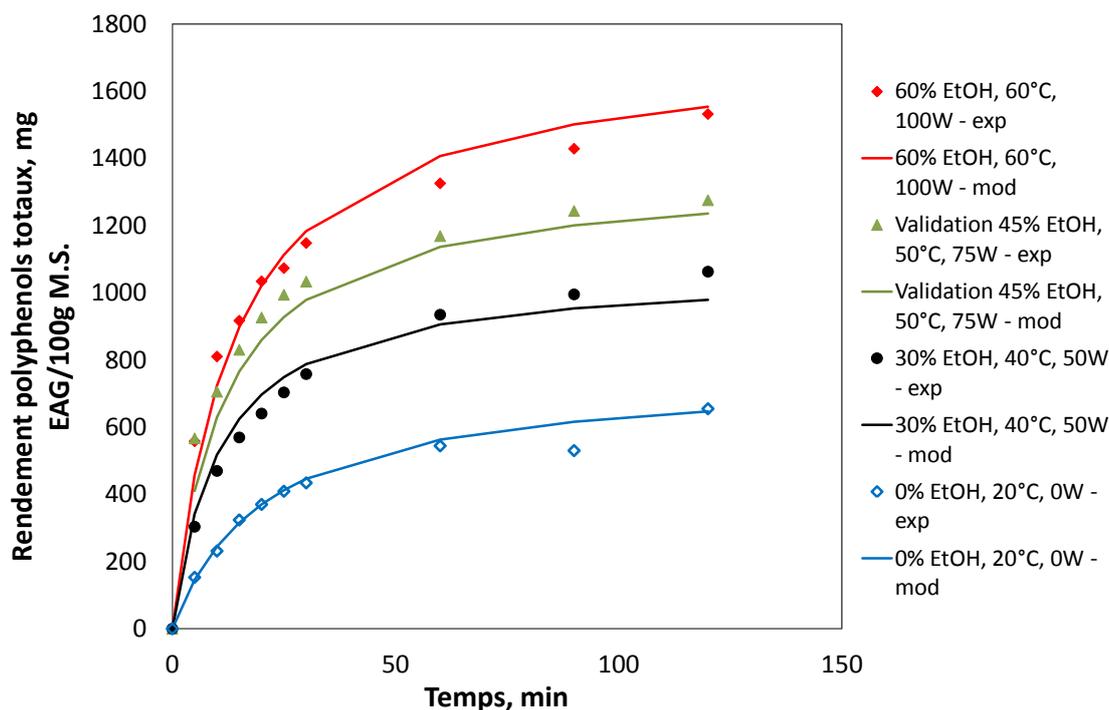


FIGURE 3.11 – Comparaison entre les cinétiques expérimentales et prédites par le modèle des polyphénols totaux (les symboles représentent les valeurs expérimentales et les courbes représentent le modèle)

sur la figure 3.5 (*i.e.* l'agitateur, le générateur à ultrasons et le bain-marie) ont été effectués au cours des 17 essais du plan d'expériences. Pour l'ensemble des 17 conditions, il est apparu que la consommation d'énergie augmente de façon linéaire en fonction du temps. Ainsi, la cinétique de consommation d'énergie peut être décrite par l'équation suivante :

$$E(t) = K_3 + K_4 \times t \quad (3.5)$$

où  $E(t)$  est la consommation d'énergie (kWh) au temps  $t$  (min),  $K_3$  correspond à l'énergie consommée durant la phase de préparation avant le début de l'extraction (kWh) et  $K_4$  correspond à la vitesse de consommation d'énergie durant l'extraction (kWh/min).

Pour modéliser les cinétiques de la consommation d'énergie, une méthodologie identique à celle utilisée pour la modélisation des cinétiques des polyphénols

totaux et de l'activité antioxydante présentée dans la partie 3.6.2 a été utilisée. A savoir, les coefficients  $K_3$  et  $K_4$  ont été exprimés en fonction de l'équation polynomiale 3.3, permettant de prendre en compte les effets des trois variables étudiées ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ) et toutes leurs interactions. Les valeurs des coefficients  $a_i$  sont ajustées de manière à minimiser la NRMSD (voir équation 3.4), et seules les variables et les interactions qui ont un impact significatif ont été retenus (sur la base de l'analyse de la variance). Ainsi, les expressions de  $K_3$  et  $K_4$  sont :

$$K_3 = 0,6183 + 0,5534 \cdot X_1 - 0,0474 \cdot X_3 \quad (3.6)$$

$$K_4 = 0,003778 + 0,001466 \cdot X_1 + 0,000296 \cdot X_3 + 0,000642 \cdot X_1^2 - 0,000873 \cdot X_{13} \quad (3.7)$$

Le tableau 3.5 regroupe également les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle pour E à la fin des extractions (120 min) pour toutes les conditions étudiées, ainsi que les valeurs NRMSD moyenne (2,5 %), minimale (0,4 %) et maximale (7,6 %), calculées sur la base de l'ensemble des 17 expériences.

Les valeurs des coefficients indiquent que, dans le domaine expérimental étudié, la température  $X_1$  et la puissance des ultrasons  $X_3$  influencent à la fois la consommation d'énergie durant la phase de préparation ( $K_3$  :  $a_1(X_1)=0,5534$ ;  $a_3(X_3)=-0,0474$ ) et également la vitesse de consommation d'énergie durant la phase d'extraction ( $K_4$  : et  $a_1(X_1)=0,001466$ ;  $a_3(X_3)=0,000296$ ). L'interaction entre la température et la puissance des ultrasons ainsi que l'effet quadratique de la température influencent uniquement la vitesse de consommation d'énergie lors de l'extraction  $K_4$  ( $a_{13}(X_1.X_3)=-0,000873$  et  $a_{11}(X_1^2)=0,000642$ ). La composition du solvant n'a pas d'effet significatif sur la consommation d'énergie et sa vitesse.

La bonne corrélation entre les expériences et le modèle peut être observée sur la figure 3.12 pour les mêmes exemples d'expériences présentées figure 3.11 (les deux conditions extrêmes et le point au centre). Durant, l'expérience de validation du modèle proposé pour décrire PT et AA ( $X_1 = X_2 = X_3 = +0,5$ ), des

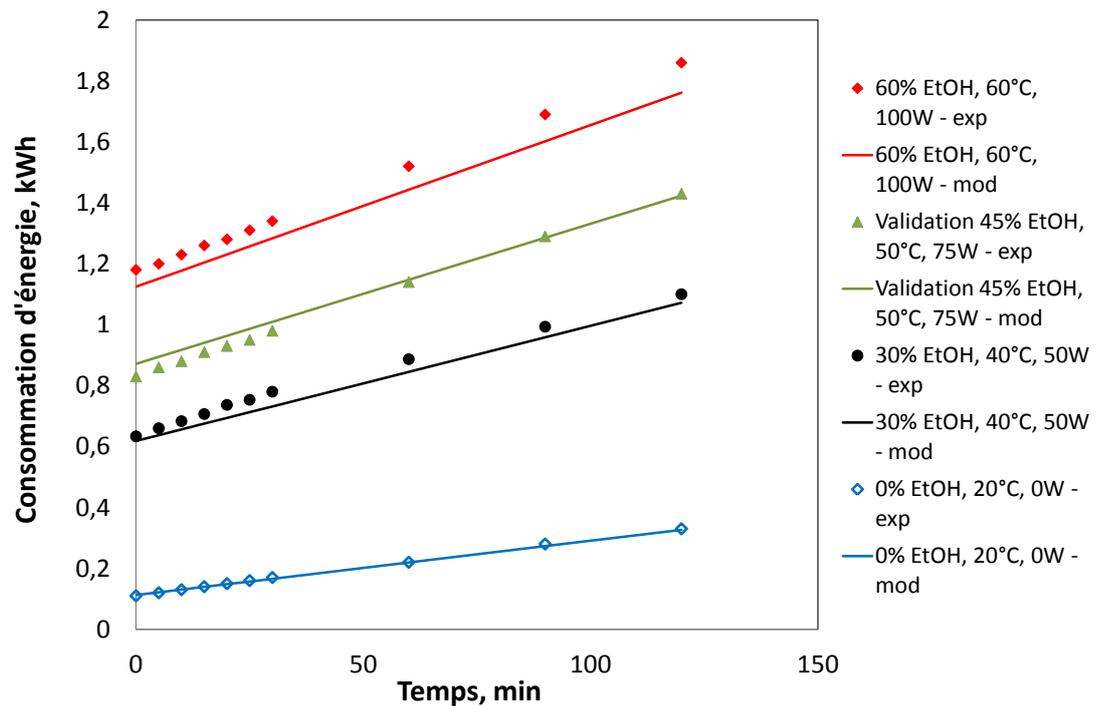


FIGURE 3.12 – Comparaison entre les cinétiques expérimentales et prédites par le modèle de l'énergie consommée (les symboles représentent les valeurs expérimentales et les courbes représentent le modèle)

relevés de consommation d'énergie ont été effectués régulièrement permettant de collecter des données expérimentales pour l'expérience de validation du modèle décrivant la cinétique de la consommation d'énergie. Les valeurs expérimentales de la consommation d'énergie lors de la validation sont correctement corrélées avec celles prévues par le modèle, comme le montre la figure 3.12. La valeur de NRMSD obtenue pour cette expérience de validation est de 2,1% (inclus dans la plage de variation NRMSD de l'ensemble du plan d'expériences). Cette expérience a confirmé la capacité de ce nouveau modèle à prédire la consommation d'énergie dans le temps (dans le domaine expérimental testé).

### 3.6.4 Modèle global pour l'optimisation multicritère de l'extraction de polyphénols antioxydants

#### Construction du modèle et validation

L'optimisation multicritère de l'extraction solide-liquide de polyphénols à partir de co-produits a pour principe l'utilisation d'un seul et unique outil permettant de prédire en même temps le rendement en polyphénols totaux, l'activité antioxydante de l'extrait et l'énergie consommée par l'équipement en fonction de restrictions technologiques indiquées par l'utilisateur. Cet outil est constitué par l'association des équations de Peleg 3.1, 3.2, de l'équation polynomiale 3.3 (permettant le calcul de  $K_{1.PT}$ ,  $K_{2.PT}$ ,  $K_{1.AA}$ ,  $K_{2.AA}$ ), de l'équation caractérisant l'énergie 3.5 et des équations décrivant  $K_3$  et  $K_4$  (équations 3.6 et 3.7). Ce modèle est capable de prédire l'évolution dans le temps du rendement en polyphénols totaux, de l'activité antioxydante de l'extrait et la consommation d'énergie en fonction des conditions opératoires, à savoir la température, la composition du solvant et la puissance des ultrasons (dans le domaine expérimental étudié). Ce modèle peut, par exemple, être utilisé pour prédire le rendement maximal PT ou l'AA maximale de l'extrait qui peuvent être obtenus pour certaines conditions données (température imposée par exemple). Le modèle est également capable de trouver les conditions optimales de fonctionnement pour parvenir à un rendement PT ou une AA donnés en minimisant la durée d'extraction, ou la consommation d'énergie. Plusieurs simulations avec différents types de contraintes peuvent être réalisées avec ce modèle. Néanmoins, le modèle ne considère pas le temps écoulé lors de la phase de préparation, avant la phase d'extraction et les temps de préparation mentionnés pour les exemples ci-dessous ont été déduites à partir des données expérimentales du plan d'expériences.

Le potentiel du modèle a été illustré par quelques exemples de simulations. Pour effectuer nos simulations, nous avons choisi de nous intéresser au rendement en polyphénols totaux de l'extrait. D'après le modèle, lorsque l'extraction est effectuée dans les conditions les plus douces (*i.e.* à 20 °C, avec de l'eau, sans ultrasons), la valeur du rendement maximal en polyphénols totaux obtenue par l'équation de Peleg ( $K_{2.PT}$ ) est d'environ 761 mg EAG/100g MS, correspondant donc au rendement en polyphénols extractibles maximal à ces conditions si

l'extraction était réalisée pour un temps très long. Il a été décidé de fixer le rendement cible de PT à 95% de cette valeur maximale, à savoir 723 mg EAG/100g MS. Cette valeur a été choisie parce qu'il était possible d'y parvenir, pour chacune des 17 conditions du plan d'expériences. Par conséquent, tous les exemples de simulations présentés ci-dessous et dans le tableau 3.6 ont été effectués avec cette même valeur cible en PT de 723 mg EAG/100g MS.

D'après le modèle, si l'extraction est réalisée dans les conditions les plus douces (par exemple à 20 °C, avec de l'eau, sans l'aide d'ultrasons), plus de 400 min (durée hors du domaine étudié, si l'on considère que notre modèle est valable après 120 min) serait nécessaire pour atteindre le rendement cible. Les deux premières simulations présentées dans le tableau 3.6 ont pour but de trouver les conditions opératoires permettant d'atteindre le rendement cible en imposant au modèle une durée d'extraction minimisée. Dans la simulation n°2, nous avons imposé en plus au modèle de ne pas avoir recours aux ultrasons. Les résultats des simulations ont montré que l'objectif pourrait être atteint après 9,2 min d'extraction et une consommation d'énergie de 1,17 kWh à 60 °C, avec 37,5 % d'éthanol dans le solvant et avec une puissance de 100 W (simulation n°1). Néanmoins, il faut rajouter le temps de préparation qui, dans ces conditions, serait d'environ 60 min (cf. tableau 3.3), soit un temps total de 69,2 min. Par conséquent, si l'on compare cette simulation avec le résultat obtenu lorsque l'extraction se déroule dans les conditions les plus douces, la durée totale est réduite de plus de 5,8 fois pour obtenir le rendement cible de 723 mg EAG/100g MS. Une expérience de contrôle sur les conditions de la simulation n°1 a été effectuée et les valeurs obtenues pour le rendement en polyphénols totaux et la consommation d'énergie après 10 min d'extraction sont en bon accord avec les prédictions du modèle (environ 5 % et 2 % de différence, respectivement pour le rendement et l'énergie consommée). Si les ultrasons ne sont pas appliqués (simulation n°2 : puissance fixée à 0 W), le temps d'extraction minimal prédit par le modèle devient 10,5 min (à une température de 60°C et une teneur en éthanol dans le solvant de 34 %) et la consommation d'énergie devient 1,29 kWh. Le temps de préparation pour une expérience à 60 °C et 0 W, donné dans le tableau 3.3, serait de 66 min, et le temps total de process serait ainsi de 76,5 min. La comparaison entre les simulations 1 et 2 montre que l'assistance des

Contraintes technologiques	Pas de restriction sur la température, ni la composition du solvant	Température fixée à 30°C et la teneur en EtOH à 15%					
Conditions pour la simulation	Minimiser la durée d'extraction	Minimiser la consommation d'énergie	Minimiser la durée d'extraction et/ou la consommation d'énergie (même résultat)				
Simulation n°	1 <sub>a</sub>	2 <sub>b</sub>	3	4 <sub>b</sub>	5	6 <sub>b</sub>	
Température (°C)	60	60	24	23	30	30	
Teneur en éthanol dans le solvant (%)	37,5	34,2	60	50,6	15	15	
Puissance des ultrasons (W)	100	0	100	0	100	0	
Durée d'extraction t (min)	9,2	10,5	59	113,1	48,5	63,5	
Consommation d'énergie au temps t (kWh)	1,17	1,29	0,37	0,42	0,49	0,55	

<sup>a</sup> validation du modèle dans ces conditions

<sup>b</sup> restriction : sans l'assistance des ultrasons

**texte en gras** : une expérience de contrôle à ces conditions a été réalisée

TABLEAU 3.6 – Résultats des simulations réalisés avec le modèle multicritère (toutes les simulations sont effectuées pour atteindre TP = 723 mg EAG/100g M.S., correspondant à 470 µM TEAC en moyenne).

ultrasons permet d'atteindre la cible de rendement en polyphénols totaux plus rapidement (diminution du temps d'extraction d'environ 11%), mais aussi avec une consommation d'énergie réduite (réduction d'environ 9 %).

Le modèle multicritère proposé peut également être utilisé pour optimiser le procédé en terme de consommation d'énergie. Les simulations 3 et 4 ont été réalisées dans l'optique de minimiser la consommation d'énergie. Pour atteindre le rendement cible de 723 mg EAG/100g MS avec une consommation d'énergie réduite, le modèle recommande de conduire l'extraction pendant un peu moins de 1 h, à basse température (24 °C), avec 60 % d'éthanol dans le solvant et les ultrasons appliqués à 100 W (simulation n°3). La consommation d'énergie serait de 0,37 kWh. Une très faible consommation d'énergie sera également obtenue lorsque les ultrasons ne sont pas utilisés (0,42 kWh, simulation n°4), mais la durée d'extraction serait presque doublée.

D'autres restrictions technologiques peuvent être imposées au modèle pour l'optimisation du procédé d'extraction (pas de chauffage, extraction aqueuse ou ou avec une teneur en éthanol réduite dans le solvant d'extraction, utilisation des ultrasons ou non, etc.). Les simulations 5 et 6 ont été faites pour une température relativement basse (30 °C) et une faible teneur en éthanol dans le solvant (15 % vol.) avec ou sans l'aide des ultrasons (simulations 5 et 6, respectivement). Pour ces 2 simulations, les conditions optimales pour l'obtention du rendement cible en un temps d'extraction minimal ou avec une consommation d'énergie réduite amènent aux mêmes résultats. Pour atteindre notre cible, 48,5 min de temps d'extraction seraient nécessaires avec l'aide des ultrasons à 100 W en consommant 0,49 kWh d'énergie contre 63,5 min et 0,55 kWh, respectivement, dans le cas de la simulation n°6, c'est-à-dire sans ultrasons. Par conséquent, l'utilisation des ultrasons au cours de l'extraction réduit à la fois le temps de traitement (plus de 23 % dans ce cas) et la consommation d'énergie (environ 11 %).

Les simulations présentées dans le tableau 3.6 ont été faites sur la base d'une valeur cible concernant le rendement en polyphénols totaux, mais de la même manière, le modèle multicritère peut être utilisé sur la base d'une valeur cible en activité antioxydante ou en énergie consommée. Le modèle mathématique proposé a été élaboré pour le cas de l'extraction de composés phénoliques anti-

oxydants à partir de co-produits de la chicorée mais cette méthodologie peut être facilement appliquée pour l'optimisation multicritère d'un autre type d'extraction ou pour tout autre procédé de transfert de masse dans lequel il est possible de suivre expérimentalement la cinétique de plusieurs paramètres et de décrire mathématiquement cette cinétique.

### **Effet des paramètres étudiés sur la concentration en polyphénols totaux et l'activité antioxydante**

A l'aide du modèle, il est possible d'évaluer les influences des paramètres opératoires temps, température, composition du solvant et puissance des ultrasons sur l'extraction des polyphénols antioxydants à partir de marc de chicorée et sur l'énergie consommée par l'équipement. De façon générale, des tendances similaires sont observées pour PT et AA, indiquant un lien étroit entre la concentration en polyphénols totaux et l'activité antioxydante des extraits. Ainsi, les commentaires menés à propos des influences des paramètres opératoires ( $T$ ,  $S$ ,  $US$  et  $t$ ) pour AA seront similaires pour PT.

La figure 3.13 présente les surfaces de réponses des influences du solvant et de la température sur PT, AA et E dans notre domaine d'étude, lorsque les ultrasons sont fixés à 50 W et pour un temps d'extraction de 60 min. Il apparaît clairement que la teneur en éthanol dans le solvant  $S$  a un impact important sur AA et les valeurs optimales pour AA sont obtenues lorsque 35 à 60 % d'éthanol sont utilisés dans le solvant pour des températures  $T$  de 50 à 60 °C (aux conditions fixées :  $US = 50$  W et  $t = 60$  min). Cependant, la teneur en éthanol n'a pas d'influence sur E. L'augmentation de la température de 20 à 60 °C permet d'améliorer AA, quelque soit la teneur en éthanol dans le solvant (dans un domaine compris entre 0 et 60 % d'éthanol dans le solvant), mais provoque une élévation de E (à  $t = 60$  min et  $US = 50$  W).

Les valeurs positives des coefficients  $a_1$ , à la fois pour  $K_1$  et  $K_2$ , confirment l'influence positive de l'augmentation de la température sur l'activité antioxydante (tableau 3.4). De plus, les coefficients positifs de  $a_1$  pour  $K_3$  et  $K_4$  indiquent que l'utilisation du chauffage provoque une hausse de E. Les valeurs négatives du coefficient  $a_2$  pour la constante représentant la vitesse maximale  $K_1$  suggèrent

que l'extraction avec de l'éthanol est plus lente au début de l'extraction par rapport à une extraction aqueuse. Comme déjà mentionné dans la section *Influence du solvant sur l'extraction* (cf. 3.2.3), une forte concentration d'éthanol empêche le gonflement de la matrice végétale, donc la pénétration du solvant dans la plante et peut provoquer la dénaturation des protéines, empêchant la dissolution des polyphénols [219]. Cependant, les valeurs significativement importantes de  $a_2$  (comparativement à  $a_0$ ) pour la constante représentant l'activité maximale  $K_2$  indiquent l'impact positif de l'éthanol dans le solvant dans nos conditions étudiées. Les valeurs significatives de  $a_{12}$  (comparativement à  $a_0$ ), représentant l'influence de l'interaction entre la température  $T$  et le solvant  $S$ , pour l'activité maximale  $K_2$  confirment que le couple température et teneur en éthanol dans le solvant d'extraction est un facteur influent sur l'efficacité de l'extraction.

La figure 3.14 présente les surfaces de réponses des influences de la puissance des ultrasons et du temps d'extraction sur PT et AA dans notre domaine d'études, lorsque la température est fixée à 40 °C et la teneur en éthanol dans le solvant à 30 % (vol.). Le temps d'extraction  $t$  a bien sûr une influence importante sur AA, avec des formes classiques de la cinétique d'extraction : les valeurs de AA augmentent rapidement dans les premières minutes de l'extraction, puis tendent asymptotiquement vers une valeur maximale. Ces résultats sont en corrélation avec ce qui a déjà été observé dans la section *Influence de la température, des ultrasons et du temps de contact* 3.2.4.

Les valeurs du coefficient  $a_3$ , représentant l'influence des US, sont significatives (comparativement à  $a_0$ ) pour la constante  $K_1$  indiquant que la puissance des ultrasons a un impact positif sur le début de l'extraction.

La figure 3.15 présente les surfaces de réponses des influences de la puissance des ultrasons et du temps d'extraction sur E à deux températures différentes, 20 et 60 °C, lorsque la teneur en éthanol dans le solvant est fixée à 0 % (vol.). Le temps d'extraction  $t$  a bien sûr une influence importante sur E, puisque celle-ci augmente linéairement avec le temps. A 20 °C (figure 3.15a), l'utilisation des ultrasons provoque une augmentation de E. Plus la puissance des ultrasons sera élevée et plus E sera importante. Par contre, il est intéressant d'observer qu'à 60 °C (figure 3.15b) et après 120 min d'extraction, E est plus importante lorsque les ultrasons ne sont pas utilisés. Ainsi, pour des températures élevées, les ultrasons

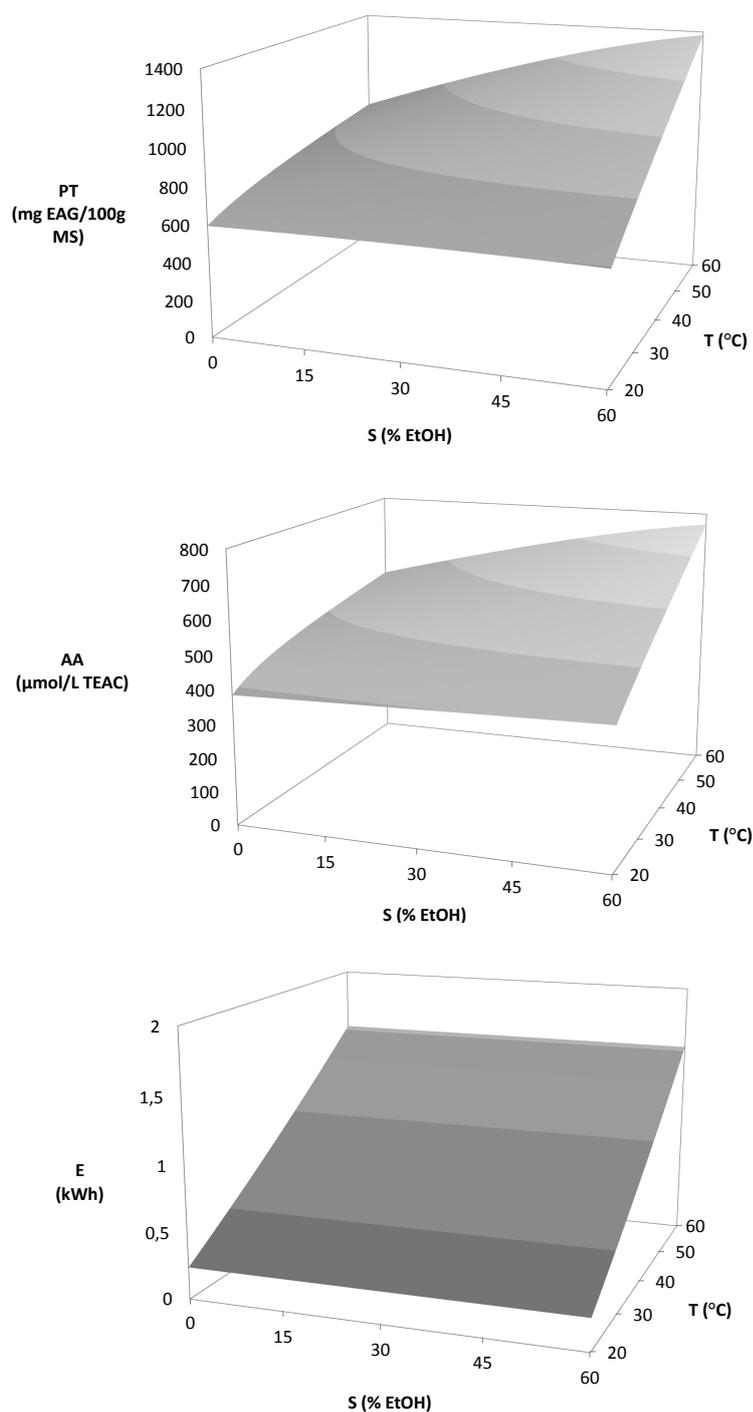


FIGURE 3.13 – Surfaces de réponse présentant les influences du solvant et de la température sur PT, AA et E dans les conditions testées ( $US$  fixé à 50 W, temps fixé à  $t = 60$  min)

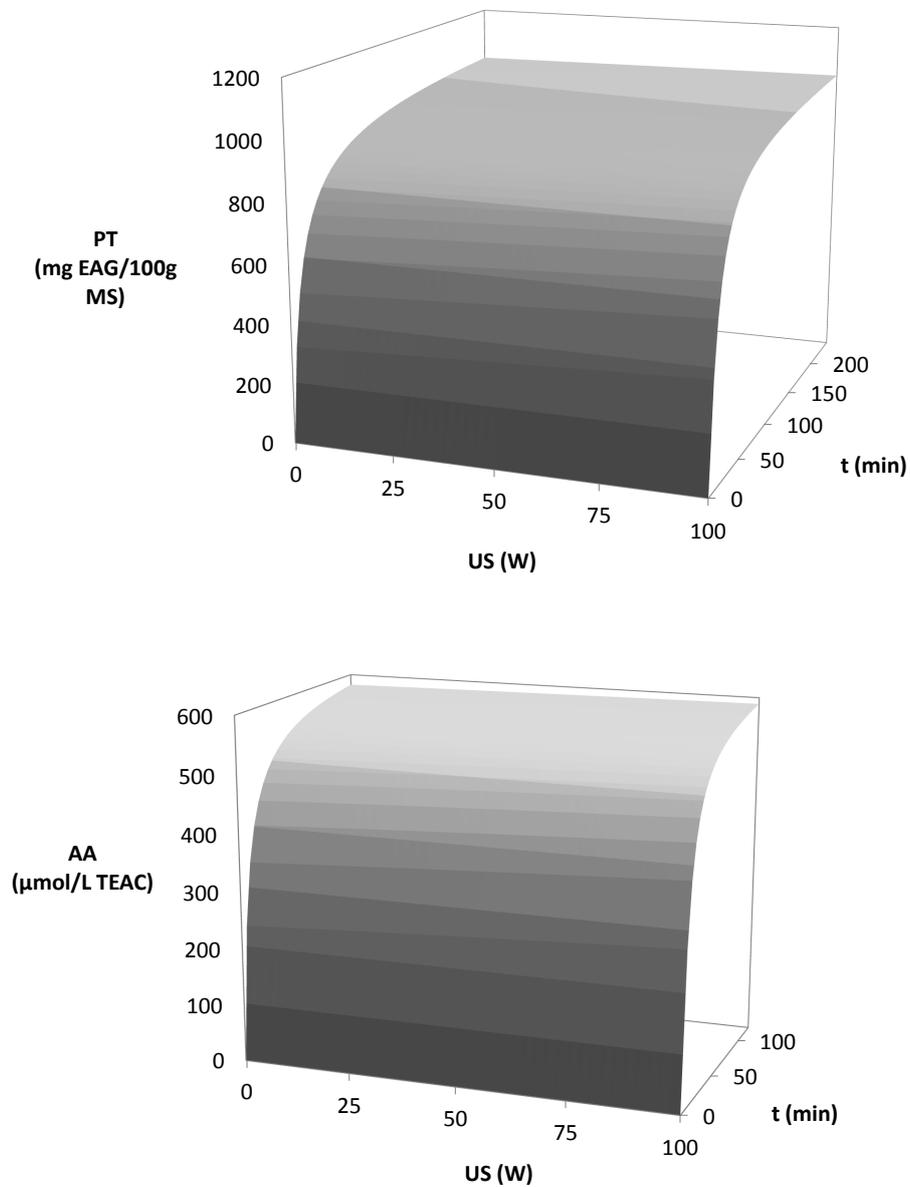


FIGURE 3.14 – Surfaces de réponse présentant les influences de la puissance des US et du temps sur PT, AA ( $T$  fixée à  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $S$  fixé à  $30\%$  d'éthanol dans le solvant)

permettent de diminuer les consommations d'énergie.

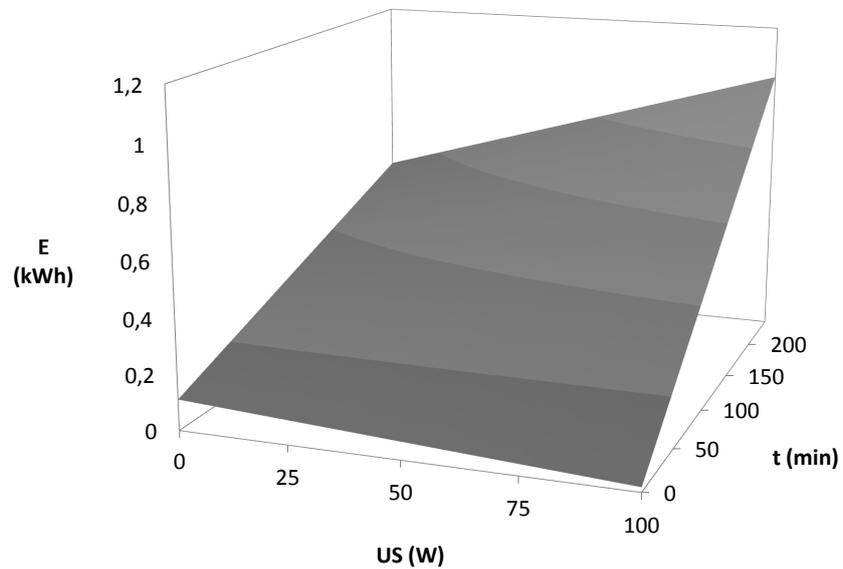
Les valeurs du coefficient  $a_3$ , représentant l'influence des US, sont significatives (comparativement à  $a_0$ ) pour les constantes  $K_3$  et  $K_4$ , démontrant l'impact des ultrasons sur la consommation d'énergie. La valeur négative du coefficient  $a_{13}$ , représentant l'influence de l'interaction entre la température  $T$  et les ultrasons  $US$ , pour la constante  $K_4$  confirme que le couple température et puissance des ultrasons est un paramètre permettant de diminuer  $E$  lorsque le chauffage et les ultrasons sont utilisés.

Grâce au modèle proposé, il est possible de visualiser plus précisément l'impact des ultrasons sur le rendement d'extraction, sur l'activité antioxydante et sur la consommation d'énergie en fonction de la température, de la composition du solvant et du temps d'extraction. La figure 3.16 présente l'impact des ultrasons sur AA et E en fonction de la température et du temps pour  $S$  fixé à 0 % d'éthanol. L'impact des ultrasons a été calculé selon l'équation 3.8 :

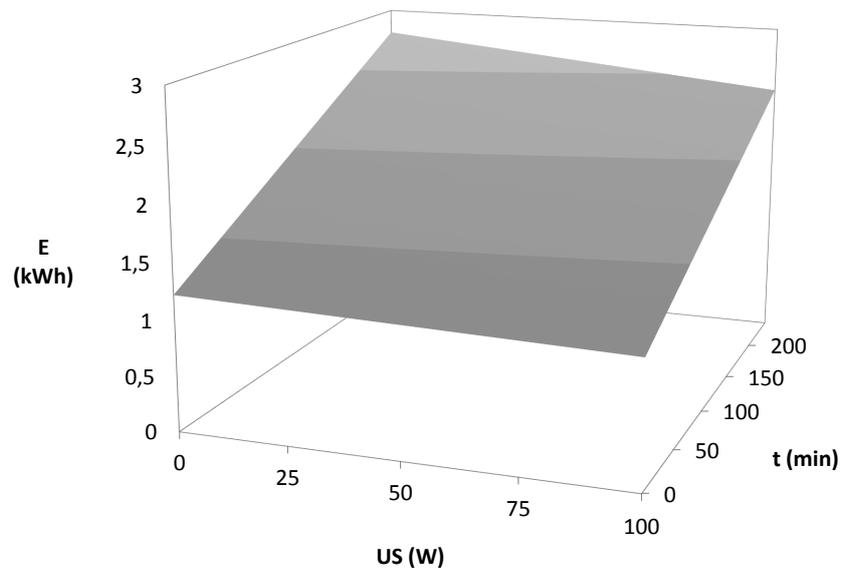
$$\text{Impact des ultrasons (\%)} = \frac{A - B}{B} \times 100 \quad (3.8)$$

où  $A$  est l'activité antioxydante de l'extrait ( $\mu\text{mol/L TEAC}$ ) ou l'énergie consommée par l'équipement (kWh) avec application d'ultrasons et  $B$  l'activité antioxydante de l'extrait ( $\mu\text{mol/L TEAC}$ ) ou l'énergie consommée par l'équipement (kWh) sans application d'ultrasons.

Ces graphiques 3D ont permis de mettre en évidence les zones du domaine expérimental où l'aide des ultrasons a été bénéfique. L'impact des  $US$  sur AA est visible sur le début de l'extraction (les premières minutes), quelque soit la température et pour des extractions réalisées dans l'eau ( $S = 0$  % d'éthanol). Cependant, l'effet positif des ultrasons sur AA est plus important au début de l'extraction et pour des températures inférieures à 40 °C, jusqu'à 80 % d'amélioration de AA si l'on se place à 20 °C et pour un temps d'extraction de 5 min ( $S$  fixé à 0 % d'éthanol dans le solvant et  $US = 100$  W). En considérant la consommation d'énergie, présentée sur le graphique 3.16b, l'impact des  $US$  est apparu bénéfique tout au long de la durée d'extraction pour des températures supérieures à 40 °C, des réductions de la consommation d'énergie jusqu'à 12 % sont observées par rapport aux extractions sans l'aide d'ultrasons. Pour des



(a) T fixée à 20 °C



(b) T fixée à 60 °C

FIGURE 3.15 – Surfaces de réponse présentant les influences de la puissance des US et du temps sur E pour deux températures différentes 20 et 60 °C (S fixé à 0 % d'éthanol dans le solvant)

températures inférieures à 40 °C, l'assistance des ultrasons a permis de diminuer la consommation d'énergie seulement au début du processus, durant environ les 40 premières minutes, mais dans des proportions importantes.

Les graphiques présentés sur la figure 3.16 sont des exemples d'utilisation du modèle proposé afin de mieux comprendre les impacts des paramètres de fonctionnement sur les critères d'optimisation, mais il est possible de présenter de façons différentes, par d'autres combinaisons des paramètres opératoires, les données.

Le tableau 3.3 regroupe les différents temps de préparation ainsi que les valeurs expérimentales de  $K_3$  pour les 17 essais du plan d'expériences. La température et l'application des ultrasons ont une incidence sur la phase de préparation, aussi bien sur sa durée que sa consommation énergétique  $K_3$ . L'augmentation de la température de 20 à 60 °C, augmente à la fois la consommation énergétique d'environ 1,08 kWh et le temps de préparation d'environ 48 minutes. À l'inverse, lors de l'application des ultrasons à 60 °C, le temps de préparation et la consommation d'énergie sont diminués de 6 minutes et 0,13 kWh, respectivement. Les ultrasons provoquent un réchauffement plus rapide du solvant d'extraction. Ainsi, le chauffage effectué par le bain-marie est moindre pour amener le solvant à la température de consigne. L'action conjointe du bain-marie et des ultrasons a permis de diminuer à la fois le temps de préparation et la consommation énergétique lorsque la température était fixée à 40 et 60 °C.

Sur les 17 essais du plan d'expériences, les teneurs en polyphénols des extraits ont également été mesurées et sont comprises entre environ 2 à 4 g/100 g MS en fonction des conditions opératoires.

### 3.6.5 Conclusion intermédiaire

L'effet très similaire des paramètres du procédé sur les rendements en polyphénols totaux et sur l'activité antioxydante des extraits ont montré la forte relation entre l'activité antioxydante des extraits et leur teneur en polyphénols. Le nouveau modèle mathématique proposé pour l'optimisation multicritère permet le suivi et la prédiction des rendements en polyphénols extraits, l'activité antioxydante des extraits obtenus et la consommation d'énergie au cours

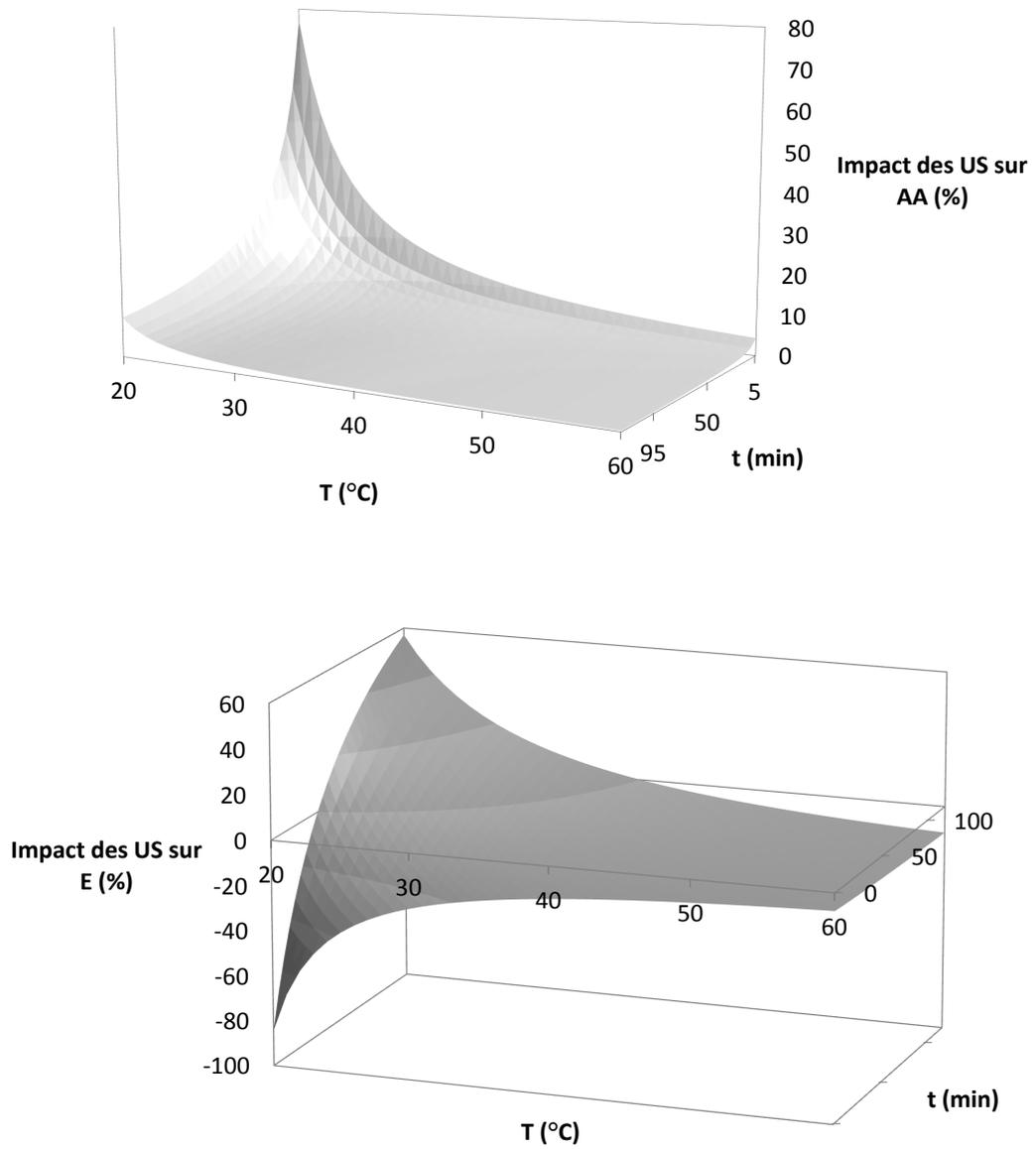


FIGURE 3.16 – Surfaces de réponse représentant l'impact des ultrasons sur AA et E en fonction de la température et du temps ( $S$  fixé à 0 % d'éthanol)

de l'extraction pour de larges gammes de température (20-60 °C), de teneur en éthanol dans le solvant (0-60 % (vol.)) et de puissance des ultrasons (0 à 100 W). Le modèle proposé a permis de visualiser plus précisément l'impact des ultrasons sur le rendement d'extraction, sur l'activité antioxydante et sur la consommation d'énergie en fonction de la température, la composition du solvant et du temps d'extraction. L'effet des ultrasons est significatif sur PT et AA en début d'extraction et est beaucoup plus important lorsque les températures d'extractions sont inférieures à 40 °C. L'assistance des ultrasons permet également de diminuer les temps de préparation, antérieurs à la phase d'extraction, et de diminuer la consommation d'énergie de l'équipement durant la phase préparatoire. L'avantage de l'utilisation des ultrasons a clairement été démontrée à la fois pour la réduction de la durée d'extraction et pour la réduction de la consommation d'énergie. La méthodologie d'extraction assistée par ultrasons de polyphénols antioxydants proposé dans ce chapitre répond au 3<sup>e</sup> principe de l'éco-extraction du végétal : "Réduire la consommation énergétique par l'assistance des technologies innovantes et favoriser la récupération d'énergie" (cf. Synthèse bibliographique 1.7.2).

### **3.7 Procédé d'extraction sans maintien en température**

Dans une démarche d'éco-conception de procédés, une part importante concerne la réduction de la consommation d'énergie de l'équipement. Une des possibilités pour diminuer la consommation d'énergie de l'équipement est d'utiliser la capacité des ultrasons à pouvoir chauffer un solvant [167].

L'objectif de cette partie est d'étudier un procédé d'extraction assistée par ultrasons dans lequel le chauffage du solvant ne serait plus effectué par le bain-marie mais par les ultrasons. Seule la pompe du bain-marie, nécessaire pour éviter la surchauffe de la sonotrode, fonctionnerait. Il n'y aurait donc pas de maintien en température, dans l'optique de diminuer notre consommation d'énergie sans toutefois altérer la qualité de nos extraits.

### Principe

Pour cette étude, notre appareillage a subi quelques modifications (cf. Matériels et méthodes). La figure 3.17 présente l'équipement utilisé pour cette étude. La vitesse d'agitation a été fixée à  $160 \text{ tr.min}^{-1}$ , le ratio solide-liquide à 1/40 et le volume d'eau pour l'extraction est de 600 mL.

Lors de cette expérience, il n'y aura qu'une phase d'extraction. C'est-à-dire que la température de début d'extraction sera la température ambiante, le solvant et le marc de chicorée seront ajoutés en même temps dans le contacteur, les ultrasons, la pompe du bain-marie et l'agitateur mécanique seront allumés en même temps, marquant le  $t_0$  de notre expérience. Les expériences ont été réalisées en duplicat, durant 4 h avec de l'eau et en utilisant les ultrasons à une puissance de 100 W. Les évolutions dans le temps de la température du solvant dans l'extracteur, du rendement en polyphénols totaux, de l'activité antioxydante de l'extrait et de la consommation énergétique de l'équipement ont été mesurées à 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 et 240 min.

### Résultats

Les cinétiques du rendement en polyphénols totaux des extraits et de la consommation d'énergie du procédé sont présentés sur la figure 3.18.

La température du solvant d'extraction est la même en tous points de l'extracteur et a augmenté progressivement de 20 à environ 60 °C en 4 h. L'augmentation de la température a été la plus importante lors des 30 premières minutes puis cette augmentation s'est stabilisée. Comme observé dans le paragraphe 3.2.4, la vitesse d'extraction est importante lors des 30 premières minutes puis diminue progressivement. Ainsi, le rendement en polyphénols totaux ainsi que l'activité antioxydante de l'extrait ont augmenté avec le temps mais n'atteignent pas de plateau, dû à la constante augmentation de la température du solvant dans l'extracteur et donc de la solubilité des polyphénols dans le solvant. L'énergie consommée par l'appareillage évolue linéairement au cours du temps, comme observé dans le paragraphe 3.6.3.

Dans le tableau 3.7 et la figure 3.19, sont comparés des résultats obtenus lors de cette expérience avec les résultats obtenus lors des essais effectués pour

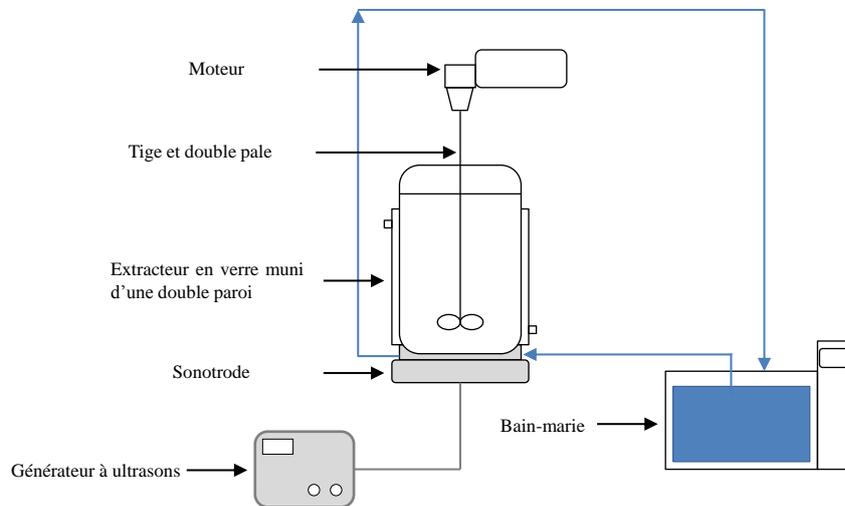
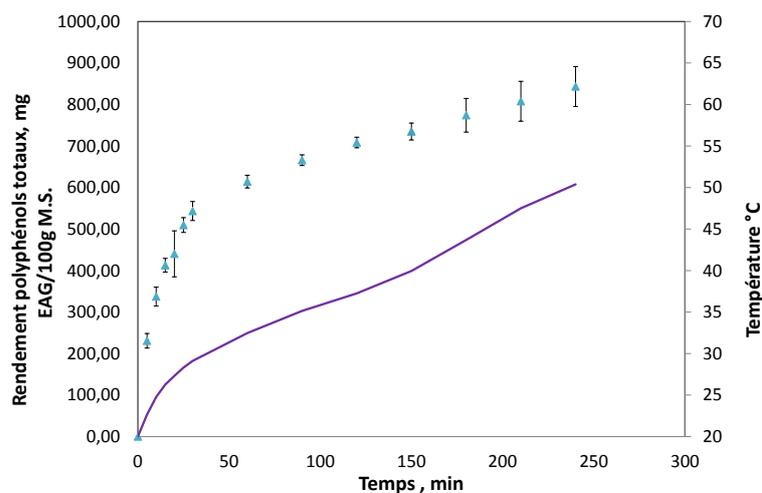
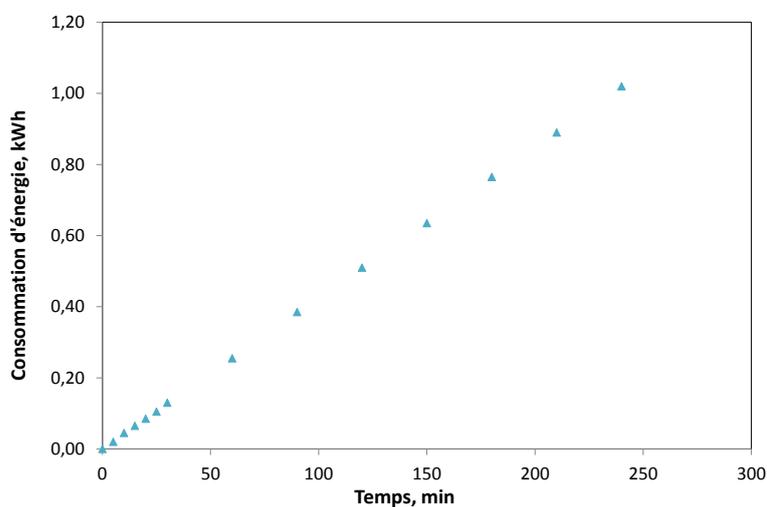


FIGURE 3.17 – Modification de l'appareillage lors des expériences sans maintien en température

l'optimisation de l'extraction dans la partie 3.6. Des temps d'extraction ont été sélectionnés lors de l'extraction sans maintien en température ainsi que les valeurs en rendement en polyphénols totaux qui y sont associées, nommées valeurs cibles (excepté pour la valeur de 723 mg EAG/100g MS qui correspond à la valeur utilisée pour les simulations du modèle dans le paragraphe 3.6.4). Ces valeurs de temps et de rendements, ainsi que les valeurs de la consommation d'énergie et de la température du solvant relevées, ont été comparés aux essais du plan d'expériences dont la teneur en éthanol était fixé à 0 % et la puissance des ultrasons à 0 ou 100 W. Durant les 60 premières minutes d'extraction sans maintien en température (valeurs cibles 413 et 615 mg EAG/100g MS pour 15 et 60 min respectivement), la comparaison entre ces résultats et ceux obtenus lors de l'essai 5 du plan d'expériences (20 °C, 0 % éthanol, 100 W) n'a pas permis de mettre en évidence un gain significatif ni en temps et ni en consommation d'énergie lorsque la température n'est pas maintenue. La valeur 615 mg EAG/100g MS



(a) Rendements en polyphénols totaux



(b) Energie

FIGURE 3.18 – Evolution du rendement en polyphénols totaux, de l'activité antioxydante et de l'énergie lors de l'extraction sans maintien en température (4 h, eau, 100 W, 160 tr.min<sup>-1</sup>, ratio solide-liquide 1/40)

est atteinte en consommant plus d'énergie (+1,02 kWh) et plus de temps (+16 min) lors de l'utilisation du procédé conventionnel à 60 °C, correspondant à l'essai 3 du plan d'expérience. Pour atteindre la valeur rendement en polyphénols totaux de 723 mg EAG/100g MS, cela a nécessité plus de temps avec le procédé sans maintien en température qu'avec le procédé classique (de 20 à 40 % en

plus environ, à 100 W) mais la consommation d'énergie est aussi moindre (de 12 à 30% en moins). Sur la figure 3.19, il est possible également d'observer le moment où les expériences avec un maintien en température peuvent donner des rendements supérieurs à ceux obtenus sans maintien en température.

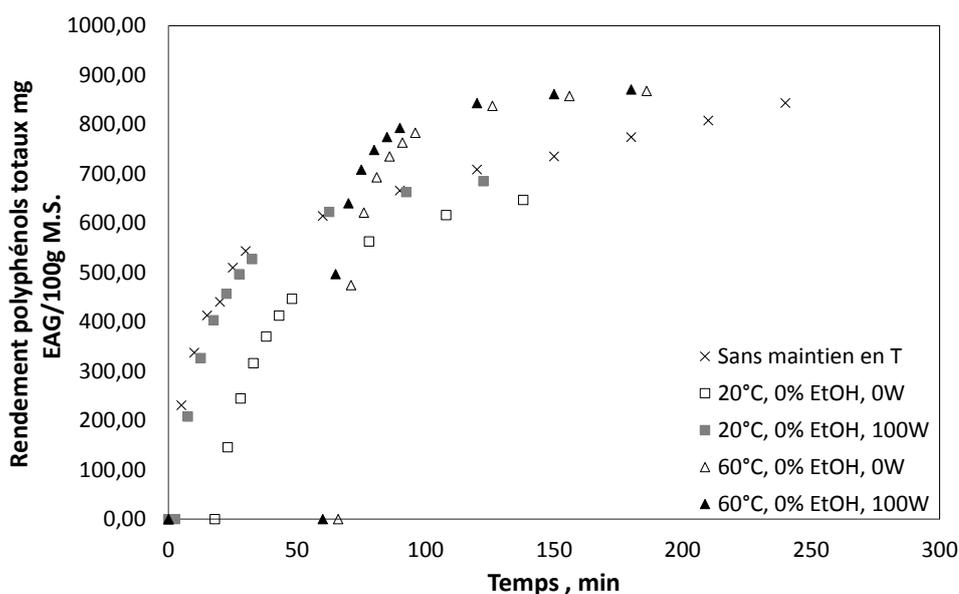


FIGURE 3.19 – Comparaison des cinétiques en rendements en polyphénols totaux entre les essais issus du plan d'expériences pour l'optimisation de l'extraction et l'expérience sans maintien en température (4 h, 160 tr.min<sup>-1</sup>, 100 W, eau)

### 3.7.1 Conclusion intermédiaire

Ainsi, la suppression de la régulation en température par le bain-marie peut permettre de diminuer la consommation d'énergie de l'appareillage dans certaines conditions. Mais dans ce cas, le rendement en polyphénols totaux et l'activité antioxydante de l'extrait seront atteints pour un temps de traitement plus long.

	413 mg EAG/100g MS		615 mg EAG/100g MS		723 <sup>a</sup> mg EAG/100g MS		Modèle <sup>a</sup>
	Essai 5	Essai 1	Essai 5	Essai 1	Essai 3	Essai 3	
US (W)	100	0	100	0	100	∞	100 <sup>a</sup>
Tps (min)	15	43 (403)	60	108 (622)	76	120-150	96,08 <sup>a</sup>
E (kWh)	0,07	0,16	0,26	0,27	1,28	0,51-0,64	0,83 <sup>a</sup>
T (°C)	26	20	32	20	60	37-40	40 <sup>a</sup>

∞ expérience sans maintien en température

<sup>a</sup>résultats obtenus avec le modèle : température, teneur en éthanol et puissance des US fixées (rendement obtenu pour les essais du PE à l'instant t)

TABLEAU 3.7 – Comparaison entre les résultats obtenus lors de l'élaboration du plan d'expériences et ceux obtenus lors de l'expérience sans maintien en température

### 3.8 Conclusion du chapitre

Trois co-produits issus des industries agroalimentaires et typiques de la région des Hauts-de-France ont été évalués pour leur potentiel en polyphénols antioxydants. Le marc de chicorée est disponible en grande quantité et est une source intéressante de polyphénols antioxydants. Il a donc été sélectionné pour les études sur la valorisation d'un co-produit à l'aide d'éco-procédés.

Les résultats similaires observés à la fois pour la concentration en polyphénols totaux et l'activité antioxydante des extraits indiquent la forte relation entre ces deux grandeurs. Parmi les paramètres pouvant impacter l'extraction de polyphénols antioxydants à partir de marc de chicorée, le temps, la température, la teneur en éthanol dans le solvant et la puissance des ultrasons se sont révélés être les paramètres les influents et ont été sélectionnés pour une étude sur l'optimisation de l'extraction.

L'étude de l'optimisation de l'extraction des polyphénols antioxydants a permis la modélisation des cinétiques de rendements en polyphénols totaux, de l'activité antioxydante des extraits et également de l'énergie consommée par l'équipement. Un modèle permettant une optimisation multicritère, sur la base des conditions opératoires, a été développé. A l'aide de ce modèle, il a été possible d'évaluer l'impact des paramètres opératoires sur les cinétiques de rendements en polyphénols totaux, l'activité antioxydante des extraits et la consommation d'énergie. La température et la teneur en éthanol du solvant ont un impact positif à la fois sur la vitesse d'extraction et sur le rendement/activité maximum. L'interaction température et teneur en éthanol du solvant ont également un impact positif à la fois sur la vitesse d'extraction et sur le rendement/activité maximum. La température influence à la fois l'énergie consommée durant la phase de préparation et la vitesse de consommation d'énergie. La teneur en éthanol n'a pas d'influence sur l'énergie consommée par l'équipement. La puissance des ultrasons impacte positivement la vitesse d'extraction, l'énergie consommée durant la phase de préparation et la vitesse de consommation d'énergie. Par contre, elle n'a pas d'influence sur le rendement/activité maximum. L'effet quadratique de la température et l'interaction température-puissance des ultrasons ont un effet sur la vitesse de consommation de l'énergie. Le modèle multicritère a permis

de mettre en évidence l'intérêt d'utiliser les ultrasons à la fois pour diminuer les temps de traitement et les consommations d'énergie mais également pour améliorer les rendements d'extraction.

Une étude sur un procédé sans maintien en température a été menée. La suppression de la régulation en température par le bain-marie peut permettre de diminuer la consommation d'énergie de l'appareillage dans certaines conditions. Mais dans ce cas, le rendement en polyphénols totaux et l'activité antioxydante de l'extrait seront atteints pour un temps de traitement plus long.

Selon les critères de l'éco-extraction du végétal (cf. synthèse bibliographique 1.7.2), le procédé de valorisation du marc de chicorée développé dans ce chapitre permet de répondre aux principes suivants :

- Principe n°1 : utilisation de ressources végétales renouvelables et valorisation de déchets de l'industrie agroalimentaire
- Principe n°2 : Privilégier les solvants alternatifs et principalement ceux issus des agro-ressources
- Principe n°3 : Réduire la consommation énergétique par l'assistance des technologies innovantes

Néanmoins, le marc de chicorée est un produit ayant subi des opérations de traitement lors du procédé de transformation. Ainsi, les extraits en polyphénols antioxydants obtenus ne sont pas aussi riches que ceux issus d'autres sources végétales. Les teneurs en polyphénols des extraits obtenus à partir de marc de chicorée sont comprises entre environ 2 à 4 g/100 g MS en fonction des conditions opératoires. En vue d'une potentielle utilisation des extraits de polyphénols comme ingrédients pour l'industrie, l'enrichissement des extraits pourrait permettre d'obtenir des produits plus concentrés et ayant une activité antioxydante plus intéressante.



Chapitre **4**

Récupération sélective des  
polyphénols du marc de chicorée

Le marc de chicorée est une source ayant déjà subi de nombreuses opérations au cours de son processus de transformation chez Leroux, dont une opération d'extraction. Lors de nos études d'extraction dans le chapitre 3, les teneurs en polyphénols totaux des extraits étaient comprises entre environ 2 à 4 g/100g MS et restaient relativement basses par rapport à d'autres extraits issus d'autres sources plus riches. Notre objectif dans ce chapitre est de proposer un produit avec une activité plus intéressante en utilisant l'enrichissement des extraits en vue de leur potentielle utilisation comme ingrédient.

Ainsi, l'objectif des travaux de ce chapitre concerne l'enrichissement en polyphénols antioxydants des extraits obtenus à partir du marc de chicorée à l'aide d'éco-procédés. Les travaux ont été développés en deux axes principaux :

- étude de l'enrichissement des extraits de chicorée par adsorption,
- étude d'un procédé intégré extraction-adsorption et mesure de sa consommation d'énergie.

L'efficacité des opérations a été évaluée par le rendement d'extraction des polyphénols totaux (masse de polyphénols extraits par rapport à la masse sèche de la source), par le rendement d'adsorption des polyphénols totaux (en %, quantité de polyphénols totaux adsorbés sur la résine, par rapport à leur quantité dans l'extrait initial), par le rendement de désorption des polyphénols totaux (en %, quantité de polyphénols totaux récupérés dans l'extrait final par rapport à leur quantité adsorbée), par le rendement de récupération des polyphénols totaux (en %, quantité de polyphénols totaux récupérés dans l'extrait final par rapport à leur concentration dans l'extrait initial), la capacité antioxydante des extraits obtenus, la teneur en polyphénols des extraits ainsi que, pour le procédé intégré, par la consommation électrique de l'équipement.

## **4.1 Enrichissement des extraits de chicorée par adsorption**

L'extraction des polyphénols totaux à partir du co-produit de chicorée en utilisant l'eau ou des mélanges eau-éthanol comme solvant n'est pas une opération sélective pour la récupération des polyphénols antioxydants puisque les

extraits obtenus ont des teneurs en polyphénols relativement faible, d'autres molécules ont donc été co-extraites. Les études décrites ci-dessous ont été réalisées à partir d'extraits aqueux préalablement obtenus à partir de marc de chicorée. Les premières études concernent la récupération de polyphénols antioxydants à l'aide de différentes résines Amberlite afin de sélectionner l'adsorbant le plus pertinent. Puis, les cinétiques d'adsorption et de désorption des polyphénols totaux à partir des résines sélectionnées ont été considérées. L'influence du solvant sur la désorption a également été analysée. Des études sur l'influence de la concentration initiale de l'extrait en polyphénols sur l'équilibre d'adsorption ont été menées. Ces études ont été réalisées en mode batch en plaçant l'adsorbant en suspension dans la phase liquide pour assurer un contact maximal entre les deux phases. Ensuite, des études d'adsorption et de désorption. Finalement, la résine Amberlite la plus adaptée pour la récupération sélective des composés phénoliques a été sélectionnée en vue des études ultérieures pour l'optimisation de l'éco-procédé intégré extraction-adsorption.

#### **4.1.1 Etude des résines Amberlite pour la récupération de polyphénols antioxydants issus de marc de chicorée**

Cette section présente les études menées sur les résines Amberlite utilisées comme adsorbant de polyphénols antioxydants obtenus à partir d'extraits de marc de chicorée. L'objectif de ces travaux est d'aider à la sélection de l'adsorbant le plus adapté pour la récupération sélective des polyphénols totaux extraits du marc de chicorée.

Cinq résines macroporeuses ont été testées pour l'adsorption des polyphénols antioxydants de marc de chicorée : XAD 16, XAD 1180, XAD 2, XAD 4 et XAD 7. Les résines ont été utilisées dans les conditions suivantes : deux extraits de marc de chicorée préalablement préparés ont été utilisés pour les études d'adsorption (ratio solide-liquide 1/20, 160 tr.min<sup>-1</sup>, 40 °C, 1 h) : l'extrait n°1 a été utilisée pour l'étude des résines XAD 16, XAD 1180, XAD 2, XAD 4 et l'extrait n°2 a été utilisée pour l'étude de la résine XAD 7 comme mentionné dans le chapitre Matériels et Méthodes. 1 g de résine humide dans 20 mL de phase liquide (les ratios résine/liquide sont présentés dans le tableau 4.1 ; ou mélange éthanol-eau

Résines	Matière sèche (%)	Ratio résine/liquide
XAD2	55	1/36
XAD4	52	1/38
XAD16	35	1/57
XAD1180	33	1/60
XAD7	72	1/29

TABLEAU 4.1 – Présentation des ratios résine/liquide obtenus lorsque 1 g d'adsorbant humide est utilisé dans 20 mL de phase liquide (extrait de marc de chicorée pour les expériences d'adsorption, ou mélange eau-éthanol pour les expériences de désorption)

70 % vol. pour la désorption), 24 h d'adsorption à 20 °C, 160 tr.min<sup>-1</sup> suivi par 24 h de désorption dans les mêmes conditions d'agitation et de température. Les essais ont été réalisés en triplicat.

La figure 4.1 présente, pour les cinq résines macroporeuses, les rendements de polyphénols totaux adsorbés, les rendements de polyphénols totaux désorbés et les rendements de polyphénols totaux récupérés dans le solvant d'élution. Les résines XAD 16 et 1180 ont un taux d'adsorption des polyphénols totaux meilleur que les autres résines polymériques. Néanmoins, la désorption des polyphénols lorsque la résine XAD 1180 est utilisée semble moins efficace que lors de l'utilisation de la résine XAD 16, expliquant ainsi un rendement de récupération plus faible pour XAD 1180 que pour XAD 16. Les taux d'adsorption pour les résines XAD 7 et XAD 4 sont les moins élevés. Mais la bonne désorption observée pour XAD 7, permettant de récupérer presque intégralement les polyphénols totaux adsorbés sur la résine permet d'expliquer le rendement de récupération plus élevé que celui obtenu par l'utilisation de la résine XAD 4. La résine XAD 16 s'est révélée être l'adsorbant le plus efficace avec un rendement de récupération dans la solution d'élution d'environ 70 % des polyphénols initialement présents dans l'extrait. Les résines XAD 7, XAD 1180 et XAD 2, présentent des rendements de récupération assez proches : 55, 53 et 50 %, respectivement. La résine XAD 4 présente le rendement de récupération le plus faible, il est proche de 40 %. Ces résultats sont en concordance avec d'autres études pour la récupération de polyphénols à partir d'extraits végétaux en utilisant des résines Amberlite. En

effet, la résine XAD 16 a déjà été utilisée dans plusieurs travaux comme pour la récupération de polyphénols antioxydants à partir de co-produits de pommes, où des extraits riches en polyphénols sont obtenus [121, 221] ou pour la valorisation d'eaux usées issues de la production d'huile d'olive, études pour lesquelles les rendements de récupération varient de 50 % à 83 % [122, 222, 223]. De plus, dans les études menées précédemment par Galván *et al.* [157], les résines XAD 7 et XAD 16 se sont révélées être les meilleures pour la récupération sélective de polyphénols totaux à partir d'extraits d'*Aronia Melanocarpa* avec des rendements de récupération de 81 % pour XAD 7 et 67 % avec XAD 16.

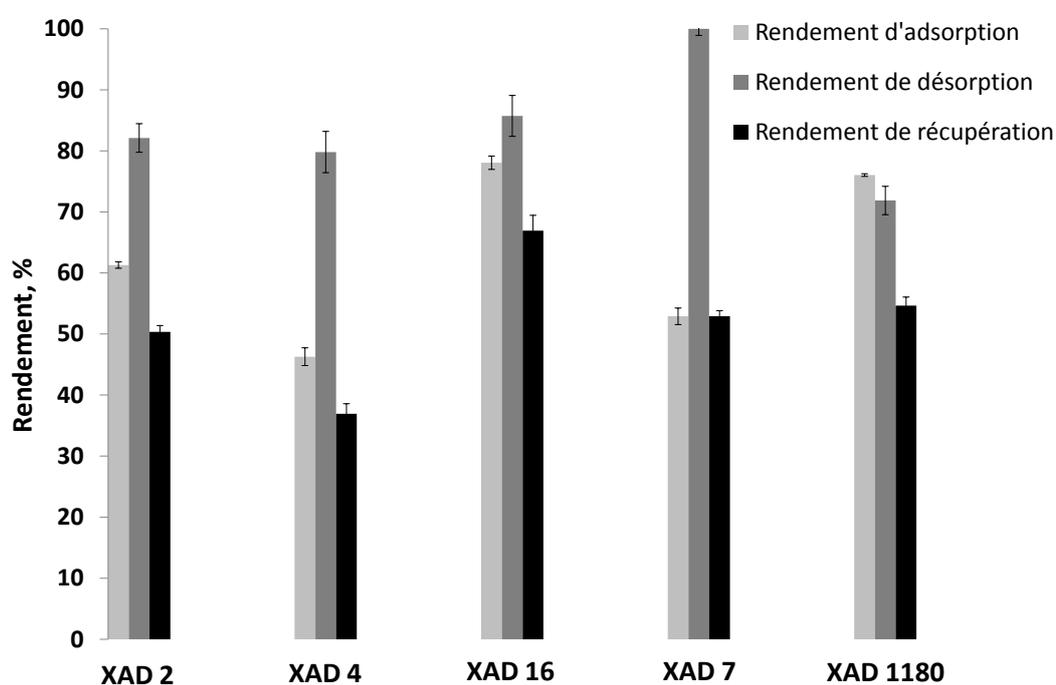


FIGURE 4.1 – Rendement d'adsorption, de désorption, de récupération des composés phénoliques après adsorption puis désorption pour cinq résines différentes (24 h d'adsorption à partir de l'extrait de marc de chicorée à 20 °C suivi de 24 h de désorption à 20 °C avec un mélange éthanol-eau (70/30, v/v); 1 g de résine humide dans 20 mL de phase liquide)

XAD 16, XAD 1180, XAD 4 et XAD 2 ont une structure chimique identique, styrène-divinylbenzène (donnée par le tableau 2.2 et la figure 2.6). La différence avec les rendements de récupération obtenus avec XAD 1180 pourrait être expli-

quée par la plus grande surface spécifique de la résine XAD 16 ( $450 \text{ m}^2/\text{g}$  dans le cas de XAD 1180 et  $>800 \text{ m}^2/\text{g}$  dans le cas de XAD 16). Mais la résine XAD 4 présente elle-aussi une grande surface spécifique ( $>800 \text{ m}^2/\text{g}$ ), or, elle présente les plus faibles rendements de récupération. Une seconde caractéristique des résines qui pourrait expliquer les différences observées de rendement entre les 4 résines est le diamètre des pores. Les résines XAD 16 et XAD 1180 présentent un diamètre de pores plus important (200 à 300 Å et 300 à 500 Å, respectivement) que celui des résines XAD 2 et 4 (90 Å et 100 à 180 Å, respectivement). Donc, un diamètre de pores trop faible ne permettrait pas à la totalité des molécules polyphénoliques extraites du marc de chicorée de s'adsorber sur ces résines. Toutefois, cette caractéristique des résines seule ne permet pas d'expliquer les différences d'adsorption puisque, pour le cas de la résine XAD 4, présentant les plus faibles taux de récupération, son diamètre de pores (100 à 180 Å) est compris entre celui des pores de la résine XAD 2 (90 Å), qui présente une taux d'adsorption moyen, et celui des pores de la résine XAD 16 (200 à 300 Å), présentant le meilleur taux d'adsorption.

La résine XAD 7 a une structure plus polaire (acrylique) que les autres. Le rendement d'adsorption des polyphénols n'est pas meilleur dans ce cas mais sa capacité à désorber les molécules phénoliques est meilleure que dans le cas des résines apolaires.

Ainsi, il semble difficile d'expliquer les différences observées entre les rendements de récupération obtenus en utilisant les différents types de résines Amberlite. Les interactions qui ont lieu entre les différentes molécules présentes dans l'extrait et l'adsorbant peuvent être complexes.

Le tableau 4.2 présente les teneurs en polyphénols totaux ( $\text{g}/100\text{g MS}$ ) des extraits initiaux ainsi que des extraits récupérés après les étapes d'adsorption et de désorption. Il présente également les facteurs d'enrichissement en polyphénols totaux pouvant être obtenus dans les extraits lorsque les résines Amberlite sont utilisés pour la récupération des polyphénols antioxydants des extraits de marc de chicorée. La teneur en polyphénols totaux dans les extraits récupérés après l'adsorption et la désorption est 2 à 4 fois supérieure à celle des extraits initiaux. Ainsi l'emploi de résines Amberlite permet d'enrichir nos extraits de marc de chicorée en polyphénols.

	Teneur en PT (g/100g MS)	Facteur d'enrichissement
Extrait n°1	2,9	
XAD2	10,9	*3,7
XAD4	8,3	*2,8
XAD16	8,4	*2,9
XAD1180	9,1	*3,1
Extrait n°2	2,8	
XAD7	10,8	*3,9

TABLEAU 4.2 – Teneur en polyphénols totaux et enrichissement des extraits obtenus après les opérations d'adsorption et de désorption à l'aide des cinq résines étudiées

Pour la suite de nos études, nous avons choisi de conserver la résine XAD 16 pour ses capacités à adsorber et à désorber les polyphénols totaux issus des extraits de marc de chicorée. La résine XAD 7, présente un bon rendement de récupération et une structure chimique différente de celle de XAD 16. Elle sera donc conservée pour la suite des études sur l'enrichissement des extraits de marc de chicorée par adsorption. Le principe est de combiner deux résines aux caractéristiques différentes dans la perspective de récupérer des polyphénols avec des propriétés différentes.

#### 4.1.2 Etude des cinétiques d'adsorption et de désorption

Pour une meilleure maîtrise de notre procédé d'enrichissement des extraits en polyphénols antioxydants, les cinétiques d'adsorption et de désorption ont été étudiées. Ces études ont été réalisées avec les adsorbants XAD 16 et XAD 7 et à partir d'extraits de marc préalablement préparés (ratio solide-liquide 1/30, 20°C, 160 tr.min<sup>-1</sup>, 2 h).

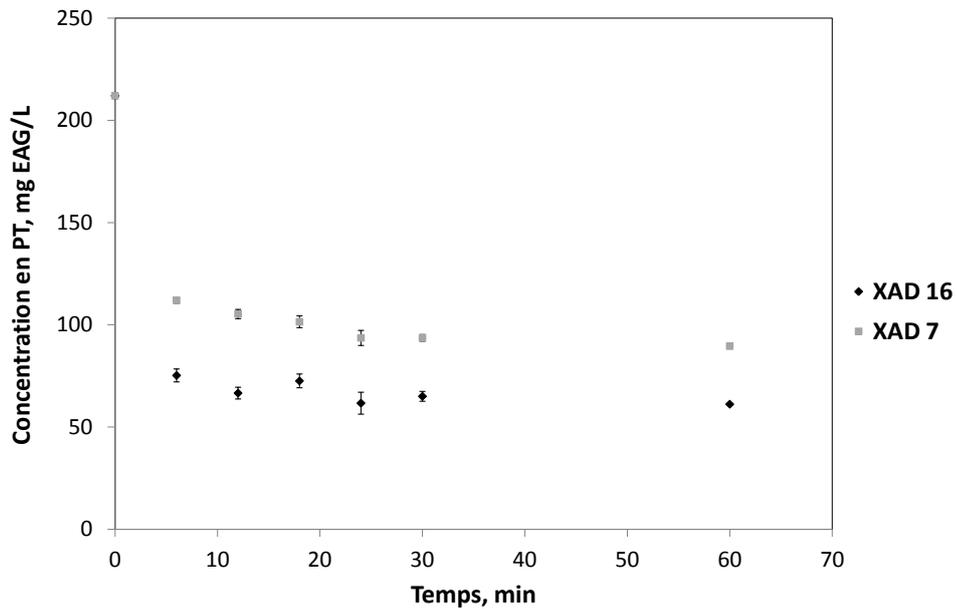
Les cinétiques d'adsorption et de désorption des polyphénols totaux ont été étudiées durant 24 h. La résine XAD 16 présente de meilleurs taux d'adsorption que XAD 7, ainsi qu'un meilleur rendement de récupération, comme cela avait déjà été observé dans le paragraphe 4.1.1. L'adsorption a été très rapide dans la 1<sup>re</sup> heure et dès la 2<sup>e</sup> heure d'adsorption, la concentration en polyphénols totaux dans l'extrait s'est stabilisée. L'équilibre d'adsorption est donc atteint en

quelques heures. L'étape de désorption a également été rapide puisque la majorité des polyphénols totaux ont été récupérés dans l'éluant dès la première heure de l'opération. Par la suite, la concentration en polyphénols totaux a très peu augmenté dans la phase liquide. L'évolution de l'activité antioxydante durant la désorption sur 24 h est similaire à celle de la concentration en polyphénols totaux. L'activité antioxydante dans l'éluant de désorption augmente très rapidement dès la 1<sup>re</sup> heure puis se stabilise dès la 2<sup>e</sup> heure. Ainsi, cette évolution similaire lors de la désorption atteste du lien existant entre la concentration en polyphénols totaux et l'activité antioxydante, déjà observé dans le chapitre 3.

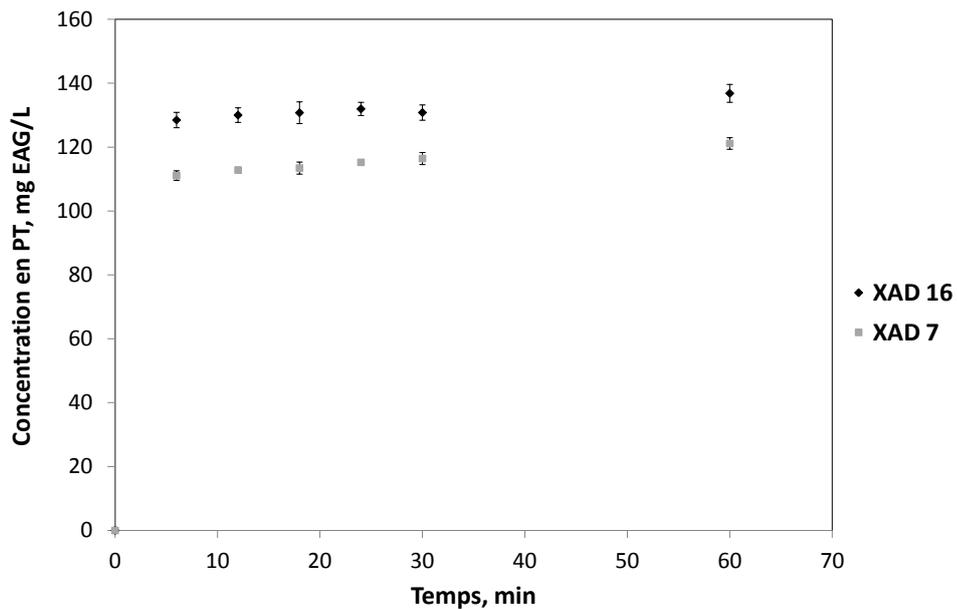
Les cinétiques ont ensuite été étudiées durant 1 h afin d'avoir une meilleure compréhension de ces étapes et de pouvoir réduire les temps des opérations. Les études se sont déroulées en étuve agitante, à 20 °C et 160 tr.min<sup>-1</sup>, le rapport résine/extrait ou solvant d'éluion (éthanol-eau, 70/30, v/v) est fixé à 1/30. Des échantillons ont été prélevés régulièrement : 6, 12, 18, 24, 30 et 60 min. Les essais ont été réalisés en triplicat.

La figure 4.2 présente les cinétiques d'adsorption et de désorption des polyphénols totaux issus d'extrait de marc de chicorée durant 1 h. L'adsorption s'est déroulée rapidement puisque, pour les deux résines étudiées, les concentrations des composés phénoliques dans la phase liquide ont diminué rapidement dès les 6 premières minutes de contact entre la résine et l'extrait, indiquant ainsi une très rapide adsorption des composés phénoliques sur la résine. L'adsorption se poursuit mais a une vitesse plus lente. L'étape de désorption s'est également déroulée très rapidement puisqu'en 6 minutes, la majorité des polyphénols totaux a été récupéré dans l'extrait final. La désorption se poursuit mais de façon plus lente.

Finalement, les opérations d'adsorption et de désorption des polyphénols totaux issus d'extraits de marc de chicorée, sont très rapides et la majorité des composés phénoliques est, respectivement, adsorbée, désorbée et récupérée en quelques minutes. La rapidité de ces opérations est un atout lors de la conception d'un éco-procédé, en particulier, pour un éco-procédé où les opérations d'extraction et d'adsorption sont intégrées.



(a) Concentration en polyphénols totaux restant dans l'extrait lors de l'adsorption



(b) Concentration en polyphénols totaux récupérés dans l'éluant lors de la désorption

FIGURE 4.2 – Cinétiques d'adsorption et de désorption des polyphénols totaux sur XAD 16 et XAD 7 avec un rapport adsorbant-phase liquide (extrait ou éluant) de 1/30, 1 h, 160 tr.min<sup>-1</sup>, 20 °C, mélange éluant : éthanol-eau, 70/30 (v/v).

### 4.1.3 Influence de la composition de l'éluant lors de la désorption

L'influence de la composition de l'éluant lors de l'étape de désorption a été évaluée en variant la teneur en éthanol dans le mélange d'éluant eau-éthanol. Les teneurs étudiées sont 20, 40, 50, 60, 70, 80, 90 et 99 % (vol.) d'éthanol dans l'éluant. L'étude a été effectuée sur les résines XAD 7 et XAD 16 et s'est déroulée durant 24 h à température ambiante avec un ratio résine/éluant fixé à 1/30. L'étape d'adsorption s'est déroulée à partir d'un extrait de marc de chicorée préalablement préparé (ratio solide-liquide 1/30, 20 °C, 160tr.min<sup>-1</sup>, 1 h) durant 24 h et à température ambiante pour les deux résines. Les essais ont été réalisés en triplicat.

Les rendements d'adsorption obtenus ont été d'environ 75 % et 67 %, respectivement pour XAD 16 et XAD 7. La figure 4.3 présente les résultats de désorption des polyphénols totaux pour les résines XAD 16 et XAD 7. Le tableau 4.3 regroupe les rendements d'adsorption, de désorption et de récupération des polyphénols pour différentes proportions d'éthanol dans le solvant de désorption pour les deux résines. La désorption est la plus efficace lorsque 60 à 80 % (vol.) d'éthanol sont utilisés dans le mélange d'éluant, pour les deux résines, et les rendements de désorption maximaux atteints sont de l'ordre de 80 %. Les rendements de désorption diminuent lorsque plus de 80 % d'éthanol sont utilisés dans la composition de l'éluant. L'utilisation de 20 % d'éthanol dans le mélange d'éluant, ne permet de récupérer qu'environ 20 à 25 % des polyphénols totaux. Dans ce cas, une grande quantité de polyphénols antioxydants restent adsorbés sur la résine. Concernant l'activité antioxydante, des conclusions similaires peuvent être établies puisque les meilleures activités antioxydantes sont obtenues lorsque 60 à 80 % d'éthanol dans l'éluant sont utilisés. Celles-ci diminuent lorsque plus de 80 % d'éthanol sont utilisés. Elles sont très faibles avec 20 % d'éthanol dans le mélange d'éluant. Les similarités d'évolution entre les polyphénols totaux et l'activité antioxydante dans les extraits confirment la relation existante entre ces 2 paramètres. Ces résultats sont très proches de ceux obtenus dans les études de récupération sélective des polyphénols antioxydants à partir d'aronia menées par Galván *et al.* [157], où les meilleurs taux de désorption sont obtenus quand

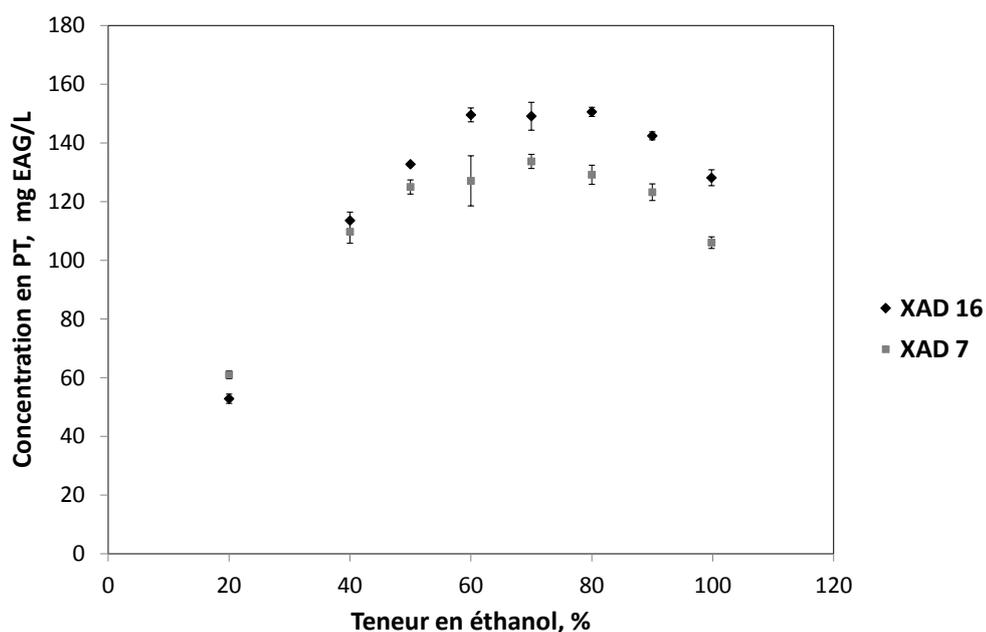


FIGURE 4.3 – Influence de la composition de l'éluant lors de la désorption des composés phénoliques de marc de chicorée des résines XAD 7 et XAD 16 (24 h de désorption, différents % (vol.) d'éthanol dans un mélange d'éluant eau-éthanol, ratio solide-liquide de 1/30, 20 °C, 160 tr.min<sup>-1</sup>)

60 à 80 % d'éthanol sont utilisés dans le solvant d'éluion lorsque la désorption se déroule à 20°C avec la résine XAD 7.

Les teneurs en polyphénols totaux dans les extraits sont les plus élevés avec 60 à 80 % d'éthanol dans l'éluant. L'enrichissement en polyphénols obtenu a été d'environ 2,5.

Dans les conditions étudiées, la résine XAD 16 offre de meilleurs rendements de récupération des polyphénols antioxydants que la résine XAD 7. Leur taux de désorption étant proche, la résine XAD 16 offre une adsorption plus efficace que la résine XAD 7 ; ces résultats sont cohérents avec ce qui avait été observé dans les études précédentes.

Finalement, les conditions de désorption utilisées dans les études préliminaires sur les résines Amberlite (à 20 °C avec 70 % d'éthanol (vol.) dans un mélange eau-éthanol comme solvant d'éluion) sont optimales pour la récupération de composés phénoliques antioxydants et seront appliquées pour les études ultérieures. Toutefois, des variations dans les rendements de désorption

Proportion d'éthanol (% vol.)	Rendement d'adsorption (%)		Rendement de désorption (%)		Rendement de récupération (%)	
	XAD 16	XAD 7	XAD 16	XAD 7	XAD 16	XAD 7
20			29	38	22	25
40			63	69	47	46
50			74	78	55	52
60	75	67	83	79	62	53
70			83	84	62	56
80			84	81	63	54
90			79	77	59	51
99			71	66	53	44

TABLEAU 4.3 – Rendements d'adsorption, de désorption et de récupération des polyphénols lors des études de l'influence de la proportion d'éthanol dans l'éluant sur les résines XAD 7 et XAD 16

sont observées dans les différentes études d'enrichissement. Les rendements de désorption obtenus pour les résines XAD 16 et XAD 7 varient entre 80 % et 100 %.

Dans la prochaine étude, la résine XAD 7 a été utilisée dans l'étude de l'adsorption en colonnes, en combinaison avec la résine XAD 16 dans l'objectif de capter des polyphénols aux propriétés différentes.

#### 4.1.4 Etude d'adsorption avec 2 colonnes en série

A l'échelle industrielle, l'opération d'adsorption se déroule le plus souvent en colonne à lit fixe où la phase liquide passe à travers l'adsorbant. Dans ces travaux, l'étude de l'adsorption des composés phénoliques antioxydants sur résine d'Amberlite s'est effectuée en colonne à l'échelle laboratoire. De part les propriétés différentes des résines XAD 16 et XAD 7, la combinaison de ces dernières lors de l'opération d'adsorption a été réalisée pour étudier la possibilité d'obtenir des polyphénols de polarités différentes ainsi qu'une quantité plus importante de polyphénols antioxydants par rapport à l'emploi d'un seul adsorbant. Deux colonnes en verre ont été montées en série, chaque colonne contenant 4 g de résine sèche. Un extrait de marc de chicorée a circulé en boucle dans les deux

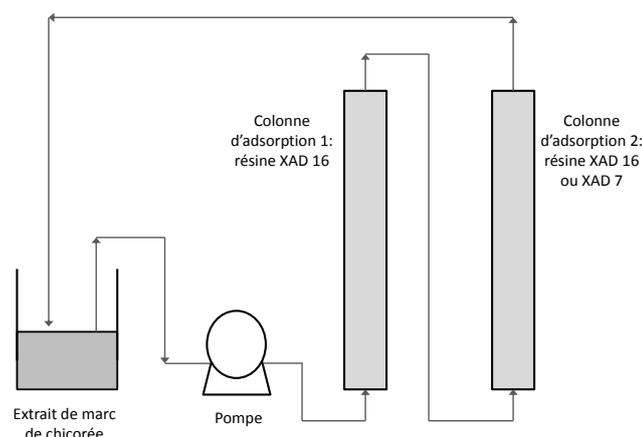


FIGURE 4.4 – Représentation schématique de l'équipement utilisé lors de l'adsorption avec 2 colonnes montées en série

colonnes (du bas vers le haut). La première colonne dans laquelle passait l'extrait, était toujours remplie par de la résine XAD 16. La seconde était soit chargée par la résine XAD 7 (expérience n°1), soit par la résine XAD 16 (expérience n°2). La figure 4.4 est une représentation schématique du montage utilisé lors de cette expérience.

L'adsorption s'est déroulée durant 4 h, à température ambiante, à un débit de  $2 \text{ L.h}^{-1}$ . 500 mL d'un extrait de marc de chicorée préalablement préparé (ratio solide-liquide 1/30,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $160 \text{ tr.min}^{-1}$ , 1 h) ont été utilisés. A la fin de l'opération d'adsorption, les colonnes ont été éluées individuellement par 200 mL d'un mélange éthanol-eau (70/30, v/v), à température ambiante et à un débit de  $2 \text{ mL.min}^{-1}$ . L'éluant a été collecté en fractions successives de 12 mL. Un échantillon moyen a été produit en regroupant 1 mL de chacune des 12 premières fractions d'éluion de chaque colonne. Ainsi, cet échantillon est représentatif pour l'ensemble des 144 premiers mL du solvant d'éluion.

Lors de l'adsorption en colonne, la concentration en polyphénols totaux dans la phase aqueuse au cours du temps suit le profil de courbe présentée dans la figure 4.5. La vitesse d'adsorption est très rapide lors des premières minutes de l'opération puis diminue progressivement au cours du temps. Par conséquent, la concentration en polyphénols totaux diminue rapidement dans la phase liquide

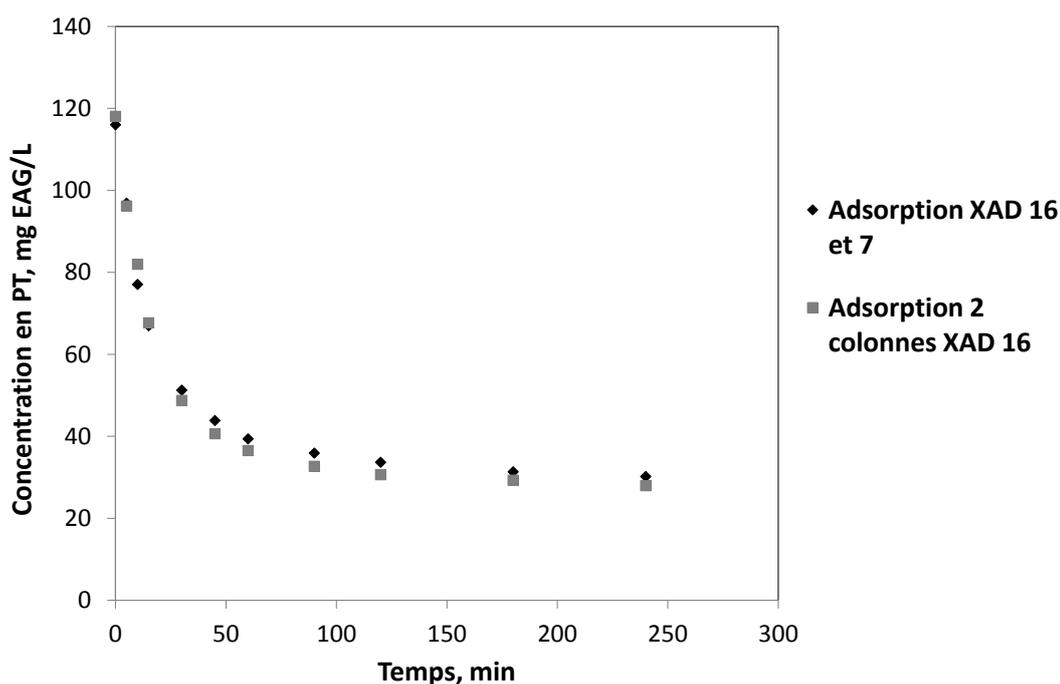


FIGURE 4.5 – Evolution de la concentration en polyphénols totaux dans la phase aqueuse au cours du temps lors de l'étape d'adsorption en colonne (2 colonnes, 4 g de résines sèches XAD 7 et/ou XAD 16 par colonne, 4 h, 500 mL d'extrait, température ambiante,  $2 \text{ L.h}^{-1}$ )

puis se stabilise jusqu'à atteindre un équilibre dans la phase aqueuse. Dans les 2 expériences, l'évolution de la concentration en polyphénols totaux dans la phase liquide est identique. La concentration finale des polyphénols totaux dans la phase aqueuse est similaire pour les deux expériences. L'adsorption en colonne peut donc être considérée comme relativement efficace et rapide puisque plus de 65 % des polyphénols totaux ont été adsorbés au cours de la première heure.

Lors de la désorption en colonne, l'évolution de la concentration en polyphénols totaux ainsi que de l'activité antioxydante dans le solvant d'élution suit le profil des courbes présentées figure 4.6. Ces figures représentent l'opération de désorption de la première colonne du procédé (résine XAD 16 dans les 2 expériences). Le profil de courbe de l'activité antioxydante est très similaire à celui de la concentration en polyphénols totaux, montrant le lien entre l'activité antioxydante et les polyphénols totaux des extraits. Lors de l'élution de la pre-

mière colonne, une forte concentration en polyphénols a été observée dans les premières fractions, ainsi qu'une activité antioxydante importante. Notamment, un pic d'élution est observé pour un volume d'élution de 24 à 36 mL (correspondant à la 3<sup>e</sup> fraction d'élution) où une concentration en polyphénols totaux et une activité antioxydante élevées sont obtenues (environ 1100 mg EAG/L et environ 1470  $\mu\text{mol/L}$  TEAC, respectivement).

Le profil de l'évolution de la concentration en polyphénols totaux lors de l'élution de la 2<sup>e</sup> colonne est présenté figure 4.7. Les concentrations obtenues en polyphénols totaux sont moins élevées que celles obtenues lors de l'élution de la première colonne, mais restent néanmoins plus importantes que dans l'extrait natif. C'est également dans la 3<sup>e</sup> fraction que la concentration en polyphénols totaux a été la plus forte (930 et 380  $\text{mg.L}^{-1}$ , pour les expériences n°1 (colonne contenant XAD 7) et n°2 (colonne contenant XAD 16) respectivement).

L'étape de désorption a été rapide pour les deux résines et la majorité des polyphénols ont été retrouvés dans les premiers mL d'éluant. De plus, à la suite de cette étape, il est possible d'obtenir des extraits concentrés.

Le tableau 4.4 présente, pour chaque expérience, la quantité totale de polyphénols adsorbés, la quantité de polyphénols récupérés pour chaque colonne, la quantité de polyphénols récupérés en fin de processus pour une expérience, et le rendement global de récupération par expérience. Dans les deux expériences, la quantité de polyphénols totaux adsorbés est similaire (environ 43 mg dans le cas de l'expérience n°1 ; environ 45 mg dans l'expérience n°2). Concernant le rendement total de récupération, il est légèrement meilleur dans le cas de l'expérience n°2 (71 % pour l'expérience n°1 et 76 % pour l'expérience n°2). Lors de la désorption des polyphénols de la première colonne du procédé (résine XAD 16 dans les deux expériences), une quantité similaire de polyphénols a été récupérée dans le solvant d'élution : environ 32 mg dans le cas de l'expérience n°1, correspondant à 74 % de la quantité totale adsorbée et environ 30 mg dans l'expérience n°2, correspondant à 66 % du total adsorbé. Concernant la quantité de polyphénols récupérés lors de l'élution de la deuxième colonne (résine XAD 7 dans la première expérience et XAD 16 dans la seconde), une quantité plus importante de polyphénols a été retrouvée dans la 2<sup>e</sup> expérience. Ainsi, ces résultats confirment les observations menées lors des études précédentes et

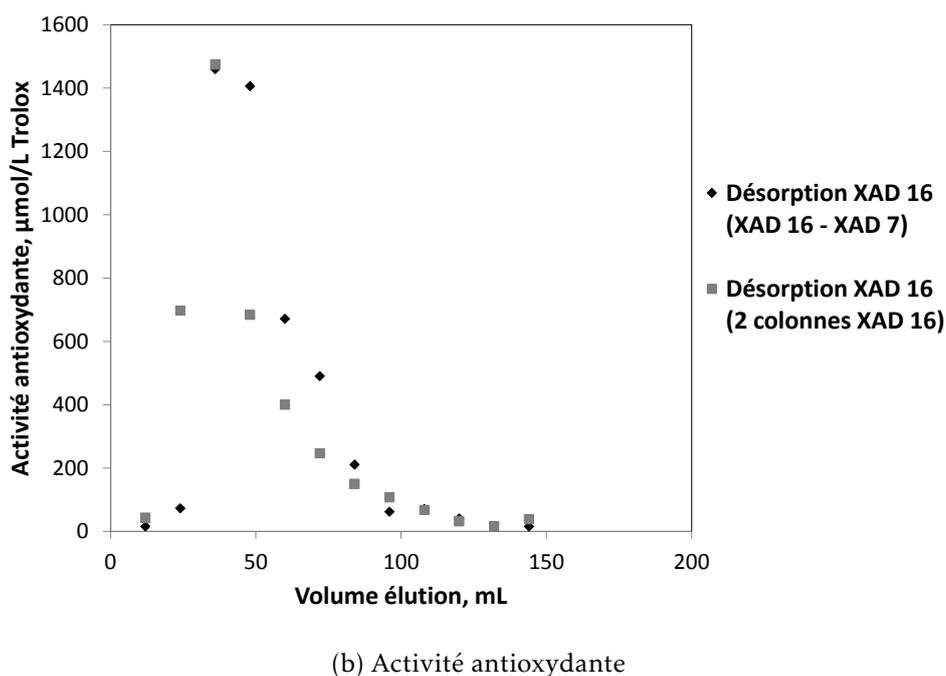
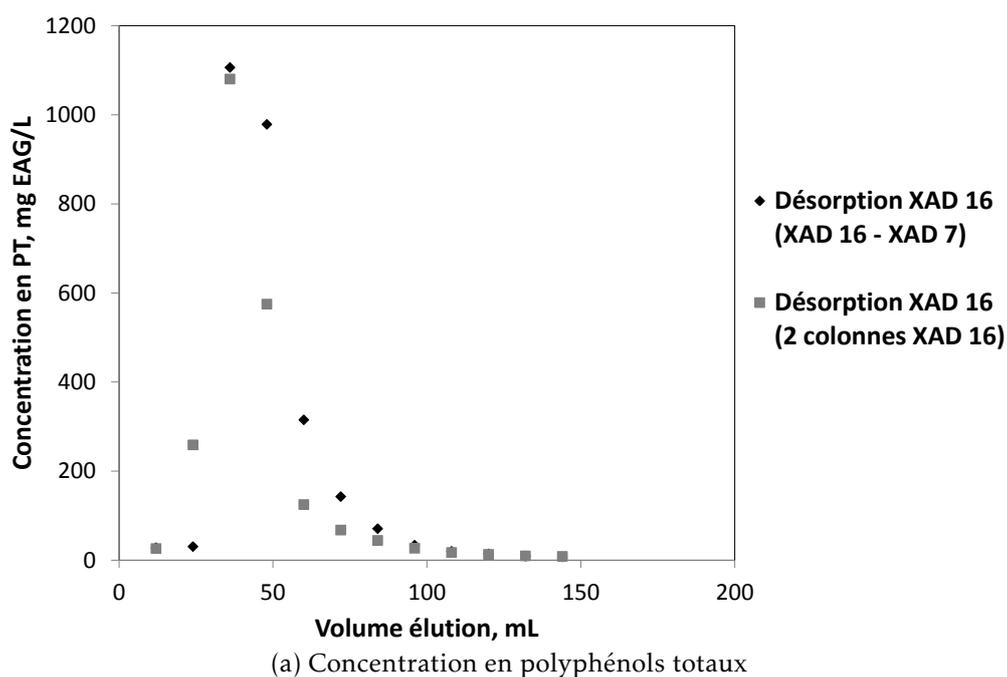


FIGURE 4.6 – Evolution de la concentration en polyphénols totaux et de l’activité antioxydante en fonction du volume d’élution lors de l’étape de désorption de la 1<sup>e</sup> colonne (1<sup>e</sup> colonne dans le montage en série, 4 g de résine sèche XAD 16 par colonne, température ambiante, élution de chaque colonne par 200 mL d’un mélange éthanol-eau (70/30, v/v), 2 mL.min<sup>-1</sup>)

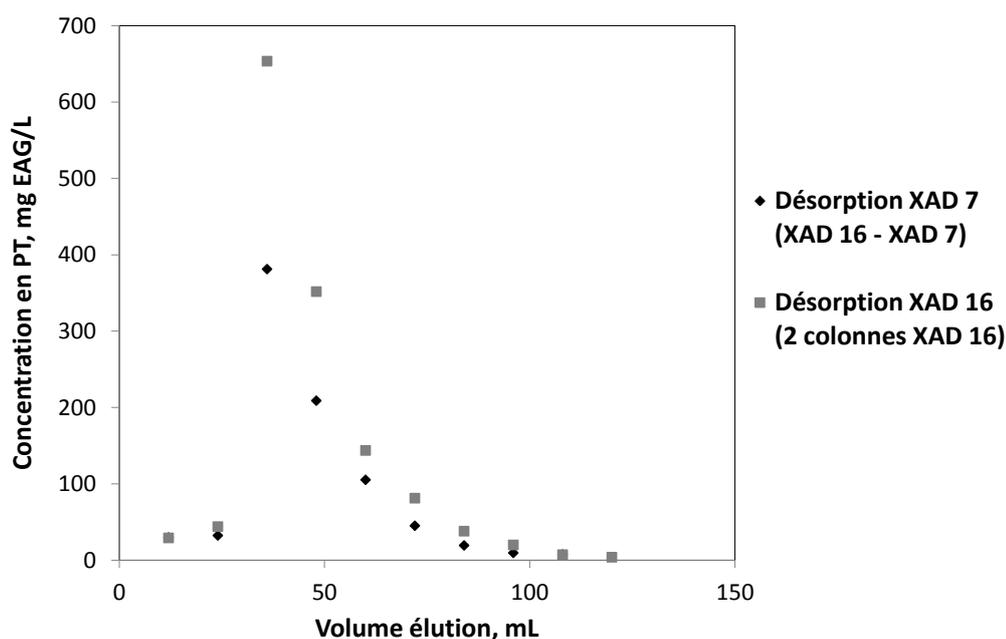


FIGURE 4.7 – Evolution de la concentration en polyphénols totaux en fonction du volume d'élution lors de l'étape de désorption de la 2<sup>e</sup> colonne (2<sup>e</sup> colonne dans le montage en série, 4 g de résines sèches XAD 7 et/ou XAD 16 par colonne, température ambiante, élution de chaque colonne par 200 mL d'un mélange éthanol-eau (70/30, v/v), 2 mL.min<sup>-1</sup>)

indiquent que l'affinité des polyphénols issus du marc de chicorée est meilleure pour la résine XAD 16, plutôt que pour la résine XAD 7.

La teneur en polyphénols totaux de l'extrait initial de marc de chicorée utilisé dans cette étude était d'environ 1,9 g/100g MS. Les teneurs de ces composés dans les échantillons moyens représentatifs des 144 premiers mL du solvant d'élution pour chaque colonne, ont été déterminées en tenant compte des taux de matière sèche de ces échantillons. Les teneurs en polyphénols des extraits et les facteurs d'enrichissement sont présentés dans le tableau 4.5.

Les extraits obtenus après l'adsorption et la désorption de la 1<sup>re</sup> colonne pour les deux expériences (résine XAD 16) ont été enrichis en polyphénols totaux d'environ 3 fois. Concernant les extraits obtenus après désorption de la 2<sup>e</sup> colonne pour les 2 expériences, les enrichissements sont un peu moins élevés, 1,2 fois dans le cas de l'expérience n°1 (résine XAD 7) et 2,6 fois dans le cas de l'expérience n°2 (résine XAD 16). Un enrichissement plus important

Expérience	Quantité de PT dans l'extrait (mg)	Quantité de PT adsorbés (mg)	Quantité de PT Colonne 1	Quantité de PT récupérés Colonne 2	Total (mg)	Rendement de récupération global (%)
n°1 : XAD 16 - XAD 7	58	43	32	9	41	71
n°2 : XAD 16 - XAD 16	59	45	30	15	45	76

TABLEAU 4.4 – Comparaison des résultats obtenus lors des expériences d'adsorption avec deux colonnes (résines XAD 16 et/ou XAD 7, 4 g de résine sèche par colonne, 4 h, 20 °C, 2 L.h<sup>-1</sup>, 500 mL d'extrait, élution de chaque colonne par 200 mL d'un mélange éthanol-eau (70/30, v/v), 2 mL.min<sup>-1</sup>)

Expérience	Extrait initial	n°1 : XAD 16 - XAD 7		n°2 : XAD 16 - XAD 16	
		Colonne 1	Colonne 2	Colonne 1	Colonne 2
Teneur en PT (g/100g MS)	1,9	5,9	2,3	5,4	4,5
Enrichissement		*3	*1,2	*3,1	*2,6

TABLEAU 4.5 – Enrichissement en polyphénols des échantillons moyens d'éluant, représentatif des 144 premiers mL lors des désorptions pour chaque colonne d'adsorption avec 70 % éthanol (débit de 2 mL.min<sup>-1</sup>) par rapport à l'extrait initial

est observé lorsque la résine XAD 16 est utilisée. L'adsorption et la désorption en colonne ont permis d'obtenir des fractions concentrées en polyphénols et à l'activité antioxydante élevée. Par cette méthode, il est possible d'obtenir des enrichissements plus importants en ne récupérant que les fractions les plus riches en polyphénols antioxydants. Par exemple, en ciblant la fraction la plus riche lors de la désorption de la première colonne de l'expérience n°1, la teneur en polyphénols est d'environ de 10,9 g/100g MS et l'enrichissement obtenu par rapport à l'extrait initial est d'environ de 5,6 fois. La fraction la plus riche obtenue lors de la désorption de la première colonne de l'expérience n°2, la teneur en polyphénols est d'environ de 11,8 g/100g MS et l'enrichissement obtenu par rapport à l'extrait initial est d'environ de 6,6 fois. De plus, la grande majorité des polyphénols antioxydants est récupérée dans les premiers mL du solvant d'éluion donc dans de petits volumes. Par exemple, sur la figure 4.6, on peut observer qu'environ 95 % des polyphénols sont récupérés dans les premiers 96 mL d'éluant. Ainsi, grâce aux étapes d'adsorption et de désorption, il est possible de concentrer les extraits.

La combinaison des deux résines n'a pas permis d'augmenter la capacité d'adsorption/désorption des composés phénoliques. L'utilisation de deux colonnes montées en série n'a pas non plus permis d'améliorer les rendements de récupération des polyphénols totaux significativement : amélioration du rendement d'environ 6 à 16 %. Les études précédentes concernant la récupération de polyphénols antioxydants à l'aide des résines Amberlite, sur les cinétiques d'adsorption et de désorption ainsi que sur l'influence de la composition du

solvant ont montré que la résine XAD 16 présente les meilleures capacités pour la récupération sélective des polyphénols antioxydants. Elle sera donc choisie comme adsorbant dans les prochaines études de procédé intégré d'extraction-adsorption de polyphénols antioxydants à partir de marc de chicorée. Ainsi, ses propriétés d'adsorption ont donc été étudiées dans la prochaine partie.

#### 4.1.5 Etude de l'équilibre d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent la relation existante à l'équilibre entre la quantité de composé adsorbé sur l'adsorbant et la quantité du composé restant dans la phase liquide à une température constante [224]. Les propriétés d'adsorption de XAD 16 ont été caractérisées par les isothermes d'équilibre en polyphénols totaux et ont été décrites par les modèles de Langmuir et de Freundlich (cf. Synthèse bibliographique section 1.6.1).

L'étude des propriétés d'adsorption de la résine XAD 16 s'est déroulée à partir d'un extrait de marc de chicorée préalablement préparé et durant 24 h pour s'assurer que l'équilibre soit atteint, en étuve agitante (20 °C, 160 tr.min<sup>-1</sup>) avec un ratio résine/liquide de 1/30, soit 0,7 g de résine sèche dans 20 mL de phase liquide. L'extrait initial de marc de chicorée a été divisé et dilué de façon à obtenir 5 concentrations en polyphénols totaux différentes :  $C_{PT,1} = 194 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $C_{PT,2} = 160 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $C_{PT,3} = 124 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $C_{PT,4} = 80 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $C_{PT,5} = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ . Les essais ont été réalisés en triplicat.

Les données obtenues expérimentalement ont été décrites mathématiquement par le modèle de Langmuir selon l'équation :

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C^*}{1 + k_L \cdot C^*} \quad (4.1)$$

Où  $q_e$  représente la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),  $q_m$  est la capacité d'adsorption maximum (mg/g),  $C^*$  est la concentration à l'équilibre (mg/L) et  $k_L$  est la constante de Langmuir (L/mg).

Elles ont également décrites par le modèle de Freundlich selon l'équation :

$$q = K \cdot C^n \quad (4.2)$$

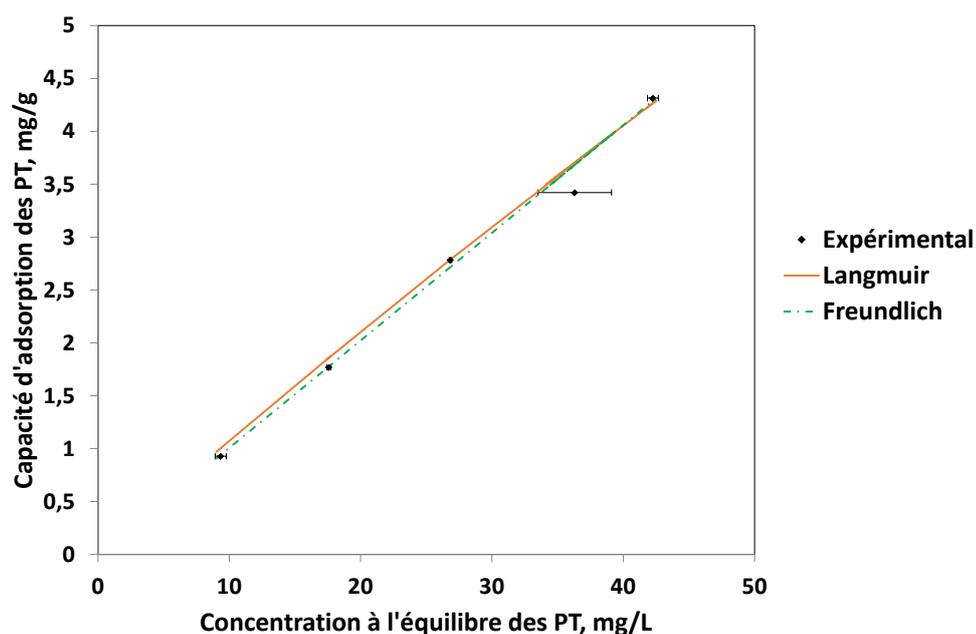


FIGURE 4.8 – Isothermes d'adsorption à partir d'extrait de marc de chicorée à 20 °C et un ratio résine-liquide de 1/30, en utilisant XAD 16

Où  $q$  représente la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g),  $C$  est la concentration à l'équilibre (mg/L),  $K$  (L/mg) et  $n$  (sans dimension) sont des constantes empiriques de Freundlich. Pour caractériser les écarts entre les données expérimentales et le modèle, la variance moyenne normalisée NRMSD (précédemment présenté dans la section Etude de l'extraction de polyphénols antioxydants 3.6.2) a été utilisée selon l'équation 3.4.

Les constantes obtenues par la modélisation des isothermes d'adsorption par les modèles de Langmuir et de Freundlich sont présentées dans le tableau 4.6. D'après le modèle de Langmuir, la capacité d'adsorption maximale des polyphénols totaux sur la résine XAD 16 est de 55,3 mg/g d'adsorbant. La constante de Langmuir  $k_L$  représentant la constante d'équilibre est de 0,00197 L/mg d'adsorbant. Enfin, la NRMSD est de 2,24 %, indiquant une bonne concordance entre le modèle de Langmuir et nos valeurs expérimentales. D'après le modèle de Freundlich, la constante  $K$  représentant la constante d'équilibre est de 0,0995 L/mg d'adsorbant, la seconde constante de Freundlich  $n$  décrivant l'intensité de l'adsorption est de 1,005. Enfin, la NRMSD est de 1,83 %, indiquant une bonne

Modèle de Langmuir	$q_m$ (mg/g adsorbant) 55,3	$k_L$ (L/g adsorbant) 0,00197	NRMSD (%) 2,24
Modèle de Freundlich	K 0,0995	n 1,005	NRMSD (%) 1,83

TABLEAU 4.6 – Modélisation des isothermes d’adsorption par les équations de Langmuir et de Freundlich : valeurs de capacité maximale d’adsorption ( $q_m$ ), constante de Langmuir ( $k_L$ ) et NRMSD (%), K et n sont des constantes empiriques du modèle de Freundlich

concordance entre le modèle de Freundlich et nos valeurs expérimentales.

La figure 4.8 représente la corrélation entre les valeurs expérimentales et les modèles de Langmuir et de Freundlich. Une bonne concordance entre les modèles de Langmuir et de Freundlich avec les points expérimentaux est observée. Ces résultats montrent que les deux modèles de Langmuir et de Freundlich peuvent être utilisés pour décrire l’équilibre d’adsorption des polyphénols extraits du marc de chicorée sur la résine XAD 16.

Cependant, il faut noter que les isothermes d’adsorption ont été étudiées pour une gamme de concentrations peu élevées. En effet, le marc de chicorée étant issu d’une racine et ayant subi de nombreuses opérations de transformations durant le procédé chez Leroux (cf. Synthèse bibliographique Marc de Chicorée 1.2.2), il n’est donc pas une source très riche en polyphénols. Il est donc difficile de travailler pour de plus grandes gammes de concentrations et ainsi, arriver à saturation de la résine, comme ce qui a été les cas dans les études menées par Galván *et al.* [157] où les concentrations ont été étudiées pour une gamme allant jusqu’à environ 450 mg.EAG.L<sup>-1</sup>, ou comme dans les études menées par Ferri *et al.* [223] où la gamme s’étend même jusqu’à environ 4000 mg.L<sup>-1</sup>. Par conséquent, l’extrapolation des modèles de Langmuir et de Freundlich pour des concentrations beaucoup plus importantes n’aurait pas été correcte dans notre cas et nous avons choisi de ne pas l’effectuer. Toutefois, les isothermes mathématiques sont bien corrélées avec nos points expérimentaux, la capacité d’adsorption de la résine n’est pas atteinte avec la concentration maximale en polyphénols totaux étudiée.

### 4.1.6 Conclusion intermédiaire

Les études d'adsorption et de désorption pour la récupération de polyphénols antioxydants et l'enrichissement des extraits de marc de chicorée menées dans cette partie, ont permis de mettre en évidence la résine Amberlite XAD 16 comme l'adsorbant le plus adapté parmi ceux testés. La résine Amberlite XAD 16 présente de meilleures capacités d'adsorption des polyphénols et ses rendements de récupération des polyphénols antioxydants sont plus élevés que ceux obtenus avec l'utilisation des autres résines Amberlite testées. Les opérations d'adsorption et de désorption se sont avérées être des opérations rapides puisqu'en quelques minutes, la majorité des composés phénoliques ont été, respectivement adsorbés, désorbés et récupérés, à la fois pour les études se déroulant en étuve agitante ou dans une colonne à lit fixe. Les conditions optimales de désorption ont été déterminées à 20 °C en utilisant un mélange eau-éthanol composé de 70 % d'éthanol (vol.). L'adsorption et la désorption effectuées en colonne à lit fixe a permis la récupération de fractions riches en polyphénols antioxydants dans de petits volumes, le traitement des extraits ainsi obtenus, comme le séchage par exemple, en sera facilité et le coût énergétique en sera diminué. La plus forte affinité des composés phénoliques issus du marc de chicorée pour la résine XAD 16 a fait de cette dernière la résine sélectionnée pour nos prochaines études sur l'optimisation d'un procédé intégré extraction-adsorption. Les études d'équilibre ont montré que les isothermes mathématiques sont bien corrélées avec nos points expérimentaux et la capacité d'adsorption de la résine n'est pas atteinte avec la concentration maximale en polyphénols totaux étudiée.

## 4.2 Procédé intégré d'extraction et d'adsorption

L'objectif de ces travaux est d'obtenir des extraits enrichis en polyphénols antioxydants à l'aide d'un éco-procédé, intégrant à la fois les étapes d'extraction et d'adsorption, permettant ainsi de réduire les temps de process, de diminuer les consommations énergétiques, de travailler à température ambiante et à l'aide de solvants de qualité alimentaire et, potentiellement, permettant d'augmenter les rendements de récupération des composés phénoliques.

Dans la première partie de cette section, une étude sur l'optimisation du procédé intégré et son évaluation énergétique a été menée sur la base d'un plan d'expériences.

Puis, l'intérêt d'utiliser ce procédé par rapport à un procédé conventionnel a été démontré dans la deuxième partie de ces travaux en comparant les performances du procédé intégré extraction-adsorption à un procédé classique où l'extraction et l'adsorption sont menées successivement.

### 4.2.1 Présentation du procédé intégré

Le procédé intégré extraction et adsorption utilisé dans ces travaux, a précédemment été développé par Léandro Galván d'Alessandro *et al.* dans l'étude sur la récupération sélective de polyphénols antioxydants à partir de baies d'*Aronia Melanocarpa* [157] (cf. Synthèse bibliographique section 1.8.7). Le procédé intégré a permis d'améliorer les rendements en polyphénols totaux et en anthocyanines d'environ 25 % par rapport à un procédé classique et de préserver l'activité antioxydante des polyphénols extraits à partir d'*Aronia* [157]. De plus, la qualité des extraits a été améliorée et cet éco-procédé a permis un travail avec de l'eau, à température ambiante et en un temps réduit par rapport à un procédé classique où les étapes d'extraction et d'adsorption sont menées successivement.

De façon générale, dans la totalité de nos travaux, une démarche d'éco-conception de procédés a été privilégiée, tout en améliorant la qualité des extraits obtenus à partir de marc de chicorée, en diminuant les temps d'opérations et les impacts environnementaux (diminution de la consommation d'énergie, utilisation de solvants de qualité alimentaire). Ainsi, le procédé intégré développé par Galván d'Alessandro *et al.* a été utilisé pour la récupération sélective des polyphénols antioxydants issus de marc de chicorée. Son utilisation a été optimisée et sa consommation énergétique a été évaluée pour chacune des conditions utilisées. Dans toutes les études qui vont suivre, la résine Amberlite XAD 16 a été utilisée comme adsorbant.

La figure 4.10 présente un exemple d'évolution de la concentration en polyphénols de la phase liquide dans l'extracteur pendant le procédé intégré extraction-adsorption. La concentration en polyphénols a augmenté jusqu'à sa

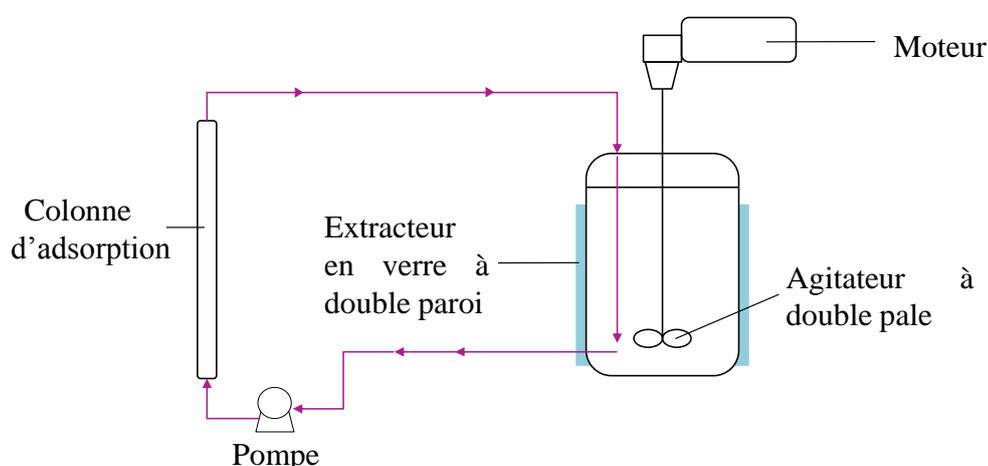


FIGURE 4.9 – Représentation schématique du dispositif expérimental pour le procédé intégré extraction-adsorption

valeur maximale d'environ  $26 \text{ mg EAG.L}^{-1}$  après 90 minutes d'expérience, puis elle a diminué lentement jusqu'à sa valeur minimale d'environ  $19 \text{ mg EAG.L}^{-1}$ . Lors de la première phase de l'opération, la vitesse d'extraction des polyphénols est élevée, due à la disponibilité et l'accessibilité des polyphénols dans la source, permettant ainsi l'augmentation de la concentration des polyphénols totaux dans la phase aqueuse. Ce phénomène conduit à une augmentation progressive du gradient de concentration dans la colonne et favorise donc l'adsorption. Après environ 90 min, la vitesse d'adsorption devient plus élevée que la vitesse d'extraction entraînant la diminution de la concentration en polyphénols dans la phase aqueuse. Puis un équilibre global dans le procédé est atteint, permettant de conserver une force motrice dans le procédé conduisant à des concentrations en polyphénols totaux dans la phase aqueuse moins élevées et stables.

La figure 4.11 présente un exemple de profil de la concentration en polyphénols totaux lors de l'élution de la colonne, en fin d'opération du procédé intégré. Un profil similaire est obtenu pour l'évolution de l'activité antioxydante lors de la désorption, également présenté sur la figure 4.11, indiquant la relation

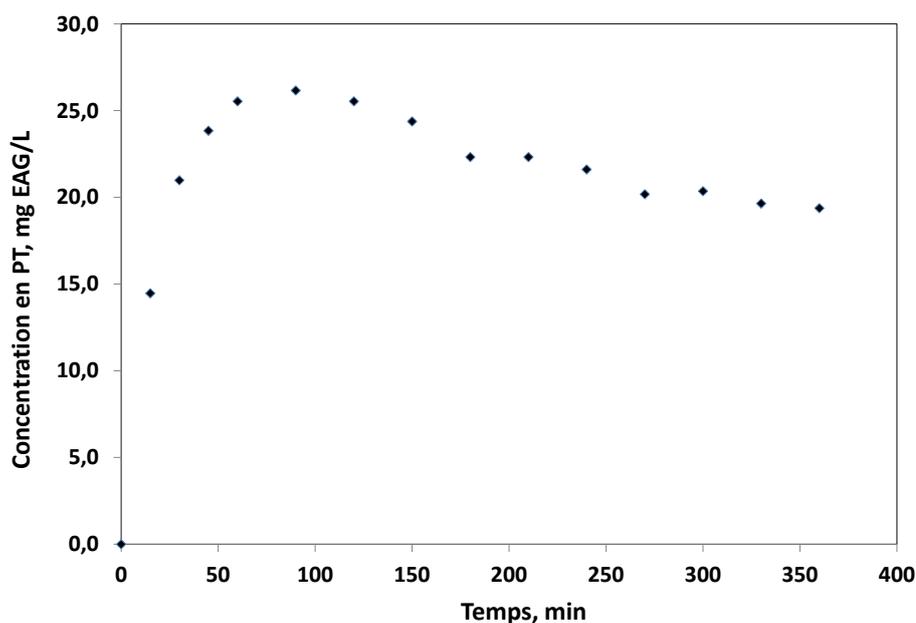


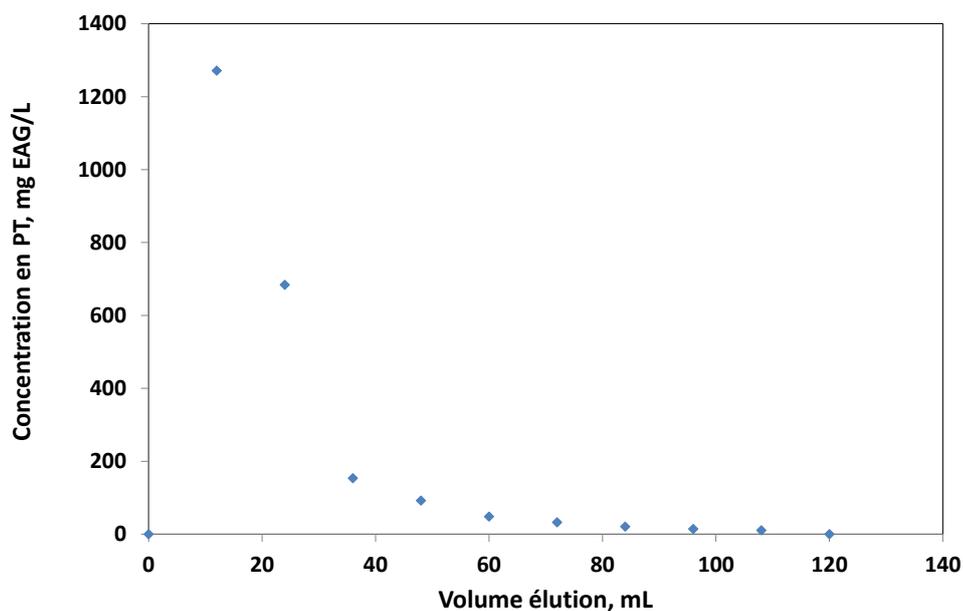
FIGURE 4.10 – Exemple d'évolution de la concentration en polyphénols totaux dans la phase liquide au cours du procédé intégré extraction-adsorption (10 g de marc de chicorée, 1000 mL d'eau, 3 g d'adsorbant XAD 16, 1 L/h, 6 h)

avec la concentration en polyphénols totaux. Une forte concentration en polyphénols totaux et en activité antioxydante est observée dans la première fraction d'élution (de 0 à 12 mL d'éluant) : près de  $1300 \text{ mg EAG.L}^{-1}$  et environ  $1500 \mu\text{mol.L}^{-1}$  TEAC. Lorsque le volume d'élution est d'environ 80 mL, la concentration en polyphénols dans l'éluant est proche de zéro, signifiant que les molécules adsorbées et qui sont désorbables sont récupérées.

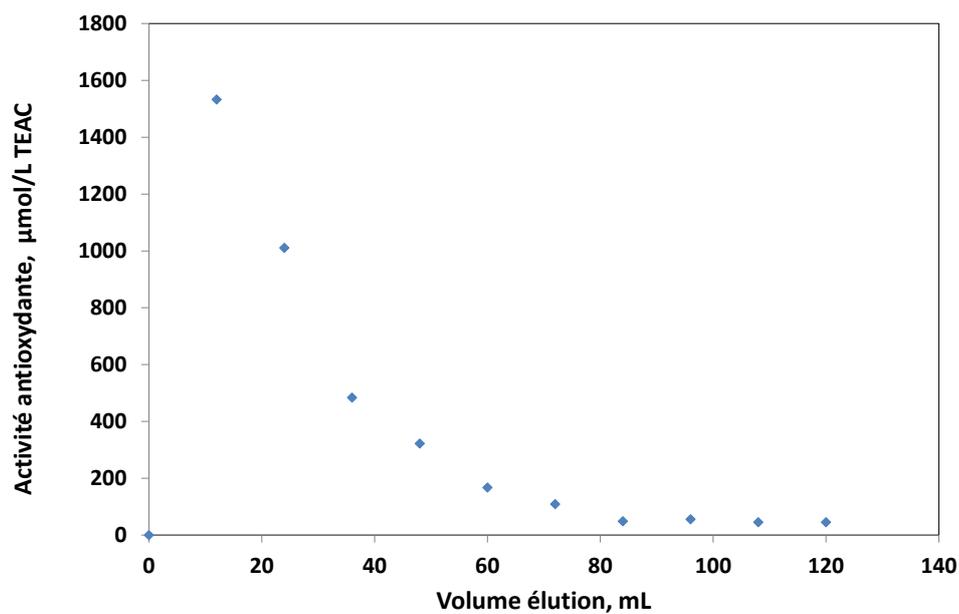
#### 4.2.2 Etudes préliminaires

Pour l'étude d'optimisation du procédé intégré, nous avons utilisé un plan composite faces centrées dans lequel trois paramètres sont étudiés sur trois niveaux. Le choix de ces paramètres est détaillé ci-dessous.

Les paramètres opératoires pouvant influencer les performances du procédé intégré sont la température de la phase aqueuse, la puissance des ultrasons lors de l'extraction, le nombre de cycles de l'extrait dans la colonne durant le procédé intégré (dépendant du temps de procédé et du débit de circulation de la phase



(a) Evolution de la concentration en polyphénols totaux lors de l'élution de la colonne



(b) Evolution de l'activité antioxydante lors de l'élution de la colonne

FIGURE 4.11 – Exemple d'évolution de la concentration en polyphénols totaux et de l'activité antioxydante en fonction du volume d'éluant durant l'élution de la colonne à la fin du procédé intégré (mélange d'éluant éthanol-eau, 70/30 (v/v), débit de  $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Expérience	Puissance des US (W)	Temps de procédé (h)	Débit (L/h)	Quantité de résine (g)	Quantité de polyphénols récupérés (mg)	Energie (kWh)
1	0	2	5	3	22,2	0,15
2	100	2	5	3	14,4	0,53
3	0	2	5	1	11,5	0,14

TABLEAU 4.7 – Expériences préliminaires à l’optimisation du procédé intégré pour le choix des paramètres opératoires

liquide), le ratio résine/marc de chicorée.

L’influence des ultrasons et du ratio résine/marc de chicorée ont été étudiées. Un ensemble de trois expériences a été mené dont les conditions sont présentées dans le tableau 4.7. Le ratio résine/marc de chicorée a été étudié en faisant varier la quantité de résine XAD 16 dans la colonne. Pour ces études, 10 g de marc de chicorée ont été mis en contact avec un volume de 1000 mL d’eau déminéralisée à température ambiante, l’agitation dans l’extracteur a été fixée à  $50 \text{ tr.min}^{-1}$ . Les particules solides ont été maintenues dans l’extracteur en verre à l’aide d’un filtre au seuil de rétention de  $20 \mu\text{m}$ . Des échantillons ont été prélevés et les valeurs de consommation d’énergie de l’équipement relevées régulièrement : à 15, 30, 45, 60, 90 et 120 min. En fin de procédé intégré, les polyphénols ont été désorbés avec 200 mL d’un mélange éthanol-eau (70/30, v/v), à température ambiante et un débit de  $2 \text{ mL.min}^{-1}$ . 10 fractions de 12 mL et 2 fractions de 40 mL ont été récupérées. L’énergie consommée durant l’étape de désorption a été également enregistrée.

Sur le tableau 4.7, sont présentés également la quantité de polyphénols totaux récupérés après le procédé intégré et la désorption ainsi que la consommation énergétique de l’équipement. En comparant les expériences 1 et 3, lorsque la quantité de résine est plus importante (expérience n°1), la quantité de polyphénols totaux récupérés l’est également : presque deux fois plus de polyphénols totaux sont récupérés et la consommation d’énergie est équivalente (0,14-0,15 kWh). Concernant l’expérience n°2 où les ultrasons sont utilisés à une puissance de 100 W, la quantité de polyphénols récupérés est beaucoup plus faible et

sa consommation d'énergie est beaucoup plus élevée (0,53 kWh) par rapport à l'expérience sans ultrasons (n°1). L'utilisation des *US* implique l'utilisation de la pompe du bain thermostaté afin de faire circuler l'eau au niveau de la sonotrode, comme expliqué dans le chapitre 3. Ce n'est pas le cas pour les 2 autres expériences pour lesquelles seulement l'agitateur et la pompe de recirculation de la phase liquide sont en fonctionnement. L'utilisation de 2 appareils supplémentaires durant l'expérience 2 a fait grimper la consommation d'énergie. De plus, les ultrasons ont pour particularité de casser la matrice végétale. Notre source végétale a déjà été désagrégée durant le procédé de transformation chez Leroux, l'utilisation des *US* a causé en plus l'apparition de particules très fines, non retenues par le filtre et provoquant des colmatages à plusieurs endroits de l'équipement. Le débit de circulation de la phase liquide dans l'appareillage s'en est trouvé fortement réduit et des fuites sont apparues. Par conséquent, le paramètre puissance des *US* n'a pas été retenu pour l'optimisation du procédé intégré. Ces contraintes technologiques sont probablement dues à notre source et il peut être intéressant d'appliquer les ultrasons durant le procédé intégré lorsqu'une autre source végétale est utilisée afin d'évaluer le gain du rendement de récupération en polyphénols totaux.

Les études menées par Bretag *et al.* [225] sur l'adsorption de la rutine sur la résine Amberlite XAD 16HP ont démontré que les taux d'adsorption de la rutine augmentaient avec des quantités plus importantes de résines et, inversement, cette adsorption était améliorée lorsque des concentrations plus basses en rutine étaient employées, c'est-à-dire de 50 mg/L (domaine d'étude de 50 à 150 mg/L). Cette observation démontre donc que le ratio résine/matière première pourrait avoir une influence sur les rendements de récupération des polyphénols totaux.

Les expériences 1 et 3 nous ont confirmé l'influence de ce paramètre sur le taux de récupération des polyphénols totaux. Par conséquent, ce paramètre a été choisi pour l'optimisation du procédé intégré et a été étudié en faisant varier la quantité de résine Amberlite XAD 16 introduite dans la colonne.

Concernant l'influence de la température, nous avons choisi d'effectuer les expériences à température ambiante puisqu'une élévation de température induirait une consommation énergétique supplémentaire. Dans notre démarche de conception d'un éco-procédé, nous avons privilégié une limitation de la dépense

énergétique.

Finalement, les paramètres opératoires retenus pour notre plan d'expériences sont le temps de procédé intégré, le débit de circulation de la phase liquide et le ratio résine/marc de chicorée. De plus, les expériences 1 et 3 menées précédemment correspondent à deux essais de notre plan d'expériences (essai 7 et essai 3, respectivement) et ont été intégrés à notre étude d'optimisation du procédé intégré.

La phase liquide utilisée pour l'extraction des polyphénols antioxydants et également comme phase mobile lors de l'adsorption a été de l'eau déminéralisée. Dans ces travaux, nous n'avons pas utilisé d'éthanol pour améliorer l'extraction, comme ce fut le cas dans le chapitre 3, car, du fait que des mélanges eau-éthanol sont utilisés pour la désorption des polyphénols de la résine, l'emploi d'éthanol durant le procédé intégré conduirait à de mauvais taux d'adsorption.

### 4.2.3 Optimisation du procédé intégré

L'objectif de cette partie est de proposer un modèle permettant la description de la quantité en polyphénols totaux, de l'activité antioxydante et de la consommation d'énergie, en fonction de paramètres opératoires, à savoir le temps de procédé, le débit de la phase aqueuse dans la colonne d'adsorption, et le ratio résine/marc de chicorée.

Sur la base de la méthodologie des plans d'expériences, dix-sept expériences dont trois répliqués ( $X_1 = X_2 = X_3 = 0$ ) ont été menées en faisant varier, sur trois niveaux, les paramètres temps d'expérience, débit de la pompe et quantité de résine XAD 16 dans la colonne. Les réponses de notre plan d'expériences sont la quantité de polyphénols totaux récupérés, l'activité antioxydante des extraits enrichis et la consommation d'énergie de l'équipement. La base de données expérimentales obtenue a permis la construction d'un modèle pour l'optimisation multicritères du procédé intégré ainsi que sa validation. Le modèle proposé a ensuite été utilisé comme outil d'optimisation, dans le cadre de la recherche de conditions opératoires optimales pour la récupération des polyphénols avec différentes contraintes technologiques.

Paramètre	Niveau -1	Niveau 0	Niveau 1
$X_1$ Temps (h)	2	4	6
$X_2$ Débit (L/h)	1	3	5
$X_3$ Quantité de résine (g sec)	1	2	3

TABLEAU 4.8 – Domaine expérimental du plan d'expériences

### Données expérimentales pour la construction du modèle

Pour la construction du modèle, des données expérimentales ont été générées en faisant varier les paramètres opératoires retenus, c'est-à-dire le temps de procédé  $X_1$ , le débit de pompe  $X_2$ , la quantité de résine  $X_3$ , comme décrit dans le tableau 4.8. Un plan identique à celui utilisé dans la partie 3.6 a été employé (composite à faces centrées (Box-Wilson)) de manière à pouvoir prendre en compte toutes les interactions entre les paramètres. Le domaine expérimental couvert est présenté dans le tableau 4.9. Les réponses considérées sont la quantité de polyphénols totaux (PT) récupérés, l'activité antioxydante (AA) des extraits enrichis et la consommation d'énergie (E) de l'équipement.

### Construction du modèle

La construction du modèle expérimental est basée sur les résultats en polyphénols totaux  $Y_{PT}$ , activité antioxydante  $Y_{AA}$  et consommation d'énergie  $Y_E$  des dix-sept expériences en fonction des paramètres opératoires. La relation entre les réponses et les variables est exprimée suivant une équation polynomiale :

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 \cdot X_1 + \beta_2 \cdot X_2 + \beta_3 \cdot X_3 + \beta_{11} \cdot X_1^2 + \beta_{22} \cdot X_2^2 + \beta_{33} \cdot X_3^2 + \beta_{12} \cdot X_{12} + \beta_{23} \cdot X_{23} + \beta_{13} \cdot X_{13} + \beta_{123} \cdot X_{123} \quad (4.3)$$

où  $\beta_0$  est le coefficient de régression pour les termes d'interception,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$  sont les coefficients de régression linéaire,  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{22}$  et  $\beta_{33}$  sont les coefficients de régression de second ordre,  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{23}$ ,  $\beta_{13}$  et  $\beta_{123}$  sont les coefficients de régression des interactions et  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  sont les paramètres opératoires. L'équation 4.3 permet de prendre en compte les effets des paramètres opératoires (temps de procédé  $X_1$ , débit de pompe  $X_2$ , quantité de résine  $X_3$ ) et leurs interactions.

Essais	Temps, X1,	Débit, X2,	Résine, X3,	PT, mg EAG	AA, $\mu$ M Trolox	E, kWh	
	h (valeur co- dée)	L.h <sup>-1</sup> (valeur co- dée)	g (valeur co- dée)				Observé
1	2 (-1)	1 (-1)	1 (-1)	8,8	319	0,14	0,14
2	6 (1)	1 (-1)	1 (-1)	18,5	511	0,40	0,40
3	2 (-1)	5 (1)	1 (-1)	11,6	323	0,14	0,14
4	6 (1)	5 (1)	1 (-1)	17,0	576	0,40	0,40
5	2 (-1)	1 (-1)	3 (1)	17,1	447	0,13	0,14
6	6 (1)	1 (-1)	3 (1)	25,5	695	0,38	0,40
7	2 (-1)	5 (1)	3 (1)	22,2	589	0,15	0,14
8	6 (1)	5 (1)	3 (1)	23,1	648	0,42	0,40
9	4 (0)	3 (0)	2 (0)	21,8	519	0,27	0,27
10	4 (0)	3 (0)	2 (0)	21,8	545	0,27	0,27
11	4 (0)	3 (0)	2 (0)	22,1	574	0,27	0,27
12	2 (-1)	3 (0)	2 (0)	17,2	416	0,14	0,14
13	6 (1)	3 (0)	2 (0)	25,5	653	0,39	0,40
14	4 (0)	1 (-1)	2 (0)	20,9	563	0,26	0,27
15	4 (0)	5 (1)	2 (0)	23,3	590	0,27	0,27
16	4 (0)	3 (0)	1 (-1)	15,3	429	0,26	0,27
17	4 (0)	3 (0)	3 (1)	26,3	705	0,28	0,27
NRMMSD moyenne (min-max)				3,52 % (<0,01-10,4)	5,33 % (<0,01-14,2)	2,24 % (<0,01-7,69)	
Validation	5 (+0,5)	1 (-1)	2,6 (+0,6)	25,8	613	0,32	0,33
NRMMSD				0,6 %	4,6 %	4,7 %	

TABLEAU 4.9 – Valeurs expérimentales et prédictions du modèle pour PT, AA et E pour l'ensemble du plan d'expériences

	$Y_{PT}$	$Y_{AA}$	$Y_E$
$\beta_0$	22,07	545	0,27
$\beta_1(X_1)$	3,49	101	0,13
$\beta_2(X_2)$	0	0	0
$\beta_3(X_3)$	4,18	91,1	0
$\beta_{11}(X_1^2)$	-1,69	-12,3	0
$\beta_{22}(X_2^2)$	0	0	0
$\beta_{33}(X_3^2)$	-2,56	-19,4	0
$\beta_{12}(X_1 \cdot X_2)$	-1,40	-2,44	0
$\beta_{23}(X_2 \cdot X_3)$	0	0	0
$\beta_{13}(X_1 \cdot X_3)$	0	0	0
$\beta_{123}(X_1 \cdot X_2 \cdot X_3)$	0	0	0

TABLEAU 4.10 – Valeurs des coefficients de régression pour chaque constante  $Y_i$  du modèle

Toutes les données issues du plan d'expériences ont été utilisées pour déterminer les valeurs optimales des coefficients de régression ( $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}, \beta_{12}, \beta_{23}, \beta_{13}$  et  $\beta_{123}$ ) pour chaque constante  $Y_i$ , de manière à minimiser les écarts entre les cinétiques expérimentales et modèles. Pour caractériser les écarts entre les données expérimentales et le modèle, la variance moyenne normalisée NRMSD décrite selon l'équation 3.4 du paragraphe 3.6 a été utilisée.

$$NRMSD = \frac{RMSE}{exp_{max}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{p=1}^n (exp_p - mod_p)^2}}{exp_{max}} \quad (4.4)$$

Dans ce cas,  $n$  (nombre de points expérimentaux) correspond au nombre d'expériences, soit 17. Pour minimiser la NRMSD moyenne, les valeurs des coefficients de régression pour chaque constante  $Y_i$  ont été déterminées en utilisant une méthode d'estimation multi-paramétrique avec un algorithme de Newton. L'ensemble des valeurs des coefficients de régression pour chaque constante  $Y_i$  est donné dans le tableau 4.10.

La pertinence des résultats du plan d'expériences a été vérifiée en utilisant l'analyse de la variance. La signification statistique de chaque effet a été déterminée en utilisant le test de Fisher ( $F$ -value) et la probabilité ( $p$ -value) et les coefficients  $\beta_i$  correspondant aux effets non significatifs sont indiqués par 0.

Le tableau 4.9 regroupe, notamment, les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle pour PT, AA et E pour les dix-sept conditions étudiées. Les valeurs NRMSD moyennes obtenues sont également présentées dans le tableau 4.9. Pour la quantité de polyphénols totaux récupérés, les NRMSD moyenne, minimale et maximale sont, respectivement, 3,52 %, <0,01 % et 10,4 %. Pour l'activité antioxydante, elles sont de 5,33 %, <0,01 % et 14,2 %. Pour l'énergie, elles sont de 2,24 %, <0,01 % et 7,69 %. Ces valeurs indiquent une bonne corrélation entre les données expérimentales et les valeurs prédites par le modèle, également présentées dans le tableau 4.9.

Par l'association des équations de  $Y_{PT}$ ,  $Y_{AA}$  et  $Y_E$ , un modèle multicritère a été obtenu permettant de prédire les quantités récupérées en PT et l'activité antioxydante des extraits enrichis ainsi que la consommation d'énergie de l'équipement pour un large domaine de temps (2 à 6 h), de débit (1 à 5 L.h<sup>-1</sup>) et de quantité de résine (1 à 3 g sec).

### Effets des paramètres opératoires sur le procédé intégré

Les coefficients présentés dans le tableau 4.10 nous indiquent l'influence des paramètres opératoires à la fois sur PT, AA des extraits enrichis et sur E de l'appareillage. Dans le domaine expérimental étudié, le temps de process ( $X_1$ ) influence à la fois la quantité en polyphénols totaux récupérés ( $\beta_{1,PT} = 3,49$ ), l'activité antioxydante ( $\beta_{1,AA} = 101$ ) des extraits enrichis ainsi que la consommation d'énergie de l'équipement ( $\beta_{1,E} = 0,13$ ). La quantité de résine utilisée pour l'adsorption ( $X_3$ ) a une influence à la fois sur PT ( $\beta_{3,PT} = 4,18$ ) et AA ( $\beta_{3,AA} = 91,1$ ). Les coefficients  $\beta_{1,PT}$ ,  $\beta_{1,AA}$ ,  $\beta_{1,E}$ ,  $\beta_{3,PT}$  et  $\beta_{3,AA}$  sont positifs, ce qui signifie que les valeurs de réponse augmentent avec le temps et la quantité de résine. Il apparaît que le débit seul n'influence aucune des trois réponses mais son interaction avec le temps ( $X_{12}$ ) a une influence à la fois sur PT ( $\beta_{12,PT} = -1,40$ ) et sur AA ( $\beta_{12,AA} = -2,44$ ). L'interaction entre le temps et le débit correspond au nombre

de cycles de la phase liquide durant le procédé. Cependant, les coefficients  $\beta_{12,PT}$  et  $\beta_{12,AA}$  sont négatifs, ce qui peut signifier qu'un nombre de cycles trop important ( $X_1 = +1$  et  $X_2 = +1$  par exemple) pourrait être désavantageux pour les performances du procédé intégré. Les effets quadratique du temps ( $X_1^2$ ) et de la quantité de résine ( $X_3^2$ ) sont influents sur PT ( $\beta_{11,PT} = -1,69$  et  $\beta_{33,PT} = -2,56$ ) et AA des extraits ( $\beta_{11,AA} = -12,3$  et  $\beta_{33,AA} = -19,4$ ). Toutefois, ces coefficients sont négatifs, pouvant signifier que des temps de process trop longs ou des quantités de résines trop importantes ne permettraient pas d'améliorer nos réponses.

La figure 4.12 représente les surfaces de réponses modélisées grâce aux prédictions du modèle pour PT, AA et E en fonction du temps et de la quantité de résine (le débit est fixé au niveau -1 du plan d'expériences, c'est-à-dire à  $1 \text{ L.h}^{-1}$ ). Les surfaces de réponse permettent de visualiser l'effet des paramètres sur les trois réponses du plan d'expériences. De façon générale, des tendances très similaires ont été observés pour PT et AA, montrant une relation étroite entre la quantité des polyphénols dans les extraits, et la capacité antioxydante. Comme observé lors de l'analyse des coefficients  $\beta_i$ , l'augmentation du temps provoque l'amélioration des quantités en PT récupérés et de l'AA des extraits et également, l'élévation de la consommation d'énergie de l'équipement. L'augmentation de la quantité de résine impacte uniquement PT et AA.

Les optimums pour chacune des trois réponses sont atteints pour des plages de valeurs en temps et quantité de résine. Par exemple, pour un temps fixé à 6 h (niveau +1), la quantité de résine à utiliser pour atteindre les quantités de PT maximales doit être comprise entre 1,95 et 3 g (niveau -0.05 à 1 du plan d'expérience). Par ailleurs, le temps minimal pour obtenir des quantités en PT relativement importantes doit être égal à 4,6 h, soit 4h et 36 min (valeur codée = 0,3) mais pour une quantité de résine supérieure ou égale à 2,65 g (valeur codée = 0,65). Plus le temps va augmenter et plus la quantité de résine nécessaire pour atteindre des quantités en PT importantes va diminuer. Cependant, l'énergie consommée augmentera avec le temps. Des observations similaires peuvent être faites pour AA. Ainsi, pour obtenir des résultats en PT et AA importants, il n'est pas nécessaire de travailler au plus haut niveau du temps (*i.e.* niveau +1, 6 h) mais il faut adapter la quantité de résine avec le temps de process voulu. Le modèle mathématique développé dans cette partie permet d'adapter les

différents paramètres opératoires entre eux selon les contraintes technologiques demandées par l'utilisateur. Un exemple est présenté ci-dessous, dans la partie Validation du modèle 4.2.3.

### Validation du modèle

A l'aide du modèle, il est possible de déterminer des conditions optimales en fonction de contraintes technologiques. L'expérience de validation est un exemple d'utilisation de notre modèle. Il a été demandé au modèle de définir les conditions opératoires pour atteindre une valeur cible en polyphénols totaux de 25,6 mg EAG (correspondant à environ 95 % de la valeur maximale atteinte lors des 17 essais du plan d'expérience) en un minimum d'énergie consommée. Le modèle nous indique que les conditions de travail à respecter sont : un temps de process d'environ 4 h et 50 min, un débit de 1 L.h<sup>-1</sup> et de 2,6 à 3 g de résine. Il nous prédit que l'activité antioxydante des extraits sera de 650 µmol/L TEAC et que la consommation d'énergie sera de 0,33 kWh. L'expérience de validation a donc été menée durant 5 h, avec une quantité de résine utilisée minimisée soit 2,6 g, et un débit de 1 L.h<sup>-1</sup> ( $X_1 = +0,5$ ;  $X_2 = -1$  et  $X_3 = +0,6$ ). Cette expérience de validation est différente des 17 essais du plan d'expérience et est comprise dans notre gamme de construction du modèle.

Les résultats expérimentaux obtenus lors de cette validation sont comparés aux prédictions du modèle et sont présentés dans le tableau 4.9. Les NRMSD obtenues pour les polyphénols totaux, l'activité antioxydante et l'énergie sont, respectivement, de 0,6 %, 4,6 % et 4,7 %, et sont comprises dans le domaine de variation des NRMSD. Un échantillon moyen, représentatif de l'ensemble des 120 premiers mL d'éluant, a une teneur en PT de 5,8 g/100g MS. Lors de l'élution, une fraction plus riche et très concentrée en polyphénols antioxydants est obtenue pour un volume d'élution de 0 à 12 mL. Sa concentration en polyphénols totaux est d'environ 1400 mg EAG/L et son activité antioxydante est d'environ 1575 µmol/L Trolox. Cette fraction est la plus pure parmi les fractions récupérées lors de l'élution et sa teneur en polyphénols est d'environ 12,2 g/100g MS.

Ainsi, le modèle proposé peut être considéré comme valide pour prédire les quantités de PT récupérés, l'AA des extraits et E du procédé intégré extraction-

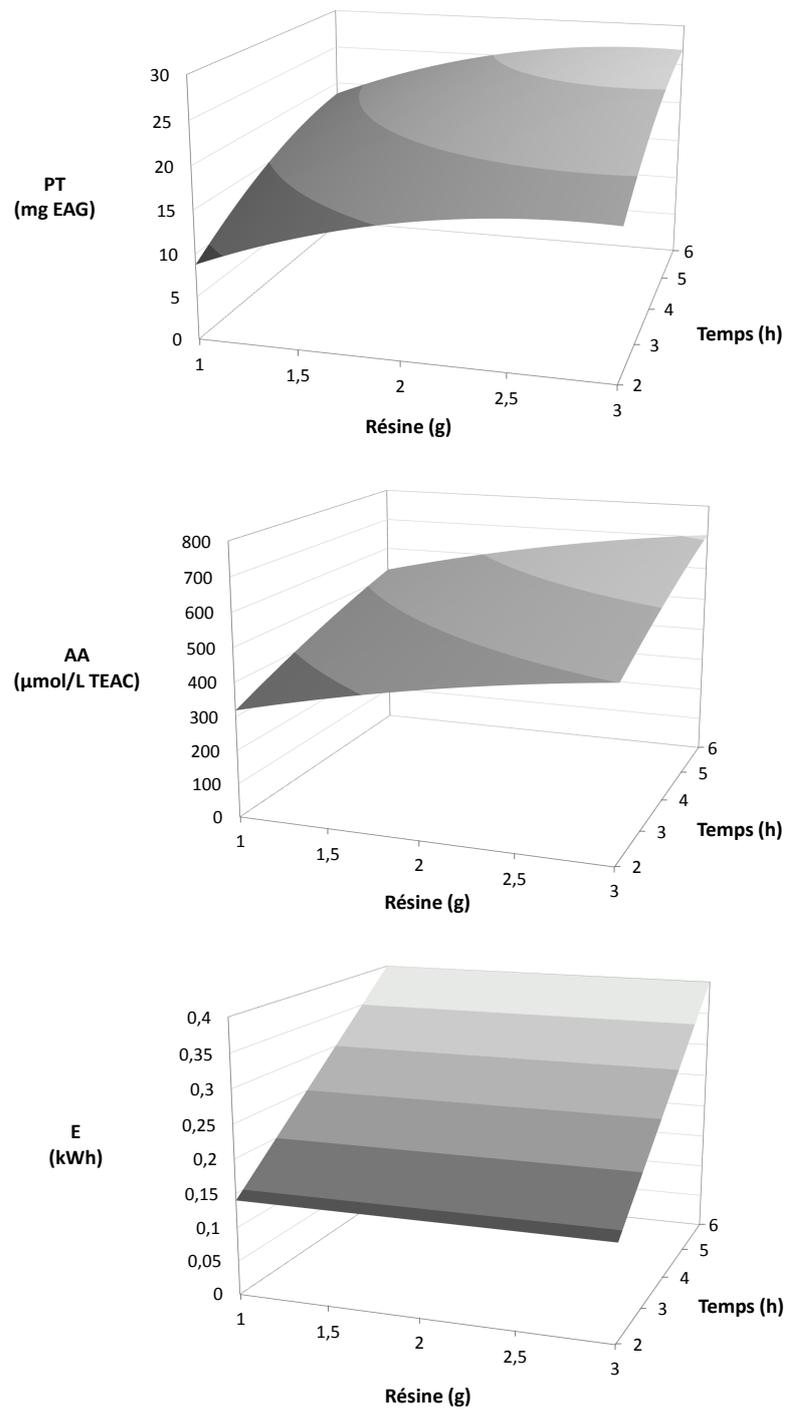


FIGURE 4.12 – Surfaces de réponse pour PT, AA et E en fonction de la quantité de résine et du temps (débit fixé à  $1\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ , données modèle)

adsorption d'antioxydants à partir du co-produit de chicorée dans le domaine opératoire étudié (temps de process entre 2 et 6 h, débit compris entre 1 et 5 L.h<sup>-1</sup> et quantité de résine comprise entre 1 et 3 g sec).

#### 4.2.4 Extraction et adsorption successives

L'objectif de ces travaux est de comparer les performances du procédé intégré pour la récupération sélective des polyphénols antioxydants et sa consommation énergétique à celles d'un procédé conventionnel où l'extraction et l'adsorption sont menées successivement. Les conditions utilisées pour le procédé classique ont été similaires à l'expérience de validation du procédé-intégré. Pour rappel, elles étaient définies de cette façon : un temps de process de 5 h, un débit de 1 L.h<sup>-1</sup> et une quantité de résine sèche de 2,6 g. A partir de ces données, un nombre de cycle de la phase aqueuse dans la colonne peut être calculé. Puisqu'un volume de solvant de 1000 mL est utilisé, le nombre de cycle est de 5.

Pour l'expérience du procédé conventionnel, un temps total de process de 5 h a été fixé et l'objectif était d'étudier quelle serait la productivité en PT dans ce temps. Il a donc fallu raccourcir les opérations d'extraction et d'adsorption, sachant qu'une étape supplémentaire de centrifugation est nécessaire entre les deux opérations afin de récupérer le maximum de PT. L'extraction a ainsi duré 2 h, avec un ratio marc/solvant fixé à 1/100 et un volume de 1000 mL d'eau. Environ 1 h a été nécessaire pour séparer l'extrait liquide obtenu de la source végétale solide par centrifugation. Le surnageant a été collecté et utilisé pour l'étape d'adsorption en colonne. Approximativement, 850 mL d'extrait ont été récupérés. Enfin, l'adsorption s'est déroulée durant 2 h, avec un débit de 2,5 L.h<sup>-1</sup>, pour assurer environ 5 cycles de passage de la phase liquide dans la colonne d'adsorption, et 2,6 g de résine sèche ont été employés. Le temps total du procédé conventionnel est de 5 h. Après l'étape d'adsorption, l'élution de la colonne a été effectuée dans les conditions habituelles pour récupérer les composés phénoliques extraits.

La figure 4.13a présente l'évolution de la concentration en polyphénols totaux dans la phase aqueuse en fonction du temps pendant l'extraction (de 0 à 120 min) puis durant l'adsorption (de 180 à 300 min). Le profil de la courbe d'extraction

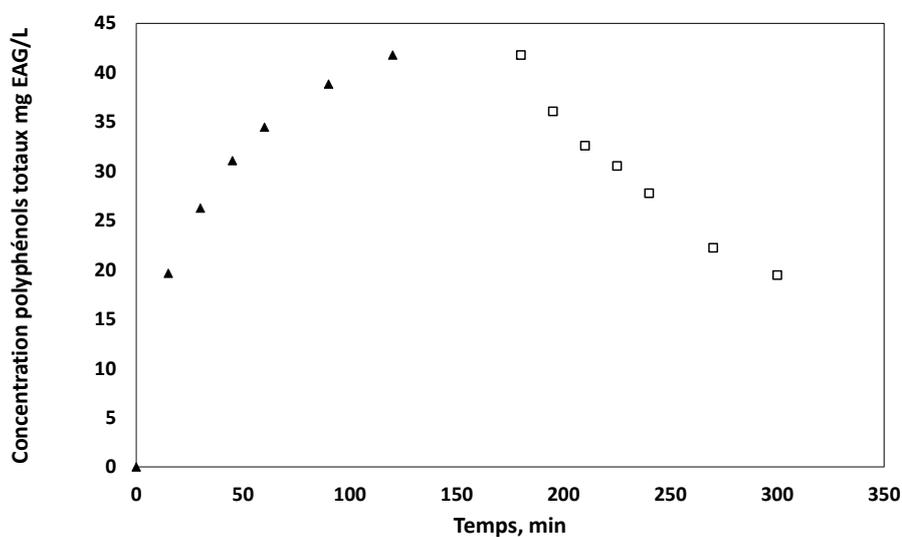
est conforme à ce qui a été observé dans le chapitre 3, c'est-à-dire que la vitesse d'extraction est plus importante lors des 30 premières minutes d'extraction puis elle diminue. La concentration maximale atteinte est d'environ 42 mg EAG.L<sup>-1</sup>. Lors de l'étape d'adsorption, la concentration des polyphénols totaux dans la phase aqueuse diminue progressivement. La concentration finale dans la phase aqueuse est d'environ 19 mg EAG.L<sup>-1</sup>. Ainsi, environ 45 % de polyphénols totaux ont été adsorbés sur la résine. Il semble qu'en 2 h, ni l'extraction, ni l'adsorption ne permettent d'atteindre des concentrations d'équilibre.

La figure 4.14 présente la désorption des polyphénols en fonction du volume d'éluant. Un pic d'éluant est observé entre 0 et 12 mL et correspond à une fraction concentrée en polyphénols et à l'activité antioxydante élevée. Au total, environ 16 mg EAG de polyphénols totaux ont été récupérés, soit un rendement de récupération après les étapes d'extraction-adsorption-désorption d'environ 38 %. La teneur en polyphénols dans la solution d'éluant obtenue est de 5,4 g/100g MS.

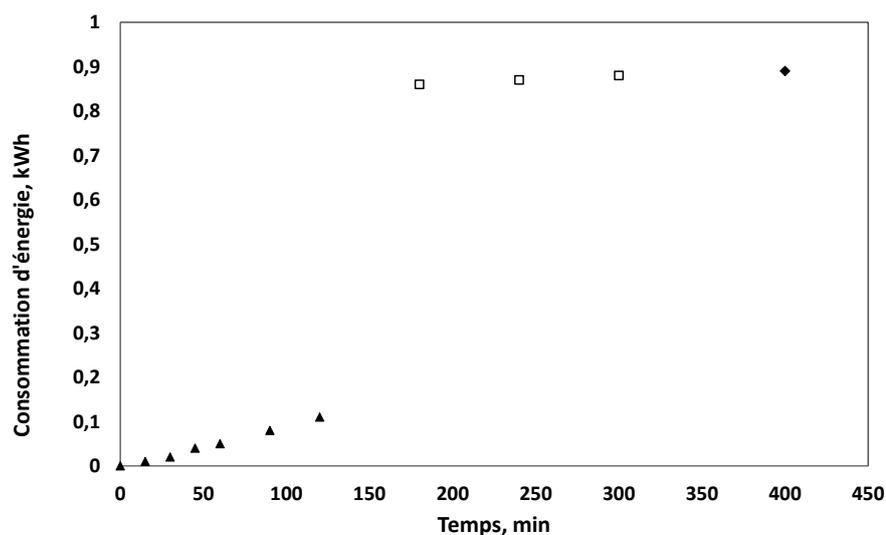
La consommation d'énergie totale est de 0,89 kWh et son évolution dans le temps durant les étapes d'extraction, de centrifugation, d'adsorption et de désorption est représentée sur la figure 4.13b.

La figure 4.15 permet de comparer l'évolution dans la phase liquide de la concentration en polyphénols totaux lors de la phase d'extraction du procédé conventionnel et lors de l'expérience de validation du procédé intégré après 2 h. Nous pouvons observer que la force motrice d'extraction diminue plus rapidement dans le cas de l'extraction classique que dans le cas du procédé intégré, permettant dans le dernier cas d'extraire plus de polyphénols pour le même temps.

Le tableau 4.11 regroupe les résultats du procédé intégré et du procédé conventionnel. L'utilisation du procédé intégré a permis d'améliorer le rendement d'extraction de 24 %. Le rendement de récupération est meilleur dans le cas du procédé intégré, puisqu'il est de 50 % contre 38 % pour le procédé conventionnel. L'emploi du procédé intégré a permis de diminuer la consommation énergétique globale de 0,57 kWh, soit environ 64 %. Un échantillon moyen a été créé pour l'expérience où l'extraction et l'adsorption sont menées successivement. Cet échantillon est représentatif de l'ensemble des 120 premiers mL d'éluant.



(a) Extraction puis adsorption des polyphénols totaux



(b) Consommation d'énergie

FIGURE 4.13 – Evolution de la concentration en PT dans la phase aqueuse et E lors de l'extraction ▲ (0-120 min) et l'adsorption □ (180-300 min) et lors de la désorption ◆ pour E du procédé conventionnel (10 g de marc de chicorée, 1000 mL d'eau, 2,6 g d'adsorbant sec XAD 16, débit de  $2,5 \text{ L.h}^{-1}$  (adsorption) et de  $2 \text{ mL.min}^{-1}$  (désorption))

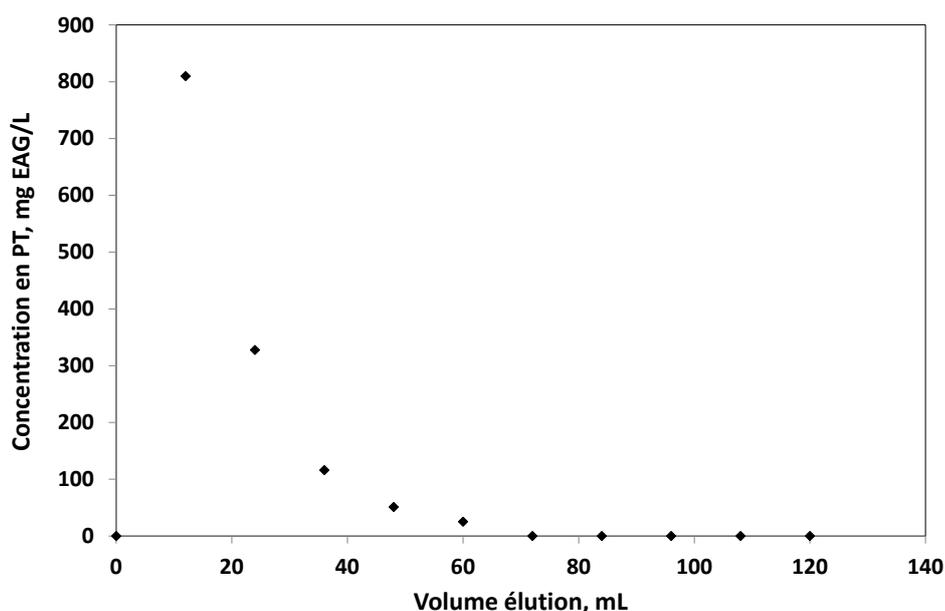


FIGURE 4.14 – Evolution de la concentration en polyphénols totaux dans l'éluant durant la désorption  $\blacklozenge$  (mélange d'éluant éthanol-eau, 70/30 (v/v), 200 mL, débit de  $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Procédé conventionnel extraction-adsorption	Quantité PT extraite (mg)	42
	Quantité PT récupérée après élution (mg)	16
	Consommation totale d'énergie (kWh)	0,89
Procédé intégré	Quantité PT extraite (mg)	52
	Quantité PT récupérée après élution (mg)	26
	Consommation totale d'énergie (kWh)	0,32
Impact intégration	Rendement d'extraction (%)	+24
	Rendement de récupération (%)	+62,5
	Consommation énergétique (%)	-64

TABLEAU 4.11 – Comparaison des procédés de récupération des polyphénols totaux : conventionnel avec extraction et adsorption successives et procédé intégré extraction-adsorption (10 g de marc, 1000 mL d'eau déminéralisée, 2,6 g d'adsorbant sec XAD 16)

Dans l'expérience de procédé intégré, les teneurs en PT des échantillons moyens sont proches, elle est de 5,8 g/100g MS dans l'expérience de validation du procédé intégré et dans l'expérience de procédé conventionnel, cette teneur est de 5,4 g/100g MS. En sélectionnant la fraction la plus concentrée en PT (de 0 à 12

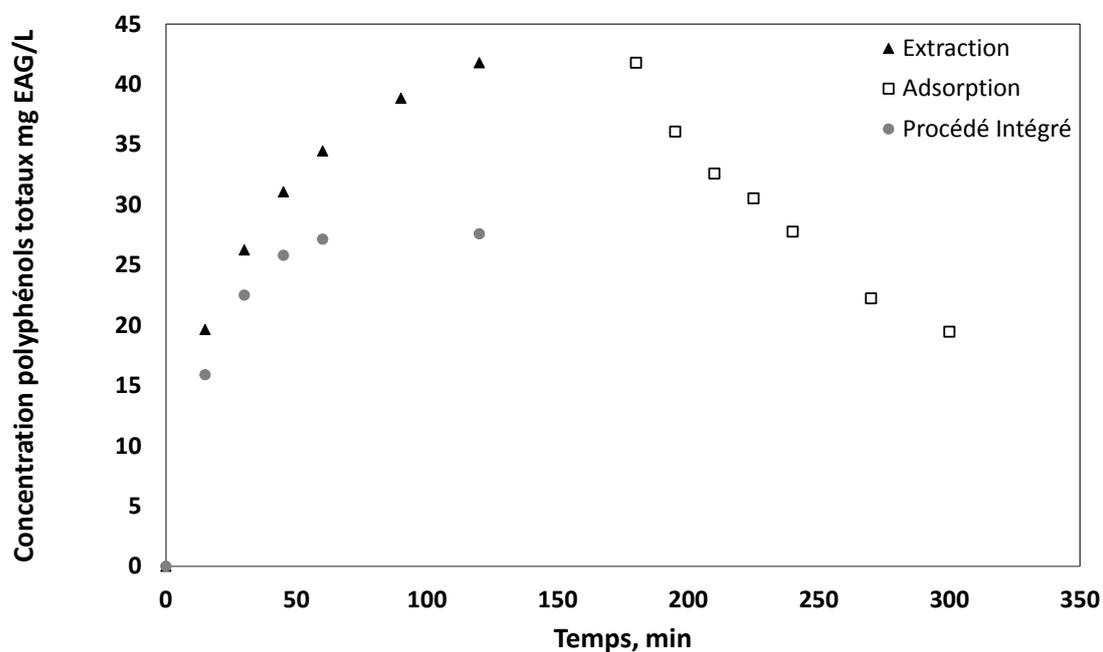


FIGURE 4.15 – Comparaison de l'évolution de la concentration en polyphénols totaux lors du procédé conventionnel (extraction (0-120 min) suivie par l'adsorption (180-300 min)) et lors de l'expérience de validation du procédé intégré après 2 h (10 g de marc de chicorée, 1000 mL d'eau, 2,6 g d'adsorbant sec XAD 16)

mL, de concentration en PT d'environ 810 mg/L), la teneur en PT est d'environ 11,1 g/100g MS, soit un enrichissement d'environ 5,7 fois par rapport à l'extrait initial. La fraction la plus riche de l'expérience de validation du procédé intégré est un peu plus riche en PT (environ 12,2 g/100g MS). Le procédé intégré permet donc de récupérer sur des fractions plus concentrées et plus pures que le procédé conventionnel.

Concernant la productivité, l'intégration a permis de l'augmenter d'environ 1,7 fois puisqu'elle est de  $3,2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  de polyphénols dans le cas du procédé classique (extraction et adsorption successives) et de  $5,2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  de poly-

phénols totaux dans le cas du procédé intégré. En évaluant les performances énergétiques des deux procédés, le procédé intégré consomme 12 kWh.g<sup>-1</sup> pour produire 1 g de polyphénols totaux contrairement au procédé conventionnel qui consomme 56 kWh.g<sup>-1</sup> pour produire 1 g de polyphénols totaux. L'emploi du procédé intégré permet donc de réduire considérablement les coûts énergétiques associés à la récupération des polyphénols totaux.

Le procédé intégré a donc permis de réduire les étapes opératoires, d'améliorer les rendements d'extraction, de récupération des polyphénols totaux à partir de marc de chicorée, d'enrichir les extraits et de diminuer la consommation énergétique de l'équipement par rapport au procédé conventionnel.

#### 4.2.5 Conclusion intermédiaire

Le procédé intégré proposé dans ce travail a permis l'extraction des polyphénols et leur purification simultanée. Le paramètre opératoire temps influe à la fois sur PT, AA et E alors que le paramètre opératoire quantité de résine influe sur PT et AA uniquement. Les interactions temps\*débit et les effets quadratiques du temps et de la quantité de résine ont une influence à la fois sur PT et AA. Le modèle multicritère développé et validé expérimentalement a permis la prédiction de PT, AA et E pour un large domaine de temps (2 à 6 h), de débit (1 à 5 L.h<sup>-1</sup>) et de quantité de résine (1 à 3 g sec).

L'intégration a eu un impact positif important sur les rendements d'extraction, puisque une augmentation de 24 % de la quantité en polyphénols totaux extraite a été observée et également, sur les rendements de récupération, puisque ceux-ci ont été améliorés d'environ 63 % et également sur l'énergie consommée par l'équipement (une diminution de 64 % a été observée). L'intégration des procédés a ainsi permis d'améliorer la récupération des composés phénoliques antioxydants, mais également de simplifier le procédé car les étapes de séparation de l'extrait natif de la source végétale épuisée et la centrifugation de l'extrait liquide n'ont pas été nécessaires. L'intégration réduit ainsi le temps et l'énergie utilisée pour l'extraction et la purification des composés phénoliques. De plus, cet éco-procédé permet l'utilisation de solvants de qualité alimentaire (eau et éthanol) et permet la récupération de fractions de petits volumes concentrées en

polyphénols antioxydants, permettant de faciliter les opérations de traitement de l'échantillon récupéré.

### 4.3 Conclusion du chapitre

Le marc de chicorée est une source ayant déjà subi de nombreuses opérations au cours de son processus de transformation chez Leroux, dont une opération d'extraction. Lors de nos études d'extraction, les concentrations et teneurs en polyphénols totaux des extraits restaient relativement bas par rapport à d'autres extraits issus d'autres sources plus riches. Notre objectif dans ce chapitre était de proposer un produit avec une activité plus intéressante en utilisant l'enrichissement des extraits en vue d'une potentielle utilisation des polyphénols comme ingrédient. Ainsi, les travaux de ce chapitre ont portés sur l'enrichissement des extraits issus du marc de chicorée à l'aide de résines Amberlite ainsi que sur l'étude d'un éco-procédé intégrant les opérations d'extraction et d'adsorption.

Les études préliminaires ont montré que la résine Amberlite XAD 16 était la résine la plus appropriée pour la récupération sélective des polyphénols extraits du marc de chicorée. Les étapes d'adsorption et de désorption se sont révélées être des opérations rapides, puisque la majorité des polyphénols étaient soit adsorbés, soit récupérés lors de la première heure. L'étape de désorption est optimale lorsqu'un mélange éthanol-eau contenant 70 % (vol.) d'éthanol est utilisé. L'opération d'adsorption se déroulant en colonne à lit fixe a permis une rapide adsorption des polyphénols présents dans l'extrait initial de marc de chicorée et a permis de récupérer une grande quantité de polyphénols antioxydants. L'adsorption des polyphénols antioxydants à l'aide de la résine XAD 16 a permis d'enrichir les extraits de marc de chicorée d'environ 2 à 4 fois, et plus si on cible les fractions d'élution les plus riches.

L'étude de l'optimisation du procédé intégré a permis de mettre en avant les impacts du paramètre opératoire temps de process à la fois sur PT, AA et E et de la quantité de résine sur PT et AA ainsi que les interactions temps\*débit et les effets quadratiques du temps et de la quantité de résine, à la fois sur PT et AA. Un modèle multicritère a été développé permettant la prédiction de PT, AA et E pour un large domaine de temps (2 à 6 h), de débit (1 à 5 L.h<sup>-1</sup>) et de

quantité de résine (1 à 3 g sec). Ce modèle a été validé expérimentalement et de bonnes corrélations entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites ont été obtenues. Ce modèle peut ainsi être utilisé pour différentes contraintes technologiques dans les gammes de temps, débit et quantité de résine citées ci-dessus.

L'utilisation du procédé intégré par rapport à un procédé conventionnel où les étapes d'extraction et d'adsorption sont menées successivement a permis d'améliorer le rendement de récupération des polyphénols antioxydants d'environ 63 % et de diminuer la consommation d'énergie d'environ 64 %.

Le procédé intégré répond aux principes n°1 (utilisation de ressources végétales renouvelables et valorisation de déchets de l'industrie agroalimentaire), n°2 (privilégier les solvants alternatifs et principalement ceux issus des agroressources) et n°5 (réduire les opérations unitaires grâce à l'innovation technologique et favoriser les procédés sûrs, robustes et contrôlés) définis dans l'éco-extraction du végétal 1.7.2 puisque les opérations d'extractions et d'adsorption sont intégrées et qu'il permet de s'affranchir de l'étape de centrifugation. L'intérêt d'utiliser le procédé intégré à la place d'un procédé conventionnel pour améliorer les rendements de récupération des polyphénols et diminuer les impacts environnementaux a clairement été démontré.

Cette méthodologie permet de récupérer de petits volumes riches en polyphénols totaux, qui seront plus faciles à traiter ultérieurement, comme dans les opérations de séchage par exemple. Les opérations suivantes la récupération des polyphénols seront donc moins coûteuses et leur impact énergétique en sera diminué. De plus, il est possible de cibler la seule fraction d'élution la plus riche en polyphénols antioxydants pour obtenir des concentrations élevées, de teneurs plus importantes et de plus grande pureté.



## Conclusion générale et perspectives

Les objectifs de ce travail de thèse étaient de développer des méthodologies pour l'optimisation multicritère d'éco-procédés pour la récupération de polyphénols antioxydants à partir de co-produits agroalimentaires disponibles dans la région des Hauts-de-France. La méthodologie proposée a été développée pour deux technologies, l'extraction assistée par ultrasons et le procédé intégré d'extraction et d'adsorption, et a été appliquée sur le marc de chicorée, pour une potentielle valorisation régionale de ce co-produit.

L'étude de l'extraction des polyphénols antioxydants a permis la modélisation des cinétiques de rendements en polyphénols totaux, de l'activité antioxydante des extraits et également de l'énergie consommée par l'équipement, en fonction de paramètres opératoires. L'activité antioxydante est apparue comme fortement liée à la concentration des polyphénols totaux des extraits. L'étude des cinétiques est importante pour arrêter l'extraction au bon moment afin d'éviter des temps de traitement trop longs. Un modèle permettant une optimisation multicritère de l'extraction, a été développé pour des domaines de temps (0-120 min), de température (20-60 °C), de teneur en éthanol dans le solvant (0-60 % EtOH) et de puissances d'ultrasons (0-100 W). A l'aide de ce modèle, il a été possible d'évaluer l'impact des paramètres opératoires sur les cinétiques de rendements en polyphénols totaux, de l'activité antioxydante des extraits et la consommation d'énergie de l'équipement tout au long de l'opération. Les paramètres opératoires temps, température, teneur en éthanol dans le solvant et puissance des ultrasons ont une influence positive sur les cinétiques d'extraction. Cependant, l'impact positif des ultrasons n'est apparu qu'au début de la cinétique d'extraction. Concernant la consommation d'énergie de l'équipement, seule la température et la puissance des ultrasons ont eu un impact significatif.

La teneur en éthanol dans le solvant n'a pas eu d'influence sur l'énergie consommée par l'équipement. Le modèle multicritère a permis de mettre en évidence l'intérêt d'utiliser les ultrasons à la fois pour diminuer les temps de traitement et les consommations d'énergie mais également pour améliorer les rendements d'extraction. A l'aide de ce modèle, il est possible de trouver les conditions permettant d'atteindre une valeur cible en rendement en polyphénols totaux et en activité antioxydante de l'extrait tout en minimisant la consommation d'énergie et/ou le temps de traitement. Il est également possible de fixer certaines restrictions technologiques au modèle (température, teneur en éthanol, ...). Grâce à cet outil, il a été possible de mettre en évidence les conditions dans lesquelles les ultrasons ont eu un effet bénéfique sur le rendement d'extraction et la réduction de la consommation d'énergie. Selon les critères définis par l'éco-extraction du végétal, le procédé d'extraction par ultrasons développé permet de répondre aux principes n°1 (utilisation de ressources végétales renouvelables et valorisation de déchets de l'industrie agroalimentaire), n°2 (privilégier les solvants alternatifs et principalement ceux issus des agro-ressources) et au principe n°3 (réduire la consommation énergétique par l'assistance des technologies innovantes).

Les résultats des études d'adsorption et de désorption à différentes conditions ont mis en évidence la résine Amberlite XAD 16 comme adsorbant le plus adapté, parmi les adsorbants testés, pour la récupération des composés phénoliques du marc de chicorée. L'adsorption des polyphénols antioxydants à l'aide de la résine XAD 16 a permis d'enrichir les extraits de marc de chicorée d'environ 2 à 4 fois. Ce procédé intégré permet l'extraction des polyphénols et l'enrichissement simultané des extraits en antioxydants. Grâce à cette technologie, il est également possible de récupérer des fractions de plus petits volumes, plus riches et de plus haute teneur en polyphénols. L'étude de l'optimisation du procédé intégré a permis de mettre en évidence les impacts des paramètres opératoires temps de traitement et ratio marc de chicorée-résine à la fois sur la quantité de polyphénols totaux récupérés, l'activité antioxydante et, dans le cas du temps, sur la consommation d'énergie de l'équipement. Le modèle proposé pour l'optimisation multicritère du procédé intégré permet de prédire la quantité de polyphénols totaux récupérés, l'activité antioxydante des extraits et la consommation d'énergie de l'équipement dans le domaine expérimental étudié (temps

de traitement (2 à 6 h), débit (1 à 5 L.h<sup>-1</sup>) et quantité de résine (1 à 3 g sec)). Ce modèle peut être utilisé en imposant différentes contraintes technologiques. L'utilisation du procédé intégré par rapport à un procédé conventionnel a permis d'améliorer le rendement de récupération des polyphénols antioxydants de plus de 60 % et de diminuer la consommation d'énergie d'environ 64 %. De plus, le procédé intégré permet la diminution des étapes unitaires. Ainsi, le procédé intégré proposé permet de répondre aux principes n°1 (utilisation de ressources végétales renouvelables et valorisation de déchets de l'industrie agroalimentaire), n°2 (privilégier les solvants alternatifs et principalement ceux issus des agro-ressources) et n°5 (réduire les opérations unitaires) définis dans l'éco-extraction du végétal.

Un point important à soulever dans ce travail de thèse concerne les limites de la source végétale utilisée dans ces études. En effet, les racines de chicorée ont subi de nombreux traitements chez Leroux, et notamment, une extraction aqueuse et le marc de chicorée résultant de ces opérations de transformations, n'est pas une source riche en polyphénols antioxydants en comparaison avec d'autres sources non traitées. Cependant, l'utilisation du procédé intégré a permis l'enrichissement des extraits et des résultats intéressants ont été obtenus. Néanmoins, les objectifs de ces travaux étaient de développer des stratégies durables pour la récupération de composés d'intérêt, ces méthodologies pouvant être appliquées pour d'autres sources végétales.

### **Perspectives**

Parmi les perspectives envisagées, l'une concerne l'amélioration du modèle pour l'optimisation multicritère de l'extraction assistée par ultrasons des polyphénols à partir de marc de chicorée. Actuellement, le modèle ne tient pas compte des temps relatifs à la période de préparation. Il serait donc intéressant d'intégrer ce paramètre dans notre outil de prédiction afin d'avoir une meilleure maîtrise du temps de traitement durant toute la durée de l'opération.

Une autre perspective envisagée est d'intégrer, dans les méthodologies proposées d'optimisation multicritère des éco-procédés, d'autres critères comme les impacts environnementaux, en utilisant, par exemple, la méthodologie de l'Analyse de Cycle de Vie (ACV).

Une des perspectives est d'appliquer notre méthodologie pour l'optimisation multicritère des éco-procédés à d'autres matrices végétales, qu'elles soient sources de polyphénols antioxydants, ou d'autres biomolécules d'intérêt.

L'utilisation des ultrasons durant le procédé intégré avec le marc de chicorée a créé des problèmes de colmatage. Néanmoins, il serait intéressant d'évaluer l'effet des ultrasons durant le procédé intégré avec d'autres matrices végétales.

Une caractérisation plus précise des extraits obtenus pour donner plus d'information sur l'ensemble des molécules extraites, est nécessaire. En effet, d'autres molécules sont co-extraites avec les polyphénols antioxydants, comme par exemple des sucres. Ces molécules co-extraites peuvent également présenter un intérêt de valorisation et leur rendement d'extraction pourrait être intégré aux méthodologies développées pour l'optimisation multicritère de récupération de composés d'intérêt. De plus, les racines de chicorée sont utilisées pour la consommation humaine et ne présentent pas d'effets indésirables enregistrés. Ainsi, les risques inhérents à une certaine toxicité de la source sont réduits. Néanmoins, des études sur la toxicité des extraits devraient être réalisées avant leur utilisation dans différentes formulations alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques. Il serait également intéressant d'évaluer leurs propriétés biologiques, comme par exemple antimicrobiennes.

Enfin, la montée en échelle pilote de l'extraction assistée par ultrasons et du procédé intégré pourra être effectuée puisque ces procédés n'ont été réalisés qu'à l'échelle laboratoire. Ce scale-up permettrait d'évaluer la faisabilité de ces procédés à plus grande échelle.

# Bibliographie

- [1] Jenny GUSTAVSSON et al. *Global Food Losses and Food Waste*. 1<sup>er</sup> jan. 2011.
- [2] *United Nations Official Document-Transformer Notre Monde : Le Programme de Développement Durable À L'horizon 2030*. 9 jan. 2015.
- [3] Nadia MIRABELLA, Valentina CASTELLANI et Serenella SALA. « Current Options for the Valorization of Food Manufacturing Waste : A Review ». In : *Journal of Cleaner Production* 65 (15 fév. 2014), p. 28–41.
- [4] WHO Food FAO. *SAVE FOOD : Initiative Mondiale de Réduction Des Pertes et Du Gaspillage Alimentaires*. 27 fév. 2014.
- [5] Rajeev RAVINDRAN et Amit K. JAISWAL. « Exploitation of Food Industry Waste for High-Value Products ». In : *Trends in Biotechnology* 34.1 (jan. 2016), p. 58–69.
- [6] Hilde WIJNGAARD et al. « Techniques to Extract Bioactive Compounds from Food by-Products of Plant Origin ». In : *Food Research International. Functional Foods and Nutraceuticals* 46.2 (mai 2012), p. 505–513.
- [7] Winfried RUSSE et Markus SCHNAPPINGER. « Waste Related to the Food Industry : A Challenge in Material Loops ». In : *Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry*. Sous la dir. de Vasso OREOPOULOU et Winfried Russ. 3. Springer US, 2007, p. 1–13. ISBN : 978-0-387-33511-7 978-0-387-35766-9.
- [8] Jae Hac KO, Fan YANG et Qiyong XU. « The Impact of Compaction and Leachate Recirculation on Waste Degradation in Simulated Landfills ». In : *Bioresource Technology* 211 (juil. 2016), p. 72–79.
- [9] Francesca GIROTTO, Luca ALIBARDI et Raffaello COSSU. « Food Waste Generation and Industrial Uses : A Review ». In : *Waste Management. Urban Mining* 45 (nov. 2015), p. 32–41.
- [10] Chen LIU et al. « Food Waste in Japan : Trends, Current Practices and Key Challenges ». In : *Journal of Cleaner Production* 133 (1<sup>er</sup> oct. 2016), p. 557–564.

- [11] Sonil NANDA et al. « Gasification of Fruit Wastes and Agro-Food Residues in Supercritical Water ». In : *Energy Conversion and Management* 110 (15 fév. 2016), p. 296–306.
- [12] Stefan SHILEV et al. « Composting of Food and Agricultural Wastes ». In : *Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry*. Sous la dir. de Vasso OREOPOULOU et Winfried RUSSE. 3. Springer US, 2007, p. 283–301. ISBN : 978-0-387-33511-7 978-0-387-35766-9.
- [13] Lucie A. PFALTZGRAFF et al. « Food Waste Biomass : A Resource for High-Value Chemicals ». In : *Green Chemistry* 15.2 (2013), p. 307.
- [14] Charis M. GALANAKIS. « Recovery of High Added-Value Components from Food Wastes : Conventional, Emerging Technologies and Commercialized Applications ». In : *Trends in Food Science & Technology* 26.2 (août 2012), p. 68–87.
- [15] Charis M. GALANAKIS et Andreas SCHIEBER. « Editorial ». In : *Food Research International*. Recovery and Utilization of Valuable Compounds from Food Processing By-products 65, Part C (nov. 2014), p. 299–300.
- [16] EEE. *Directive 2008/98/CE Du Parlement Européen et Du Conseil*. 19 nov. 2008.
- [17] A SCHIEBER, F.C STINTZING et R CARLE. « By-Products of Plant Food Processing as a Source of Functional Compounds — Recent Developments ». In : *Trends in Food Science & Technology* 12.11 (nov. 2001), p. 401–413.
- [18] Fabio FAVA et al. « New Advances in the Integrated Management of Food Processing by-Products in Europe : Sustainable Exploitation of Fruit and Cereal Processing by-Products with the Production of New Food Products (NAMASTE EU) ». In : *New Biotechnology* 30.6 (25 sept. 2013), p. 647–655.
- [19] Cristiano G. SCHMIDT et al. « Rice Bran Protein-Based Films Enriched by Phenolic Extract of Fermented Rice Bran and Montmorillonite Clay ». In : *CyTA - Journal of Food* 13.2 (3 avr. 2015), p. 204–212.
- [20] Run Cang SUN et Jeremy TOMKINSON. « Characterization of Hemicelluloses Obtained by Classical and Ultrasonically Assisted Extractions from Wheat Straw ». In : *Carbohydrate Polymers* 50.3 (15 nov. 2002), p. 263–271.
- [21] Klaus FISCHER et Hans-Peter BIPP. « Generation of Organic Acids and Monosaccharides by Hydrolytic and Oxidative Transformation of Food Processing Residues ». In : *Bioresource Technology* 96.7 (mai 2005), p. 831–842.

- [22] Hilde Henny WIJNGAARD, Mélanie BALLAY et Nigel BRUNTON. « The Optimisation of Extraction of Antioxidants from Potato Peel by Pressurised Liquids ». In : *Food Chemistry* 133.4 (15 août 2012), p. 1123–1130.
- [23] Wanda KISIEL et Klaudia MICHALSKA. « Sesquiterpenoids and Phenolics from Roots of Cichorium Endivia Var. Crispum ». In : *Fitoterapia* 77.5 (juil. 2006), p. 354–357.
- [24] Prawta CHANTARO, Sakamon DEVAHASTIN et Naphaporn CHIEWCHAN. « Production of Antioxidant High Dietary Fiber Powder from Carrot Peels ». In : *LWT - Food Science and Technology* 41.10 (déc. 2008), p. 1987–1994.
- [25] Haitao LIU et al. « Antimicrobial and Antioxidant Activities of Cichorium Intybus Root Extract Using Orthogonal Matrix Design ». In : *Journal of Food Science* 78.2 (2013), p. M258–M263.
- [26] Barbara M. SCHMIDT et al. « Toxicological Evaluation of a Chicory Root Extract ». In : *Food and Chemical Toxicology* 45.7 (juil. 2007), p. 1131–1139.
- [27] K.J. PARK, R.A. de OLIVEIRA et F.P.R. BROD. « Drying Operational Parameters Influence on Chicory Roots Drying and Inulin Extraction ». In : *Food and Bioproducts Processing* 85.3 (sept. 2007), p. 184–192.
- [28] « Methods for Refining Vegetable Oils and Byproducts Thereof ». US6172248. Dick COPELAND et BELCHER. 2001.
- [29] Charis M. GALANAKIS, Eva TORNBERG et Vassilis GEKAS. « Recovery and Preservation of Phenols from Olive Waste in Ethanolic Extracts ». In : *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85.8 (2010), p. 1148–1155.
- [30] Leandro GALVAN D’ALESSANDRO et al. « Ultrasound Assisted Extraction of Polyphenols from Black Chokeberry ». In : *Separation and Purification Technology* 93 (1<sup>er</sup> juin 2012), p. 42–47.
- [31] Oleksii PARNIAKOV et al. « Extraction Assisted by Pulsed Electric Energy as a Potential Tool for Green and Sustainable Recovery of Nutritionally Valuable Compounds from Mango Peels ». In : *Food Chemistry* 192 (1<sup>er</sup> fév. 2016), p. 842–848.
- [32] Nejib HASNAOUI, Bernard WATHELET et Ana JIMÉNEZ-ARAUJO. « Valorization of Pomegranate Peel from 12 Cultivars : Dietary Fibre Composition, Antioxidant Capacity and Functional Properties ». In : *Food Chemistry* 160 (1<sup>er</sup> oct. 2014), p. 196–203.
- [33] Jihong WU et al. « Chemical Compositional Characterization of Some Apple Cultivars ». In : *Food Chemistry* 103.1 (2007), p. 88–93.

- [34] Daniella PINGRET et al. « Lab and Pilot-Scale Ultrasound-Assisted Water Extraction of Polyphenols from Apple Pomace ». In : *Journal of Food Engineering* 111.1 (juil. 2012), p. 73–81.
- [35] Naïma NEDJAR-ARROUME et al. « Bovine Hemoglobin : An Attractive Source of Antibacterial Peptides ». In : *Peptides* 29.6 (juin 2008), p. 969–977.
- [36] Reza TAHERGORABI et al. « Effect of Isoelectric Solubilization/Precipitation and Titanium Dioxide on Whitening and Texture of Proteins Recovered from Dark Chicken-Meat Processing by-Products ». In : *LWT - Food Science and Technology* 44.4 (mai 2011), p. 896–903.
- [37] C. K. GEHRING et al. « Functional and Nutritional Characteristics of Proteins and Lipids Recovered by Isoelectric Processing of Fish by-Products and Low-Value Fish : A Review ». In : *Food Chemistry* 124.2 (15 jan. 2011), p. 422–431.
- [38] Maria V. TZOUMAKI et al. « Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Chitin Nanocrystal Particles ». In : *Food Hydrocolloids* 25.6 (août 2011), p. 1521–1529.
- [39] Mayyada M. H. EL-SAYED et Howard A. CHASE. « Trends in Whey Protein Fractionation ». In : *Biotechnol Lett* 33.8 (19 mar. 2011), p. 1501–1511.
- [40] *Le Panorama Des IAA 2014 | Alim'agri*. 2014. URL : <http://agriculture.gouv.fr/industries-agroalimentaires-le-panorama-des-iaa-2014> (visité le 10/10/2016).
- [41] *Ministère de L'agriculture, de L'agroalimentaire et de La Forêt - Agreste - La Statistique, L'évaluation et La Prospective Agricole - Enquête Sur La Production de Déchets Non Dangereux Dans L'industrie*. Juil. 2010. URL : [http://agreste.agriculture.gouv.fr/\\_pages-html/enquete-sur-la-production-de/](http://agreste.agriculture.gouv.fr/_pages-html/enquete-sur-la-production-de/) (visité le 10/10/2016).
- [42] *Filières Fruits et Légumes En Nord-Pas-de-Calais-Picardie*. Mai 2016.
- [43] Federico FERIOLI et Luigi Filippo D'ANTUONO. « An Update Procedure for an Effective and Simultaneous Extraction of Sesquiterpene Lactones and Phenolics from Chicory ». In : *Food Chemistry* 135.1 (1<sup>er</sup> nov. 2012), p. 243–250.
- [44] Tsutomu WARASHINA et Toshio MIYASE. « Sesquiterpenes from the Roots of *Cichorium Endivia* ». In : *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 56.10 (2008), p. 1445–1451.

- [45] Wanda KISIEL et Klaudia ZIELIŃSKA. « Guaianolides from *Cichorium Intybus* and Structure Revision of *Cichorium* Sesquiterpene Lactones ». In : *Phytochemistry* 57.4 (juin 2001), p. 523–527.
- [46] Angeline M. PETERS et Aart VAN AMERONGEN. « Sesquiterpene Lactones in Chicory (*Cichorium Intybus* L.) : Distribution in Chicory and Effect of Storage ». In : *Food Research International* 29 (5–6 juin 1996), p. 439–444.
- [47] *Agriculture et Agro-Alimentaire Dans Le Nord-Pas de Calais. Chiffres et Cartes 2012*. 2012.
- [48] Harsh Pal BAIS et G A RAVISHANKAR. « *Cichorium Intybus* L – Cultivation, Processing, Utility, Value Addition and Biotechnology, with an Emphasis on Current Status and Future Prospects ». In : *Journal of the Science of Food and Agriculture* 81.5 (2001), p. 467–484.
- [49] A. JURGOŃSKI et al. « Composition of Chicory Root, Peel, Seed and Leaf Ethanol Extracts and Biological Properties of Their Non-Inulin Fractions ». In : *Food Technology and Biotechnology* 49.1 (2011), p. 40–47.
- [50] Chris VAN WAES et al. « A Rapid Determination of the Total Sugar Content and the Average Inulin Chain Length in Roots of Chicory (*Cichorium intybus*L) ». In : *J. Sci. Food Agric.* 76.1 (1998), p. 107–110.
- [51] Zhenzhou ZHU et al. « Pilot Scale Inulin Extraction from Chicory Roots Assisted by Pulsed Electric Fields ». In : *International Journal of Food Science & Technology* 47.7 (2012), p. 1361–1368.
- [52] D. MEYER et al. « Inulin as Texture Modifier in Dairy Products ». In : *Food Hydrocolloids* 25.8 (déc. 2011), p. 1881–1890.
- [53] Joanna MILALA et al. « Composition and Properties of Chicory Extracts Rich in Fructans and Polyphenols ». In : *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 59.1 (2009), p. 35–43.
- [54] Juliana Tófano C. LEITE TONELI et al. « Optimization of a Physical Concentration Process for Inulin ». In : *Journal of Food Engineering* 80.3 (juin 2007), p. 832–838.
- [55] K.V. LOGINOVA et al. « Acceleration of Soluble Matter Extraction from Chicory with Pulsed Electric Fields ». In : *Journal of Food Engineering* 96.3 (fév. 2010), p. 374–379.
- [56] E. RICCA et al. « Inulin Extraction from Chicory Roots : Transport Phenomena and Optimization ». In : *Journal of Biotechnology* 150, Supplement (nov. 2010), p. 324.

- [57] Wieland PESCHEL et al. « An Industrial Approach in the Search of Natural Antioxidants from Vegetable and Fruit Wastes ». In : *Food Chemistry* 97.1 (juil. 2006), p. 137–150.
- [58] Honorine WILLEMAN et al. « A Method for the Simultaneous Determination of Chlorogenic Acid and Sesquiterpene Lactone Content in Industrial Chicory Root Foodstuffs ». In : *The Scientific World Journal* 2014 (4 déc. 2014), e583180.
- [59] Jan-Willem de KRAKER et al. « Hydroxylation of Sesquiterpenes by Enzymes from Chicory (*Cichorium Intybus* L.) Roots ». In : *Tetrahedron* 59.3 (13 jan. 2003), p. 409–418.
- [60] *Fabrication de La Chicorée*. URL : <http://www.leroux.fr/fabrication/> (visité le 13/10/2016).
- [61] *L'observatoire National Des Ressources En Biomasse - Évaluation Des Ressources Disponibles En France*. Déc. 2015.
- [62] A SCHIEBER et Marleny D.A. SALDAÑA. « Potato Peels : A Source of Nutritionally and Pharmacologically Interesting Compounds ». In : *Food. Global Sciences book* (2009).
- [63] Zhi-Gang WU et al. « Isolation, Identification and Quantification of Unsaturated Fatty Acids, Amides, Phenolic Compounds and Glycoalkaloids from Potato Peel ». In : *Food Chemistry* 135.4 (15 déc. 2012), p. 2425–2429.
- [64] Mendel FRIEDMAN. « Potato Glycoalkaloids and Metabolites : Roles in the Plant and in the Diet ». In : *J. Agric. Food Chem.* 54.23 (1<sup>er</sup> nov. 2006), p. 8655–8681.
- [65] Irina I. KOLEVA et al. « Alkaloids in the Human Food Chain – Natural Occurrence and Possible Adverse Effects ». In : *Molecular Nutrition & Food Research* 56.1 (2012), p. 30–52.
- [66] Ioana IGNAT, Irina VOLF et Valentin I. POPA. « A Critical Review of Methods for Characterisation of Polyphenolic Compounds in Fruits and Vegetables ». In : *Food Chemistry* 126.4 (15 juin 2011), p. 1821–1835.
- [67] Marian NACZK et Fereidoon SHAHIDI. « Phenolics in Cereals, Fruits and Vegetables : Occurrence, Extraction and Analysis ». In : *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 41.5 (28 août 2006), p. 1523–1542.
- [68] Marian NACZK et Fereidoon SHAHIDI. « Extraction and Analysis of Phenolics in Food ». In : *Journal of Chromatography A* 1054 (1–2 29 oct. 2004), p. 95–111.
- [69] Claudine MANACH et al. « Polyphenols : Food Sources and Bioavailability ». In : *Am J Clin Nutr* 79.5 (5 jan. 2004), p. 727–747. pmid : 15113710.

- [70] Hasna EL GHARRAS. « Polyphenols : Food Sources, Properties and Applications – a Review ». In : *International Journal of Food Science & Technology* 44.12 (2009), p. 2512–2518.
- [71] G. ANDRICH et al. « Extraction Kinetics of Natural Antioxidants from Potato Industry by-Products ». In : *France In the 6th International Symposium on Supercritical Fluids*. 2003, p. 159–163.
- [72] Fereidoon SHAHIDI et Priyatharini AMBIGAIPALAN. « Phenolics and Polyphenolics in Foods, Beverages and Spices : Antioxidant Activity and Health Effects – A Review ». In : *Journal of Functional Foods*. Natural Antioxidants 18, Part B (oct. 2015), p. 820–897.
- [73] Pascale M. GOUPY et al. « Identification and Localization of Hydroxycinnamoyl and Flavonol Derivatives from Endive (*Cichorium Endivia* L. Cv. Geante Maraichere) Leaves ». In : *J. Agric. Food Chem.* 38.12 (1<sup>er</sup> déc. 1990), p. 2116–2121.
- [74] Michael N CLIFFORD. « Chlorogenic Acids and Other Cinnamates – Nature, Occurrence, Dietary Burden, Absorption and Metabolism ». In : *Journal of the Science of Food and Agriculture* 80.7 (2000), p. 1033–1043.
- [75] Krzysztof KRYGIER, Frank SOSULSKI et Lawrence HOGGE. « Free, Esterified, and Insoluble-Bound Phenolic Acids. 1. Extraction and Purification Procedure ». In : *J. Agric. Food Chem.* 30.2 (1<sup>er</sup> mar. 1982), p. 330–334.
- [76] I. LEMPEREUR, X. ROUAU et J. ABECASSIS. « Genetic and Agronomic Variation in Arabinoxylan and Ferulic Acid Contents of Durum Wheat (*Triticum durum*L.) Grain and Its Milling Fractions ». In : *Journal of Cereal Science* 25.2 (1<sup>er</sup> mar. 1997), p. 103–110.
- [77] L. BAVARESCO. « Role of Viticultural Factors on Stilbene Concentrations of Grapes and Wine ». In : *Drugs under Experimental and Clinical Research* 29 (5-6 2003), p. 181–187.
- [78] Manjeshwar S. BALIGA, Sreelatha MELETH et Santosh K. KATIYAR. « Growth Inhibitory and Antimetastatic Effect of Green Tea Polyphenols on Metastasis-Specific Mouse Mammary Carcinoma 4T1 Cells In Vitro and In Vivo Systems ». In : *Clin Cancer Res* 11.5 (1<sup>er</sup> mar. 2005), p. 1918–1927. pmid : 15756018.
- [79] A. BERTELLI et al. « Plasma and Tissue Resveratrol Concentrations and Pharmacological Activity ». In : *Drugs under Experimental and Clinical Research* 24.3 (1998), p. 133–138.
- [80] Krishna P.I. BHAT et John M. PEZZUTO. « Cancer Chemopreventive Activity of Resveratrol ». In : *Annals of the New York Academy of Sciences* 957.1 (1<sup>er</sup> mai 2002), p. 210–229.

- [81] Fereidoon SHAHIDI et Marian NACZK. *Phenolics in Food and Nutraceuticals*. OCLC : 65519079. Boca Raton, Fla. ; London : CRC, 2004. ISBN : 978-0-203-50873-2 978-1-58716-138-4 978-1-280-51721-1.
- [82] Bianna EISEN, Yael UNGAR et Eyal SHIMONI. « Stability of Isoflavones in Soy Milk Stored at Elevated and Ambient Temperatures ». In : *J. Agric. Food Chem.* 51.8 (1<sup>er</sup> avr. 2003), p. 2212–2215.
- [83] G. MAZZA, J.E. CACACE et C.D. KAY. « Methods of Analysis for Anthocyanins in Plants and Biological Fluids ». In : *Journal of AOAC International* 87.1 (2004), p. 129–145.
- [84] R. BROUILLARD, F. GEORGE et A. FOUGEROUSSE. « Polyphenols Produced during Red Wine Ageing ». In : *BioFactors* 6.4 (1<sup>er</sup> jan. 1997), p. 403–410.
- [85] Nour-Eddine Es-SAFI, Véronique CHEYNIER et Michel MOUTOUNET. « Interactions between Cyanidin 3-O-Glucoside and Furfural Derivatives and Their Impact on Food Color Changes ». In : *J. Agric. Food Chem.* 50.20 (1<sup>er</sup> sept. 2002), p. 5586–5595.
- [86] Sylvain GUYOT, Nathalie MARNET et Jean-François DRILLEAU. « Thiolytic-HPLC Characterization of Apple Procyanidins Covering a Large Range of Polymerization States ». In : *J. Agric. Food Chem.* 49.1 (1<sup>er</sup> jan. 2001), p. 14–20.
- [87] Salka Elbøl RASMUSSEN et al. « Dietary Proanthocyanidins : Occurrence, Dietary Intake, Bioavailability, and Protection against Cardiovascular Disease ». In : *Mol. Nutr. Food Res.* 49.2 (1<sup>er</sup> fév. 2005), p. 159–174.
- [88] Cristina M. SABLIOV et al. « Effects of Temperature and UV Light on Degradation of  $\alpha$ -Tocopherol in Free and Dissolved Form ». In : *J Am Oil Chem Soc* 86.9 (21 juin 2009), p. 895.
- [89] Farid CHEMAT, Maryline Abert VIAN et Giancarlo CRAVOTTO. « Green Extraction of Natural Products : Concept and Principles ». In : *International Journal of Molecular Sciences* 13.7 (11 juil. 2012), p. 8615–8627.
- [90] Jean LEYBROS et Pierre FRÉMEAUX. « Extraction Solide-Liquide. Aspects Théoriques ». In : *Les Techniques de l'ingénieur* (10 sept. 1990).
- [91] K. DIBERT, E. CROS et J. ANDRIEU. « Solvent Extraction of Oil and Chlorogenic Acid from Green Coffee Part I : Equilibrium Data ». In : *Journal of Food Engineering* 10.1 (1<sup>er</sup> jan. 1989), p. 1–11.
- [92] Rachel POIROT. « Extraction Solide-Liquide et Dimensionnement Industriel ». 13 déc. 2007.

- [93] J. E. CACACE et G. MAZZA. « Mass Transfer Process during Extraction of Phenolic Compounds from Milled Berries ». In : *Journal of Food Engineering* 59.4 (oct. 2003), p. 379–389.
- [94] Mady CISSÉ et al. « Aqueous Extraction of Anthocyanins from Hibiscus Sabdariffa : Experimental Kinetics and Modeling ». In : *Journal of Food Engineering* 109.1 (mar. 2012), p. 16–21.
- [95] R. WONGKITTIPONG et al. « Solid–liquid Extraction of Andrographolide from Plants—experimental Study, Kinetic Reaction and Model ». In : *Separation and Purification Technology* 40.2 (1<sup>er</sup> déc. 2004), p. 147–154.
- [96] M. PELEG. « An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves ». In : *Journal of Food Science* 53.4 (1<sup>er</sup> juil. 1988), p. 1216–1217.
- [97] Ana BUCIĆ-KOJIĆ et al. « Study of Solid–liquid Extraction Kinetics of Total Polyphenols from Grape Seeds ». In : *Journal of Food Engineering* 81.1 (juil. 2007), p. 236–242.
- [98] Antonio VEGA-GÁLVEZ et al. « Mathematical Modelling of Mass Transfer during Rehydration Process of Aloe Vera (Aloe Barbadensis Miller) ». In : *Food and Bioproducts Processing* 87.4 (1<sup>er</sup> déc. 2009), p. 254–260.
- [99] Ronald Ross WATSON. *Polyphenols in Plants : Isolation, Purification and Extract Preparation*. Academic Press, 17 jan. 2014. 368 p. ISBN : 978-0-12-398491-3.
- [100] Simon BOTH, Farid CHEMAT et Jochen STRUBE. « Extraction of Polyphenols from Black Tea – Conventional and Ultrasound Assisted Extraction ». In : *Ultrasonics Sonochemistry* 21.3 (mai 2014), p. 1030–1034.
- [101] Alice MEULLEMIESTRE et al. « Microwave, Ultrasound, Thermal Treatments, and Bead Milling as Intensification Techniques for Extraction of Lipids from Oleaginous *Yarrowia Lipolytica* Yeast for a Biojetfuel Application ». In : *Bioresource Technology* 211 (juil. 2016), p. 190–199.
- [102] Giorgia SPIGNO, Lorenza TRAMELLI et Dante Marco DE FAVERI. « Effects of Extraction Time, Temperature and Solvent on Concentration and Antioxidant Activity of Grape Marc Phenolics ». In : *Journal of Food Engineering* 81.1 (juil. 2007), p. 200–208.
- [103] Fayad Z. SHEABAR et Ishak NEEMAN. « Separation and Concentration of Natural Antioxidants from the Rape of Olives ». In : *J Am Oil Chem Soc* 65.6 (1987), p. 990–993.
- [104] Pekka LEHTINEN et Simo LAAKSO. « Effect of Extraction Conditions on the Recovery and Potency of Antioxidants in Oat Fiber ». In : *J. Agric. Food Chem.* 46.12 (1<sup>er</sup> déc. 1998), p. 4842–4845.

- [105] F BONILLA et al. « Extraction of Phenolic Compounds from Red Grape Marc for Use as Food Lipid Antioxidants ». In : *Food Chemistry* 66.2 (août 1999), p. 209–215.
- [106] M. PINELO et al. « Extraction of Antioxidant Phenolics from Almond Hulls (*Prunus Amygdalus*) and Pine Sawdust (*Pinus Pinaster*) ». In : *Food Chemistry* 85.2 (avr. 2004), p. 267–273.
- [107] Yusuf YILMAZ et Romeo T. TOLEDO. « Oxygen Radical Absorbance Capacities of Grape/Wine Industry Byproducts and Effect of Solvent Type on Extraction of Grape Seed Polyphenols ». In : *Journal of Food Composition and Analysis* 19.1 (fév. 2006), p. 41–48.
- [108] Sumate BOONKIRD, Chada PHISALAPHONG et Muenduen PHISALAPHONG. « Ultrasound-Assisted Extraction of Capsaicinoids from *Capsicum Frutescens* on a Lab- and Pilot-Plant Scale ». In : *Ultrasonics Sonochemistry* 15.6 (sept. 2008), p. 1075–1079.
- [109] K. Nagendra PRASAD et al. « Effects of High Pressure Extraction on the Extraction Yield, Total Phenolic Content and Antioxidant Activity of Longan Fruit Pericarp ». In : *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 10.2 (avr. 2009), p. 155–159.
- [110] José A. LARRAURI, Concepción SÁNCHEZ-MORENO et Fulgencio SAURACALIXTO. « Effect of Temperature on the Free Radical Scavenging Capacity of Extracts from Red and White Grape Pomace Peels ». In : *J. Agric. Food Chem.* 46.7 (1<sup>er</sup> juil. 1998), p. 2694–2697.
- [111] Ulrike A. FISCHER, Reinhold CARLE et Dietmar R. KAMMERER. « Thermal Stability of Anthocyanins and Colourless Phenolics in Pomegranate (*Punica Granatum* L.) Juices and Model Solutions ». In : *Food Chemistry* 138 (2–3 1<sup>er</sup> juin 2013), p. 1800–1809.
- [112] Carolina Pereira KECHINSKI et al. « Degradation Kinetics of Anthocyanin in Blueberry Juice during Thermal Treatment ». In : *Journal of Food Science* 75.2 (1<sup>er</sup> mar. 2010), p. C173–C176.
- [113] Cecilia SPARR ESKILSSON et Erland BJÖRKLUND. « Analytical-Scale Microwave-Assisted Extraction ». In : *Journal of Chromatography A. Preconcentration and Sample Enrichment Techniques* 902.1 (24 nov. 2000), p. 227–250.
- [114] M. D LUQUE DE CASTRO et L. E GARCÍA-AYUSO. « Soxhlet Extraction of Solid Materials : An Outdated Technique with a Promising Innovative Future ». In : *Analytica Chimica Acta* 369 (1–2 10 août 1998), p. 1–10.
- [115] Petko Ivanov PENCHEV. « Étude Des Procédés D'extraction et de Purification de Produits Bioactifs À Partir de Plantes Par Couplage de Techniques Séparatives À Basses et Hautes Pressions ». 20 juil. 2010.

- [116] Lian-Ming SUN et Francis MEUNIER. « Adsorption, Aspects Théoriques ». In : *Techniques de l'Ingénieur*. traité Génie des Procédés J2730 (10 mar. 2003).
- [117] Didier RONZE. *Introduction au génie des procédés*. OCLC : 269254448. Paris : Editions Tec & Doc : Lavoisier, 2008. ISBN : 978-2-7430-1066-9.
- [118] Guy ALBAGNAC. *Technologies de transformation des fruits*. OCLC : 890327438. Paris : Lavoisier, 2002. ISBN : 978-2-7430-0505-4.
- [119] R CALVET. « Adsorption of Organic Chemicals in Soils. » In : *Environ Health Perspect* 83 (nov. 1989), p. 145–177. pmid : 2695323.
- [120] Timothy J. BURAN et al. « Adsorption/Desorption Characteristics and Separation of Anthocyanins and Polyphenols from Blueberries Using Macroporous Adsorbent Resins ». In : *Journal of Food Engineering* 128 (mai 2014), p. 167–173.
- [121] Andreas SCHIEBER et al. « A New Process for the Combined Recovery of Pectin and Phenolic Compounds from Apple Pomace ». In : *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 4.1 (mar. 2003), p. 99–107.
- [122] Alberto SCOMA et al. « A Physicochemical–biotechnological Approach for an Integrated Valorization of Olive Mill Wastewater ». In : *Bioresource Technology* 102.22 (nov. 2011), p. 10273–10279.
- [123] « Porous Polymers with Ionic Functional Groups Based on Polyfunctional Methacrylates ». US3767600 A. R. ALBRIGHT. 23 oct. 1973.
- [124] « Enrichment And/Or Separation of an Organic Compound by Adsorption Processes ». GUSTAFSON. 29 sept. 1970.
- [125] Akio YANAGIDA, Toshihiko SHOJI et Tomomasa KANDA. « Characterization of Polymerized Polyphenols by Size-Exclusion HPLC ». In : *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* 66.9 (1<sup>er</sup> jan. 2002), p. 1972–1975. pmid : 12400702.
- [126] Akio YANAGIDA, Toshihiko SHOJI et Yoichi SHIBUSAWA. « Separation of Proanthocyanidins by Degree of Polymerization by Means of Size-Exclusion Chromatography and Related Techniques ». In : *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*. Size-Exclusion Chromatography 56 (1–3 30 juin 2003), p. 311–322.
- [127] Pierre MAFART et Emile BÉLIARD. *Génie industriel alimentaire. T. 2 : Techniques séparatives*. OCLC : 257936501. Paris : Technique et Documentation - Lavoisier [u.a.], 1992. 273 p. ISBN : 978-2-85206-808-7.

- [128] M. LAZAROVA et K. DIMITROV. « Selective Recovery of Alkaloids from *Glau-cium Flavum Crantz* Using Integrated Process Extraction-Pertraction ». In : *Separation Science and Technology* 44.1 (9 jan. 2009), p. 227–242.
- [129] Rajesh KRISHNAN et Girish B. MARU. « Isolation and Analyses of Polymeric Polyphenol Fractions from Black Tea ». In : *Food Chemistry* 94.3 (fév. 2006), p. 331–340.
- [130] Teris A. van BEEK et al. « Recent Developments in the Rapid Analysis of Plants and Tracking Their Bioactive Constituents ». In : *Phytochem Rev* 8.2 (4 mar. 2009), p. 387–399.
- [131] Frederico NAVE, Maria João CABRITA et Cristina Teixeira da COSTA. « Use of Solid-Supported Liquid–liquid Extraction in the Analysis of Polyphenols in Wine ». In : *Journal of Chromatography A* 1169 (1–2 26 oct. 2007), p. 23–30.
- [132] Paul T. ANASTAS et John C. WARNER. *Green Chemistry : Theory and Practice*. Reprint. Oxford England ; New York : OUP USA, 25 mai 2000. 148 p. ISBN : 978-0-19-850698-0.
- [133] Paul T. ANASTAS et Julie B. ZIMMERMAN. « Peer Reviewed : Design Through the 12 Principles of Green Engineering ». In : *Environ. Sci. Technol.* 37.5 (1<sup>er</sup> mar. 2003), 94A–101A.
- [134] Paul ANASTAS et Nicolas EGHBALI. « Green Chemistry : Principles and Practice ». In : *Chem. Soc. Rev.* 39.1 (14 déc. 2009), p. 301–312.
- [135] Paul T. ANASTAS, Lauren G. HEINE et Tracy C. WILLIAMSON. « Green Engineering : Introduction ». In : *Green Engineering*. T. 766. ACS Symposium Series 766. American Chemical Society, 9 nov. 2000, p. 1–5. ISBN : 978-0-8412-3677-6.
- [136] Natacha ROMBAUT et al. « Green Extraction Processes of Natural Products as Tools for Biorefinery ». In : *Biofuels, Bioprod. Bioref* 8.4 (1<sup>er</sup> juil. 2014), p. 530–544.
- [137] Charis M. GALANAKIS. « Emerging Technologies for the Production of Nutraceuticals from Agricultural by-Products : A Viewpoint of Opportunities and Challenges ». In : *Food and Bioproducts Processing* 91.4 (oct. 2013), p. 575–579.
- [138] M. JACOTET-NAVARRO et al. « Towards a “dry” Bio-Refinery without Solvents or Added Water Using Microwaves and Ultrasound for Total Valorization of Fruit and Vegetable by-Products ». In : *Green Chem.* (2016).

- [139] X. Yu et al. « A New Way for the Oil Plant Biomass Valorization : Polyphenols and Proteins Extraction from Rapeseed Stems and Leaves Assisted by Pulsed Electric Fields ». In : *Industrial Crops and Products* 74 (15 nov. 2015), p. 309–318.
- [140] Farid CHEMAT, ZILL-E-HUMA et Muhammed Kamran KHAN. « Applications of Ultrasound in Food Technology : Processing, Preservation and Extraction ». In : *Ultrasonics Sonochemistry* 18.4 (juil. 2011), p. 813–835.
- [141] O. PARNIAKOV et al. « Ultrasound-Assisted Green Solvent Extraction of High-Added Value Compounds from Microalgae *Nannochloropsis* Spp. » In : *Bioresource Technology* 198 (déc. 2015), p. 262–267.
- [142] Yolanda PICÓ. « Ultrasound-Assisted Extraction for Food and Environmental Samples ». In : *TrAC Trends in Analytical Chemistry. Highlights in Sample Preparation (for Food and Environmental Analysis)* 43 (fév. 2013), p. 84–99.
- [143] Antonietta BAIANO et al. « Single and Interactive Effects of Process Variables on Microwave-Assisted and Conventional Extractions of Antioxidants from Vegetable Solid Wastes ». In : *Journal of Food Engineering* 120 (jan. 2014), p. 135–145.
- [144] Mohamed KOUBAA et al. « Oilseed Treatment by Ultrasounds and Microwaves to Improve Oil Yield and Quality : An Overview ». In : *Food Research International* 85 (juil. 2016), p. 59–66.
- [145] Bahar ALIAKBARIAN et al. « Extraction of Antioxidants from Winery Wastes Using Subcritical Water ». In : *The Journal of Supercritical Fluids* 65 (mai 2012), p. 18–24.
- [146] Gianpaolo ANDRICH et al. « Supercritical Fluid Extraction in Sunflower Seed Technology ». In : *European Journal of Lipid Science and Technology* 103.3 (2001), p. 151–157.
- [147] Nejia HERZI et al. « Comparison of Different Methods for Extraction from *Tetraclinis Articulata* : Yield, Chemical Composition and Antioxidant Activity ». In : *Food Chemistry* 141.4 (15 déc. 2013), p. 3537–3545.
- [148] Steven B HAWTHORNE et al. « Comparisons of Soxhlet Extraction, Pressurized Liquid Extraction, Supercritical Fluid Extraction and Subcritical Water Extraction for Environmental Solids : Recovery, Selectivity and Effects on Sample Matrix ». In : *Journal of Chromatography A* 892 (1–2 15 sept. 2000), p. 421–433.
- [149] Arwa MUSTAFA, Leire Mijangos TREVINO et Charlotta TURNER. « Pressurized Hot Ethanol Extraction of Carotenoids from Carrot By-Products ». In : *Molecules* 17.12 (10 fév. 2012), p. 1809–1818.

- [150] L RAMOS, E.M KRISTENSON et U.A.Th BRINKMAN. « Current Use of Pressurised Liquid Extraction and Subcritical Water Extraction in Environmental Analysis ». In : *Journal of Chromatography A* 975.1 (25 oct. 2002), p. 3–29.
- [151] Francisco J. BARBA et al. « Current Applications and New Opportunities for the Use of Pulsed Electric Fields in Food Science and Industry ». In : *Food Research International*. Innovative food processing technologies : chemical, nutritional and microbiological aspects 77, Part 4 (nov. 2015), p. 773–798.
- [152] N. LÓPEZ et al. « Effects of Pulsed Electric Fields on the Extraction of Phenolic Compounds during the Fermentation of Must of Tempranillo Grapes ». In : *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 9.4 (oct. 2008), p. 477–482.
- [153] Noelia LÓPEZ et al. « Enhancement of the Solid-Liquid Extraction of Sucrose from Sugar Beet (*Beta Vulgaris*) by Pulsed Electric Fields ». In : *LWT - Food Science and Technology* 42.10 (déc. 2009), p. 1674–1680.
- [154] Francisco J. BARBA et al. « Potential Use of Pulsed Electric Technologies and Ultrasounds to Improve the Recovery of High-Added Value Compounds from Blackberries ». In : *Journal of Food Engineering*. Food Science and Technology for a Sustainable Bioeconomy \_ ISEKI\_Food 2014 167, Part A (déc. 2015), p. 38–44.
- [155] Sylène BRIANCEAU et al. « High Voltage Electric Discharges Assisted Extraction of Phenolic Compounds from Grape Stems : Effect of Processing Parameters on Flavan-3-Ols, Flavonols and Stilbenes Recovery ». In : *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 35 (juin 2016), p. 67–74.
- [156] Amine MOUBARIK, Kamal EL-BELGHITI et Eugene VOROBIEV. « Kinetic Model of Solute Aqueous Extraction from Fennel (*Foeniculum Vulgare*) Treated by Pulsed Electric Field, Electrical Discharges and Ultrasonic Irradiations ». In : *Food and Bioproducts Processing* 89.4 (oct. 2011), p. 356–361.
- [157] Leandro GALVÁN D’ALESSANDRO et al. « Integrated Process Extraction–adsorption for Selective Recovery of Antioxidant Phenolics from *Aronia Melanocarpa* Berries ». In : *Separation and Purification Technology* 120 (13 déc. 2013), p. 92–101.
- [158] Eleni KALAMARA, Athanasia M. GOULA et Konstantinos G. ADAMOPOULOS. « An Integrated Process for Utilization of Pomegranate Wastes — Seeds ». In : *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 27 (fév. 2015), p. 144–153.

- [159] Min ZHANG et al. « In-Situ Extraction and Separation of Salvianolic Acid B from *Salvia Miltiorrhiza* Bunge by Integrated Expanded Bed Adsorption ». In : *Separation and Purification Technology* 80.3 (18 août 2011), p. 677–682.
- [160] Christian PÉTRIER, Nicolas GONDREXON et Primius BOLDO. *Les Ultrasons et La Sonochimie-Techniques de L'ingénieur*. 1<sup>er</sup> oct. 2008.
- [161] Muthupandian ASHOKKUMAR. « The Characterization of Acoustic Cavitation Bubbles – An Overview ». In : *Ultrasonics Sonochemistry* 18.4 (juil. 2011), p. 864–872.
- [162] Francisco J. BARBA et al. « Green Alternative Methods for the Extraction of Antioxidant Bioactive Compounds from Winery Wastes and by-Products : A Review ». In : *Trends in Food Science & Technology* 49 (mar. 2016), p. 96–109.
- [163] T.J. MASON, L. PANIWNKYK et J.P. LORIMER. « The Uses of Ultrasound in Food Technology ». In : *Ultrasonics Sonochemistry* 3.3 (nov. 1996), S253–S260.
- [164] M. D. ESCLAPEZ et al. « Ultrasound-Assisted Extraction of Natural Products ». In : *Food Eng Rev* 3.2 (3 mai 2011), p. 108.
- [165] Maricela TOMA et al. « Investigation of the Effects of Ultrasound on Vegetal Tissues during Solvent Extraction ». In : *Ultrasonics Sonochemistry* 8.2 (avr. 2001), p. 137–142.
- [166] Elena ROSELLÓ-SOTO et al. « Emerging Opportunities for the Effective Valorization of Wastes and by-Products Generated during Olive Oil Production Process : Non-Conventional Methods for the Recovery of High-Added Value Compounds ». In : *Trends in Food Science & Technology* 45.2 (oct. 2015), p. 296–310.
- [167] Farid CEMAT et al. « Ultrasound Assisted Extraction of Food and Natural Products. Mechanisms, Techniques, Combinations, Protocols and Applications. A Review ». In : *Ultrasonics Sonochemistry* 34 (jan. 2017), p. 540–560.
- [168] Mircea VINATORU. « An Overview of the Ultrasonically Assisted Extraction of Bioactive Principles from Herbs ». In : *Ultrasonics Sonochemistry* 8.3 (juil. 2001), p. 303–313.
- [169] Matthieu VIROT et al. « Towards the Industrial Production of Antioxidants from Food Processing by-Products with Ultrasound-Assisted Extraction ». In : *Ultrasonics Sonochemistry* 17.6 (août 2010), p. 1066–1074.

- [170] Ramiro Ariel CARCIOCHI, Leandro GALVÁN D'ALESSANDRO et Guillermo Daniel MANRIQUE. « Effect of Roasting Conditions on the Antioxidant Compounds of Quinoa Seeds ». In : *Int J Food Sci Technol* 51.4 (1<sup>er</sup> avr. 2016), p. 1018–1025.
- [171] Leandro GALVÁN D'ALESSANDRO et al. « Kinetics of Ultrasound Assisted Extraction of Anthocyanins from Aronia Melanocarpa (Black Chokeberry) Wastes ». In : *Chemical Engineering Research and Design. Green Processes and Eco-technologies* 92.10 (oct. 2014), p. 1818–1826.
- [172] Farid DAHMOUNE et al. « Optimization of Microwave-Assisted Extraction of Polyphenols from Myrtus Communis L. Leaves ». In : *Food Chemistry* 166 (1<sup>er</sup> jan. 2015), p. 585–595.
- [173] Jiangfeng SONG et al. « Optimized Microwave-Assisted Extraction of Total Phenolics (TP) from Ipomoea Batatas Leaves and Its Antioxidant Activity ». In : *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 12.3 (juil. 2011), p. 282–287.
- [174] Farid CHEMAT. *Éco-extraction du végétal : procédés innovants et solvants alternatifs*. Paris : Dunod : France Éco-extraction, 2011. ISBN : 978-2-10-056543-6 2-10-056543-5.
- [175] Martine POUX, P COGNET et C GOURDON. « Génie Des Procédés Durables, Du Concept À La Concrétisation Industrielle. » In : *L'usine nouvelle*, Dunod Paris. 2010. ISBN : 978-2-10-051605-6.
- [176] Jawad AHMAD et T. A. G. LANGRISH. « Optimisation of Total Phenolic Acids Extraction from Mandarin Peels Using Microwave Energy : The Importance of the Maillard Reaction ». In : *Journal of Food Engineering* 109.1 (mar. 2012), p. 162–174.
- [177] Katarzyna MADEJ. « Microwave-Assisted and Cloud-Point Extraction in Determination of Drugs and Other Bioactive Compounds ». In : *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28.4 (avr. 2009), p. 436–446.
- [178] Balunkeswar NAYAK et al. « Comparison of Microwave, Ultrasound and Accelerated-Assisted Solvent Extraction for Recovery of Polyphenols from Citrus Sinensis Peels ». In : *Food Chemistry* 187 (15 nov. 2015), p. 507–516.
- [179] Miguel HERRERO, Alejandro CIFUENTES et Elena IBAÑEZ. « Sub- and Supercritical Fluid Extraction of Functional Ingredients from Different Natural Sources : Plants, Food-by-Products, Algae and Microalgae : A Review ». In : *Food Chemistry* 98.1 (2006), p. 136–148.

- [180] P. E. HEGEL et al. « Influence of Pretreatments for Extraction of Lipids from Yeast by Using Supercritical Carbon Dioxide and Ethanol as Co-solvent ». In : *The Journal of Supercritical Fluids* 58.1 (août 2011), p. 68–78.
- [181] G. ANGELOV et al. « Optimizing the Process of Supercritical Extraction of Lemon Balm (*Melissa Officinalis* L.) » In : *Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences* 63.8 (2010), p. 1141–1146.
- [182] Nejia HERZI et al. « Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of *Tetraclinis Articulata* : Chemical Composition, Antioxidant Activity and Mathematical Modeling ». In : *The Journal of Supercritical Fluids* 82 (oct. 2013), p. 72–82.
- [183] R.M. ALONSO-SALCES et al. « Pressurized Liquid Extraction for the Determination of Polyphenols in Apple ». In : *Journal of Chromatography A* 933 (1–2 9 nov. 2001), p. 37–43.
- [184] « Isolation of Polyphenolic Compounds from Fruits or Vegetables Utilizing Sub-Critical Water Extraction ». US7208181 B1. Jerry W. KING et Richard D. GRABIEL. 24 avr. 2007.
- [185] Anita PIASEK et al. « The Influence of Sterilization with EnbioJet Microwave Flow Pasteurizer on Composition and Bioactivity of Aronia and Blue-Berried Honeysuckle Juices ». In : *Journal of Food Composition and Analysis*. 6th International Congress on Pigments in Food—Chemical, Biological and Technological Aspects 24.6 (sept. 2011), p. 880–888.
- [186] R. CARABIAS-MARTÍNEZ et al. « Pressurized Liquid Extraction in the Analysis of Food and Biological Samples ». In : *Journal of Chromatography A* 1089 (1–2 30 sept. 2005), p. 1–17.
- [187] Antonio NIETO et al. « Pressurized Liquid Extraction : A Useful Technique to Extract Pharmaceuticals and Personal-Care Products from Sewage Sludge ». In : *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. Green analytical chemistry 29.7 (juil. 2010), p. 752–764.
- [188] Branimir PAVLIĆ et al. « Isolation of Coriander (*Coriandrum Sativum* L.) Essential Oil by Green Extractions versus Traditional Techniques ». In : *The Journal of Supercritical Fluids* 99 (avr. 2015), p. 23–28.
- [189] Farid CHEMAT et al. « Solvent-Free Extraction of Food and Natural Products ». In : *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. Green Extraction Techniques 71 (sept. 2015), p. 157–168.
- [190] Eugene VOROBIEV et Nikolai LBOVKA. « Enhanced Extraction from Solid Foods and Biosuspensions by Pulsed Electrical Energy ». In : *Food Eng. Rev.* 2.2 (18 avr. 2010), p. 95–108.

- [191] Alexander GOLBERG et al. « Energy-Efficient Biomass Processing with Pulsed Electric Fields for Bioeconomy and Sustainable Development ». In : *Biotechnology for Biofuels* 9 (2016), p. 94.
- [192] E. PUÉRTOLAS et al. « Improving Mass Transfer to Soften Tissues by Pulsed Electric Fields : Fundamentals and Applications ». In : *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* 3.1 (2 mar. 2012), p. 263–282.
- [193] A.B. JEMAI et E. VOROBIEV. « Pulsed Electric Field Assisted Pressing of Sugar Beet Slices : Towards a Novel Process of Cold Juice Extraction ». In : *Biosystems Engineering* 93.1 (jan. 2006), p. 57–68.
- [194] K.V. LOGINOVA, N.I. LEBOVKA et E. VOROBIEV. « Pulsed Electric Field Assisted Aqueous Extraction of Colorants from Red Beet ». In : *Journal of Food Engineering* 106.2 (sept. 2011), p. 127–133.
- [195] Zhenzhou ZHU et al. « Better Damage of Chicory Tissue by Combined Electroporation and Ohmic Heating for Solute Extraction ». In : *Food and Bioproducts Processing* 94 (avr. 2015), p. 248–254.
- [196] K. EL-BELGHITI et E. VOROBIEV. « Modelling of Solute Aqueous Extraction from Carrots Subjected to a Pulsed Electric Field Pre-Treatment ». In : *Biosystems Engineering* 90.3 (mar. 2005), p. 289–294.
- [197] Nadia BOUSSETTA et Eugène VOROBIEV. « Extraction of Valuable Biocompounds Assisted by High Voltage Electrical Discharges : A Review ». In : *Comptes Rendus Chimie. Green extraction of natural products (GENP2013)* 17.3 (mar. 2014), p. 197–203.
- [198] N. BOUSSETTA et al. « Valorisation of Grape Pomace by the Extraction of Phenolic Antioxidants : Application of High Voltage Electrical Discharges ». In : *Food Chemistry* 128.2 (15 sept. 2011), p. 364–370.
- [199] K. DIMITROV, D. METCHEVA et L. BOYADZHIEV. « Integrated Processes of Extraction and Liquid Membrane Isolation of Atropine from Atropa Belladonna Roots ». In : *Separation and Purification Technology* 46 (1–2 nov. 2005), p. 41–45.
- [200] Karl SCHÜGERL et Jürgen HUBBUCH. « Integrated Bioprocesses ». In : *Current Opinion in Microbiology. Ecology and industrial microbiology/Edited by Sergio Sánchez and Betty Olson · Techniques/Edited by Peter J Peters and Joel Swanson* 8.3 (juin 2005), p. 294–300.
- [201] Peggy VAUCHEL et al. « Pilot Scale Demonstration of Integrated Extraction-adsorption Eco-Process for Selective Recovery of Antioxidants from Berries Wastes ». In : *Journal of Food Engineering* 158 (août 2015), p. 1–7.

- [202] Lena JANKOWIAK et al. « A Process Synthesis Approach for Isolation of Isoflavones from Okara ». In : *Ind. Eng. Chem. Res.* 54.2 (21 jan. 2015), p. 691–699.
- [203] L. BOYADZHIEV, K. DIMITROV et D. METCHEVA. « Integration of Solvent Extraction and Liquid Membrane Separation : An Efficient Tool for Recovery of Bio-Active Substances from Botanicals ». In : *Chemical Engineering Science* 61.12 (juin 2006), p. 4126–4128.
- [204] B. YORDANOV, K. DIMITROV et L. BOYADZHIEV. « Extraction and Liquid-Membrane Preconcentration of Vincamine from Periwinkle (*Vinca Minor* L.) Leaves. Process Modelling ». In : *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 23.2 (2009), p. 135–141.
- [205] G. PEEV et al. « Solvent Extraction of Rosmarinic Acid from Lemon Balm and Concentration of Extracts by Nanofiltration : Effect of Plant Pre-Treatment by Supercritical Carbon Dioxide ». In : *Chemical Engineering Research and Design* 89.11 (1<sup>er</sup> nov. 2011), p. 2236–2243.
- [206] Anne-Gaëlle SICAIRE et al. « Ultrasound Induced Green Solvent Extraction of Oil from Oleaginous Seeds ». In : *Ultrasonics Sonochemistry* 31 (juil. 2016), p. 319–329.
- [207] M. JACOTET-NAVARRO et al. « Ultrasound versus Microwave as Green Processes for Extraction of Rosmarinic, Carnosic and Ursolic Acids from Rosemary ». In : *Ultrasonics Sonochemistry* 27 (nov. 2015), p. 102–109.
- [208] Hiba N. RAJHA et al. « A Comparative Study of Physical Pretreatments for the Extraction of Polyphenols and Proteins from Vine Shoots ». In : *Food Research International. Recovery and Utilization of Valuable Compounds from Food Processing By-products* 65, Part C (nov. 2014), p. 462–468.
- [209] Raffaella BOGGIA et al. « Green Extraction from Pomegranate Marcs for the Production of Functional Foods and Cosmetics ». In : *Pharmaceuticals* 9.4 (18 oct. 2016), p. 63.
- [210] Xi JUN et al. « Comparison of in Vitro Antioxidant Activities and Bioactive Components of Green Tea Extracts by Different Extraction Methods ». In : *International Journal of Pharmaceutics* 408 (1–2 15 avr. 2011), p. 97–101.
- [211] Karima BENAÏSSI. « Le CO<sub>2</sub> Supercritique Appliqué À L'extraction Végétale ». In : *Techniques de l'ingénieur* (10 mai 2013).
- [212] *Antofénol*. URL : <http://antofenol.com/> (visité le 12/01/2017).
- [213] *L'innovation, Au Cœur Du Développement de Naturex*. URL : [http://www.naturex.fr/Nos-activites/Innovation/\(slide\)/864#Des-innovations-appliquees-a-nos-procedes](http://www.naturex.fr/Nos-activites/Innovation/(slide)/864#Des-innovations-appliquees-a-nos-procedes) (visité le 12/01/2017).

- [214] *Projet ORTESA (Optimisation et Recherche de Technologies d'Extraction et Solvants Alternatifs)*. URL : <http://www.agence-nationale-recherche.fr/?Projet=ANR-13-LAB1-0002> (visité le 12/01/2017).
- [215] V. L. SINGLETON, R. ORTHOFER et R. M. LAMUELA-RAVENTOS. « Analysis of Total Phenols and Other Oxidation Substrates and Antioxidants by Means of Folin-Ciocalteu Reagent ». In : *Methods in enzymology* 299 (1999), p. 152–178.
- [216] Rebecca J. ROBBINS. « Phenolic Acids in Foods : An Overview of Analytical Methodology ». In : *J. Agric. Food Chem.* 51.10 (1<sup>er</sup> mai 2003), p. 2866–2887.
- [217] W. BRAND-WILLIAMS, M.E. CUVELIER et C. BERSSET. « Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity ». In : *LWT - Food Science and Technology* 28.1 (1995), p. 25–30.
- [218] Cristina POPOVICI, Ilonka SAYKOVA et Bartek TYLKOWSKI. « Evaluation de L'activité Antioxydant Des Composés Phénoliques Par La Réactivité Avec Le Radical Libre DPPH ». In : *Revue de Génie Industriel* 4 (20 nov. 2009), p. 25–39.
- [219] Li YANG et al. « Optimum Extraction Process of Polyphenols from the Bark of Phyllanthus Emblica L. Based on the Response Surface Methodology ». In : *J. Sep. Science* 32.9 (1<sup>er</sup> mai 2009), p. 1437–1444.
- [220] Ying LI et al. « Green Ultrasound-Assisted Extraction of Carotenoids Based on the Bio-Refinery Concept Using Sunflower Oil as an Alternative Solvent ». In : *Ultrasonics Sonochemistry* 20.1 (jan. 2013), p. 12–18.
- [221] Judith KAMMERER et al. « Interaction of Apple Polyphenols in a Multi-Compound System upon Adsorption onto a Food-Grade Resin ». In : *Journal of Food Engineering* 96.4 (fév. 2010), p. 544–554.
- [222] Lorenzo BERTIN et al. « Recovery of High Added Value Natural Polyphenols from Actual Olive Mill Wastewater through Solid Phase Extraction ». In : *Chemical Engineering Journal*. Special Section : Symposium on Post-Combustion Carbon Dioxide Capture 171.3 (15 juil. 2011), p. 1287–1293.
- [223] Francesco FERRI et al. « Recovery of Low Molecular Weight Phenols through Solid-Phase Extraction ». In : *Chemical Engineering Journal* 166.3 (1<sup>er</sup> fév. 2011), p. 994–1001.
- [224] Zhen Peng GAO et al. « Adsorption Isotherm, Thermodynamics and Kinetics Studies of Polyphenols Separation from Kiwifruit Juice Using Adsorbent Resin ». In : *Journal of Food Engineering* 116.1 (mai 2013), p. 195–201.

- 
- [225] Judith BRETAG et al. « Adsorption of Rutin onto a Food-Grade Styrene-divinylbenzene Copolymer in a Model System ». In : *Food Chemistry* 114.1 (1<sup>er</sup> mai 2009), p. 151–160.



## Publications dans des revues avec comité de lecture

Delphine Pradal, Peggy Vauchel, Stéphane Decossin, Pascal Dhulster, Krasimir Dimitrov “Kinetics of ultrasound-assisted extraction of antioxidant polyphenols from food by-products : Extraction and energy consumption optimization”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 32, 137–146, 2016.

Ultrasonics Sonochemistry 32 (2016) 137–146



Contents lists available at ScienceDirect

Ultrasonics Sonochemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ultson](http://www.elsevier.com/locate/ultson)

## Kinetics of ultrasound-assisted extraction of antioxidant polyphenols from food by-products: Extraction and energy consumption optimization



Delphine Pradal<sup>a,b</sup>, Peggy Vauchel<sup>b</sup>, Stéphane Decossin<sup>a</sup>, Pascal Dhulster<sup>b</sup>, Krasimir Dimitrov<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> ICAM site de Lille, 6 rue Auber, 59016 Lille Cedex, France

<sup>b</sup> Univ. Lille, INRA, ISA, Univ. Artois, Univ. Littoral Côte d'Opale, EA 7394 – ICV – Institut Charles Viollette, F-59000 Lille, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 16 November 2015

Received in revised form 9 February 2016

Accepted 1 March 2016

Available online 2 March 2016

#### Keywords:

Ultrasound-assisted extraction

Extraction kinetics

Mathematical model

Energy consumption

*Cichorium intybus*

Polyphenols

### ABSTRACT

Ultrasound-assisted extraction (UAE) of antioxidant polyphenols from chicory grounds was studied in order to propose a suitable valorization of this food industry by-product. The main parameters influencing the extraction process were identified. A new mathematical model for multi-criteria optimization of UAE was proposed. This kinetic model permitted the following and the prediction of the yield of extracted polyphenols, the antioxidant activity of the obtained extracts and the energy consumption during the extraction process in wide ranges of temperature (20–60 °C), ethanol content in the solvent (0–60% (vol.) in ethanol–water mixtures) and ultrasound power (0–100 W). After experimental validation of the model, several simulations at different technological restrictions were performed to illustrate the potentiality of the model to find the optimal conditions for obtaining a given yield within minimal process duration or with minimal energy consumption. The advantage of ultrasound assistance was clearly demonstrated both for the reduction of extraction duration and for the reduction of energy consumption.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Green extraction processes have been developed in order to overcome the problems encountered when using conventional methods. These processes are considered as environmentally friendly and promise, in particular, a shortening of processing and residence times, an acceleration of heat and mass transfers, an improvement of product quality, permit the reduction of solvent quantities and favor the use of GRAS solvents [1,2]. Therefore, the use of green extraction processes reduces energy consumption and negative impact on environment and human beings [2,3]. Ultrasound-assisted extraction (UAE) is considered as a green extraction process [3–5]. Its efficiency has been demonstrated for the extraction of bioactive compounds, providing higher recovery yields compared to classical extractions, preserving also target activities of the extracts [6,7]. In particular, UAE has been largely applied for extraction of antioxidants due to its high efficiency in terms of recovery yield and extraction rate [8–11].

*Cichorium intybus* L. var. *sativum*, belonging to Asteraceae family, is widely cultivated in Europe [12] for its roots and consumed as coffee substitute, as dried or roasted products and beverages.

Chicory roots are mainly sources of inulin and polyphenols. Inulin is a polysaccharide commonly used in different food products for fat replacement and calorie reduction [13] or as texture modifier in dairy products [14]. Polyphenols are natural antioxidants compounds [15–17] with multiple biological effects. The major property of polyphenols is their radical-scavenging capacity, which is involved in their antioxidant properties [18]. It has been reported that polyphenol-rich extracts inhibited both low-density lipoprotein (LDL) and liposome oxidation [19,20]. During processing of chicory roots several wastes are generated including chicory grounds, which are obtained after roasting of green slices, crushing into grains and extraction with hot water. Every year, about 15,000 tons of chicory grounds are generated in department of Nord (France). Nowadays, interest in reusing such wastes increases for economic and environmental considerations [21,22]. Chicory grounds could be considered as food by-products since they contain several compounds of interest, including antioxidant polyphenols, that could be valorized by a suitable extraction process. Valorization of food industry wastes as by-products is also related to the principles of the green extraction: maximum utilization of the natural resources during their processing and minimum wastes (bio-refinery concept) [2]. Similar valorizations of food by-products by extracting antioxidant phenolics have been reported for apple pomace [6], olive wastes [22], grape marc [23] and black

\* Corresponding author.

E-mail address: [krasimir.dimitrov@polytech-lille.fr](mailto:krasimir.dimitrov@polytech-lille.fr) (K. Dimitrov).

# Communications

## Communications orales

D. PRADAL, S. DECOSSIN, P. VAUCHEL, P. DHULSTER, K. DIMITROV. Valorisation of food industry by-products by ultrasound assisted extraction of antioxidant substances. 21st International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2014, Prague (République Tchèque), Août 2014.

D. PRADAL, P. VAUCHEL, S. DECOSSIN, P. DHULSTER, C. WALLART, J. DEVEMY, K. DIMITROV. Valorisation of a food-industry by-product : intensification of antioxidant polyphenols extraction by ultrasound-assisted extraction from chicory grounds and energy-consuming assessment. 9th ISANH World Congress on Polyphenols Applications 2015, St Julian's (Malte), Juin 2015.

D. PRADAL, P. VAUCHEL, S. DECOSSIN, P. DHULSTER, K. DIMITROV. Kinetics of ultrasound-assisted extraction of antioxidant polyphenols from chicory by-product : extraction and energy consumption optimisation. 4th International ISEKI Food Conference 2016, Vienne (Autriche), Juillet 2016.

D. PRADAL, P. VAUCHEL, S. DECOSSIN, P. DHULSTER, K. DIMITROV. Extraction assistée par ultrasons des polyphénols antioxydants à partir d'un co-produit végétal : optimisation de l'extraction et de la consommation d'énergie. Flash présentation. Colloque Adebitech COPROinov, Romainville (France), Octobre 2016.

## Communications par poster

D. PRADAL, S. DECOSSIN, P. VAUCHEL, P. DHULSTER, K. DIMITROV. Valorisation de co-produits de l'industrie agro-alimentaire : optimisation de procédés d'extraction de biomolécules fonctionnelles et analyse environnementale. 5e Journée de la Recherche ICAM, La Roche-sur-Yon (France), Novembre 2013.

D. PRADAL, P. VAUCHEL, S. DECOSSIN, P. DHULSTER, K. DIMITROV. Ultrasound assisted extraction of antioxidant polyphenols for valorisation of food-industry by-products. 8th ISANH World Congress on Polyphenols Applica-

tions 2014, Lisbonne (Portugal), Juin 2014.

D. PRADAL, P. VAUCHEL, S. DECOSSIN, P. DHULSTER, K. DIMITROV. Ultrasound-assisted extraction of antioxidant substances used for the valorisation of food-industry by-products . 10th European Symposium on Biochemical Engineering Sciences and 6th International Forum on Industrial Bioprocesses, Lille (France), Septembre 2014.

D. PRADAL, P. VAUCHEL, S. DECOSSIN, P. DHULSTER, C. WALLART, J. DEVEMY, K. DIMITROV. Valorisation of food-industry by-products : ultrasound-assisted extraction for selective recovery of bioactive compounds. 10th European Congress of Chemical Engineering, 3rd European Congress of Applied Biotechnology, 5th European Process Intensification Conference, Nice (France), Septembre-Octobre 2015.

D. PRADAL, P. VAUCHEL, S. DECOSSIN, P. DHULSTER, C. WALLART, J. DEVEMY, K. DIMITROV. Integrated process extraction-adsorption for selective recovery of antioxidant phenolics from chicory by-products : extraction yield, antioxidant activity and energy consumption evaluation. 10th ISANH World Congress on Polyphenols Applications 2016, Porto (Portugal), Juin 2016.

D. PRADAL, P. VAUCHEL, S. DECOSSIN, P. DHULSTER, K. DIMITROV. Extraction assistée par ultrasons des polyphénols antioxydants à partir d'un co-produit végétal : optimisation de l'extraction et de la consommation d'énergie. Flash présentation. Colloque Adebitech COPROinov, Romainville (France), Octobre 2016.

## **Communications orales sans actes avec comité de lecture**

D. PRADAL, S. DECOSSIN, P. VAUCHEL, P. DHULSTER, K. DIMITROV. Valorisation de co-produits de l'industrie agroalimentaire : éco-procédés pour la récupération sélective de biomolécules fonctionnelles et analyse environnementale 6e Journée de la Recherche ICAM, Lille (France), Novembre 2014