

Université de Lille, Sciences et Technologies

Ecole doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Thèse de doctorat préparée et soutenue publiquement par **Alice BOUCHEZ**

le 29 octobre 2020 à Villeneuve d'Ascq

En vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Lille

Spécialité Ingénierie des Fonctions Biologiques

Titre

Optimisation multicritère de procédés incluant les impacts environnementaux : Cas de l'éco-extraction de biomolécules antioxydantes à partir de coproduits agroalimentaires

Préparée au sein de l'Institut Charles Viollette faisant partie de

l'Unité Mixte de Recherche Transfrontalière INRAE 1158 BioEcoAgro

Composition du jury

Présidente	Sophie DUQUESNE, Professeure Université de Lille, UMET
Rapporteurs	Anne-Sylvie FABIANO-TIXIER, Maître de Conférences HDR HC Université d'Avignon, GREEN Eugène VOROBIEV, Professeur Université de Technologie de Compiègne, Laboratoire TIMR
Examinatrices	Silvia ALEXANDROVA, Professeure Université de Pau et des Pays de l'Adour, ENSGTI Sylvie GROSLAMBERT, Docteure Ingénieure Université de Liège, Chemical Engineering - PEPs
Co-encadrante	Peggy VAUCHEL, Maître de conférences Université de Lille, Institut Charles Viollette
Directeur de thèse	Krasimir DIMITROV, Professeur Université de Lille, Institut Charles Viollette

Thèse financée par :

*Faites que le rêve dévore votre vie afin
que la vie ne dévore pas votre rêve*

Antoine de Saint-Exupéry, Ecrivain et
aviateur français, 1900-1944

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été effectué au sein de l'Institut Charles Viollette (ICV) appartenant à l'Unité Mixte de Recherche Transfontalière INRAE 1158 BioEcoAgro. J'adresse mes remerciements au Pr. Pascal Dhulster, directeur de l'Institut pendant la durée de ma thèse, pour m'avoir accueillie dans son établissement. Je remercie également la région Hauts-de-France pour avoir participé au financement de ma thèse.

J'adresse mes chaleureux remerciements à mon directeur de thèse, Pr. Krasimir Dimitrov, et mon encadrante, Dr. Peggy Vauchel, pour m'avoir guidée tout au long de mes recherches mais aussi pour m'avoir soutenue et encouragée. Merci pour le temps que vous m'avez accordé, votre dévouement et votre accompagnement depuis mon arrivée dans le Nord jusqu'à ma soutenance.

Je remercie Mme Anne-Sylvie Fabiano-Tixier et Pr. Eugène Vorobiev pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Pr. Sophie Duquesne, Pr. Silvia Alexandrova et Dr. Sylvie Gros Lambert pour avoir accepté de participer au jury en tant qu'examinatrices et pour le temps accordé à mes travaux de recherches. Merci tout particulièrement au Pr. Sophie Duquesne qui a assuré la présidence de mon jury et permis son bon déroulement malgré le contexte sanitaire.

Je remercie l'entreprise SES Vanderhave pour la fourniture des graines de betteraves déclassées ainsi que de nombreuses informations au cours de ma thèse. Je remercie également l'équipe GREEN d'Avignon et plus particulièrement son directeur, Pr. Farid Chemat, ainsi que Dr. Sandrine Périno et Mme Karine Ruiz pour leur accueil et leur aide dans la réalisation de mes expériences sur les micro-ondes.

Je tiens à remercier toute l'équipe du laboratoire ICV pour leur aide durant ces trois années. Merci à Corinne Boistel pour son aide technique et à Cathy Oublion pour son aide administrative. Merci aussi aux membres du personnel de l'école Polytech'Lille qui m'ont apporté une aide technique ou accompagnée pendant les heures d'encadrement de travaux pratiques.

Je tiens également à remercier tous les doctorants, post-docs, ATER et les stagiaires pour tous les bons moments partagés et leur solidarité et plus particulièrement : Rémi, mon camarade des procédés ; Alexandre, mon partenaire des balades digestives ; Barbara et son énergie légendaire ; Justine, dont je n'oublie pas l'accueil amical ; Adrien, mon premier collègue ; Stéphanie, ma partenaire de formations ; Ramiro, mon formateur aux équipements et dosages ; Delphine, pour son aide et sa disponibilité et Léandro, pour m'avoir encadrée au départ et encouragée jusqu'au bout. Je confirme que « quand on vient dans le Nord on pleure deux fois ; quand on arrive et quand on repart ».

Enfin, je tiens à remercier ma famille pour leur soutien depuis toujours : ma maman et mon papa qui sont les premiers à qui je dois mon parcours et qui ont su me redonner courage et énergie lorsque j'avais envie de baisser les bras ; Léa, ma sœur, et Hugo, mon frère, qui surestiment toujours mes capacités et me donnent l'envie de me surpasser. Un grand merci tout particulier à Alexis, mon compagnon de vie et le plus beau cadeau que cette thèse m'ait fait, pour son soutien et notre entraide pour arriver au bout de nos thèses.

Optimisation multicritère de procédés incluant les impacts environnementaux : Cas de l'éco-extraction de biomolécules antioxydantes à partir de coproduits agroalimentaires

Résumé

Pour répondre à l'enjeu actuel majeur d'amélioration de la performance environnementale des procédés, une méthodologie pour l'optimisation multicritère d'éco-procédés incluant les aspects de productivité, énergétiques et environnementaux a été proposée. Dans cette étude, elle a été appliquée au cas de la récupération de polyphénols antioxydants à partir d'un coproduit agroalimentaire. L'optimisation prend en compte les rendements en polyphénols totaux et l'activité antioxydante des extraits obtenus à partir de graines de betterave déclassées ainsi que la consommation d'énergie des équipements impliqués et les impacts environnementaux générés pendant le cycle de vie du procédé. Les procédés d'extraction assistée : par ultrasons (US), par micro-ondes (MO) et par l'association de ces deux technologies ont été étudiés. Pour chaque procédé un modèle global a été développé comme outil pour l'optimisation multicritère intégrant selon l'étude des paramètres opératoires parmi le temps, la composition du solvant, le ratio solvant/coproduit, la puissance des US, la puissance des MO et le volume du solvant. Le modèle a été obtenu en combinant des équations cinétiques avec les méthodes de plan d'expérience et d'analyse de cycle de vie. Cet outil permet de prédire les conditions optimales de fonctionnement de chaque procédé en respectant diverses contraintes spécifiques telles que la maximisation du rendement d'extraction et/ou la minimisation du temps d'extraction, de la consommation d'énergie et/ou des impacts environnementaux. Cette méthodologie pourrait facilement être adaptée pour l'optimisation multicritère d'autres procédés.

Mots clés : éco-procédés, optimisation, modélisation, analyse de cycle de vie, polyphénols antioxydants, consommation d'énergie, coproduits, extraction assistée par ultrasons, extraction assistée par micro-ondes.

Multi-criteria optimisation of processes including environmental impacts: Case of eco-extraction of antioxidant biomolecules from agri-food by-products

Abstract

To meet the current major challenge of improving the environmental performance of processes, a methodology for the multi-criteria optimisation of green processes including productivity, energy and environmental aspects has been proposed. In this study, it was applied to the case of antioxidant polyphenols recovery from an agri-food by-product. The optimisation takes into account the total polyphenol yield and the antioxidant activity of extracts obtained from declassified beet seeds, as well as the energy consumption of the equipment involved and the environmental impacts generated during the process life cycle. Extraction processes assisted by ultrasound (US), microwave (MO) and a combination of these two technologies were studied. For each process, a global model was developed as a tool for multi-criteria optimisation, integrating parameters such as time, solvent composition, solvent/by-product ratio, US power, MO power and solvent volume, depending on the study. The model was obtained by combining kinetic equations to the methods of experimental design and life cycle assessment. This tool allows to predict the optimal operating conditions for each process while respecting specific constraints such as maximising extraction yield and/or minimising extraction time, energy consumption and/or environmental impacts. This methodology could easily be adapted for multi-criteria optimisation of other processes.

Keywords: green processes, optimisation, modelling, life cycle assessment, antioxidant polyphenols, energy consumption, by-products, ultrasound assisted extraction, microwave assisted extraction.

Table des matières

<i>Remerciements</i>	<i>v</i>
<i>Résumé</i>	<i>vii</i>
<i>Table des matières</i>	<i>ix</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>xiv</i>
<i>Table des figures</i>	<i>xviii</i>
<i>Liste des abréviations</i>	<i>xxiii</i>
<i>Liste des symboles</i>	<i>xxv</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
<i>Chapitre 1 : Synthèse bibliographique</i>	<i>5</i>
1.1 Prise en compte des impacts environnementaux dans les activités industrielles	6
1.1.1 La démarche de conception durable : règles générales.....	7
1.1.1.1 Les principes de la Chimie Verte et de l'Ingénierie Verte	7
1.1.1.2 Les principes de l'Éco-extraction du végétal	8
1.1.2 L'Analyse de Cycle de Vie (ACV), un outil pour évaluer les impacts environnementaux d'un système	9
1.1.2.1 Étapes de la méthodologie de l'ACV	10
1.1.2.2 Les bases de données et les différentes approches de l'ACV	12
1.1.2.3 Les traitements de fin de vie des déchets en France	15
1.1.2.4 La méthode de calcul des impacts ILCD 2011 Midpoint +	16
1.1.3 Application de l'ACV aux procédés.....	18
1.2 Éco-concevoir en industrie : Le cas de l'éco-extraction	20
1.2.1 La valorisation des coproduits agroalimentaires	20
1.2.1.1 Les notions de coproduit, sous-produit et déchet	20
1.2.1.2 Coproduits régionaux issus de filières agroalimentaires	21
1.2.2 Les extraits antioxydants.....	27
1.2.2.1 Utilisation	27
1.2.2.2 Mode d'action contre les radicaux libres	27
1.2.2.3 Les techniques de dosage des antioxydants	28
1.2.2.4 Les polyphénols	30
1.2.2.5 Le dosage des composés phénoliques totaux par le dosage de Folin-Ciocalteu	32
1.2.2.6 Les techniques de caractérisation des polyphénols	33
1.2.2.7 Facteurs de dégradation des polyphénols et de l'activité antioxydante	34
1.2.3 L'extraction solide-liquide à partir de matière végétale	35
1.2.3.1 Mécanismes de l'extraction solide-liquide	36
1.2.3.2 Paramètres influençant l'extraction solide-liquide	36
1.2.3.3 Les méthodes classiques d'extraction solide-liquide	39
1.2.3.4 Les éco-procédés d'extraction	40
1.2.3.5 L'extraction assistée par Ultrasons (EAUS)	41

1.2.3.6	L'extraction assistée par Micro-ondes (EAMO)	44
1.2.3.7	L'extraction assistée par Micro-ondes et Ultrasons (EAMOUS)	49
1.2.4	La modélisation d'un procédé dans le but de l'optimiser	50
1.2.4.1	Les plans d'expériences, outils optimisés pour la collecte de données	50
1.2.4.2	Modélisation de la cinétique d'une extraction solide-liquide	52
1.2.4.3	Outils mathématiques de comparaison des modèles	55
1.2.4.4	Exemples de modélisations de procédés d'extraction	56
1.3	Conclusion du chapitre 1 et objectifs du projet	57
	<i>Chapitre 2 : Matériel et méthodes</i>	59
2.1	Coproduits végétaux	60
2.1.1	Les graines de betterave sucrière déclassées	60
2.1.2	Les fines de chicorée torréfiée	61
2.1.3	Les pelures de choux	61
2.2	Procédés de conservation et prétraitement	61
2.2.1	Concassage et broyage des graines de betteraves	61
2.2.2	Séchage et découpage des feuilles de chou	62
2.3	Procédés d'extraction	62
2.3.1	Extraction par décoction à reflux	62
2.3.2	Extraction par macération	63
2.3.3	Extraction assistée par ultrasons (EAUS) avec le réacteur tubulaire SinapTec (France)	64
2.3.4	Extraction assistée par micro-ondes (EAMO) avec l'Ethos X Milestone (Italie)	66
2.3.5	Extraction assistée par micro-ondes et/ou ultrasons (EAMOUS) avec l'extracteur E 200 (IDCO, France)	68
2.4	Procédés appliqués après extraction	70
2.4.1	Séparation de l'extrait du résidu solide	70
2.4.2	Conservation de l'extrait	71
2.5	Techniques de mesures	71
2.5.1	Mesure de la consommation d'énergie des équipements	71
2.5.2	Mesure du taux de matière sèche	71
2.6	Techniques de dosages	71
2.6.1	Dosages des polyphénols totaux et de l'activité antioxydante	71
2.6.1.1	Dosage des polyphénols avec le protocole de Folin	72
2.6.1.2	Dosage de l'activité antioxydante avec le DPPH	73
2.6.2	Caractérisation des polyphénols extraits à partir des graines par couplage CLHP/spectrométrie de masse	74
2.6.3	Autres dosages effectués sur les graines	76
2.6.3.1	Dosage des lipides libres par l'extraction au Soxhlet (matières grasses brutes)	76
2.6.3.2	Dosage de l'azote total par la méthode de Kjeldahl	76
2.6.3.3	Dosage des minéraux totaux par incinération à 550°C	77
2.7	Méthodologie de modélisation de l'extraction	77
2.8	Méthodologie d'Analyse de Cycle de Vie (ACV)	78
	<i>Chapitre 3 : Sélection et caractérisation d'un coproduit agroalimentaire régional</i>	81

3.1	Sélection du coproduit	82
3.1.1	Définition des critères de sélection par une approche de type analyse fonctionnelle du besoin	82
3.1.2	Recherche et présélection de coproduits	84
3.1.3	Analyse des trois coproduits présentant un intérêt.....	85
3.1.3.1	Rendements pouvant être extraites par décoction (FP) _____	85
3.1.3.2	Étude de la nécessité d'ajouter un prétraitement avant l'extraction (FC7) _____	86
3.1.3.3	Effets de l'application des ultrasons (US) sur l'extraction des composés antioxydants (FC4) _____	88
3.1.4	Bilan des éléments de décision et choix final du coproduit	90
3.2	Caractérisation plus approfondie du coproduit de graines de betteraves	91
3.2.1	Variabilité inter lots des rendements d'extraction des graines	91
3.2.2	Variabilité au cours du procédé de tri des teneurs des graines	93
3.2.3	Composition des graines de betteraves	94
3.2.4	Caractérisation des polyphénols présents dans les extraits de graines de betteraves.....	95
3.3	Expérimentations préliminaires aux études d'extraction par éco-procédés	100
3.3.1	Étude du solvant.....	100
3.3.2	Étude du ratio volume de solvant/masse de graines et de la durée d'extraction	102
3.4	Conclusion du chapitre 3	104
	<i>Chapitre 4 : Données d'Inventaire de Cycle de Vie (ICV).....</i>	<i>105</i>
4.1	Choix des données	106
4.2	Équipements	107
4.2.1	Description des équipements.....	107
4.2.1.1	Centrifugeuse _____	108
4.2.1.2	Équipements spécifiques à l'EAUS _____	108
4.2.1.3	Équipement simplifié reproduisant les conditions d'agitation de l'EAUS _____	109
4.2.1.4	Équipements spécifiques à l'EAMO _____	109
4.2.1.5	Équipement simplifié reproduisant les conditions d'agitation de l'EAMO _____	110
4.2.1.6	Équipement de décoction reproduisant les conditions d'agitation de l'EAMO _____	110
4.2.1.7	Équipements spécifiques à l'EAMOUS _____	110
4.2.1.8	Équipement équivalent sans US ni MO reproduisant les conditions d'agitation de l'EAMOUS _____	111
4.2.2	Choix des données de matières premières et de procédés de mise en forme	111
4.2.3	Fin de vie des équipements.....	112
4.2.4	Allocation de masse des équipements.....	114
4.3	Transports.....	114
4.4	Matières premières	115
4.5	Extraction	116
4.6	Fin de vie du procédé	117
4.7	Conclusion du chapitre 4	117
	<i>Chapitre 5 : Modélisation des cinétiques d'extraction, de consommation énergétique et d'impacts environnementaux.....</i>	<i>119</i>

5.1	Collecte des données de modélisation	121
5.2	Calcul du temps de coupure et modélisation de la consommation électrique	122
5.3	Modélisation des cinétiques d'extraction des polyphénols totaux (PT) et de l'activité antioxydante (AA)	128
5.3.1	Choix de l'équation pour les cinétiques d'extraction	128
5.3.2	Extraction assistée par ultrasons (EAUS).....	130
5.3.3	Extraction assistée par micro-ondes (EAMO).....	134
5.3.4	Extraction assistée par micro-ondes/ultrasons (EAMOUS).....	135
5.3.4.1	Étude de l'effet du remplissage et de la densité de puissance US	136
5.3.4.2	Étude de l'effet du remplissage et de la densité de puissance MO	137
5.3.4.3	Étude de l'EAMOUS	138
5.4	Modélisation des cinétiques d'impacts environnementaux.....	139
5.4.1	Impacts pour l'étape : Équipements	140
5.4.2	Impacts pour l'étape : Transports	141
5.4.3	Impacts pour l'étape : Matières premières.....	142
5.4.4	Impacts pour la catégorie Extraction	143
5.4.5	Impacts pour la catégorie Fin de vie du procédé	144
5.5	Conclusion du chapitre 5	145
	<i>Chapitre 6 : Optimisation multicritère.....</i>	<i>147</i>
6.1	Optimisation des procédés d'EAUS (équipement SinapTec) et d'EAMO (équipement Milestone)	148
6.1.1	Optimisation de l'EAUS sans contraintes	148
6.1.2	Optimisation de l'EAUS avec contraintes de CE ou d'IE	153
6.1.3	Étude de l'apport des US : comparaison de l'EAUS à un procédé classique de macération	158
6.1.4	Optimisation de l'EAMO sans contraintes	160
6.1.5	Optimisation de l'EAMO avec contraintes de CE ou d'IE	163
6.1.6	Étude de l'apport des MO : comparaison de l'EAMO à un procédé classique de macération....	168
6.1.7	Étude de l'apport des MO par rapport à la décoction	171
6.1.8	Comparaison des équipements d'EAUS et d'EAMO.....	172
6.2	Optimisation du procédé d'EAMOUS (équipement IDCO)	176
6.2.1	Étude du volume optimal d'utilisation de l'E200 avec les US	176
6.2.2	Étude du volume optimal d'utilisation de l'E200 avec les MO.....	180
6.2.3	Étude des conditions optimales d'association des US et des MO.....	183
6.2.4	Optimisation inter équipements pour un solvant aqueux et un ratio solvant/graines de 20/1 .	194
6.3	Conclusion du chapitre 6	198
	<i>Conclusion générale et perspectives</i>	<i>201</i>
	<i>Bibliographie</i>	<i>205</i>
	<i>Annexes.....</i>	<i>221</i>
	<i>Publication dans une revue avec comité de lecture</i>	<i>241</i>
	<i>Communications.....</i>	<i>242</i>

Communications orales	242
Communications par poster	242

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Les principes de la chimie verte et de l'ingénierie verte.....	8
Tableau 1.2. Les principes de l'éco-extraction [12]	9
Tableau 1.3. Indicateurs d'impacts environnementaux calculés par la méthode ILCD 2011 Midpoint +	18
Tableau 1.4. Molécules antioxydantes dont la présence dans les graines de betteraves a été rapportée.....	24
Tableau 1.5. Propriétés diélectriques de l'eau pour différentes fréquences et une température de 20 °C (à gauche) et propriétés diélectriques de l'éthanol pour différentes températures et une fréquence de 2450 MHz (à droite) (valeurs extraites de Gabriel et al. [170])	47
Tableau 1.6. Propriétés diélectriques du mélange éthanol-eau pour différentes fractions molaires d'éthanol et une fréquence de 5,65 GHz (valeurs extraites de Wei-Na et al. [171]).	47
Tableau 2.1. Présentation des lots de graines de betteraves et études associées.....	61
Tableau 2.2. Valeurs des paramètres pour chaque niveau du plan d'expériences d'optimisation de l'EAUS.....	66
Tableau 2.3. Valeurs des paramètres pour chaque niveau du plan d'expériences d'optimisation de l'EAMO.....	67
Tableau 2.4. Valeurs des paramètres pour chaque niveau du premier plan d'expériences d'optimisation de l'EAMOUS.....	70
Tableau 2.5. Valeurs des paramètres pour chaque niveau du second plan d'expériences d'optimisation de l'EAMOUS.....	70
Tableau 2.6. Valeurs des paramètres pour chaque niveau du troisième plan d'expériences d'optimisation de l'EAMOUS.....	70
Tableau 2.7. Liste des produits chimiques utilisés pour les dosages de PT et d'AA.....	72
Tableau 2.8. Gradient de solvant pour la séparation des composés phénoliques.....	74
Tableau 2.9. Standards de polyphénols utilisés pour la caractérisation avec HPLC des extraits	75
Tableau 3.1. Analyse fonctionnelle du besoin "Etudier l'extraction par plusieurs éco-procédés de polyphénols antioxydants à partir d'un coproduit agroalimentaire"	83
Tableau 3.2. Caractéristiques des extraits obtenus par décoction pour les trois coproduits agroalimentaires	86
Tableau 3.3. Résultats obtenus pour les critères de l'analyse fonctionnelle pour chaque coproduit présélectionné	90
Tableau 3.4. Résultats de caractérisation des extraits antioxydants obtenus à partir de 5 lots de graines de betteraves	92
Tableau 3.5 Rendements en PT et AA des extraits obtenus à partir de graines avant et après tri (fraction retenue) pour deux lots	93
Tableau 3.6. Rendements en PT et AA des extraits obtenus à partir des graines déclassées après tri qui constitueront le coproduit utilisé pour les études suivantes	94

Tableau 3.7. Teneurs dosées dans le coproduit de graines de betteraves.....	94
Tableau 3.8. Temps de rétention des composés phénoliques identifiés dans l'extrait obtenu par décoction	96
Tableau 4.1. Description des équipements simplifiés correspondant aux trois équipements réels dans le cas où l'assistance n'est pas utilisée.....	107
Tableau 4.2. Données sur la part de recyclage en France d'après l'ADEME [27]	113
Tableau 5.1. Tableau récapitulatif des paramètres fixes et variables de chaque plan d'expériences	122
Tableau 5.2. Expressions de la puissance calorifique pour chaque étude dans laquelle une coupure intervient.....	124
Tableau 5.3. Valeurs des coefficients de l'équation de consommation électrique pour chaque procédé d'extraction.....	126
Tableau 5.4. Valeurs des NRMSD entre les valeurs pour chaque étude et les équations de CE correspondantes	127
Tableau 5.5. NRMSD entre les valeurs expérimentales et modélisées	129
Tableau 5.6. Expressions polynomiales pour les coefficients A , B , K_1 et K_2 des équations de C_{PT} et de C_{AA} et valeurs des NRMSD correspondants pour la modélisation de l'EAUS.....	132
Tableau 5.7. Expressions polynomiales pour les coefficients A , B , K_1 et K_2 des équations de C_{PT} et de C_{AA} et valeurs des NRMSD correspondants pour la modélisation de l'EAMO	134
Tableau 5.8. Expressions polynomiales pour les coefficients A , B , K_1 et K_2 des équations de C_{PT} et C_{AA} et valeurs des NRMSD correspondants pour l'étude du remplissage et de la densité de puissance US	136
Tableau 5.9. Expressions polynomiales pour les coefficients A , B , K_1 et K_2 des équations de C_{PT} et C_{AA} et valeurs des NRMSD correspondants pour l'étude du remplissage et de la densité de puissance MO (valeurs corrigées*)	137
Tableau 5.10. Expressions polynomiales pour les coefficients A , B , K_1 et K_2 des équations de C_{PT} et C_{AA} et valeurs des NRMSD correspondants pour la modélisation de l'EAMOUS	139
Tableau 5.11. Valeurs des coefficients de l'équation 5.11 pour chaque IE générés par l'utilisation des équipements	140
Tableau 5.12. Valeurs des coefficients de l'équation 5.12 pour chaque IE générés par les transports de matières premières	141
Tableau 5.13. Valeurs des coefficients de l'équation 5.13 pour chaque IE générés par la production de matières premières.....	142
Tableau 5.14. Valeurs des coefficients de l'équation 5.14 pour chaque IE générés par l'extraction	143
Tableau 5.15. Valeurs des coefficients de l'équation 5.15 pour chaque IE générés par le traitement de fin de vie du procédé	144
Tableau 6.1. Paramètres d'optimisation de l'EAUS sans contrainte en concentration ou en rendement de PT ou d'AA	152
Tableau 6.2. Simulations de conditions d'EAUS avec contraintes permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 13,4$ mM éq. Trolox	157

Tableau 6.3. Simulations de conditions d'extraction avec ou sans US permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 10,3$ mM éq. Trolox.....	159
Tableau 6.4. Paramètres d'optimisation de l'EAMO sans contrainte en concentration ou en rendement de PT ou d'AA.....	162
Tableau 6.5. Simulations de conditions d'EAMO avec contrainte permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 16,4$ mM éq. Trolox	166
Tableau 6.6. Simulations de conditions d'extraction avec ou sans MO permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 7,3$ mM éq. Trolox.....	169
Tableau 6.7. Simulations de conditions d'extraction avec ou sans MO permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 10,3$ mM éq. Trolox.....	170
Tableau 6.8. Simulations de conditions d'EAUS ou d'EAMO avec contraintes permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 16,6$ mM éq. Trolox	173
Tableau 6.9. Paramètres d'optimisation de l'EAMOUS sans contrainte en concentration de PT ou d'AA	189
Tableau 6.10. Simulations de conditions d'EAMOUS avec contraintes permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 1,16$ mM éq. Trolox.....	189
Tableau 6.11. Simulations de conditions d'EAMOUS avec contraintes permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 0,57$ mM éq. Trolox.....	191
Tableau 6.12. Simulations de conditions d'EAMOUS avec contraintes permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 0,27$ mM éq. Trolox.....	193
Tableau 6.13. Simulations des conditions optimales d'EAUS, d'EAMO et d'EAMOUS avec un solvant aqueux et un ratio de 20/1 L/kg	195
Tableau 6.14. Simulations de conditions d'EAUS, d'EAMO et d'EAMOUS avec la contrainte de minimiser la CE permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 1,0$ mM éq. Trolox et $V_f = 0,52$ L. .	196
Tableau 6.15. Eléments de discussion sur la comparaison des trois procédés (EAUS, EAMO et EAMOUS).....	198
Tableau A.1. Expériences du plan composite centré étendu au domaine cubique (moins deux expériences non réalisées) et de validation ayant servi à l'établissement des modèles pour l'EAUS. Valeurs réelles (et codées) des paramètres.	221
Tableau A.2. Expériences du plan composite centré étendu au domaine cubique (moins deux expériences non réalisées) et de validation ayant servi à l'établissement des modèles pour l'EAMO. Valeurs réelles (et codées) des paramètres.	222
Tableau A.3. Expériences du plan fractionnel et de validation ayant servi à l'étude des US et du volume pour l'EAMOUS. Valeurs réelles (et codées) des paramètres.....	223
Tableau A.4. Expériences du plan fractionnel et de validation ayant servi à l'étude des MO et du volume pour l'EAMOUS. Valeurs réelles (et codées) des paramètres.....	223
Tableau A.5. Expériences du plan composite centré étendu au domaine carré et de validation ayant servi à l'établissement des modèles pour l'EAMOUS. Valeurs réelles (et codées) des paramètres.	224
Tableau B.6. Inventaire de cycle de vie des équipements de l'EAUS.....	227
Tableau B.7. Inventaire de cycle de vie des équipements simplifiés pour l'EAUS sans utilisation des US	228

Tableau B.8. Inventaire de cycle de vie des équipements de l'EAMO	231
Tableau B.9. Inventaire de cycle de vie des équipements simplifiés pour l'EAUS sans utilisation des MO	232
Tableau B.10. Inventaire de cycle de vie des équipements de décoction	233
Tableau B.11. Inventaire de cycle de vie des équipements de l'EAMOUS	235
Tableau B.12. Inventaire de cycle de vie des équipements simplifiés pour l'EAUS sans utilisation des US ou MO	236
Tableau B.13. Données de traitements de fin de vie	237
Tableau B.14. Inventaire de cycle de vie des transports	238
Tableau B.15. Inventaire de cycle de vie des matières premières.....	238
Tableau B.16. Inventaire de cycle de vie du procédé de concassage de la matière première : graines de betteraves déclassées.....	238
Tableau B.17. Inventaire de cycle de vie des consommations liées à l'extraction	239
Tableau B.18. Inventaire de cycle de vie de la fin de vie du procédé d'extraction	239

Table des figures

Figure 1.1. Représentation schématique des étapes de l'ACV [18].....	10
Figure 1.2. Représentation schématique des frontières du système et des flux entrants et sortants [18]	11
Figure 1.3. Méthode d'imputation du Cut-Off (schéma copié avec autorisation de Saunier et al. [23]).....	13
Figure 1.4. Méthode d'imputation de l'extension des frontières (schéma copié avec autorisation de Saunier et al. [23])	14
Figure 1.5. Procédé de transformation des semences de betteraves sucrières et coproduits générés (images issues du site internet de SESVanderhave [57]).....	23
Figure 1.6. Photo d'une section de graine de betterave (adaptée de Hermann et al. [58], licence CC BY-NC 2.0).....	23
Figure 1.7. Procédé de transformation des racines de chicorée et coproduits générés, au sein de l'usine Leroux (schéma adapté de la thèse de D.Pradal [67], images issues du site internet de Leroux [68])	25
Figure 1.8. Structure chimique du Trolox	29
Figure 1.9. Réaction chimique induite lors du dosage de l'activité antioxydante par le DPPH' (adapté de Becker et al. [89], licence CC BY 4.0)	29
Figure 1.10. Classification des polyphénols synthétiques et naturels (figure copiée de Shahidi et al. [98], licence CC BY-NC-ND 4.0).....	31
Figure 1.11. Schéma de principe de la chromatographie liquide de haute performance [117]	34
Figure 1.12. Transducteur traditionnel de Langevin (figure copiée de Lu et al. [163], copie autorisée par Elsevier, licence 4947091334975).....	42
Figure 1.13. Effet des ultrasons sur la matrice végétale : observation au microscope électronique à balayage de feuilles de romarin : non traitées (a), après extraction conventionnelle (60 min de macération) (b), après EAUS pendant 20 min (c), 40 min (d) et 60 min (e) (images copiées et adaptées de Khadhraoui et al. [164], copie et adaptation autorisées par Elsevier, licence 4950710977411).....	43
Figure 1.14. Evolution de la puissance absorbée par les matériaux selon la constante de pertes diélectriques (figure copiée avec autorisation de la thèse de Lu [168]).....	46
Figure 1.15. Schéma de la disposition spatiale des points du plan d'expériences composite centré à trois dimensions et limites du domaine expérimental (sphère grise)	51
Figure 1.16. Schéma de la disposition spatiale des points du plan d'expériences composite centré étendu à trois dimensions et limites du domaine expérimental (cube gris).....	51
Figure 2.1. Graines entières (à gauche), concassées (au centre) et broyées (à droite).....	62
Figure 2.2. Schéma d'un montage de décoction [67]	63
Figure 2.3. Représentation schématique de l'équipement utilisé pour l'EAUS	65
Figure 2.4. Photo du réacteur tubulaire, du générateur et de la tablette composant l'ensemble Lab750 for pipe de SinapTec [206].....	65

Figure 2.5. Montage à l'intérieur de l'enceinte et système de condensation des vapeurs (à gauche) et vue d'ensemble des appareils nécessaires à l'EAMO (à droite).....	67
Figure 2.6. E200 IDCO utilisé pour les extractions de 0,6 à 6 L assistée par US, MO ou combinaison des deux avec emplacement (en bleu) des éléments US et MO et détail de l'intérieur de la cuve.....	69
Figure 2.7. Courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration d'acide gallique	73
Figure 2.8. Courbe d'étalonnage pour la détermination de l'activité antioxydante	74
Figure 2.9. Montage de l'extraction au Soxhlet [67]	76
Figure 2.10. Frontières de l'étude	79
Figure 3.1. Cinétiques d'extraction par macération en rendement de PT pour des graines entières, concassées ou broyées	87
Figure 3.2. Cinétiques d'extraction (sans US, avec US à 100 W et avec US à 400 W) en rendement de PT à partir des graines de betteraves concassées.....	88
Figure 3.3. Cinétiques d'extraction (sans US, avec US à 100 W et avec US à 400 W) en rendement de PT à partir des fines de chicorée torréfiée	89
Figure 3.4. Représentation schématique du procédé de tri	93
Figure 3.5. Chromatogramme HPLC de l'extrait de décoction à 295 nm entre $t = 12$ min et $t = 38$ min (2 h, 50/50 (% v/v) éthanol/eau, ratio solvant/graines 20/1 L/kg)	96
Figure 3.6. Spectres d'absorbance de l'acide protocatéchique dans l'extrait de décoction (à gauche) et dans le standard (à droite).....	97
Figure 3.7. Spectres d'absorption des pics n° 4 (à gauche) et n° 5 (à droite) de l'extrait de décoction	98
Figure 3.8. Spectres d'absorption des pics n° 6 (à gauche) et n° 7 (à droite) de l'extrait de décoction	99
Figure 3.9. Spectre de masse des pics n° 6 et 7 de l'extrait obtenu par décoction	100
Figure 3.10. Impact de la teneur en éthanol dans le solvant sur la concentration en PT de l'extrait de graines de betterave au bout de 1 h et de 24 h de macération (30 °C, 160 tr/min, ratio 20/1 L/kg).....	101
Figure 3.11. Impact de la teneur en éthanol dans le solvant sur la concentration en AA de l'extrait de graines de betterave au bout de 1 h et de 24 h de macération (30 °C, 160 tr/min, ratio 20/1 L/kg).....	101
Figure 3.12. Suivi cinétique de la concentration en PT de l'extrait obtenu par macération à 30 °C pour différents ratio solvant/graines (30 °C, 160 tr/min, 50 % (vol.) d'éthanol).....	102
Figure 3.13. Suivi cinétique du rendement en PT extrait par macération à 30 °C pour différents ratio solvant/graines (30 °C, 160 tr/min, 50 % (vol.) d'éthanol)	103
Figure 5.1. Paramètres d'extraction et caractéristiques prédites par les modèles	120
Figure 5.2. Valeurs de température relevées pour différents temps de deux expériences d'EAUS aux conditions $\%_{eth} = 80$ % (vol.), $R = 11/1$ L/kg et $P_{US} = 80$ W (expérience A) et $\%_{eth} = 80$ % (vol.), $R = 11/1$ L/kg et $P_{US} = 320$ W (expérience B)	123
Figure 5.3. Valeurs de consommation électrique relevées pour différents temps de deux expériences d'EAUS aux conditions $\%_{eth} = 80$ % (vol.), $R = 11/1$ L/kg et $P_{US} = 80$ W (expérience	

A) et $\%_{eth} = 80 \%$ (vol.), $R = 11/1$ L/kg et $P_{US} = 320$ W (expérience B) et représentation des pentes (tirets).....	124
Figure 5.4. Courbe moyenne du Y_{PT} au cours du temps du point au centre du plan d'expériences de l'EAUS et modèles testés.....	129
Figure 5.5. Courbes modélisées et points expérimentaux pour la concentration de PT et l'AA de l'expérience de validation du PE d'EAUS	133
Figure 5.6. Courbes modélisées et points expérimentaux pour la concentration de PT et l'AA de l'expérience de validation du PE d'EAMOUS avec les paramètres V/P_{MO}	138
Figure 6.1. Surfaces de réponse pour la C_{PT} (à gauche) et la C_{AA} (à droite) de l'extrait obtenu par EAUS en fonction du ratio et du temps pour $P_{US} = 320$ W et $\%_{eth} = 50 \%$ (vol.).....	149
Figure 6.2. Surfaces de réponse pour la C_{PT} (à gauche) et de la C_{AA} (à droite) de l'extrait obtenu par EAUS en fonction de la puissance d'US et de la teneur en éthanol pour $R = 5/1$ L/kg et $t = 120$ min.....	150
Figure 6.3. Surfaces de réponse pour le rendement en PT de l'extrait obtenu par EAUS en fonction du ratio et du temps pour $P_{US} = 320$ W et $\%_{eth} = 50 \%$ (vol.) (à gauche) et en fonction de la puissance d'US et de la teneur en éthanol pour $R = 5/1$ L/kg et $t = 120$ min (à droite)	151
Figure 6.4. Surfaces de réponse pour la C_{PT} de l'extrait obtenu par EAUS (à gauche) et de la CE (à droite) en fonction de la puissance d'US et du temps pour $R = 5/1$ L/kg et $\%_{eth} = 64 \%$ (vol.)	153
Figure 6.5. Surfaces de réponse pour la CE de l'EAUS en fonction du ratio et du temps pour $P_{US} = 320$ W et $\%_{eth} = 50 \%$ (vol.) (à gauche) et en fonction de la puissance d'US et de la teneur en éthanol pour $R = 5/1$ L/kg et $t = 120$ min (à droite)	154
Figure 6.6. Surfaces de réponse pour quatre IE de l'EAUS en fonction du ratio et du temps pour $P_{US} = 320$ W et $\%_{eth} = 50 \%$ (vol.)	155
Figure 6.7. Surfaces de réponse pour quatre IE de l'EAUS en fonction de la puissance d'US et de la teneur en éthanol pour $R = 5/1$ L/kg et $t = 120$ min.....	156
Figure 6.8. Diagramme de Kiviat des IE générés par chacun des scénarios d'EAUS du tableau 6.2 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 13,4$ mM éq. Trolox	157
Figure 6.9. Diagramme de Kiviat des IE générés par chacun des scénarios du tableau 6.3 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 10,3$ mM éq. Trolox	159
Figure 6.10. Surfaces de réponse pour la C_{PT} (à gauche) et la C_{AA} (à droite) de l'extrait obtenu par EAMO en fonction du ratio et du temps pour $P_{MO} = 800$ W et $\%_{eth} = 50 \%$ (vol.)	160
Figure 6.11. Surfaces de réponse pour la C_{PT} (à gauche) et la C_{AA} (à droite) de l'extrait obtenu par EAMO en fonction de la puissance des MO et de la teneur en éthanol pour $R = 5/1$ L/kg et $t = 120$ min	161
Figure 6.12. Surfaces de réponse pour le rendement en PT de l'extrait obtenu par EAMO en fonction du ratio et du temps pour $P_{MO} = 800$ W et $\%_{eth} = 50 \%$ vol. (à gauche) et en fonction de la puissance des MO et de la teneur en éthanol pour $R = 5/1$ L/kg et $t = 120$ min (à droite)	161
Figure 6.13. Surfaces de réponse pour la C_{PT} de l'extrait obtenu par EAMO (à gauche) et de la CE (à droite) en fonction de la puissance des MO et du temps pour $R = 5/1$ L/kg et $\%_{eth} = 65 \%$ (vol.)	163

Figure 6.14. Surfaces de réponse pour la <i>CE</i> de l'EAMO en fonction du ratio et du temps pour $P_{MO} = 800$ W et $\%_{eth} = 50$ % (vol.) (à gauche) et en fonction de la puissance des MO et de la teneur en éthanol pour $R = 5/1$ L/kg et $t = 120$ min (à droite)	164
Figure 6.15. Surfaces de réponse pour quatre <i>IE</i> de l'EAMO en fonction du ratio et du temps pour $P_{MO} = 800$ W et $\%_{eth} = 50$ % (vol.)	165
Figure 6.16. Surfaces de réponse pour quatre <i>IE</i> de l'EAMO en fonction de la puissance des MO et de la teneur en éthanol pour $R = 5/1$ L/kg et $t = 120$ min	166
Figure 6.17. Diagrammes de Kiviat des <i>IE</i> , incluant la catégorie « Appauvrissement des ressources en eau » (en haut) et ne l'incluant pas (en bas), générés par chacun des scénarios d'EAMO du tableau 6.5 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 16,4$ mM éq. Trolox	167
Figure 6.18. Diagramme de Kiviat des <i>IE</i> générés par chacun des scénarios du tableau 6.6 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 7,3$ mM éq. Trolox	169
Figure 6.19. Diagramme de Kiviat des <i>IE</i> générés par chacun des scénarios du tableau 6.7 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 10,3$ mM éq. Trolox	170
Figure 6.20. Cinétiques d'extraction par décoction (à gauche) et EAMO (à droite) en rendement de PT pour des graines entières, concassées ou broyées ($R = 20/1$ L/kg, $\%_{eth} = 50$ % (vol.) et $P_{MO} = 500$ W).....	172
Figure 6.21. Diagramme de Kiviat des <i>IE</i> générés par chacun des scénarios du tableau 6.8 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 16,6$ mM éq. Trolox	174
Figure 6.22. Diagramme en barres des catégories d' <i>IE</i> : Appauvrissement de la couche d'ozone, Radiations ionisantes affectant la santé humaine et Radiations ionisantes affectant les écosystèmes avec la répartition entre les cinq étapes du cycle de vie pour les scénarios du tableau 6.8 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 16,6$ mM éq. Trolox	175
Figure 6.23. Surfaces de réponse pour la concentration en PT (à gauche) et la densité de puissance d'US (à droite) en fonction du volume et de la puissance des US à $t = 120$ min ..	177
Figure 6.24. Visualisation des valeurs de la C_{PT} en fonction de la densité de P_{US} , de la P_{US} et du volume pour $t = 120$ min	178
Figure 6.25. Surfaces de réponse pour la quantité de PT (à gauche) et la <i>CE</i> (à droite) en fonction du volume et de la puissance des US à $t = 120$ min	179
Figure 6.26. Surfaces de réponse pour la concentration en PT (à gauche) et la <i>CE</i> (à droite) en fonction du volume et du temps pour $P_{US} = 110$ W	179
Figure 6.27. Surfaces de réponse pour la concentration en PT (à gauche) et la densité de puissance des MO (à droite) en fonction du volume et de la puissance des MO à $t = 120$ min	180
Figure 6.28. Visualisation des valeurs de la C_{PT} en fonction de la densité de P_{MO} , de la P_{MO} et du volume pour $t = 120$ min	181
Figure 6.29. Surfaces de réponse pour la quantité de PT (à gauche) et la <i>CE</i> (à droite) en fonction du volume et de la puissance des MO à $t = 120$ min.....	182
Figure 6.30. Surfaces de réponse pour la concentration en PT (à gauche) et la <i>CE</i> (à droite) en fonction du volume et du temps pour $P_{MO} = 625$ W	182

Figure 6.31. Surfaces de réponse pour la concentration en PT (à gauche) et la concentration en AA (à droite) de l'extrait obtenu par EAMOUS en fonction de la P_{US} et de la P_{MO} pour $t = 120$ min.....	183
Figure 6.32. Surfaces de réponse pour la C_{PT} (à gauche) et la CE (à droite) en fonction de la P_{US} et du t pour $P_{MO} = 950$ W.....	184
Figure 6.33. Surfaces de réponse pour la C_{PT} (à gauche) et la CE (à droite) en fonction de la P_{MO} et du t pour $P_{US} = 100$ W.....	184
Figure 6.34. Surfaces de réponse pour quatre IE de l'EAMOUS en fonction de la P_{US} et de la P_{MO} pour $t = 120$ min.....	185
Figure 6.35. Surfaces de réponse pour quatre IE de l'EAMOUS en fonction de la P_{US} et du t pour $P_{MO} = 950$ W.....	186
Figure 6.36. Surfaces de réponse pour quatre IE de l'EAMOUS en fonction de la P_{MO} et du t pour $P_{US} = 100$ W.....	186
Figure 6.37. Cinétique de la C_{PT} de l'extrait obtenu par EAMOUS (à gauche) et de la CE associée (à droite) pour différentes P_{US} et P_{MO} d'EAMOUS.....	187
Figure 6.38. Cinétique de la C_{PT} de l'extrait obtenu par EAMOUS (à gauche) et de la CE associée (à droite) pour $P_{MO} = 950$ W et différentes P_{US}	188
Figure 6.39. Diagramme de Kiviat des IE générés par chacun des scénarios d'EAMOUS du tableau 6.10 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 1,16$ mM éq. Trolox.....	190
Figure 6.40. Diagramme de Kiviat des IE générés par chacun des scénarios d'EAMOUS du tableau 6.11 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 0,57$ mM éq. Trolox.....	191
Figure 6.41. Diagramme en barres des catégories d' IE : Appauvrissement de la couche d'ozone, Eutrophisation des eaux douces et Appauvrissement en ressources minérales, fossiles et renouvelables avec la répartition entre les cinq étapes du cycle de vie pour les scénarios du tableau 6.11 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 0,57$ mM éq. Trolox.....	192
Figure 6.42. Diagramme de Kiviat des IE générés par chacun des scénarios d'EAMOUS du tableau 6.12 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 0,27$ mM éq. Trolox.....	194
Figure 6.43. Diagramme de Kiviat des IE générés par chacun des scénarios du tableau 6.14 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 1,0$ mM éq. Trolox et $V_f = 0,52$ L.....	196

Liste des abréviations

Abréviation	Désignation
AA	Activité antioxydante
ABTS	Acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique)
ACV	Analyse de cycle de vie
ADN	Acide désoxyribonucléique
AG	Acide gallique
APOS	At point of substitution (en français : au point de substitution)
Bq	Becquerel
CC	Changement climatique
CE	Consommation électrique
CFC-11	Trichlorofluorométhane
COVNM	Composés organiques volatils non méthaniques
DEEE	Déchets d'équipements électriques et électroniques
DPPH	2,2-diphényl-1-picrilhydrazil
EAUS	Extraction assistée par ultrasons
EAMO	Extraction assistée par micro-ondes
EAMOUS	Extraction assistée par ultrasons et/ou micro-ondes
EPDM	Ethylène-propylène-diène monomère
FC	Fonction contrainte
FP	Fonction principale
GRG	Gradient réduit généralisé
Hz	Herz
IE	Impact environnemental
kWh	Kilowattheure
L	Litre
MO	Micro-onde
MS	Matière sèche (%)
N	Azote
NRMSD	Normalized root mean squared deviation (en français : racine carrée de l'erreur quadratique moyenne normalisée)
ORAC	Oxygen Radical Absorbance Capacity (en français : capacité d'absorption des radicaux oxygénés)
P	Phosphore
PA	Polyhexaméthylène adipamide
PE	Plan d'expériences
PM 2,5	Particules de diamètre inférieur à 2,5 microns
PP	Polypropylène

PT	Polyphénols totaux
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVC	Polychlorure de vinyle
PZT	Titano-zirconate de plomb
R	Ratio volume de solvant/ Masse de matière végétale
Sb	Antimoine
U 235	Uranium 235
UCTh	Unité comparative de toxicité humaine
UCTe	Unité comparative d'écotoxicité
UF	Unité fonctionnelle
US	Ultrason
UV	Ultraviolet
V	Volume
% (vol.)	Pourcentage volumique
W	Watt

Liste des symboles

Symbole	Désignation	Unité
A	Valeur maximale de la grandeur G pour l'étape de « lavage »	selon grandeur
A_{765}	Absorbance à 765 nm	sans unité
A_{i0}	Absorbance de départ	sans unité
A_{if}	Absorbance finale	sans unité
B	Valeur maximale de la grandeur G pour l'étape de diffusion avant la première coupure de l'assistance des US ou des MO	selon grandeur
C	Valeur maximale de la grandeur G pour l'étape de diffusion après la première coupure de l'assistance des US ou des MO	selon grandeur
C_{AA}	Activité antioxydante exprimée par rapport au volume d'extrait	mM éq. Trolox
C_{EAG}	Concentration massique en équivalent acide gallique	mg/L
C_{PT}	Concentration en polyphénols totaux	g éq. AG/L
CC	Changement climatique	kg éq. CO ₂
C_{centri}	Consommation électrique de la centrifugation	kWh
CE	Consommation électrique	kWh
C_p	Capacité calorifique	J/kg/K
C_{peau}	Capacité calorifique de l'eau	J/kg/K
C_{peth}	Capacité calorifique de l'éthanol	J/kg/K
C_{ET}	Concentration molaire en équivalent Trolox	μM
$\%_{eth}$	Pourcentage d'éthanol	% (volumique)
G	Grandeur caractéristique de l'extrait pouvant être C_{AA} , C_{PT} , Y_{AA} ou Y_{PT}	selon grandeur
IE	Impact environnemental	selon IE
K_1	Vitesse caractéristique de l'étape de « lavage »	min ⁻¹
K_2	Vitesse caractéristique de l'étape de diffusion avant la première coupure de l'assistance des US ou des MO	min ⁻¹
K_3	Vitesse caractéristique de l'étape de diffusion après la première coupure de l'assistance des US ou des MO	min ⁻¹
$\%_{MS}$	Taux de matière sèche	% (massique)
P_{agit}	Puissance consommée par l'agitation	W
P_{MO}	Puissance des micro-ondes	W
$\%_{PT}$	Taux de polyphénols totaux dans l'extrait sec	% (massique)
P_{syst}	Puissance consommée par le système US ou MO	W
P_{US}	Puissance des ultrasons	W
R	Ratio volume de solvant/ Masse de matière végétale	mL/g
R^2	Coefficient de détermination	sans unité
t	Temps d'extraction	s, min ou h

T	Température	°C
t_c	Temps de coupure de l'assistance US ou MO	min
$U\ 235$	Uranium 235	kBq
V	Volume	L
X_{eth}	Niveau du facteur $\%_{eth}$	sans unité
X_R	Niveau du facteur R	sans unité
X_{US}	Niveau du facteur P_{US}	sans unité
X_{MO}	Niveau du facteur P_{MO}	sans unité
X_V	Niveau du facteur V	sans unité
Y_{AA}	Activité antioxydante exprimée par rapport à la masse de départ de coproduit	μmol éq. Trolox/g
Y_{PT}	Rendement en polyphénols totaux par rapport à la masse de départ de coproduit	mg éq. AG/g
ΔT	Différence de température entre la température de coupure de l'équipement et la température initiale	K
α	Distance des points étoiles du plan d'expériences composite centré	sans unité
ε	Constante diélectrique	farad/m
ε'	Constante diélectrique réelle	farad/m
ε''	Facteur de pertes	farad/m
η_{MO}	Rendement énergétique de l'émission des US	sans unité
η_{US}	Rendement énergétique de l'émission des US	sans unité
μ_{eau}	Masse volumique de l'eau	kg/L
μ_{eth}	Masse volumique de l'éthanol	kg/L

Introduction générale

La démarche proposée dans ces travaux de thèse part d'un constat : Les enjeux auxquels la société d'aujourd'hui est confrontée menacent la durabilité de ses pratiques actuelles [1]. Selon le département de l'économie et des affaires sociales des Nations Unies, la population mondiale devrait augmenter de plus d'un milliard dans les quinze prochaines années, atteignant 8,5 milliards en 2030 puis 9,7 milliards en 2050 [2]. Une telle augmentation va nécessiter une utilisation des ressources limitées d'une manière durable [1]. La situation climatique représente un autre défi de taille auquel la société est confrontée. Le rapport publié en 2018 par le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) et approuvé par 195 Etats fait le constat que depuis l'ère préindustrielle les activités humaines ont entraîné une augmentation de 1 °C de la moyenne de la température mondiale [3]. Si la situation continue à évoluer de la même manière, le réchauffement climatique atteindra 1,5 °C entre 2030 et 2052. Cela soulève un grand nombre de problématiques directement ou indirectement liées à l'enjeu principal du 21^{ème} siècle de réduire et maîtriser les impacts environnementaux générés par l'humanité. Ces enjeux planétaires nécessitent la mise en place de pratiques durables dans l'ensemble des secteurs de l'industrie.

Aujourd'hui, il est possible d'évaluer les impacts environnementaux d'un procédé grâce à la méthodologie d'Analyse de Cycle de Vie (ACV). Cette évaluation n'est possible qu'a posteriori en tenant compte de conditions d'exploitation préalablement optimisées sur la base de critères classiques comme les rendements, la qualité, les coûts, les contraintes techniques, etc. Dans le cadre d'une démarche d'éco-conception, il est nécessaire d'inclure la performance environnementale parmi les critères considérés tout en déterminant les conditions optimales d'exploitation. De cette manière, la performance environnementale ne serait plus une conséquence de décisions antérieures, mais un critère à part entière dans le processus décisionnel. L'objectif de ce travail de thèse a donc été de proposer une méthodologie d'optimisation multicritère incluant les impacts environnementaux dans les critères.

Le cas d'étude pris en compte pour l'application de la méthodologie est celui de la valorisation d'un coproduit agroalimentaire par l'obtention d'un extrait antioxydant via un éco-procédé d'extraction. La ligne directrice de cette étude étant de proposer la solution la plus durable possible, l'utilisation de procédés réputés plus « verts » et de coproduits en tant que source à la place de matière vierge sont en accord avec celle-ci. Les éco-procédés ainsi étudiés sont l'extraction assistée par ultrasons (EAUS), par micro-ondes (EAMO) et par l'association des deux technologies (EAMOUS). De plus, afin de simplifier les procédés et diminuer leur consommation électrique lorsque cela est possible, la régulation de température par un système de refroidissement ou de chauffage a été évitée. Dans ces cas-là, seule la régulation des assistances US ou MO a permis de limiter la température.

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

Le premier chapitre reprend sous la forme d'une synthèse bibliographique l'ensemble des connaissances qui ont été nécessaires à la réalisation de l'étude. Tout d'abord, les principes applicables dans une démarche de conception durable et notamment pour le cas de l'éco-extraction du végétal qui sont présentés. Cela mène à expliquer en détails la méthodologie d'Analyse de Cycle de Vie (ACV). Ensuite, plusieurs notions se rapportant à l'éco-extraction de polyphénols antioxydants à partir de coproduits agroalimentaires sont présentées :

- La valorisation des coproduits agroalimentaires est abordée en commençant par une vue d'ensemble des déchets de la filière agroalimentaire, puis, par la définition de la notion de coproduit et la présentation de trois coproduits végétaux qui ont été étudiés par la suite ;
- Les extraits antioxydants. Des explications sont données sur l'intérêt et les modes d'actions des molécules antioxydantes. Les polyphénols sont tout particulièrement détaillés selon les grandes catégories existantes. Des techniques de dosages et caractérisations sont présentées avant d'aborder les facteurs de dégradation de ces molécules ;
- L'extraction solide-liquide à partir de matière végétale. Les mécanismes et les paramètres influençant l'extraction solide-liquide sont décrits. Puis, les procédés classiques et les éco-procédés d'extraction sont présentés ;
- La modélisation d'un procédé dans le but de l'optimiser. Cette partie fait le point sur la modélisation des procédés d'extraction solide-liquide.

Le chapitre se conclut avec la définition des objectifs de ce travail de thèse

Le second chapitre présente les matières premières, les appareillages ainsi que les protocoles ayant été nécessaires pour la réalisation de l'ensemble des études (caractérisations diverses des coproduits, procédés d'extraction et modélisations des cinétiques d'extraction et d'impacts environnementaux).

Le troisième chapitre présente la démarche de sélection du coproduit « graines de betteraves déclassées » parmi trois coproduits agroalimentaires régionaux ainsi que les études qui ont suivi pour le caractériser. Des études préliminaires sur l'effet des différents paramètres d'extraction ont ensuite été réalisées avec le coproduit sélectionné.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étape d'« inventaire de données de cycle de vie (ICV) » de la méthodologie d'ACV. L'ensemble des éléments considérés pour l'évaluation des impacts environnementaux y est listé.

Le cinquième chapitre présente les équations obtenues pour les cinétiques d'extraction de polyphénols antioxydants, de consommation électrique et d'impacts environnementaux des différents procédés étudiés (EAUS, EAMO et EAMOUS) en fonction des paramètres opératoires. Ces équations constituent les modèles multicritères permettant de simuler et d'optimiser les procédés étudiés.

Le sixième chapitre constitue une analyse de simulations obtenues grâce aux modèles précédemment présentés. En effet, ceux-ci sont utilisés dans un premier temps pour trouver les conditions optimisant sans contraintes l'extraction, en rendement ou en concentration, de polyphénols totaux (PT) ou d'activité antioxydante (AA), pour chaque procédé étudié. Puis, plusieurs scénarios sont simulés avec divers objectifs et contraintes pour chaque procédé, par exemple, pour atteindre une valeur cible (de PT ou d'AA) dans l'extrait tout en minimisant la consommation électrique et/ou la durée d'extraction et/ou la teneur en éthanol et/ou un ou plusieurs des 16 impacts environnementaux calculés. Des comparaisons entre procédés ont aussi été effectuées.

Enfin, des conclusions issues de ce travail et des perspectives pour sa continuité sont proposées.

Chapitre 1: Synthèse bibliographique

La synthèse bibliographique qui va suivre a pour but de rassembler les notions nécessaires à la compréhension et la réalisation de l'étude ainsi que faire l'état de l'art de ce qui existe dans les domaines abordés.

La première problématique abordée par cette synthèse est celle de la prise en compte de la thématique environnementale dans les activités industrielles. Cette partie sera axée vers les moyens disponibles pour les industries afin de réduire leurs impacts environnementaux : les principes généraux et l'Analyse de Cycle de Vie (ACV).

Une fois l'enjeu global et les généralités liées au contexte du développement durable explicités, la synthèse s'orientera vers des notions liées au cas d'étude : la valorisation d'un coproduit agroalimentaire par un procédé d'éco-extraction de biomolécules antioxydantes.

Le premier point traité sera celui de la valorisation des déchets agroalimentaires, aussi appelés coproduits. Il comprendra des définitions ainsi que des éléments sur les déchets des industries agroalimentaires et l'importance de les limiter ou les valoriser avant de présenter trois coproduits en particulier.

Le second point portera sur les extraits antioxydants. Il permettra de comprendre leur intérêt et leurs modes d'action. Les composés phénoliques antioxydants seront tout particulièrement présentés (définition, techniques de dosage et de caractérisation et facteurs de dégradation).

Le troisième point sera la valorisation par extraction solide-liquide de composés d'intérêt. Les principes de base de cette opération seront rappelés (mécanismes, facteurs influents et méthodes classiques) avant d'aborder plus spécifiquement les technologies d'éco-procédés d'extraction étudiées par la suite : ultrasons, micro-ondes et association des deux.

Le quatrième point portera sur la modélisation de la cinétique d'extraction des molécules antioxydantes. Il s'agira de recenser les modèles mathématiques existants et de présenter les méthodologies de régression à une équation.

1.1 Prise en compte des impacts environnementaux dans les activités industrielles

Le développement durable est une approche ayant pour but de répondre aux limites de la croissance et aux enjeux environnementaux qui y sont liés [4]. Selon la définition proposée en 1987 par la Commission Mondiale sur l'Environnement et le Développement dans le rapport Brundtland [5], le développement durable est « un développement qui répond aux besoins des générations du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs ». Pour cela, divers concepts économiques ayant pour but de recréer le lien entre développement et environnement sont apparus. Parmi eux, l'économie circulaire est un concept encore émergent défini par l'ADEME comme étant un « système économique d'échange et de production qui, à tous les stades du cycle de vie des produits (biens et services), vise à augmenter l'efficacité de l'utilisation des ressources et à diminuer l'impact sur l'environnement

tout en développant le bien être des individus » [6]. D'après l'ADEME, l'économie circulaire s'appuie sur trois domaines :

- l'offre des acteurs économiques, notamment par l'utilisation de matière première durable, l'éco-conception, l'écologie industrielle et territoriale et une économie de fonctionnalité ;
- la demande et le comportement des consommateurs, notamment par la consommation responsable et l'allongement de la durée d'usage ;
- la gestion des déchets, notamment par le recyclage.

Ainsi, en ce qui concerne les acteurs économiques, il y a une nécessité d'instaurer un nouveau système de production réduisant les impacts environnementaux. Cependant, on peut se demander quels sont, concrètement, les moyens à disposition des industries pour agir à leur échelle. En effet, il ne s'agit pas systématiquement de réduire la consommation énergétique ou les rejets mais d'étudier la production dans sa globalité pour améliorer l'ensemble des aspects environnementaux. Pour cela, une des méthodologies existantes est l'Analyse de Cycle de Vie (ACV). L'explication de cette démarche fera l'objet de cette partie.

1.1.1 La démarche de conception durable : règles générales

La conception durable ou éco-conception est l'« intégration systématique des aspects environnementaux dès la conception et le développement de produits (biens, services et systèmes) avec pour objectif la réduction des impacts environnementaux négatifs tout au long de leur cycle de vie, à service rendu équivalent ou supérieur. Cette approche dès l'amont d'un processus de conception vise à trouver le meilleur équilibre entre les exigences environnementales, sociales, techniques et économiques dans la conception et le développement de produits » [7]. Pour cela, des principes ont été définis afin de guider les industries vers l'éco-conception.

1.1.1.1 Les principes de la Chimie Verte et de l'Ingénierie Verte

L'objectif de la Chimie Verte consiste à réduire ou éliminer l'utilisation et la production de substances dangereuses pour la santé humaine et l'environnement. Elle englobe la conception, le développement et la mise en place de produits chimiques et de procédés permettant d'atteindre cet objectif. Les 12 principes de la Chimie Verte ont été définis pour la première fois en 1998 par Anastas et al. [8]. Leur application a prouvé qu'il était possible d'obtenir une synergie entre les trois piliers de la durabilité (environnemental, sociétal et économique) en travaillant au niveau le plus fondamental : le niveau moléculaire [9].

L'ingénierie verte consiste à concevoir des systèmes et des procédés 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 [10]. Les 12 principes de l'ingénierie Verte sont un outil permettant de se poser les bonnes questions en considérant les bons facteurs et en choisissant les bons paramètres comme critères de conception [11].

L'ingénierie verte se concentre sur la façon de parvenir à la durabilité grâce à la science et à la technologie.

L'ensemble de ces principes, visibles dans le tableau 1.1, fournit une base de méthodologies pour introduire la durabilité en industrie. Ils permettent aux managers et aux décideurs d'instaurer l'éco-innovation et le développement durable à différentes échelles [1].

Principe	Chimie verte [8]	Ingénierie verte [11]
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 pour 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 1.1. Les principes de la chimie verte et de l'ingénierie verte

1.1.1.2 Les principes de l'Éco-extraction du végétal

L'extraction de produits naturels, telle qu'elle peut être pratiquée dans les secteurs de la santé, parfumerie ou des arômes, est souvent considérée comme propre en comparaison des industries de chimie lourde. Cependant, l'impact environnemental, bien qu'il soit difficile à estimer, peut être également considérable. Les consommations d'énergie et de solvant sont très importantes pour des rendements faibles (inférieurs à 1 %) [12].

De la même manière que la chimie verte, l'extraction verte peut être définie comme la découverte et la conception de procédés d'extraction permettant la réduction de la consommation énergétique, l'utilisation de solvants alternatifs et de ressources naturelles renouvelables, en assurant un certain niveau de qualité et de sécurité de l'extrait. Dans cet objectif, les trois étapes à suivre sont les suivantes :

- Amélioration et optimisation des procédés existants, en proposant des ruptures technologiques et de mise en œuvre ;
- Ré-exploitation d'appareils non dédiés pour parvenir au plus proche d'un optimal de consommation de matière première et d'énergie ;
- Innovation méthodologique et technologique [13].

Les six principes de l'éco-extraction ont été définis pour la première fois en 2012 par Chemat et al. [12]. Ils sont énoncés dans le tableau 1.2.

Principe	Éco-extraction
1	Innover par la sélection de variétés et l'utilisation de ressources végétales renouvelables
2	Utiliser des solvants alternatifs et principalement de l'eau ou des agro-solvants
3	Réduire la consommation d'énergie par la récupération énergétique et l'utilisation de technologies innovantes
4	Produire des coproduits plutôt que des déchets qui pourront être utilisés par les industries de bio- et agro- raffinerie
5	Réduire les opérations unitaires grâce à l'innovation technologique et favoriser les procédés sécurisés, robustes et maîtrisés
6	Avoir pour objectif un extrait non dénaturé, biodégradable et sans contaminants

Tableau 1.2. Les principes de l'éco-extraction [12]

Ainsi, l'obtention d'un extrait vert est le résultat de toute une chaîne de valeur, depuis la production et la récolte de la matière végétale, jusqu'aux procédés d'extraction et de séparation suivis de la formulation et de la commercialisation [14].

Ces principes permettent de guider les étapes lors du développement d'un éco-procédé mais ils ne permettent pas l'évaluation du caractère écologique de ce dernier. Pour l'évaluation, la méthodologie d'ACV est reconnue et est la plus adaptée.

1.1.2 L'Analyse de Cycle de Vie (ACV), un outil pour évaluer les impacts environnementaux d'un système

Les expressions « changement climatique », « impacts environnementaux », « épuisement des ressources », « empreinte carbone », etc. sont souvent confondues sous une seule et même idée. Il est pourtant nécessaire de bien différencier et comprendre ces dernières qui sont différents aspects des impacts liés aux activités humaines. Réduire le changement climatique est

insuffisant s'il s'accompagne d'un amenuisement des ressources ou porte préjudice à la santé des êtres vivants. De plus, chaque étape du cycle de vie d'un système : produit, procédé ou service, consomme de l'énergie et des ressources et génère des impacts sociaux, économiques et environnementaux. Pour cela, la pensée cycle de vie est nécessaire pour prendre en compte l'ensemble des impacts « du berceau au tombeau » sans déplacer les problèmes d'une étape à l'autre du cycle.

La méthodologie d'Analyse de Cycle de Vie (ACV) permet d'évaluer simultanément plusieurs catégories d'impacts environnementaux (IE) sur tout le cycle de vie d'un système. C'est à la fois un outil de comparaison entre les systèmes, de repérage des points critiques dans un but d'amélioration et de communication des IE.

Elle est standardisée par les normes ISO 14040:2006 et 14044:2006 [15,16]. La première décrit les grands principes et le cadre de travail d'une ACV et présente les quatre étapes qui articulent cette dernière. La seconde, rentre plus dans le détail des exigences et des lignes directrices de chacune de ces étapes. Ces étapes, pensées pour la première fois par le groupe SETAC, vont être décrites dans le paragraphe suivant [17].

Selon la norme ISO 14040 le cycle de vie d'un système est l'ensemble des phases consécutives et liées d'un système, c'est-à-dire de l'acquisition des matières premières à l'élimination [15]. Un système se définit par l'ensemble des opérations se rapportant à un produit, un procédé ou une activité.

1.1.2.1 Étapes de la méthodologie de l'ACV

La méthodologie de l'analyse du cycle de vie se décompose en quatre étapes représentées sur la figure 1.1 [18].

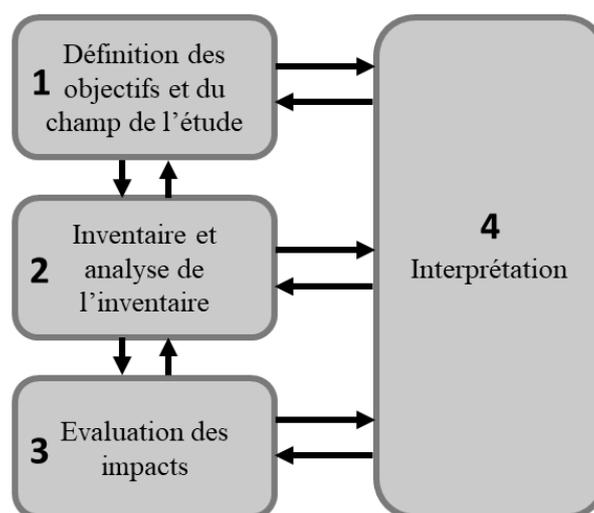


Figure 1.1. Représentation schématique des étapes de l'ACV [18]

Il s'agit d'une démarche itérative car il est souvent nécessaire de revenir sur les étapes précédentes tout au long de l'étude.

La première étape consiste à définir les objectifs et le champ de l'étude. Pour cela, il ne faut plus penser selon le produit mais selon sa fonction. Par exemple, la fonction d'une bouteille est de contenir une boisson. Puis, on associe à cette fonction une unité fonctionnelle (UF). Cette dernière a pour rôle de donner une référence à laquelle tous les flux seront rapportés. Dans le cas de la fonction « Contenir une boisson », une unité fonctionnelle pourrait être « Emballer 1 L de boisson ». Enfin, on associe à l'unité fonctionnelle un flux de référence, c'est-à-dire une quantité de produit nécessaire pour remplir la fonction. Par exemple : deux bouteilles de 500 mL.

La deuxième étape est un inventaire des flux de matières et d'énergies entrants et sortants. Au cours de cette étape, les données d'activité (énergie consommée, km parcourus etc.) et d'émission (g CO₂ dans l'air etc.) sont collectées. Ces données spécifiques peuvent être complétées par des données génériques issues de la bibliographie ou de calculs lorsque les premières sont inaccessibles. Cet inventaire est généralement effectué avec un logiciel d'ACV. C'est l'étape la plus délicate car les risques d'erreur sont importants. La figure 1.2 schématise ces flux autour des frontières du système définies au cours de la première étape.

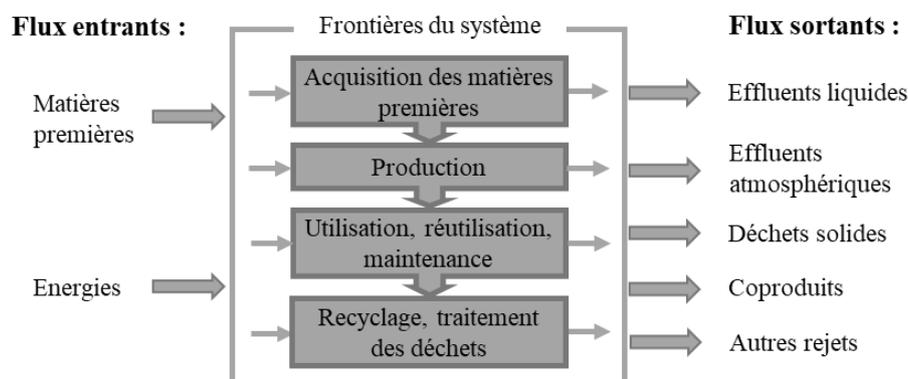


Figure 1.2. Représentation schématique des frontières du système et des flux entrants et sortants [18]

La troisième étape vise à évaluer les indicateurs d'impacts environnementaux à partir des flux de matières et d'énergies recensés. Il existe différents types d'indicateurs selon la méthode de calcul choisie, les indicateurs d'impacts intermédiaires (midpoints en anglais) ou les indicateurs de dommages (endpoints). Les premiers, aussi appelés indicateurs d'effets, prennent en compte les conséquences néfastes et traduisent un impact à réduire. Les seconds sont au nombre de trois : Santé humaine, Qualité des écosystèmes et Ressources et regroupent les précédents selon le domaine qu'ils impactent.

La quatrième étape est en réalité une étape itérative avec les trois précédentes. Elle consiste à interpréter les résultats obtenus en fonction des objectifs retenus. C'est-à-dire, elle permet de

valider que les résultats obtenus répondent aux objectifs de l'étude et si besoin de réduire en cours d'étude le champ d'étude pour s'adapter aux données disponibles. C'est au cours de cette étape que peuvent être réalisées des analyses de sensibilité et d'incertitudes. La première a pour but d'identifier les données et paramètres ayant une forte influence sur les résultats et qu'il est nécessaire de connaître avec la plus grande précision possible. La seconde, consiste à évaluer la variabilité des données et la variabilité des résultats qui en découle afin de définir l'intervalle de confiance de ces derniers.

Le principe de la méthodologie d'ACV en 4 étapes est relativement simple. La qualité de l'analyse repose sur les choix opérés en termes d'outils, méthodes, et hypothèses de travail. Les paragraphes qui suivent visent à détailler certains de ces aspects déterminants pour la méthodologie d'ACV : le type d'approche, le traitement des déchets, les bases de données et la méthode de calcul des impacts

1.1.2.2 Les bases de données et les différentes approches de l'ACV

Plusieurs bases de données sont disponibles pour réaliser une ACV. Elles ont été créées par différents organismes et ne sont applicables que selon certaines conditions. Il est nécessaire de vérifier les modalités de chaque base de données pour vérifier leur pertinence dans le cadre du problème étudié.

Par exemple, la base de données ELCD de la direction générale JRC de la Commission européenne contient de nombreuses données réelles et a été réalisée en partenariat avec des fédérations d'industriels en Europe [19]. Elle est donc applicable principalement en Europe. La base de données Industry data a elle aussi l'Europe pour zone géographique d'application. Elle regroupe des données industrielles concernant les plastiques, l'acier, les tensioactifs et les détergents.

La base de données « Ecoinvent » était au départ réservée à la Suisse puis à l'Europe de l'ouest [20]. Depuis quelques années, la société qui l'alimente, leader international dans le domaine des données écobilan, continue d'élargir sa couverture géographique. Cette base de données contient plus de 2 700 inventaires de cycle de vie pour l'énergie, les matériaux, les déchets, les transports, les produits et processus agricoles, électroniques, etc. Cette base de données a la particularité de pouvoir s'adapter à trois types de modélisations. C'est-à-dire, trois manières de relier les données d'impacts aux étapes du système considéré. Pour cela, elle comprend trois catégories de données : Cut-Off, APOS et Conséquentielle. Chacune des catégories a donc été pensée pour répondre aux besoins de modéliser selon les diverses approches et les divers scénarios de recyclage existants.

En effet, deux approches sont possibles dans la réalisation de l'ACV, l'approche « Attributionnelle » ou « d'Allocation » et l'approche « Conséquentielle ». La première vise à allouer une part de responsabilité à un système donné tandis que la seconde a pour but de modéliser les conséquences d'une décision. La première est plutôt associée au diagnostic de

l'existant alors que la seconde se veut être un outil d'aide à la décision dans un objectif d'évolution des systèmes [21].

Ensuite, plusieurs scénarios de prise en compte du recyclage sont possibles. Le bénéfice lié au recyclage peut être alloué soit au produit qui est recyclé en fin de vie (allocation 0/100), soit au produit qui incorpore de la matière recyclée (allocation 100/0) ou de façon équitable entre le produit qui est recyclé en fin de vie et le produit qui incorpore de la matière recyclée (allocation 50/50) [22].

La méthode des stocks ou « Cut-off » est applicable uniquement à l'approche « Attributionnelle ». Cette méthode est basée sur l'idée qu'un producteur est entièrement responsable du traitement de ses déchets. Il ne reçoit aucun crédit d'impacts pour la fourniture en fin de production de matière recyclable pour la réduction éventuelle de consommation de matière vierge lors du second cycle de vie de la matière recyclée. Les impacts associés à l'extraction de la matière vierge sont entièrement attribués au produit en faisant l'utilisation. Les impacts associés à la collecte de la matière qui va être recyclée et à son recyclage lui-même sont attribués au produit qui utilise la matière recyclée [23]. Cette méthode permet de favoriser l'utilisation de matière recyclée plutôt que d'encourager la mise sur le marché de produits recyclables fabriqués à partir de matière vierge car le recyclage en fin de vie est exclu des frontières. La catégorie « Allocation Cut-Off by classification », anciennement appelée « Allocation Recycled content » (Alloc Rec) correspond directement à la méthode des stocks. Les données de type recyclage sont en réalité des données vides. La figure 1.3 schématise cette méthode.

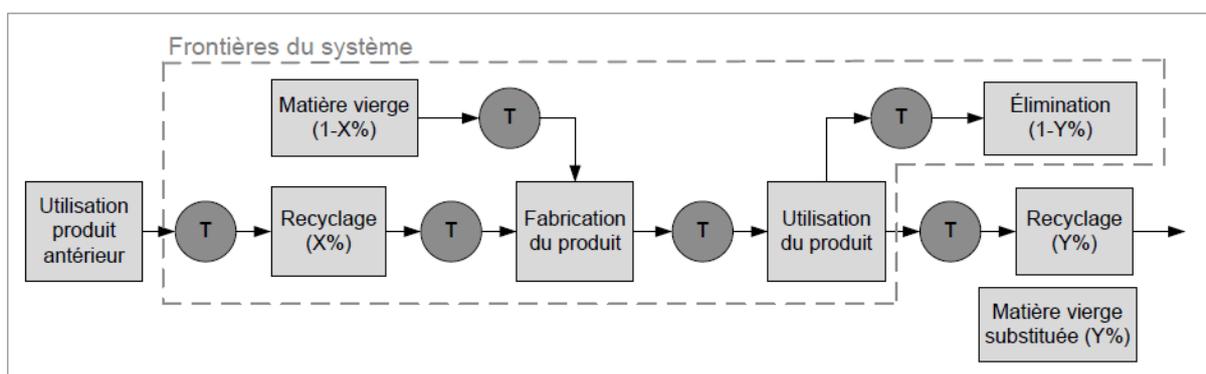


Figure 1.3. Méthode d'imputation du Cut-Off (schéma copié avec autorisation de Saunier et al. [23])

La méthode dite de substitution ou « extension des frontières » ou « impacts évités » peut être appliquée aux deux approches : attributionnelle ou conséquentielle. Dans le cas où la méthode de substitution est utilisée avec l'approche attributionnelle, c'est la catégorie Ecoinvent « Allocation at the point of substitution » ou APOS, anciennement appelée « Allocation Default » (Alloc Def) qui est appropriée. En effet, ces données comptabilisent des bénéfices

dans le cas où un produit est recyclé. Cette approche permet la prise en compte des processus de recyclage en fin de vie et des impacts potentiellement évités grâce à la substitution de matière vierge par de la matière secondaire. On considère alors que la matière entrante est à 100 % primaire, c'est-à-dire non issue du recyclage, afin de ne pas créditer le produit à la fois pour son contenu en matière recyclée et pour son recyclage en fin de vie [23]. La figure 1.4 schématise cette méthode.

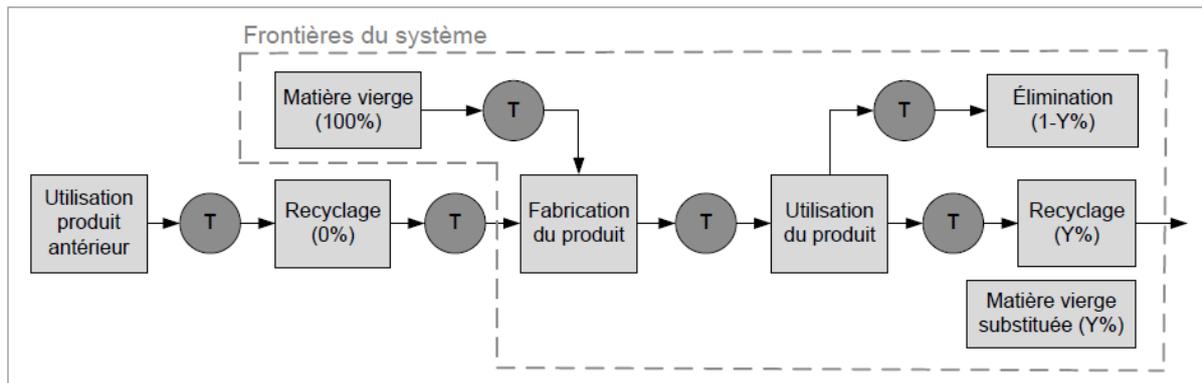


Figure 1.4. Méthode d'imputation de l'extension des frontières
(schéma copié avec autorisation de Saunier et al. [23])

Dans le cas où la méthode de substitution est utilisée avec l'approche conséquentielle, c'est la catégorie Ecoinvent « consequential » (Conseq), anciennement appelée « Substitution, Consequential, Long-Term » qui est appropriée. Elle permet de modéliser les effets à long terme d'un changement dans un système existant. Elle sert uniquement dans le cas d'études prospectives, c'est-à-dire de comparaison de plusieurs hypothèses [21]. Cette base de données a aussi pour particularité de ne pas appliquer une relation linéaire entre l'unité fonctionnelle et les impacts environnementaux. Par exemple, si augmenter une production implique la construction d'une usine supplémentaire, ce seront les impacts totaux liés à la mise en place de cette usine qui seront pris en compte et pas seulement un prorata des impacts générés par l'ancien rythme de production. Toutes les conséquences sont prises en compte.

Quel que soit le scénario de prise en compte du recyclage choisi, les impacts dus au traitement d'un déchet ne sont quasiment jamais attribués au déchet lui-même mais au produit dont la production a provoqué la génération de ce déchet. Cela signifie que tous les impacts environnementaux liés à la production du produit fini initialement désiré sont alloués à ce dernier. Par exemple, pour la production de jus d'orange, c'est le jus final qui assume les impacts tandis que les peaux d'orange ne portent aucune charge environnementale [24]. Si le déchet est réutilisé dans un autre procédé, tel qu'une valorisation, il est pris en compte avec une « charge nulle ». Cette approche est récurrente dans le cadre des études d'ACV de traitement des déchets [25,26].

1.1.2.3 Les traitements de fin de vie des déchets en France

Chaque pays a son propre système de tri et de traitement des déchets. Cette partie vise à lister les traitements de fin de vie en France pour les principaux matériaux pouvant constituer des équipements de laboratoire en prévision des ACV qui seront effectuées par la suite.

Tout d'abord, l'acier et la fonte font partie des matériaux majoritaires dans les équipements de laboratoire. Ils ont des compositions similaires, ce sont des alliages fer-carbone. La fonderie, qui est l'activité de mise forme de fonte ou d'acier par coulage utilise quasiment 100 % de matériaux recyclés (ferrailles). L'acier est intégralement recyclable à l'infini, sans altérations de ses propriétés ni perte de poids. D'après le rapport de l'ADEME sur le recyclage entre 2005 et 2014, le gisement de ferrailles (déchets d'acier et de fonte) serait, en France, exploité à 90 % de son potentiel [27]. La partie non exploitée serait principalement issue de déchets d'emballages. Or, les pièces d'acier et fonte issues d'équipement ne seraient à priori pas évacuée avec les emballages mais plutôt démantelées après avoir été triées dans une décharge. Ainsi, il pourrait donc être considéré que les pièces d'acier et de fonte d'équipement soient entièrement recyclées.

Pour ce qui est de l'aluminium, le rapport de l'ADEME donne une valeur de 90 % de recyclage pour l'aluminium « massif ». En 2014, le taux de recyclage du cuivre était de 17 %. Cette valeur est estimée et peu fiable. Ce taux serait en diminution depuis ces dernières années en raison de l'évolution à la baisse des cours de matière vierge. Le taux de recyclage du verre d'emballage en France est de 73 % [27]. À la différence des pièces d'acier et de fonte, le verre d'équipement est identique et traité de la même manière que le verre d'emballage. Peu de données sont disponibles sur le recyclage du plastique et ces dernières sont très variables selon les années et le type de plastique. D'après PlasticsEurope, seuls 22 % des déchets plastiques et 26 % des déchets d'emballages plastiques seraient recyclés en France [28].

D'après la définition de l'ADEME, un Équipement Electrique et Electronique (EEE) est « un équipement fonctionnant grâce à un courant électrique ou à un champ électromagnétique, ou un équipement de production, de transfert ou de mesure de ces courants et champs, conçu pour être utilisé à une tension ne dépassant pas 1 000 volts en courant alternatif et 1 500 volts en courant continu » [29]. Ce terme regroupe donc un grand nombre d'appareils aux dimensions et poids très variés : machine à laver, téléphone portable, télévision, perceuse, distributeur automatique, thermomètre électronique, lampe, outil d'analyse, etc. La filière DEEE (déchets d'équipements électriques et électroniques) est règlementée par des textes européens et français imposant notamment :

- L'éco-conception des EEE, pour favoriser le réemploi et le traitement des DEEE ;
- La collecte séparée des DEEE ;
- Le traitement systématique de certains composants et substances dangereux ;
- La réutilisation, le recyclage, la valorisation des DEEE collectés, avec des objectifs de recyclage et de valorisation élevés.

Ainsi, les DEEE sont collectés séparément des autres déchets et subissent les opérations suivantes :

- Démantèlement et dépollution ;
- Broyage en petits morceaux ;
- Séparation électromagnétique (à l'aide d'aimants) des éléments ferreux ;
- Tri optique pour mettre de côté les cartes électroniques dont le traitement est spécifique. Un procédé de recyclage leur est appliqué dans le but de récupérer les métaux stratégiques qu'elles contiennent ;
- Séparation des métaux non ferreux (dont le cuivre) grâce à des courants de Foucault ;
- Séparation des plastiques par flottaison (les plastiques restent en surface) ou tri optique.

Cependant, le traitement des DEEE professionnels est souvent plus complexe que celui des DEEE ménagers du fait de la présence de substances dangereuses et de technologies nouvelles. Une formation supplémentaire est souvent nécessaire de la part de l'industriel producteur afin de connaître les matériaux pouvant faire l'objet d'une valorisation. Par exemple, la céramique PZT est classée comme une substance dangereuse et doit être traitée en fin de vie comme un déchet dangereux [30]. Elle est donc prise en charge par la filière DEEE.

En France, les déchets ménagers sont répartis entre les traitements suivants :

- 43 % de recyclage (dont compostage et méthanisation) ;
- 32 % d'incinération avec récupération d'énergie ;
- 24 % d'enfouissement ;
- 1 % d'incinération sans production d'énergie [31].

Ainsi, lorsqu'ils ne sont pas triés pour être recyclés les déchets de type « ordures ménagères » sont incinérés ou enfouis.

1.1.2.4 La méthode de calcul des impacts ILCD 2011 Midpoint +

Comme mentionné précédemment, la méthode de calcul des impacts environnementaux permet de traduire les flux listés dans l'inventaire en indicateurs d'effets (midpoints) ou de dommages (endpoints). La méthode ILCD 2011 Midpoint a été publiée par la Commission européenne et s'appuie sur les recommandations faites dans le guide de l'International reference Life Cycle Data system (ILCD) [32,33]. Les impacts environnementaux calculés par cette dernière sont listés et définis dans le tableau 1.3. Les méthodes de calcul de ces catégories ont des niveaux de robustesse différents reportés dans le tableau d'après un rapport du Joint Research Center Institute for Environment and Sustainability (JRC-IES) de la Commission européenne [34]. Les seuils d'incertitude des résultats calculés sont eux aussi variables, les valeurs reportées dans le tableau 1.3 ont été estimées par Jolliet et al. [35] et complétée par Guérin-Schneider et al. [36].

Indicateur	Unité [37]	Définition [37]	Robustesse de la méthode de calcul [34]	Seuil d'incertitude des résultats [35,36]
<i>Changement climatique</i>	kg éq. CO ₂	Quantifie la masse de gaz à effet de serre émis. Les gaz à effet de serre sont exprimés en équivalent CO ₂ grâce à un facteur de conversion appelé potentiel de réchauffement global (PRG) prenant en compte la durée de vie dans l'atmosphère.	Très haute	10 %
<i>Appauvrissement de la couche d'ozone</i>	kg éq. CFC-11	Quantifie la dégradation théorique de la couche d'ozone infligée par les composés chimiques émis. Les gaz sont exprimés en équivalent trichlorofluorométhane à l'aide de leur potentiel de déplétion ozonique (PDO).	Moyenne	30 %
<i>Toxicité humaine, effets cancérigènes</i>	Unité comparative de toxicité humaine (UCT _h)	Evalue les effets toxicologiques chroniques sur la santé humaine dus aux émissions de substances cancérigènes. Donne une estimation de l'augmentation de la morbidité sur l'ensemble de la population humaine.	Faible	> 100 %
<i>Toxicité humaine, effets non-cancérigènes</i>	UCT _h	Evalue les effets toxicologiques chroniques sur la santé humaine dus aux émissions de substances non-cancérigènes. Donne une estimation de l'augmentation de la morbidité sur l'ensemble de la population humaine	Faible	> 100 %
<i>Emission de particules fines</i>	kg éq. PM _{2,5}	Quantifie la masse de particules fines (diamètre inférieur à 2,5 microns) émise.	Très haute	30 %
<i>Radiations ionisantes impactant l'humain</i>	kBq éq. ²³⁵ U	Quantifie les émissions radioactives impactant l'humain. Les radiations sont exprimées en équivalent uranium 235.	Moyenne	30 %
<i>Radiations ionisantes impactant les écosystèmes</i>	Unité comparative d'écotoxicité (UCT _e)	Evalue les effets des émissions radioactives sur les écosystèmes. Caractérise les risques potentiels induits par la présence des composés chimiques dans un système écologique spécifique.	Moyenne	30 %
<i>Formation d'ozone photochimique</i>	kg éq. COVNM	Quantifie les composés organiques volatils non méthaniques. Ces derniers sont impliqués dans des réactions chimiques produisant de l'ozone sous l'action du rayonnement solaire.	Moyenne	30 %
<i>Acidification</i>	moles éq. H ⁺	Quantifie l'augmentation de la quantité de substances acides dans la basse atmosphère. Ces émissions sont à l'origine des pluies acides impliquant le dépérissement de certaines forêts. On peut citer parmi les composés qui participent à ce phénomène : SO ₂ , NO _x , NH ₃ , HCl et HF.	Haute	30 %

<i>Eutrophisation des terres</i>	moles éq. N	Quantifie l'enrichissement des terres en matières nutritives. Cela entraîne l'asphyxie des écosystèmes aquatiques.	Moyenne	30 %
<i>Eutrophisation des eaux douces</i>	kg éq. P	Quantifie l'enrichissement des eaux douces en matières nutritives. Cela entraîne l'asphyxie des écosystèmes aquatiques.	Moyenne à faible	30 %
<i>Eutrophisation marine</i>	kg éq. N	Quantifie l'enrichissement des eaux marines en matières nutritives. Cela entraîne l'asphyxie des écosystèmes aquatiques.	Moyenne à faible	30 %
<i>Ecotoxicité des eaux douces</i>	UCTe	Evalue la toxicité de l'émission de substances sur les écosystèmes. Caractérise les risques potentiels induits par la présence des composés chimiques dans un système écologique spécifique.	Faible	> 100 %
<i>Occupation des terres</i>	deficit en kg éq. C	Quantifie la masse déficitaire de carbone organique dans le sol. Caractérise l'occupation d'une certaine surface pendant un temps donné ainsi que la variation de la qualité du sol pendant cette occupation.	Moyenne	30 %
<i>Appauvrissement des ressources en eau</i>	m ³ éq. eau	Quantifie la déplétion des ressources en eau. Peut prendre en compte la précarité de la ressource dans certaines zones géographiques si l'inventaire le permet.	Moyenne à faible	30 %
<i>Appauvrissement des ressources minérales, fossiles et renouvelables</i>	kg éq. Sb	Quantifie la déplétion des ressources naturelles. La masse des ressources consommées est exprimée en équivalent d'antimoine en relation avec la rareté de la matière. Prend en compte la précarité de la ressource.	Moyenne	30 %

Tableau 1.3. Indicateurs d'impacts environnementaux calculés par la méthode ILCD 2011 Midpoint +

1.1.3 Application de l'ACV aux procédés

Un procédé industriel est un enchaînement d'opérations unitaires dont le but est de transformer les matières premières en produits intermédiaires ou en produits finis. L'ACV est plus souvent appliquée aux produits qu'aux procédés. Quand elle est appliquée aux procédés, c'est souvent dans le cadre de la comparaison de procédés entre eux [24]. L'optimisation du point de vue environnemental d'un seul procédé a très peu été utilisée. Pourtant, il s'agit d'un outil très intéressant pour diminuer les consommations d'énergie et les rejets. Selon Chevalier et al. [38], l'ACV d'un procédé n'est pas fondamentalement différente de l'ACV d'un produit ou d'un service. L'approche « du berceau à la tombe » devient une approche « construction-opération-démantèlement » [39].

Dans le cas de l'approche produit, c'est l'intégralité du cycle de vie de l'équipement qui est pris en compte en estimant la totalité des utilisations qui en seront faites depuis son achat jusqu'à son élimination. C'est le cas de l'étude sur le cycle de vie complet d'un four à micro-ondes

effectuée par Gallego-Schmid et al. [40]. Tandis que pour une approche « procédé », c'est le cycle de vie de l'opération unitaire qui est considéré. Les flux entrants et sortants sont, dans ce cas, considérés à l'échelle d'un seul cycle. Cela pourrait être par exemple un unique cycle de chauffage par micro-ondes.

Beaucoup d'ACV réalisées sur des procédés choisissent de négliger les impacts directement liés aux équipements. Cela concerne les impacts des matériaux, de leur assemblage, du transport et du démantèlement des équipements. Ce choix est justifié par la durée de vie très longue des équipements. Les impacts, ramenés au périmètre d'étude d'un seul cycle du procédé par un calcul d'allocation de masse en respectant la formule de l'équation 1.1, sont en effet très faibles.

$$\text{allocation d'impact} = \frac{\text{masse de l'équipement} * \text{durée d'extraction}}{\text{durée de vie de l'équipement} * 365 * \text{durée d'utilisation par jour}} \quad (\text{Éq. 1.1})$$

Cette hypothèse est moins valable dans le cas d'un équipement de laboratoire, dont la durée d'utilisation est bien plus faible que celle d'un équipement industriel et la phase de procédé moins imposante en consommations et rejets. Ainsi, l'équipement est modélisé grossièrement, en essayant tout de même de considérer le maximum possible de détails sans toujours avoir accès aux plans de fabrication et aux matériaux utilisés. Cette dernière approche a été privilégiée dans les travaux de Vauchel et al. [41].

Dans l'approche classique de l'ACV, les impacts environnementaux d'un procédé sont calculés a posteriori, en tenant compte des conditions d'exploitation préalablement optimisées sur la base de critères communs comme les rendements, la qualité, les coûts, les contraintes techniques, etc. Dans le cadre d'une démarche d'éco-conception, il est nécessaire d'inclure la performance environnementale parmi les critères considérés tout en déterminant les conditions optimales d'exploitation. De cette manière, la performance environnementale ne serait plus une conséquence de décisions antérieures, mais un critère à part entière dans le processus décisionnel. Ce type d'intégration des impacts environnementaux dans une optimisation multi-objectifs du processus a été mis en œuvre par Bisinella de Faria et al. [42] pour les stations d'épuration des eaux usées mais, à notre connaissance, n'a jamais été utilisé pour l'optimisation des procédés d'éco-extraction.

1.2 Éco-concevoir en industrie : Le cas de l'éco-extraction

Dans le domaine de l'extraction et en référence aux Principes de l'éco-extraction [13], il est possible de mettre en place des actions pour la réduction des impacts environnementaux. Cette partie vise à présenter certaines de ces actions. Tout d'abord, l'utilisation de coproduits à la place de matière première permet d'éviter la surexploitation des ressources naturelles (1^{er} et 4^{ème} principes). Ces coproduits doivent être choisis localement de préférence pour éviter l'ajout d'un impact important lié au transport. À cet effet, les caractéristiques et l'intérêt des extraits pouvant être obtenus seront explicités. Ensuite, ce seront les techniques d'éco-extraction qui seront détaillées, en accord avec les principes n° 2 et n° 3 visant à privilégier les agro-solvants et réduire la consommation d'énergie par l'utilisation de technologies innovantes. Enfin, des éléments de modélisation et d'optimisation de procédé seront présentés.

1.2.1 La valorisation des coproduits agroalimentaires

La valorisation des coproduits de l'industrie agroalimentaire est un enjeu d'actualité. Les pertes et éliminations alimentaires représentent un tiers de la production alimentaire mondiale. Cela correspond à 1,3 milliards de tonnes par an d'après l'organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO) [43]. En France, d'après l'enquête Réséda de 2017, le volume de coproduits agroalimentaire est estimé à 12,1 millions de tonnes de matières sèches [44]. Cela représente une augmentation de 2 Mt par rapport à 2008 [45]. Seulement 45 % est valorisé par réemploi, alimentation animale ou encore incinéré pour la valorisation énergétique [46]. Il y a donc encore des efforts à faire pour améliorer la place de la valorisation dans le secteur agroalimentaire.

1.2.1.1 Les notions de coproduit, sous-produit et déchet

D'après l'ordonnance française n°2010-1579 du 17 décembre 2010 [47], un coproduit est « une substance ou produit résultant d'un processus de production qui n'est ni un produit, ni un résidu, ni un déchet, dont la valorisation économique est totale et qui dispose d'un marché adossé à une cotation ». Les coproduits issus des industries agroalimentaires peuvent être générés à toutes les étapes depuis la production agricole (écarts de tri, résidus cultureaux, ...) jusqu'aux première (épluchures, ...) et deuxième (brisures, produits non conformes, ...) transformations [48]. Le coproduit peut parfois être généré en plus grande quantité ou avec une plus forte valeur économique que le produit. Il est créé au cours du même processus de fabrication que le produit principal et est intentionnel et inévitable [49].

Un sous-produit quant à lui est une « substance ou objet résultant d'un processus de production et qui n'est pas le produit final que ce processus vise à produire, mais dont l'utilisation ultérieure et directe est certaine. La valorisation est partielle, spécifique ou locale. Quand elle existe, la valorisation économique reste de faible valeur ajoutée, soumise aux aléas économiques, et ne permet souvent l'intervention que d'un unique opérateur intermédiaire » [47]. Il est produit non

intentionnellement, de manière imprévisible et accidentelle mais peut constituer un ingrédient pour un autre procédé bien qu'il ne contribue que très faiblement aux bénéfices.

Tandis qu'un déchet selon cette même ordonnance se définit par « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon. » [47]. Il s'agit d'une matière destinée à l'élimination (mise en décharge, incinération, retour au sol, etc.) [49]. Parfois, après traitements, certains déchets peuvent acquérir le statut de sous-produits.

Ainsi, l'appartenance à une des catégories énoncées précédemment n'est pas définitive. La mise en place d'une stratégie de valorisation peut permettre à des déchets d'être qualifiés de coproduits. Par exemple, certains déchets végétaux contiennent des molécules à haute valeur ajoutée telles que les polyphénols, les protéines, les sucres, les biopolymères ou les acides gras [50]. Le terme « coproduit agroalimentaire » est de plus en plus utilisé pour les désigner car ils constituent des sources intéressantes pour la récupération de composés fonctionnels et pourraient ainsi devenir des produits économiquement viables [51].

1.2.1.2 Coproduits régionaux issus de filières agroalimentaires

Dans cette partie, les trois déchets organiques régionaux étudiés dans ce travail de thèse vont être présentés. Ils seront nommés coproduits car au sein de cette étude ils sont considérés en tant que sources potentielles de composés d'intérêt. Dans ce contexte et en référence aux définitions énoncées précédemment il est donc correct de les nommer coproduits bien qu'au sein du procédé de production auquel ils appartiennent actuellement ils puissent être considérés comme des déchets.

Les graines de betteraves sucrières

Dans la région Hauts-de-France, la filière betterave à sucre représente 9 % de la surface agricole, 45 % des agriculteurs et 10 % du chiffre d'affaire végétal régional avec 16,3 millions de tonnes produites. Il s'agit de la première région productrice de France et d'Europe pour sa densité de betteraves. La région alimente ainsi 40 % des sucreries françaises (implantées sur place) et 9 % des sucreries européennes. Tous les maillons de la production des betteraves sont représentés dans les Hauts-de-France, depuis la production de semences jusqu'à la fabrication de gourmandises sucrées [52].

Elle fait aussi l'objet d'un programme de recherche nommé AKER rassemblant 80 chercheurs et 11 partenaires publics et privés et ayant pour objectif d'améliorer la compétitivité de la betterave en France. Parmi ces acteurs figure le groupe Florimond Desprez qui est un des leaders mondiaux des semences de betteraves et possède notamment la société SESVanderHave.

SESVanderHave est un acteur mondial dans le secteur des semences de betteraves sucrière. La société est spécialisée dans chaque aspect de la production des graines depuis le développement

de nouvelles variétés jusqu'au produit fini commercialisé. Son siège est situé à Tirlemont (Tienen) en Belgique.

Le procédé de production des semences est représenté sur la figure 1.5. La production commence dans le sud de la France et le nord de l'Italie. Les principales étapes d'obtention des graines brutes sont la semence dans des sols sablonneux, puis la croissance durant deux saisons pendant laquelle a lieu la vernalisation, période de froid déclenchant la floraison, avant la sélection, la pollinisation et enfin la récolte. Ces graines brutes sont pré-nettoyées, elles sont débarrassées des bouts de tiges, graines de mauvaises herbes, graines hors calibre etc. avant de partir vers le site de Tienen.

Dès leur arrivée, les graines sont à nouveau triées au cours de l'étape appelée « Nettoyage ». Ce tri est très sélectif car il a entraîné l'élimination de 72 % des graines en 2017 (variable selon les années, 80 % en 2019). Le coproduit rejeté à cette étape est constitué de petites branches, de terre séchée, d'autres graines et principalement de graines de betteraves trop petites, trop grandes ou bigermées. En effet, les graines de betteraves sont à l'origine des glomérules, c'est-à-dire qu'elles contiennent de petites grappes de 2 à 4 graines. C'est la sélection des variétés qui a permis d'obtenir des graines contenant un seul germe [53]. C'est ce coproduit, actuellement valorisé sous forme de chaleur récupérée via leur incinération, qui a été utilisé pour l'ensemble des études menées dans cette thèse.

Ensuite, la graine est débarrassée par polissage de sa couche externe appelée « péricarpe ». Cette dernière est de forme irrégulière et contient des inhibiteurs de germination, ce qui explique pourquoi il est souhaitable de l'éliminer. Ce procédé est très important et a fait l'objet de plusieurs études car il est déterminant pour la capacité à germer de la graine et donc l'homogénéité de rendement d'un champ [54–56]. Les graines polies sont aussi tamisées afin d'éliminer les graines plus légères et donc creuses. Le coproduit généré à cette étape est principalement de la poudre et des graines creuses. Pour finir, les graines sont activées, c'est-à-dire prégermées, puis enrobées afin d'avoir une forme sphérique normalisée et enfin pelliculée d'une couche de fongicide et insecticide de couleur bleue avant d'être séchées et conditionnées pour la vente [57].

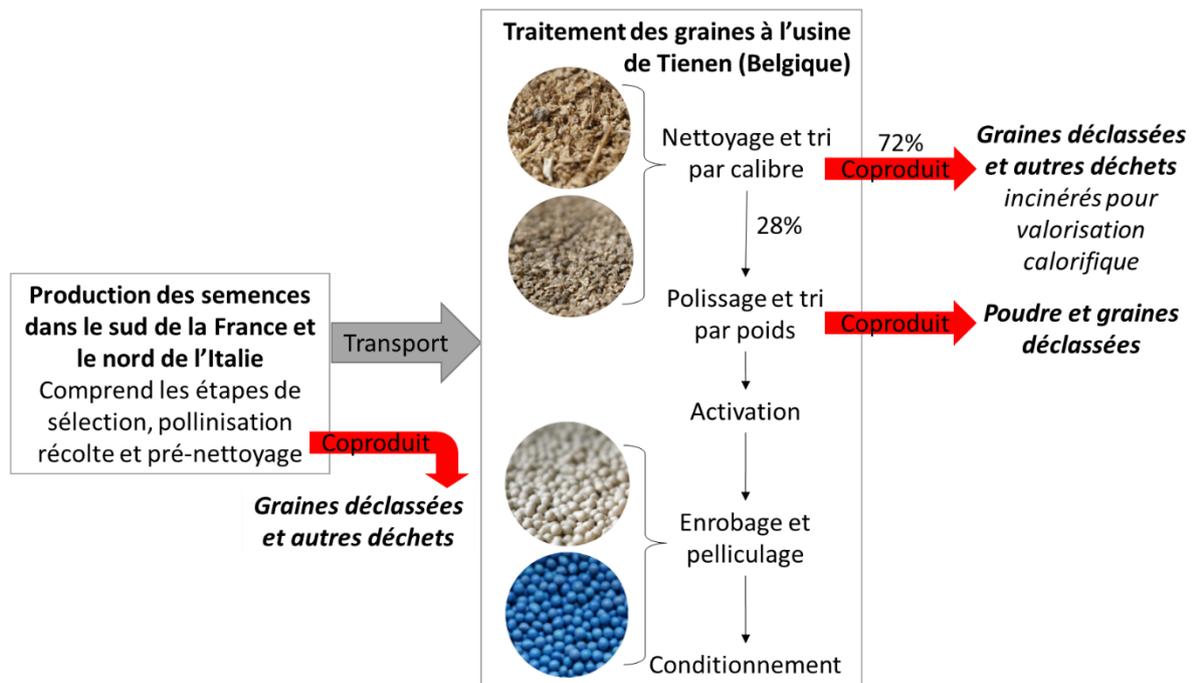


Figure 1.5. Procédé de transformation des semences de betteraves sucrières et coproduits générés (images issues du site internet de SESVanderhave [57])

La variété produite est la *Beta vulgaris L. subsp. vulgaris*. Les graines de betteraves font partie de la famille des graines à périsperme. C'est-à-dire que les tissus de réserve sont peu développés. Le périsperme est épais chez la graine de betterave et a des propriétés de régulation des échanges entre le cœur de la graine et l'extérieur. Il agit comme une barrière physico-chimique à la pénétration de l'eau et de l'oxygène [58]. La figure 1.6 présente une vue en coupe de la graine avec les différentes couches qui la constituent.

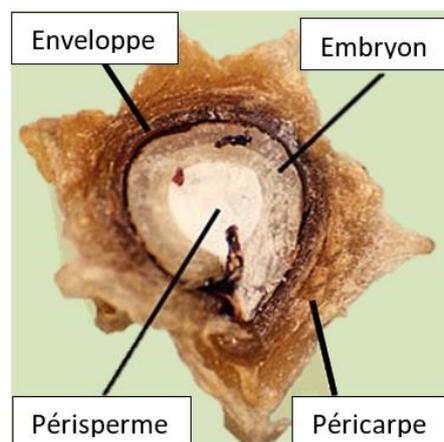


Figure 1.6. Photo d'une section de graine de betterave (adaptée de Hermann et al. [58], licence CC BY-NC 2.0)

Comme mentionné précédemment, le péricarpe contient des inhibiteurs de germination naturels tels que l'acide abscissique et ses métabolites [56,57]. Il existe un grand nombre d'études sur les mécanismes et métabolismes qui inhibent cette germination [58–64]. Parmi ces inhibiteurs se trouvent des polyphénols qui retiennent l'oxygène dans le péricarpe et provoquent l'hypoxie de la graine [59,61]. Certaines molécules antioxydantes (dont des polyphénols) contenues dans les graines de betteraves ont été identifiées. Le tableau 1.4 liste ces molécules antioxydantes ainsi que les études qui les ont identifiées.

Nom du polyphenol	Classification	Références
Betavulgarine	Flavonoïde isoflavone	Dans le péricarpe d'après Klyachenko et al. [63]
Betagarine	Flavonoïde flavanone	
Irisonne B	Flavonoïde isoflavone	
Vanilline	Hydroxybenzaldehyde	Inhibiteurs de germination d'après Chiji et al. [62]
Syringaldehyde	Hydroxybenzaldehyde	
Protocatechualdehyde	Hydroxybenzaldehyde	
P-hydroxybenzaldehyde	Hydroxybenzaldehyde	
Acide vanillique	Acide Hydroxybenzoïque	
Acide syringique	Acide Hydroxybenzoïque	
Acide protocatechique	Acide Hydroxybenzoïque	
Acide p-hydroxybenzoïque	Acide Hydroxybenzoïque	
Acide salicylique	Acide Hydroxybenzoïque	
Acide gallique	Acide Hydroxybenzoïque	Présence rapportée par d'autres travaux d'après Chiji et al. [62]
Acide p-coumarique	Acides hydroxycinnamiques	
Acide ferrulique	Acides hydroxycinnamiques	
Acide sinapique	Acides hydroxycinnamiques	

Tableau 1.4. Molécules antioxydantes dont la présence dans les graines de betteraves a été rapportée

Par ailleurs, les graines de betteraves sont connues du grand public comme étant un aliment santé. En effet, consommées sous forme germée, les graines de betterave rouge seraient source de minéraux et de vitamines B, C et E. Elles auraient une forte teneur en glucides (notamment amidon et cellulose) et seraient pauvres en protides (protéines, acides aminés et peptides) et lipides. Enfin, elles contiendraient des minéraux et oligoéléments (potassium, sodium, calcium, magnésium, fer, cuivre, zinc, manganèse, fluor, sélénium). Cependant, aucune source scientifique n'a été trouvée pour confirmer ces allégations.

Les fines de chicorée torréfiée

La région Hauts-de-France est de loin la première de France dans la production de chicorée à café [65]. Les départements du Nord et du Pas-de-Calais concentrent 80 % de la production française de chicorée à café. La filière comprend principalement le semencier Florimond Desprez et les deux sécheurs et raffineurs de chicorée : Lutun et le groupe Leroux. Le groupe

Leroux est le leader mondial de cette spécialité. Parmi les enjeux de la filière, se trouvent la recherche pour l'amélioration des rendements ainsi que le marketing pour renforcer l'attrait de ce produit en proposant de nouveaux usages et produits transformés [66].

Une des usines Leroux de raffinage de chicorée se situe à Orchies (Nord). Le procédé de transformation est représenté en figure 1.7. Une fois récoltées, les racines de chicorée sont lavées et découpées en lamelles. Cette étape génère un coproduit constitué des fines d'aspiration et des lamelles ne correspondant pas au critère de taille. Ensuite, les lamelles sont séchées jusqu'à atteindre un taux d'humidité de 10 % garantissant une bonne conservation. Les lamelles séchées sont appelées « cossettes ». Cette étape génère des fines de cossettes.

C'est à l'étape de torréfaction et concassage qu'est généré le coproduit qui sera étudié dans le Chapitre 3. Il s'agit d'une poudre, les fines particules (environ 1 mm) issues d'une gamme de produit sur-torréfié.

A la suite du concassage, les particules torréfiées obtenues subissent une extraction aqueuse durant une heure à près de 90 °C. La phase liquide est séparée du marc de chicorée, quatrième type de coproduit généré au cours du procédé. Le jus récupéré est filtré, centrifugé, concentré par évaporation et enfin séché par atomisation.

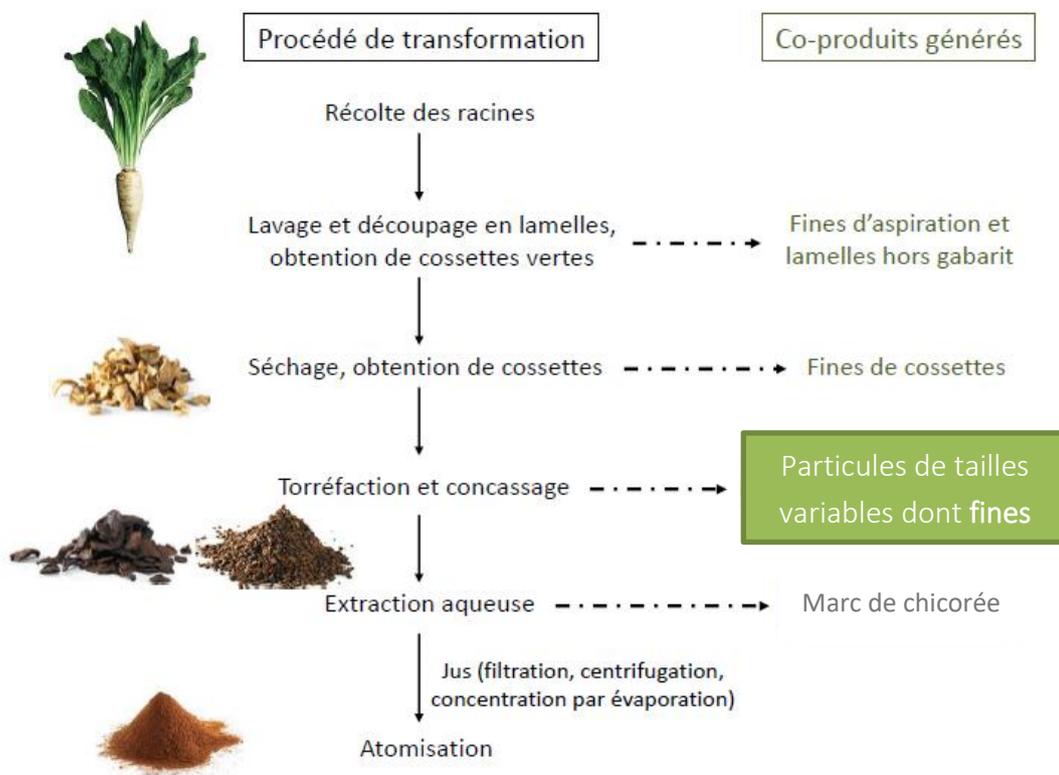


Figure 1.7. Procédé de transformation des racines de chicorée et coproduits générés, au sein de l'usine Leroux (schéma adapté de la thèse de D.Pradal [67], images issues du site internet de Leroux [68])

La variété cultivée est la *Cichorium intybus* L. var. *sativum*, elle appartient à la famille des *Asteraceae*. Principalement utilisées comme substitut de café, les racines de chicorée sont aussi une source d'inuline [69,70]. L'inuline est un polysaccharide couramment utilisé dans divers produits alimentaires pour le remplacement des matières grasses, la réduction des calories [69] et comme modificateur de texture dans les produits laitiers [71]. Elle est présente dans les racines de chicorée à hauteur de 13 % dans la peau et de 15 % dans la chair [72]. Elles contiennent aussi des polyphénols avec des teneurs allant de 10 à 30 g/ kg de produit sec [73]. Il est donc possible d'en retrouver dans le coproduit qui sera étudié par la suite. À notre connaissance, aucune étude n'a été menée sur ce coproduit en particulier.

Les pelures de choux à choucroute

Les Hauts-de-France est une région leader dans la production de légumes de conserverie. Elle possède 33 % des superficies françaises dédiées à ces légumes. Il s'agit aussi de la troisième région productrice de choux toutes catégories avec 10 % des surfaces françaises [65]. La conserverie La choucroute de Campagne est située à Campagne-lès-Hesdin dans le Pas-de-Calais. Son procédé de transformation et de lacto-fermentation des choux peut se décomposer selon les étapes suivantes :

1. Les choux frais sont livrés à la conserverie et sont étrognés et épluchés des feuilles extérieures mécaniquement. Seule la partie blanche est conservée. C'est à cette étape qu'est généré le coproduit, constitué des feuilles rejetées, qui sera étudié dans le Chapitre 3.
2. Une fois pelés, ils sont hachés en fines lamelles.
3. Ensuite, ils sont salés à raison de 1 à 2 % de la masse de produit frais puis placés dans une cuve. Le sel facilite l'exsudation de l'eau et agit comme conservateur. Cela crée une saumure légère qui protège les choux de l'action de l'air et favorise le développement des bactéries recherchées.
4. Le contenu de la cuve est bien tassé et la cuve est fermée hermétiquement afin que l'ensemble baigne dans son jus à l'abri de l'air pour rendre la fermentation anaérobie.
5. Le temps en cuve dépend de la variété de choux. Elle varie entre 2 à 8 semaines pour obtenir la choucroute. La température optimale à cette étape est de 16 à 20 °C.
6. Enfin, la choucroute est légèrement égouttée. Elle sera ensuite conditionnée stérilisée en conserve [74].

Le chou utilisé pour la choucroute est le chou cabus, *Brassica oleracea*. Ces choux sont pommés à tête ronde avec des feuilles lisses. Les variétés de chou spécifiques à la fabrication de choucroute ne se récoltent qu'en fin d'été et automne [75]. La production de choucroute utilisant de la matière première fraîche, elle ne peut pas s'effectuer en continue sur toute l'année.

Une étude menée par Ciska et al. [76] a montré que le chou cabus blanc et la choucroute préparée à partir de ce dernier présentaient une activité antioxydante. Les teneurs mentionnées en polyphénols totaux et activité antioxydante sont de 4,06 mg éq. catéchine/g MS et 0,015

mmol équ. Trolox/g MS pour la choucroute et 3,31 mg équ. catéchine/g MS et 0,015 mmol équ. Trolox/g MS pour le chou. L'augmentation de la teneur en polyphénols totaux après fermentation est supposée due à l'action des enzymes bactériennes qui libèrent les composés phénoliques des parois cellulaires [76]. Des valeurs similaires ont été trouvées dans d'autres études portant sur le chou blanc [77–79]. D'après Zhao et al. [80] la teneur en polyphénols totaux et l'activité antioxydante, mesurées sur les vingt premières feuilles, sont plus élevées pour les feuilles situées à l'extérieur. Liang et al. [81] ont déjà mené une étude sur la valorisation de coproduits issues de la transformation de l'espèce de chou blanc *Brassica oleracea* L. var. *capitata* pour son activité antioxydante. Les choux blancs présentent aussi des propriétés anticancéreuses, anti-inflammatoires, de régulation gastrointestinale, anti obésité ainsi que de régulation du cholestérol et de la glycémie [79].

1.2.2 Les extraits antioxydants

Le cancer et les maladies infectieuses tuent des millions de personnes par an. Grâce à leur action préventive contre un grand nombre de maladies, les produits phytochimiques, ou produits chimiques végétaux non nutritifs, se retrouvent en tête des sujets de recherches dans les secteurs de la microbiologie et de l'oncologie. De plus, l'augmentation de leur utilisation est liée à celle des produits agroalimentaires préparés, dont le marché ne cesse de croître mais pour lesquels l'utilisation d'additifs et de conservateurs pose problème. En effet, des produits largement utilisés tels que le benzoate de sodium, le thiosulfate de sodium, le nitrate de sodium, l'acide oxalique, le citrate de sodium et l'acide benzoïque ont des effets négatifs sur la santé [82]. Ces additifs sont utilisés dans le but d'allonger la durée de vie des aliments ou leur donner la couleur, le goût et la texture désirés. Dans le but de les remplacer, l'utilisation d'extraits naturels est une piste prometteuse, d'autant plus qu'un grand nombre de végétaux reste non étudié [83].

1.2.2.1 Utilisation

Parmi les utilisations principales des antioxydants, on trouve l'amélioration des propriétés des aliments en agroalimentaire. Ils sont utilisés en temps qu'additifs, dans l'objectif de rendre les aliments plus attractifs visuellement et meilleurs gustativement. Ils ont aussi un rôle de conservateurs car ce sont des composés qui retardent ou préviennent les changements microbiologiques, enzymatiques ou chimiques pouvant survenir dans les aliments [82]. De même, ces composés peuvent être utilisés dans les milieux pharmaceutique ou parapharmaceutique dans le cadre de thérapies préventives grâce à leurs effets bénéfiques sur la santé. Ils peuvent aussi trouver une utilisation au sein des industries chimiques, biotechnologiques [83].

1.2.2.2 Mode d'action contre les radicaux libres

L'oxydation est le phénomène qui fait rouiller les métaux, qui fait flétrir les légumes et les fruits et rancir les graisses. Il modifie le goût et la couleur des aliments [84]. Il s'agit d'une réaction chimique d'oxydo-réduction. Cette réaction est déclenchée par des facteurs tels que les

radiations ioniques, les rayons UV, la pollution, la consommation de cigarettes mais aussi par des inflammations et par neurotransmission [85]. Le corps chimique oxydé cède des électrons et est donc appelé réducteur. Les produits de la réaction sont les oxydants ou radicaux libres, qui sont des espèces chimiques possédant un électron célibataire qui les rend instables.

La présence de ces radicaux libres en excès par rapport aux antioxydants génère un stress oxydatif. Ce dernier entraîne des dégradations des biomolécules cellulaires (ADN, les protéines et les acides gras polyinsaturés). Ces biomolécules, présentes dans les membranes, sont les plus importantes pour toutes les cellules [85]. Si elles sont dégradées cela impacte la membrane, dont l'importance est telle que sa dégradation peut conduire à la mort de la cellule [86]. De plus, l'ADN stocke toutes les informations pour la production des cellules somatiques et germinales, c'est-à-dire la totalité des cellules excepté les cellules embryonnaires, qui sont à l'origine des gamètes. Ainsi, une dégradation de l'ADN peut altérer le procédé fondamental de production des cellules somatiques et germinales, qui sont à la base de la structure et du fonctionnement d'un organisme vivant [85]. Ce sont ces dégradations du matériel génétique et des cellules qui entraînent un vieillissement prématuré de la peau, en oxydant les protéines et acides gras, ainsi que des maladies telles que les cancers, les calculs rénaux, l'asthme, l'hypertension, ...

L'action des antioxydants va être de se lier aux radicaux libres et réaliser une réaction d'oxydation avec eux, ce qui va les rendre inoffensifs en empêchant leur oxydation avec les biomolécules. Il est donc nécessaire d'apporter une quantité suffisante d'antioxydants dans l'alimentation ou les compléments alimentaires pour neutraliser les radicaux libres en excès.

1.2.2.3 Les techniques de dosage des antioxydants

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la capacité antioxydante, basées sur les mécanismes propres à l'action antioxydante. Les réactions d'oxydation correspondantes peuvent être un transfert de proton via :

- un transfert d'atome d'hydrogène comme pour la méthode ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity (en français : capacité d'absorption des radicaux oxygénés)) ;
- un transfert d'électron tel que pour les méthodes DPPH (2,2-diphényl-1-picrilhydrazil) et ABTS (Acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique)).

Les mécanismes typiques sont décrits par les équations suivantes pour le transfert de proton (équation 1.2) et le transfert d'électron (équation 1.3) :



Avec R^{\bullet} le radical et AH l'antioxydant [87].

Dans les deux cas le résultat est le même, les espèces radicalaires sont neutralisées. Cependant, la cinétique varie selon l'antioxydant. Certaines molécules exercent leur capacité antioxydante préférentiellement par l'un des deux mécanismes. Cette préférence peut dépendre de la structure mais aussi du milieu réactionnel (polarité, pH, ...) [88].

Beaucoup de ces méthodes utilisent comme unité de mesure l'équivalence Trolox. Il s'agit d'un analogue structural hydrosoluble de la vitamine E servant de standard antioxydant. Sa structure chimique est visible sur la figure 1.8.

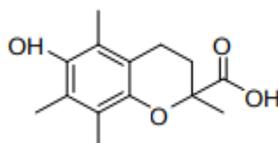


Figure 1.8. Structure chimique du Trolox

Parmi les tests existants, celui au DPPH[•] présente l'avantage d'être simple et peu coûteux et est par conséquent très utilisé [88].

Le DPPH[•] possède un électron non apparié sur un atome du pont azote. La délocalisation de cet électron s'effectue selon la réaction présentée sur la figure 1.9. Au cours de cette réaction, le réactif passe de la couleur violette à la couleur jaune.

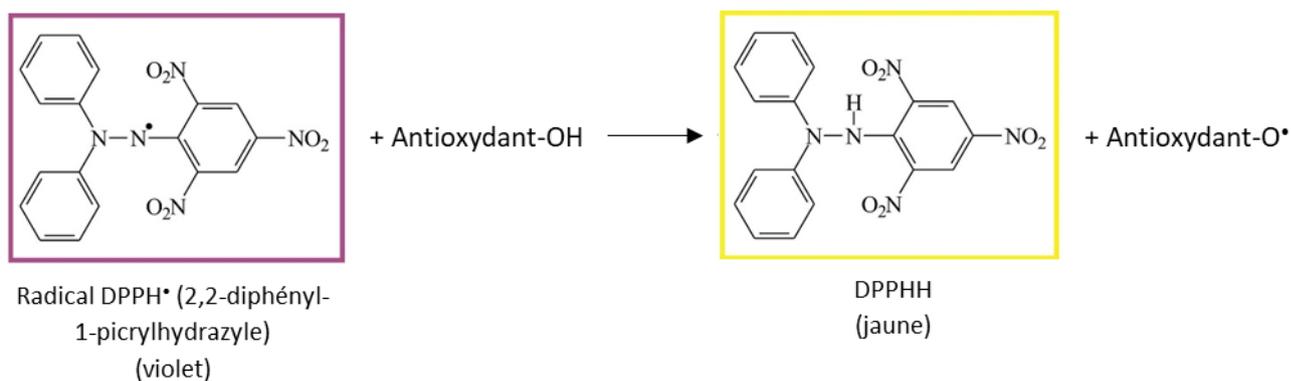


Figure 1.9. Réaction chimique induite lors du dosage de l'activité antioxydante par le DPPH[•] (adapté de Becker et al. [89], licence CC BY 4.0)

1.2.2.4 Les polyphénols

Parmi les molécules présentant des propriétés antioxydantes, on trouve les polyphénols. Ces derniers prennent une importance croissante du fait de leurs effets bénéfiques sur la santé. Ils ont un rôle d'antioxydant naturel et ont un intérêt notamment dans la prévention et le traitement du cancer, des maladies inflammatoires, cardiovasculaires et neurodégénératives [90–93]. Ils sont également utilisés comme additifs dans l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique [94–97]. Ils peuvent être d'origine synthétique, tel que l'hydroxyanisole butylé (BHA), ou naturelle [98]. Les controverses sur la toxicité des antioxydants synthétiques [99–101] ont entraîné une hausse de l'intérêt pour ceux d'origine naturelle. Ce sont donc uniquement les polyphénols d'origine naturelle qui seront décrits par la suite.

Les polyphénols sont des molécules hydrosolubles synthétisées par les végétaux et appartenant à leur métabolisme secondaire. Ils peuvent aussi être nommés phytomicronutriments. Ils participent à la défense des plantes contre les agressions environnementales. Ils réagissent rapidement avec les radicaux libres, notamment les peroxydes en donnant un radical phénoxy qui ne pourra pas propager la réaction radicalaire [102]. Ils se trouvent dans toutes les parties des plantes vasculaires (racines, tiges, feuilles, fleurs, pollens, fruits, graines et bois) [103] et sont impliqués dans de nombreux processus physiologiques comme la croissance cellulaire, la rhizogenèse, la germination des graines ou la maturation des fruits.

Les composés phénoliques sont caractérisés par la présence d'au moins un cycle aromatique, ou noyau benzénique, portant des groupements hydroxyles libres ou engagés avec un glucide. Au sein des plantes on les trouve le plus souvent combinés avec un sucre (qualifié de glycone) sous forme glycosilée [104]. La partie non-glucidique d'un glycoside (ou hétéroside) est appelée génine (ou aglycone) et peut aussi se retrouver sous forme de phénol libre. La liaison entre glycone et génine peut être rompue par hydrolyse, c'est à dire par action d'une molécule d'eau. La glycone peut être un sucre simple (glucose, galactose, ...) ou comporter plusieurs sucres (rutinose, ...). Par exemple, la rutine ou quercétol-3-O-rutinoside est le rutinoside de la quercétine, c'est-à-dire qu'elle est liée à un rutinose lui-même constitué d'une unité de rhamnose et d'une unité de glucose.

La famille des polyphénols contient environ 8 000 composés. La figure 1.10 proposée par Shahidi et al. [98] schématise la classification des polyphénols.

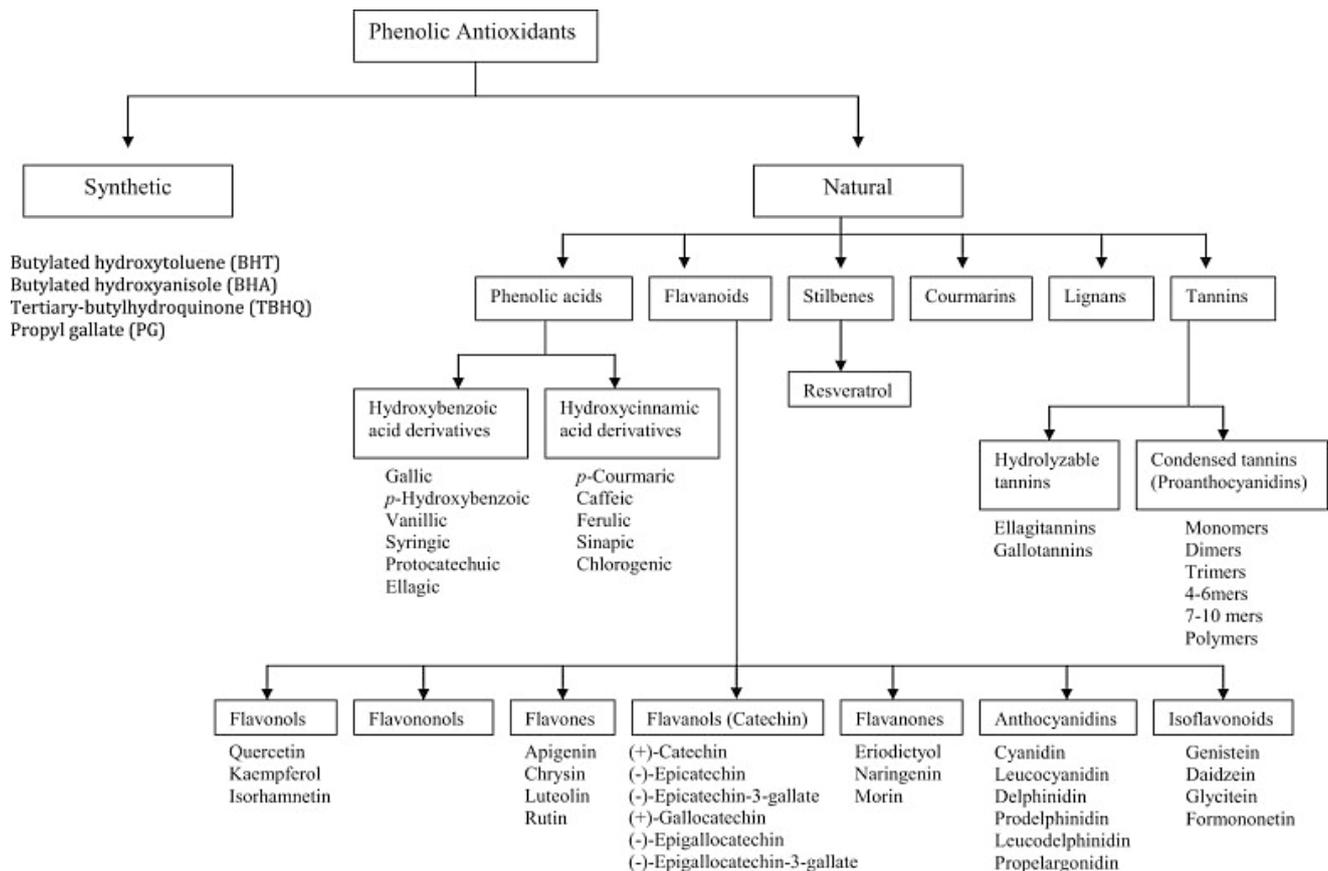


Figure 1.10. Classification des polyphénols synthétiques et naturels
 (figure copiée de Shahidi et al. [98], licence CC BY-NC-ND 4.0)

Les flavonoïdes constituent la catégorie de polyphénols naturels la plus représentée. Les flavonoïdes ont une structure générale en C15 (C6-C3-C6) autour d'un squelette 1,3-diphénylpropane qui comprend deux cycles benzéniques. Le chaînon propyle C3 peut être complété par une fonction éther formant ainsi un cycle central appelé cycle C. Il existe environ 4 000 espèces de flavonoïdes classées en fonction de leur degré d'oxydation et de la structure de l'hétérocycle central: les flavonols, les flavones, les isoflavones, les flavanones, les flavanols et les anthocyanidines [105].

La quercétine et la rutine décrites précédemment appartiennent à la catégorie des flavonols. La quercétine et ses dérivés se trouvent principalement dans les oignons. D'après Williamson et al. [106] les glycosides de quercétine sont mieux absorbés par le métabolisme humain que la quercétine elle-même. Par ailleurs, la rutine est reconnue pour ses propriétés pharmacologiques antimicrobiennes, anti-inflammatoires, anticancéreuses, anti diabète etc. [107].

Les flavones constituent la catégorie la moins présente dans les végétaux. La chrysin présente dans la peau de certains fruits est un exemple de composé appartenant à cette famille. Les flavanones sont présents en concentration élevée dans les agrumes et notamment dans l'albédo ou péricarpe et dans l'endocarpe (paroi séparant les quartiers) [108]. La naringine par exemple

se trouve dans le citron [98]. Les flavanols ou dérivés de la catéchine existent sous forme monomérique ou polymérique (tanins condensés) mais jamais sous forme glycosylée dans les aliments. Ils sont principalement présents dans le thé [108].

Les anthocyanidines sont le plus souvent présentes dans les végétaux sous leurs formes glycosylées appelées anthocyanines [109]. Ce sont des pigments responsables des couleurs rouge, bleue et violette des végétaux. La cyanidine et la delphinidine (ou myrtiline) se trouvent principalement dans les fruits et ont respectivement des couleurs rouge-orangée et rouge [110].

Le reste des polyphénols naturels est divisé entre les catégories suivantes :

- Les acides phénoliques et dérivés. Ils sont dérivés soit de l'acide benzoïque soit de l'acide cinnamique. L'acide gallique (AG), l'acide protocatéchique, l'acide syringique et l'acide vanillique sont des acides hydroxybenzoïques. Les teneurs de ces derniers dans les végétaux comestibles sont en général assez faibles à l'exception de quelques espèces. Cela leur vaut de ne pas être beaucoup étudiés et de ne pas être considérés d'un grand intérêt nutritionnel [111]. Les acides hydroxycinnamiques tels que l'acide caféique, l'acide férulique et l'acide chlorogéniques sont plus couramment présents dans les plantes [112].
- Les lignanes. Les graines de lin constituent la principale source alimentaire de lignanes avec des teneurs jusqu'à mille fois plus grandes que pour la plupart des autres sources [108].
- Les stilbènes. Ils sont eux aussi peu présents dans l'alimentation humaine. Le principal représentant est le resvératrol.
- Les tannins. Ce sont des oligomères et des polymères de flavonoïdes. Ils ne sont pas nutritifs par nature mais inhibent plusieurs réactions d'oxydation des lipides, des protéines et des peptides [98].
- Les coumarines. Les coumarines et leurs dérivés possèdent un vaste éventail de propriétés bioactives telles qu'anticoagulant, antibactérien, anti-inflammatoire, antioxydant, antitumoral, antiviral et inhibition enzymatique mais ils peuvent aussi devenir toxiques pour l'homme et les animaux à certaines doses [113].

1.2.2.5 Le dosage des composés phénoliques totaux par le dosage de Folin-Ciocalteu

Le dosage de Folin-Ciocalteu permet de quantifier globalement les composés phénoliques. Il a été décrit dès 1965 par Singleton et al. [114]. Depuis, son utilisation s'est largement répandue pour caractériser les extraits végétaux d'origines les plus diverses.

Le réactif de Folin-Ciocalteu est constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMO_{12}O_{40}$). Il est réduit, lors de l'oxydation des phénols, en un mélange d'oxydes de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}) [115]. Le mélange prend alors une coloration bleue dont l'absorbance maximale est aux environs de 750 nm. Cette dernière est proportionnelle à la concentration en composés phénoliques présents dans l'extrait dosé.

Si le dosage de Folin-Ciocalteu est simple à mettre en œuvre et très sensible, il n'est cependant pas spécifique des polyphénols. Il réagit avec les acides aminés tyrosine et tryptophane des protéines, les sucres réducteurs comme le glucose et le fructose, l'acide ascorbique, l'acide tartrique et les sulfites.

1.2.2.6 Les techniques de caractérisation des polyphénols

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est la technique la plus performante et la plus utilisée pour la séparation et le dosage des composés phénoliques. La séparation repose sur les polarités respectives des phases stationnaires utilisées, du solvant d'éluion et des composés phénoliques concernés, notamment leur degré d'hydroxylation, de glycosylation et de méthylation.

L'échantillon à analyser est entraîné par un éluant liquide (appelé aussi phase mobile) dans une colonne remplie d'une phase stationnaire composée de grains solides très fins. Dans la colonne, les divers composés de l'échantillon sont séparés les uns des autres en raison de leurs diverses affinités à l'égard des deux phases, stationnaire et mobile. Les composés élués sont repérés en sortie de colonne par leur absorbance en lumière visible pour les anthocyanes (520 nm) et en ultraviolet (280, 325 ou 360 nm) pour tous les autres phénols. Les différents composés phénoliques apparaissent sous forme de pics dont la surface est proportionnelle à la concentration du composé. Il est aussi possible de regarder le spectre total de chaque composé séparé grâce au détecteur à barrette de diode de l'appareil CLHP, qui obtient simultanément des réponses pour toutes les longueurs d'onde du spectre. Il est donc possible de comparer chaque spectre avec ceux de standards pour identifier les espèces [116].

La CLHP est constituée de différents appareillages schématisés sur la figure 1.11 :

- Le réservoir de solvant clos pour éviter l'évaporation et la contamination du solvant (phase mobile) qui peut être filtré ou dégazé ;
- La pompe délivre la phase mobile avec un débit constant et précis. Le modèle plus fréquemment utilisé est une pompe mécanique à pistons en opposition de phase délivrant un débit constant ;
- L'injecteur relié à la vanne d'échantillonnage permet une grande précision dans les volumes injectés ;
- La colonne, le plus souvent en acier, de longueur (15 à 60 cm) et de diamètre intérieur variable (2 mm pour les colonnes analytiques à 20 mm pour les colonnes préparatives). Une colonne peut être remplie d'un grand nombre de phases stationnaires différentes ;
- Les détecteurs diffèrent selon la mesure. Les plus couramment utilisés sont le spectrophotomètre UV ou visible, le réfractomètre, le fluorimètre et les détecteurs électrochimiques. Ils permettent de mesurer soit le changement de propriété physique de la phase mobile (indice de réfraction, conductivité, constante diélectrique) soit une propriété plus ou moins spécifique du soluté (absorption UV, visible, radioactivité, émission de flamme).

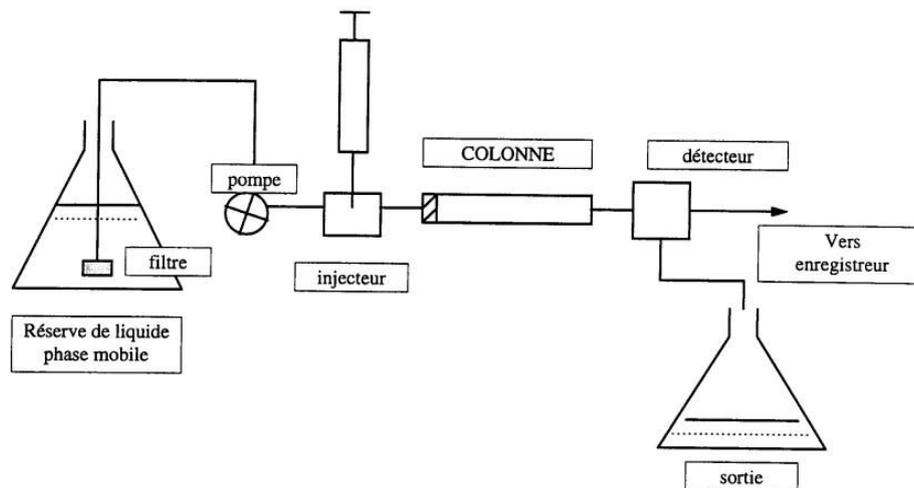


Figure 1.11. Schéma de principe de la chromatographie liquide de haute performance [117]

1.2.2.7 Facteurs de dégradation des polyphénols et de l'activité antioxydante

Oxydation

La dégradation des composés phénoliques intervient le plus souvent au cours de réactions d'oxydation. La structure chimique des composés phénoliques leur confère une grande capacité d'oxydation. C'est cette caractéristique qui en fait d'excellents antioxydants. Ils peuvent s'auto-oxyder à l'air, en présence de métaux ou être oxydés par réaction enzymatique lorsque l'intégrité des végétaux est perturbée [112]. Il en résulte plusieurs produits dont principalement des dimères d'antioxydants issus de la formation de radicaux phénoxyles suivie d'un couplage entre deux radicaux [98].

Température

Une température trop importante peut dégrader les polyphénols. En effet, une heure à 60 °C pourrait entraîner la dégradation d'entre 2 et 4 % des polyphénols contenus dans un extrait, selon les espèces, d'après l'étude réalisée par Volf et al. [118] sur l'acide gallique, la catéchine et l'acide vanillique. Ce taux de dégradation augmente rapidement avec le temps d'exposition et la température et peut atteindre : 20 % pour une exposition de 4 heures à 60 °C et 30 % pour une exposition de 4 heures à 100 °C.

Ghafoor et al. [119] ont aussi rapporté un effet important de la température, à la fois sur l'activité antioxydante et la quantité de polyphénols totaux de fruits frais (prune et fruit du mahaleb) séchés à différentes températures. Cependant, il a aussi été observé que la quantité de certains composés tels que la rutine a été augmentée dans le fruit du mahaleb séché avec la plus haute température (130 °C) par rapport au fruit frais. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les hautes températures inactivent les mécanismes d'oxydation enzymatique des polyphénols [120].

Ainsi, qu'elles soient appliquées pour le chauffage des extraits ou dans le cadre du séchage des végétaux, les hautes températures auraient un impact négatif sur les polyphénols hormis certains composés plus résistants que les autres.

D'après Spigno et al. [121], le procédé de congélation suivi du séchage des extraits contenant des polyphénols n'entraîne pas de pertes ou de dégradation de ceux-ci. Tandis que selon Ahmad-Qasem et al. [120] le procédé de congélation appliqué aux feuilles d'oliviers avant séchage entraîne une diminution du potentiel antioxydant. Ce procédé entraînerait plus de dégradation encore que le séchage à haute température (120 °C). Cette diminution serait due à l'activation de l'oxydation enzymatique. La congélation serait donc efficace pour conserver les extraits mais pas pour conserver les matières végétales.

Ainsi, sous forme d'extrait, les polyphénols seraient dégradés par les hautes températures mais préservés par la congélation tandis qu'au sein de la matrice végétale, ce seraient les hautes températures qui dégraderaient le moins les polyphénols.

Lumière

Volf et al. [118] ont étudié les effets des UV-C sur des standards de polyphénols et des extraits végétaux. Après trois heures d'exposition, l'ensemble des standards a présenté des dégradations :

- 40 % de pertes pour l'acide vanillique ;
- 50 % de pertes pour l'acide gallique ;
- 83 % de pertes pour la catéchine.

Des pourcentages de pertes similaires ont été observés dans les extraits respectivement pour chaque composé. Cependant, les résultats ont montré que les polyphénols des standards se dégradent plus rapidement sous l'action des UV que ceux des extraits végétaux. Cela peut s'expliquer par la présence de co-pigments dans les extraits de plantes qui selon Bakowska et al. [122] protégeraient les composés phénoliques des dégradations des UV.

1.2.3 L'extraction solide-liquide à partir de matière végétale

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but de séparer, par immersion dans un liquide ou par arrosage par un liquide, un ou plusieurs composants (solide ou liquide) mélangés à un solide [123]. Un extrait végétal peut être défini comme un composé ou un mélange de composés obtenu par un procédé d'extraction appliqué à des plantes fraîches ou séchées ou une partie de plante telle que les feuilles, les fleurs, les graines, les racines ou l'écorce. L'extraction de composés bioactifs à partir de matériel végétal appartient à la catégorie des technologies phytopharmaceutiques et peut aussi être utilisée dans l'industrie agroalimentaire.

La partie qui suit vise à passer en revue les points essentiels à la compréhension de cette opération, les leviers d'amélioration et les techniques possibles. Pour cela, dans un premier

temps, un point sera fait sur l'aspect théorique des mécanismes propres à l'extraction solide-liquide. Ensuite, les paramètres opératoires influents seront présentés. Puis, les procédés classiques et, pour finir, les procédés innovants d'extraction solide-liquide seront expliqués.

1.2.3.1 Mécanismes de l'extraction solide-liquide

Comme mis en évidence par Angérides et al. [124] dans le cadre d'une étude d'extraction à partir des graines oléagineuses, la vitesse d'extraction est régie par quatre processus élémentaires de l'échange de matière :

1. La pénétration du solvant dans la matrice solide ;
2. La dissolution du soluté au sein des particules par le solvant ;
3. La diffusion de la solution vers l'extérieur de la matrice ;
4. La diffusion du soluté contenu dans la solution au contact du solide vers le volume restant du solvant.

Le phénomène responsable de la diffusion est le gradient de concentration de composé cible entre le solvant imbibant la matrice végétale et le reste du solvant. Plus la différence diminue, moins le gradient est important et plus la diffusion est lente jusqu'à tendre vers l'équilibre des concentrations [125].

1.2.3.2 Paramètres influençant l'extraction solide-liquide

La durée nécessaire avant d'atteindre l'équilibre de l'extraction solide-liquide peut être influencée par plusieurs paramètres : la nature du solvant, la granulométrie du solide, l'agitation mécanique, le ratio liquide/solide et la température.

Nature du solvant

Un solvant, par définition, est une substance liquide ou supercritique à sa température d'utilisation, qui a la propriété de dissoudre, diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. Il doit donc être inerte.

Cependant, toutes les molécules n'ont pas la même affinité avec les différents solvants et n'auront pas la même capacité à se solubiliser et diffuser dans ces derniers. Ainsi, l'eau extrait très bien les sucres et l'hexane extraira préférentiellement les huiles [123]. Dans le cas de l'extraction des composés phénoliques, le méthanol est l'un des solvants les plus efficaces [126]. Mais, du fait de sa toxicité, ce sont principalement l'eau et l'éthanol qui sont privilégiés. En effet, ils sont adaptés à l'usage alimentaire (solvants de qualité alimentaire), souvent réservé aux extraits antioxydants, car ils ne sont pas toxiques [121]. Leur mélange s'est révélé être plus efficace pour l'extraction des polyphénols que l'un ou l'autre des deux, pur [127]. Cela peut s'expliquer par le fait que certains composés phénoliques ont une affinité préférentielle avec l'eau ou l'éthanol et que le mélange des deux permet de couvrir la plupart des catégories. C'est souvent le mélange équi-volumique ou dans des proportions proches qui est retenu comme optimal [128–132]. Cela peut aller jusqu'à 70 % (vol.) d'éthanol pour certaines études [133].

Plus le poids moléculaire du solvant est élevé, plus la polarité est faible, ce qui permet d'extraire facilement d'autres substances ayant à peu près le même poids moléculaire. [134]. En effet, les meilleurs solvants pour extraire les composés phénoliques sont, dans l'ordre décroissant de leur poids moléculaire :

- l'acétone pour les proanthocyanidines et les tanins ;
- l'éthanol pour les flavonoïdes et leurs glycosides, les catéchols et les tanins ;
- le méthanol pour les acides phénoliques et la catéchine.

Ce qui est en accord avec l'ordre croissant des polarités de ces solvants, respectivement : 0,355, 0,654 et 0,762 sur l'échelle de Dimroth et Reichardt normalisée [135]. Par conséquent, il n'existe pas de solvant unique capable d'extraire simultanément toutes les classes de composés phénoliques d'un échantillon. L'utilisation de solvants organiques, en mélange avec de l'eau, contribue à la création d'un milieu modérément polaire qui améliore l'extraction des polyphénols. Cependant, l'utilisation de l'eau comme solvant unique fournit un extrait avec une forte teneur en impuretés (acides organiques, sucres, protéines solubles), qui pourraient interférer dans l'identification et la quantification phénolique [136].

La glycosylation, ou le rattachement d'un sucre au composé phénolique accroît la solubilité de celui-ci dans l'eau [137]. Par exemple, les anthocyanines, qui sont des anthocyanidines glycosylées, sont très solubles dans l'eau [138]. La rutine est deux fois plus soluble dans l'eau (130 mg/L) que son aglycone la quercétine (60 mg/L) bien que cette solubilité reste faible [139,140]. En effet, la rutine est 42 fois plus soluble dans l'éthanol (5,5 g/L) que dans l'eau [140]. Kim et al. [141] proposent une composition de solvant à 50 % (vol.) d'éthanol et 50 % (vol.) d'eau à 80 °C pendant 1 h pour une extraction optimale de cette dernière tandis que Thoo et al. [142] ont trouvé un optimum à 75 % (vol.) d'éthanol à 57 °C pendant 40 min.

L'éthanol est le solvant « vert » le plus connu actuellement. Il peut être obtenu par voie chimique ou plus rarement par fermentation de matières riches en sucres comme la betterave et les céréales. L'éthanol est un solvant utilisé à grande échelle dans l'industrie chimique compte tenu de sa disponibilité, sa pureté, son faible prix, son caractère non toxique et parfaitement biodégradable [143]. Il s'agit d'un solvant organique. Il appartient à la famille des solvants oxygénés. L'eau est un solvant inorganique et est plus polaire que l'éthanol. Ce sont des solvants polaires protiques (solvant polaire possédant au moins un hydrogène susceptible d'intervenir dans des liaisons hydrogène). Le rendement d'extraction est aussi en corrélation avec le caractère protique du solvant [144].

Granulométrie du solide

Certains prétraitements du solide peuvent favoriser l'extraction des composés d'intérêt qu'il contient. Dans le cas des coproduits végétaux cela peut être un broyage de la matrice. Ce traitement présente plusieurs avantages :

- La réduction de la taille des particules permet d'augmenter la surface de contact entre le solvant et le solide.

- Elle peut conduire à la rupture des cellules qui libèrent leur contenu. La détexturation de la matrice ainsi induite améliore la perméabilité aux solvants. En effet, certaines matrices telles que les graines sont protégées par une couche externe imperméable au solvant que seule sa fragmentation peut permettre de contourner.

Cependant, la réduction à une granulométrie trop fine peut avoir un effet négatif. En effet, la poudre peut s'agglomérer et bloquer la pénétration du solvant. Il est aussi plus difficile de séparer l'extrait final du solide en fin d'extraction [123].

Agitation mécanique

L'agitation du mélange a pour rôle de maintenir les particules en suspension et d'homogénéiser le milieu. Elle agit favorablement sur la cinétique du transfert de matière en renouvelant la pellicule stagnante de solvant entourant la matrice végétale qui entrave l'extraction [125]. Elle intervient donc dans la quatrième étape du mécanisme de l'extraction solide-liquide.

Ratio liquide/solide

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 liquide/solide est élevé, meilleure est l'extraction des polyphénols. Le ratio liquide/solide 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 [145]. Néanmoins, des ratios liquide/solide trop faibles pourraient causer des problèmes de saturation du soluté dans le solvant et pourraient diminuer la pénétration du solvant dans la matrice végétale.

Température

Un chauffage direct pendant l'extraction peut avoir plusieurs effets bénéfiques sur celle-ci :

- La réduction de la viscosité du solvant, ce qui a pour effet d'améliorer sa pénétration dans la matrice végétale ;
- Une température suffisamment élevée peut affaiblir la paroi cellulaire ce qui facilite aussi l'accès au solvant ;
- L'amélioration la mobilité des molécules et donc de la diffusivité dans le solvant ;
- L'augmentation de la solubilité des molécules d'intérêt dans le solvant.

Cependant, comme cela a été vu précédemment, une température excessive peut provoquer une dénaturation des produits à extraire. Il est donc important de bien ajuster cette dernière.

D'autres paramètres améliorant l'extraction peuvent être cités :

- le chauffage par micro-ondes (MO), qui à l'instar du chauffage direct, fait monter la température à cœur de la source végétale [125]. Les micro-ondes peuvent pénétrer la matrice végétale et générer de la chaleur à l'intérieur des cellules, ce qui provoque aussi la rupture des cellules et l'augmentation des transferts de composés [146] ;
- l'utilisation de charges électriques, qui peuvent aussi avoir un effet sur la couche stagnante de solvant (bien que cette méthode soit plus rarement utilisée) [125];
- l'utilisation d'ultrasons (US), qui améliorent l'extraction d'une manière encore différente de toutes celles mentionnées précédemment [125].

Les effets des US et des MO seront précisés plus loin dans cette synthèse (paragraphes 1.2.3.5 et 1.2.3.6) dans le cadre de leur utilisation en assistance de l'extraction au sein d'éco-procédés.

1.2.3.3 Les méthodes classiques d'extraction solide-liquide

Depuis des siècles, l'extraction solide-liquide est pratiquée dans la vie de tous les jours. En effet, le thé est un extrait aqueux obtenu à partir de feuilles de thé séchées. Cette opération s'appelle l'infusion, elle fait partie des procédés anciens, dits « conventionnels », couramment utilisés en industries agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique. Quatre de ces opérations vont être décrites dans cette partie : l'infusion, la décoction, la macération et la percolation.

Infusion

L'infusion est une opération consistant à chauffer un solvant jusqu'à ébullition puis d'y mettre en suspension des parties de plante (fleurs, feuilles, fruits, racines, ...). Le mélange est ainsi laissé en contact pendant plusieurs minutes avant de séparer le liquide du solide par filtration [123]. L'extrait obtenu est appelé « infusé ». Ce procédé convient aux plantes délicates et aux fleurs.

Décoction

La réalisation d'une décoction nécessite d'utiliser un montage à reflux. Cette technique consiste à maintenir le solvant en ébullition. Les substances volatiles s'élèvent avec la chaleur, sont condensées par le réfrigérant et retombent dans le mélange réactionnel. Le solvant étant continuellement en ébullition, les alvéoles des plantes éclatent et libèrent les principes actifs.

Macération

La macération est la technique la plus simple. Elle consiste à mettre à immerger la matière végétale dans le solvant (généralement à température ambiante), avec ou sans agitation. Cette opération est longue (souvent plusieurs jours) et génère un rendement médiocre à température ambiante. Elle est utilisée dans le cas d'extraction de molécules thermosensibles. Sa longue durée génère un risque de fermentation ou de contamination bactérienne surtout si le solvant utilisé est l'eau. Cela peut entraîner une dégradation des molécules cibles. Les solutions pour réduire ce risque sont de maintenir le récipient fermé, à l'abri de la lumière et au frais [123].

Percolation

La percolation consiste à faire couler un solvant, généralement chaud, à travers le matériel végétal [123]. Il s'agit en réalité d'une macération courte. Le rendement est cependant meilleur grâce à l'écoulement par gravité, très lent, du solvant.

1.2.3.4 Les éco-procédés d'extraction

Afin de répondre au besoin de développer des procédés plus efficaces, moins consommateurs d'énergie et plus respectueux de l'environnement, les industriels du secteur s'orientent vers des technologies dites alternatives ou émergentes afin de concevoir des éco-procédés [12].

Un éco-procédé, selon la définition correspond à un procédé dont l'application génère moins d'impacts sur l'environnement (moins d'énergie, d'eau et de matières premières consommées, moins d'émissions atmosphériques ou de gaz à effet de serre, moins de déchets et effluents) qu'un procédé remplissant la même fonction ou bien encore un procédé dont la fonction est utile à la protection de l'environnement tout en étant lui-même éco-conçu. Par exemple, l'éco-extraction est un éco-procédé qui vise à limiter l'utilisation de solvants et à réduire les rejets, la durée et la consommation d'énergie, tout en améliorant la sélectivité, le rendement et la qualité du produit fini [147]. Pour cela, plusieurs technologies existent :

- Les fluides supercritiques. Cette technique repose sur l'utilisation d'un solvant dans son état supercritique. Dans cet état, le solvant a une densité proche du liquide, lui conférant un pouvoir de dissolution similaire au liquide, et une viscosité proche de celle du gaz permettant un transfert de masse plus élevé qu'avec un liquide [147] ;
- Les liquides pressurisés. L'extraction par liquide sous pression combine une pression et une température élevée du solvant sans atteindre le point critique [85] ;
- Les champs électriques pulsés. La source végétale est placée entre deux électrodes ou une chambre de traitement et est exposée à une tension pulsée. Cela entraîne une augmentation du potentiel transmembranaire et des pores se forment. Ce phénomène est appelé électroporation et permet une accélération significative des transferts de masse [148] ;
- Les décharges électriques de haute tension. Appliquées dans l'eau, les chocs électriques génèrent des effets secondaires tels que des bulles de cavitation, des ondes de choc de pression de grande amplitude et des turbulences dans le liquide. Tout cela entraîne des dommages sur les tissus cellulaires et facilite la libération de biomolécules [149] ;
- Les ultrasons [150] ;
- Les micro-ondes [151].

Ce sont ces deux dernières techniques (US et MO) ainsi que leur combinaison qui seront étudiées dans les chapitres suivants. Des détails supplémentaires concernant ces technologies sont donc fournis dans les paragraphes suivants.

1.2.3.5 L'extraction assistée par Ultrasons (EAUS)

Définition

L'ultrason est une onde mécanique et élastique. Elle peut se propager dans les liquides, les solides ou les gaz. La gamme de fréquence se situe au-delà de 16 kHz. Ces fréquences sont trop élevées pour être correctement perçues par l'oreille humaine (fréquences audibles : 20 – 20 000 Hz) [152].

Dans le domaine des ultrasons il existe plusieurs catégories :

- Les ultrasons de puissances ont une fréquence comprise entre 20 kHz et 1 MHz. Ils ont la capacité d'entraîner des modifications physiques et chimiques (décapage [153,154], dégazage [155], émulsification [152], modification de mécanismes réactionnels [156], production de radicaux libres [157] et extraction de molécules [158–160]). On distingue les ultrasons de puissance de basses fréquences (20 à 100 kHz) ayant une puissance allant de 10 à 1 000 W/cm², de ceux à hautes (100 kHz à 1 MHz) voire très hautes fréquences (au-delà de 1 MHz) ayant une puissance inférieure à 1W/cm² [152].
- Les ultrasons de diagnostic ont une fréquence comprise entre 1 et 10 MHz. Ils permettent de déterminer les caractéristiques physicochimiques du milieu qu'ils traversent. Ces propriétés sont utilisées en imagerie médicale [161] et en contrôle non destructif de matériaux [162].

Équipement

Il existe trois types d'émetteurs pour générer des ultrasons : piézoélectriques, magnétostrictifs et électrostrictifs. Leur fonctionnement est basé sur la transformation d'un courant alternatif d'électricité en énergie mécanique (oscillations). Ce sont des générateurs piézoélectriques qui se trouvent dans les appareils utilisés lors de cette thèse.

Le fonctionnement d'un générateur piézoélectrique est basé sur la méthode de Langevin. Ce français, physicien renommé, a créé le premier générateur d'ultrasons en 1917 afin d'équiper les navires alliés d'un système leur permettant de localiser les sous-marins allemands. Ce générateur est ainsi appelé « triplet de Langevin ». Il repose sur l'association de plusieurs céramiques piézoélectriques serrées et mises en précontrainte entre deux masses métalliques pour éviter leur destruction [163]. La figure 1.12 illustre la disposition des différents composants.

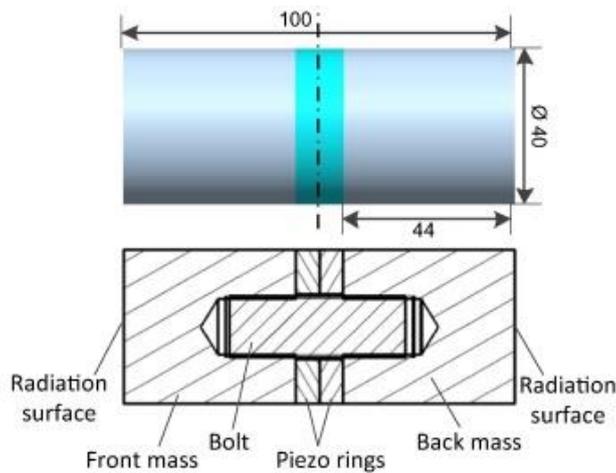


Figure 1.12. Transducteur traditionnel de Langevin
(figure copiée de Lu et al. [163], copie autorisée par Elsevier, licence 4947091334975)

Un signal sinusoïdal est appliqué aux céramiques (entre 100 et 1 000 volts) et entraîne leur déformation par contraction.

Plusieurs types d'équipement existent :

- les bains à US, qui étaient au départ les équipements les plus populaires et disponibles dans les laboratoires ;
- les sondes à US plongées dans le mélange ;
- les unités expérimentales spécialement conçues pour une utilisation particulière.

Dans la plupart des cas, il est nécessaire d'ajouter une agitation pour éviter l'accumulation de particules végétales dans des zones où les US n'auraient pas d'effet [125].

Utilisation comme assistance à l'extraction

Le premier exemple d'utilisation des ultrasons pour l'extraction remonte à 1950. Depuis, de nombreuses études ont été réalisées mettant en avant les bénéfices de l'utilisation des US dans l'extraction. Les meilleurs résultats ont été observés pour des fréquences audibles, autour de 20 kHz. C'est dans les années 80 que l'utilisation des US s'est véritablement répandue, avec le début de la commercialisation des bains à US et des transducteurs piézoélectriques. Cela a mené à l'organisation du premier symposium international sur la sonochimie en 1986 [125]. Depuis, l'intérêt pour cette technologie ne cesse de croître. Plus de 1 300 articles s'accordent sur l'impact positif de l'assistance des US sur l'extraction. En effet, ils permettent une réduction du temps d'extraction, des quantités de solvant et d'énergie utilisées, une amélioration des rendement et de la sélectivité de l'extraction [164].

Le phénomène principal induit par l'application des US est celui de la cavitation. Comme toute onde sonore, l'ultrason est propagé par des cycles de compression et dépression du milieu qu'elle traverse. Au-delà d'une puissance suffisamment importante, la dépression peut dépasser les limites des forces attractives de la molécule de liquide et des bulles de cavitation

apparaissent. Ces bulles croissent sous l'action des cycles de compression-dépression car le gaz qui entre pendant la dépression n'est pas complètement chassé au moment de la compression. Cela mène à l'implosion de ces bulles, ce qui libère une grande quantité d'énergie. Ainsi, les températures et pression peuvent atteindre localement 5000 K et 50 MPa [125]. Lorsqu'une bulle de cavitation explose près d'une surface, que ce soit une paroi ou de la matière végétale, sa déformation prend une forme torique et entraîne un micro-jet de liquide à grande vitesse contre la surface de l'obstacle. Cela peut entraîner la rupture de la paroi cellulaire et la libération de son contenu. Ce phénomène a été observé par microscopie électronique à balayage comme illustré sur la figure 1.13. Alors que l'extraction conventionnelle n'endommage visiblement pas les glandes, les US entraînent des dégradations notables de l'enveloppe, de plus en plus importantes avec la durée d'application [164].

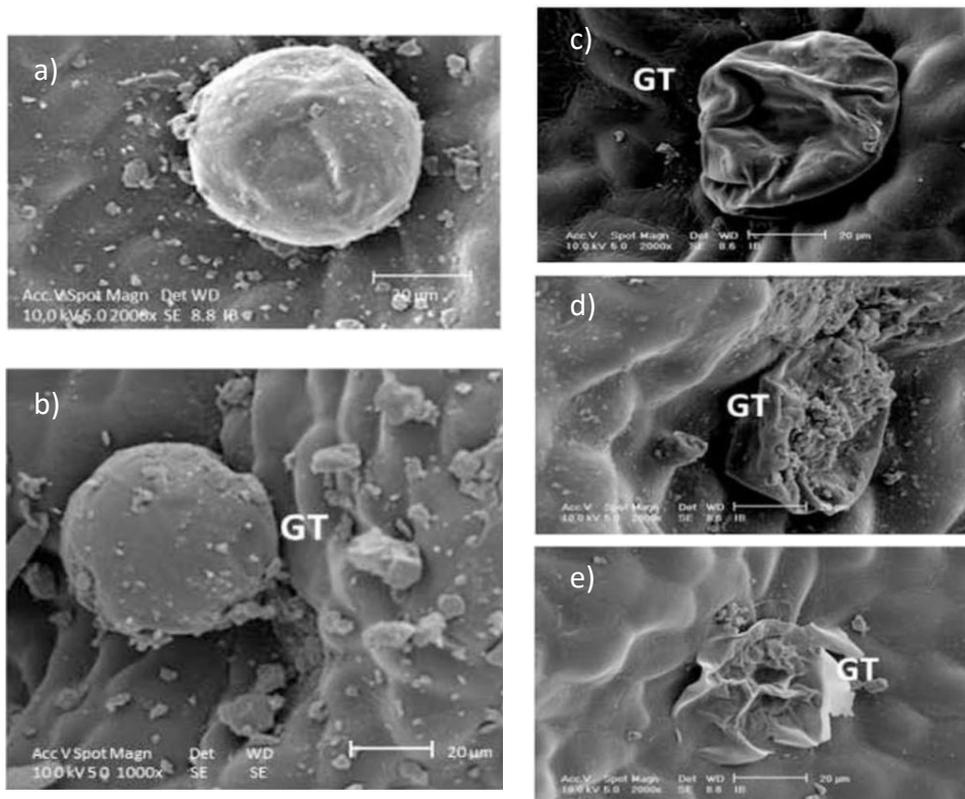


Figure 1.13. Effet des ultrasons sur la matrice végétale : observation au microscope électronique à balayage de feuilles de romarin : non traitées (a), après extraction conventionnelle (60 min de macération) (b), après EAUS pendant 20 min (c), 40 min (d) et 60 min (e) (images copiées et adaptées de Khadhraoui et al. [164], copie et adaptation autorisées par Elsevier, licence 4950710977411)

Ainsi, les ultrasons apportent une assistance aux procédés d'extraction grâce à leurs effets de :

- renouvellement de la couche de solvant autour des particules du fait du phénomène de cavitation et d'explosion des bulles à proximité de la surface des particules ;

- fragmentation de la matrice végétale, qui entraîne l'augmentation de la surface d'échange et permet ainsi au solvant d'accéder directement à des cellules non accessibles au départ ;
- rupture des cellules libérant leur contenu vers le solvant ;
- capillarité, les micro-jets entraînent l'élargissement des pores des cellules de la plante qui agissent comme des micro-pompes, forçant la pénétration du solvant dans les cellules où il dissout les composés et les transporte vers le reste du solvant [165].

Cependant, les US peuvent aussi entraîner des dégradations des composés phénoliques. En effet, sous certaines conditions, les US peuvent déclencher la réaction homolytique de l'eau, ce qui a pour conséquences de créer des agents oxydants. Bien que leur quantité soit faible, ces derniers peuvent causer des dégradations de l'extrait si la sonication dure longtemps. L'usage d'un mélange d'eau et d'éthanol en tant que solvant a permis de limiter ce phénomène, l'éthanol étant plus stable vis-à-vis du clivage homolytique [125].

Études sur les impacts environnementaux

A ce jour, très peu d'études ont été publiées sur les impacts environnementaux des EAUS et des extractions vertes en général. Récemment, une ACV comparative sur l'extraction d'antioxydants du marc de chicorée, un coproduit agroalimentaire, a confirmé les avantages environnementaux des EAUS par rapport à l'extraction conventionnelle [41].

1.2.3.6 L'extraction assistée par Micro-ondes (EAMO)

Définition

Les rayonnements micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui se propagent dans le vide à la vitesse de la lumière. Elles sont caractérisées par une longueur d'onde comprise entre 1 m et 1 cm [166]. Les radiations micro-ondes appartiennent à la catégorie des ondes électromagnétiques, qui se situe sur le spectre entre les fréquences 300 MHz (ondes radio) et 300 GHz. Afin d'éviter des interférences avec les ondes de radiocommunication et les radars, les fréquences utilisables en applications industrielles sont réglementées. Seule deux fréquences sont utilisées : 2 450 MHz le plus souvent et 915 MHz pour quelques applications de tempérage et de décongélation dans l'industrie agroalimentaire, cette dernière nécessitant une dérogation accordée par arrêté préfectoral.

Équipement

La structure d'un four à micro-ondes est constituée d'une enveloppe métallique assimilée à une cage de Faraday. Cela permet d'empêcher les ondes de sortir. Les parties vitrées sont dotées d'un grillage limitant les fuites pour permettre à l'utilisateur d'observer sans risques.

Tous les systèmes de chauffage par MO comportent les éléments suivants :

- un générateur d'ondes, qui produit les ondes électromagnétiques. Le magnétron est le type de générateurs le plus répandu. Il s'agit d'un tube à vide circulaire constitué d'une cathode centrale, chauffée par un filament, et d'une anode concentrique composée de

cavités résonnantes de formes différentes selon le magnétron. Deux aimants placés aux extrémités du tube produisent un champ magnétique et l'anode et la cathode génèrent un champ électrique perpendiculaire au champ magnétique ;

- un guide d'ondes dont le rôle est d'amener les ondes électromagnétiques depuis le générateur vers l'enceinte d'application. Il s'agit d'une pièce métallique qui conduit les ondes depuis le générateur jusqu'à l'applicateur. C'est un tube parallélépipédique creux de dimensions bien précises conditionnant le mode de propagation des ondes ;
- l'enceinte d'application dans laquelle est placé le produit à traiter. C'est une cavité fermée. Il est possible de la dimensionner pour ne permettre qu'un seul mode de propagation des ondes mais cela n'est possible que pour de petits volumes traités. Dans le cas d'une cavité plus grande, les ondes se réfléchissent sur les parois et développent un réseau d'ondes stationnaires. La cavité est dite résonnante. La quantité de produit traitée est plus grande mais on ne peut pas assurer l'homogénéité de la distribution du champ. C'est pour cela que le produit est placé sur un plateau tournant ou agité [167].

A la structure et au système de chauffage s'ajoutent des ventilations ayant pour rôle de rafraichir le magnétron et l'enceinte. On trouve aussi un transformateur permettant de modifier la tension et l'intensité du courant qui l'alimente. Il fournit l'électricité nécessaire à l'alimentation de la cathode du magnétron.

Comportement des matériaux en réponse aux radiations MO

Il existe trois comportements possibles de matériaux sous l'irradiation des MO :

- Transparents : Cela concerne les matériaux ayant un faible facteur de pertes diélectriques et une grande profondeur de pénétration. D'un point de vue électrique, ce sont des matériaux isolants. C'est le cas du verre, des céramiques et de l'air. Ces matériaux laissent passer les micro-ondes sans les atténuer. On les utilise notamment pour les éléments de support et d'agitation pendant l'application des MO.
- Absorbants : Ce sont des matériaux avec un facteur de pertes diélectrique élevé. Ils absorbent l'énergie électromagnétique et la convertissent en chaleur. Ce sont les matières les plus adaptées à l'application de MO.
- Réfléchissants : Ce sont des matériaux très conducteurs d'électricité. Ils ne laissent pas pénétrer les MO et en réfléchissent la quasi-totalité. Ils sont utilisés comme composants des générateurs MO, pour le guide d'ondes par exemple.

Ainsi, l'efficacité du chauffage par MO à des fréquences et températures données dépend de la capacité d'un matériau à absorber l'énergie électromagnétique et à la dissiper sous forme de chaleur. Cette efficacité est mesurée par la tangente de pertes diélectriques : $\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$. En effet, la permittivité ε (ou constante diélectrique) peut s'écrire sous forme complexe : $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ avec ε' la constante diélectrique réelle, proportionnelle à la quantité d'énergie absorbée et ε'' le facteur de pertes, indiquant la capacité d'un milieu à dissiper l'énergie diélectrique sous forme de chaleur [125]. Le graphique suivant (figure 1.14) délimite les trois comportements des matériaux en fonction de la constante de pertes diélectriques.

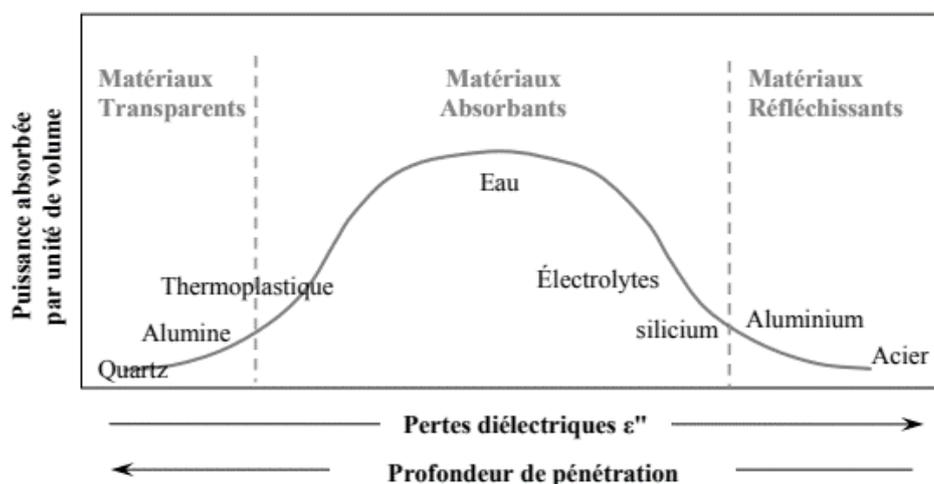


Figure 1.14. Evolution de la puissance absorbée par les matériaux selon la constante de pertes diélectriques (figure copiée avec autorisation de la thèse de Lu [168])

Le choix du solvant est important car il va déterminer le type de chauffage et par conséquent le mécanisme d'extraction et la composition du produit final. En effet, si le solvant possède une permittivité faible (ϵ'), on dit qu'il est transparent aux micro-ondes, c'est directement la matière végétale qui captera le rayonnement micro-ondes. En revanche, si le solvant a une permittivité élevée, il absorbe les micro-ondes et le chauffage de la matière végétale devient plutôt conducteur. Il est aussi possible de mélanger des solvants de permittivités différentes afin de combiner les deux effets précédemment cités.

Les données des propriétés diélectriques de l'eau et autres solvants sont bien renseignées dans la littérature. Ces données évoluant avec la température et la fréquence des MO (pour les solvants polaires), il faut prendre garde à vérifier les conditions dans lesquelles elles ont été obtenues. Elles peuvent s'éloigner des valeurs statiques trouvées usuellement pour 20 °C :

- $\epsilon' = 72$, $\epsilon'' = 12$ et donc $\tan \delta = 0,17$ pour l'eau distillée ;
- $\epsilon' = 24$, $\epsilon'' = 2,0$ et donc $\tan \delta = 0,083$ pour l'éthanol [166].

Gabriel et al. [169] ont fournis les données suivantes pour l'eau à différentes fréquences et une température de 20 °C (tableau 1.5 gauche) et l'éthanol à différentes températures et une fréquence de 2,45 GHz (tableau 1.5 droite). Ces valeurs illustrent la variation de la réponse aux MO des solvants en fonction de la température et de la fréquence.

Fréquence (MHz)	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$	Température (°C)	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$
13,56	78,3	0,10	0,001	10	7,05	5,81	0,82
27,12	78,4	0,10	0,001	20	7,49	6,46	0,86
433,9	78,5	1,70	0,022	30	8,05	7,06	0,94
900	78,6	3,51	0,045	40	8,95	7,39	0,83
2450	77,4	9,48	0,122	50	10,11	7,28	0,72
				60	11,15	6,76	0,61
				70	11,71	6,35	0,54

Tableau 1.5. Propriétés diélectriques de l'eau pour différentes fréquences et une température de 20 °C (à gauche) et propriétés diélectriques de l'éthanol pour différentes températures et une fréquence de 2450 MHz (à droite) (valeurs extraites de Gabriel et al. [169])

De la même manière, les propriétés diélectriques varient selon la composition du solvant en eau et éthanol. Le tableau 1.6 indique que plus la teneur en éthanol est importante, plus le facteur de pertes est faible et donc tend à avoir un comportement transparent alors que l'eau pure a un comportement absorbant [170].

Fraction molaire d'éthanol	ϵ'	ϵ''
0,05	59,0	25,3
0,2	27,4	21,7
0,4	15,0	14,3
0,6	8,25	8,89
0,8	5,98	5,80
1	4,09	3,44

Tableau 1.6. Propriétés diélectriques du mélange éthanol-eau pour différentes fractions molaires d'éthanol et une fréquence de 5,65 GHz (valeurs extraites de Wei-Na et al. [170])

Les données sur les matrices végétales sont plus rares et grandement dépendantes de la teneur en eau qui, de plus, peut varier au cours du procédé d'extraction [125]. Des travaux ont été menés par Hemis et al. [171] pour évaluer les propriétés diélectriques de graines dans le cadre du séchage assisté par MO de ces dernières. Le but étant de modéliser l'évolution des constantes diélectriques et facteurs de perte en fonction de l'humidité de la graine et de la fréquence des MO. Parmi leurs cas étudiés, une graine, celle de Canola, présente une humidité (4,6 %) proche de celle des graines de betteraves (6,1 %). Cette graine présente une ϵ' autour de 1,85 et une ϵ'' autour de 0,07 pour des fréquences comprises entre 2 180 et 2 972 MHz. Sur l'ensemble des graines considérées dans l'étude, plus l'humidité augmente, plus ces valeurs augmentent avec par exemple, pour la graine de blé ayant une humidité de 10,8 %, une ϵ' proche de 2,2 et une ϵ'' proche de 0,15.

Cependant, il a été rapporté par Sipahioglu et al. [172] que dans certains cas, l'augmentation de la température a pour effet de diminuer la tangente de pertes diélectriques du solvant et d'augmenter celle de la matrice. Dans le cas où la matrice et le solvant ont initialement des valeurs de tangentes proches, cela a pour effet d'inverser la tendance et changer significativement le rendement d'extraction. Il en ressort que dans le cas de propriétés diélectriques proches, l'EAMO devient plus intéressante que l'extraction conventionnelle au-delà de 50 °C.

Utilisation comme assistance à l'extraction

Dans le cadre de l'extraction, l'assistance des micro-ondes apporte deux contributions :

- Thermique, résultant de l'agitation moléculaire causée par l'inversion des dipôles avec les alternances du champ électrique ;
- Electrostatique, résultant d'interactions de Keesom entre les molécules polaires et le champ électrique.

Les MO ont de nombreuses fois été étudiées pour améliorer le rendement de l'extraction de composés d'intérêt à partir de matières végétales avec ou sans solvant [173]. Parmi les avantages des MO on trouve :

- L'amélioration des rendements d'extraction grâce à la capacité des MO à rompre les parois des cellules et par conséquent de libérer les molécules d'intérêt. En effet, les micro-ondes ont la capacité de faire chauffer l'eau contenue dans les cellules ce qui entraîne une augmentation rapide de la température et de la pression à l'intérieur de la cellule, et par conséquent fait céder la paroi [173]. Cet effet a surtout lieu dans le cas de l'extraction sans solvant. Pour une extraction avec solvant c'est principalement ce dernier qui chauffe ;
- La réduction du temps nécessaire pour chauffer qui pourrait permettre de réduire la consommation énergétique [125] ;
- Le chauffage, généré directement au cœur du mélange d'extraction plutôt que par le contact avec une surface extérieure chauffée. Cela rend le chauffage plus rapide avec une montée en température pouvant atteindre 10 °C/s. Cela permet aussi d'éviter la surchauffe des parois ainsi qu'un gradient de température, et permet un chauffage ciblé des produits (efficacité énergétique) [167]. Cette rapidité rend le chauffage plus difficile à maîtriser ce qui peut s'avérer être un inconvénient dans certains cas.

L'apport des micro-ondes a permis d'améliorer la méthode conventionnelle d'extraction des huiles essentielles par distillation à la vapeur d'eau [174]. Cela a permis à la fois un gain de temps, d'énergie et pour un impact plus faible sur l'environnement [143].

Études sur les impacts environnementaux

Peu d'études d'impacts environnementaux existent pour les équipements micro-ondes. Une étude datant de 1997 compare les impacts de différents appareils de cuisine incluant les appareils micro-ondes domestiques [175]. Cette étude se concentre uniquement sur les consommations énergétiques et les données utilisées ne sont peut-être plus d'actualité. Une étude bien plus récente (2018), traite de l'analyse de cycle de vie complète sur toute sa durée de vie (huit ans) d'un four micro-onde domestique utilisé en Europe mais fabriqué en Chine, d'une puissance de 1150 W et d'une capacité de 17 L [40]. Il ressort de cette analyse que les points critiques sont principalement la consommation électrique à l'étape d'utilisation et les ressources utilisées pour la fabrication. Cependant, le traitement de fin de vie a un impact plutôt positif grâce au recyclage qui permet de diminuer les impacts : raréfaction des ressources et toxicité humaine. L'étude conclut sur le fait que la technologie micro-onde est une technologie mature en termes d'efficacité énergétique et que la réduction de la consommation repose sur l'amélioration des comportements des consommateurs par l'ajustement du temps d'utilisation par exemple. La diminution des impacts environnementaux liés aux appareils micro-ondes se joue donc principalement sur l'optimisation de l'usage.

1.2.3.7 L'extraction assistée par Micro-ondes et Ultrasons (EAMOUS)

Parmi les limites de l'EAMO, il y a la dépendance à la structure de la matrice végétale. En effet, le concassage de la matrice végétale afin d'augmenter la surface d'échange entre le solvant et la matrice permet d'améliorer l'efficacité de l'EAMO [176]. La combinaison de l'EAMO avec l'EAUS pourrait permettre d'éviter cette étape car un des effets des US est la fragmentation de la matrice végétale.

Techniquement, le couplage des US et des MO peut se réaliser de deux manières :

- simultanément, avec une sonde à US positionnée ou non dans la cavité MO. Un premier prototype de ce couplage a été proposé par Chemat et al. en 1996 [177]. La sonde à US y est placée suffisamment éloignée du champ électromagnétique pour ne pas créer de court-circuit et est protégée par un liquide inerte aux MO mais assurant une bonne propagation des US (la décaline).
- successivement, le milieu réactionnel circule en boucle entre deux cavités séparées, l'une soumise aux MO et l'autre aux US [178]

Plusieurs études s'accordent sur l'intérêt de combiner ces deux technologies. Lianfu et al. [179] ont trouvé que l'assistance des MO et des US permettait de réduire le temps d'extraction, diminuer la consommation de solvant et améliorer le rendement d'extraction des lycopenes à partir de tomates par rapport à l'assistance des US seule. Pongmalai et al. [180] ont montré que les US utilisés en prétraitement avant l'EAMO permettaient d'obtenir les meilleurs résultats d'extraction de composés bioactifs à partir de feuilles de chou par rapport aux deux techniques seules.

Ainsi, les quelques études sur l'association US et MO montrent des résultats prometteurs.

1.2.4 La modélisation d'un procédé dans le but de l'optimiser

Lors de la mise en place d'un procédé, la phase de développement peut se décomposer en quatre étapes. Les trois premières peuvent être menées en parallèle avec des interactions fortes entre elles : la modélisation mathématique du système, la simulation du ou des modèles obtenus et la mesure des grandeurs d'intérêt (ou collecte des données) propres à fournir les informations des modèles développés [181]. Une fois ce modèle obtenu, l'optimisation peut être menée sans revenir aux étapes précédentes.

1.2.4.1 Les plans d'expériences, outils optimisés pour la collecte de données

Plan factoriel

Le plan factoriel complet est un plan visant à mesurer les réponses de toutes les combinaisons de niveaux de facteurs. Dans le cas où le nombre de niveau choisi est 2, le nombre d'expérience sera de 2^k avec k le nombre de facteurs. Ainsi, cela correspond aux sommets d'un carré dans le cas avec deux facteurs et aux sommets d'un cube pour trois facteurs (voir plus bas figure 1.17). Dans le cas de la mise en équation des effets des facteurs sur les grandeurs d'intérêt ce plan n'est adapté que pour les effets du premier ordre (ou linéaires) et les interactions, le passage au second ordre nécessite des expériences supplémentaires.

Plan composite centré

Le plan composite centré est aussi appelé Box-Wilson car il a été mis au point par ces derniers [182]. Ce plan se construit à partir des plans factoriels complets auxquels sont ajoutés des essais au centre et à l'extérieur du domaine. Il permet d'estimer efficacement un modèle du second degré en assignant aux facteurs plus de deux niveaux. En effet, il peut être réalisé en plusieurs étapes. La première consiste à suivre le plan factoriel et en déduire les valeurs des effets de premier ordre et des interactions. Si les effets du premier ordre ont des valeurs bien plus élevées que celles des interactions, alors ce plan suffit. Sinon, il est nécessaire d'ajouter les points externes pour former le plan composé et calculer les effets du second ordre [182]. Ces points, appelés points étoiles, contribuent à l'évaluation des termes quadratiques et donnent des informations sur la courbure de la surface de réponse.

Le choix de la distance α des points en étoile au point central est calculé avec le critère d'isovariance par rotation $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$ (soit $\alpha = 1,68$ pour trois facteurs). Cette propriété est intéressante lorsque le domaine d'étude des facteurs est considéré comme « sphérique » car aucune direction du domaine n'est privilégiée [183]. Il existe d'autres valeurs de α possibles selon ce qui est choisi comme critère pour la construction du plan. Par exemple, la valeur peut aussi être choisie pour respecter le critère d'orthogonalité du plan.

Le domaine expérimental de ce plan est un domaine sphérique tel que visible sur la figure 1.15. Il est inscrit dans la sphère de rayon α . Cela a pour inconvénient de ne pas permettre de trouver les optima se situant proche des valeurs extrêmes des facteurs. En effet, ce type de plan est le plus adapté dans le cas où le dispositif étudié est déjà connu et qu'il est possible de délimiter le domaine expérimental de manière à ce que l'optimum cherché soit proche de son centre.

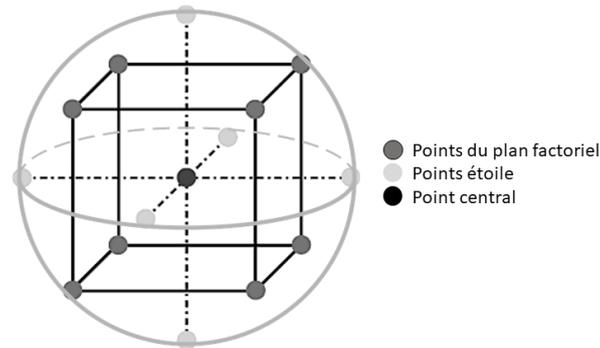


Figure 1.15. Schéma de la disposition spatiale des points du plan d'expériences composite centré à trois dimensions et limites du domaine expérimental (sphère grise)

Cependant, si après réalisation d'un plan sphérique il s'avère que l'optimum ne se situe pas dans ce domaine, il est possible de passer à un domaine cubique sans faire de nouveau plan et en conservant les mêmes plages de variation de chaque facteur d'entrée. Pour cela, il faut ajouter huit points (pour le cas où il y a trois dimensions) qui caractérisent les sommets du cube comme cela est représenté sur la figure 1.16. Il est aussi possible de ne pas étendre tout le domaine à un cube mais seulement une partie (un coin du cube) pour laquelle l'optimum est au-delà de la frontière du domaine sphérique [184].

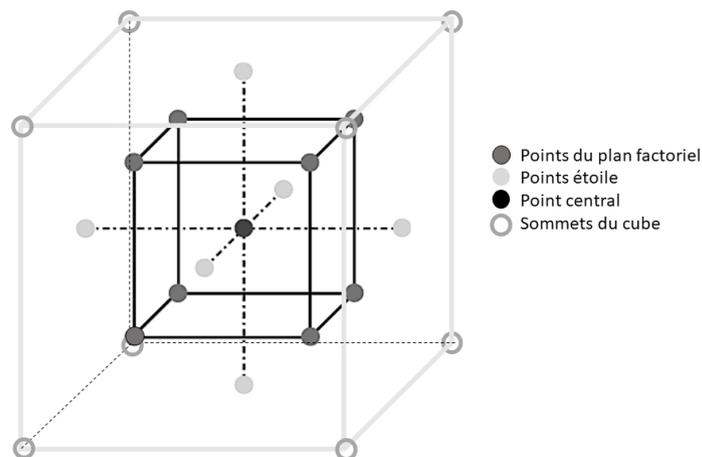


Figure 1.16. Schéma de la disposition spatiale des points du plan d'expériences composite centré étendu à trois dimensions et limites du domaine expérimental (cube gris)

1.2.4.2 Modélisation de la cinétique d'une extraction solide-liquide

La cinétique d'une extraction solide-liquide est l'évolution du transfert du soluté vers la phase liquide jusqu'à l'équilibre entre les deux phases solide et liquide. Elle est caractérisée par sa vitesse et la valeur atteinte à l'équilibre. Il est nécessaire d'étudier le système pour pouvoir prédire ses caractéristiques et ainsi proposer une modélisation mathématique pertinente. Des hypothèses simplificatrices doivent être faites pour palier la complexité à décrire précisément la forme, la structure et la dispersion du solide. Il est donc difficile de trouver un modèle correspondant à la situation réelle d'extraction. Plusieurs modèles ont ainsi été développés pour simuler les conditions réelles et représenter au mieux les caractéristiques du transfert de matière entre les deux phases. Dans la plupart des études de modélisation de cinétiques d'extraction, plusieurs modèles sont testés afin de choisir celui qui servira pour la prédiction. Par exemple, Hadrich et al. comparent huit modèles [185].

Les phénomènes de transfert de la matière peuvent être modélisés par des lois phénoménologiques, c'est-à-dire qu'elles sont issues d'observations empiriques et sont cohérentes avec la théorie fondamentale mais n'en sont pas issues. Certaines équations sont basées sur des phénomènes physiques comme la diffusion pour la loi de Fick tandis que d'autres sont basées sur l'observation de la tendance de la courbe afin de choisir les fonctions mathématiques adaptées comme des exponentielles. Dans tous les cas, la grandeur modélisée est la concentration d'une molécule cible dans l'extrait au cours du temps nommée $C(t)$ avec t le temps d'extraction en minutes.

Modèle diffusionnel

Ce modèle est basé sur la seconde loi de Fick. Il décrit le transfert de masse des composés. Celui-ci commence lorsqu'un solide est soudainement immergé dans un solvant. Le transfert depuis le cœur du solide vers le solvant a lieu en deux étapes. La première est la pénétration du solvant dans le solide pour dissoudre les substances à extraire. La seconde est le transfert par diffusion des substances vers l'extérieur du solide. Elle est plus lente et sujette aux limitations usuelles des systèmes d'extraction. Selon Poojary et al. [186] il est ainsi possible de prédire les caractéristiques du transfert de masse grâce à une solution mathématique de la seconde loi de Fick.

Il s'agit de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial C(t, z)}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} \quad (\text{Éq. 1.4})$$

avec D le coefficient de diffusion moléculaire du soluté ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et z la distance de diffusion (m).

En réalité, cette équation est difficilement applicable dans le cas de l'extraction. En effet, les conditions ne sont pas stationnaires, la concentration dans le solvant varie dans le temps et en fonction de la position par rapport à la matrice végétale. Elle peut être valide pour la diffusion d'un soluté dans un corps poreux rigide à condition que la structure puisse être considérée

comme homogène et macroscopiquement isotrope. Pour une matière végétale, le coefficient de diffusion moléculaire doit être un coefficient de diffusion apparent qui tient compte de la porosité et de l'irrégularité de la matrice solide [187]. Il est donc difficile d'utiliser un tel modèle dans le cas de particules de tailles et formes différentes, et dont la structure évolue du fait du gonflement de la matrice végétale sous l'action du solvant, de l'agglomération ou division des particules liée à l'application d'ultrasons/micro-ondes ou à l'agitation.

Modèle cinétique du second ordre

Le mécanisme d'extraction solide-liquide pouvant être assimilé à l'inverse de celui de l'adsorption, il est possible de lui appliquer les équations de base de la cinétique d'adsorption comme celle du second ordre [188]. Elle peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{dC(t)}{dt} = k \cdot (C_S - C(t))^2 \quad (\text{Éq.1.5})$$

avec C_S la concentration maximale pouvant être atteinte, $C(t)$ la concentration à l'instant t , et k la constante de vitesse caractéristique du procédé d'extraction ($[C(t)]^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). Il s'agit du modèle retenu par Goula et al. dans le cas de l'extraction assistée par ultrasons de l'huile de graines de grenade [189]. L'intégration entre $t = 0$ et t et entre $C(t) = 0$ et $C(t)$ donne la forme suivante :

$$C(t) = \frac{k \cdot t \cdot C_S^2}{1 + k \cdot t \cdot C_S} \quad (\text{Éq.1.6})$$

Qui peut être linéarisée de la manière suivante [190] :

$$\frac{t}{C(t)} = \frac{1}{k \cdot C_S^2} + \frac{t}{C_S} \quad (\text{Éq.1.7})$$

Modèle de Peleg

Le modèle de Peleg décrit les courbes de sorption d'humidité (déshydratation/réhydratation) [191]. Il s'agit d'un modèle hyperbolique ne dérivant pas des lois de la physique. Son utilité dans la description des transferts de matière a déjà été démontrée pour différents cas [192,193]. En effet, les courbes d'extraction ont une forme similaire aux courbes d'adsorption. On pourra donc écrire l'équation de Peleg sous la forme suivante, adaptée à l'extraction solide-liquide [192]:

$$C(t) = C_0 + \frac{t}{K_1 + K_2 \cdot t} \quad (\text{Éq.1.8})$$

Où K_1 est un coefficient dépendant de la vitesse maximale d'extraction ($[C(t)]^{-1} \cdot \text{min}$) et K_2 un coefficient dépendant de la concentration maximale ($[C(t)]^{-1}$). Selon Kaderides et al. [188], dans le cas de l'extraction assistée par micro-ondes de polyphénols à partir d'épluchures de grenade, c'est le modèle qui correspond le mieux à la cinétique. Il s'agit en réalité de l'équation issue de

la résolution de l'équation différentielle précédente (équations 1.6) en posant les coefficients K_1 et K_2 tels que :

$$K_1 = \frac{1}{k \cdot C_S^2} \text{ et } K_2 = \frac{1}{C_S} \quad (\text{Éq.1.9})$$

Modèle cinétique du premier ordre

Poojary et al. [186] ont étudié l'équation de la cinétique du premier ordre 1.10 pour modéliser l'extraction du lycopène à partir de déchets de tomate. La résolution de cette équation mène à l'expression de $C(t)$ (équation 1.11) qui décrit la décroissance exponentielle des composés d'intérêt dans le solide, qui migrent vers le liquide :

$$\frac{dC(t)}{dt} = k \cdot (C_S - C(t)) \quad (\text{Éq.1.10})$$

$$C(t) = C_S \cdot [1 - \exp(-k \cdot t)] \quad (\text{Éq.1.11})$$

L'étude conclue que le modèle de Peleg donne de meilleurs résultats que ce dernier.

Modèle de Patricelli

Cette équation a été proposée par Patricelli et al. en 1979 [194]. Aussi appelé équation cinétique à deux sites par So et al. [195], elle est très utilisée pour la modélisation des procédés d'extraction. Elle est la somme de deux termes tels que présenté précédemment en solution de l'équation différentielle du premier ordre. Le modèle décompose l'extraction en deux étapes : l'étape de lavage, durant laquelle la matière végétale entre en contact avec le solvant et certaines molécules sont immédiatement extraites, puis, l'étape de diffusion, plus lente, pendant laquelle le solvant pénètre dans la matière végétale et les molécules se solubilisent dans celui-ci.

Cette équation peut s'écrire de la manière suivante :

$$C(t) = C_w [1 - \exp(-k_w t)] + C_d [1 - \exp(-k_d t)] \quad (\text{Éq.1.12})$$

Avec C_w la concentration maximale atteinte pendant l'étape de lavage ($[C(t)]^{-1}$), k_w la constante de vitesse correspondante (min^{-1}), C_d la concentration maximale pouvant être ajoutée grâce à l'étape de diffusion ($[C(t)]^{-1}$) et k_d la constante de vitesse correspondante (min^{-1}).

Loi de puissance

La loi de puissance est souvent utilisée pour décrire les procédés d'extraction solide-liquide. Elle s'écrit de la manière suivante :

$$C(t) = Bt^n \quad (\text{Éq.1.13})$$

Avec n l'exposant de la loi de puissance (<1) et B la constante relative à la vitesse d'extraction ($[C(t)].t^{-n}$) [196]. On peut aussi l'écrire sous la forme linéarisée :

$$\ln C(t) = \ln B + n \cdot \ln t \quad (\text{Éq.1.14})$$

La loi de puissance correspond à la superposition de deux mécanismes a priori indépendants : la diffusion Fickienne et la diffusion non Fickienne. Une valeur de n proche de 0,5 signifie que c'est la diffusion de Fick qui prédomine, tandis qu'une valeur proche de 1 signifie que c'est la diffusion non Fickienne qui régit le mécanisme de transport [196]. Dans le cas de l'extraction à partir de matière végétale, n est supposé être inférieur à 1 [197].

Modèle d'Elovich

Cette équation a été formulée pour la première fois en 1922 pour décrire la cinétique du procédé d'extraction [198] avant d'être reprise plus tard par Elovich et al. [199,200] pour la cinétique d'adsorption. Ce modèle repose sur le constat que la vitesse d'extraction décroît exponentiellement avec l'augmentation du rendement d'extraction [201]. L'équation correspondante est la suivante :

$$C(t) = A * \ln(t) + B \quad (\text{Éq.1.15})$$

Avec A et B les constantes du modèle. Ce modèle a été utilisé par Jokic et al. [202] dans le cas de l'extraction de polyphénols à partir de soja.

1.2.4.3 Outils mathématiques de comparaison des modèles

L'ajustement des coefficients d'un modèle à partir d'une série de données expérimentales nécessite la minimisation des écarts entre la série modélisée et la série expérimentale. Pour cela plusieurs outils statistiques existent pour la régression (Normalized Root Mean Square Deviation (NRMSD), Mean Absolute Error (MAE), ...) et/ou la vérification (tests de Fisher, Student, ...).

Une des mesures les plus utilisées est la NRMSD :

$$\text{NRMSD} = \frac{\text{RMSD}}{\text{exp}_{\max} - \text{exp}_{\min}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (\text{exp}_i - \text{mod}_i)^2}}{\text{exp}_{\max} - \text{exp}_{\min}} \quad (\text{Éq.1.16})$$

avec N le nombre de points expérimentaux, exp_i les valeurs expérimentales, mod_i les valeurs modélisées, exp_{max} la valeur expérimentale maximale et exp_{min} la valeur expérimentale minimale.

Cet outil a cependant l'inconvénient d'être plus sensible aux grandes valeurs, du fait de l'utilisation des carrés et par conséquent aux valeurs aberrantes [203,204]. La normalisation, du fait de la division par la soustraction de la plus faible valeur expérimentale à la plus grande, offre la possibilité de comparer les valeurs obtenues (souvent exprimée en pourcentages) pour différentes séries.

1.2.4.4 Exemples de modélisations de procédés d'extraction

Il existe quelques modèles mathématiques ayant été proposés pour optimiser un procédé d'extraction assistée par ultrasons basés sur le modèle de Peleg [158,159], l'équation de la diffusion [205] ou le modèle de Patricelli (sélectionné parmi huit modèles testés) [185].

Récemment, un outil d'optimisation multi-objectifs a été développé permettant d'exprimer le rendement d'extraction des polyphénols totaux, l'activité antioxydante des extraits et la consommation d'énergie en fonction des principaux paramètres du procédé (temps, température, nature du solvant et puissance des ultrasons) [158]. Pour l'obtenir, les méthodes de plan d'expériences, de modélisation avec l'équation de Peleg et l'outil statistique NRMSD ont été associés.

1.3 Conclusion du chapitre 1 et objectifs du projet

La synthèse bibliographique a permis de mettre en avant les points importants suivants :

- Dans le contexte actuel, la prise en compte des impacts environnementaux est nécessaire lors de la conception d'un procédé. Des principes généraux servent de guide pour les concepteurs mais il est plus précis d'évaluer chaque impact à l'aide de la méthodologie d'ACV. Cependant, cette méthodologie présente le défaut d'être réalisée a posteriori de l'installation de l'équipement.
- L'extraction est un procédé générant des impacts importants sur l'environnement du fait de consommations électriques importantes, d'utilisation de solvants générant eux-mêmes des impacts pour des rendements souvent peu élevés.
- Un moyen de réduire les impacts environnementaux de l'opération d'extraction repose sur le choix de la ressource de départ (1^{er} principe). La valorisation de déchets agroalimentaires pour l'obtention d'extraits antioxydants apparaît être une solution intéressante. De plus, les molécules antioxydantes ont une bonne affinité avec les solvants alternatifs : eau et éthanol (2nd principe).
- L'utilisation de nouvelles technologies telles que les US et les MO s'est révélée efficace dans de nombreuses études pour améliorer les rendements d'extraction.
- La cinétique d'extraction solide-liquide est bien connue et peut être mise en équation.

L'ensemble de ces constats fait apparaître clairement l'intérêt de développer une méthode permettant l'obtention d'un modèle pour l'optimisation multicritère de l'extraction de polyphénols antioxydants à partir d'un coproduit, intégrant les impacts environnementaux. Il s'agit d'associer deux méthodes existantes : la modélisation multiparamétrique d'un procédé d'extraction et l'analyse de cycle de vie. La valeur ajoutée de cette association réside dans la possibilité qu'elle devra offrir de prédire les impacts environnementaux avant l'exécution du procédé. Ces derniers constitueront un élément à part entière de la recherche d'optimisation.

Ainsi, les travaux présentés dans ce manuscrit ont porté sur l'élaboration d'une méthode répondant aux objectifs suivants :

- Valoriser un coproduit agroalimentaire, de préférence local ;
- Trouver une équation correspondant à la cinétique d'extraction des polyphénols antioxydants à partir du coproduit ;
- Comparer plusieurs éco-procédés d'extraction ;
- Evaluer les impacts environnementaux de ces procédés.

Chapitre 2: Matériel et méthodes

Cette partie présente les moyens nécessaires à la réalisation de l'ensemble des expériences et analyses de la thèse. Dans un premier temps, ce sont les matières premières végétales, ou coproduits agroalimentaires, qui vont être décrites. Puis, les procédés de prétraitement, d'extraction et de séparation qui leur ont été appliqués seront détaillés. Ensuite, plusieurs techniques de dosages appliqués pour caractériser les extraits ou directement la matière végétale seront présentées. Enfin, les méthodologies de modélisation et d'analyse de cycle de vie (ACV) seront explicitées.

2.1 Coproduits végétaux

Les coproduits végétaux étudiés sont les graines de betterave sucrière déclassées, les fines de chicorée torréfiée et les pelures de chou à choucroute. Ces matières ont été récupérées auprès des usines les produisant et dans le cas des graines plusieurs lots ont été étudiés. Les paragraphes suivants fournissent l'ensemble des informations disponibles concernant ces coproduits.

2.1.1 Les graines de betterave sucrière déclassées

Les graines de betterave sucrière ont été fournies par l'entreprise SESVanderHave de Tirlemont (Tienen, Belgique). Elles sont de l'espèce *Beta vulgaris*. Elles sont issues du procédé de production des semences décrit dans la partie 1.2.1.2. Ces graines sont un coproduit : elles ont été éliminées lors d'une étape de tri car ne répondant pas aux critères de qualité de l'entreprise. C'est-à-dire, le plus souvent, qu'elles sont soit hors calibre soit vides ou bigermées. Plusieurs lots de graines ont été considérés pour différentes études et sont présentés dans le tableau 2.1. Pour les premières études réalisées c'est un ancien lot qui a été récupéré issu d'un précédent projet. Ensuite, d'autres lots ont été collectés pour des caractérisations complémentaires avant de commander une grande quantité du dernier lot pour subvenir aux besoins de l'intégralité des travaux de thèse. Du fait de leur faible taux d'humidité ($8,5 \pm 0,4$ %) les graines n'ont pas nécessité de traitement spécifique pour le stockage. Selon les expériences, les graines ont pu subir un des prétraitements décrits dans le paragraphe 2.2.1.

Date de collecte	Informations sur le lot	Études
Septembre 2013	Indéfini	Sélection du coproduit (Chapitre 3)
Mars 2018	Echantillons de 1 kg de 5 lots avant tri	Étude de la variabilité inter lots (Chapitre 3)
Avril 2018	Echantillons de 0,5 kg avant et après tri (fraction pour la vente) pour 2 lots	Caractérisation du procédé de tri (Chapitre 3)
Avril 2018	40 kg après tri (fraction coproduit) mélange de plusieurs lots	Caractérisation du procédé de tri (Chapitre 3) Extraction assistée par ultrasons (EAUS), par micro-ondes (EAMO) et par ultrasons et/ou micro-ondes (EAMOUS) (Chapitres 5 et 6)

Tableau 2.1. Présentation des lots de graines de betteraves et études associées

2.1.2 Les fines de chicorée torréfiée

Les fines de chicorée torréfiée, issues du procédé de transformation des racines de chicorée *Cichorium intybus* tel que décrit dans la partie 1.2.1.2 proviennent directement de l'usine Leroux (Orchies, Nord, France). Un seul lot a été récupéré en février 2017. Ce coproduit ayant un taux d'humidité de $3,0 \pm 0,5$ % aucun traitement particulier n'a été nécessaire pour la conservation. La fine granulométrie de la matrice végétale n'a pas nécessité de prétraitement pour les extractions.

2.1.3 Les pelures de choux

Les pelures de choux de la variété *Brassica oleracea* sont issues du procédé de préparation et de fermentation des choux décrit dans la partie 1.2.1.2. Les feuilles externes des choux ont été récupérées fin novembre 2017 auprès de l'établissement La choucroute de Campagne (Campagne- lès-Hesdin, Pas-de-Calais, France). Du fait de leur forte teneur en eau (autour de 88 ± 1 % d'eau soit seulement 12 ± 1 % de matière sèche) elles ont été séchées le lendemain afin de prolonger leur durée de conservation avec le banc de séchage décrit dans le paragraphe 2.2.2.

2.2 Procédés de conservation et prétraitement

2.2.1 Concassage et broyage des graines de betteraves

Le concassage des graines a été réalisé avec un moulin à céréales manuel. Les graines sont entraînées, par un système de vis sans fin, entre les disques de meulage. L'un des disques est mobile tandis que l'autre est entraîné en rotation par l'axe de la vis sans fin. Les graines

frictionnées entre les deux disques sont écrasées et brisées en plus petits morceaux. Le broyage en fine poudre est réalisé avec un broyeur de cuisine classique. Une double lame est mise en rotation à grande vitesse au milieu des graines jusqu'à les réduire en poudre. La figure 2.1 présente des photos des graines entières, concassées et broyées.



Figure 2.1. Graines entières (à gauche), concassées (au centre) et broyées (à droite)

2.2.2 Séchage et découpage des feuilles de chou

Le séchage a été effectué par un sécheur à convection de la marque Gunt (Hambourg, Allemagne). 2,5 kg de matière ont été réparties sur quatre tôles amovibles en acier et placées dans le canal de séchage où elles ont été exposées à un écoulement d'air à une vitesse de 1,8 m/s et une température de 50 °C pendant une nuit. Les feuilles de choux ont ainsi été séchées jusqu'à atteindre un taux de matière sèche autour de 88 %. Elles ont ensuite été stockées en sachets sous vide. Avant chaque extraction, les feuilles séchées ont été découpées en morceaux d'environ 1 cm² et le taux de matière sèche a été recontrôlé.

2.3 Procédés d'extraction

Pour l'ensemble des procédés d'extraction, les solvants d'extraction sont toujours constitués d'eau déminéralisée (produite sur site à partir d'eau du robinet) et d'éthanol (> 99 %, VWR, France) purs ou mélangés.

2.3.1 Extraction par décoction à reflux

Ce type d'extraction est utilisé dans le cadre de l'étude visant à comparer les coproduits, présentés dans le paragraphe 2.1 du chapitre 3 et de l'étude comparant le procédé de décoction à l'extraction assistée par micro-ondes dans le chapitre 6. Elle nécessite un montage à reflux comme présenté dans la figure 2.2 composé d'un ballon, d'un chauffe-ballon, d'un réfrigérant

à boules (ou d'Allihn) et d'un support élévateur. La matrice végétale et le solvant sont placés dans le ballon et sont portés à ébullition.

Les décoctions ont été réalisées soit dans un but de caractérisation de la matrice végétale soit en tant que procédé d'extraction afin de le comparer avec les éco-procédés.

Les décoctions de caractérisation, réalisées en triplicata, ont duré 60 min à partir du départ de l'ébullition du solvant avec un ratio volume de solvant/masse de coproduit de 20/1 L/kg dans 100 mL de solvant eau/éthanol 50/50 (% v/v) dans un ballon en verre de 250 mL. Les 5 g de matière (graines, chou ou fines de chicorée) ainsi traitée ont été autant que possible réduits en petites particules (broyage des graines et émiettement du chou séché).

Les décoctions étudiées en tant que procédé ont duré deux heures à partir du début du chauffage et ont fait l'objet de prélèvements réguliers au cours du temps : 5, 10, 15, 30, 60, 90 et 120 min. Elles ont été réalisées sur des volumes plus grands : 0,6 L de solvant pour 30 g de graines de betteraves dans un ballon en verre de 1 L. Ces graines pouvaient être entières, concassées ou broyées selon les procédés décrits dans le paragraphe 2.2.1. Pour chacun des cas, l'extraction a été réalisée en triplicata. Au cours de celles-ci la consommation électrique a été mesurée avec l'appareil de mesure décrit dans le paragraphe 2.5.1.

L'ensemble des extraits ainsi obtenus a été dosé en polyphénols totaux, activité antioxydante et matière sèche selon les techniques décrites dans les paragraphes 2.6.1 et 2.5.2.

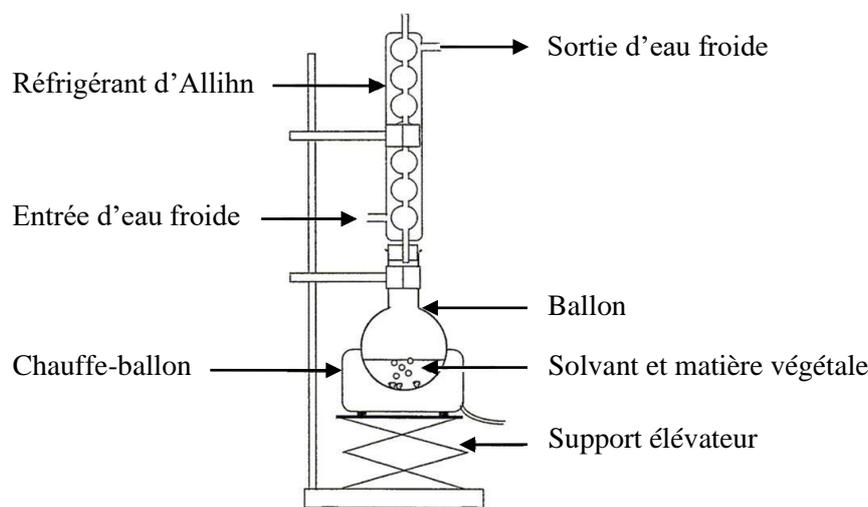


Figure 2.2. Schéma d'un montage de décoction [67]

2.3.2 Extraction par macération

Les extractions par macération ont été menées dans une étuve agitante Multitron II Infors HT (Infors SARL, Massy, France). Cela concerne les études menées sur les effets du prétraitement, du ratio solvant/graines et de la composition du solvant du chapitre 3. Les caractéristiques fixées

étaient une vitesse d'agitation de 160 tr/min et une température fixe de 30 °C. Les extractions ont été réalisées dans des erlenmeyers de 100 mL remplis avec 60 mL d'un solvant de composition variable ou d'une masse de graine variable.

Pour l'étude de l'effet du prétraitement, des graines ont été broyées, concassées ou conservées entières. En triplicata pour chaque granulométrie, 3 g ont été introduits dans les 60 mL de solvants constitué d'eau pure (soit un ratio solvant/graines de 20/1 L/kg). Les extractions ont duré 24 h avec des prélèvements aux temps : 5, 10, 15, 30, 60, 240 et 1440 min.

Pour l'étude de l'effet du solvant, différentes compositions de solvant en eau/éthanol étudiées sont 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 et 0/100 (% v/v). Chacune d'entre elles a été étudiée en triplicata. Pour toutes ces conditions, le ratio solvant/graines est de 20/1 L/kg. La masse de graines concassées introduite était donc de 3 g. Deux prélèvements ont été réalisés à 1 h et à 24 h de macération.

Pour l'étude du ratio solvant/graines, ce sont les rapports 10/1, 20/1 et 40/1 L/kg qui ont été étudiés pour des masses correspondantes de graines concassées de 6, 3 et 1,5 g. Les extractions, réalisées en triplicata dans l'eau pure ont duré chacune 23 h avec des prélèvements au cours du temps : 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 300, 420, 510 et 1380 min.

Les prélèvements ainsi réalisés ont été analysés par dosage de leurs teneurs en polyphénols totaux selon le protocole décrit dans le paragraphe 2.6.1.

2.3.3 Extraction assistée par ultrasons (EAUS) avec le réacteur tubulaire SinapTec (France)

L'équipement suivant est celui utilisé pour les extractions assistées par ultrasons (EAUS) étudiées dans les chapitres 3, 4, 5 et 6. Le réacteur tubulaire à ultrasons Lab750 for pipe (SinapTec, France) est constitué d'une cuve d'un volume de traitement entre 0,5 et 0,9 L entourée de huit sonotrodes délivrant chacune une puissance maximale de 50 W. La puissance maximale totale étant donc de 400 W avec une fréquence de 22 kHz. Une des particularités de cet appareil est son asservissement très précis. En effet, la valeur de l'énergie délivrée est contrôlée toutes les millisecondes ce qui permet d'assurer une grande réactivité et une bonne précision dans la fréquence appliquée. Cet appareil peut être contrôlé via la LabTablet ou par le logiciel NextGen sur un ordinateur pour une utilisation plus complète.

Une sonde de température est incluse dans l'équipement et reliée au générateur à US. L'appareillage ne peut pas supporter des températures allant au-delà de 80 °C. Une régulation de température a donc été mise en place pour les extractions. Le générateur se coupe si la température relevée dépasse 73 °C et se relance uniquement si elle retombe en dessous de 68 °C. L'agitation est assurée par un agitateur mécanique RW 20 digital (IKA, Staufen, Allemagne) composé d'un moteur et d'une double pale. Une seconde sonde de température a été ajoutée afin de mesurer la température à cœur du mélange. Le montage ainsi décrit est

schématisé en figure 2.3 et une photo du réacteur tubulaire et de son générateur est visible en figure 2.4.

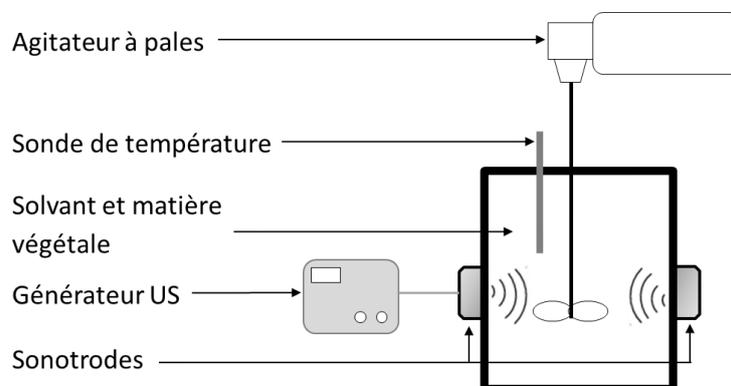


Figure 2.3. Représentation schématique de l'équipement utilisé pour l'EAUS



Figure 2.4. Photo du réacteur tubulaire, du générateur et de la tablette composant l'ensemble Lab750 for pipe de SinapTec [206]

Les EAUS ont été réalisées soit dans le cadre de la comparaison des effets des US sur différentes matrices végétales (chapitre 3) soit en tant que procédé d'extraction à modéliser (chapitre 5).

Les EAUS de comparaison des effets sur les matrices végétales ont été réalisées en triplicata aux conditions : sans US, avec US à 100 W et avec US à 400 W. Elles ont duré chacune 60 min, avec un volume de solvant de 700 mL, constitué d'eau déminéralisée, et une masse de 35 g de matière, soit un ratio solvant/coproduit de 20/1 L/kg. Les coproduits ainsi traités étaient les graines de betteraves concassées et les fines de chicorée.

La modélisation du procédé d'EAUS a été réalisée sur la base d'un plan d'expériences à trois dimensions de type composite centré étendu au domaine cubique tel que décrit dans la partie 1.2.4. Les trois paramètres du plan étaient la proportion d'éthanol par rapport à l'eau dans le

solvant, le ratio du volume de solvant pour une masse de graines et la puissance des ultrasons. Pour chaque paramètre, les valeurs codées dans le plan ont été calculées via l'équation 2.1. Les valeurs, réelles et codées, correspondant aux cinq niveaux du plan d'expériences sont présentées dans le tableau 2.2.

$$\text{Valeur codée} = \left(\frac{2 \cdot \text{Valeur réelle}}{\text{Valeur réelle}_{max} - \text{Valeur réelle}_{min}} - 1 \right) \cdot 1,68 \quad (\text{Éq. 2.1})$$

Valeurs codées	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Teneur en éthanol, % <i>eth</i> , % (vol.)	0	20	50	80	100
Ratio solvant/graines, <i>R</i> , L/kg	5	11	20	29	35
Puissance des ultrasons, <i>P_{US}</i> , W	0	80	200	320	400

Tableau 2.2. Valeurs des paramètres pour chaque niveau du plan d'expériences d'optimisation de l'EAUS

Deux expériences aux extrémités du domaine cubique n'ont pas pu être réalisées du fait de l'impossibilité de mener une expérience appliquant 400 W d'US à 100 % d'éthanol sans entraîner une évaporation trop importante du solvant. Une expérience supplémentaire, différente des conditions du plan d'expérience mais incluse dans le domaine expérimental, a été effectuée pour valider la modélisation. Le détail des expériences ainsi réalisées est accessible en Annexe A tableau A.1.

Les expériences ont été menées avec 0,6 L de solvant pour une masse variable de graines concassées selon le ratio solvant/graines étudié (soit entre 17 et 120 g). Au cours des extractions, qui ont duré 2 h, le mélange était agité à une vitesse de 160 tr/min. La température de départ pour cette série d'expériences était de 24 ± 2 °C. Des prélèvements ont été effectués aux temps : 5, 10, 15, 30, 60, 90 et 120 min. La consommation électrique a été mesurée avec l'appareil de mesure décrit dans le paragraphe 2.5.1.

2.3.4 Extraction assistée par micro-ondes (EAMO) avec l'Ethos X Milestone (Italie)

L'équipement suivant est celui utilisé pour les extractions assistées par micro-ondes (EAMO) étudiées dans les chapitres 4, 5 et 6. L'enceinte micro-ondes (Milestone, Italie) offre un volume intérieur de 70 L permettant d'accueillir des volumes de travail allant jusqu'à 12 L. Elle est équipée de deux magnétrons d'une puissance de 950 W, ce qui permet d'appliquer un maximum de 1 900 W (avec une fréquence de 2450 MHz). Pour les EAMO, c'est un ballon en verre d'un volume de 1 L qui a servi d'extracteur. Ce dernier, a été raccordé via un canal en verre à un réfrigérant d'Allihn situé à l'extérieur de l'enceinte micro-ondes, tel que sur la figure 2.5. Dans ce réfrigérant, a lieu une circulation d'eau à 8 °C assurée par un refroidisseur d'eau. Le réglage de la puissance MO appliquée et de la vitesse d'agitation s'effectue via l'interface de contrôle.

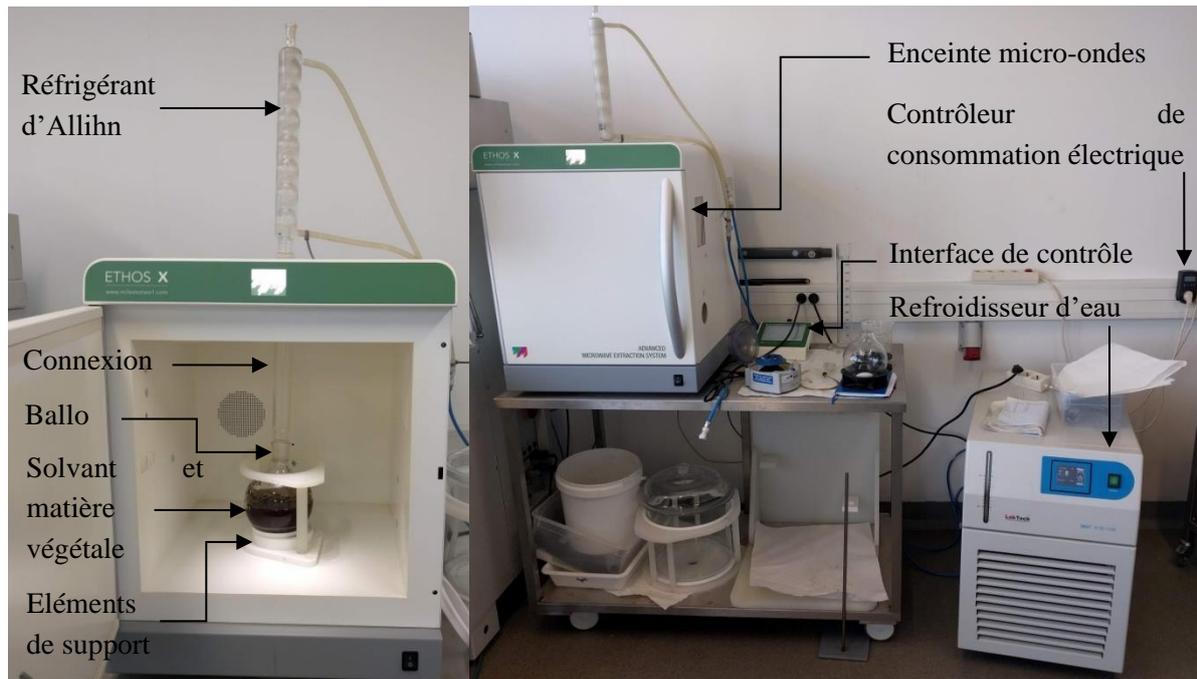


Figure 2.5. Montage à l'intérieur de l'enceinte et système de condensation des vapeurs (à gauche) et vue d'ensemble des appareils nécessaires à l'EAMO (à droite)

La modélisation du procédé d'EAMO a été réalisée sur la base du même plan d'expériences que celui utilisé pour l'EAUS dans le paragraphe précédent. C'est-à-dire, un plan d'expériences à trois dimensions de type composite centré avec six points supplémentaires aux extrémités du domaine cubique. Les trois paramètres du plan étaient le pourcentage d'éthanol dans le solvant, le ratio solvant/graines et la puissance des micro-ondes. Pour chaque paramètre, les valeurs codées dans le plan ont été calculées via l'équation 2.1. Les valeurs, réelles et codées, correspondant aux cinq niveaux du plan d'expériences sont présentées dans le tableau 2.3.

Valeurs codées	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Teneur en éthanol, % _{eth} , % (vol.)	0	20	50	80	100
Ratio solvant/graines, <i>R</i> , L/kg	5	11	20	29	35
Puissance des micro-ondes, <i>P</i> _{MO} , W	0	202	500	798	1000

Tableau 2.3. Valeurs des paramètres pour chaque niveau du plan d'expériences d'optimisation de l'EAMO

Outre les expériences impliquant l'application de la puissance maximale sur l'éthanol pur qui comme l'étude précédente n'ont pas été effectuées, une expérience aux conditions : %_{eth} = 0 % (vol.), *R* = 5/1 L/kg et *P*_{MO} = 1 000 W a dû être interrompue au bout de 30 min du fait d'une surchauffe observée au niveau des graines qui n'étaient pas correctement immergées dans le solvant en raison de leur grande quantité (120 g). Une expérience supplémentaire, différente des conditions du plan d'expérience mais incluse dans le domaine expérimental, a été effectuée

pour valider la modélisation. Le détail des expériences ainsi réalisées est accessible en Annexe A tableau A.2.

Les expériences ont été menées avec un volume 0,6 L de solvant pour une masse variable de graines concassées selon le ratio solvant/graines étudié (soit entre 17 et 120 g). Au cours des extractions, qui ont duré 2 h, le mélange était agité magnétiquement à une vitesse inconnue. La température de départ pour cette série d'expériences était de 24 ± 2 °C. Des prélèvements ont été effectués aux temps : 5, 10, 15, 30, 60, 90 et 120 min. La consommation électrique a été mesurée avec l'appareil de mesure décrit dans le paragraphe 2.5.1.

Des expériences supplémentaires ont été effectuées avec des graines entières ou broyées dans le cadre de la comparaison avec le procédé de décoction. Les conditions étaient celles du point au centre du plan d'expérience présenté ci-dessus. Le solvant était un mélange 50/50 d'eau/éthanol. Un volume de 0,6 L était mélangé avec 30 g de graines soit un ratio de 20/1. La puissance des MO appliquée était de 500 W. Des prélèvements ont été effectués aux temps : 5, 10, 15, 30, 60, 90 et 120 min. Pour chaque granulométrie de graines l'expérience a été réalisée en triplicata. Au cours de celles-ci la consommation électrique a été mesurée avec l'appareil de mesure décrit dans le paragraphe 2.5.1.

2.3.5 Extraction assistée par micro-ondes et/ou ultrasons (EAMOUS) avec l'extracteur E 200 (IDCO, France)

L'Extractor 200 est un équipement de la société IDCO (France) spécialisé dans l'extraction végétale. La cuve d'extraction a un volume de 6 L et est munie d'un brasseur en téflon et inox. Cet équipement a permis de réaliser les extractions assistées par micro-ondes et/ou ultrasons étudiées dans les chapitres 4, 5 et 6. La puissance maximale est de 1 900 W pour les MO (avec une fréquence de 2450 MHz) et de 200 W pour les US (avec une fréquence de 20 kHz). Il est équipé de deux sondes de température : une sonde Pt100 affleurant en fond de cuve pour un suivi de la température en milieu liquide et un pyromètre infrarouge permettant un suivi de la température en surface du liquide. L'ensemble de ces éléments est visible sur la figure 2.6.

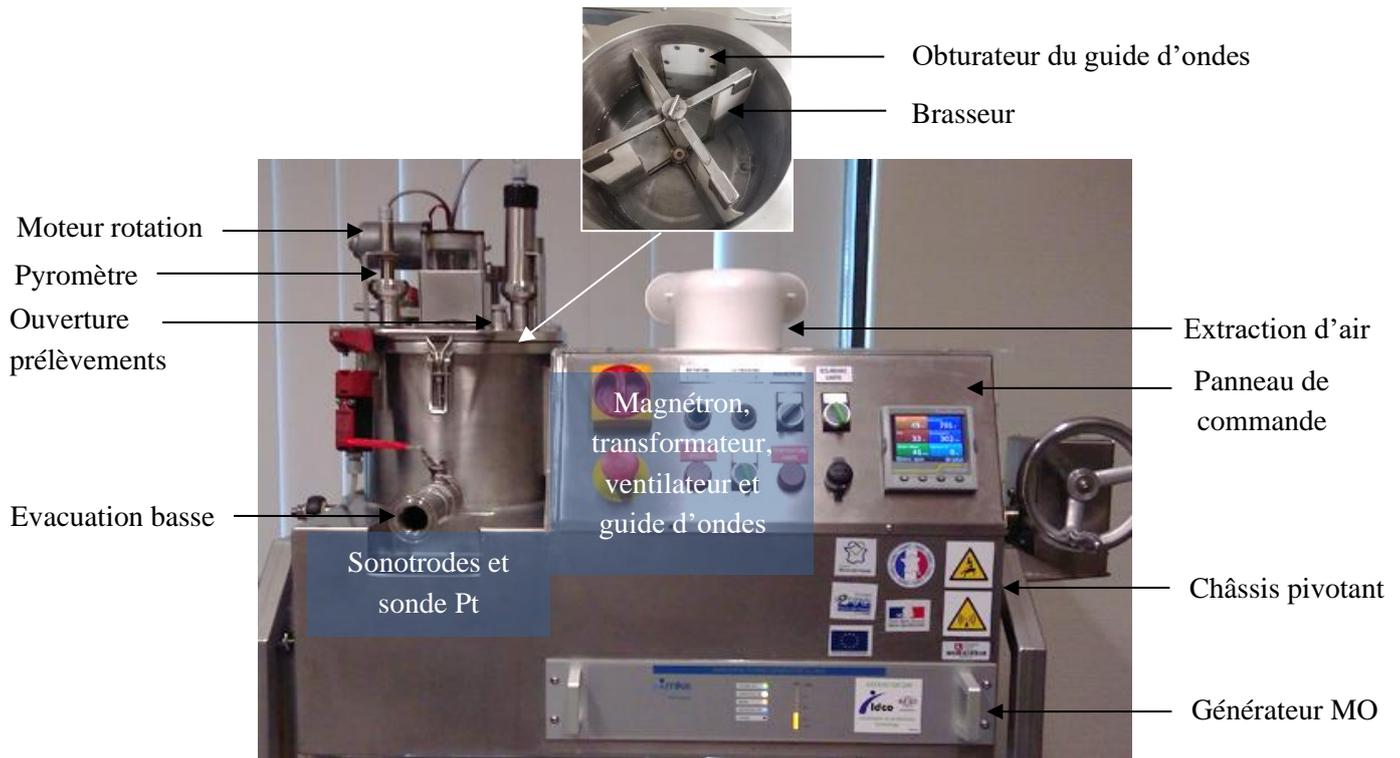


Figure 2.6. E200 IDCO utilisé pour les extractions de 0,6 à 6 L assistée par US, MO ou combinaison des deux avec emplacement (en bleu) des éléments US et MO et détail de l'intérieur de la cuve

Les extractions effectuées avec cet équipement ont duré 2 h avec des prélèvements réguliers (5, 10, 15, 30, 60, 90 et 120 min). La température de départ pour cette série d'expériences était de 16 ± 2 °C. Seule l'eau a été utilisée comme solvant du fait du risque d'explosion lié à l'utilisation d'éthanol dans cet équipement. Les volumes de solvant ont varié entre 0,6 L et 6 L pour un ratio solvant/graines toujours égal à 20/1. Les graines utilisées étaient toujours concassées selon le procédé du paragraphe 2.2.1. La vitesse de rotation du brasseur était de 40 tr/min. La consommation électrique a été mesurée avec l'appareil de mesure décrit dans le paragraphe 2.5.1.

Trois plans d'expériences ont été suivis pour modéliser ce procédé. Les deux premiers étaient des plans fractionnels à deux dimensions tels que défini dans le paragraphe 1.2.4.1. Les paramètres étaient la puissance des US et le volume pour le premier et la puissance des MO et le volume pour le second. Pour chaque paramètre, les valeurs codées dans le plan ont été calculées via l'équation 2.2. Les valeurs, réelles et codées, correspondant aux trois niveaux sont présentées respectivement dans le tableau 2.4 pour le plan avec US et 2.5 pour le plan avec MO.

$$\text{Valeur codée} = \left(\frac{2 \cdot \text{Valeur réelle}}{\text{Valeur réelle}_{max} - \text{Valeur réelle}_{min}} - 1 \right) \quad (\text{Éq. 2.2})$$

Valeur codée	-1	0	+1
Volume, V, L	0,6	3,3	6,0
Puissance des ultrasons, P_{US} , W	20	110	200

Tableau 2.4. Valeurs des paramètres pour chaque niveau du premier plan d'expériences d'optimisation de l'EAMOUS

Valeur codée	-1	0	+1
Volume, V, L	1,5	3,8	6,0
Puissance des micro-ondes, P_{MO} , W	250	625	1000

Tableau 2.5. Valeurs des paramètres pour chaque niveau du second plan d'expériences d'optimisation de l'EAMOUS

Le troisième était un plan composite à deux dimensions étendu au domaine carré soit 16 expériences. Les paramètres étaient la puissance des US et la puissance des MO appliqués à un volume fixe de solvant de 6 L pour 300 g de graines. Pour chaque paramètre, les valeurs codées dans le plan ont été calculées via l'équation 2.3. Les valeurs, réelles et codées, correspondant aux cinq niveaux du plan d'expériences sont présentées dans le tableau 2.6.

$$Valeur\ codée = \left(\frac{2 \cdot Valeur\ réelle}{Valeur\ réelle_{max} - Valeur\ réelle_{min}} - 1 \right) \cdot 1,41 \quad (\text{Éq. 2.3})$$

Valeur codée	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Puissance des micro-ondes, P_{MO} , W	0	276	950	1624	1900
Puissance des ultrasons, P_{US} , W	0	29	100	171	200

Tableau 2.6. Valeurs des paramètres pour chaque niveau du troisième plan d'expériences d'optimisation de l'EAMOUS

Le détail des expériences de ces trois plans d'expériences est visible dans les tableaux A.3, A.4 et A.5 de l'Annexe A.

2.4 Procédés appliqués après extraction

2.4.1 Séparation de l'extrait du résidu solide

Pour toutes les opérations d'extraction, les extraits liquides prélevés ont été centrifugés pendant 10 min à température ambiante et 10 000 tr/min afin de collecter le surnageant. Pour les plus petits volumes (1,5 mL), prélevés au cours des extractions, c'est une centrifugeuse Eppendorf Minispin (Hambourg, Allemagne) qui a été utilisée. Les volumes moyens (50 mL) destinés à la mesure du taux de matière sèche en fin d'extraction ont été centrifugés avec une Eppendorf Centrifuge 5804 R (Hambourg, Allemagne).

Les extraits finaux, de grand volume (0,6 - 6 L), ont été centrifugés par une centrifugeuse Heraeus Multifuge X3 FR de chez Thermo Fisher Scientific. Cette dernière centrifugeuse peut traiter au maximum un volume de 4 L par cycle. La consommation électrique a été mesurée pour un cycle complet avec l'appareil de mesure décrit dans le paragraphe 2.5.1.

2.4.2 Conservation de l'extrait

Les surnageants récupérés ont été conservés à -20 °C dans l'obscurité jusqu'à analyse.

2.5 Techniques de mesures

2.5.1 Mesure de la consommation d'énergie des équipements

La mesure de la consommation d'énergie a été réalisée en branchant l'ensemble des équipements nécessaires à un type d'extraction, tels que décrits dans la partie précédente (2.3), sur une multiprise branchée à un contrôleur de consommation électrique lui-même branché sur secteur. Le contrôleur est le modèle CC 5000 de la marque Otio (Villeurbanne, France). Il affiche, parmi d'autres informations, la consommation électrique en kWh et la puissance effective de l'ensemble des appareils connectés en W. Cette mesure a été effectuée pour l'ensemble des extractions par décoction, assistées par US, assistées par MO ou assistée par MO/US. La consommation a aussi été mesurée pour un cycle complet de centrifugation effectuée sur la centrifugeuse Heraeus Multifuge X3 FR.

2.5.2 Mesure du taux de matière sèche

Les mesures de taux de matière sèche ont été réalisées à l'aide d'un dessiccateur infra-rouge XM60 Precisa (Dietikon, Suisse), à une température de 105 °C et avec une masse d'environ 1 g pour les échantillons solides, et 10 g pour les échantillons liquides.

2.6 Techniques de dosages

2.6.1 Dosages des polyphénols totaux et de l'activité antioxydante

La teneur en polyphénols totaux (PT) et l'activité antioxydante (AA) des extraits ont été mesurées suivant les protocoles détaillés ci-après, à l'aide d'un spectrophotomètre UV 1650PC Shimadzu (Duisburg, Allemagne), de cuves semi-micro de 1,6 mL en polystyrène fournies par Sarstedt (Nümbrecht, Allemagne) et des produits chimiques listés dans le tableau 2.7.

Nom du produit	Fournisseur	Dosage
Acide gallique (> 98 %)	Sigma-Aldrich (France)	Standard pour le dosage des polyphénols totaux (PT)
Réactif de Folin-Ciocalteu (2 N)	Sigma-Aldrich (France)	Dosage des PT
Carbonate de sodium (> 99 %)	Sigma-Aldrich (France)	Dosage des PT
Acide-6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchromane-2-carboxylique (Trolox)	Sigma-Aldrich (France)	Standard pour le dosage de l'activité antioxydante (AA)
2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyle (DPPH)	Sigma-Aldrich (France)	Dosage de l'AA
Méthanol (> 99 %)	VWR (France)	Dosage de l'AA
Eau déminéralisée	Sur site	Dilutions pour les dosages de PT et AA
Ethanol (> 99 %)	VWR (France)	Dosage de l'AA

Tableau 2.7. Liste des produits chimiques utilisés pour les dosages de PT et d'AA

2.6.1.1 Dosage des polyphénols avec le protocole de Folin

Le dosage des composés phénoliques totaux (PT) a été réalisé suivant le protocole mis au point par Singleton et al. [207]. Les réactions mises en jeu sont détaillées dans la partie 1.2.2.5. Ainsi, 100 μ L d'échantillon, dilués si besoin, ont été mélangés avec 7,9 mL d'eau déminéralisée. Ensuite, 500 μ L de réactif de Folin-Ciocalteu sont ajoutés puis après 8 min d'attente ce sont 1,5 mL de solution saturée à 200 g/L de carbonate de sodium qui sont ajoutés. Après 2 h de réaction à température ambiante et à l'obscurité, l'absorbance est lue à 765 nm. L'absorbance ainsi mesurée est ramenée à la concentration massique d'acide gallique (AG) équivalente d'après une gamme étalon établie selon le même protocole et dont la courbe est représentée en figure 2.7. L'équation correspondante est :

$$C_{EAG} = \frac{A_{765}}{0,00112} \quad (\text{Éq. 2.4})$$

avec A_{765} l'absorbance à 765 nm et C_{EAG} la concentration en équivalent acide gallique (mg/L).

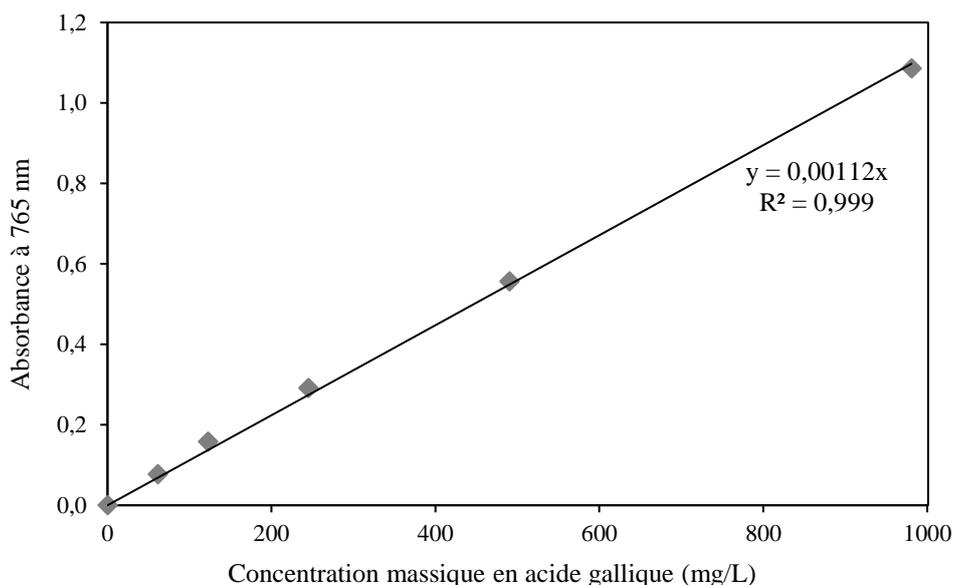


Figure 2.7. Courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration d'acide gallique

2.6.1.2 Dosage de l'activité antioxydante avec le DPPH

La méthode d'évaluation de l'activité antioxydante (AA) des extraits utilisée est celle utilisant le radical libre DPPH[•] (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) et dont les mécanismes sont expliqués dans la partie 1.2.2. Le protocole appliqué s'inspire de celui établi par Brand-Williams et al. [208]. Dans l'obscurité, 50 μ L d'échantillon, dilué si besoin, sont déposés dans une cuve semi-micro avant d'y ajouter 1950 μ L de solution de DPPH à 100 μ mol/L. Cette solution est préparée à partir de la poudre de DPPH solubilisée dans du méthanol pour la plupart des dosages ayant été réalisés hormis ceux des études concernant l'association US/MO pour lesquelles c'est de l'éthanol qui a été utilisé après vérification et validation que cela n'impactait pas le protocole. Après agitation, le mélange réagit durant 30 min dans l'obscurité et à température ambiante. L'absorbance est finalement mesurée à 517 nm.

Les résultats d'AA sont exprimés en μ mol/L équivalent Trolox. Pour cela une gamme étalon a été établie donnant la courbe représentée en figure 2.8 et menant à la formule de calcul de la concentration d'activité antioxydante suivante :

$$C_{ET} = \frac{\% \text{ d'inhibition du DPPH}^{\bullet} - 1,44}{0,0610} \quad (\text{Éq. 2.5})$$

$$\text{avec } \% \text{ d'inhibition du DPPH}^{\bullet} = \frac{A_{t0} - A_{tf}}{A_{t0}} * 100 \quad (\text{Éq. 2.6})$$

où C_{ET} est la concentration en Trolox (μ M), A_{t0} est l'absorbance initiale de la solution de DPPH[•] et A_{tf} est l'absorbance de l'échantillon après 30 min de réaction.

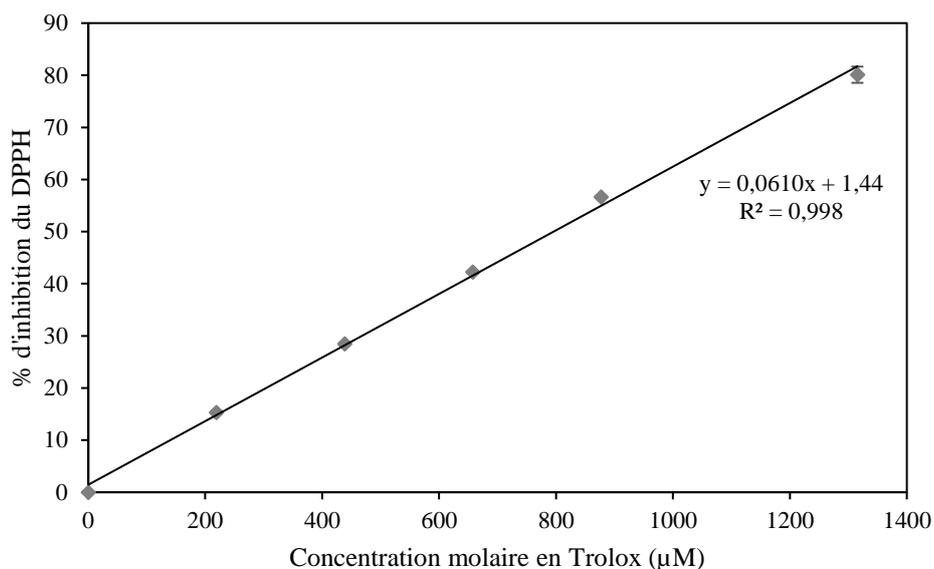


Figure 2.8. Courbe d'étalonnage pour la détermination de l'activité antioxydante

2.6.2 Caractérisation des polyphénols extraits à partir des graines par couplage CLHP/spectrométrie de masse

La chromatographie liquide de haute performance (CLHP) couplée à la spectrométrie de masse a été utilisée pour analyser et confirmer la présence de polyphénols dans les échantillons. Le système utilisé est l'Acquity UPLC de Waters (Massachusetts, USA) avec pour phase stationnaire une colonne C18 de Kinetex. Ce système est couplé à un détecteur QDa utilisé en mode positif avec une gamme de détection de 200-1500 m/z.

La phase mobile est un mélange de deux solvants dont les proportions évoluent suivant un gradient dont le détail apparaît dans le tableau 2.8. Le solvant A est de l'eau de qualité LC-MS (Carlo Erba, France) avec 0,1 % d'acide formique (98-100 %, Merck). Le solvant B est du méthanol de qualité LC-MS (Carlo Erba, France) avec 0,1 % d'acide formique. Le débit d'élution est fixé à 1 mL/min.

Temps (min)	Solvant A	Solvant B
0	100 %	0 %
5	100 %	0 %
20	55 %	45 %
25	55 %	45 %
30	40 %	60 %
43	0 %	100 %
45	0 %	100 %
47	100 %	0 %
57	100 %	0 %

Tableau 2.8. Gradient de solvant pour la séparation des composés phénoliques

Des standards de polyphénols ont été préparés en dissolvant la poudre dans de l'éthanol (> 99 %, VWR) puis filtrés à travers des membranes de 0,22 µm (Whatman Puradisc). Ces derniers sont listés dans le tableau 2.9.

Nom du standard	Formule chimique brute	Concentration massique (g/L)	Masse molaire (g/mol)
Catéchine	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	0,22	290,27
Epicatéchine	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	0,21	290,27
Epicatéchine gallate	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₀	0,19	442,38
Epigallocatechine	C ₁₅ H ₁₄ O ₇	0,20	306,27
Epigallocatechine gallate	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₁	0,10	458,38
Chlorure de callistéphine	C ₂₁ H ₂₁ Cl O ₁₀	0,10	468,84
Chlorure d'oenine	C ₂₁ H ₂₅ O ₁₂ Cl	0,10	528,89
Chlorure de kuromanine	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₁ Cl	0,10	484,84
Chlorure de myrtilline	C ₂₁ H ₂₁ Cl O ₁₂	0,10	500,84
Chlorure de cyanidin-3-0-sophoroside	C ₂₇ H ₃₁ O ₁₆ Cl	0,10	646,98
Rutine	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	0,16	610,52
Quercétine	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	0,17	302,24
Acide gallique	C ₇ H ₆ O ₅	0,38	170,12
Acide p-coumarique	C ₉ H ₈ O ₃	0,21	164,16
Acide ferrulique	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	0,10	194,18
Acide syringique	C ₉ H ₁₀ O ₁₃	0,07	198,17
Acide salicylique	C ₇ H ₆ O ₃	0,56	138,12
Acide protocatechique	C ₇ H ₆ O ₄	0,19	154,12
Acide p-hydroxybenzoïque	C ₇ H ₆ O ₃	0,16	138,12
Acide vanillique	C ₈ H ₈ O ₄	0,10	168,15
Vanilline	C ₈ H ₈ O ₃	0,05	152,15
Acide transcinnamique	C ₉ H ₈ O ₂	0,06	148,16
Acide p-coumarique	C ₉ H ₈ O ₃	0,11	164,16
Acide férulique	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	0,08	194,19
Acide caféique	C ₉ H ₈ O ₄	0,07	180,16
Acide chlorogénique (3-ACQ)	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	0,14	354,31
Acide neochlorogénique (5-ACQ)	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	0,14	354,31
Acide isochlorogénique (3,5-AdiCQ)	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	0,10	516,46

Tableau 2.9. Standards de polyphénols utilisés pour la caractérisation avec HPLC des extraits

2.6.3 Autres dosages effectués sur les graines

2.6.3.1 Dosage des lipides libres par l'extraction au Soxhlet (matières grasses brutes)

Les lipides peuvent être extraits par un solvant organique non polaire tel que le n-heptane (> 99 %, Sigma-Aldrich, France). Pour cela, le montage utilisé est celui d'une extraction au Soxhlet tel que schématisé sur la figure 2.9. Une masse connue de graines broyées d'après le procédé décrit dans le paragraphe 2.2.1 est placée dans une cartouche poreuse elle-même introduite dans le Soxhlet. Le solvant est chauffé dans le ballon, évaporé puis condensé au-dessus de la cartouche. Il va imprégner l'échantillon et solubiliser les lipides présents jusqu'à ce que, entraîné par un système de syphon, il retourne dans le ballon d'ébullition, emportant avec lui les lipides qu'il a solubilisés. Le processus est répété en continu pendant deux heures.

Une fois l'extraction terminée, le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. L'extrait est ensuite séché pendant plusieurs jours dans une étuve à 100 °C pour évaporer les dernières traces de solvant avant de le peser. L'extrait obtenu ne comporte pas la totalité des lipides et certaines substances non lipidiques comme les pigments ont pu être solubilisées dans le solvant. Il s'agit donc d'une estimation par excès des lipides contenus.

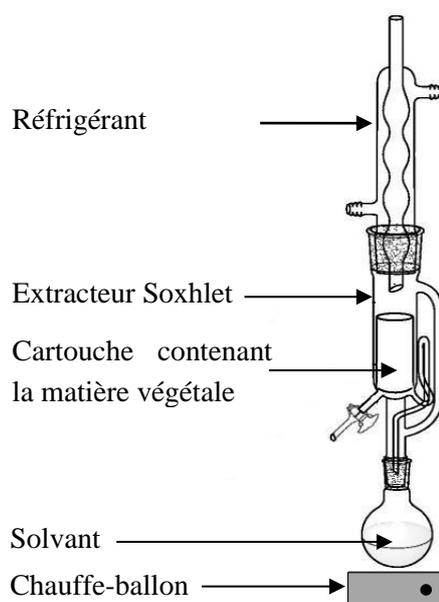


Figure 2.9. Montage de l'extraction au Soxhlet [67]

2.6.3.2 Dosage de l'azote total par la méthode de Kjeldahl

Le dosage de l'azote total par la méthode de Kjeldahl [209] se déroule en deux étapes : la minéralisation et la distillation. Pour la minéralisation, une masse connue de graines broyées d'après le procédé décrit dans le paragraphe 2.2.1 est introduite dans un matras en verre. Ensuite, 2,5 g de mélange catalyseur (100 g de sulfate de potassium, 100 g de sulfate de cuivre et 5 g de sélénium) puis 20 mL d'acide sulfurique concentré (> 95 %, Sigma-Aldrich) y sont ajoutés. Les

matras ainsi préparés sont placés dans la rampe de minéralisation et chauffés d'abord avec précaution jusqu'à disparition de la mousse, puis un peu plus fortement jusqu'à obtention d'un liquide clair et limpide. Le chauffage est prolongé pendant une nuit. L'azote organique est minéralisé par une attaque sulfurique en présence de catalyseur et à haute température. Toutes les formes d'azote se retrouvent sous forme de sel d'ammonium (sulfate).

Pour la distillation, le matra minéralisé est placé dans le distillateur automatique Buchi (France). Par action d'une base forte (solution d'hydroxyde de sodium à 40 %), l'ammonium devient ammoniac et est entraîné à la vapeur par distillation. Il est recueilli dans une solution d'acide borique à 4 % (acide faible ne réagissant pas avec l'ammoniac servant de piège) et dosé par une solution d'acide sulfurique à 350 mM. C'est le volume équivalent ainsi titré qui est relevé pour le calcul de l'azote total.

Si l'azote était uniquement protéique, le coefficient multiplicateur de 6,25 permettrait de passer de la teneur en azote total à la teneur en protéines. Cependant, l'azote quantifié peut inclure celui des acides nucléiques, des amines, de l'urée, de l'ammoniac, nitrites, des nitrates et des phospholipides éventuellement contenus dans les graines. On ne pourra donc que quantifier les matières azotées totales.

2.6.3.3 Dosage des minéraux totaux par incinération à 550°C

Une masse connue de graines broyées d'après le procédé décrit dans le paragraphe 2.2.1 est placée dans un creuset ayant été incinéré au préalable pour éliminer tous résidus. Le creuset est ensuite introduit dans un four à moufle et chauffé entre 500 et 600 °C pendant 8 h. L'incinération est totale lorsque le résidu est devenu gris clair. Les cendres ainsi obtenues sont pesées. L'incinération permet de décomposer les matières organiques en eau, gaz carbonique et azote. Le résidu est essentiellement constitué de matières minérales [210].

2.7 Méthodologie de modélisation de l'extraction

La méthode de construction des modèles suit ces étapes :

1. Collecte des données issues des plans d'expériences ;
2. Choix d'un modèle mathématique ;
3. Recherche des coefficients ;
4. Validation.

Elle a été développée au cours d'études précédentes [158,159]. Elle consiste à combiner un modèle classique de la cinétique d'extraction et un plan d'expériences. Pour cela, chacun des coefficients dudit modèle est exprimé sous la forme d'une fonction polynomiale du second degré (ou seulement premier degré dans le cas de plans factoriels) des paramètres d'entrée considérés dans le plan d'expériences. L'expression de ces fonctions polynomiales a été obtenue par une méthode d'estimation paramétrique.

Dans un premier temps, les écarts entre les valeurs expérimentales et modélisées sont caractérisés par leur NRMSD. La formule de cet outil statistique est explicitée dans la partie 1.2.4.3 Ensuite, le complément Solveur de l'outil Excel est utilisé pour minimiser la NRMSD. La méthode de résolution utilisée par le Solveur est celle du Gradient réduit généralisé (GRG). Cette méthode a été proposée pour la première fois en 1965 par Abadie et al. [211] et a depuis été utilisée dans de nombreuses résolutions de problème [212–214]. L'option Multistart a été sélectionnée afin de trouver une solution optimale globale et ainsi éviter l'erreur courante d'utilisation du Solveur relevée par Ravinder entraînant l'obtention d'une solution locale [215]. Enfin, la significativité de chaque coefficient des équations polynomiales est vérifiée via un test de Fisher sur la variance. Les coefficients non significatifs sont fixés à zéro et le Solveur est appliqué une dernière fois aux coefficients conservés.

2.8 Méthodologie d'Analyse de Cycle de Vie (ACV)

L'évaluation des Impacts Environnementaux (IE) a été effectuée en accord avec la méthodologie d'Analyse de Cycle de Vie (ACV) telle que définie par les normes ISO 14040:2006 [15] et ISO 14044:2006 [16]. Ainsi, les quatre étapes décrites dans la partie 1.1.2.1 ont été suivies :

1. Définition de l'objectif et du champ de l'étude ;
2. Inventaire de cycle de vie ;
3. Evaluation des impacts ;
4. Interprétation.

L'ACV telle qu'elle est abordée ici a pour objectif de permettre un changement d'unité fonctionnelle sans nécessiter de refaire intégralement l'analyse. Cela ressemble dans le principe à une ACV conséquentielle mais à très petite échelle, ce qui assure la linéarité des relations entre les intrants et les impacts environnementaux. C'est donc l'approche attributionnelle qui a été retenue. L'unité fonctionnelle commune à toutes les études est « L'obtention d'un extrait antioxydant à une concentration d'AA (mmol équ. Trolox/L) ou de PT (g équ. AG/L) ou à un rendement d'AA (μmol équ. Trolox/g) ou de PT (mg équ. AG/g), par rapport à la masse de graines introduite ». Avec, pour flux de référence, le volume initial de solvant introduit, commun à toutes les expériences d'une même étude de modélisation des IE. Soit, 0,6 L pour les études sur l'EAUS (paragraphe 2.3.3), l'EAMO (paragraphe 2.3.4) et la décoction (paragraphe 2.3.1) et 6 L pour l'étude sur l'EAMOUS (paragraphe 2.3.5).

Les frontières du système ou champ de l'étude sont représentées sur la figure 2.10. Elles ont été fixées de la même manière pour les trois procédés étudiés. Ainsi, il sera possible de les comparer entre eux sous réserve de fixer une même unité fonctionnelle.

Elles commencent au moment de la prise en charge des graines déclassées sur le site de tri jusqu'à l'obtention d'un extrait embouteillé. Elles comprennent : les équipements utilisés, la production du solvant, le transport du solvant et des graines déclassées, l'ensemble des

consommations liées à l'opération d'extraction puis de centrifugation de l'extrait et le traitement de fin de vie des restes de matière végétale.

La prise en compte des équipements comprend les matières premières qui les constituent, leur mise en forme ainsi que le démantèlement et la fin de vie des différents éléments. L'ensemble est ramené au temps d'utilisation par rapport à la durée de vie complète via un calcul d'allocation de masse tel que présenté dans la partie 1.1.3 (équation 1.1). Les équipements sont inclus dans l'ACV car ils ont un impact non négligeable et celui-ci varie selon les technologies utilisées. La fin de vie, du fait de l'allocation de substitution choisie, inclut les impacts du recyclage et les impacts évités par la substitution de matière recyclée à une matière prélevée dans l'environnement.

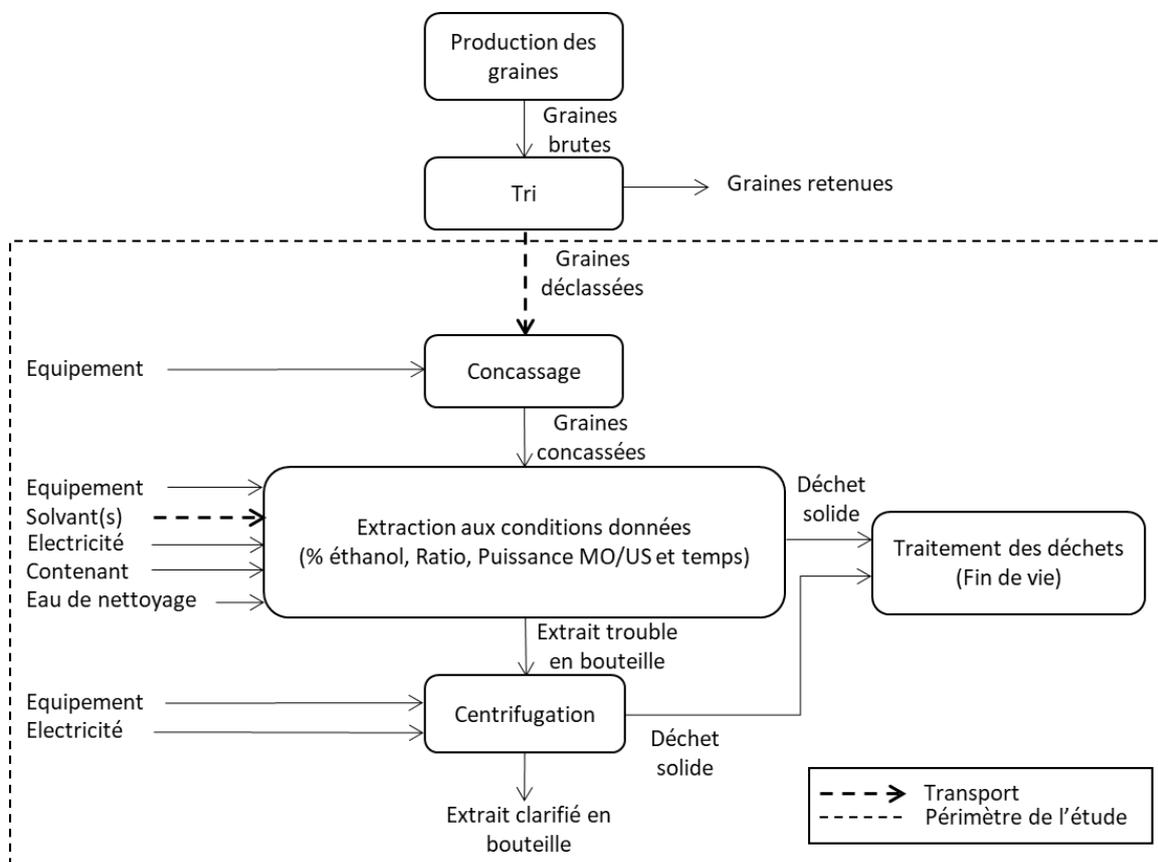


Figure 2.10. Frontières de l'étude

L'inventaire de cycle de vie a été réalisé avec le logiciel Simapro version 9.0. C'est principalement la catégorie de la base de données Ecoinvent-allocation at point of substitution (APOS)-system version 3.1 [20] qui a été utilisée afin de correspondre aux choix faits précédemment d'une approche attributionnelle avec la méthode de substitution pour l'allocation du recyclage en fin de vie, telles que définies dans la partie 1.1.2.2. En complément, quelques données ELCD version 3.1 [19] et Industry data version 2.0 ont été utilisées. Un plus

grand détail sur l'inventaire de chacun des procédés est donné dans la partie Données d'inventaire du cycle de vie (chapitre 4).

La méthode de calcul retenue est ILCD 2011 Midpoint + version 1.07. Elle offre l'évaluation de 16 IE : Changement climatique, Appauvrissement de la couche d'ozone, Toxicité humaine avec effets cancérigènes ou non, Emission de particules fines, Radiations ionisantes affectant la santé humaine ou les écosystèmes, Formation d'ozone photochimique, Acidification, Eutrophisation des terres, des océans ou des eaux douces, Ecotoxicité des eaux douces, Occupation des terres, Appauvrissement des ressources en eau et Appauvrissement en ressources minérales, fossiles et renouvelables. Les équations de calcul de chacun de ces IE seront présentées dans la partie Modélisation.

Chapitre 3: Sélection et caractérisation
d'un coproduit
agroalimentaire régional

Avant de commencer les démarches de modélisation et d'optimisation des procédés, des études préliminaires ont été effectuées et vont être présentées dans ce chapitre. Dans un premier temps, un travail de recherche, de comparaison et de sélection d'un coproduit à valoriser a été mené. Puis, des expériences supplémentaires ont été faites sur le coproduit retenu afin de mieux le caractériser. Enfin, des essais d'extraction ont été réalisés dans le but de collecter de premiers éléments quant au comportement du coproduit sous différentes conditions et de mieux délimiter les plans d'expériences qui vont suivre.

3.1 Sélection du coproduit

Cette étape a consisté à sélectionner le coproduit qui sera utilisé pour l'intégralité des études d'extraction de polyphénols antioxydants par des procédés verts des chapitres 4 à 6. Les caractéristiques attendues du potentiel coproduit retenu ont été listées grâce à une analyse fonctionnelle du besoin. Trois coproduits ont ainsi été présélectionnés pour une étude approfondie permettant de les comparer entre eux et de n'en retenir qu'un seul.

3.1.1 Définition des critères de sélection par une approche de type analyse fonctionnelle du besoin

Avant toute recherche, il a été nécessaire de définir avec précision les caractéristiques recherchées. Pour cela, la méthode d'analyse fonctionnelle a permis d'organiser les éléments de réflexion pour la prise de décision. Elle a consisté dans un premier temps à définir un besoin puis à lister les fonctions principale (FP) et contraintes (FC) liées en leur associant un critère d'appréciation et un niveau d'exigence.

Le besoin auquel le coproduit sélectionné devait répondre était : « Etudier l'extraction par plusieurs éco-procédés de polyphénols antioxydants à partir d'un coproduit agroalimentaire régional ». Il s'agit de la ligne directrice de ces travaux de thèse. Ainsi, la fonction principale était d'obtenir un rendement d'extraction suffisant en polyphénols totaux (PT) et en activité antioxydante (AA) à partir du coproduit. Les valeurs minimales ont été fixées par comparaison avec des exemples de rendements extraits à partir de coproduits agroalimentaires :

- Périno-Issartier et al. [216] ont trouvé qu'il était possible d'extraire 12 mg éq. AG /g MS du coproduit issu de la production de jus de baies d'argousier.
- Zafra-Rojas et al. [217] ont obtenus des résultats entre 63 et 96 μmol éq. Trolox/g MS pour les conditions optimales trouvées pour l'extraction assistée par US de résidus de mûres.

En plus d'obtenir un rendement, il était nécessaire de s'assurer d'une bonne sélectivité, c'est-à-dire que les composés cibles représentent une proportion suffisamment conséquente des extraits secs obtenus.

A cette fonction, se sont ajoutées plusieurs contraintes :

- géographiques, pour des raisons de déplacements et pour répondre aux contraintes du projet, il fallait limiter la recherche à la région ;
- techniques, le coproduit devait pouvoir être conservé pendant toute la durée de la thèse (3 ans) et ne pas nécessiter un trop grand nombre d'étapes de prétraitement pour ne pas alourdir les bilans énergétiques et environnementaux ;
- d'intérêt, afin de justifier la démarche il fallait que la quantité produite annuellement soit suffisante pour qu'une valorisation puisse être rentable. Il fallait aussi que l'utilisation d'un éco-procédé se justifie par une amélioration de l'extraction par rapport à un procédé plus classique ;
- d'originalité, il ne fallait pas que des études similaires sur le même coproduit aient déjà été réalisées ;
- de disponibilité de l'entreprise pour fournir des informations ou d'autres échantillons. Par exemple, dans le cadre de la réalisation prévue par la suite d'analyses de cycle de vie (ACV), il ne fallait pas qu'un éventuel manque de données soit un obstacle.

Les fonctions correspondantes sont détaillées dans le tableau 3.1.

Fonction	Enoncé de la fonction	Critère d'appréciation	Niveau d'exigence
FP	Permettre l'extraction de polyphénols antioxydants	Rendement en PT Rendement en AA Taux de PT dans l'extrait sec	> 15 mg éq. AG /g MS > 80 µmol éq. Trolox/g MS > 10 %
FC1	Provenir d'une entité agroalimentaire de la régionale	Périmètre géographique	1/0
FC2	Permettre l'obtention d'informations ou de lots supplémentaires	Disponibilité de l'entreprise	1/0
FC3	Être disponible en quantité suffisante pour qu'il présente un intérêt à être valorisé	Quantité disponible	> 1 000 tonnes/an
FC4	Présenter un intérêt d'étude sur toutes les technologies désirées	Pourcentage d'amélioration du rendement par rapport à une extraction à l'eau à température ambiante	> 10 %
FC5	Être original	Existence d'études d'éco-extraction sur ce coproduit	1/0
FC6	Ne pas présenter de dégradations au cours du temps	Durée de conservation	> 3 ans
FC7	Ne pas nécessiter l'ajout d'un trop grand nombre d'étapes de traitement	Nombre d'étapes ajoutées	≤ 1

Tableau 3.1. Analyse fonctionnelle du besoin "Etudier l'extraction par plusieurs éco-procédés de polyphénols antioxydants à partir d'un coproduit agroalimentaire"

3.1.2 Recherche et présélection de coproduits

La recherche de coproduit a débuté par un listage des principales entreprises agroalimentaires de la région et une prise de contact afin de prendre connaissance des coproduits disponibles. Cette première approche a été principalement guidée par les fonctions : FC1, FC2, FC3, FC5 et FC6. La plupart des coproduits ainsi trouvés se sont révélés être des mélanges de plusieurs matières, souvent des pelures, ce qui pouvait impliquer une forte variabilité des teneurs de PT et d'AA d'un lot à l'autre.

Cette étape a finalement permis de trouver uniquement un coproduit pouvant être étudié : les pelures de choux issues de la fabrication de choucroute en conserve par la société « La choucroute de Campagne » basée à Campagne-les-Hesdin (62). Il s'agissait donc bien d'un coproduit régional (FC1). Ce coproduit présentait les avantages suivants :

- Il n'était pas mélangé à d'autres matières.
- L'entreprise était disponible pour fournir des informations et lots supplémentaires (FC2).
- Il représentait une masse de plus de 3000 tonnes produites chaque année (FC3).

Cependant, il présentait les inconvénients :

- d'avoir déjà été le sujet d'études dans le but de sa valorisation par l'obtention d'extraits antioxydants (FC5) [81] ;
- d'être saisonnier et de ne pas pouvoir être conservé tel quel (FC6).

Deux autres coproduits ayant déjà fait l'objet de premières études au sein du laboratoire ont aussi été évalués pour répondre au besoin fonctionnel. Le premier est un coproduit de l'entreprise régionale Leroux (FC1). Il s'agit de fines particules très torréfiées qui n'ont pas subi l'extraction nécessaire à la production de chicorée soluble. Elles étaient donc potentiellement très riches en molécules antioxydantes. Le second coproduit est la part des graines de betteraves sucrières classées hors calibre par l'entreprise SESVanderHave qui les produit. En effet, 70 % de la production de graines est déclassée et valorisée par incinération avec récupération de la chaleur. Bien que le groupe possède un site dans la région Hauts-de-France le coproduit est, lui, produit en Belgique et n'est donc pas régional (FC1). Ces deux coproduits présentaient un grand nombre d'avantages :

- Les entreprises les produisant étaient toutes les deux disponibles pour fournir les éléments nécessaires au bon déroulement des travaux de thèse (FC2).
- Les quantités de coproduit produites s'élevaient à 3000 tonnes par an (FC3).
- Ils n'avaient pas fait l'objet de beaucoup d'études et étaient donc potentiellement innovants (FC5).
- Leur faible humidité permettait de les conserver sur une longue période de temps (FC6).

A priori les trois coproduits : pelures de chou, fines de chicorée torréfiées et graines de betteraves déclassées pouvaient répondre à tout ou partie des critères précédemment listés. Les parties suivantes détaillent la démarche suivie pour les départager.

3.1.3 Analyse des trois coproduits présentant un intérêt

Les trois coproduits sélectionnés dans le paragraphe précédent ont été évalués pour chaque critère listé dans le tableau 3.1. Dans le paragraphe précédent, les critères FC1, FC2, FC3, FC5 et FC6 ont pu être vérifiés rapidement, à partir des informations communiquées par les fournisseurs de coproduits. Les autres critères (FP, FC4 et FC7) ont nécessité des expérimentations complémentaires détaillées dans les paragraphes qui suivent.

3.1.3.1 Rendements pouvant être extraites par décoction (FP)

La méthode d'extraction par décoction utilisée pour caractériser les coproduits selon la FP a été décrite dans le paragraphe 2.3.1 et le montage est celui de la figure 2.2.

Afin de maximiser le rendement d'extraction, les matières ont été réduites en petites particules. La poudre de chicorée torréfiée n'a pas nécessité de retravailler la granulométrie. Il a été vu dans le paragraphe 1.2.1.2 que les graines ont une enveloppe rigide appelée péricarpe, peu perméable notamment à l'eau et qu'une partie des polyphénols se trouve dans cette enveloppe (voir figure 1.6). Elles ont donc été broyées en poudre selon la technique décrite dans le paragraphe 2.2.1 afin de permettre au solvant d'accéder à toutes les couches. Les feuilles de choux, dont la structure est plus poreuse, ont été séchées puis découpées en morceaux grossiers d'environ 1 cm² à la manière indiquée dans le paragraphe 2.2.2. Dans le cas où le procédé de valorisation pourrait être réalisé juste après la production du coproduit cette étape de séchage ne serait pas nécessaire. Dans le cadre des études menées pour la thèse cela était obligatoire afin d'avoir un produit stable pendant toute la durée de la phase expérimentale.

Il a été vu dans le paragraphe 1.2.3.2 que le solvant à privilégier pour l'extraction de polyphénols antioxydants dans un but d'obtenir des extraits compatibles avec l'alimentation humaine est un mélange d'eau et d'éthanol. Les proportions de ce mélange sont à adapter en fonction de l'affinité des molécules de chaque coproduit avec le solvant. Cependant, pour ce premier dosage, les trois coproduits ont été mis en contact du même solvant : 50/50 (% v/v) eau/éthanol, qui est une répartition souvent retenue comme optimale pour l'extraction des molécules antioxydantes [128,130,131].

Une fois l'extraction et la centrifugation terminées, les extraits ont été dosés en rendements de PT et d'AA selon les protocoles décrits dans le paragraphe 2.6.1. La mesure du taux de matière sèche réalisée avec l'équipement décrit dans le paragraphe 2.5.2 a permis de calculer le taux de PT (%_{PT}) dans le résidu sec grâce à la formule suivante :

$$\%_{PT} = \frac{C_{PT}}{\frac{\%_{MS}}{(100 - \%_{MS})} \cdot (0,5 \cdot \mu_{eau} + 0,5 \cdot \mu_{eth})} \cdot 100 \quad (\text{Éq. 3.1})$$

Avec C_{PT} la concentration en PT en g éq. AG/L, $\%_{MS}$ le taux de matière sèche, μ_{eau} et μ_{eth} les masses volumiques de l'eau et de l'éthanol en g/L.

D'après tableau 3.2, les extraits obtenus à partir des graines et des fines de chicorée présentent tous les deux des rendements intéressants en PT et AA. La sélectivité de l'extraction est meilleure pour les graines que pour les fines (six fois plus grande). Les pelures de chou présentent des rendements d'extraction nettement inférieurs à ceux des deux autres coproduits et aux attentes de l'étude.

Coproduit	Niveau d'exigence	Pelures de chou	Graines déclassées	Fines de chicorée
PT (mg éq. AG/g MS)	PT > 20	5,5 ± 0,7	29 ± 1	46 ± 1
AA (µmol éq. Trolox/g MS)	AA > 80	9,4 ± 0,9	120 ± 13	83 ± 1
Taux de PT (% massique)	$\%_{PT} > 10 \%$	1,2 ± 0,2	39 ± 5	6,6 ± 0,2

Tableau 3.2. Caractéristiques des extraits obtenus par décoction pour les trois coproduits agroalimentaires

De plus, le paragraphe 3.1.2 a mis en avant le fait que ce coproduit présente deux autres inconvénients :

- la mauvaise conservation impliquant la nécessité d'ajouter un prétraitement de séchage (FC6 et FC7);
- l'existence d'autres études sur la valorisation de ce dernier, diminuant l'intérêt d'effectuer une nouvelle étude à ce sujet (FC5).

Il a donc été décidé à cette étape d'écarter le coproduit : pelures de chou.

3.1.3.2 Étude de la nécessité d'ajouter un prétraitement avant l'extraction (FC7)

Comme il a été vu dans le paragraphe précédent, la couche externe de la graine est un frein à la pénétration du solvant. Il a donc été pertinent de trouver un prétraitement facilitant l'accès du solvant aux couches internes des graines. Pour cela, deux procédés de fragmentation ont été étudiés : le broyage et le concassage. Ces procédés sont présentés dans le paragraphe 2.2.1.

Des extractions par macération ont été menées en triplicata pendant 24 h selon le protocole du paragraphe 2.3.2 sur des graines entières, concassées et broyées. Les prélèvements, effectués au cours du temps, ont été analysés pour leur rendement en PT par rapport à la masse sèche de graines. Les résultats ainsi obtenus sont représentés sur la figure 3.1.

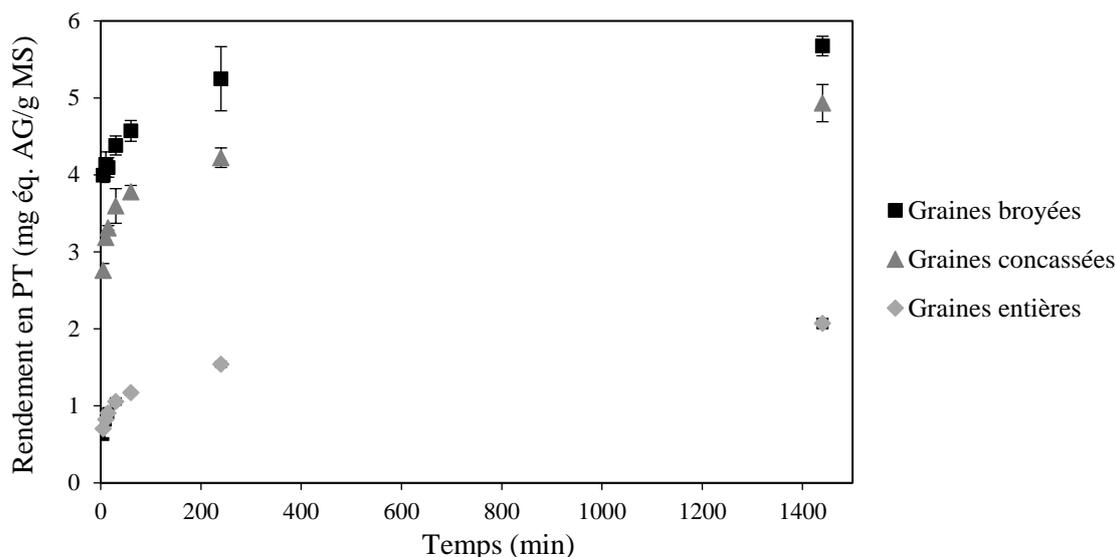


Figure 3.1. Cinétiques d'extraction par macération en rendement de PT pour des graines entières, concassées ou broyées

Il était attendu que le solvant ait plus de difficulté à imprégner les graines entières que la poudre et ainsi que l'extraction soit moins efficace. Les courbes obtenues confirment ce postulat. En effet, au bout de 24 h, le broyage a permis d'extraire 2,7 fois plus de PT par rapport aux graines entières. Le concassage apporte aussi une amélioration de l'extraction avec un rendement final 2,4 fois plus élevé qu'avec les graines entières. Les vitesses de départ des extractions sont aussi beaucoup plus rapides pour les graines broyées et concassées dont les rendements atteignent en 5 min respectivement 71 % et 56 % des valeurs obtenues au bout de 24 h contre 34 % pour les graines entières.

L'objectif étant de ne pas trop alourdir le bilan des impacts environnementaux, c'est le concassage qui sera retenu. En effet, à l'échelle du laboratoire il est réalisé manuellement et ne génère donc pas de consommation électrique supplémentaire par rapport au broyage qui est électrique. À l'échelle de l'industrie agroalimentaire, le concassage constitue souvent une étape préliminaire au broyage. La succession des deux étapes est donc plus consommatrice d'électricité que le concassage seul [218]. De plus, ce prétraitement a l'avantage de seulement briser les graines en morceaux grossiers ce qui permet au solvant de passer la barrière de la couche externe (péricarpe) sans générer l'inconvénient de la poudre qui peut être difficilement séparée du solvant après extraction. En effet, la vitesse de sédimentation dans le champ centrifuge augmentant avec le diamètre des particules, l'étape de séparation est plus courte et par conséquent moins consommatrice en électricité [219].

3.1.3.3 Effets de l'application des ultrasons (US) sur l'extraction des composés antioxydants (FC4)

Le but de ces travaux de thèse était avant tout d'optimiser les conditions de valorisation d'un coproduit à l'aide d'un procédé d'éco-extraction, il était nécessaire qu'il y ait une plus-value à l'utilisation d'une technologie d'éco-extraction. Pour cela des extractions à l'eau ont été menées sur les deux coproduits retenus (fines de chicorée torréfiée et graines de betterave concassées) dans l'appareil d'extraction assistée par US décrit dans le paragraphe 2.3.3. Ces extractions ont été réalisées sur une durée d'une heure en triplicata aux conditions :

- sans US ;
- avec application des US à 100 W en continu ;
- avec application des US à 400 W pendant 15 min puis sans US pendant 45 min, soit une puissance moyenne de 100 W sur 60 min.

Les cinétiques de la figure 3.2 permettent d'observer clairement que l'assistance des US a amélioré le rendement d'extraction à partir des graines concassées. L'application de 100 W a permis d'augmenter le rendement au bout de 60 min de 46 % et l'application de 400 W l'a augmenté de 77 %. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que bien que la même puissance moyenne soit appliquée pour les deux expériences avec assistance (100 W pendant 60 min ou 400 W pendant 15 min suivi de 0 W pendant 45 min) les cinétiques ne sont pas les mêmes. En effet, les US à 400 W ont permis d'atteindre en 15 min un plateau à une valeur autour de 6,0 mg éq. AG/g MS tandis qu'avec les US à 100 W le rendement croît pendant toute l'extraction et n'atteint que la valeur de 5,2 mg éq. AG/g MS au bout de 60 min.

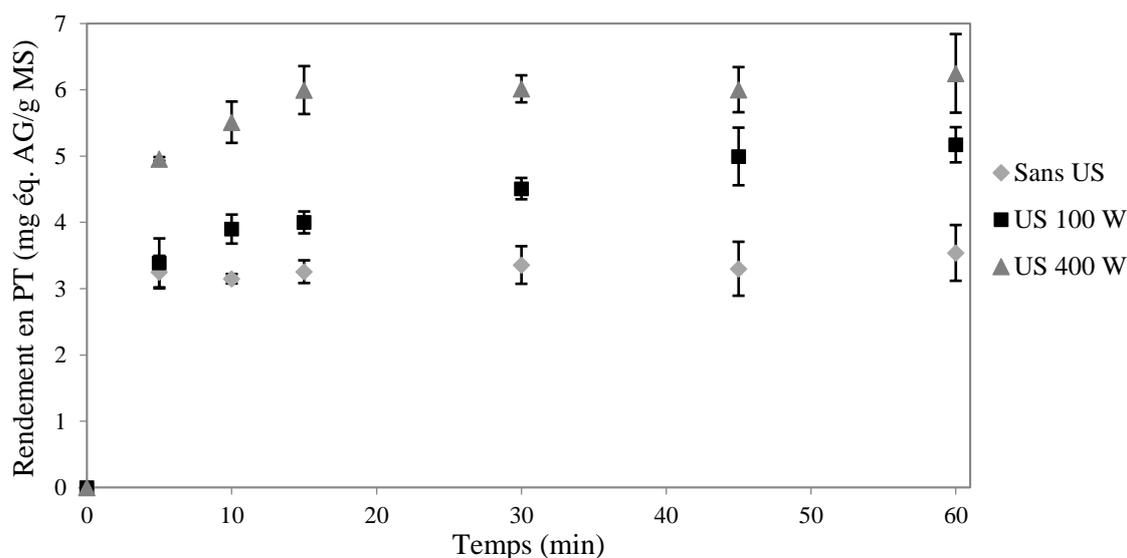


Figure 3.2. Cinétiques d'extraction (sans US, avec US à 100 W et avec US à 400 W) en rendement de PT à partir des graines de betteraves concassées

L'EAUS appliquée aux fines de chicorée (figure 3.3) n'a pas montré d'amélioration significative des rendements. À $t = 60$ min le rendement n'est que de 5 % plus élevé pour les US à 100 W et de 10 % pour les US à 400 W par rapport à l'extraction sans assistance. Pour les trois conditions, dès le prélèvement à $t = 5$ min les valeurs de rendements sont élevées (> 29 % du rendement maximal obtenu par décoction) et n'augmente quasiment plus jusqu'à la fin de l'extraction (< 7 % d'augmentation entre la valeur à 5 min et à 60 min). Les PT sont donc extraits quasiment instantanément au contact de l'eau.

Il est donc plus intéressant d'étudier l'EAUS sur les graines de betteraves que sur les fines de chicorée.

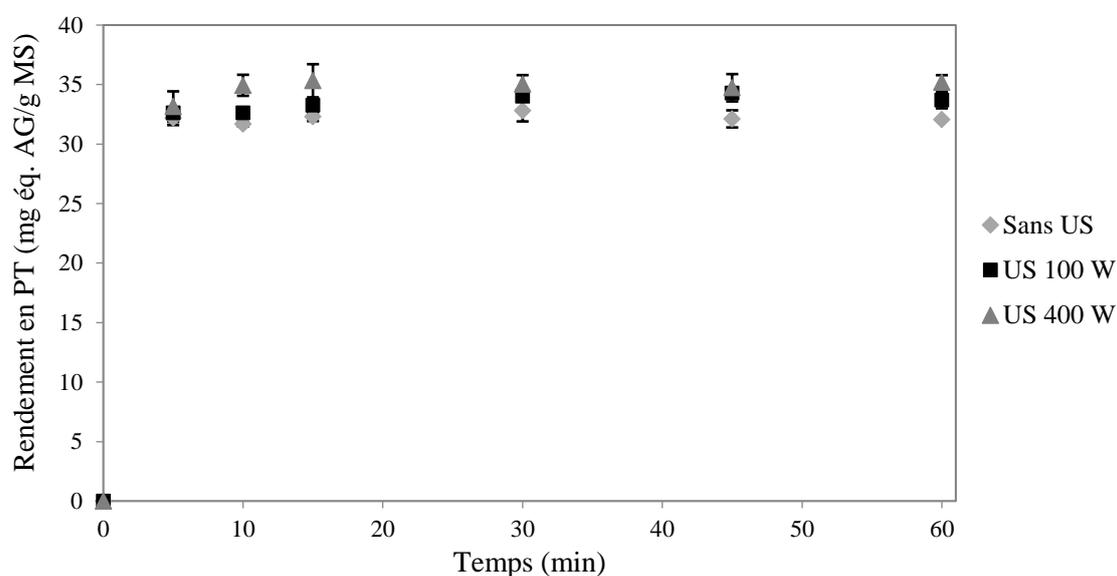


Figure 3.3. Cinétiques d'extraction (sans US, avec US à 100 W et avec US à 400 W) en rendement de PT à partir des fines de chicorée torréfiée

3.1.4 Bilan des éléments de décision et choix final du coproduit

Leurs niveaux ainsi que l'ensemble des éléments collectés précédemment sont reportés dans le tableau 3.3 qui a servi de support à la décision.

Fonction	Niveau d'exigence	Unité	Pelures de chou	Graines déclassées	Fines de chicorée
FP Permettre l'extraction de polyphénols antioxydants	PT > 20	mg EAG/g MS	5,5 ± 0,7	29 ± 1	46 ± 1
	AA > 80	µmol Trolox/g MS	9,4 ± 0,9	120 ± 13	83 ± 1
	% _{PT} > 10 %	% massique	1,2 ± 0,2	39 ± 5	6,6 ± 0,2
FC1 Provenir d'une entité agroalimentaire régionale	1/0	NA	1	0	1
FC2 Permettre l'obtention d'informations ou de lots supplémentaires	1/0	NA	1	1	1
FC3 Être disponible en quantité suffisante pour qu'il présente un intérêt à être valorisé	> 1 000	tonnes/an	> 3000	> 3000	> 3000
FC4 Présenter un intérêt d'étude sur toutes les technologies désirées	> 10 %	NA	NA	Jusqu'à 76 %	< 10 %
FC5 Être original	1/0	NA	0	1	1
FC6 Ne pas présenter de dégradations au cours du temps	> 3	années	< 1	> 3	> 3
FC7 Ne pas nécessiter l'ajout d'un trop grand nombre d'étapes de traitement	< 1	NA	2	1	0

Tableau 3.3. Résultats obtenus pour les critères de l'analyse fonctionnelle pour chaque coproduit présélectionné

Ainsi, le coproduit : pelures de choux ne présente pas d'avantage par rapport aux deux autres et possède des rendements d'extraction en PT et AA beaucoup trop faibles pour répondre à la

fonction principale (FP). Le choix s'est donc limité aux deux autres : les graines de betteraves déclassées et les fines de chicorée torréfiée. Pour ce qui est de la FP, les graines sont plus intéressantes pour leur rendement d'extraction en AA et la sélectivité de l'extraction pour les PT tandis que les fines contiennent une plus grande masse de PT. Les deux coproduits offrent les mêmes niveaux pour les fonctions contraintes (FC) n°2, 3, 5 et 6. Ce n'est donc pas sur celles-ci qu'ils ont été départagés. Les fines l'emportent en ce qui concerne la localisation (FC1) ainsi que le nombre d'étape préliminaires à l'extraction (FC7). En effet elles proviennent directement du département du Nord tandis que les graines sont issues du site de tri de Tienen en Belgique bien que la société soit aussi implantée dans le Pas-de-Calais. De plus, du fait de leur granulométrie et de leur taux de matière sèche elles ne nécessitent pas d'étape de conservation ou de fractionnement de la matrice alors qu'il a été démontré la nécessité de concasser les graines. Cependant, cette fine granulométrie peut être un inconvénient lors de l'étape de séparation de l'extrait du résidu solide. Il est possible qu'une mauvaise séparation soit la raison de la faible proportion de PT dans l'extrait sec. De plus, les graines présentent un net avantage à l'utilisation d'un éco-procédé d'extraction (FC4) ce qui fait partie des objectifs premiers de la thèse. Ce sont donc les graines qui ont été choisies pour l'ensemble des études qui vont suivre. Mais avant de débiter les études d'optimisation des éco-extractions, quelques expériences supplémentaires ont été menées afin de mieux connaître ce coproduit. Ce sont ces expériences qui vont être présentées dans le reste du chapitre.

3.2 Caractérisation plus approfondie du coproduit de graines de betteraves

Le coproduit « graines de betteraves sucrières déclassées » a été sélectionné pour réaliser l'ensemble des expériences visant à modéliser et optimiser les procédés d'éco-extraction. Avant de débiter ces études, quelques caractérisations supplémentaires visant à mieux connaître la composition de ce coproduit et sa variabilité ont été menées. Pour cela, dans un premier temps des comparaisons entre plusieurs lots ont été effectuées. Ensuite, des échantillons ont été prélevés et analysés à différentes étapes de l'opération de tri produisant le coproduit. Puis, les graines ont été analysées pour différents teneurs autres que les PT et l'AA. Enfin, un essai de caractérisation des composés phénoliques de l'extrait antioxydant a été réalisé.

3.2.1 Variabilité inter lots des rendements d'extraction des graines

Les graines de betteraves sont une matière végétale, ce qui implique qu'elles sont une matière vivante et donc variable. Cette variabilité est difficile à maîtriser et à prédire mais elle doit être évaluée afin de s'assurer que la valorisation par extraction de polyphénols antioxydant reste pertinente quel que soit le lot. En effet, au cours de l'étape décrite précédemment (paragraphe 3.1.4) le lot étudié a présenté des rendements d'extraction très intéressants (29 ± 1 mg éq. AG/g MS pour les PT et 120 ± 13 μ mol éq. Trolox/g MS pour l'AA). Cinq autres lots ont donc été récupérés et traités de la même manière, c'est à dire avec le procédé de décoction décrit dans le

paragraphe 2.3.1 pour la caractérisation avec pour seule différence que les graines n'ont pas été broyées mais concassées suite au choix de prétraitement effectué dans le paragraphe 3.1.3.2.

Les cinq lots considérés sont des lots avant tri tels que décrits dans le tableau 2.1 de la partie Matériel et méthodes. Ils sont donc constitués d'un mélange de graines conformes à la vente et de graines déclassées ou coproduit. En effet, le procédé de tri ne permet pas de distinguer les lots les uns des autres en sortie pour la fraction coproduit. Deux lots provenaient d'Italie et les trois autres provenaient du sud de la France. Les résultats d'analyses sont reportés dans le tableau 3.3.

Lot	Origine	Rendement en PT (mg éq. AG/g graines)	Rendement en AA (μmol éq. Trolox/g graines)	Pourcentage de PT dans l'extrait sec (% mass.)
1	Italie	22 \pm 1	150 \pm 1	26 \pm 1
2	France	11 \pm 1	53 \pm 2	19 \pm 2
3	France	21 \pm 1	140 \pm 9	40 \pm 4
4	Italie	22 \pm 1	150 \pm 4	28 \pm 1
5	France	25 \pm 1	160 \pm 1	38 \pm 1

Tableau 3.4. Résultats de caractérisation des extraits antioxydants obtenus à partir de 5 lots de graines de betteraves

Comme cela pouvait être attendu, les résultats en PT sont plus faibles que ceux du lot analysé dans le paragraphe 3.1.3. Cela s'explique par le fait que le concassage permet un gain d'environ 15 % de rendement en PT (d'après figure 3.1). Cependant, il est surprenant d'observer que les valeurs d'AA sont toutes, à l'exception du lot n° 2, plus élevées que la valeur obtenue précédemment. Cela peut s'expliquer par l'âge des lots. Celui étudié dans le paragraphe 3.1.3 datait de 2013 et avait donc 4 ans au moment de l'étude tandis que les lots utilisés ci-dessus avaient été produits depuis peu de temps au moment de l'étude. En effet, d'après une étude de Merritt et al. sur les effets d'un stockage d'une durée de 18 mois à plusieurs conditions de température et humidité sur quatre types de graines, certaines espèces de graines ont tendance à voir leur AA diminuer indépendamment des conditions de stockage [220].

Les résultats présentent une grande disparité et notamment ceux du lot n° 2 qui sont beaucoup plus faibles que les autres. Pour les quatre autres lots, les valeurs sont suffisamment élevées pour que les graines soient considérées comme des sources intéressantes d'extraits antioxydants d'après les critères listés dans le tableau 3.1.

3.2.2 Variabilité au cours du procédé de tri des teneurs des graines

En plus de la variabilité inter lots, il s'est posé la question de la variabilité des teneurs des graines au cours du procédé de tri au sein de l'entreprise SESVanderHave tel que schématisé en figure 3.4. En effet, il est possible que les graines retenues aient une composition différente des graines déclassées. Pour le vérifier, deux lots de graines ont été récupérés avec pour chacun un échantillon en entrée du procédé de tri et un échantillon de la fraction retenue en sortie. Le procédé ne permet pas de différencier la fraction déclassée en sortie pour chaque lot. Un échantillon a tout de même été prélevé dans la même période temporelle que les autres (avril 2018). L'ensemble a été caractérisé en triplicata pour leurs rendements d'extraction en PT et AA de la même manière que décrite dans le paragraphe précédent (décoction selon la méthode du paragraphe 2.3.1 avec des graines concassées). Le détail est visible dans le tableau 3.5.

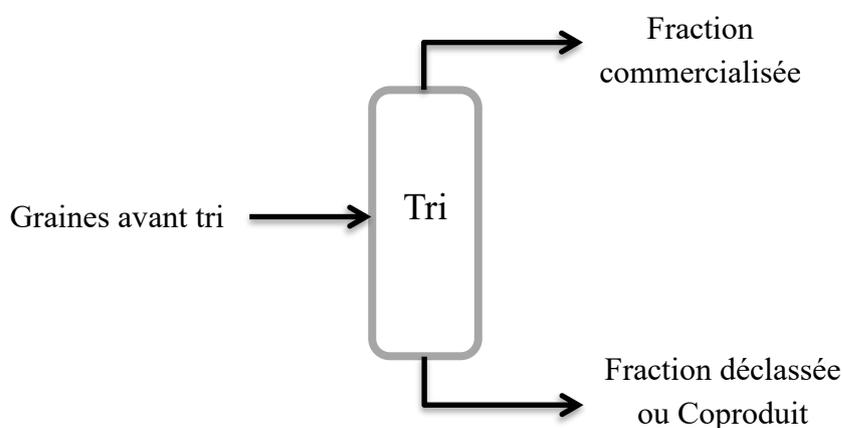


Figure 3.4. Représentation schématique du procédé de tri

Lot	Echantillon	Origine	Rendement en PT (mg éq. AG/g graines)	Rendement en AA (μ mol éq. Trolox/g graines)
6	avant tri	Italie	22 ± 1	140 ± 3
	fraction commercialisée		24 ± 1	170 ± 2
7	avant tri	Italie	17 ± 1	90 ± 6
	fraction commercialisée		16 ± 1	95 ± 3

Tableau 3.5 Rendements en PT et AA des extraits obtenus à partir de graines avant et après tri (fraction retenue) pour deux lots

Les résultats ne permettent pas de conclure quant à une teneur supérieure ou inférieure en PT et AA dans les graines retenues par rapport aux graines avant tri. En effet, bien que les rendements aient augmenté de 9,1 % pour les PT et 21 % pour les AA pour le lot n° 6, les variations pour le lot n° 7 ne sont pas significatives par rapport aux écart-types des rendements.

L'échantillon de graines déclassées (tableau 3.6), qui sera appelé par la suite « coproduit de graines de betteraves », présente des valeurs proches de celles du lot n° 7. Il peut être supposé qu'il est principalement constitué de graines rejetées au cours du tri de ce dernier lot. Si c'est le cas, cela confirmerait qu'il n'y a pas de variation de teneurs entre les graines conservées pour la vente et celles déclassées.

Lot	Echantillon	Origine	Rendement en PT (mg éq. AG/g graines)	Rendement en AA (μ mol éq. Trolox/g graines)	Pourcentage de PT dans l'extrait sec (% mass.)
Inconnu	Fraction déclassée	Inconnue	16 ± 1	92 ± 1	$19,7 \pm 1$

Tableau 3.6. Rendements en PT et AA des extraits obtenus à partir des graines déclassées après tri qui constitueront le coproduit utilisé pour les études suivantes

3.2.3 Composition des graines de betteraves

Dans le cadre de la valorisation d'un coproduit agroalimentaire, il est utile de faire une analyse dite « de fourrage » afin d'avoir une meilleure connaissance des valeurs alimentaires et du potentiel de valorisation de celui-ci [48]. L'analyse fourragère concerne principalement les teneurs en matière sèche (MS), matière minérales (MM) ou cendres brutes, matières azotées totales (MAT) ou protéines brutes, matières grasses (MG) ou extrait étheré et cellulose brute (CB). Cette dernière n'a pas pu être dosée.

Le tableau 3.7 indique les teneurs dosées ainsi que les protocoles correspondants mis en œuvre pour les obtenir. Les méthodes de dosage sont détaillées dans la partie 2.6.3.

Teneur en	Valeur (pour 100g de graines fraîches)	Protocole de dosage
Eau	$8,1 \pm 1,9$ % g	Matière sèche avec dessiccateur (paragraphe 2.5.2)
Polyphénols totaux (PT)	$1,8 \pm 0,61$ % g éq. AG	Décoction de deux heures (2.3.1) de graines broyées (2.2.1) avec un solvant 50 % eau/50 % éthanol et analyse des extraits par le dosage des polyphénols totaux (2.6.1.1)
Matières grasses brutes (MG)	$5,0 \pm 4,4$ % g	Extraction Soxhlet (2.6.3.1)
Matières azotées totales (MAT)	$12 \pm 1,7$ % g de protéines si tout l'azote était protéique	Méthode de Kjeldahl (2.6.3.2)
Matières minérales (MM)	$6,1 \pm 0,12$ % g	Incinération (2.6.3.3)

Tableau 3.7. Teneurs dosées dans le coproduit de graines de betteraves

La cellulose brute n'a pas pu être dosée mais comme pour la plupart des végétaux, il est possible de supposer qu'elle constitue la majeure partie de la masse restante des graines après soustraction des teneurs dosées. Les graines de betteraves n'appartiennent ni à la famille des graines oléagineuses car elles contiennent moins de 50 % de lipides ni à la famille des graines protéagineuses car elles contiennent moins de 45 % de protéines. Elles ne sont donc pas intéressantes pour la valorisation de ces deux derniers composés.

Du fait de leur faible teneur en eau, les graines de betteraves font partie de la catégorie des graines sèches, qui se conservent longtemps.

Les minéraux ainsi obtenus peuvent comprendre des oligoéléments antioxydants ayant une action antioxydante indirecte par leur rôle de cofacteur pour des réactions métaboliques d'enzymes antioxydantes [102].

A la différence de la partie précédente, les PT ont été dosés pour une extraction par décoction ayant duré 2 h sur des graines broyées. Cela a permis d'extraire une quantité plus importante que précédemment. En effet, cette teneur s'élève à $18 \pm 0,61$ % mg éq. AG/ g contre $16 \pm 1,4$ % mg éq. AG/ g pour 1 h d'extraction à partir de graines concassées. La différence de teneur en PT (environ 13 %) reste en accord avec l'ordre de grandeur exprimé précédemment de 15 % entre les graines concassées et broyées.

3.2.4 Caractérisation des polyphénols présents dans les extraits de graines de betteraves

L'objet de cette partie a été de détailler les 1,8 % massique de polyphénols contenus dans les graines. En effet, comme vu dans le paragraphe 1.2.2.4, la famille des polyphénols regroupe un grand nombre de sous-familles comme les flavonoïdes, les stilbènes, les lignanes, etc. Pour cela une caractérisation à l'HPLC couplée à la spectrométrie de masse a été réalisée.

La bibliographie concernant les polyphénols présents dans les graines de betteraves sucrières est peu renseignée dans la littérature. D'après le paragraphe 1.2.1.2, les articles à ce sujet portent principalement sur l'étude des polyphénols empêchant la germination mais il ne s'agit pas de la seule catégorie de polyphénols présente. Pour cette raison, un grand nombre de standards a été testé. Ceux-ci sont listés dans le tableau 2.9 de la partie Matériel et méthodes.

En appliquant la méthode de séparation des composés décrite dans le paragraphe 2.6.2, le chromatogramme suivant a été obtenu à 295 nm entre $t = 12$ min et $t = 38$ min (figure 3.5). La longueur d'onde a été choisie en accord avec d'autres études de caractérisation des polyphénols par HPLC pour lesquelles la longueur d'onde des spectres analysés est autour de 280-300 nm [221–223]. Les pics qui seront analysés par la suite ont été numérotés.

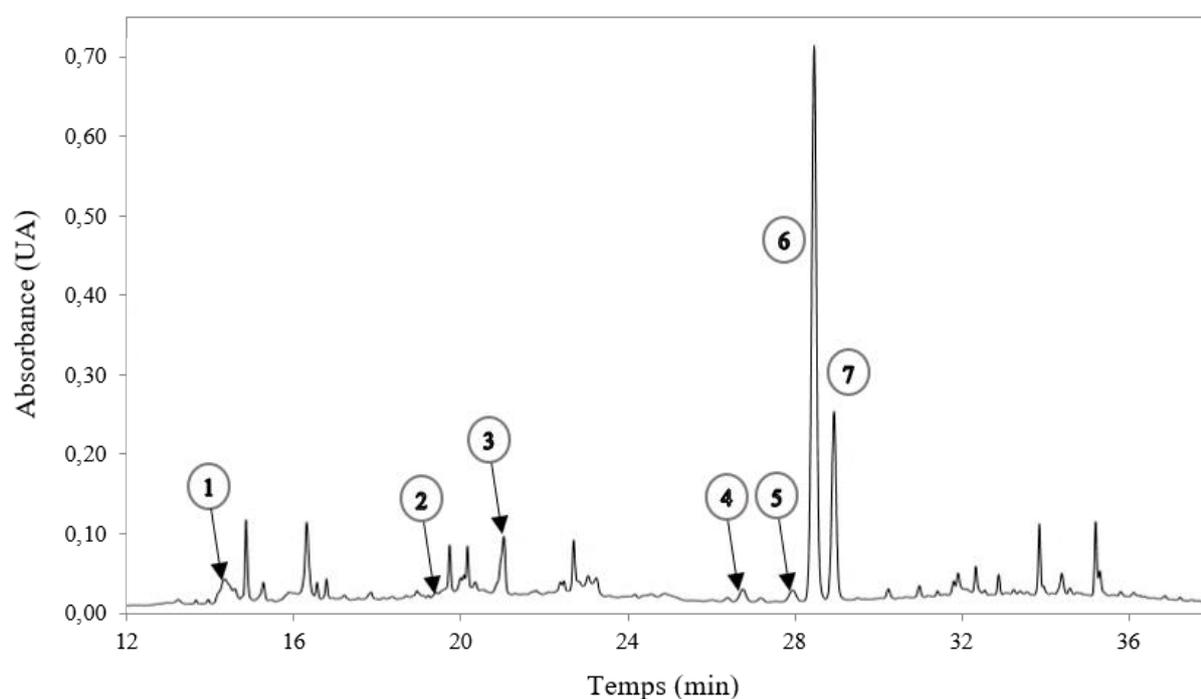


Figure 3.5. Chromatogramme HPLC de l'extrait de décoction à 295 nm entre $t = 12$ min et $t = 38$ min (2 h, 50/50 (% v/v) éthanol/eau, ratio solvant/graines 20/1 L/kg)

La première étape de la caractérisation par HPLC/MS a consisté à comparer un grand nombre de standards externes avec l'extrait obtenu par décoction (2 h, 50/50 (% v/v) éthanol/eau, ratio solvant/graines 20/1 L/kg). Ils ont été sélectionnés pour la plupart parce que ce sont des polyphénols courants (acide chlorogénique, acide gallique, catéchine, etc.). D'autres ont été utilisés plus spécifiquement d'après la bibliographie de la composition des graines et des betteraves elles-mêmes (acide vanillique, acide protocatéchique, acide syringique, etc.) [62,63,224]. L'ensemble des standards a été comparé avec les différents pics du spectre de l'extrait en fonction des temps de rétention et des spectres d'absorbance. Sur les composés ainsi testés, seuls quatre correspondent selon ces deux critères à des pics de l'extrait. Ceux-ci sont listés dans le tableau 3.8 avec les temps de rétention associés pour l'extrait et pour le standard.

Composé phénolique	Numéro du pic	Temps de rétention du pic de l'extrait (min)	Temps de rétention du standard associé (min)
Acide protocatéchique	1	15,0	15,3
Acide vanillique	2	19,7	19,9
Acide syringique	3	21,3	20,6
Rutine	5	28,0	26,0

Tableau 3.8. Temps de rétention des composés phénoliques identifiés dans l'extrait obtenu par décoction

La figure 3.6 présente un exemple de comparaison de spectre d'absorbance pour le cas de l'acide protocatéchique. Sur ce dernier, il est possible de voir que les maxima d'absorbance ont des longueurs d'ondes très proches voire identiques entre le standard et le pic n° 1.

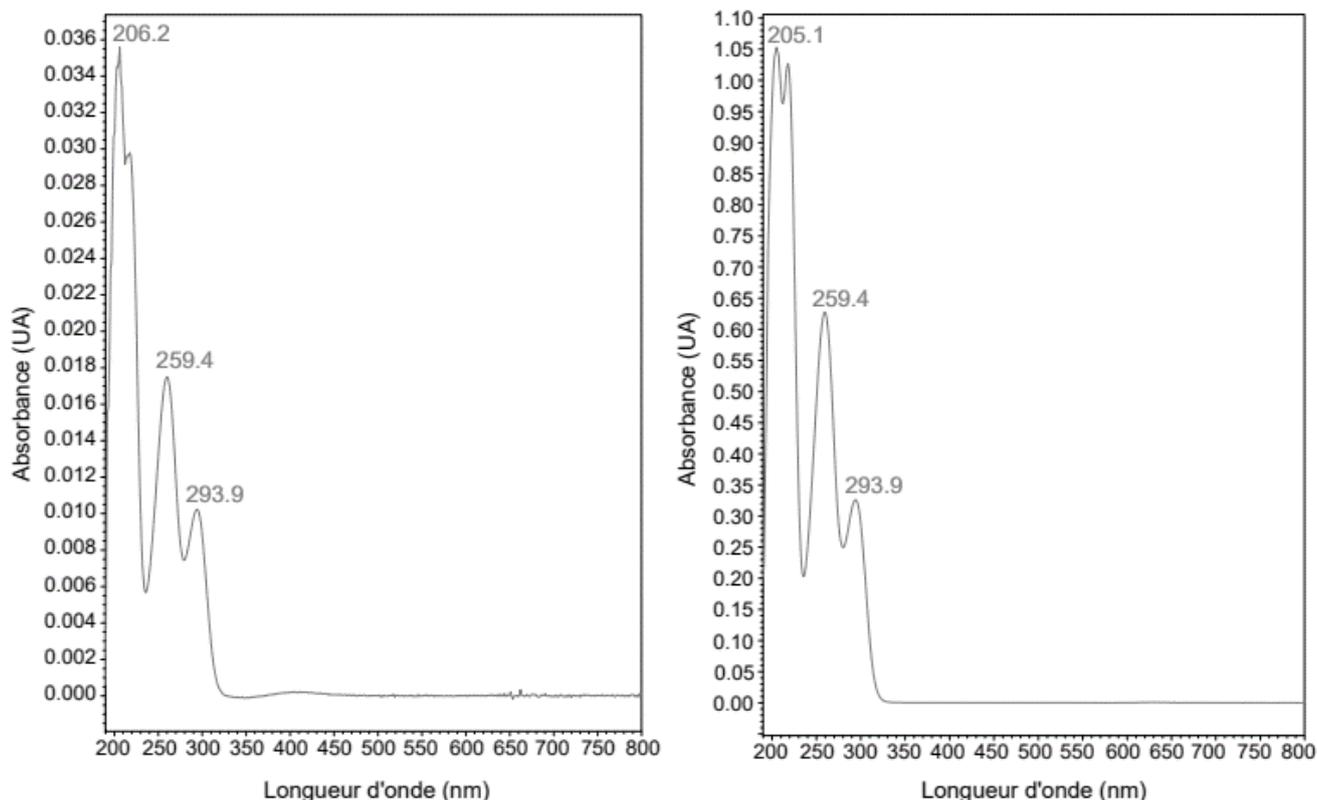


Figure 3.6. Spectres d'absorbance de l'acide protocatéchique dans l'extrait de décoction (à gauche) et dans le standard (à droite)

Cependant, les pics ainsi caractérisés ne sont pas les plus importants d'après l'observation de la figure 3.5. Les pics présentant les aires les plus grandes n'ont pas correspondu à des standards testés. Il n'est donc pas possible de les identifier avec certitude.

Il est tout de même possible de faire quelques hypothèses quant aux familles de polyphénols présents dans les extraits. À la manière de Klyachenko et al. [63], pour chaque pic observé, l'étude des longueurs d'ondes présentant des maxima d'absorption permet de classer l'espèce dans une des sous-familles de polyphénols. Il ne s'agit pas d'une identification chimique exacte mais d'hypothèses basées sur le comportement chromatographique et le spectre d'absorbance des composants séparés.

L'acide cinnamique, les acides hydrobenzoïques et les lignanes ont une absorption maximale autour de 280-300 nm. C'est le cas des pics n° 1, 2 et 3, identifiés respectivement comme étant l'acide protocatéchique, l'acide vanillique et l'acide syringique, trois acide hydroxybenzoïques.

La figure 3.6 des spectres d'absorption de l'acide protocatéchique est un exemple de l'allure type du spectre de ces composés.

Les flavones et flavonols sont reconnaissables par deux maxima distincts aux longueurs d'ondes 260 nm et 350 nm. Ce sont par exemple, les pics n° 4 et 5 dont les spectres d'absorbance sont visibles en figure 3.7. Le pic n° 5 a été identifié comme étant de la rutine, qui est un flavonol. Le pic n° 4 a un spectre d'absorption très similaire et pourrait correspondre à un autre dérivé glycosylé de la quercétine comme cela a été défini dans le paragraphe 1.2.2.4.

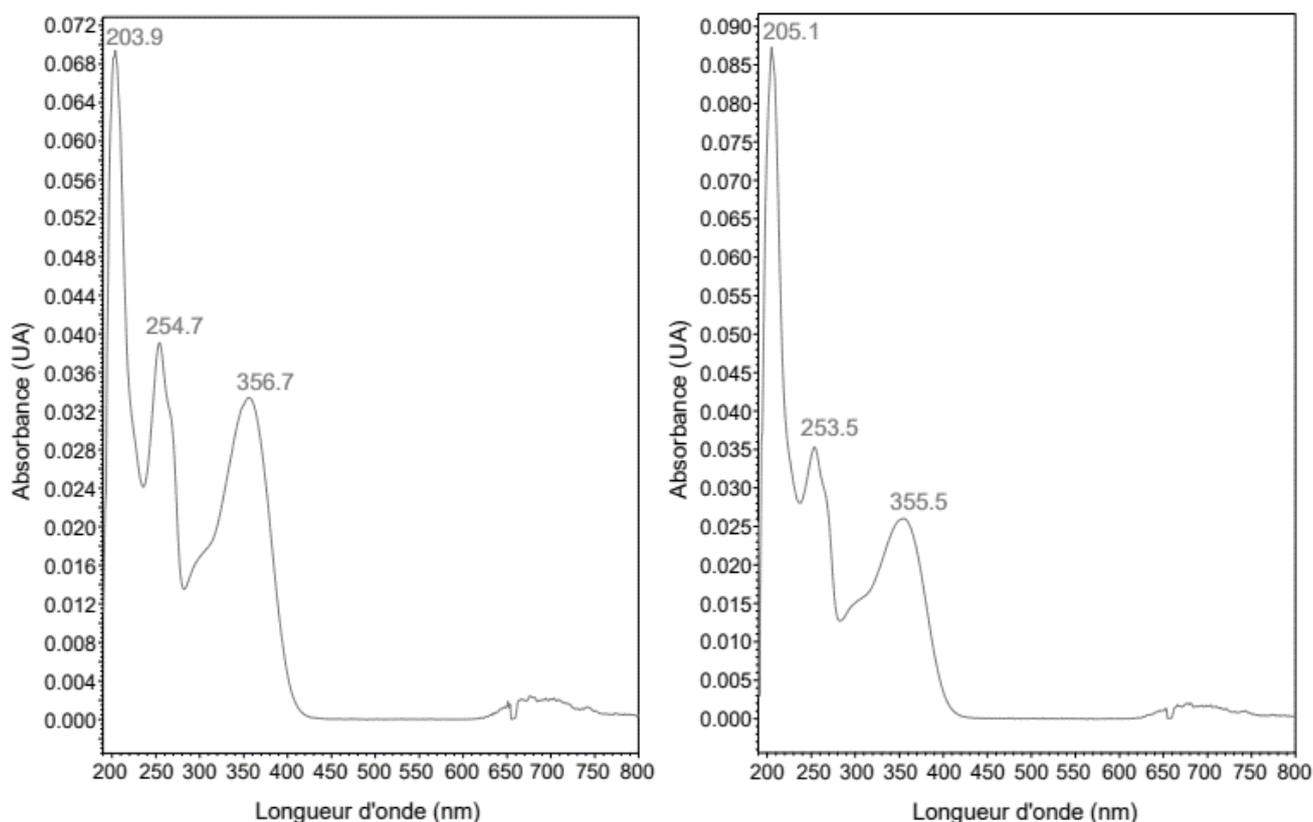


Figure 3.7. Spectres d'absorption des pics n° 4 (à gauche) et n° 5 (à droite) de l'extrait de décoction

La plupart des phénylpropanoïdes (ou acides hydroxycinnamiques) ainsi que les isoflavones, flavanones et dihydroflavonols se distinguent par un large pic maximal (souvent avec épaulement) autour de 300-320 nm. Cette description peut être rapprochée de l'allure des spectres des deux plus grands pics (pics n° 6 et 7) tels que visibles sur la figure 3.8.

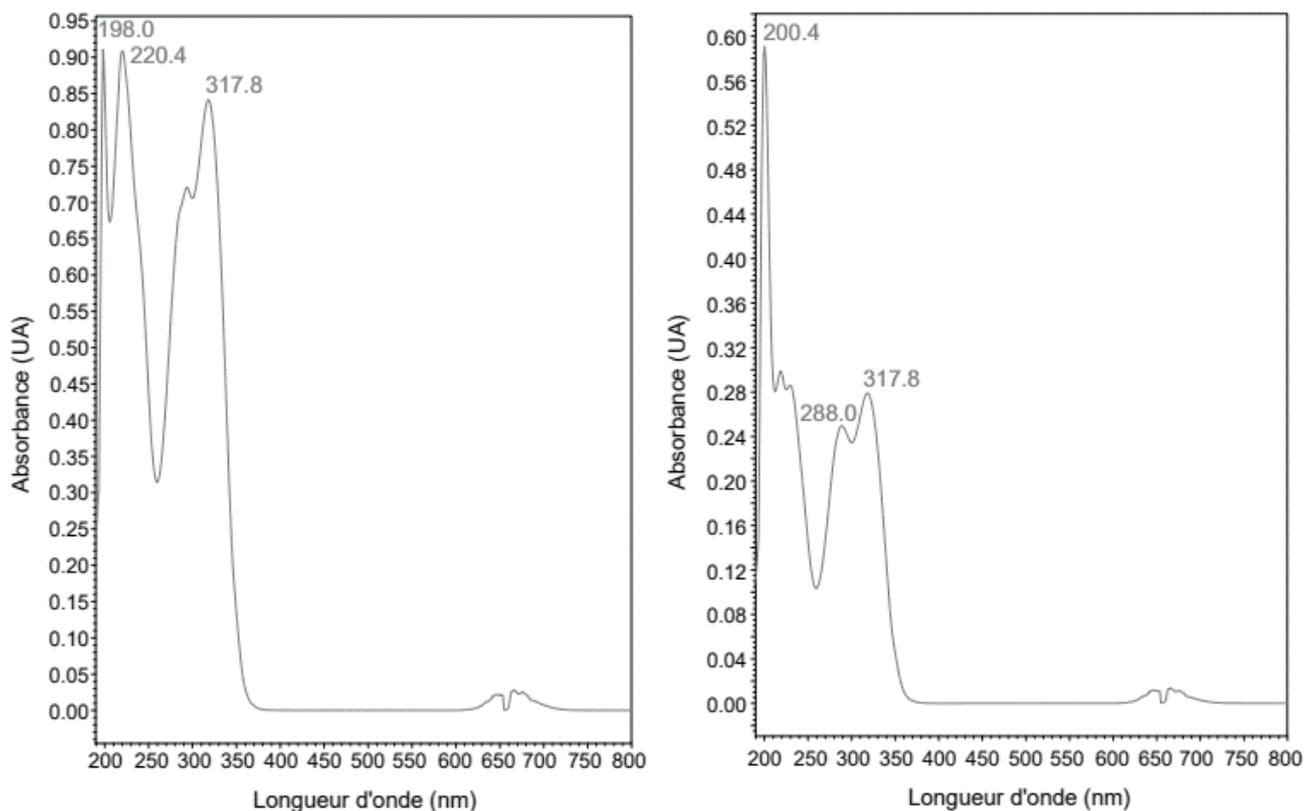


Figure 3.8. Spectres d'absorption des pics n° 6 (à gauche) et n° 7 (à droite) de l'extrait de décoction

La masse peut être une indication supplémentaire permettant d'identifier les composés présents dans ces deux plus grands pics. Le spectre de masse présente plusieurs pics correspondants aux masses des molécules ionisées (par H^+ , Na^+ ou K^+) divisées par le nombre de charges. Plusieurs masses peuvent apparaître pour un même polyphénol car la génine peut perdre ses sucres avec la température ou par hydrolyse. En effet, comme décrit dans le paragraphe 1.2.2.4, les polyphénols se trouvent sous la forme glycosylée et peuvent se séparer de certains sucres. Leur masse se retrouve réduite d'autant (162 g/mol pour un glucose, 146 g/mol pour un rhamnose, etc.). Ainsi, dans un même pic d'absorbance il est possible de trouver le phénol libre (ou aglycone) et ses glycosides.

Ainsi, sur chacun des spectres de la figure 3.9 il se présente un pic correspondant à la masse de la molécule ionisée par H ($M+1$), un pic pour la molécule ionisée par Na ($M+23$), un pic pour la molécule bichargée d'ions H ($\frac{M+2*1}{2}$) et un pic pour la molécule bichargée d'ions Na ($\frac{M+2*23}{2}$). Cela permet de déduire que la masse du composé dans le pic n° 6 est de 626 g/mol et celle du pic n° 7 est de 686 g/mol. D'après la littérature, un grand nombre de composés phénoliques ont une masse molaire égale à chacune de ces valeurs. Il aurait fallu pouvoir mener des analyses plus approfondies telles qu'une caractérisation HPLC/MS/MS croisée avec une base de données de composés phénoliques.

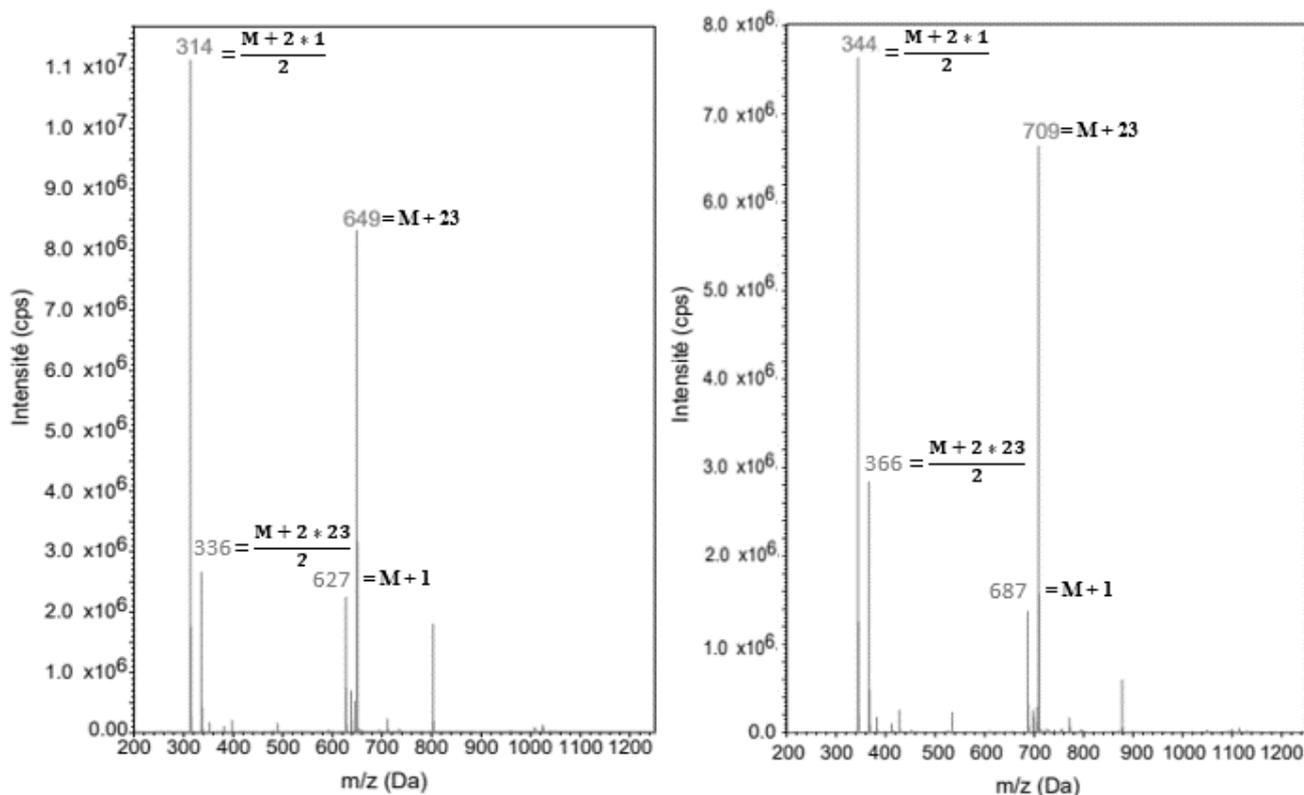


Figure 3.9. Spectre de masse des pics n° 6 et 7 de l'extrait obtenu par décoction

Il n'a pas été possible de caractériser l'extrait plus précisément. La plupart des pics non mentionnés ci-dessus présentent des spectres d'absorbance proches des allures typiques décrites pour les différentes familles de polyphénols. Les conditions d'extraction présentant une bonne sélectivité envers les PT (19,7 % massique d'après le tableau 3.6) et la méthode de chromatographie étant choisie spécifiquement pour éluer ces derniers il est possible de considérer que ces pics correspondent bien à des composés phénoliques. Cette étude aura donc permis de s'assurer de la présence de polyphénols dans l'extrait par une méthode de caractérisation complémentaire à celle du dosage de polyphénols totaux.

3.3 Expérimentations préliminaires aux études d'extraction par éco-procédés

3.3.1 Étude du solvant

Dans l'optique d'une utilisation potentielle des extraits de polyphénols comme ingrédients pour l'industrie agroalimentaire, l'eau et l'éthanol ont été préférés comme solvants d'extraction pour l'ensemble des études visant à optimiser l'extraction de composés phénoliques à partir des graines de betteraves. Cependant, comme il a été vu dans le paragraphe 1.2.3.2, c'est le mélange de ces deux solvants qui donne les meilleurs résultats d'extraction avec des proportions variables selon le coproduit et les conditions opératoires appliquées. Des extractions par

macération ont été réalisées pour cinq teneurs en éthanol : 0 %, 25 %, 50 %, 75 % et 100 % dans le solvant et ont été analysées pour des durées de 1 et 24 h. Les résultats en concentration de PT et d'AA dans l'extrait sont représentés sur les graphiques suivants (figures 3.10 et 3.11).

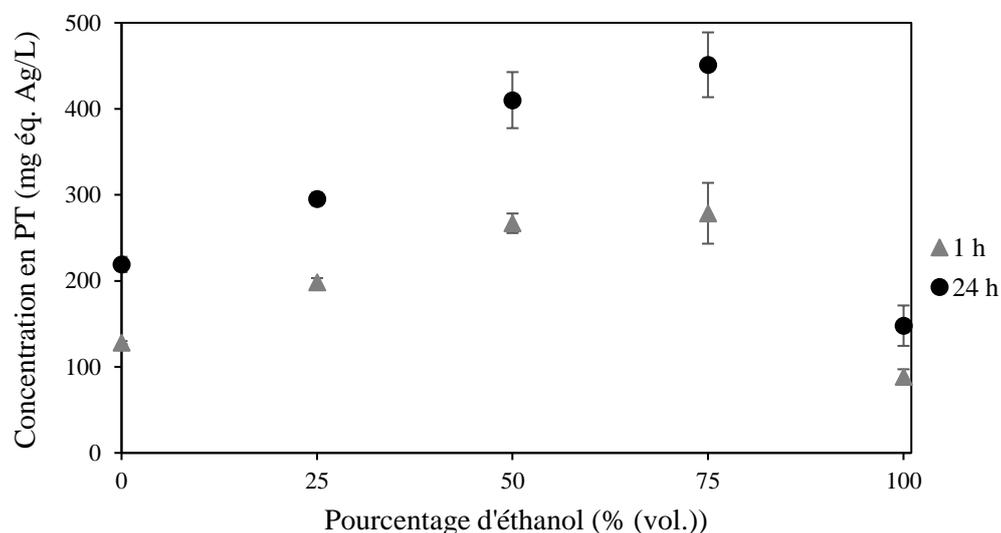


Figure 3.10. Impact de la teneur en éthanol dans le solvant sur la concentration en PT de l'extrait de graines de betterave au bout de 1 h et de 24 h de macération (30 °C, 160 tr/min, ratio 20/1 L/kg)

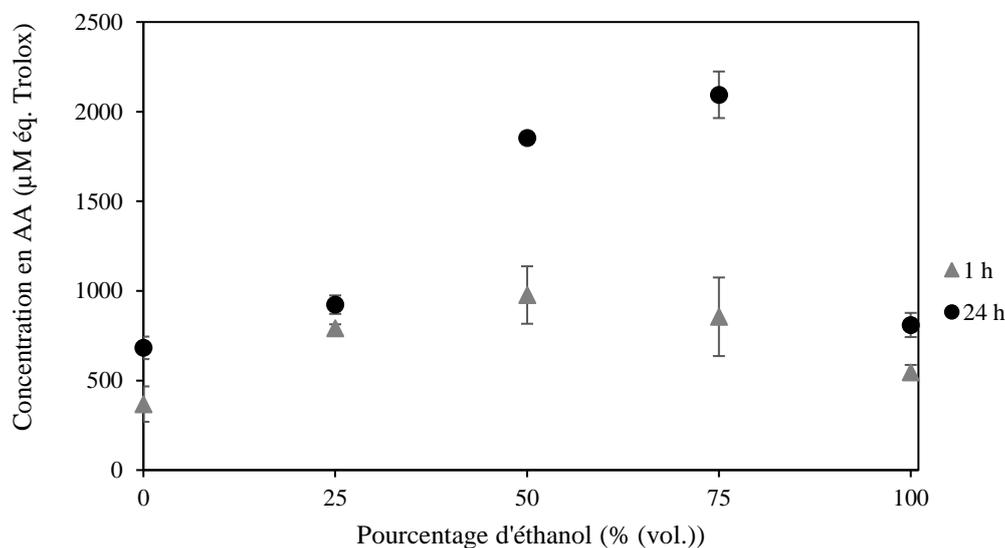


Figure 3.11. Impact de la teneur en éthanol dans le solvant sur la concentration en AA de l'extrait de graines de betterave au bout de 1 h et de 24 h de macération (30 °C, 160 tr/min, ratio 20/1 L/kg)

Au bout d'une heure d'extraction, ce sont les teneurs 50 et 75 % (vol.) qui donnent les meilleurs résultats pour la concentration en PT. Les résultats d'AA ont présentés de grands écart-types et

il n'est pas possible de conclure sur une teneur favorisant l'extraction dans l'intervalle entre 25 et 75 % (vol.) d'éthanol. Cependant, au bout de 24 h, il apparaît nettement que c'est la teneur de 75 % (vol.) d'éthanol qui donne le meilleur résultat pour l'extraction des PT et de l'AA. Il faut donc s'attendre à ce que la teneur optimale en éthanol soit proche de cette valeur au cours des études qui suivront. Comme évoqué dans le paragraphe 1.2.3.2 des teneurs comprises entre 50 et 75 % (vol.) sont souvent trouvées comme valeurs optimales dans les études d'extraction de polyphénols antioxydants à partir de coproduits végétaux.

3.3.2 Étude du ratio volume de solvant/masse de graines et de la durée d'extraction

Les effets du ratio et de la durée d'extraction sur le rendement et la concentration en PT des extraits ont été étudiés. En effet, il s'agit de paramètres influant sur les procédés d'extraction parmi ceux listés dans le paragraphe 1.2.3.2. Pour cela des extractions par macération ont été réalisées pour les ratios : 10/1, 20/1 et 40/1 avec des prélèvements au cours du temps. Les résultats en concentration et en rendement de PT dans l'extrait sont représentés sur les graphiques suivants (figures 3.12 et 3.13).

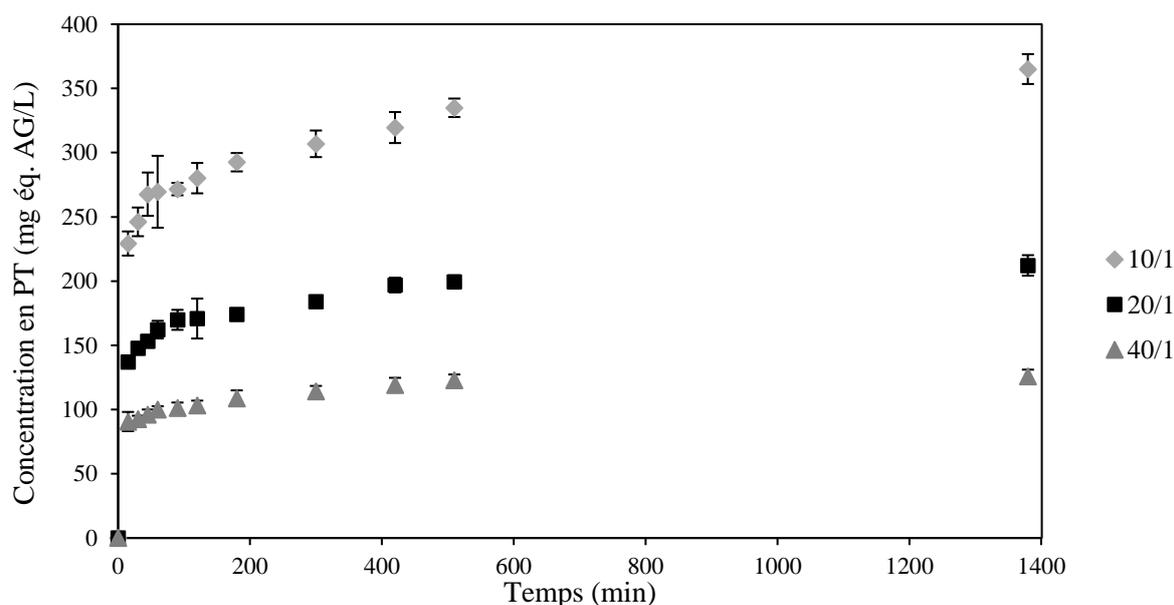


Figure 3.12. Suivi cinétique de la concentration en PT de l'extrait obtenu par macération à 30 °C pour différents ratio solvant/graines (30 °C, 160 tr/min, 50 % (vol.) d'éthanol)

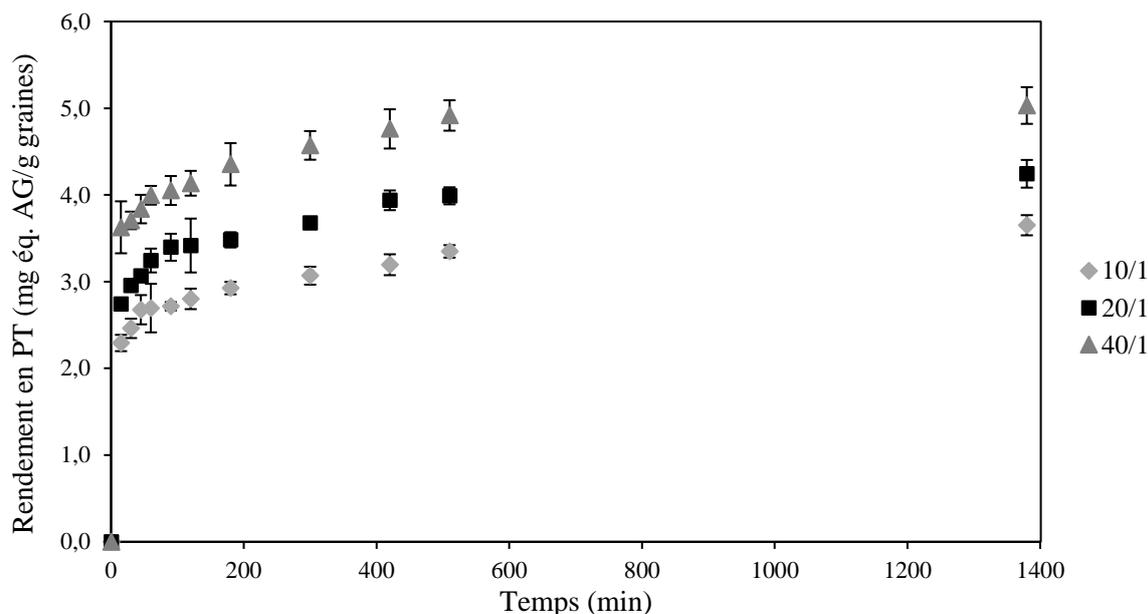


Figure 3.13. Suivi cinétique du rendement en PT extrait par macération à 30 °C pour différents ratio solvant/graines (30 °C, 160 tr/min, 50 % (vol.) d'éthanol)

Comme attendu, plus le ratio solvant/graines est faible et par conséquent plus la masse de graines est importante, plus la concentration en PT dans l'extrait est importante. En ce qui concerne les valeurs des rendements, plus le ratio est grand, plus le rendement en PT est important à un temps donné. Au bout de 23 h le constat est le même (les rendements pour le ratio 10/1 restent tous inférieurs au rendement atteint par le ratio 20/1 au bout de 300 min et les rendements pour le ratio 20/1 restent tous inférieurs au rendement atteint par le ratio 40/1 au bout de moins de 180 min). Le choix du rendement devra donc être effectué en fonction de l'objectif : extraire un maximum de composés phénoliques et tenter d'épuiser la source ou obtenir un extrait le plus concentré possible. Dans le cas des graines de betteraves, le coproduit est disponible en très grande quantité et n'a pas de valeur financière. Il sera donc plus intéressant de chercher à obtenir un extrait le plus concentré possible afin d'économiser le solvant et d'anticiper une éventuelle opération de séchage de l'extrait. Cependant, il demeure un intérêt à faire varier ce paramètre dans les études d'optimisation qui vont suivre afin de pouvoir vérifier les limites des différents procédés. Il est possible que, selon les effets de l'assistance des ondes et les conditions d'agitation du mélange solvant-graines, l'ajout d'une masse de graines au-delà d'une certaine valeur ne présente pas d'intérêt.

Pour ce qui est de la durée d'extraction, l'allure des cinétiques de concentration et de rendement semble indiquer que pour les ratios 10/1 et 20/1 un plateau a été atteint autour de 510 min tandis que pour le ratio 40/1 les valeurs continuent à croître au-delà de cette durée. La source ne serait donc pas épuisée pour ce ratio pour ces conditions opératoires. Cependant, pour chacun des ratios, le rendement ou la concentration a atteint à $t = 120$ min plus de 75 % de la valeur atteinte au bout de 23 h (76 % pour 40/1, 81 % pour 20/1 et 82 % pour 10/1). Le temps nécessaire pour

extraire les 24, 19 et 18 % restants est très important et se justifie difficilement. La durée des extractions a donc été limitée à 120 min pour les études suivantes (chapitres 4, 5 et 6).

3.4 Conclusion du chapitre 3

Ainsi, les graines de betteraves déclassées ont été sélectionnées comme coproduit commun aux études d'optimisation des éco-procédés d'extraction de molécules antioxydantes. Les études préliminaires ont permis de constater les variations des teneurs d'intérêt (PT et/ou AA) selon le lot prélevé. En revanche, aucune variation significative des teneurs en entrée et sortie du procédé de tri n'a été observé. Il a aussi été établi que le prétraitement avant extraction le plus adapté était le concassage devant le broyage et l'absence de traitement et que la durée pouvait être limitée à 120 min pour extraire une majeure partie des composés extractibles dans des conditions données. Enfin, des pistes d'optimisation en fonction des paramètres de composition de solvant et de ratio ont été observées mais l'effet de ces paramètres devra être étudié plus précisément pour chacun des procédés.

Chapitre 4: Données d'Inventaire de Cycle de Vie (ICV)

Ce chapitre fournit l'ensemble des flux élémentaires (intrants et sortants) utilisés pour la réalisation des Analyses de Cycle de Vie (ACV) des procédés d'extraction associés aux flux de référence suivants : EAUS sur 0,6 L, EAMO sur 0,6 L, décoction sur 0,6 L et EAMOUS sur 6 L. Les études visant à faire varier le volume ne sont donc pas considérées dans cette partie.

Ces procédés vont être décrits précisément en termes d'équipements ainsi que de consommations d'énergie et de ressources. Ces éléments sont répartis selon cinq catégories : les équipements, les transports des intrants, les matières premières, l'extraction elle-même et sa fin de vie. Les données listées peuvent être des données expérimentales telles que des mesures ou des pesées, des données modélisées issues des modèles obtenus grâce aux plans d'expériences ou encore des données génériques issues des bases de données d'ACV. Ce chapitre va donc débiter avec quelques précisions sur la manière dont ont été choisies les données, puis l'inventaire de cycle de vie sera explicité catégorie par catégorie en précisant les différences propres à chaque procédé.

4.1 Choix des données

La plupart des données utilisées sont issues de la base de données Ecoinvent-APOS [20]. Seules quelques données concernant les matières plastiques et le traitement des eaux usées appartiennent aux bases de données ELCD [19] et Industry data 2.0. Ces dernières sont indiquées dans les tableaux détaillant l'ensemble des données utilisées situés en Annexe B.

En plus des trois catégories décrites dans la partie bibliographique (paragraphe), la base de données Ecoinvent distingue plusieurs sous-classes. Les données système (S) ou unité (U) donnent les mêmes résultats en termes d'IE, la différence réside dans la manière dont l'inventaire des flux y est présenté. En effet, les données S font appel à d'autres données déjà créées, les flux sont donc organisés en sous-procédés ou sous-systèmes, tandis les données U contiennent l'inventaire complet de tous les flux. Pour des raisons de visibilité et de compréhension des données c'est la classe U qui est toujours utilisée dans cette étude.

Chaque donnée contient aussi une information de localisation. RER signifie que c'est une donnée européenne, FR qu'elle est propre à la France, RoW signifie le reste des pays qui ne possèdent pas une donnée propre et GLO signifie que la donnée est mondiale. Il vaut mieux privilégier des données françaises voire européenne. Notamment pour les impacts liés aux consommations énergétiques qui dépendent beaucoup de la politique environnementale de chaque pays. Par exemple, il y a une grosse différence d'impacts entre les mix énergétiques allemand et français [41]. Enfin, pour la plupart des données il existe deux versions : « market for » et « transformation ». Les données de marché comprennent le transport et sont utiles quand la provenance du produit est inconnue. Les données transformation nécessitent d'y ajouter soi-même le transport. Or dans le cas présent peu d'informations sur les transports sont connues et notamment pour tout ce qui concerne la fabrication des équipements.

Ainsi pour le choix des sous-classes de localisation et de prise en compte des transports il est préférable autant que possible de choisir des données ayant la bonne localisation (FR ou RER) et appartenant à la sous-catégorie « market for » mais si cela n'est pas possible, c'est la localisation qui doit être privilégiée avant la prise en compte des transports.

4.2 Équipements

L'inventaire de données des équipements comprend les matières premières nécessaires à leur fabrication ainsi que les procédés de mise en forme et les traitements de fin de vie correspondants. C'est la catégorie qui diffère le plus entre les trois procédés étudiés et qui pourra donc avoir la plus grande importance dans la comparaison entre ces derniers.

4.2.1 Description des équipements

Les listes de matières premières ont été établies à partir de mesures et de pesées, d'informations gracieusement transmises par les fournisseurs d'équipements (SinapTec, Milestone et IDCO) et d'estimations inspirées par la littérature. Les équipements étant souvent constitués d'une multitude d'éléments dont la fabrication est sous-traitée, des hypothèses ont dû être faites sur leur composition. Ces hypothèses seront détaillées pour chaque élément. De la même manière, les données concernant les procédés de mise en forme sont souvent peu accessibles et ont nécessité d'utiliser des données moyennées.

Pour chaque procédé d'extraction avec assistance, afin de modéliser le cas sans assistance mais en conservant les mêmes conditions d'agitation, une version minimaliste de l'équipement a été imaginée. En effet, les extractions sans assistance ont simplement consisté à agiter le mélange solvant/matière végétale à température ambiante. Il s'agit donc de macérations à température ambiante. La modélisation de la version simplifiée de chaque équipement a pour objectif la comparaison des impacts des équipements mis en perspective par rapport à leur effet sur l'amélioration de l'extraction. La description de chaque équipement simplifié est visible dans le tableau 4.1.

Équipement réel	Version simplifiée imaginée
EAUS (SinapTec)	Réacteur en verre de 1 L avec le même système d'agitation que l'EAUS (agitateur à pâles et support)
EAMO (Milestone)	Ballon en verre de 1 L avec un système d'agitation reproduisant les mêmes conditions que l'EAMO (agitation magnétique)
EAMOUS (IDCO)	Réacteur en verre de 7 L avec le même système d'agitation que l'EAMOUS (brasseur et moteur)

Tableau 4.1. Description des équipements simplifiés correspondant aux trois équipements réels dans le cas où l'assistance n'est pas utilisée

4.2.1.1 Centrifugeuse

L'équipement utilisé pour la centrifugation est commun à toutes les expériences. La centrifugeuse considérée est la Heraeus Multifuge FR ayant une capacité maximale d'un volume de 4 L par cycle. Un seul cycle de 10 min est donc suffisant dans le cas des EAUS et EAMO dont le volume final avoisine les 0,5 L. Pour les 5,3 L d'extrait final de l'EAMOUS, deux cycles sont nécessaires. Seule la donnée du poids total de la centrifugeuse était accessible. Ce dernier a donc été grossièrement réparti entre une part d'acier inoxydable, une part de polypropylène (PP), de l'électronique de commande et un câble. Le détail des données choisies pour la centrifugeuse est visible dans le tableau B.1 de l'Annexe B.

4.2.1.2 Équipements spécifiques à l'EAUS

L'équipement de l'EAUS tel que décrit dans le paragraphe 2.3.3 peut être décomposé selon les éléments suivants : le réacteur tubulaire, le générateur d'ultrasons, l'agitateur à pales et l'ordinateur de contrôle.

Le réacteur tubulaire a été démonté par la société Sinaptec et les composants ont été pesés séparément. L'inventaire des matériaux de ce dernier est donc très précis. Il est principalement constitué d'acier inoxydable pour l'enveloppe, le couvercle et les pieds. À l'intérieur se trouvent huit sonotrodes dont chacune est l'assemblage d'un pavillon en aluminium, d'une entretoise en Téflon ou polytétrafluoroéthylène (PTFE), d'un tenon en acier, de céramiques piézoélectriques en titano-zirconate de plomb (PZT) et de contremasses en acier. À cela s'ajoutent de petits éléments tels qu'un joint en silicone, des embases de pieds en nylon renforcé de polyhexaméthylène adipamide (PA) et un câble de branchement vers le générateur. Il est important de noter qu'il n'y a pas de donnée pour les céramiques PZT dans les bases de données disponibles. Par absence d'une autre solution, c'est une donnée de carreau de céramique incluant le procédé de frittage qui a été utilisée pour l'ensemble des céramiques PZT. Cette dernière a l'avantage de permettre de comptabiliser les impacts liés au procédé de mise en forme mais à l'inconvénient de ne pas considérer les bons composants chimiques de départ.

Le générateur d'ultrasons peut être grossièrement réparti entre une part de PP et une part d'électronique de commande ainsi qu'un câble d'alimentation.

L'agitateur à pales est composé d'un support en acier inoxydable et fonte, d'une hélice en acier inoxydable et d'un bloc moteur. Ce dernier n'a pas pu être démonté mais il peut être fait l'hypothèse qu'il est constitué d'un boîtier en acier inoxydable et PP contenant un moteur de type synchrone avec un rotor contenant des aimants permanents. Ce moteur a été modélisé à l'aide des travaux d'Orlova et al. [225] sur l'ACV de différents moteurs. Les métaux et leurs proportions ont été déterminés sur la base de la composition du moteur à réluctance synchrone assisté par aimant permanent (64 % d'acier inoxydable, 22 % d'aluminium, 11 % de cuivre, 1 % d'aimant permanent).

Enfin, l'ordinateur de contrôle n'a pas nécessité d'étude plus approfondie car une donnée d'ordinateur portable est disponible dans la base de données Ecoinvent.

Le détail des données choisies pour les équipements de l'EAUS est visible dans le tableau B.2 de l'Annexe B.

4.2.1.3 *Équipement simplifié reproduisant les conditions d'agitation de l'EAUS*

Dans le cadre de la comparaison avec l'assistance des US, l'équipement simplifié a consisté en un réacteur en verre d'un volume de 1 L avec un agitation assurée par l'agitateur mécanique décrit précédemment. Le corps de l'extracteur et son couvercle sont en verre borosilicaté auquel s'ajoutent une petite quantité de PP pour les embouts d'évacuation et du caoutchouc éthylène-propylène-diène monomère (EPDM) pour le joint. Les masses de ces éléments ont été pesées au laboratoire.

Le détail des données choisies pour l'équipement simplifié de l'étude de l'EAUS est visible dans le tableau B.3 de l'Annexe B.

4.2.1.4 *Équipements spécifiques à l'EAMO*

L'équipement de l'EAMO tel que décrit dans le paragraphe 2.3.4 peut être décomposé selon les éléments suivants : l'enceinte MO et son interface de contrôle, l'assemblage de verrerie et le refroidisseur d'eau.

Les matériaux, des masses globales et des photos des principaux éléments de l'enceinte MO ont été fournis par la société Milestone. Les répartitions exactes ont été estimées à partir d'autres ACV, de catalogues de composants électroniques ou d'hypothèses. La structure de l'enceinte MO est constituée d'acier inoxydable principalement, de PP, de résine en polychlorure de vinyle (PVC), de Téflon et de silicone. Les deux magnétrons sont constitués d'aluminium, de laiton, de céramiques PZT, d'acier plaqué, de ferrite et de cuivre. La part de chacun de ces éléments a été estimée à l'aide du schéma de magnétron de Borrell et al. [226] et de l'ACV d'un micro-ondes domestique réalisée par Gallego-Schmid et al. [40]. Aux magnétrons s'ajoutent d'autres éléments classiques des appareils à MO : un guide d'onde en aluminium, un transformateur, un filtre de ligne composé de deux condensateurs et des ventilateurs de type ordinateur de bureau. Ces trois derniers éléments électroniques ont pu être modélisés par des données déjà existantes dans la base de données Ecoinvent à condition d'adapter les masses car certaines sont comptées en unités. L'agitation étant magnétique, un moteur électrique a été comptabilisé. Par manque d'information sur ce dernier il a été assimilé à une donnée de moteur de scooter électrique après vérification que les principaux matériaux et leur répartition était cohérente avec l'ACV de moteurs électriques précédemment citée d'Orlova et al. (50 % acier, 29 % aluminium, 13 % cuivre et 5 % aimant permanent pour la donnée contre 64 % acier, 22 % aluminium, 11 % cuivre et 1 % aimant permanent pour l'ACV du moteur) [225]. La masse de l'interface de contrôle a été répartie entre de l'acier et de l'électronique de commande. Enfin, des câbles, de l'électronique de commande supplémentaire et des éléments de support en PP et Téflon ont été ajoutés à l'inventaire.

L'assemblage de verrerie se compose d'un ballon, d'un connecteur tubulaire et d'un réfrigérant d'Allihn tels que sur la figure 2.2. Ces trois pièces sont en verre borosilicaté et ont été pesées au laboratoire.

L'inventaire du refroidisseur d'eau a été plus difficile. Cet équipement n'est pas fabriqué par Milestone mais acheté par ces derniers à la société Labtech. Aucune information n'a pu être obtenue en dehors des spécifications du catalogue, c'est-à-dire le poids et le liquide réfrigérant R134A. Or une donnée d'appareil réfrigérant utilisant le même liquide est disponible dans la base de données Ecoinvent.

Le détail des données choisies pour les équipements de l'EAMO est visible dans le tableau B.4 de l'Annexe B.

4.2.1.5 Équipement simplifié reproduisant les conditions d'agitation de l'EAMO

L'équipement simplifié utilisé pour la comparaison avec l'assistance des MO est un ballon en verre borosilicaté de 1 L posé sur une plaque d'agitation magnétique. La plaque d'agitation peut être décomposée entre de l'acier inoxydable, du PP, de la ferrite pour les aimants (dont le barreau aimanté placé dans le ballon), de l'électronique de commande et un moteur électrique dont les proportions ont été estimées approximativement. À ces éléments s'ajoutent un câble de branchement et une pièce de support en PP pour maintenir le ballon droit.

Le détail des données choisies pour l'équipement simplifié de l'étude de l'EAMO est visible dans le tableau B.5 de l'Annexe B.

4.2.1.6 Équipement de décoction reproduisant les conditions d'agitation de l'EAMO

L'équipement de décoction est semblable à celui décrit dans le paragraphe 2.3.1 avec en plus la précision que l'eau circulant dans la double paroi du réfrigérant provient du refroidisseur d'eau qui doit donc être comptabilisé dans l'inventaire. Cet équipement reprend donc la verrerie en verre borosilicaté et le refroidisseur d'eau comptabilisés pour l'équipement d'EAMO. Il reprend aussi le support en acier et fonte modélisé dans le cadre de l'EAUS afin de soutenir les éléments de verrerie. Enfin, un chauffe ballon a été imaginé malgré l'absence de données. Ce dernier a été supposé fait de fonte, de PP, de composants électroniques et d'un câble de branchement.

Le détail des données choisies pour l'équipement de décoction est visible dans le tableau B.6 de l'Annexe B.

4.2.1.7 Équipements spécifiques à l'EAMOUS

L'équipement permettant l'application des US et/ou des MO peut être divisé entre la structure principale, les éléments propres à l'émission des US et les éléments propres à l'émission des MO. Les matériaux et leurs quantités respectives ont été indiqués pour chaque gros éléments de l'équipement (générateurs, ensemble MO, structure, etc.) par la société IDCO. Des détails

supplémentaires ont été ajoutés grâce aux connaissances acquises sur les éléments US et MO au cours des précédentes ACV dans un objectif d'uniformité des hypothèses.

La structure principale est comme pour les équipements précédents composée d'acier inoxydable, de PP, d'aluminium et de Téflon. L'agitation est assurée par un brasseur en acier inoxydable et Téflon ainsi qu'un moteur électrique relié à une carte électronique de contrôle. L'alimentation électrique est assurée par un câble et une alimentation 24 volts. Le disjoncteur et les borniers peuvent être assimilés à des composants électroniques et plusieurs ventilateurs de type ordinateur de bureau assurent la régulation de la température interne.

Le générateur des US est le même que celui utilisé pour le réacteur tubulaire de l'EAUS et est donc modélisé de la même manière : électronique de commande et PP. Les sonotrodes sont différentes. Les matériaux qui les composent sont l'aluminium et la céramique PZT.

Tout comme pour l'Ethos X, les éléments assurant l'émission et la propagation des MO dans l'E200 sont un guide d'onde en aluminium, un transformateur, un ventilateur en aluminium et son moteur électrique, un filtre de ligne (deux condensateurs), un générateur en PP et électronique de commande et un magnétron. Le magnétron a été modélisé en reprenant les mêmes proportions que pour les magnétrons de l'Ethos X des matériaux suivants : aluminium, laiton, céramique PZT, acier plaqué, ferrite et cuivre.

Le détail des données choisies pour l'équipement de l'EAMOUS est visible dans le tableau B.7 de l'Annexe B.

4.2.1.8 Équipement équivalent sans US ni MO reproduisant les conditions d'agitation de l'EAMOUS

L'équipement modélisé pour le cas sans assistance des US ou MO mais avec les mêmes conditions d'agitation est complètement fictif. Seuls les éléments d'agitation, soient le brasseur et son moteur, ont été repris de l'inventaire précédent. Un réacteur de 7 L en verre borosilicaté et joint en caoutchouc a été imaginé pour remplacer la cuve et un câble d'alimentation a été ajouté pour compléter l'ensemble.

Le détail des données choisies pour l'équipement simplifié de l'étude de l'EAMOUS est visible dans le tableau B.8 de l'Annexe B.

4.2.2 Choix des données de matières premières et de procédés de mise en forme

Une fois la répartition entre les différents matériaux et composants effectuée, il a fallu sélectionner les données les plus adaptées ainsi que les procédés correspondants. Or aucune donnée n'a été obtenue concernant le détail des procédés de mise en forme et par conséquent les consommations et rejets liés.

Pour l'ensemble des composants électrique, électroniques (moteurs, transformateurs, condensateurs, câbles etc.) et équipements complets (ordinateur et refroidisseur d'eau) les procédés de fabrication sont inclus dans la donnée.

Les données du verre, du verre borosilicaté, des aimants permanents, de la ferrite, du caoutchouc, des céramiques, du silicone et de l'acier plaqué comprennent les flux liés aux procédés de mise en forme.

Pour le reste des métaux, c'est-à-dire l'acier, la fonte, l'aluminium, le cuivre et le laiton les données des matériaux prennent parfois en compte un premier procédé de mise en forme de la matière (laminage, fraisage etc.). Cependant, ce ne sont sûrement pas les seuls traitements ayant été appliqués à la matière et il convient d'y ajouter des procédés de travail du métal pour plus de rigueur. Pour cela des données moyennées de traitements usuels des métaux, pour le travail de l'acier, de l'aluminium et du cuivre sont disponibles dans la base de données Ecoinvent. La fonte ayant une composition proche de l'acier c'est le procédé de mise en forme de ce dernier qui lui a été appliqué. De la même manière c'est le procédé du cuivre qui a été associé au laiton. Pour l'ensemble de ces données de mise en forme, des pertes de matière première au cours du procédé ont été comptabilisées.

Les plastiques PP et PA dont les données matériau sont issues de la base de données ELCD ont été associés à une donnée de procédé de moulage par injection issu de la même base de données. La donnée du PVC est issue de la base de données Industry data 2.0 et comprend déjà le procédé de moulage par injection. Les données d'injection prennent en compte des pertes de matière plastique. Il n'existe pas de données concernant la polymérisation du tétrafluoroéthylène menant à l'obtention du Téflon et dans ce cas, seule la donnée du composant chimique a pu être comptabilisée.

L'ensemble des données de procédés ainsi ajoutées ont été précisées dans les cases des matériaux correspondants dans les tableaux d'inventaires en Annexe B.

4.2.3 Fin de vie des équipements

La fin de vie des équipements a été modélisée selon l'allocation APOS. Cela signifie que les impacts et bénéfices liés aux traitements de fin de vie sont intégralement attribués au procédé ou produit qui génère le déchet.

Pour les données d'équipement, soit l'ordinateur et le refroidisseur d'eau, le traitement de fin de vie de l'appareil est déjà comptabilisé dans la donnée. Pour les composants électriques et électroniques (moteurs, transformateurs, condensateurs, câbles etc.) le traitement de fin de vie est soit spécifique quand la donnée existe (câbles) soit relève de la catégorie Déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE).

Pour le reste, il est imaginé un démantèlement et une séparation des matériaux. La fin de vie a été calculée en divisant pour chaque matériau sa masse entre une part de recyclage et le reliquat traité par incinération comme un déchet classique.

Le recyclage se modélise par la somme des bénéfiques, comptabilisés en impacts négatifs, liés à l'économie de matière produite et des impacts du procédé de recyclage lui-même nécessaire pour que le matériau en fin de vie reprenne les propriétés de la matière première. Le pourcentage de recyclage considéré est propre à la France et issu des données collectées par des organismes tels que l'ADEME. Ces données ont été présentées en détails dans le paragraphe 1.1.2.3 et les valeurs retenues sont rappelées dans le tableau 4.2. Les données de recyclage de plastique sont très variables au fil des années. De ce fait, pour cette étude il a été considéré un taux de recyclage nul.

Matériau	Pourcentage de recyclage
Acier/fonte	100 %
Cuivre	17 %
Aluminium	90 %
Verre	73 %
Plastique	0 %

Tableau 4.2. Données sur la part de recyclage en France d'après l'ADEME [27]

Dans Simapro, des jeux de données existent pour modéliser le recyclage. Cependant, ces données sont incomplètes. Elles comprennent uniquement dans la catégorie « produits évités » la donnée d'extraction de matière première. Il a donc fallu compléter ces données pour intégrer les impacts du procédé de recyclage. Cela concerne le recyclage de l'aluminium, des ferrailles d'acier et fer et du verre. Or, pour aucun de ces procédés de recyclage les données de consommation énergétiques, d'utilisation d'un site etc. n'étaient connues. Il a donc fallu choisir parmi les procédés de la base de données Ecoinvent. Pour l'aluminium, c'est un procédé de traitement des ferrailles d'aluminium, après première utilisation, qui a été choisie. Cette donnée prend en compte les différentes consommations liées au raffinage et à la fonte des ferrailles jusqu'à l'obtention de billettes d'aluminium. Pour les ferrailles d'acier et de fer, la donnée choisie comprend la collecte, le tri et la presse pour l'obtention de blocks de ferrailles. Le recyclage du verre a nécessité une donnée de tri du calcin de verre qui pourra directement être réinjecté dans la production de nouveau verre. La donnée pour le recyclage du cuivre n'a pas été préétablie dans Simapro comme décrit ci-dessus. Elle a donc été créée de la même manière avec en produit évité la production de cuivre primaire et comme procédé de recyclage un procédé comprenant le tri, la fonte sous forme d'anode puis le raffinage électrolytique.

Les dénominations exactes des données précédemment citées sont accessibles dans le tableau B.9 de l'Annexe B.

Dans leurs travaux, Viau et al. [227] insistent sur l'importance de faire preuve de transparence et de rigueur dans la modélisation des traitements de fin de vie et notamment dans la substitution de matière recyclée à de la matière primaire. En effet, un kilo d'une matière recyclée ne sera pas toujours équivalent à un kilo de matière primaire. Il est nécessaire de prendre en compte non seulement la perte de matière liée au procédé de recyclage mais aussi le potentiel de substitution. D'après l'examen des données de procédés de recyclage les pertes sont faibles et ne concernent principalement que des matières issues du tri autres que le matériau concerné. Dans le cas de cette étude les matériaux recyclés sont purs et il est donc possible de supposer qu'il n'y a pas de perte de masse. Pour ce qui est du ratio de substitution, un grand nombre d'ACV ont considéré que pour le verre et les métaux la valeur est de 1/1 [227]. En effet, ces matériaux sont recyclables à l'infini sans altération de leurs propriétés.

4.2.4 Allocation de masse des équipements

Une fois chaque équipement modélisé, une allocation de masse est calculée avec la formule présentée dans le paragraphe 1.1.3 (éq. 1.1). Pour cela, le poids total de l'équipement est ramené au prorata du temps d'utilisation par rapport au temps de vie complet. Il est impossible de connaître avec certitude le temps de vie de chaque appareil et pour cela il a été fait l'estimation qu'ils ont tous la même durée de vie, soit vingt ans pour une utilisation de 10 heures par semaines soit 520 heures par an.

L'expression mathématique de chaque IE pour la catégorie équipements sera donc une équation linéaire avec pour paramètre variable le temps et un terme constant dû à la centrifugeuse dont le temps d'utilisation ne varie pas. Les coefficients appliqués au temps seront propres à chaque équipement.

4.3 Transports

Les transports compris dans les frontières de l'étude sont ceux des graines déclassées et de l'éthanol.

Le poids total de graines ayant été utilisé pour l'ensemble des études avoisinant 40 kg, c'est un transport en voiture qui a été considéré. La distance parcourue entre le site de tri et le laboratoire est de 170 km soit 340 km aller-retour. Une allocation des impacts a ensuite été calculée pour chaque extraction en fonction de la masse de graines introduite dépendante des valeurs des paramètres de volume d'extraction et de ratio.

L'éthanol est lui livré par un fournisseur externe (VWR) et le moyen de transport utilisé est donc par défaut un camion du fait des grandes quantités pouvant être commandées à l'échelle de l'université de Lille. Une donnée non spécifique sur le type et la taille de camion a été utilisée. Cette donnée comprend une estimation du chargement classique d'un camion et alloue une part des impacts à la masse d'éthanol multipliée par le nombre de kilomètres parcourus soit

de kg.km. La distance parcourue entre le site VWR de Briare et le laboratoire et de 375 km soit 750 km aller-retour. La masse d'éthanol considérée dépend de la valeur du paramètre de teneur en éthanol.

Les dénominations exactes des données utilisées pour la catégorie Transports sont accessibles dans le tableau B.10 de l'Annexe B.

Les équations des IE liés aux transports seront donc des fonctions des paramètres ratio, volume et pourcentage d'éthanol et seront communes à toutes les études d'ACV.

4.4 Matières premières

Les matières premières entrantes dans le procédé d'extraction sont les graines de betteraves concassées et le solvant.

La prise en compte des graines ne débutant qu'à partir de leur prise en charge sur le site, seul le procédé de concassage est comptabilisé comme impact lié à l'obtention de la matière première « betteraves concassées ». Ainsi, un moulin de concassage a été modélisé et une allocation d'impacts a été effectuée comme précédemment pour les équipements en considérant une durée de vie de vingt ans et un débit moyen de concassage des graines de 500 g/min. Le moulin étant complètement manuel, aucune consommation énergétique n'est générée par son utilisation.

Le solvant d'extraction peut être constitué d'eau déminéralisée et d'éthanol purs ou en mélange selon la valeur du paramètre de teneur en éthanol. Pour l'eau c'est une donnée d'eau déionisée à partir d'eau du robinet qui a été choisie. Pour l'éthanol, les données disponibles proposent deux procédés d'obtention : à partir de biomasse ou d'éthylène. Cette information n'est pas donnée dans les caractéristiques de l'éthanol utilisé. De plus, les formules chimiques sont identiques quelle que soit l'origine et il est quasiment impossible de différencier l'éthanol synthétique du bioéthanol. D'après Garcia-Garcia et al. [24] c'est l'éthanol obtenu par hydratation de l'éthylène qui est utilisé en tant que solvant, le bioéthanol étant réservé à la production de boissons alcooliques et de carburants. C'est donc une donnée considérant une origine pétrochimique qui a été choisie.

Les dénominations exactes des données utilisées pour la catégorie Matières premières sont accessibles dans les tableaux B.11 et B.12 de l'Annexe B.

Les équations des IE liés aux matières premières seront donc des fonctions des paramètres ratio, volume et pourcentage d'éthanol et seront communes à toutes les études d'ACV.

4.5 Extraction

L'étape d'extraction inclue les consommations électriques liées à l'utilisation des équipements d'extraction et de centrifugation, la consommation d'eau pour le nettoyage après extraction ainsi que le contenant pour le stockage de l'extrait.

Dans un premier temps, la consommation d'électricité a été mesurée avec le contrôleur de consommation décrit dans le paragraphe 2.5.1. Par la suite, les mesures expérimentales ont permis l'expression de la consommation électrique en fonction des paramètres de l'expérience grâce à la méthode qui sera décrite dans la partie suivante (Chapitre 5). La valeur ainsi obtenue est comptabilisée dans l'inventaire avec une donnée de consommation électrique propre à la France, basée sur son mix électrique. Cette donnée, actualisée pour la dernière fois en novembre 2014, considère une répartition entre les sources d'énergie suivante :

- 78 % de nucléaire ;
- 11 % d'hydraulique ;
- 4 % de charbon ;
- 4 % de gaz naturel ;
- 1 % d'éolien ;
- 1% de pétrole ;
- 1 % d'autres (importations, cogénération, etc.).

La consommation d'eau de nettoyage a été estimée à 1 L pour les équipements d'EAUS et d'EAMO et à 4 L pour l'équipement d'EAMOUS du fait de la plus grande taille de la cuve. Ce nettoyage consiste en une série de rinçages à l'eau claire jusqu'à avoir éliminé toutes les traces de solvants et résidus de graines. Il s'agit d'eau déminéralisée à partir d'eau du robinet. La donnée utilisée pour l'eau de nettoyage est donc la même que celle pour l'eau en tant que solvant. La fin de vie de cette eau est comptabilisée par une donnée de traitement des eaux usées domestiques.

Le contenant de stockage est une simple bouteille en verre avec un bouchon en plastique d'un volume de 1 L pour les extraits issus des EAUS et EAMO. Pour l'EAMOUS ce sont trois bouteilles de 2 L qui sont imaginées pour contenir les 5,3 L d'extrait. La donnée choisie pour le contenant n'est pas celle du verre borosilicaté telle qu'utilisée pour les pièces d'équipement mais du verre d'emballage car il ne devrait pas être soumis à des écarts de températures très importants. Les frontières du système s'arrêtant à l'obtention d'un extrait clarifié et emballé la fin de vie de ces bouteilles n'est pas considérée.

Les dénominations exactes des données utilisées pour la catégorie Extraction sont accessibles dans le tableau B.13 de l'Annexe B.

Les équations des IE liés aux consommations et rejets de l'extraction seront donc des fonctions de la consommation électrique avec un terme constant traduisant les impacts du nettoyage (consommation d'eau) et du contenant. Les termes constants sont donc les mêmes pour les études d'EAUS et d'EAMO qui traitent les mêmes volumes.

4.6 Fin de vie du procédé

La fin de vie du procédé ne concerne que le traitement des déchets sortants en fin d'extraction. Elle se distingue des fins de vie considérées aux étapes précédentes qui étaient des fins de vie à l'échelle des objets ou flux concernés. Dans le cas des extractions seule la matrice végétale résiduelle est un déchet du procédé. Elle est constituée de la masse introduite initialement alourdie d'une part de solvant absorbée. Le traitement considéré est celui d'un déchet ménager classique incinéré car d'après le paragraphe 1.1.2.3 il s'agit du traitement le plus courant pour les déchets non triés. À la vue des faibles quantités sortantes il est difficile d'imaginer un autre traitement bien qu'il serait intéressant d'étudier un traitement moins impactant tel que le compostage voire une valorisation en cascade.

Les dénominations exactes des données utilisées pour la catégorie Transports sont accessibles dans le tableau B.14 de l'Annexe B.

Les équations des IE liés à la fin de vie du procédé seront donc des fonctions des paramètres ratio et volume et seront communes à toutes les études d'ACV.

4.7 Conclusion du chapitre 4

Ainsi, l'inventaire de cycle de vie a été soigneusement réalisé avec le logiciel Simapro. L'étape suivante de la méthodologie d'ACV est celle d'évaluation des impacts telle que décrite dans le paragraphe 2.8. Pour cela ces impacts vont être exprimés sous forme d'équations présentées dans le chapitre suivant : Modélisation des cinétiques d'extraction.

Chapitre 5: Modélisation des cinétiques
d'extraction,
de consommation énergétique
et d'impacts environnementaux

L'objectif de cette partie est de proposer un modèle multiparamétrique pour chacun des procédés étudiés : l'EAUS, l'EAMO et l'EAMOUS. Ces modèles doivent permettre de prédire les cinétiques d'extraction, de consommation énergétique (*CE*) et d'impacts environnementaux (*IE*) en fonction des paramètres de départ. Ces paramètres peuvent être le volume réactionnel (*V*), la teneur en éthanol du solvant ($\%_{eth}$), le ratio volume de solvant/ masse de graines (*R*), la puissance des US (P_{US}) et la puissance des MO (P_{MO}). Les paramètres d'extraction ne sont pas variables pour tous les équipements du fait des contraintes propres à chacun précisées dans la partie Matériel et Méthodes. Selon les études, certains paramètres ont été fixés tandis que les effets des autres sur les caractéristiques d'extraction ont été modélisés. La figure 5.1 récapitule l'ensemble des paramètres d'entrée possibles ainsi que l'ensemble des caractéristiques prédites par chaque modèle.

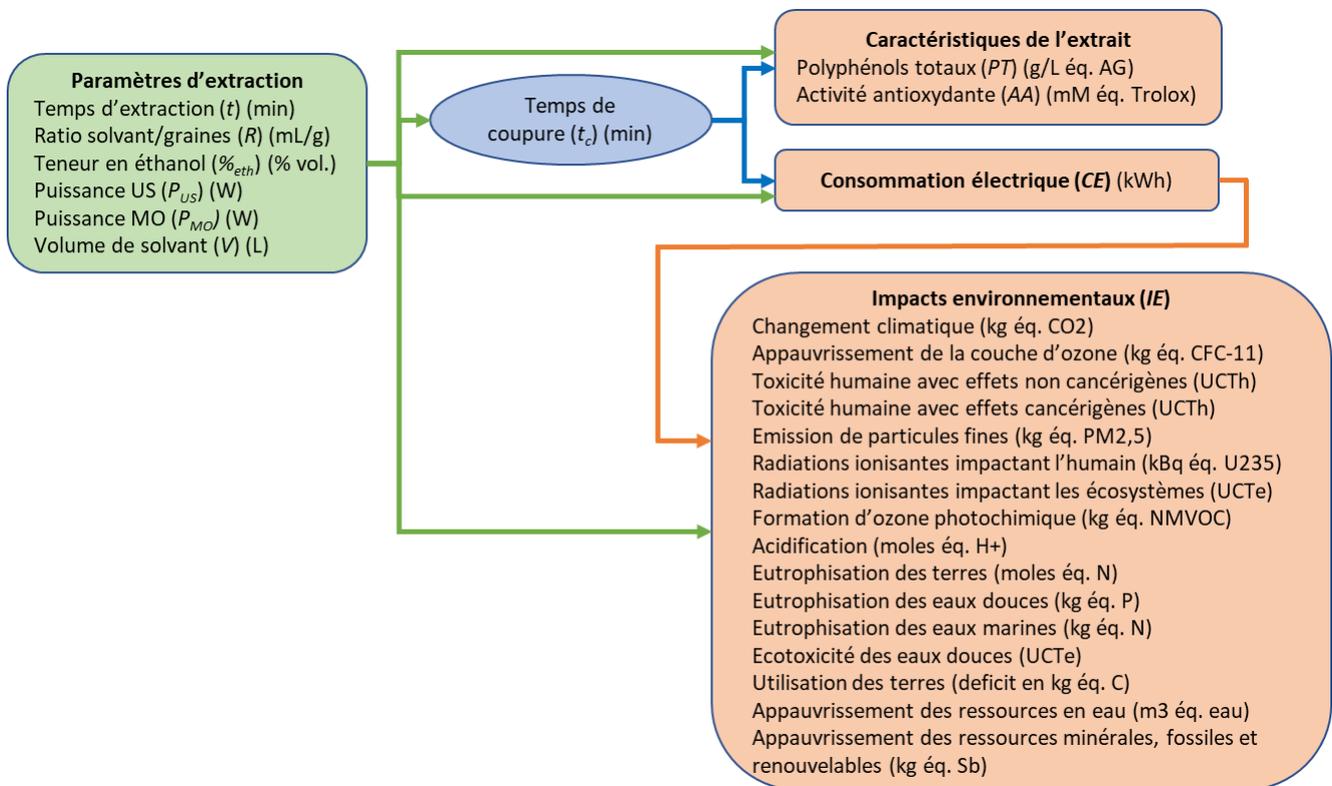


Figure 5.1. Paramètres d'extraction et caractéristiques prédites par les modèles

Les cinétiques d'extraction sont caractérisées par deux grandeurs analytiques : la concentration en polyphénols totaux (C_{PT}) et l'activité antioxydante (C_{AA}) dont les protocoles de quantification ont été décrits dans le paragraphe 2.6.1. La seule énergie utilisée est l'électricité donc la consommation énergétique est en réalité une consommation électrique (*CE*). Les IE sont au nombre de 16 tels que retournés par la méthode de calcul ILCD 2011 Midpoint + (voir paragraphe 1.1.2.4). Le temps de coupure (t_c) est une donnée calculée intermédiaire valable pour certaines conditions d'extraction. Il correspond à la durée avant qu'ait lieu une première

coupure des ondes (US ou MO) du fait de la limitation en température propre à chaque équipement. Sa connaissance est nécessaire pour les modélisations de CE pour l'EAUS et l'EAMOUS ainsi que de C_{PT} et de C_{AA} de l'EAUS.

Ce chapitre va donc s'organiser dans l'ordre des étapes de construction d'un modèle. Dans un premier temps, la méthodologie de collecte des données à partir de plan d'expériences sera explicitée. Ensuite, le calcul de la donnée intermédiaire de temps de coupure et la mise en équation de la consommation électrique seront présentés. Ce seront ensuite les cinétiques d'extraction des PT et de l'AA via l'ajustement à un modèle phénoménologique qui seront modélisées. Enfin, les impacts environnementaux seront exprimés sous formes d'équations polynomiales pour chaque catégorie de l'ACV telles que présentées dans les parties Matériel et méthodes et Données d'inventaire d'ACV.

5.1 Collecte des données de modélisation

La première étape de la modélisation a consisté à collecter les données. Pour cela cinq plans d'expériences ont été suivis, un pour l'EAUS, un pour l'EAMO et trois pour l'EAMOUS tels que décrits dans les paragraphes 2.3.3, 2.3.4 et 2.3.5.

Pour les deux premiers procédés ce sont trois paramètres qui ont été variés : la teneur en éthanol dans le solvant ($\%_{eth}$), le ratio liquide/solide (R) et la puissance des ondes US (P_{US}) pour l'EAUS ou MO (P_{MO}) pour l'EAMO. Dans le cadre des plans d'expériences, la valeur de chaque paramètre a été ramenée à une valeur codée comprise entre -1,68 et 1,68. Afin de distinguer la valeur réelle de la valeur codée ces dernières sont exprimées de la manière suivante : X_{eth} la valeur codée du $\%_{eth}$, X_R la valeur codée du R , X_{US} la valeur codée de la P_{US} et X_{MO} la valeur codée de la P_{MO} . Les valeurs codées sont calculées en fonction des valeurs réelles selon l'équation 2.1.

Pour le procédé d'EAMOUS, les paramètres de volume (V), puissance des US (P_{US}) et puissance des MO (P_{MO}) ont été étudiés deux par deux dans trois plans d'expériences. Les valeurs codées sont notées respectivement X_V , X_{US} et X_{MO} . Dans le cas des deux plans factoriels des études V/P_{US} et V/P_{MO} les valeurs réduites sont calculées par l'équation 2.2. Pour le plan composite à deux paramètres de l'étude P_{US}/P_{MO} , le calcul est celui de l'équation 2.3.

Pour chaque équipement, les paramètres fixés et variables ainsi que les valeurs correspondantes sont rappelés pour chaque plan d'expérience dans le tableau 5.1.

Équipement	Paramètres fixés	Paramètres variables	Valeurs réelles (codées) min / max
EAUS	$V = 0,6 \text{ L}$	$\%_{\text{eth}}$ (%(vol.))	0 (-1,68) / 100 (+1,68)
		R (L/kg)	5 (-1,68) / 35 (+1,68)
		P_{US} (W)	0 (-1,68) / 400 (+1,68)
EAMO	$V = 0,6 \text{ L}$	$\%_{\text{eth}}$ (%(vol.))	0 (-1,68) / 100 (+1,68)
		R (L/kg)	5 (-1,68) / 35 (+1,68)
		P_{MO} (W)	0 (-1,68) / 1000 (+1,68)
EAMOUS	$P_{MO} = 0 \text{ W}, \%_{\text{eth}} = 0 \%$ (vol.), $R = 20/1 \text{ L/kg}$	V (L)	0,6 (-1) / 6 (+1)
		P_{US} (W)	20 (-1) / 200 (+1)
	$P_{US} = 0 \text{ W}, \%_{\text{eth}} = 0 \%$ (vol.), $R = 20/1 \text{ L/kg}$	V (L)	1,5 (-1) / 6 (+1)
		P_{MO} (W)	250 (-1) / 1000 (+1)
	$V = 6 \text{ L}, \%_{\text{eth}} = 0 \%$ (vol.), $R = 20/1 \text{ L/kg}$	P_{US} (W)	0 (-1,41) / 200 (+1,41)
		P_{MO} (W)	0 (-1,41) / 1900 (+1,41)

Tableau 5.1. Tableau récapitulatif des paramètres fixes et variables de chaque plan d'expériences

Ce sont ainsi 24 expériences d'EAUS, 24 expériences d'EAMO et 30 expériences d'EAMOUS qui ont été réalisées dans le but d'obtenir les modèles. Au cours de chacune de ces expériences 7 prélèvements ont été effectués à des temps différents. Chacun de ces prélèvements est associé à une concentration de PT (C_{PT}), une AA (C_{AA}) et une CE (CE). Au temps $t = 0 \text{ min}$ ces trois valeurs sont considérées à zéro. Chaque expérience génère donc un ensemble de 24 données (8 valeurs dans le temps pour la C_{PT} , 8 pour la C_{AA} et 8 pour la CE).

5.2 Calcul du temps de coupure et modélisation de la consommation électrique

Pour certaines conditions d'EAUS et d'EAMOUS, l'émission des US dans le premier cas et des MO dans le second est interrompue lorsque la température dépasse une limite fixée. Elle peut être relancée si la température descend en dessous d'une seconde limite fixée. L'application des ondes, qui avant cette coupure était continue, devient discontinue. La figure 5.2, représentant l'évolution de la température pour deux expériences d'EAUS, permet de visualiser cette coupure. En effet, dans le cas où la puissance US appliquée est de 80 W, la température croît jusqu'à la fin de l'expérience et dans le cas avec 320 W d'US, la température croît jusqu'à 15 min puis devient quasiment constante autour de 71 °C. Pendant les phases de croissance, les US sont émis en continu, pendant la phase constante, les US sont émis par intermittence afin de maintenir le mélange entre 68 et 73 °C.

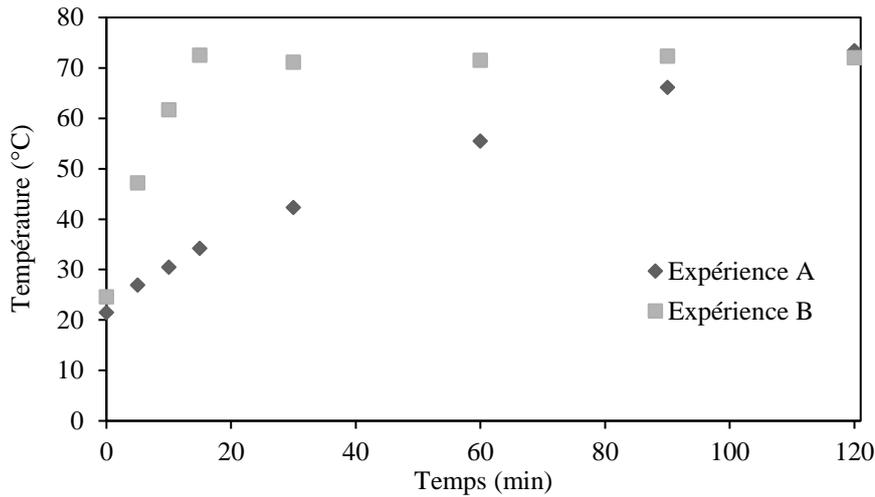


Figure 5.2. Valeurs de température relevées pour différents temps de deux expériences d'EAUS aux conditions $\%_{eth} = 80 \%$ (vol.), $R = 11/1 \text{ L/kg}$ et $P_{US} = 80 \text{ W}$ (expérience A) et $\%_{eth} = 80 \%$ (vol.), $R = 11/1 \text{ L/kg}$ et $P_{US} = 320 \text{ W}$ (expérience B)

Par conséquent, les conditions d'extraction et la consommation énergétique sont modifiées. Il est donc nécessaire de connaître la durée au bout de laquelle intervient la première coupure pour la réalisation des modèles. Pour cela, la première loi de la thermodynamique a été utilisée :

$$P \cdot t_c = m \cdot Cp \cdot \Delta T \quad (\text{Éq. 5.1})$$

avec P la puissance calorifique reçue par le solvant en W, t_c le temps de coupure en s, m la masse de solvant en kg, Cp la capacité calorifique du solvant en J/kg/K et ΔT la différence de température entre la température initiale et la température de coupure en K.

La masse et la capacité calorifique peuvent être calculées en fonction des paramètres de volume (V) et de teneur en éthanol ($\%_{eth}$). La puissance calorifique P est un multiple des puissances MO et/ou US appliquées par un terme de rendement. Ce rendement traduit l'efficacité de la transmission de chaleur ce qui inclus aussi les pertes thermiques. Il peut être écrit sous la forme d'une fonction polynomiale des paramètres dont les coefficients ont été trouvés par la méthode de régression décrite dans le paragraphe 2.7. Ainsi, t_c peut s'écrire sous la forme de l'équation suivante :

$$t_c = V \cdot (\mu_{eau} + \%_{eth} \cdot (\mu_{eth} - \mu_{eau})) \cdot (Cp_{eau} + \%_{eth} \cdot (Cp_{eth} - Cp_{eau})) \cdot \Delta T \cdot \left(\frac{1}{P}\right) \quad (\text{Éq. 5.2})$$

avec V le volume de solvant en L, μ_{eau} et μ_{eth} les masses volumiques de l'eau et de l'éthanol en kg/L, Cp_{eau} et Cp_{eth} les capacités calorifiques de l'eau et de l'éthanol en J/kg/K, $\%_{eth}$ le pourcentage d'éthanol dans le solvant, ΔT la différence de température en K et P la puissance calorifique en W calculée selon l'étude par les équations présentées dans le tableau 5.2.

Étude	Équation pour P (W)
EAUS	$(0,20 + 0,042 \cdot X_{eth} + 0,036 \cdot X_{US} + 0,012 \cdot X_{US}^2) \cdot P_{US}$
EAMOUS étude sur V et P _{MO}	$(0,35 + 0,15 \cdot X_V) \cdot P_{MO}$
EAMOUS étude sur P _{US} et P _{MO}	$0,50 \cdot P_{MO} + 0,40 \cdot P_{US}$

Tableau 5.2. Expressions de la puissance calorifique pour chaque étude dans laquelle une coupure intervient

Il peut être remarqué que les deux équations de la puissance calorifique pour l'EAMOUS sont en accord. En effet, si les conditions de l'étude P_{US}/P_{MO} (V = 6 L) sont appliquées à l'équation de l'étude V/P_{MO} (X_V = +1) le coefficient de 0,5 affecté à P_{MO} est retrouvé.

Les coefficients de ces dernières équations ont été obtenus via l'ajustement du modèle de la consommation électrique (CE). En effet, la CE évolue de manière linéaire. Dans les cas où des coupures des ondes interviennent l'allure de la CE présente une cassure de la pente à partir du temps de la première coupure. Cela peut se voir sur la figure 5.3 où sont indiquées les CE des points précédemment représentés sur la figure 5.2. En réalité chaque coupure et remise en marche des ondes devrait être marqué par un changement de pente. Par manque de données relevées et pour des raisons de simplification du modèle c'est une pente dite moyennée qui est retenue pour la phase après première coupure.

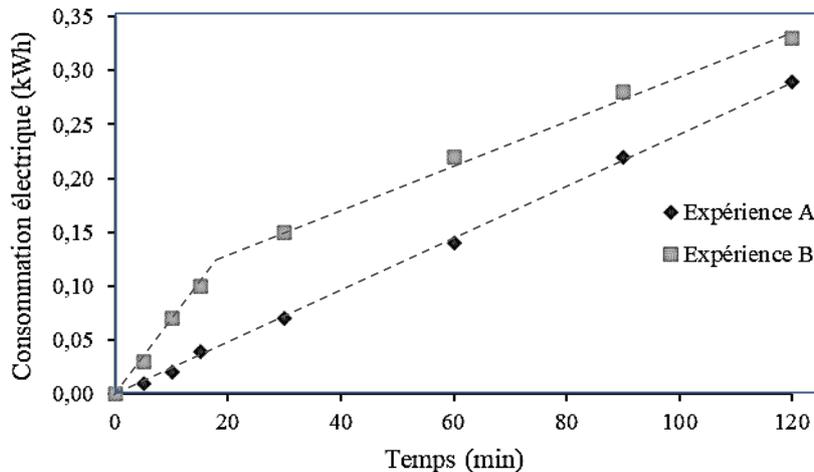


Figure 5.3. Valeurs de consommation électrique relevées pour différents temps de deux expériences d'EAUS aux conditions %_{eth} = 80 % (vol.), R = 11/1 L/kg et P_{US} = 80 W (expérience A) et %_{eth} = 80 % (vol.), R = 11/1 L/kg et P_{US} = 320 W (expérience B) et représentation des pentes (tirets)

Tant qu'aucune coupure n'intervient pendant l'extraction, le coefficient directeur de la droite de la CE peut être décomposé en plusieurs termes : la puissance consommée par l'agitation (P_{agit}), la puissance consommée en continu par le système d'assistance par US ou MO quand il est allumé (P_{sys}) et la puissance directement consommée par l'émission des ondes qui est

proportionnelle à la puissance de ces dernières (P_{US} et/ou P_{MO}). En effet, la puissance électrique consommée par les ondes peut être obtenue en divisant la puissance affichée par l'équipement des ondes par le rendement énergétique (η_{US} et/ou η_{MO}) de ces dernières. Ce rendement énergétique ne reflète que le rapport entre la puissance des US ou des MO affichée par l'équipement et la consommation électrique, il ne doit pas être confondu avec l'efficacité énergétique qui prendrait en compte la puissance transmise au mélange solvant/graines. Dans le cas où une ou plusieurs coupures interviennent, le terme concernant la puissance directement consommée par les ondes change. En effet, il prend la forme d'une équation affine avec pour point de départ les coordonnées du point de coupure et pour coefficient directeur la puissance moyennée P^* . Cette puissance moyennée correspond à la puissance électrique moyenne consommée pendant cette phase. Elle est aussi exprimée sous forme d'une équation polynomiale dont les coefficients sont déterminés par minimisation de la NRMSD. Chaque étude donne une expression différente de P^* avec pour point commun que les seuls coefficients significatifs sont ceux des effets des puissances US ou MO.

Ainsi, la CE prend la forme de l'équation 5.3. Le terme de la consommation due à la puissance des ondes est conditionné par un opérateur SI. Dans le cas où aucune coupure n'intervient, l'équation de la CE conserva la forme du cas où $t \leq t_c$.

$$CE = C_{centri} + P_{syst} \cdot t + P_{agit} \cdot t + \begin{cases} \left(\frac{P_{US}}{\eta_{US}} + \frac{P_{MO}}{\eta_{MO}} \right) \cdot t & \text{si } t \leq t_c \\ \left(\frac{P_{US}}{\eta_{US}} + \frac{P_{MO}}{\eta_{MO}} \right) \cdot t_c + P^* \cdot (t - t_c) & \text{si } t > t_c \end{cases} \quad (\text{Éq. 5.3})$$

avec C_{centri} la consommation de la centrifugeuse en kWh, P_{syst} la puissance consommée par le système assurant l'émission des ondes en kW, P_{US} et P_{MO} les puissances appliquées des US et des MO en kW, η_{US} et η_{MO} les rendements respectifs de la puissance des US et des MO développée par rapport à la puissance électrique consommée, P^* la puissance moyenne consommée pendant la phase d'application discontinue des ondes en kW et t le temps d'extraction en h. Les valeurs prises par ces coefficients sont précisées pour chaque procédé dans le tableau 5.3.

Procédé	EAUS	EAMO	EAMOUS
Donnée			
P_{syst} (kW)	0,0029 <i>système US</i> 0,050 <i>ordinateur</i>	0,11 <i>système MO</i> $1,2 + 0,039 \cdot X_{MO}$ <i>refroidisseur</i>	0,016 <i>système US</i> 0,060 <i>système MO</i>
P_{agit} (kW)	0,057	0,050	0,30
η_{US}	0,95	Non applicable	0,95
η_{MO}	Non applicable	0,55	0,67
P^* (kW)	$0,058 - 0,011 \cdot X_{US}$ $+ 0,0081 \cdot X_{US}^2$	Non applicable	0,34 <i>étude V/P_{MO}</i> $\frac{P_{US}}{\eta_{US}} + 0,17 - 0,12 \cdot X_{US}$ <i>étude P_{US}/P_{MO}</i>

Tableau 5.3. Valeurs des coefficients de l'équation de consommation électrique pour chaque procédé d'extraction

La puissance consommée par le système P_{syst} ne désigne pas la même chose selon l'équipement. Dans le cas de l'EAUS il s'agit de la consommation du réacteur en marche sans émission d'US ainsi que de la consommation de l'ordinateur de contrôle. Pour l'EAMO P_{syst} est la somme de la puissance de l'enceinte MO et de l'interface quand elles sont allumées ainsi que celle du refroidisseur d'eau. Cette dernière dépend en partie de la puissance des MO du fait que plus la puissance est importante, plus le refroidisseur consomme pour refroidir l'eau circulant dans le réfrigérant. Pour l'EAMOUS la puissance se décompose entre celle propre au système US et celle propre au système MO. Elle peut donc prendre la valeur de l'une des deux ou la somme selon les ondes appliquées.

De la même manière que pour le calcul de P dans le tableau 5.2, il peut être remarqué que le calcul de P^* est en accord pour les deux études d'EAMOUS. Si les conditions de l'étude P_{MO}/V ($P_{US} = 0$ W) sont intégrées dans le calcul de P^* de l'étude P_{US}/P_{MO} ($X_{US} = -1,41$) cela donne la même valeur de $P^* = 0,34$ kW. De plus, le terme P^* de l'étude P_{US}/P_{MO} comprend un terme de consommation liée à l'application des US identique à ce qu'il est avant la coupure. En effet, dans ce cas présent, seules les MO sont coupées et les US restent émis en continu durant toute l'extraction.

L'équation 6 présente un terme constant C_{centri} . Il s'agit de la consommation de la centrifugeuse dépendant uniquement du nombre de cycles effectués. La durée d'un cycle est toujours de dix min quelles que soient les conditions de l'extraction mais selon le volume il est possible de devoir effectuer deux cycles. Pour un volume de départ inférieur à 4 L, un seul cycle suffira tandis qu'au-delà de 4 L il faudra faire deux cycles. La consommation électrique de la centrifugeuse s'écrit donc de la manière suivante :

$$C_{centri} = n \cdot 0,19 \quad (\text{Éq. 5.4})$$

avec n le nombre de cycle de centrifugation.

Dans les cas où les extractions ont été réalisées sans assistance d'ondes dans des équipements équivalents seules les consommations liées à l'agitation et la centrifugation sont comptabilisées. L'équation devient donc :

$$CE = C_{centri} + P_{agit} \cdot t = n \cdot 0,19 + P_{agit} \cdot t \quad (\text{Éq. 5.5})$$

Les coefficients des tableaux 5.2 et 5.3 ont été obtenus par la méthode de minimisation de la NRMSD telle que décrite dans le paragraphe 2.7. La NRMSD a été calculée entre les consommations mesurée par l'appareil décrit dans le paragraphe 2.5.1 et les valeurs modélisées. Les valeurs obtenues pour les modèles sont présentées dans le tableau 5.4.

Procédé	EAUS	EAMO	EAMOUS		
Étude	% _{eth} / R / P _{US}	% _{eth} / R / P _{MO}	P _{US} / V	P _{MO} / V	P _{US} / P _{MO}
NRMSD:					
- moyenne	2,5 %	2,7 %	1,1 %	1,8 %	1,4 %
- minimum	1,1 %	0,20 %	0,40 %	0,52 %	0,16 %
- maximum	4,6 %	7,9 %	2,0 %	3,1 %	2,4 %
NRMSD pour la validation	1,4 %	1,5 %	0,52 %	0,68 %	0,35 %

Tableau 5.4. Valeurs des NRMSD entre les valeurs pour chaque étude et les équations de CE correspondantes

La valeur élevée pour la NRMSD maximale de l'EAMO est due aux expériences sans assistance des MO. Pour ces expériences la CE reste très faible ($\leq 0,11$ kWh) et la précision de l'appareil de mesure (0,01) ne permet pas d'observer correctement l'évolution de la consommation. La courbe ainsi obtenue n'apparaît pas très linéaire. De plus, les valeurs atteintes peuvent être jusqu'à 60 fois plus importantes pour les autres expériences ce qui entraîne une perte de précision dans la prédiction des valeurs plus faibles. Si ces cinq expériences (n° 13, n° 19, n° 20, n° 21, n° 22) ne sont pas prises en compte pour le calcul du maximum celui-ci descend à 3,2 %.

Pour le reste des modèles, les valeurs moyennes, maximales et minimales sont satisfaisantes. Chaque expérience de validation présente une valeur de NRMSD proche de la moyenne du modèle et comprise entre les valeurs minimale et maximale. Cela démontre la capacité de prédiction de ces trois modèles.

5.3 Modélisation des cinétiques d'extraction des polyphénols totaux (PT) et de l'activité antioxydante (AA)

D'après la synthèse bibliographique et les études préliminaires plusieurs paramètres peuvent influencer sur la cinétique d'extraction : la vitesse d'agitation, la composition du solvant, la température, le ratio solvant/matière végétale, la granulométrie de la matière végétale et dans le cas des études qui vont suivre l'assistance des ultrasons et des micro-ondes. Tous ces paramètres peuvent avoir des impacts significatifs et des interactions entre eux. Une étude complète de l'intégralité des possibilités serait très longue. Il a donc été nécessaire de faire des choix parmi les paramètres étudiés.

La vitesse d'agitation par exemple n'a pas été étudiée directement. Pour chaque équipement elle a été ajustée visuellement de manière à être suffisante pour maintenir les particules en suspension sans atteindre pour autant le maximum offert par l'équipement. En effet, d'après Pradal et al. [228] l'augmentation de la vitesse d'agitation au-delà de la valeur minimale pour la mise en suspension n'a pas d'effet notable sur la cinétique d'extraction. Cependant, afin de ne pas générer de surconsommation d'énergie il est important de choisir la vitesse la plus faible respectant le critère de mise en suspension.

5.3.1 Choix de l'équation pour les cinétiques d'extraction

Comme présenté dans le paragraphe 1.2.4.2, il existe plusieurs équations phénoménologiques pouvant s'adapter à l'allure des cinétiques d'extraction. Plusieurs arguments présentés dans cette même partie tendent à exclure le modèle diffusionnel pour cette étude. En effet, les graines concassées ne correspondent pas aux conditions d'homogénéité et de conservation au cours de l'extraction de la granulométrie. Cependant, les autres équations proposées sont potentiellement applicables. Ce sont les équations de Peleg [191], du premier ordre [186], de Patricelli [194], de la loi de puissance [229] et d'Elovich [199,200]. Pour les discriminer, les courbes modélisées par ces équations ont été comparées avec chacune des courbes des résultats des expériences du point au centre pour chaque plan d'expériences composites centrés des études d'EAUS, d'EAMO et d'EAMOUS. Ces résultats sont exprimés en rendement en PT (Y_{PT}) et d'AA (Y_{AA}) pour les études d'EAUS et d'EAMO et en concentration de PT (C_{PT}) et AA (C_{AA}) pour l'étude d'EAMOUS. Les valeurs choisies pour les coefficients des équations ont été déterminées par régression des courbes modélisées aux courbes réelles. Chaque point au centre ayant été répété quatre fois, ce sont les moyennes des valeurs expérimentales qui ont servi aux régressions. La figure 5.4 donne un exemple de l'ensemble des modèles tracés pour la courbe expérimentale moyenne des PT des points au centre de l'EAUS. À noter que l'équation d'Elovich a été adaptée en remplaçant t par $t + I$ dans le \ln afin de ne pas avoir de valeur négative en $t = 0$ min.

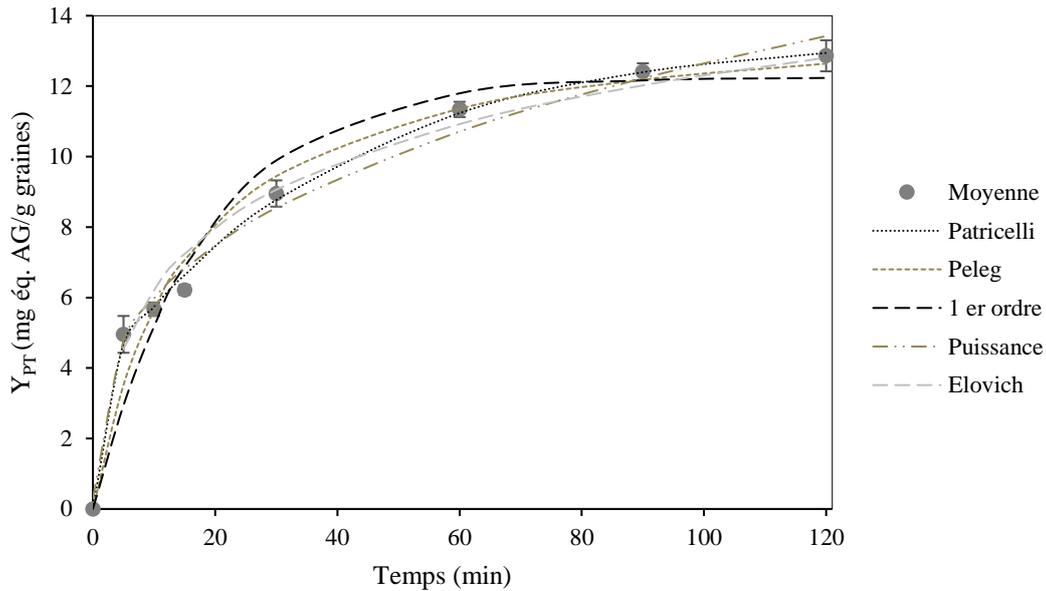


Figure 5.4. Courbe moyenne du Y_{PT} au cours du temps du point au centre du plan d'expériences de l'EAUS et modèles testés

Visuellement, il apparaît que les modèles de puissance et du premier ordre sont incompatibles avec l'allure. En effet, la cinétique du premier ordre tend vers un plateau qui n'est pas atteint expérimentalement au contraire de la loi de puissance qui ne modélise pas l'amorce de plateau.

C'est finalement l'indicateur statistique NRMSD calculé pour chaque modèle qui a permis de choisir définitivement le modèle de Patricelli. En effet, les valeurs présentées dans le tableau 5.5 sont les plus faibles pour ce dernier dans la majorité des cas.

Étude	Y_{PT} EAUS	Y_{AA} EAUS	Y_{PT} EAMO	Y_{AA} EAMO	C_{PT} EAMOUS	C_{AA} EAMOUS
Équation						
Patricelli	1,5 %	1,9 %	3,0 %	4,0 %	2,0 %	3,1 %
Peleg	4,9 %	4,5 %	3,9 %	6,2 %	5,6 %	4,0 %
1^{er} ordre	6,9 %	6,2 %	6,8 %	8,7 %	7,0 %	4,2 %
Loi de puissance	5,7 %	7,6 %	4,4 %	7,7 %	4,8 %	5,3 %
Elovich	3,7 %	4,2 %	2,4 %	4,9 %	7,2 %	12 %

Tableau 5.5. NRMSD entre les valeurs expérimentales et modélisées

Ainsi, à l'exception du Y_{PT} pour l'étude de l'EAMO, c'est l'équation de Patricelli qui permet les plus faibles écarts entre les valeurs modélisées et expérimentales. Il est donc possible de conclure que c'est cette équation qui modélise le mieux la cinétique d'extraction à partir des graines de betteraves. Ce résultat était attendu étant donné qu'il s'agit de l'équation qui a le plus de paramètres parmi celles testées. De plus, la phénoménologie décrite par ce modèle

correspond à la réalité observée pendant les extractions à partir de graines concassées. En effet, comme précisé dans le paragraphe 1.2.4.2, les deux parties de cette équation correspondent à deux étapes appelée « lavage » et diffusion. La première correspond à l'extraction très rapide, dès qu'il y a contact avec le solvant, d'une grande quantité de molécules antioxydantes présentes en surface ou dans les plus fines particules de graines concassées. Cette étape peut être particulièrement influencée par la granulométrie de la matière et l'affinité des biomolécules avec le solvant. Elle est représentée par le terme exponentiel comprenant les coefficients A et K_1 . A est la valeur maximale de la concentration (C_{PT} ou C_{AA}) ou du rendement (Y_{PT} ou Y_{AA}) pouvant être atteinte à cette étape et K_1 la vitesse caractéristique (min^{-1}). La seconde partie correspond à une évolution plus lente de l'extraction du fait de la pénétration progressive du solvant dans les plus grosses particules de graines entraînant la migration des composés d'intérêt vers la phase liquide. Cette étape correspond aux mécanismes d'extraction décrits dans le paragraphe 1.2.4.1. Elle permet d'atteindre des molécules plus difficiles à extraire et peut être facilitée par l'agitation, le chauffage et l'assistance des ondes US et/ou MO. Elle est représentée par le terme exponentiel comprenant les coefficients B et K_2 . B est la valeur maximale de la concentration (C_{PT} ou C_{AA}) ou du rendement (Y_{PT} ou Y_{AA}) pouvant être atteinte à cette étape et K_2 la vitesse caractéristique (min^{-1}).

Par conséquent, les cinétiques d'extraction seront toutes exprimées sous la forme de l'équation 5.6 sauf dans le cas de l'EAUS pour laquelle l'équation a été adaptée pour des raisons exposées dans le paragraphe suivant.

$$G = (A \cdot (1 - e^{(-K_1 \cdot t)}) + B \cdot (1 - e^{(-K_2 \cdot t)})) \quad (\text{Éq. 5.6})$$

avec t le temps d'extraction en min, G une grandeur caractéristique de l'extrait pouvant être soit :

- C_{PT} la concentration en polyphénols totaux en g éq. AG /L ;
- C_{AA} l'activité antioxydante en mM éq. Trolox ;
- Y_{PT} le rendement en polyphénols totaux en mg éq. AG/g graines ;
- Y_{AA} le rendement d'activité antioxydante en μmol éq. Trolox/g graines ;

A et B les valeurs maximales atteintes par la grandeur respectivement pour les étapes de « lavage » et de diffusion exprimées dans la même unité que cette grandeur et K_1 et K_2 les constantes de vitesses respectives de ces deux étapes en min^{-1} .

5.3.2 Extraction assistée par ultrasons (EAUS)

Dans le cas de l'EAUS, le modèle de Patricelli a dû être adapté pour décrire correctement les cinétiques d'extraction de la C_{PT} et de la C_{AA} (ou Y_{PT} et Y_{AA}). En effet, il n'a pas toujours été possible de trouver un modèle satisfaisant avec l'équation de Patricelli classique. Cela peut s'expliquer par le changement de conditions d'extraction entre la phase où les US sont appliqués en continu et la phase discontinue. En effet, pour des raisons de limitation de la CE , aucun

système de contrôle de la température (chauffage ou réfrigération) autre que la régulation de l'assistance des US n'a été utilisé dans l'équipement SinapTec. Comme cela est visible sur la figure 5.2, tant que les US sont appliqués en continu, cela implique que la température augmente progressivement depuis la valeur initiale jusqu'à la valeur de coupure. Tandis que dans la seconde phase, d'application discontinue, la température est quasi constante car elle oscille autour de la température de coupure. Ce changement de condition a rendu la modélisation plus complexe. Afin de prendre en compte cette particularité, l'équation a été modifiée de la même manière que celle précédemment présentée pour la CE (équation 5.3) à l'aide d'un terme conditionnel en fonction de la phase d'extraction. Il s'agit de l'équation 5.7. Ainsi, tant que le temps de coupure (t_c), tel que défini dans le paragraphe 5.2, n'est pas atteint, l'équation reste sous la forme de Patricelli. Une fois ce temps atteint, un nouveau terme exponentiel avec les coefficients C et K_3 remplace celui utilisant les coefficients B et K_2 . Ce morceau de courbe prend pour point de départ le point atteint au moment de la coupure ce qui nécessite l'ajout du terme constant D tel que défini dans l'équation 5.7. Pour des raisons de facilité de modélisation, les coefficients A , B et C ont été exprimés dans un premier temps sous la forme d'un rendement idéal ne prenant pas en compte les pertes de solvant variables selon R . Il s'agit d'un rendement hypothétique pour le cas où l'intégralité du volume de solvant initial serait récupérée à la fin de l'extraction. Pour obtenir les résultats en concentrations (C_{PT} ou C_{AA}) il est donc nécessaire de diviser l'expression par le ratio R .

$$\left. \begin{array}{l} C_{PT} \\ ou \\ C_{AA} \end{array} \right\} = \frac{1}{R} \cdot \left(A \cdot (1 - e^{(-K_1 \cdot t)}) + \begin{cases} B \cdot (1 - e^{(-K_2 \cdot t)}) & si \ t \leq t_c \\ C \cdot (1 - e^{(-K_3 \cdot (t-t_c))}) + D & si \ t > t_c \end{cases} \right) \quad (\text{Éq. 5.7})$$

$$\text{avec } D = B \cdot (1 - e^{(-K_2 \cdot t_c)})$$

avec t le temps d'extraction en min, C_{PT} la concentration en PT en g éq. AG/L, C_{AA} l'AA en mM éq. Trolox, A , B , C , K_1 , K_2 et K_3 les coefficients tels que définis dans le tableau 5.6 et R le ratio solvant/graines en L/kg.

A la manière décrite dans le paragraphe 2.7, chaque paramètre de l'équation 5.7 a été exprimé sous la forme d'une équation polynomiale des indices (X_{eth} , X_R et X_{US}) correspondants aux paramètres d'entrée ($\%_{eth}$, R et P_{US}). Ces équations sont indiquées pour chaque paramètre (A , K_1 , B , K_2 , C et K_3) de chaque modèle (C_{PT} ou C_{AA}) de l'EAUS dans le tableau 5.6.

Modèle	Rendement idéal en PT (mg éq. AG/g)	Rendement idéal d'AA (μ mol éq. Trolox/g)
A	$3,44-0,0354X_{eth}+0,318X_R-0,597X_{eth}^2$	$22,0+0,652X_{eth}+1,01X_R-5,31X_{eth}^2$
K₁	$3,30+0,821X_{eth}+0,817X_{US}$	$4,44+0,824X_{eth}+1,37X_{US}$
B	$15,9-0,712X_{eth}+0,943X_R+2,80X_{US}$ $+0,586X_RX_{US}-3,21X_{eth}^2$	$116-5,83X_{eth}+6,50X_R+16,1X_{US}$ $+3,05X_RX_{US}-25,6X_{eth}^2$
K₂	$0,0106+0,00740X_{eth}+0,00441X_{US}$ $+0,000968X_{eth}X_{US}+0,00262X_{eth}^2$	$0,00968+0,00650X_{eth}+0,00457X_{US}$ $+0,00168X_{eth}X_{US}+0,00164X_{eth}^2$
C	$6,79-1,06X_{eth}+0,923X_{US}$ $+0,0984X_{eth}X_R-0,700X_{eth}X_{US}-$ $1,35X_{eth}^2$	$52,3-3,22X_{eth}+1,20X_{US}+4,97X_{eth}X_R$ $-4,60X_{eth}X_{US}-11,1X_{eth}^2$
K₃	$0,0117+0,0149X_{eth}+0,00272X_R-$ $0,00189X_{US}$ $-0,00149X_RX_{US}+0,00636X_{eth}^2$	$0,00802+0,00908X_{eth}+0,000573X_R$ $-0,00164X_{US}-$ $0,000134X_RX_{US}+0,00389X_{eth}^2$
NRMSD:		
- moyenne	5,2 %	8,0 %
- minimum	0,98 %	1,5 %
- maximum	14 %	18 %
NRMSD pour la validation	5,9 %	8,3 %

Tableau 5.6. Expressions polynomiales pour les coefficients **A**, **B**, **K₁** et **K₂** des équations de C_{PT} et de C_{AA} et valeurs des NRMSD correspondants pour la modélisation de l'EAUS

Une expérience de validation a été effectuée aux conditions : $\%_{eth} = 64$ % (vol.), $R = 35/1$ L/kg et $P_{US} = 385$ W. Les points expérimentaux et la courbe modélisée sont visibles sur la figure 5.5. Les NRMSD ont été calculées entre les valeurs expérimentales et modélisées. Les valeurs obtenues, 5,2 % pour la C_{PT} et 8,0 % pour la C_{AA} , sont satisfaisantes car proches des NRMSD moyennes des modèles, 5,9 % pour la C_{PT} et 8,3 % pour la C_{AA} . Elles sont aussi comprises entre les valeurs minimales et maximales des modèles, de 0,98 % à 14 % pour la C_{PT} et de 1,5 % à 18 % pour la C_{AA} .

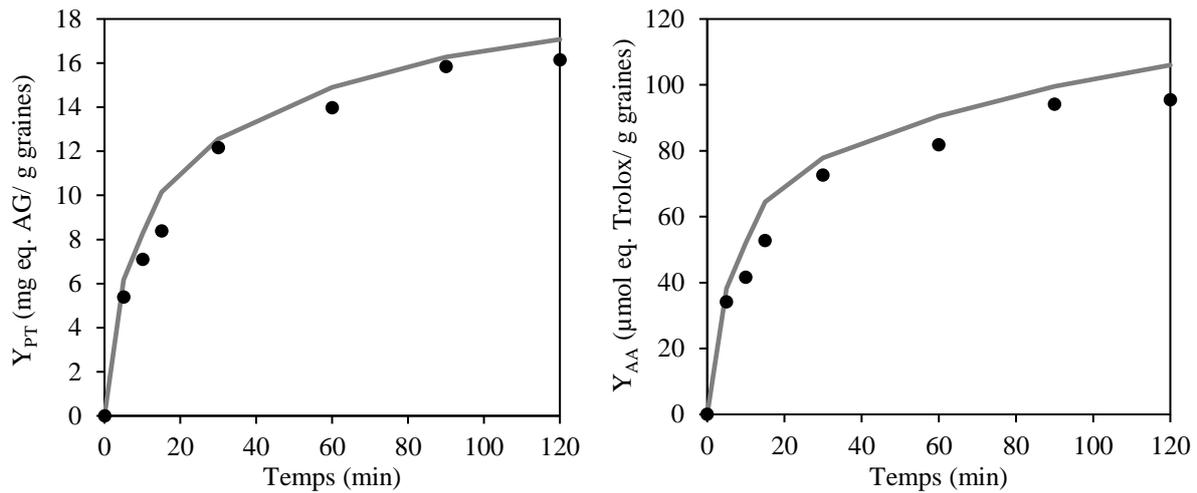


Figure 5.5. Courbes modélisées et points expérimentaux pour la concentration de PT et l'AA de l'expérience de validation du PE d'EAUS

Il est important de noter que le volume réellement récupéré à la fin de l'extraction (V_f) n'est pas le même que celui introduit au départ (V). En effet, une partie du solvant est absorbé par les graines et ne peut pas être récupéré à la fin de l'extraction tel que le procédé a été conçu. Ce volume dépend du ratio (R) selon l'équation suivante :

$$V_f = \frac{0,7 \cdot V}{R^{-0,074}} \quad (\text{Éq. 5.8})$$

avec V le volume initial en L et R le ratio en L/kg

Cette équation a été obtenue en mesurant le volume final obtenu pour différents ratios et en modélisant la relation entre ceux-ci en minimisant les écarts entre les valeurs mesurées et modélisées.

Ainsi, le rendement réel prend la forme de l'équation suivante :

$$\left. \begin{array}{l} Y_{PT} \\ \text{ou} \\ Y_{AA} \end{array} \right\} = \frac{V_f}{V} \cdot \left(A \cdot (1 - e^{(-K_1 \cdot t)}) + \begin{cases} B \cdot (1 - e^{(-K_2 \cdot t)}) & \text{si } t \leq t_c \\ C \cdot (1 - e^{(-K_3 \cdot (t-t_c))}) + D & \text{si } t > t_c \end{cases} \right) \quad (\text{Éq. 5.9})$$

$$\text{avec } D = B \cdot (1 - e^{(-K_2 \cdot t_c)})$$

avec t le temps d'extraction en min, Y_{PT} le rendement en PT en mg eq. AG/g graines, Y_{AA} le rendement d'AA en $\mu\text{mol eq. Trolox/g graines}$, A , B , C , K_1 , K_2 et K_3 les coefficients tels que définis dans le tableau 5.6, V le volume initial en L et V_f le volume final en L.

Ainsi, il est simple de passer du rendement à la concentration et inversement selon les besoins des scénarios modélisés par la suite. Il serait aussi possible d'exprimer les résultats en quantités (masse de PT et quantité de matière d'AA) en multipliant la concentration par le volume final (V_f).

5.3.3 Extraction assistée par micro-ondes (EAMO)

L'équation utilisée pour la modélisation des cinétiques d'extraction de l'EAMO est celle de l'équation 5.7 dans le cas avant le temps de coupure. En effet, avec cet équipement il n'y a pas de nécessité d'interrompre les MO du fait de la réfrigération des vapeurs. De plus, la température atteint au bout de quelques minutes la température d'ébullition du solvant. Il n'y a donc pas de transition distincte entre une phase d'augmentation de la température et une phase de température constante pendant l'étape de diffusion. La courte phase d'augmentation de la température a lieu en même temps que la phase de « lavage ». Enfin, il a été possible de modéliser correctement sans ajouter de troisième terme donc il n'y avait pas de raison de le faire. La démarche étant de toujours essayer d'avoir un nombre minimal de coefficients.

De la même façon que pour l'EAUS les coefficients (A , K_1 , B et K_2) ont été obtenus sur la base des résultats exprimés en rendements avant d'appliquer la division par le ratio (R) à l'ensemble pour revenir sur des résultats exprimés en concentration. L'équation pour calculer le volume récupéré (V_f) est la même que pour l'EAUS (équation 5.8). Le tableau suivant (5.7) résume l'ensemble des fonctions polynomiales retenues pour ces modèles.

Modèle	Rendement idéal en PT (mg éq. AG/g)	Rendement idéal d'AA (μ mol éq. Trolox/g)
A	$4,33+1,80X_{eth}+0,208X_R-0,894X_{eth}^2-0,615 X_{eth}^3$	$24,2+14,5X_{eth}-0,762X_R-5,44X_{eth}^2-3,98X_{eth}^3$
K_1	20,0	20,0
B	$13,4+2,97X_{eth}+0,184X_R-0,340X_{eth}X_R-2,86X_{eth}^2-1,23X_{eth}^3$	$72,4+16,6X_{eth}+2,92X_R-1,40X_{eth}X_R-18,5X_{eth}^2-5,95X_{eth}^3$
K_2	$0,0483+0,0161X_{MO}-0,00712X_{eth}^2$	$0,0509+0,0225X_{MO}-0,00445X_{eth}^2$
NRMSD:		
- moyenne	7,0 %	10 %
- minimum	2,1 %	4,3 %
- maximum	18 %	21 %
NRMSD pour la validation	7,6 %	8,1 %

Tableau 5.7. Expressions polynomiales pour les coefficients A , B , K_1 et K_2 des équations de C_{PT} et de C_{AA} et valeurs des NRMSD correspondants pour la modélisation de l'EAMO

Il peut être noté qu'à la différence du modèle précédent les équations utilisent l'indice X_{eth} au cube. En effet, l'introduction de ce terme a permis de réduire considérablement le nombre de coefficients totaux des modèles ainsi que de mieux ajuster les NRMSD. Cela s'explique par le fait que l'effet de la teneur du solvant n'est ni linéaire ni parabolique. Comme vu dans la partie Sélection du coproduit, l'allure présente des minima aux valeurs extrêmes ($\%_{eth} = 0$ ou 100% (vol.)) et un maximum aux alentours de $50 - 70\%$ (vol.). L'allure n'est donc pas symétrique et est mieux décrite par une fonction polynomiale du troisième degré que du second degré.

Une expérience de validation a été réalisée aux conditions : $\%_{eth} = 48$ % (vol.), $R = 35/1$ L/kg et $P_{MO} = 616$ W. Les valeurs de NRMSD obtenues pour cette expérience sont de 7,6 % pour la C_{PT} et 8,1 % pour la C_{AA} , ce qui est proche des valeurs moyennes des modèles, 7,0 % pour la C_{PT} et 10,3 % pour la C_{AA} et compris entre les valeurs minimales et maximales, de 2,1 % à 18 % pour la C_{PT} et de 4,3 % à 21 % pour la C_{AA} .

5.3.4 Extraction assistée par micro-ondes/ultrasons (EAMOUS)

L'objectif de cette étude a été de modéliser les effets combinés et indépendants des MO et des US dans un même équipement. L'équipement utilisé est présenté dans le paragraphe 2.3.5. Il présente deux spécificités par rapport aux équipements précédents. Il est possible d'étudier plusieurs volumes (V) et il n'est pas possible d'étudier plusieurs compositions de solvant ($\%_{eth}$), seule l'eau pure peut y être utilisée.

Il était donc possible de travailler sur quatre paramètres : le volume (V), la puissance US (P_{US}), la puissance MO (P_{MO}) et le ratio (R). Le ratio n'a pas été retenu comme paramètre pour cette étude car il a été suffisamment étudié au cours des deux études précédentes. Il a été fixé à 20/1. De plus cela a permis d'éliminer la variation du volume final en fonction du ratio. Ce dernier a été mesuré toujours égal à 88 % du volume initial ce qui est proche de la valeur obtenue avec l'équation 5.8 pour un ratio de 20/1 : 87 %.

Les trois paramètres retenus ont été étudiés deux à deux selon les plans d'expériences présentés dans le paragraphe 2.3.5 et dont les paramètres variés et fixés sont rappelés dans le tableau 5.1, de manière à pouvoir observer leurs effets et leurs éventuelles interactions. Les deux premières études mettant en relation le volume et la puissance US ou MO ont non seulement permis d'observer les relations entre la densité de puissance et les résultats d'extraction mais aussi de caractériser les conditions d'utilisation optimale de l'équipement et ainsi retenir le volume optimal pour l'étude qui a suivi. Cette dernière, mettant en relations les puissances US et MO avait pour objectif d'évaluer l'intérêt d'associer ces deux technologies.

Du fait de l'absence de variation du ratio, les paramètres des modèles ont pu être exprimés directement en concentration. C'est donc l'équation de Patricelli non modifiée présentée en équation 5.6 qui est considérée pour exprimer C_{PT} et C_{AA} pour les trois modèles suivants.

Pour transformer ces équations de concentration en équations de rendements, il faut prendre en compte le volume finale (V_f) et non l'initial (V). Sa valeur est de 88 % de V . Le calcul pour passer de la concentration au rendement est le suivant :

$$\begin{aligned} \text{rendement} &= \frac{V_f}{m} * \text{concentration} = 0,88 * R * \text{concentration} \\ &= 17,6 * \text{concentration} \end{aligned} \quad (\text{Éq. 5.10})$$

avec V_f le volume final, m la masse de graines initiale et R le ratio en L/kg

De la même manière, pour exprimer les résultats en quantités (masse de PT et quantité de matière d'AA) il faut multiplier la concentration par V_f .

5.3.4.1 Étude de l'effet du remplissage et de la densité de puissance US

Pour l'étude des paramètres V et P_{US} , les valeurs de C_{PT} et C_{AA} sont exprimées sous la forme du modèle de Patricelli présenté dans l'équation 5.6. Les coefficients A et B sont eux aussi directement calculés en concentration. Aucune coupure des ondes n'intervient sur la totalité du domaine expérimental ($t = 0 - 120$ min, $V = 0,6 - 6$ L et $P_{US} = 20 - 200$ W). Les paramètres A , K_1 , B et K_2 des modèles retenus s'écrivent sous les formes polynomiales du tableau suivant :

Modèle	Polyphénols totaux (mg éq. AG/L)	Activité antioxydante (μ mol éq. Trolox/L)
A	$85,2+24,0X_{US}$	$209-27,7X_{US}$
K_1	2,07	2,83
B	$70,1-10,6X_V+24,4X_{US}$	$712-207X_V+147X_{US}$
K_2	$0,0172-0,0104X_{US}$	$0,00351+0,000873X_{US}$
NRMSD:		
- moyenne	7,2 %	5,4 %
- minimum	3,9 %	1,3 %
- maximum	14 %	8,3 %
NRMSD pour la validation	2,7 %	3,6 %

Tableau 5.8. Expressions polynomiales pour les coefficients A , B , K_1 et K_2 des équations de C_{PT} et C_{AA} et valeurs des NRMSD correspondants pour l'étude du remplissage et de la densité de puissance US

Pour ce modèle, les valeurs des NRMSD moyennes, minimales et maximales sont correctes. L'expérience de validation a été réalisée aux conditions suivantes : $V = 6,0$ L et $P_{US} = 100$ W. La NRMSD de la validation pour la C_{PT} (2,7 %) est inférieure à la valeur maximale du modèle (14 %). De même pour la C_{AA} (3,6 % < 8,3 %). L'objectif de cette étude n'étant pas de prédire les résultats avec précision mais d'observer les tendances liées aux variations du volume et de la puissance des US ce modèle est suffisant.

Il est important de noter que le plan d'expériences utilisé étant un plan factoriel il n'aurait pas été possible d'autoriser des termes carrés ou cubiques dans les équations polynomiales. En effet, comme expliqué dans le paragraphe 1.2.4.1, les plans factoriels ne permettent de calculer que les effets de premier ordre et les interactions. Si les effets du premier ordre sont bien plus élevés que ceux des interactions alors il est possible de conclure que le plan choisi est suffisant [182]. Ce qui est le cas pour cette étude car aucun coefficient d'interaction n'a atteint une valeur significative.

5.3.4.2 Étude de l'effet du remplissage et de la densité de puissance MO

Le modèle pour la C_{PT} et la C_{AA} pour l'étude des paramètres V et P_{MO} est celui de Patricelli présenté dans l'équation 5.6. Les valeurs des coefficients A et B sont directement calculées en concentration. Malgré le fait que des coupures des MO surviennent sous certaines conditions afin de réguler la température, il n'était pas raisonnable d'ajouter un troisième terme comme pour l'équation 5.7 du fait du faible nombre d'expériences réalisées pour cette étude. En effet, il est important de conserver un ratio nombre de données/nombre de paramètres suffisamment élevé. Les paramètres A , K_1 , B et K_2 des modèles retenus s'écrivent sous les formes polynomiales du tableau suivant :

Modèle	Polyphénols totaux (mg éq. AG/L)	Activité antioxydante (μ mol éq. Trolox/L)
A	$72,5+10,2X_V+7,07X_{MO}$	$142-46,0X_{MO}$
K_1	5,00	5,00
B	$223-25,5X_V$	$1,13.10^3+249X_{MO}$
K_2	$0,0114+0,00697X_{MO}$	$0,0117-0,00103X_V$ $+0,00461X_{MO}$
NRMSD:		
- moyenne	5,5 %	8,5 %
- minimum	0,63 %	2,8 %
- maximum	8,5 %	14 %
NRMSD pour la validation	7,2 % (5,2 %*)	10 % (7,0 %*)

Tableau 5.9. Expressions polynomiales pour les coefficients A , B , K_1 et K_2 des équations de C_{PT} et C_{AA} et valeurs des NRMSD correspondants pour l'étude du remplissage et de la densité de puissance MO (valeurs corrigées*)

La validation ne présente pas une bonne corrélation avec le modèle bien que les valeurs des NRMSD pour la C_{PT} et la C_{AA} (7,2 % et 10 %) restent inférieures aux maximas respectifs (8,5 % et 14 %). La visualisation graphique des points relevés, telle que présentée en figure 5.6, semble indiquer que celui à 90 min est probablement surestimé. L'élimination de ce dernier a fait descendre les valeurs des NRMSD à 5,2 % pour la C_{PT} et 7,0 % pour la C_{AA} (valeurs corrigées*)

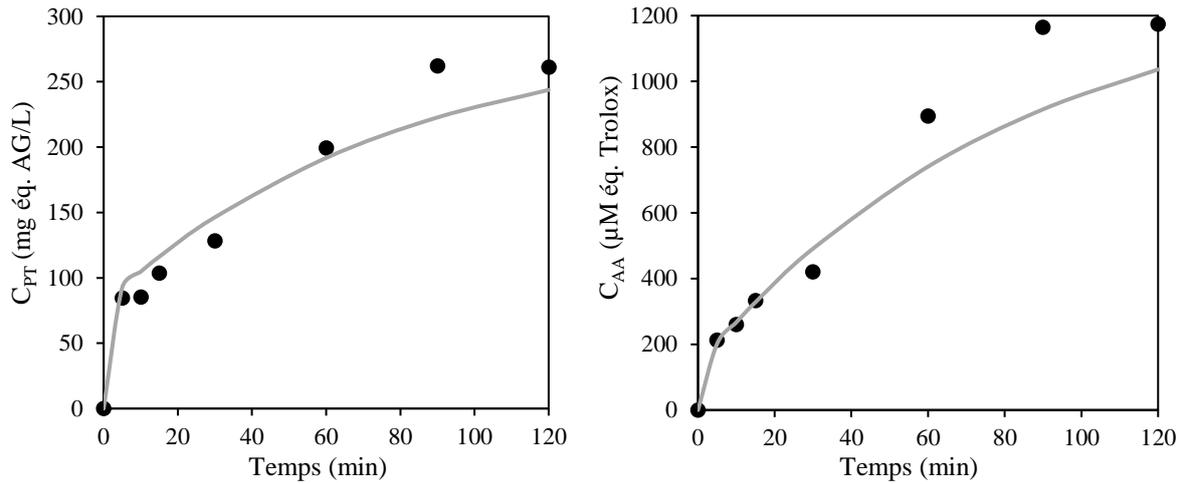


Figure 5.6. Courbes modélisées et points expérimentaux pour la concentration de PT et l'AA de l'expérience de validation du PE d'EAMOUS avec les paramètres V/P_{MO}

Encore une fois, cette étude à un objectif d'appréciation des tendances et non pas de prédiction. De plus, comme pour le modèle précédent les effets des interactions ne sont pas significatifs par rapport à ceux du premier ordre ce qui confirme le bon choix du plan d'expériences. Ce modèle sera donc suffisant pour cet objectif.

5.3.4.3 Étude de l'EAMOUS

Le modèle pour la C_{PT} et la C_{AA} pour l'étude des paramètres P_{US} et P_{MO} est celui de Patricelli présenté dans l'équation 5.6. Les valeurs des coefficients A et B sont directement calculées en concentration. Il aurait pu être justifié d'ajouter un troisième terme à la manière de l'équation 5.7 afin de différencier les étapes avant et après coupure des MO. Cependant, la modélisation est très satisfaisante sans l'ajout de ce terme. Les coefficients A , K_1 , B et K_2 des modèles retenus s'écrivent sous les formes polynomiales du tableau suivant :

Modèle	Polyphénols totaux (mg éq. AG/L)	Activité antioxydante (μ mol éq. Trolox/L)
<i>A</i>	70,1-11,5 X_{MO}	140-59,9 X_{MO}
<i>K₁</i>	0,547	0,358
<i>B</i>	258	1,40.10 ³
<i>K₂</i>	0,0159+0,0101 X_{MO} +0,00168 X_{US} +0,000609 $X_{MO}X_{US}$	0,0152+0,00981 X_{MO} +0,00231 X_{US} +0,00112 $X_{MO}X_{US}$
NRMSD:		
- moyenne	3,3 %	5,4 %
- minimum	1,5 %	3,0 %
- maximum	5,8 %	8,1 %
NRMSD pour la validation	1,6 %	4,5 %

Tableau 5.10. Expressions polynomiales pour les coefficients *A*, *B*, *K₁* et *K₂* des équations de *C_{PT}* et *C_{AA}* et valeurs des NRMSD correspondants pour la modélisation de l'EAMOUS

Les modèles obtenus présentent des valeurs de NRMSD moyennes (3,3 % pour la *C_{PT}* et 5,4 % pour la *C_{AA}*) satisfaisantes. L'intervalle de variation des NRMSD pour la *C_{PT}* ou la *C_{AA}* est faible et les valeurs calculées pour l'expérience de validation sont incluses dans ces intervalles respectivement. Seuls huit coefficients de régression ont présenté des effets significatifs et ont été conservés pour chacun des modèles.

Bien que les effets du second ordre ne se soient pas avérés significatifs, les effets d'interactions observés pour l'équation du coefficient *K₂* ne sont pas suffisamment faibles par rapport aux effets du premier ordre pour conclure qu'un plan factoriel aurait été suffisant comme pour les deux études précédentes. En effet, pour le *K₂* de la *C_{PT}*, la valeur de l'effet d'interaction atteint 36 % de l'effet de la puissance des US (effet du premier ordre le plus faible) et pour la *C_{AA}* l'interaction atteint 48 % de l'effet de la puissance des US.

5.4 Modélisation des cinétiques d'impacts environnementaux

Dans la manière de réaliser l'ACV il a été choisi de répartir les flux et par conséquent les impacts qu'ils génèrent entre cinq étapes du cycle de vie : Équipements, Transports, Matières premières, Extraction et Fin de vie. Les IE sont modélisés par des équations polynomiales dont les variables peuvent être selon la catégorie et l'étude : le temps d'extraction (*t*), le pourcentage d'éthanol (*%_{eth}*), le ratio (*R*) et/ou la consommation électrique (*CE*). Les coefficients de ces équations ont été déterminés en faisant varier les paramètres d'entrée et en calculant l'effet sur le résultat renvoyé par le logiciel Simapro. En effet, les relations étant linéaires ou inverses, quelques points suffisent pour retrouver les coefficients directeurs et ainsi extraire les équations du logiciel.

5.4.1 Impacts pour l'étape : Équipements

Il a été vu dans le chapitre Données d'inventaire de cycle de vie (chapitre 4) que les IE générés par les équipements sont ramenés au temps d'utilisation par un calcul d'allocation massique. Les IE sont donc des fonctions linéaires du temps avec un terme constant en plus pour l'utilisation de la centrifugeuse dont la durée ne varie pas en fonction du temps d'extraction mais de la quantité d'extrait obtenu. Les équations sont donc de la forme suivante avec un coefficient $A_{eq.}$ propre à chaque équipement d'extraction et un coefficient $B_{eq.}$ invariant mais multiplié par le nombre de cycles nécessaire pour centrifuger tout l'extrait :

$$IE_{eq} = A_{eq} \cdot t + n \cdot B_{eq} \quad (\text{Éq. 5.11})$$

avec t le temps d'extraction en min, n le nombre de cycle de centrifugation (un seul pour l'EAUS et l'EAMO et deux pour l'EAMOUS) et $A_{eq.}$ et $B_{eq.}$ prenant les valeurs suivantes selon l'équipement et l'IE :

Coefficients		$A_{eq.}$						$B_{eq.}$
Impacts environnementaux (IE)	Équipements	EAUS	EAUS simplifié	EAMO	EAMO simplifié	EAMOUS	EAMOUS simplifié	Centrifugeuse (1 cycle)
	Unités							
Changement climatique	kg éq. CO ₂	4,96.10 ⁻⁴	6,27.10 ⁻⁵	5,03.10 ⁻³	1,16.10 ⁻⁵	1,80.10 ⁻³	4,37.10 ⁻⁴	1,35.10 ⁻²
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg éq. CFC-11	5,00.10 ⁻¹⁰	6,37.10 ⁻¹²	5,75.10 ⁻⁸	1,42.10 ⁻¹²	1,52.10 ⁻⁸	1,13.10 ⁻⁸	9,04.10 ⁻¹⁰
Toxicité humaine, effets non cancérogènes	UCTh	1,51.10 ⁻⁹	1,39.10 ⁻¹⁰	5,76.10 ⁻⁹	4,99.10 ⁻¹¹	2,83.10 ⁻⁹	1,43.10 ⁻¹⁰	1,26.10 ⁻⁸
Toxicité humaine, effets cancérogènes	UCTh	2,11.10 ⁻¹⁰	5,91.10 ⁻¹¹	1,26.10 ⁻⁹	5,39.10 ⁻¹²	8,87.10 ⁻¹⁰	1,67.10 ⁻¹¹	1,07.10 ⁻⁸
Emission de particules	kg éq. PM2,5	5,78.10 ⁻⁷	7,57.10 ⁻⁸	3,46.10 ⁻⁶	1,35.10 ⁻⁸	1,74.10 ⁻⁶	5,71.10 ⁻⁸	1,99.10 ⁻⁵
Radiations ionisantes affectant la santé humaine	kBq éq. ²³⁵ U	7,23.10 ⁻⁵	1,20.10 ⁻⁵	2,48.10 ⁻⁴	1,69.10 ⁻⁶	1,96.10 ⁻⁴	1,11.10 ⁻⁵	1,92.10 ⁻³
Radiations ionisantes affectant l'écosystème	UCTe	1,79.10 ⁻¹⁰	2,84.10 ⁻¹¹	6,33.10 ⁻¹⁰	4,01.10 ⁻¹²	4,88.10 ⁻¹⁰	2,38.10 ⁻¹¹	4,80.10 ⁻⁹
Formation d'ozone photochimique	kg éq. COVNM	2,16.10 ⁻⁶	2,34.10 ⁻⁷	1,01.10 ⁻⁵	5,01.10 ⁻⁸	5,23.10 ⁻⁶	2,82.10 ⁻⁷	4,50.10 ⁻⁵
Acidification	moles éq. H ⁺	4,22.10 ⁻⁶	5,72.10 ⁻⁷	2,72.10 ⁻⁵	1,34.10 ⁻⁷	1,19.10 ⁻⁵	6,25.10 ⁻⁷	1,05.10 ⁻⁴
Eutrophisation des terres	moles éq. N	6,30.10 ⁻⁶	8,57.10 ⁻⁷	3,38.10 ⁻⁵	1,73.10 ⁻⁷	1,71.10 ⁻⁵	1,05.10 ⁻⁶	1,58.10 ⁻⁴
Eutrophisation des eaux douces	kg éq. P	9,43.10 ⁻⁷	6,95.10 ⁻⁸	3,16.10 ⁻⁶	2,92.10 ⁻⁸	1,60.10 ⁻⁶	9,25.10 ⁻⁸	6,11.10 ⁻⁶
Eutrophisation marine	kg éq. N	1,36.10 ⁻⁶	2,95.10 ⁻⁷	6,19.10 ⁻⁶	4,11.10 ⁻⁸	3,27.10 ⁻⁶	3,68.10 ⁻⁷	3,10.10 ⁻⁵
Ecotoxicité des eaux douces	UCTe	7,08.10 ⁻²	2,06.10 ⁻²	3,04.10 ⁻¹	1,31.10 ⁻³	1,23.10 ⁻¹	4,02.10 ⁻³	4,48.10 ⁻¹
Occupation des terres	deficit en kg éq. C	8,67.10 ⁻⁴	1,73.10 ⁻⁴	3,57.10 ⁻³	2,50.10 ⁻⁵	2,65.10 ⁻³	2,20.10 ⁻⁴	2,89.10 ⁻²
Appauvrissement des ressources en eau	m ³ éq. eau	-9,31.10 ⁻⁷	-7,89.10 ⁻⁸	-1,54.10 ⁻⁵	-1,18.10 ⁻⁸	-1,78.10 ⁻⁶	-4,33.10 ⁻⁸	-1,14.10 ⁻⁵
Appauvrissement en ressources minérales, fossiles et renouvelables	kg éq. Sb	2,74.10 ⁻⁷	3,63.10 ⁻⁸	2,65.10 ⁻⁶	8,68.10 ⁻⁹	1,31.10 ⁻⁶	3,52.10 ⁻⁸	6,93.10 ⁻⁶

Tableau 5.11. Valeurs des coefficients de l'équation 5.11 pour chaque IE générés par l'utilisation des équipements

5.4.2 Impacts pour l'étape : Transports

L'étape Transport concerne les IE liés à l'acheminement des graines et de l'éthanol sur le site où est réalisé le procédé d'extraction. Les impacts dépendent donc des masses utilisées par rapport aux masses totales transportées sur un nombre de kilomètres donné via un calcul d'allocation dont les valeurs constantes se retrouvent intégrées dans les coefficients multiplicateurs (A_t et B_t). Pour l'éthanol cette masse se détermine en multipliant le pourcentage ($\%_{eth}$) par le volume total de solvant (V) et la masse volumique (μ_{eth}) constante (intégrée dans le coefficient A_t). Pour les graines, il faut diviser le volume (V) par le ratio (R). Les équations correspondantes sont donc de la forme polynomiale suivante avec les paramètres variants $\%_{eth}$, V et R :

$$IE_t = V \cdot \left(A_t \cdot \%_{eth} + \frac{B_t}{R} \right) \quad (\text{Éq. 5.12})$$

avec $\%_{eth}$ le pourcentage d'éthanol, V le volume de solvant en L, R le ratio en L/kg et A_t et B_t prenant les valeurs suivantes selon l'IE :

Coefficients		A_t	B_t
Impacts environnementaux (IE)		Ethanol	Graines
	Transports Unités		
Changement climatique	kg éq. CO ₂	8,04.10 ⁻²	2,06.10 ⁰
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg éq. CFC-11	1,48.10 ⁻⁸	3,43.10 ⁻⁷
Toxicité humaine, effets non cancérigènes	UCTh	2,09.10 ⁻⁸	6,79.10 ⁻⁷
Toxicité humaine, effets cancérigènes	UCTh	2,50.10 ⁻⁹	1,46.10 ⁻⁷
Emission de particules	kg éq. PM _{2,5}	5,42.10 ⁻⁵	2,08.10 ⁻³
Radiations ionisantes affectant la santé humaine	kBq éq. ²³⁵ U	6,72.10 ⁻³	1,85.10 ⁻¹
Radiations ionisantes affectant l'écosystème	UCTe	3,84.10 ⁻⁸	8,95.10 ⁻⁷
Formation d'ozone photochimique	kg éq. COVNM	6,24.10 ⁻⁴	6,58.10 ⁻³
Acidification	moles éq. H ⁺	5,63.10 ⁻⁴	8,99.10 ⁻³
Eutrophisation des terres	moles éq. N	2,26.10 ⁻³	1,96.10 ⁻²
Eutrophisation des eaux douces	kg éq. P	5,90.10 ⁻⁶	3,85.10 ⁻⁴
Eutrophisation marine	kg éq. N	2,23.10 ⁻⁴	2,85.10 ⁻³
Ecotoxicité des eaux douces	UCTe	6,75.10 ⁻¹	7,48.10 ¹
Occupation des terres	deficit en kg éq. C	3,17.10 ⁻¹	5,62.10 ⁰
Appauvrissement des ressources en eau	m ³ éq. eau	-7,11.10 ⁻⁶	-7,51.10 ⁻⁴
Appauvrissement en ressources minérales, fossiles et renouvelables	kg éq. Sb	5,30.10 ⁻⁶	4,35.10 ⁻⁴

Tableau 5.12. Valeurs des coefficients de l'équation 5.12 pour chaque IE générés par les transports de matières premières

5.4.3 Impacts pour l'étape : Matières premières

Les IE de l'étape Matières premières sont ceux générés par la production des solvants (éthanol et eau déminéralisée) ainsi que par la préparation des graines (concassage). De la même manière que pour l'étape Transports, les impacts dépendent des masses utilisées. Les équations de l'étape Matières premières sont donc de forme polynomiale avec les paramètres variants $\%_{eth}$, V et R . Elles comprennent un terme constant supplémentaire C_{mp} représentant les impacts dans le cas où le solvant est uniquement composé d'eau tandis que A_{mp} est le facteur d'augmentation des IE lié à l'utilisation de l'éthanol par rapport au cas avec uniquement de l'eau. L'ensemble donne la forme suivante :

$$IE_{mp} = V \cdot \left(A_{mp} \cdot \%_{eth} + \frac{B_{mp}}{R} + C_{mp} \right) \quad (\text{Éq. 5.13})$$

avec $\%_{eth}$ le pourcentage d'éthanol, V le volume de solvant en L, R le ratio en L/kg et A_{mp} , B_{mp} et C_{mp} prenant les valeurs suivantes selon l' IE :

Coefficients		A_{mp}	B_{mp}	C_{mp}
Matières premières		Solvant	Graines	Solvant
Impacts environnementaux (IE)	Unités			
Changement climatique	kg éq. CO ₂	9,67.10 ⁻¹	2,26.10 ⁻⁵	1,56.10 ⁻³
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg éq. CFC-11	2,78.10 ⁻⁸	1,87.10 ⁻¹²	5,75.10 ⁻¹⁰
Toxicité humaine, effets non cancérogènes	UCTh	1,05.10 ⁻⁷	4,19.10 ⁻¹¹	5,46.10 ⁻¹⁰
Toxicité humaine, effets cancérogènes	UCTh	2,79.10 ⁻⁸	3,80.10 ⁻¹¹	2,38.10 ⁻¹⁰
Emission de particules	kg éq. PM _{2,5}	4,92.10 ⁻⁴	2,10.10 ⁻⁸	1,50.10 ⁻⁶
Radiations ionisantes affectant la santé humaine	kBq éq. ²³⁵ U	2,13.10 ⁻²	5,21.10 ⁻⁶	3,33.10 ⁻⁴
Radiations ionisantes affectant l'écosystème	UCTe	6,66.10 ⁻⁸	1,15.10 ⁻¹¹	7,94.10 ⁻¹⁰
Formation d'ozone photochimique	kg éq. COVNM	4,89.10 ⁻³	6,22.10 ⁻⁸	4,93.10 ⁻⁶
Acidification	moles éq. H ⁺	4,30.10 ⁻³	1,63.10 ⁻⁷	1,21.10 ⁻⁵
Eutrophisation des terres	moles éq. N	7,99.10 ⁻³	2,33.10 ⁻⁷	1,70.10 ⁻⁵
Eutrophisation des eaux douces	kg éq. P	3,69.10 ⁻⁴	1,17.10 ⁻⁸	6,31.10 ⁻⁷
Eutrophisation marine	kg éq. N	9,02.10 ⁻⁴	7,70.10 ⁻⁸	3,96.10 ⁻⁶
Ecotoxicité des eaux douces	UCTe	4,09.10 ⁰	1,06.10 ⁻³	3,34.10 ⁻²
Occupation des terres	deficit en kg éq. C	4,78.10 ⁻¹	5,68.10 ⁻⁵	1,73.10 ⁻³
Appauvrissement des ressources en eau	m ³ éq. eau	8,04.10 ⁻⁴	-3,89.10 ⁻⁹	1,60.10 ⁻⁴
Appauvrissement en ressources minérales, fossiles et renouvelables	kg éq. Sb	2,46.10 ⁻⁵	1,79.10 ⁻⁹	7,05.10 ⁻⁸

Tableau 5.13. Valeurs des coefficients de l'équation 5.13 pour chaque IE générés par la production de matières premières

5.4.4 Impacts pour la catégorie Extraction

Les IE entraînés par l'étape d'extraction elle-même sont liés aux consommations d'électricité, d'eau de nettoyage et de contenants en verre. Une partie de la consommation électrique est elle-même fonction des paramètres d'entrée et son expression pour chaque procédé a été présentée dans la partie 5.2. L'équation pour la catégorie Extraction est donc une fonction linéaire de la consommation électrique des équipements d'extraction avec un terme constant. Ce terme constant est la somme des impacts de la consommation électrique pendant la centrifugation, de l'eau consommée pour le nettoyage et du contenant final. Il est donc le même pour les procédés d'EAUS et d'EAMO tandis qu'il est plus élevé pour le procédé d'EAMOUS qui nécessite deux cycles de centrifugation, quatre fois plus d'eau de nettoyage et plus de contenants. Cela donne l'équation suivante :

$$IE_{ex} = (A_{ex} \cdot CE + B_{ex}) \quad (\text{Éq. 5.14})$$

avec CE la consommation électrique des équipements en kWh telle que définie dans le paragraphe 5.3 et A_{ex} et B_{ex} prenant les valeurs suivantes selon l'IE :

Coefficients		A_{ex}	B_{ex}	
Équipements		Tous	EAUS/ EAMO	EAMOUS
Impacts environnementaux (IE)	Unités			
<i>Changement climatique</i>	kg éq. CO ₂	1,16.10 ⁻¹	2,86.10 ⁻¹	1,15.10 ⁰
<i>Appauvrissement de la couche d'ozone</i>	kg éq. CFC-11	9,78.10 ⁻⁸	5,04.10 ⁻⁸	1,70.10 ⁻⁷
<i>Toxicité humaine, effets non cancérogènes</i>	UCTh	7,84.10 ⁻⁸	6,53.10 ⁻⁸	2,40.10 ⁻⁷
<i>Toxicité humaine, effets cancérogènes</i>	UCTh	1,05.10 ⁻⁸	1,04.10 ⁻⁸	3,89.10 ⁻⁸
<i>Emission de particules</i>	kg éq. PM _{2,5}	7,06.10 ⁻⁵	3,58.10 ⁻⁴	1,46.10 ⁻³
<i>Radiations ionisantes affectant la santé humaine</i>	kBq éq. ²³⁵ U	8,30.10 ⁻¹	1,90.10 ⁻¹	4,52.10 ⁻¹
<i>Radiations ionisantes affectant l'écosystème</i>	UCTe	1,02.10 ⁻⁶	2,88.10 ⁻⁷	7,80.10 ⁻⁷
<i>Formation d'ozone photochimique</i>	kg éq. COVNM	3,20.10 ⁻⁴	1,09.10 ⁻³	4,42.10 ⁻³
<i>Acidification</i>	moles éq. H ⁺	7,65.10 ⁻⁴	2,51.10 ⁻³	1,02.10 ⁻²
<i>Eutrophisation des terres</i>	moles éq. N	1,08.10 ⁻³	3,96.10 ⁻³	1,61.10 ⁻²
<i>Eutrophisation des eaux douces</i>	kg éq. P	3,82.10 ⁻⁵	4,80.10 ⁻⁵	1,85.10 ⁻⁴
<i>Eutrophisation marine</i>	kg éq. N	1,18.10 ⁻³	9,88.10 ⁻⁴	3,64.10 ⁻³
<i>Ecotoxicité des eaux douces</i>	UCTe	8,96.10 ⁰	2,92.10 ⁰	8,47.10 ⁰
<i>Occupation des terres</i>	deficit en kg éq. C	1,31.10 ⁻¹	5,12.10 ⁻¹	2,08.10 ⁰
<i>Appauvrissement des ressources en eau</i>	m ³ éq. eau	2,38.10 ⁻⁴	1,41.10 ⁻⁴	4,99.10 ⁻⁴
<i>Appauvrissement en ressources minérales, fossiles et renouvelables</i>	kg éq. Sb	8,86.10 ⁻⁶	1,10.10 ⁻⁵	4,21.10 ⁻⁵

Tableau 5.14. Valeurs des coefficients de l'équation 5.14 pour chaque IE générés par l'extraction

5.4.5 Impacts pour la catégorie Fin de vie du procédé

La fin de vie du procédé comprend uniquement le traitement par incinération du résidu après extraction. Ce résidu est constitué de la masse de graines imprégnée de solvant. Le volume de solvant ainsi absorbé est la différence entre le volume initial (V) et le volume final (V_f) dépendant du ratio et exprimé pour chaque procédé dans le paragraphe 5.2. La masse de solvant absorbé se calcule en multipliant le volume de solvant par sa masse volumique dépendant de sa composition.

$$IE_{fdv} = A_{fdv} \cdot \left(\frac{V}{R} + (V - V_f) \cdot (\mu_{eau} + \%_{eth} \cdot (\mu_{eth} - \mu_{eau})) \right) \quad (\text{Éq. 5.15})$$

avec V et V_f les volumes initial et final en L, R le ratio en L/kg, μ_{eau} et μ_{eth} les masses volumiques de l'eau et de l'éthanol en kg/L, $\%_{eth}$ la teneur en éthanol du solvant et A_{fdv} prenant les valeurs suivantes selon l'IE :

Coefficients		A_{fdv}
Impacts environnementaux (IE)	Unités	
<i>Changement climatique</i>	kg éq. CO ₂	5,27.10 ⁻¹
<i>Appauvrissement de la couche d'ozone</i>	kg éq. CFC-11	4,59.10 ⁻⁹
<i>Toxicité humaine, effets non cancérogènes</i>	UCTh	8,31.10 ⁻⁷
<i>Toxicité humaine, effets cancérogènes</i>	UCTh	4,54.10 ⁻⁸
<i>Emission de particules</i>	kg éq. PM2,5	3,45.10 ⁻⁵
<i>Radiations ionisantes affectant la santé humaine</i>	kBq éq. ²³⁵ U	2,14.10 ⁻³
<i>Radiations ionisantes affectant l'écosystème</i>	UCTe	8,55.10 ⁻⁹
<i>Formation d'ozone photochimique</i>	kg éq. COVNM	3,53.10 ⁻⁴
<i>Acidification</i>	moles éq. H ⁺	3,59.10 ⁻⁴
<i>Eutrophisation des terres</i>	moles éq. N	1,42.10 ⁻³
<i>Eutrophisation des eaux douces</i>	kg éq. P	4,08.10 ⁻⁵
<i>Eutrophisation marine</i>	kg éq. N	1,76.10 ⁻⁴
<i>Ecotoxicité des eaux douces</i>	UCTe	7,32.10 ¹
<i>Occupation des terres</i>	deficit en kg éq. C	8,16.10 ⁻²
<i>Appauvrissement des ressources en eau</i>	m ³ éq. eau	-4,56.10 ⁻⁵
<i>Appauvrissement en ressources minérales, fossiles et renouvelables</i>	kg éq. Sb	1,45.10 ⁻⁵

Tableau 5.15. Valeurs des coefficients de l'équation 5.15 pour chaque IE générés par le traitement de fin de vie du procédé

Ainsi, chaque impact environnemental est égal à la somme des termes précédemment décrits avec les coefficients $A_{eq.}$, $B_{eq.}$, A_t , B_t , A_{mp} , B_{mp} , C_{mp} , A_{ex} , B_{ex} et A_{fdv} propres à chaque IE, $A_{eq.}$ et B_{ex} dépendants aussi de l'équipement utilisé. L'équation 5.16 est l'équation globale pour chaque IE.

$$\begin{aligned}
 IE = & \overbrace{\left(A_{eq} \cdot t + n \cdot B_{eq} \right)}^{\text{Equipements}} + \overbrace{V \cdot \left(A_t \cdot \%_{eth} + \frac{B_t}{R} \right)}^{\text{Transports}} + \overbrace{V \cdot \left(A_{mp} \cdot \%_{eth} + \frac{B_{mp}}{R} + C_{mp} \right)}^{\text{Matières premières}} \\
 & + \overbrace{\left(A_{ex} \cdot CE + B_{ex} \right)}^{\text{Extraction}} \\
 & + \overbrace{A_{fdv} \cdot \left(\frac{V}{R} + (V - V_f) \cdot (\mu_{eau} + \%_{eth} \cdot (\mu_{eth} - \mu_{eau})) \right)}^{\text{Fin de vie}}
 \end{aligned} \tag{Éq. 5.16}$$

Avec t le temps d'extraction en min, n le nombre de cycle de centrifugation, V et V_f les volumes initial et final en L, $\%_{eth}$ la teneur en éthanol dans le solvant, R le ratio en L/kg, CE la consommation électrique en kWh, μ_{eau} et μ_{eth} les masses volumiques de l'eau et de l'éthanol en kg/L et les coefficients A_{eq} , B_{eq} , A_t , B_t , A_{mp} , B_{mp} , C_{mp} , A_{ex} , B_{ex} et A_{fdv} tels que décrits précédemment.

5.5 Conclusion du chapitre 5

Ainsi, il a été présenté dans cette partie que pour chaque procédé d'extraction un ensemble d'équations a été obtenu décrivant la consommation énergétique (CE), les caractéristiques de l'extrait (concentration en polyphénols totaux (C_{PT}) et activité antioxydante (C_{AA})) et les 16 impacts environnementaux (IE) de la méthode ILCD 2011 Midpoint +. Ces ensembles constituent des modèles multiparamétriques. Ils permettent de prédire un grand nombre de caractéristiques de sorties (t_c , CE , C_{PT} , C_{AA} et les 16 IE) en fonction des paramètres d'entrée (t , $\%_{eth}$, R , P_{US} , P_{MO} et V). Ils permettent d'avoir une vision complète de l'ensemble du domaine d'étude. Il est désormais possible de les exploiter dans le cadre d'une optimisation multicritère. Pour cela, dans la partie suivante, plusieurs scénarios vont être simulés avec différentes contraintes afin d'étudier les voies d'optimisation possibles.

Chapitre 6: Optimisation multicritère

Dans la partie Modélisation multiparamétrique (chapitre 5), l'ensemble des équations ayant été obtenues pour décrire les cinétiques d'extraction de C_{PT} et de C_{AA} , de consommation électrique (CE) et d'impacts environnementaux (IE) pour chacun des procédés : EAUS, EAMO et EAMOUS a été présenté. Dans ce chapitre, cet ensemble d'équations est désormais un outil considéré comme validé et utilisé pour l'optimisation multicritère.

Ce chapitre est divisé en deux parties :

- La première partie sera consacrée aux procédés d'EAUS et d'EAMO, avec une étude spécifique à chacun, puis une étude comparative ;
- La deuxième partie sera focalisée sur l'EAMOUS, avec une étude spécifique, puis une étude comparative avec l'EAUS et l'EAMO.

Pour chaque procédé, le modèle correspondant va être utilisé en suivant trois étapes :

- L'outil va être utilisé pour générer plusieurs surfaces de réponses en fonction des paramètres d'entrée, afin de visualiser leur effet sur l'efficacité d'extraction (C_{PT} , C_{AA} , CE , IE). Les concentrations et rendements maximaux seront ainsi calculés et serviront de base aux calculs d'objectifs des simulations suivantes ;
- Des objectifs, ou unités fonctionnelles (UF), seront fixés et des scénarios avec différentes contraintes seront simulés pour les atteindre.
- Une optimisation inter-procédés sera menée. Cela permettra de déterminer quel équipement est le plus adapté pour obtenir un extrait avec une C_{AA} souhaitée à partir des graines de betteraves déclassées avec une moindre CE et les IE les plus faibles.

6.1 Optimisation des procédés d'EAUS (équipement SinapTec) et d'EAMO (équipement Milestone)

Les spécifications des équipements d'EAUS et d'EAMO ont permis de les étudier et de modéliser les extractions selon les mêmes paramètres :

- Durée d'extraction (t) ;
- Composition du solvant ($\%_{eth}$) ;
- Ratio solvant/graines (R) ;
- Puissance d'assistance US ou MO (P_{US} ou P_{MO}).

Cela a permis de les optimiser indépendamment et de comparer leurs paramètres optimaux puis d'effectuer une optimisation considérant simultanément les deux procédés.

6.1.1 Optimisation de l'EAUS sans contraintes

La qualité des extraits a été caractérisée selon deux indicateurs :

- La concentration dans l'extrait ou le rendement par rapport à la masse de graines initialement introduite de polyphénols totaux (respectivement C_{PT} ou Y_{PT}) ;
- L'activité antioxydante exprimée par rapport au volume d'extrait (C_{AA}) ou par rapport la masse de graines initialement introduite (Y_{AA}).

Avant de chercher à déterminer avec précision les conditions optimales permettant de maximiser ces indicateurs, une visualisation en trois dimensions a été effectuée. En effet, à partir des équations mathématiques, des surfaces de réponses ont pu être générées en fonction de deux des quatre paramètres (t , $\%_{eth}$, R et P_{US}) à la fois. Dans un premier temps, les allures des concentrations et des rendements en PT et AA ont été tracées en fonction du ratio et du temps (figures 6.1) et en fonction de la puissance d'US et du solvant (figure 6.2).

La figure 6.1 montre que l'extraction des PT et de l'AA est très rapide au départ puis ralentit. Les valeurs des concentrations tendent vers une valeur maximale de manière plus ou moins rapide selon la valeur du ratio. En effet, pour un ratio de 35/1 l'équilibre est quasiment atteint au bout de 30 min tandis que pour un ratio de 5/1 les concentrations continuent à croître.

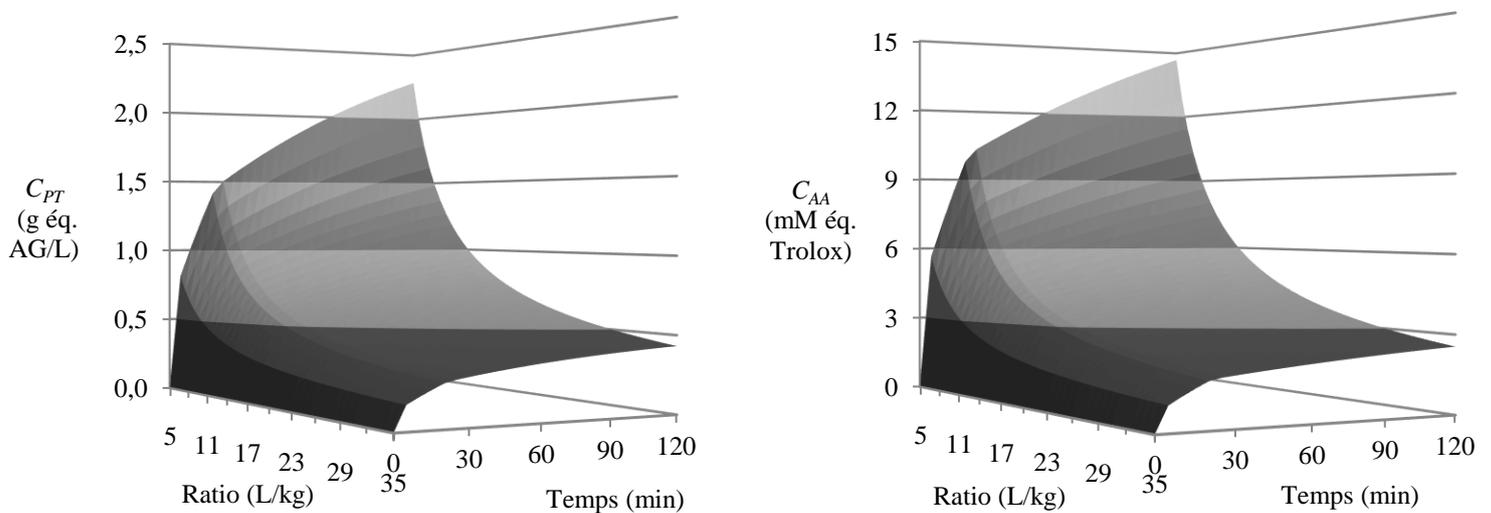


Figure 6.1. Surfaces de réponse pour la C_{PT} (à gauche) et la C_{AA} (à droite) de l'extrait obtenu par EAUS en fonction du ratio et du temps pour $P_{US} = 320$ W et $\%_{eth} = 50$ % (vol.)

La figure 6.2 permet de constater que les concentrations obtenues dans l'extrait sont fortement dépendantes de la teneur en éthanol dans le solvant. La valeur optimale ainsi trouvée pour le cas de l'EAUS est autour de 65 % (vol.) d'éthanol. Ce résultat était attendu et est en accord avec celui obtenu au cours des expériences préliminaires du chapitre 3 indiquant une teneur optimale comprise entre 50 et 75 % (vol.) d'éthanol. Comme cela a été vu dans la partie 1.2.3.2 les composés phénoliques ont une meilleure affinité avec les mélanges eau/éthanol qu'avec l'un de ces deux solvants, pur.

L'effet de la puissance des US est aussi notable. À $t = 120$ min et pour $R = 5/1$ L/kg, l'augmentation de P_{US} a un impact positif important jusqu'à environ 120 W, puis la surface de réponse présente un plateau jusqu'à 400 W. La surface de la C_{AA} de la figure 6.2 indique un maximum autour de $P_{US} = 120$ W et $\%_{eth} = 60$ % (vol.). Cependant, il serait plus cohérent avec l'allure de la C_{PT} qu'il s'agisse d'un plateau s'étendant de $P_{US} = 120$ W à $P_{US} = 400$ W. En effet,

la modélisation mathématique peut présenter des biais quand il s'agit de représenter des plateaux à partir d'équation polynomiales.

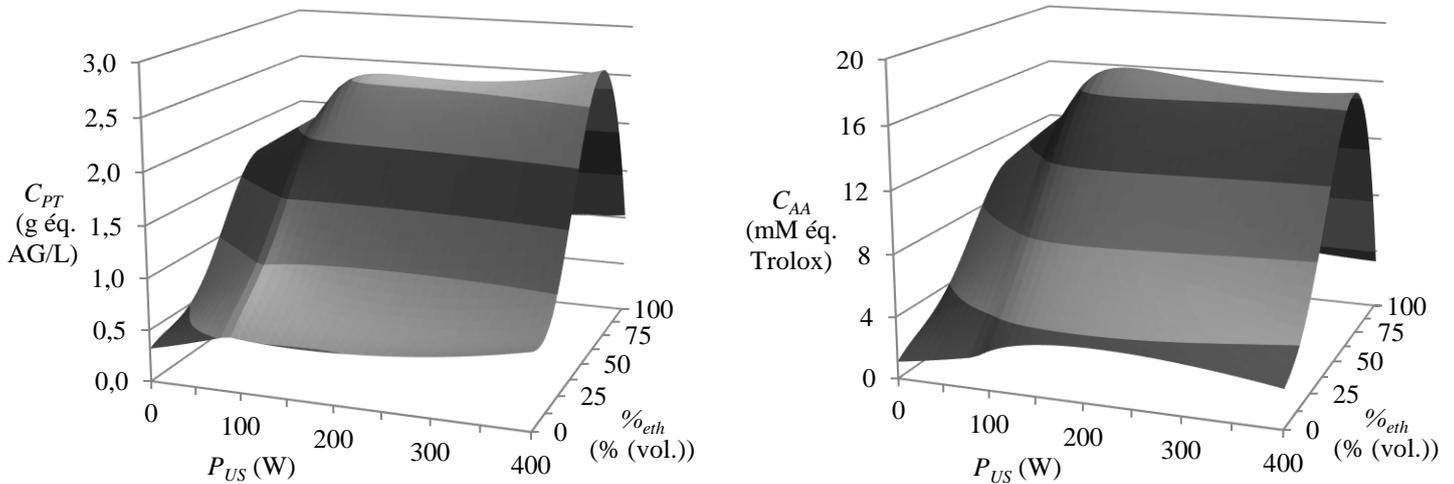


Figure 6.2. Surfaces de réponse pour la C_{PT} (à gauche) et de la C_{AA} (à droite) de l'extrait obtenu par EAUS en fonction de la puissance d'US et de la teneur en éthanol pour $R = 5/1$ L/kg et $t = 120$ min

Les figures 6.1 et 6.2 permettent de constater que les surfaces de réponses pour la C_{PT} et la C_{AA} sont corrélées. Cela pouvait être attendu d'après l'observation des équations et coefficients correspondants (éq 5.7 et tableau 5.6). Cette relation entre les quantités de PT et d'AA est souvent observée pour les extraits végétaux [134,230]. Il est donc possible de choisir un objectif pour l'une ou l'autre indifféremment et il n'est pas nécessaire de toujours représenter les deux grandeurs pour les figures suivantes.

D'après le chapitre 5, les modèles peuvent fournir les résultats de PT et d'AA en concentration ou en rendement. Il est donc intéressant d'observer s'il existe des différences d'effet des paramètres selon si le résultat est en concentration ou en rendement. Pour cela, le rendement en PT (Y_{PT}) a été représenté en fonction du ratio et du temps et en fonction de la puissance d'US et du solvant en figure 6.3.

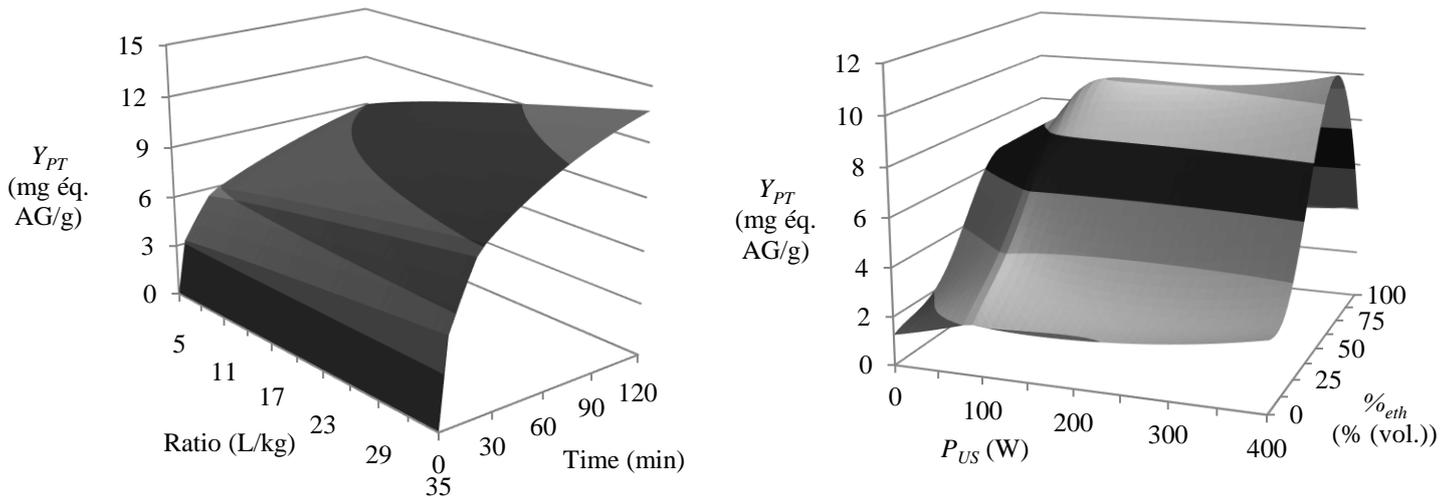


Figure 6.3. Surfaces de réponse pour le rendement en PT de l'extrait obtenu par EAUS en fonction du ratio et du temps pour $P_{US} = 320$ W et $\%_{eth} = 50$ % (vol.) (à gauche) et en fonction de la puissance d'US et de la teneur en éthanol pour $R = 5/1$ L/kg et $t = 120$ min (à droite)

D'après la surface de réponse de la concentration en PT (figure 6.1), c'est le ratio le plus faible : 5/1, qui permet d'atteindre les concentrations les plus élevées au cours du temps. À l'opposé, pour la surface de réponse du rendement en PT (figure 6.3), c'est le ratio le plus élevé : 35/1, qui permet de mieux épuiser la matière végétale (graines). L'effet du ratio, à l'approche de sa valeur optimale, est tout de même plus flagrant dans le cas de la concentration que dans le cas du rendement. À $t = 120$ min, la concentration est presque doublée entre un ratio de 10/1 et un ratio de 5/1 tandis qu'elle ne varie quasiment pas entre les ratios 30/1 et 35/1 (variation inférieure à 14 % de la valeur à 35/1). Pour le rendement, l'évolution est quasiment linéaire en fonction du ratio. Ainsi, à l'approche de sa valeur optimale, une variation du ratio aura beaucoup plus d'impact sur la concentration que sur le rendement.

Dans le cas de la valorisation des graines de betteraves, la teneur en biomolécules antioxydantes de la source n'est pas très élevée, mais en contrepartie cette source est disponible en grande quantité. L'objectif sera donc au cours d'une extraction de traiter une grande masse de graines et d'obtenir un extrait ayant la plus grande activité antioxydante possible plutôt que d'épuiser la source et viser un rendement de récupération élevé. Ainsi, il sera nécessaire de privilégier le ratio le plus faible possible : 5/1.

En plus de permettre de tracer les surfaces de réponses pour comprendre l'effet des différents paramètres, le modèle permet de prédire les paramètres menants à l'obtention d'un extrait avec un objectif donné. Il a donc été possible de lui faire simuler les conditions permettant de maximiser les concentrations et rendements en PT et AA. Les paramètres d'entrée et les caractéristiques ainsi obtenus sont répertoriés dans le tableau 6.1.

Optimisation	Paramètres optimaux				Caractéristiques de l'extrait		
	$\%_{eth}$ (% (vol.))	R (L/kg)	P_{US} (W)	t (min)	${}^a C_{PT}$ (g éq. AG/L) ${}^b Y_{PT}$ (mg éq. AG/g)	${}^a C_{AA}$ (mM éq. Trolox) ${}^b Y_{AA}$ (μ mol éq. Trolox/g)	CE (kWh)
En concentration de PT	64	5,0	400	120	2,75 ^a	16,6 ^a	0,63
En concentration d'AA	65	5,0	400	120	2,75 ^a	16,6 ^a	0,63
En rendement de PT	67	35	400	120	15,6 ^b	97,4 ^b	0,63
En rendement d'AA	71	35	400	120	15,5 ^b	98,3 ^b	0,63

Tableau 6.1. Paramètres d'optimisation de l'EAUS sans contrainte en concentration ou en rendement de PT ou d'AA

D'après le tableau 6.1, des conditions d'extraction très similaires, pour la C_{PT} et la C_{AA} ainsi que pour le Y_{PT} et le Y_{AA} , ont permis de maximiser ces grandeurs confirmant une fois de plus la relation étroite entre l'AA et la présence de PT. La teneur optimale en éthanol dans le solvant pour maximiser la récupération de PT et d'AA est comprise entre 64 et 71 % (vol.), comme cela a pu être observé sur la figure 6.2. En accord avec les conclusions sur les figures 6.1 et 6.3, les résultats ont montré que le ratio le plus bas (5 L/kg) doit être privilégié pour maximiser les concentrations de PT et d'AA, tandis que le ratio le plus élevé (35 L/kg) doit être privilégié pour maximiser les rendements de PT et d'AA. Dans tous les cas, pour atteindre ces quantités maximales, il est nécessaire d'effectuer l'extraction pendant deux heures et d'appliquer la puissance d'US maximale (400 W), ce qui conduit à la même consommation énergétique (CE).

Cependant, il avait été observé sur la figure 6.2 qu'au-delà de 120 W il n'y avait pas de grand intérêt à augmenter la P_{US} pour une extraction d'une durée de 120 min. En effet, les maxima de C_{PT} et de C_{AA} sont bien obtenus pour les valeurs maximales de t et P_{US} mais des valeurs proches de ces maxima pourraient être obtenues avec des durées d'extraction plus courtes et/ou des puissances d'US plus faibles. Pour le vérifier la C_{PT} et la CE ont été représentées en fonction de t et P_{US} pour le solvant et le ratio optimaux déterminés précédemment pour la C_{PT} ($\%_{eth} = 64$ % (vol.) et $R = 5/1$ L/kg) sur la figure 6.4.

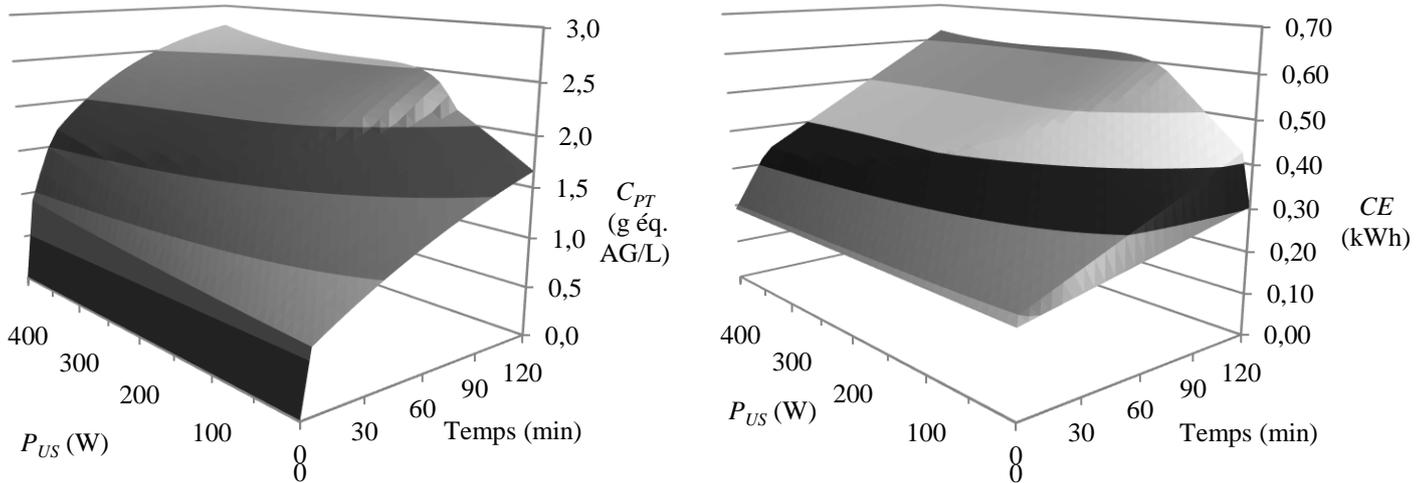


Figure 6.4. Surfaces de réponse pour la C_{PT} de l'extrait obtenu par EAUS (à gauche) et de la CE (à droite) en fonction de la puissance d'US et du temps pour $R = 5/1$ L/kg et $\%_{eth} = 64$ % (vol.)

D'après la figure 6.4, au-delà d'une certaine quantité extraite, il y a de moins en moins d'intérêt à poursuivre l'extraction du fait du ralentissement de la vitesse d'extraction surtout pour des puissances US élevées. Il est possible d'obtenir des valeurs proches des quantités maximales avec des durées et des consommations d'énergie beaucoup plus faibles. En effet, pour obtenir une même C_{PT} , plusieurs couples t/P_{US} peuvent être utilisés entraînant des CE différentes. Par exemple, pour atteindre $C_{PT} = 2,0$ g éq. AG/L, les couples 35 min/ 400 W et 120 min/ 50 W sont tous deux possibles avec des CE respectives de 0,39 et 0,50 kWh. Cela prouve l'intérêt d'étudier les résultats d'extraction à la lumière de la consommation énergétique et des impacts environnementaux générés. Ce sera donc l'objet du paragraphe suivant de fixer des objectifs proches du maximum atteignable et d'étudier comment les atteindre en diminuant la CE et les IE .

6.1.2 Optimisation de l'EAUS avec contraintes de CE ou d' IE

Dans la partie précédente, les caractéristiques optimales de l'extrait atteignables (C_{PT} et C_{AA}) et les conditions correspondantes (t , $\%_{eth}$, R et P_{US}) ont été prédites grâce au modèle. Dans cette partie, l'intérêt va être orienté vers les caractéristiques suivantes :

- La consommation électrique (CE) ;
- Les 16 impacts environnementaux (IE) tels que listés dans le paragraphe 2.8.

La figure 6.5 permet de visualiser une « cassure » de la pente de la CE en fonction du temps. Ce changement de pente est dû au passage de la phase d'émission des ondes en continu à la phase discontinue. En effet, les US n'étant enclenchés que par intermittence, la CE moyenne correspondante est plus faible que lorsque les US sont émis en continu. Le ratio n'a aucun effet sur la CE , ce qui est cohérent avec l'équation correspondante (éq. 5.3 et tableau 5.3).

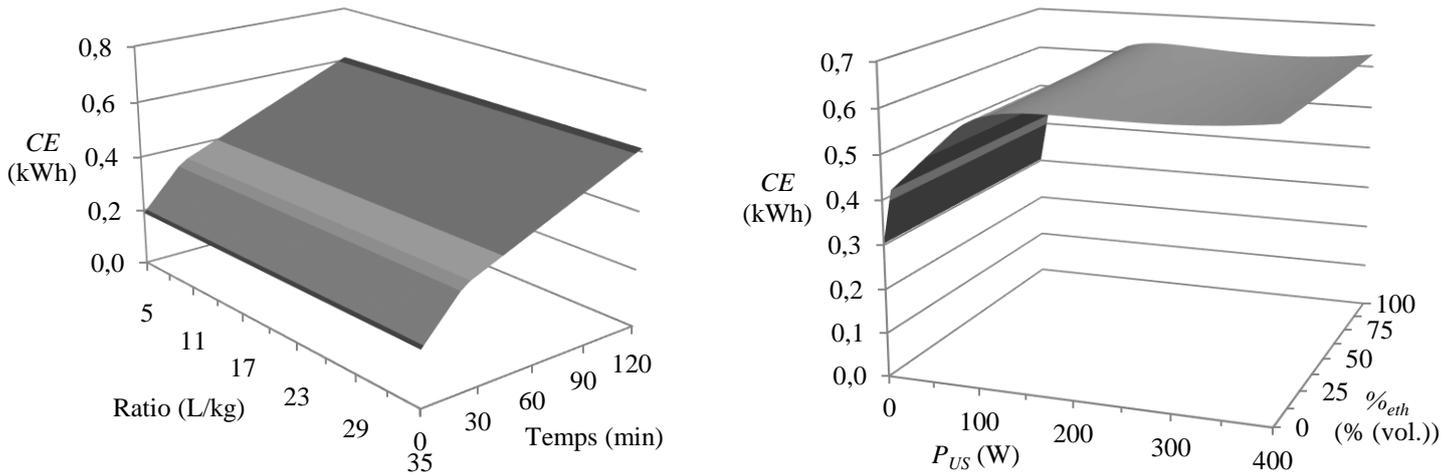


Figure 6.5. Surfaces de réponse pour la CE de l'EAUS en fonction du ratio et du temps pour $P_{US} = 320$ W et $\%_{eth} = 50$ % (vol.) (à gauche) et en fonction de la puissance d'US et de la teneur en éthanol pour $R = 5/1$ L/kg et $t = 120$ min (à droite)

A l'exception de l' IE « Appauvrissement des ressources en eau », l'ensemble des surfaces de réponse d' IE présentées en figure 6.6 et 6.7 permet d'observer que les IE présentent les mêmes tendances de variation en fonction des paramètres :

- Diminution de l' IE avec l'augmentation du ratio (R), avec une pente plus raide pour un ratio proche de 5/1 et une pente plus douce par la suite ;
- Augmentation de l' IE avec l'allongement de la durée (t) ;
- IE quasiment constant avec la variation de la puissance d'US (P_{US}) sauf pour le cas de $P_{US} = 0$ W pour lequel un autre équipement est considéré dans le calcul et entraîne une discontinuité dans la surface de réponse ;
- Augmentation de l' IE avec l'augmentation de la proportion d'éthanol dans le solvant ($\%_{eth}$).

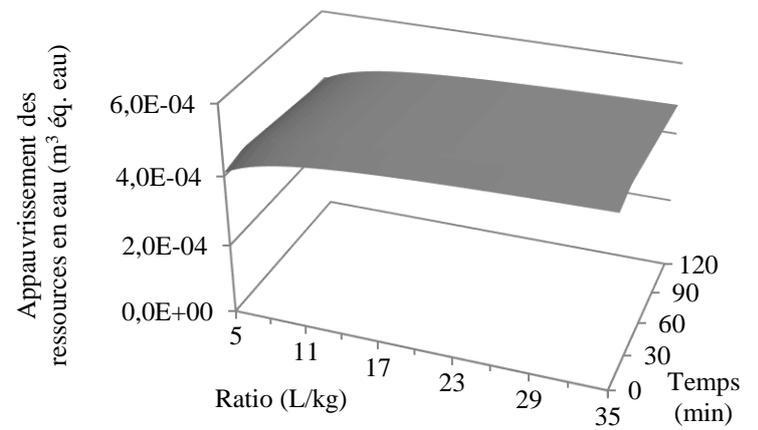
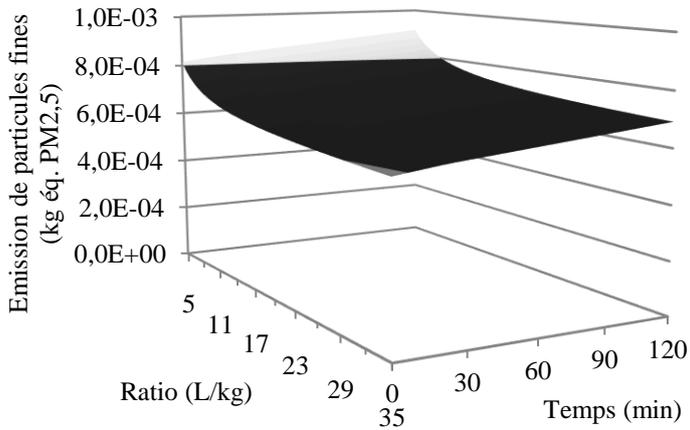
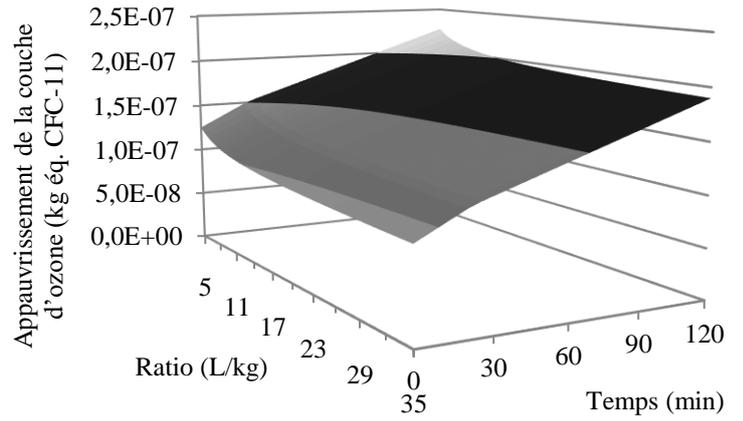
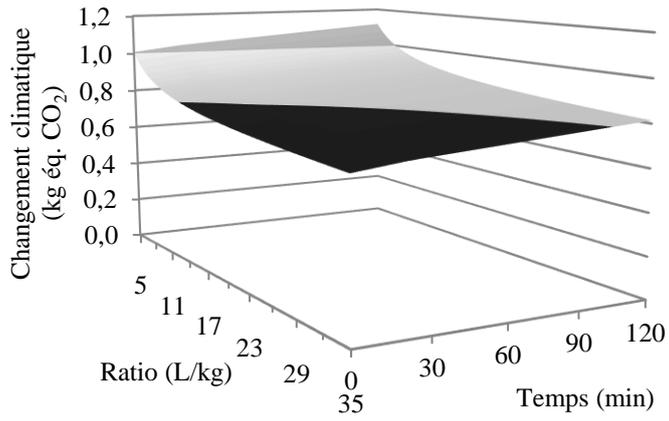
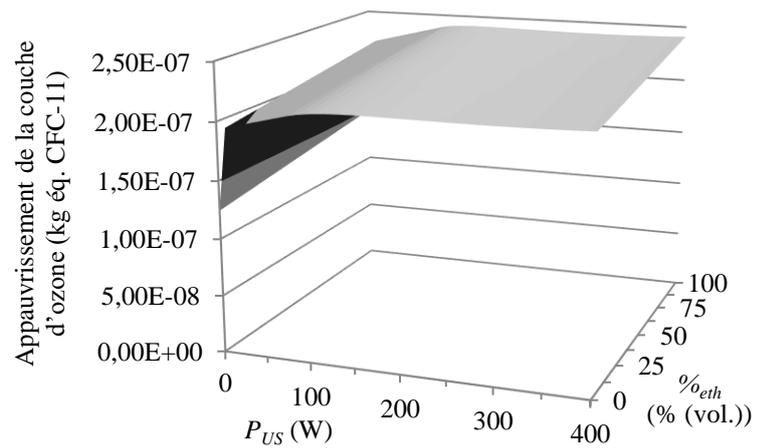
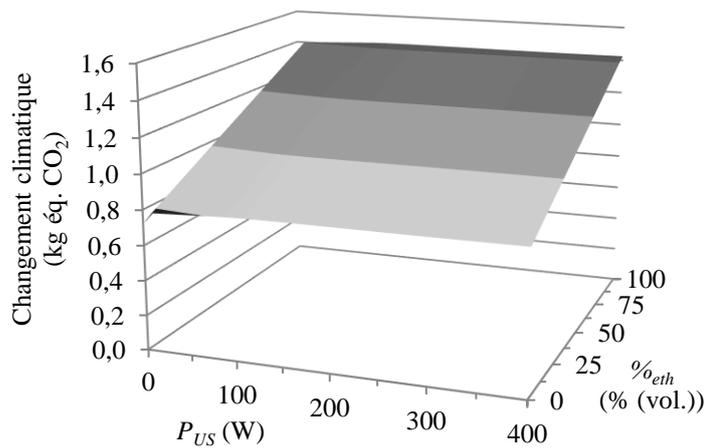


Figure 6.6. Surfaces de réponse pour quatre *IE* de l'EAUS en fonction du ratio et du temps pour $P_{US} = 320$ W et $\%_{eth} = 50$ % (vol.)



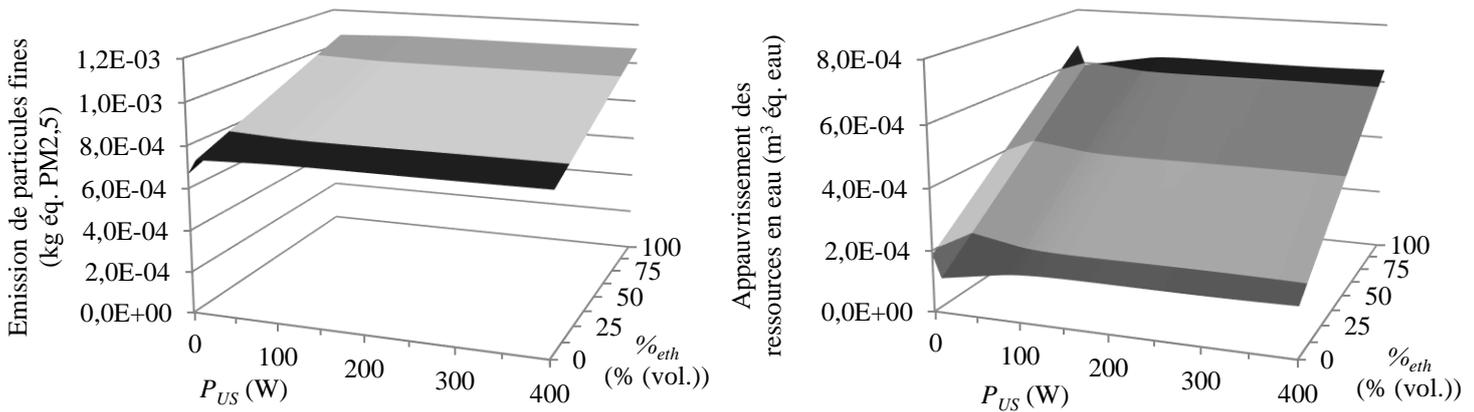


Figure 6.7. Surfaces de réponse pour quatre *IE* de l'EAUS en fonction de la puissance d'US et de la teneur en éthanol pour $R = 5/1$ L/kg et $t = 120$ min

Les tendances sont les mêmes, de manière plus ou moins marquée, pour les douze autres *IE* n'ayant pas été représentés. Par exemple, l'impact « Appauvrissement de la couche d'ozone » se voit quasiment doublé entre $t = 0$ min et $t = 120$ min tandis que l'impact « Changement climatique » est seulement augmenté de 10 %. Ces tendances et ces similitudes entre *IE* étaient attendues d'après l'observation de l'équation 5.16 et des valeurs des coefficients correspondants, ces derniers étant tous positifs à l'exception de certains coefficients de la catégorie « Appauvrissement des ressources en eau ».

Les allures de la *CE* et des *IE* en fonction des quatre paramètres ont donc été visualisées. Une UF a ensuite été choisie comme cible afin de comparer plusieurs simulations. Avec l'objectif d'une utilisation potentielle des extraits en tant qu'antioxydants naturels, c'est l'activité antioxydante des extraits qui a été considérée pour l'expression des UF de ce chapitre. Elles ont aussi été exprimées en concentration dans l'extrait en accord avec la volonté précédemment exprimée d'avoir un extrait le plus concentré possible plutôt qu'un épuisement de la source. Dans ce paragraphe, l'UF a donc été fixée à hauteur de 80 % de la C_{AA} maximale atteignable pour cet équipement tel que visible dans le tableau 6.1 (16,7 mM éq. Trolox) soit 13,4 mM éq. Trolox. Cinq scénarios ont été simulés selon une les contraintes suivantes :

- Minimiser la *CE* ;
- Minimiser le t ;
- Minimiser l'*IE* « changement climatique » (*CC*) ;
- Minimiser la consommation d'éthanol et donc le %_{eth} ;
- Minimiser la P_{US} appliquée.

Les prédictions du modèle pour chaque scénario étudié sont données dans le tableau 6.2 pour les paramètres d'entrée, la C_{PT} , la C_{AA} et la *CE* et la figure 6.8 pour les *IE*. Ces derniers sont représentés sous la forme d'un diagramme de Kiviat, les valeurs ont été exprimées en pourcentage de la plus grande valeur atteinte parmi les cinq scénarios.

Contrainte	Paramètres optimaux				Caractéristiques de l'extrait		
	% <i>eth</i> (% (vol.))	<i>R</i> (L/kg)	<i>P_{US}</i> (W)	<i>t</i> (min)	<i>C_{PT}</i> (g éq. AG/L)	<i>C_{AA}</i> (mM éq. Trolox)	<i>CE</i> (kWh)
Minimiser la <i>CE</i>	67	5,0	400	47	2,17	13,4	0,42
Minimiser le <i>t</i>	67	5,0	400	47	2,17	13,4	0,42
Minimiser le <i>CC</i>	49	5,0	400	99	2,24	13,4	0,56
Minimiser le % <i>eth</i>	46	5,0	400	120	2,26	13,4	0,63
Minimiser la <i>P_{US}</i>	66	5,0	63	120	2,04	13,4	0,53

Tableau 6.2. Simulations de conditions d'EAUS avec contraintes permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 13,4$ mM éq. Trolox

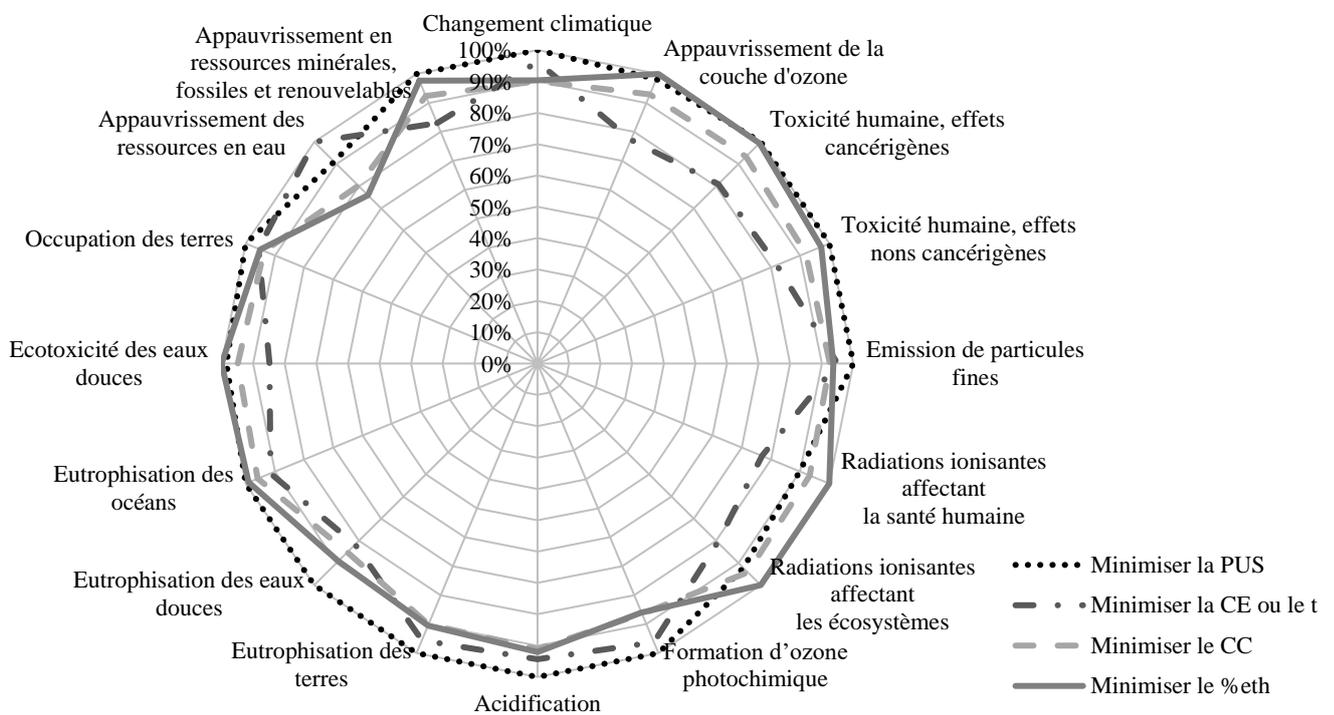


Figure 6.8. Diagramme de Kiviati des *IE* générés par chacun des scénarios d'EAUS du tableau 6.2 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 13,4$ mM éq. Trolox

D'après le tableau 6.2, pour tous les scénarios, le ratio le plus bas a été prédit, car l'objectif visé était d'obtenir une concentration élevée d'AA (C_{AA}). Imposer une contrainte de minimisation de la consommation d'énergie (scénario 1) ou de la durée d'extraction (scénario 2) conduit aux mêmes résultats de prédiction : une teneur en éthanol (67 % (vol.)) proche de la teneur optimale (65 % (vol.)) et la puissance maximale d'US doivent être choisies. Ces deux scénarios montrent aussi sur la figure 6.8 une tendance à réduire les *IE* avec neuf *IE* plus faibles que pour les autres scénarios. Cependant, d'après le tableau 1.3 de la partie 1.1.2.4 ces écarts sont trop faibles pour pouvoir être considérés comme significatifs et il ne s'agit donc que d'une tendance.

Le scénario 3 visait à réduire le CC mais concentrer les efforts sur cet impact seulement a montré ses limites. La comparaison des scénarios 1 et 3 sur la figure 6.8 permet de voir que la réduction de le CC a entraîné une tendance à l'augmentation de neuf des quinze autres IE et une tendance à la diminution pour quatre des IE restants. Pour ce scénario, le moyen utilisé par le modèle pour réduire le CC a été de diminuer le pourcentage d'éthanol dans le solvant, ce qui a entraîné une augmentation de la durée d'extraction (environ 50 %) et donc de la CE (environ 25 % d'augmentation).

En observant les prévisions des IE pour le scénario n°4, il apparaît que la réduction du pourcentage d'éthanol dans le solvant a un effet négatif sur la plupart des impacts. En effet, moins l'éthanol est utilisé dans le solvant, plus le temps nécessaire est long et plus la CE pour atteindre l'objectif fixé de C_{AA} est élevé (les valeurs de t et de CE pour le scénario n°4 sont les plus élevées du tableau 6.2). Comme cela a été expliqué dans la partie 1.2.3.2, en raison de la polarité du solvant, les polyphénols dans ce cas d'étude ont une meilleure affinité avec un solvant constitué d'environ 65 % (vol.) d'éthanol.

De la même manière, les résultats obtenus pour le scénario 5 ont montré que la réduction de la puissance d'US (de 400 à 63 W par rapport au scénario 1) a entraîné une augmentation importante du temps (plus de deux fois) et de la CE (environ 30 %) pour une consommation d'éthanol pratiquement identique. Ce scénario a les pires tendances en termes d'augmentation des IE . Cela s'explique par le fait que en appliquant la P_{US} maximale de 400 W, la température limite a été atteinte très rapidement (moins de 20 min comme le montre la figure 6.4) et le système ne consomme plus beaucoup d'énergie une fois en phase discontinue. Ainsi, la réduction de la P_{US} en vue de diminuer la CE serait contre-productive.

6.1.3 Étude de l'apport des US : comparaison de l'EAUS à un procédé classique de macération

D'après le paragraphe précédent, l'assistance des US est favorable à l'extraction sur plusieurs points :

- Réduction de la durée d'extraction (t) ;
- Réduction de la consommation électrique (CE) ;
- Tendance à la réduction des impacts environnementaux (IE).

Il demeure tout de même la question de l'impact de l'équipement d'assistance des US en lui-même. Pour y répondre, un équipement similaire mais simplifié a été présenté dans le chapitre 4 et a été modélisé afin d'évaluer les IE du procédé utilisant cet équipement. Pour comparer cet équipement à celui de l'EAUS, l'UF a été fixée à la valeur maximale de la C_{AA} pouvant être atteinte avec l'équipement sans US : 10,3 mM éq. Trolox. Il peut d'ores et déjà être remarqué que l'utilisation de l'équipement sans US limite le résultat de l'extraction à une valeur 60 % inférieure à celle pouvant être obtenue avec l'EAUS (16,7 mM éq. Trolox). Le tableau 6.3 et la figure 6.9 présentent les résultats des prévisions pour l'EAUS (scénario 1) et pour le procédé d'extraction sans US (scénario 2) pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 10,3$ mM éq. Trolox.

Équipement	Paramètres optimaux				Caractéristiques de l'extrait		
	% <i>eth</i> (% (vol.))	<i>R</i> (L/kg)	<i>P_{US}</i> (W)	<i>t</i> (min)	<i>C_{PT}</i> (g éq. AG/L)	<i>C_{AA}</i> (mM éq. Trolox)	<i>CE</i> (kWh)
EAUS (SinapTec)	65	5,0	400	15	1,48	10,3	0,32
Version simplifiée de l'EAUS (voir tableau 4.1)	71	5,0	NA	120	1,69	10,3	0,30

Tableau 6.3. Simulations de conditions d'extraction avec ou sans US permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 10,3$ mM éq. Trolox

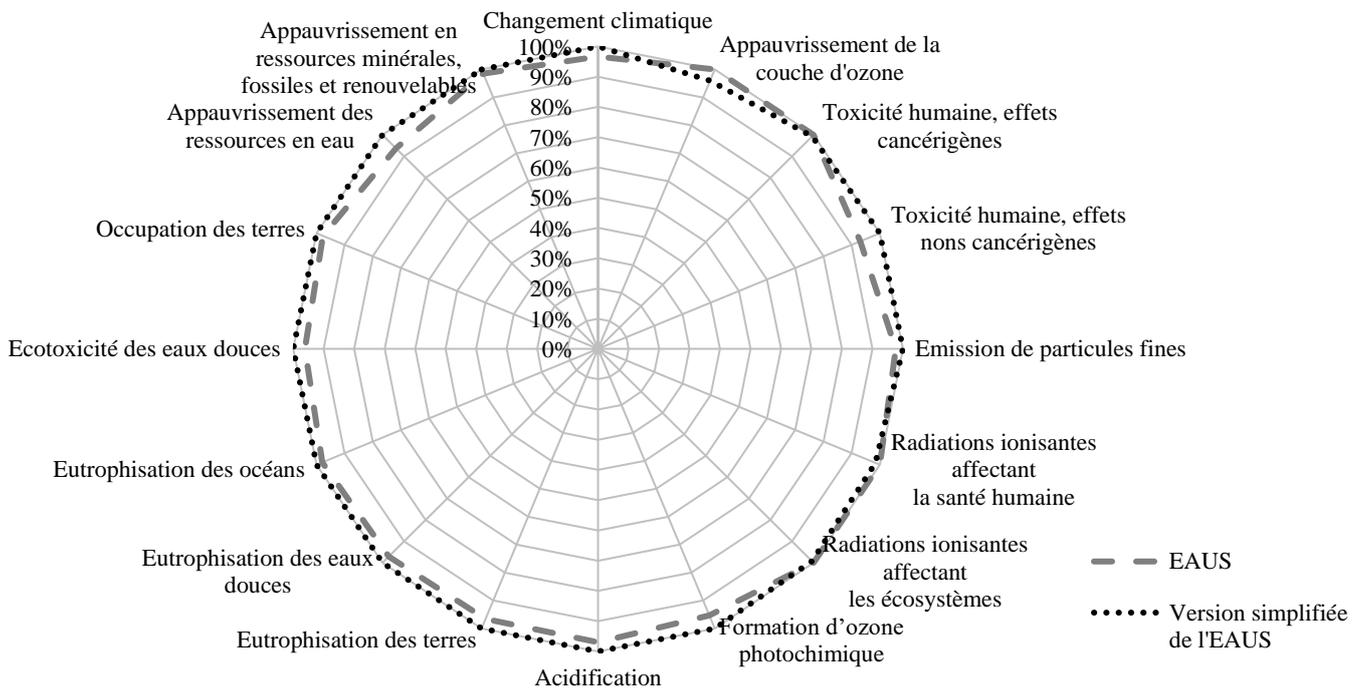


Figure 6.9. Diagramme de Kiviati des *IE* générés par chacun des scénarios du tableau 6.3 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 10,3$ mM éq. Trolox

Les résultats de la figure 6.9 montrent des *IE* assez similaires pour les deux scénarios pour atteindre l'objectif de 10,3 mM éq. Trolox. Les écarts entre les valeurs obtenues pour chaque *IE* sont non significatifs d'après le tableau 1.3 de la partie 1.1.2.4. De la même manière, le tableau 6.3 montre un écart très faible de *CE* entre les deux scénarios (< 7 %). Il est tout de même possible de conclure que l'équipement d'EAUS n'a pas d'effet négatif sur les *IE* par rapport à l'équipement équivalent sans US tout en ayant des effets positifs pour le temps d'extraction (divisé par 8) et la consommation d'éthanol (réduction de 6 %). Il est donc tout à fait judicieux dans ce cas d'utiliser l'EAUS pour réduire le temps d'extraction sans entraîner d'impacts supplémentaires.

6.1.4 Optimisation de l'EAMO sans contraintes

L'optimisation de l'EAMO a été réalisée selon la même méthode que celle utilisée pour l'EAUS. Dans un premier temps, des visualisations en trois dimensions ont été générées à partir des modèles. Ensuite, les paramètres optimaux ont été prédits pour différents objectifs.

De la même manière que pour l'EAUS, les allures des concentrations en PT et AA des extraits obtenus par EAMO sont corrélées quels que soient les paramètres étudiés (figures 6.10 et 6.11). Par ailleurs, les allures pour l'EAMO ressemblent beaucoup à celles de l'EAUS (figures 6.1 et 6.2). En effet, sur la figure 6.11, un maximum est observable, quelle que soit la P_{MO} appliquée, autour de 65 % (vol.) d'éthanol dans le solvant. Sur cette même figure il est possible de constater que pour $t = 120$ min, un plateau est atteint à partir d'une certaine valeur de la P_{MO} (environ 150 W pour $\%_{eth} = 65$ % (vol.)). Ainsi, tout comme pour les US, pour une durée d'extraction fixée, il existe une valeur maximale de P_{MO} (environ 200 W) au-delà de laquelle il n'y aura plus d'amélioration de l'extraction. D'après la figure 6.10, les constats sur l'effet du ratio sur l'EAMO sont une fois de plus les mêmes que ceux obtenus pour l'EAUS : les concentrations en PT et AA augmentent quand le ratio diminue et cela est plus marqué pour les plus petits ratios. La seule différence est l'effet de la durée d'extraction. En effet, d'après la figure 6.10, les concentrations atteignent un palier au cours de l'EAMO tandis qu'elles continuaient de croître pour l'EAUS hormis pour les ratios proches de 35/1 L/kg. Il est donc possible dès à présent d'affirmer que pour ces conditions de $\%_{eth}$ et P_{MO} , l'EAMO a atteint un plateau avant les 120 min quel que soit le ratio. Enfin, les concentrations obtenues par EAMO sont toutes plus élevées que celles obtenues par EAUS pour des conditions données. L'EAMO permettrait donc une meilleure extraction. Cela peut s'expliquer par les températures plus importantes au cours des EAMO (température d'ébullition du solvant) en comparaison des EAUS (73 °C maximum).

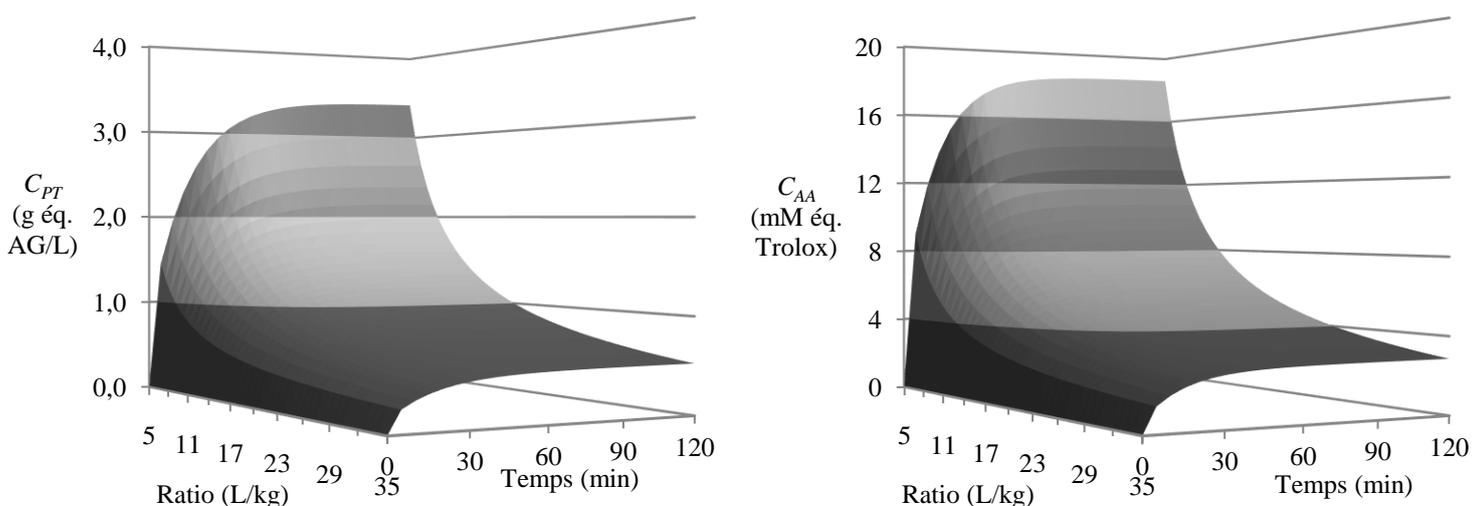


Figure 6.10. Surfaces de réponse pour la C_{PT} (à gauche) et la C_{AA} (à droite) de l'extrait obtenu par EAMO en fonction du ratio et du temps pour $P_{MO} = 800$ W et $\%_{eth} = 50$ % (vol.)

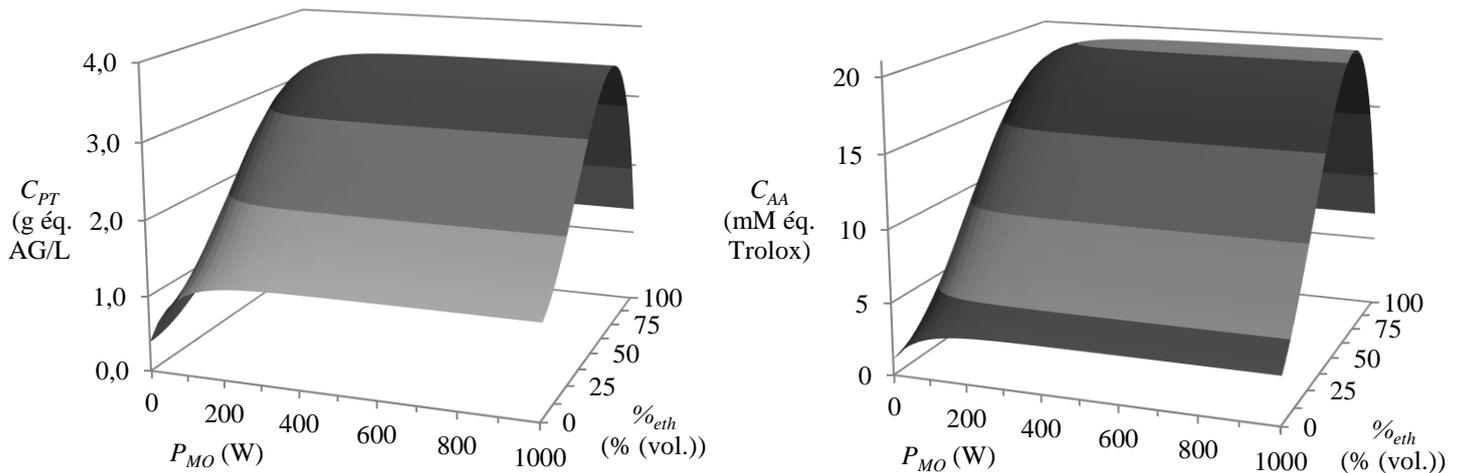


Figure 6.11. Surfaces de réponse pour la C_{PT} (à gauche) et la C_{AA} (à droite) de l'extrait obtenu par EAMO en fonction de la puissance des MO et de la teneur en éthanol pour $R = 5/1$ L/kg et $t = 120$ min

Toujours comme pour l'EAUS, sur la figure 6.12, la surface de réponse du rendement représenté en fonction de la P_{MO} et du $\%_{eth}$ à la même allure que celle de la concentration représentée en figure 6.11. La surface de réponse du rendement en fonction du ratio et du temps est elle aussi similaire à celle obtenue pour l'EAUS (figure 6.3) mais l'effet du ratio est moins marqué. À $t = 120$ min, le rendement était augmenté de 50 % entre un ratio de 5/1 et un ratio de 35/1 tandis que pour l'EAMO cette augmentation est de 25 %. De plus, comme pour la figure 6.10, un plateau apparaît au bout d'un certain temps quel que soit le ratio, prouvant que la valeur atteinte est la maximale atteignable dans ces conditions. Dans l'ensemble, comme observé pour les concentrations, les rendements d'extractions sont meilleurs pour l'EAMO que pour l'EAUS pour les mêmes conditions.

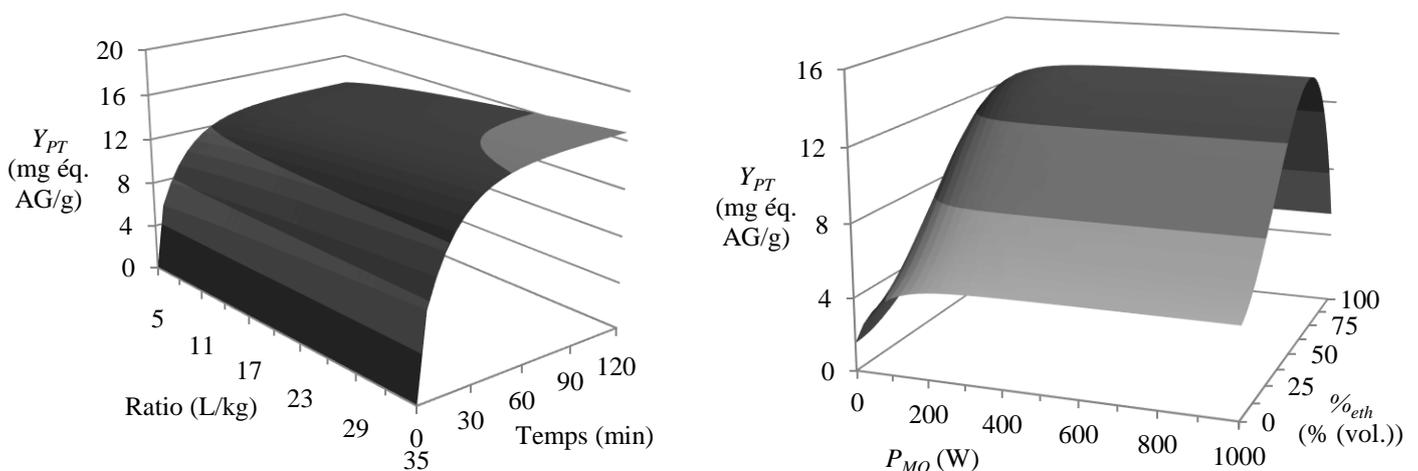


Figure 6.12. Surfaces de réponse pour le rendement en PT de l'extrait obtenu par EAMO en fonction du ratio et du temps pour $P_{MO} = 800$ W et $\%_{eth} = 50$ % vol. (à gauche) et en fonction de la puissance des MO et de la teneur en éthanol pour $R = 5/1$ L/kg et $t = 120$ min (à droite)

Une fois les surfaces de réponses observées et les premières tendances d'optimisation identifiées, les conditions optimales ont été cherchées pour les concentrations et rendements en PT et d'AA. Les résultats sont renseignés dans le tableau 6.4.

Optimisation	Paramètres optimaux				Caractéristiques de l'extrait		
	$\%_{eth}$ (% (vol.))	R (L/kg)	P_{MO} (W)	t (min)	${}^a C_{PT}$ (g éq. AG/L) ${}^b Y_{PT}$ (mg éq. AG/g)	${}^a C_{AA}$ (mM éq. Trolox) ${}^b Y_{AA}$ (μ mol éq. Trolox/g)	CE (kWh)
En concentration de PT	65	5,0	697	120	3,72 ^a	20,5 ^a	5,51
En concentration d'AA	66	5,0	719	120	3,72 ^a	20,5 ^a	5,59
En rendement de PT	63	35	677	120	17,5 ^b	97,3 ^b	5,43
En rendement d'AA	64	35	637	120	17,5 ^b	97,4 ^b	5,27

Tableau 6.4. Paramètres d'optimisation de l'EAMO sans contrainte en concentration ou en rendement de PT ou d'AA

Cette fois-ci encore, ce sont des conditions quasiment identiques qui ont permis de maximiser l'extraction des PT ou de l'AA. Cela confirme la corrélation entre ces deux grandeurs déjà discutée pour l'EAUS et observée sur les surfaces de réponses précédentes (figure 6.10 et 6.11). La teneur optimale d'éthanol autour de 65 % (vol.) a été retrouvée (entre 63 et 65 % (vol.)) et comme conclu dans le paragraphe 6.1.1 le plus petit ratio (5/1 L/kg) permet d'atteindre les plus grandes concentrations et vice versa. C'est la durée maximale (120 min) qui a été préconisée par le modèle pour les quatre optimisations. Il est intéressant de remarquer que le modèle n'exige pas d'utiliser les plus grandes puissances de MO pour maximiser le résultat. Cela rejoint le constat effectué sur les figures 6.11 et 6.12 : au-delà d'une certaine puissance, l'augmentation de cette dernière n'a plus d'effet sur l'extraction. La valeur de la P_{MO} optimale est ici autour de 600-700 W. Cette valeur est supérieure à celle lue sur les figures 6.10 et 6.12 comme point de départ du palier (200 W). Cela peut s'expliquer par le fait que ces figures sont représentées pour un $\%_{eth}$ différent et aussi qu'il existe sûrement encore une faible évolution des concentrations et rendements entre 200 et 600-700 W mais qu'au-delà de ce dernier intervalle il n'y a strictement plus d'amélioration. Cette valeur optimale de la P_{MO} est intéressante car elle rejoint la valeur optimale trouvée par Périno et al. [216,231] de 1 W/g qui serait une valeur retrouvée au cours de plusieurs études. En effet, le poids des 600 mL de solvant constitué à 65 % (vol.) d'éthanol est de 522 g et la masse ajoutée de graines oscille entre 17 g (pour $R = 35/1$ L/kg) et 120 g (pour $R = 5/1$ L/kg). Cela donne une densité de puissance comprise entre 1,09 et 1,26 W/g. Enfin, les CE générées par ces quatre scénarios sont proches, avec un écart-type de seulement 2,5 %.

Il peut tout de même être intéressant d'observer s'il est vraiment nécessaire d'aller jusqu'à 120 min d'extraction pour obtenir des concentrations intéressantes de PT et d'AA. Pour le vérifier la C_{PT} et la CE ont été représentées en fonction de t et P_{MO} pour le solvant et le ratio optimaux déterminés précédemment pour la C_{PT} ($\%_{eth} = 65 \%$ (vol.) et $R = 5/1$ L/kg) sur la figure 6.13.

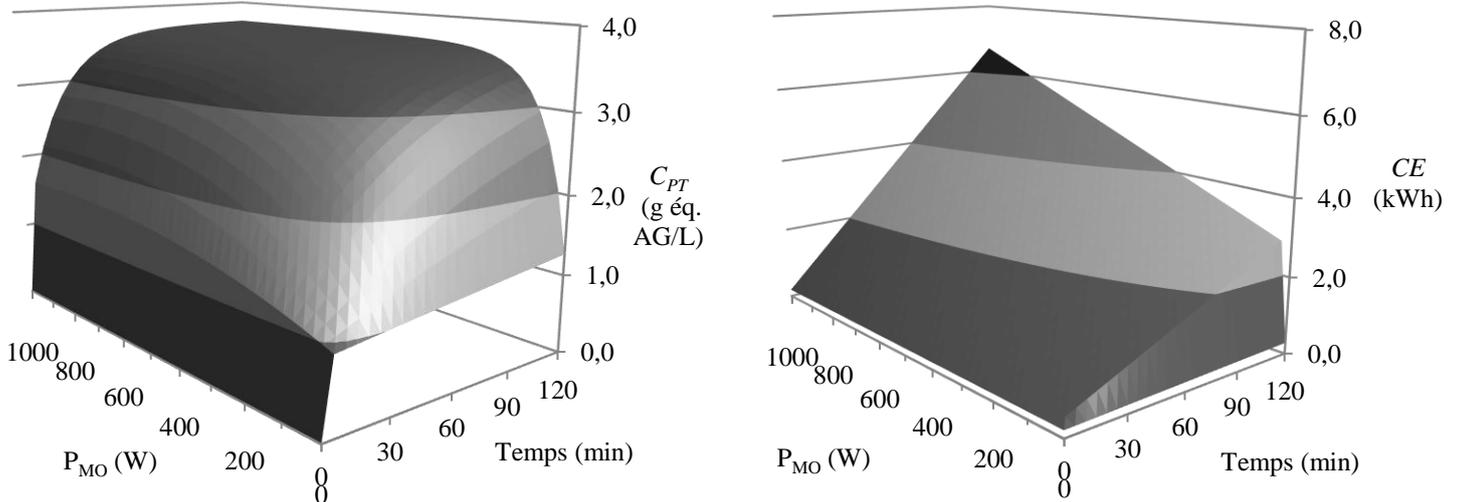


Figure 6.13. Surfaces de réponse pour la C_{PT} de l'extrait obtenu par EAMO (à gauche) et de la CE (à droite) en fonction de la puissance des MO et du temps pour $R = 5/1$ L/kg et $\%_{eth} = 65 \%$ (vol.)

D'après la figure 6.13, il est clairement visible qu'au-delà d'une certaine P_{MO} et d'une certaine durée les valeurs de C_{PT} ne varient plus que très peu tandis que la CE continue à augmenter fortement avec ces deux derniers paramètres. Par exemple, la C_{PT} de 2,0 g éq. AG/L peut aussi bien être obtenue en consommant 0,9 kWh ($t = 25$ min et $P_{MO} = 150$ W) ou en consommant 1,7 kWh ($t = 65$ min et $P_{MO} = 50$ W). Cela est dû en partie au fait que le refroidisseur d'eau alimentant le réfrigérant fonctionne en continu quelle que soit la P_{MO} . Il y a donc un intérêt à croiser les données de C_{PT} et de C_{AA} avec la CE et les IE générés. En réduisant un peu l'objectif il est possible de réduire grandement les différents impacts. Le paragraphe suivant vise donc à prendre en compte ces derniers dans les prédictions en fixant des objectifs plus faibles que les maxima atteignables.

6.1.5 Optimisation de l'EAMO avec contraintes de CE ou d' IE

De la même manière que précédemment pour les valeurs des PT et d'AA (concentration ou rendement), plusieurs surfaces de réponse ont été générées pour la CE et certains IE en fonction des paramètres d'extraction afin d'observer les tendances générales.

A la différence de l'EAUS, l'allure de la CE en fonction du temps ne présente pas de changement de pente (Figure 6.14). En effet, les différents modules composant l'équipement

restent tous en marche du début à la fin. La discontinuité de la CE en fonction de la P_{MO} est due à la consommation très faible dans le cas où il n'y a pas d'assistance des MO. En effet, seule l'agitation et la centrifugation finale sont assurées dans ce cas-là. Les tendances générales étaient attendues : pas d'effet du ratio ni de la teneur en éthanol et augmentation avec l'augmentation du temps et de la P_{MO} .

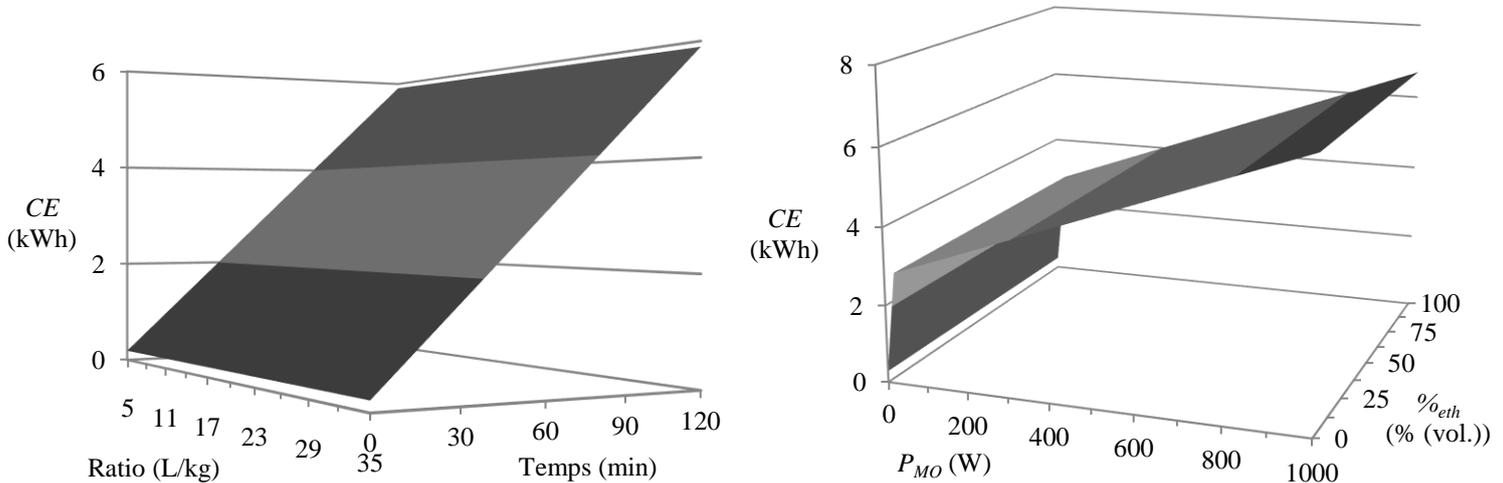


Figure 6.14. Surfaces de réponse pour la CE de l'EAMO en fonction du ratio et du temps pour $P_{MO} = 800$ W et $\%_{eth} = 50$ % (vol.) (à gauche) et en fonction de la puissance des MO et de la teneur en éthanol pour $R = 5/1$ L/kg et $t = 120$ min (à droite)

D'après les figures 6.15 et 6.16, les IE : « Changement climatique », « Appauvrissement de la couche d'ozone » et « Emission de particules fines » présentent les mêmes tendances pour l'EAMO que pour l'EAUS (augmentation avec l'augmentation de t , du $\%_{eth}$ et de la P_{MO} et faible diminution avec l'augmentation de R) mais avec des valeurs plus élevées dans l'ensemble. Cette fois-ci encore, tous les IE y compris ceux non représentés, varient selon les mêmes tendances de manière plus ou moins marquée à l'exception de l'impact « Appauvrissement des ressources en eau » dont les valeurs peuvent même devenir négatives pour certaines conditions du fait d'une production d'eau au cours d'une des étapes du cycle de vie qui dépasserait la consommation et rendrait la valeur de cet impact négative.

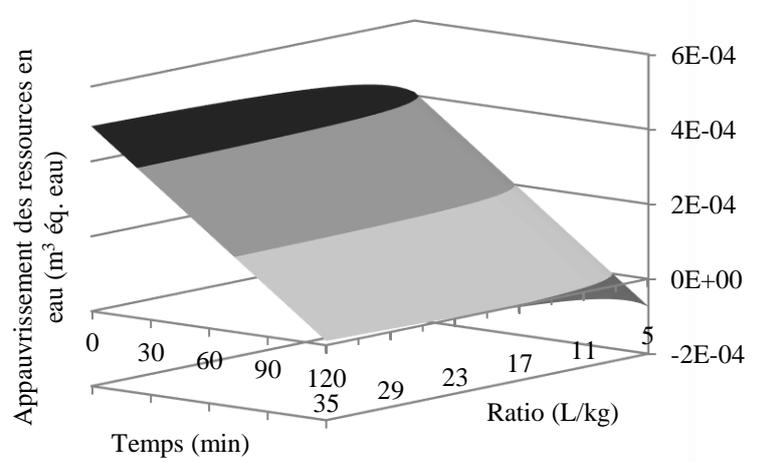
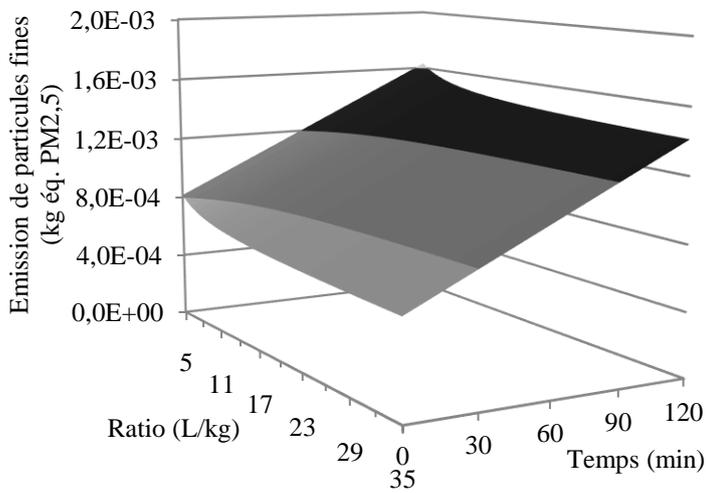
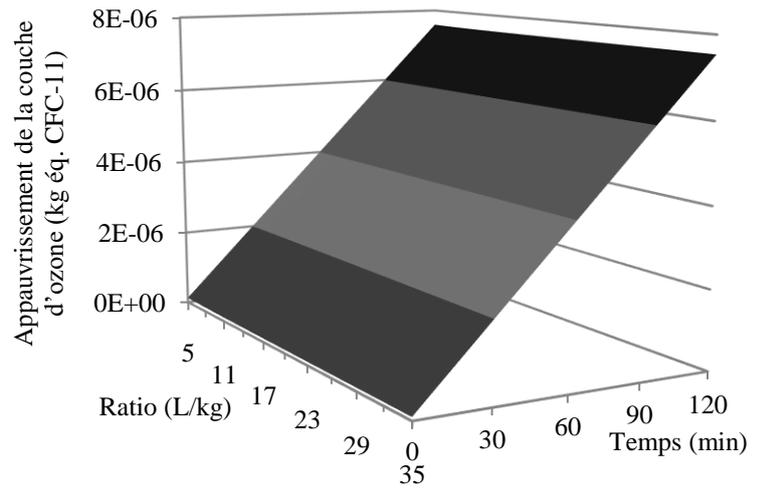
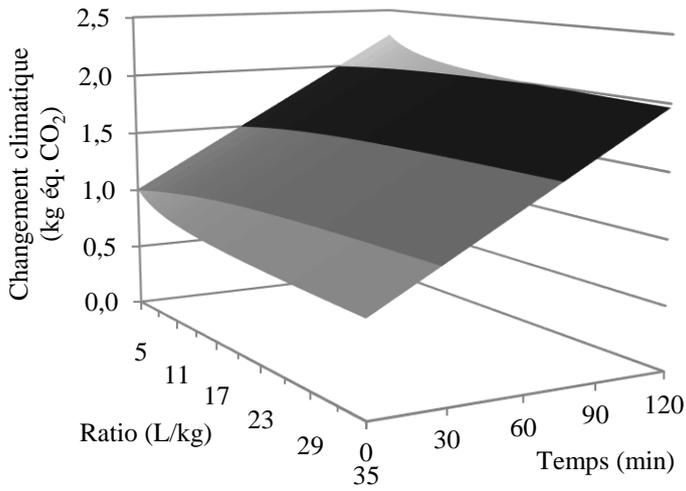
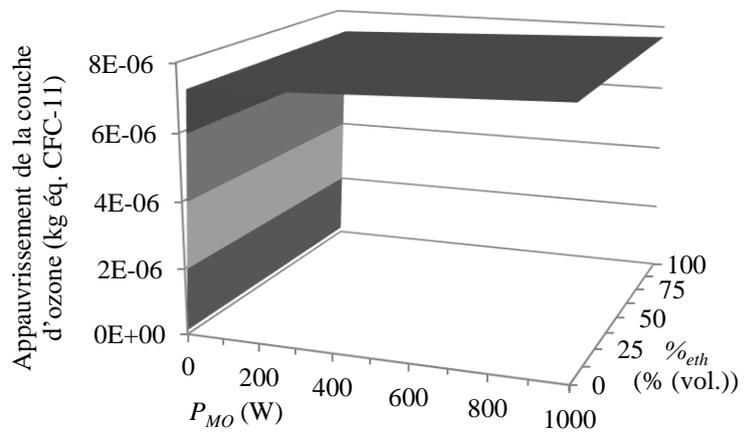
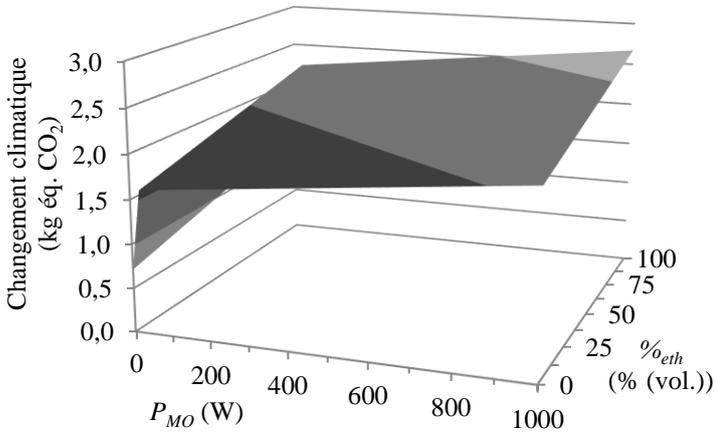


Figure 6.15. Surfaces de réponse pour quatre IE de l'EAMO en fonction du ratio et du temps pour $P_{MO} = 800 \text{ W}$ et $\%_{eth} = 50 \%$ (vol.)



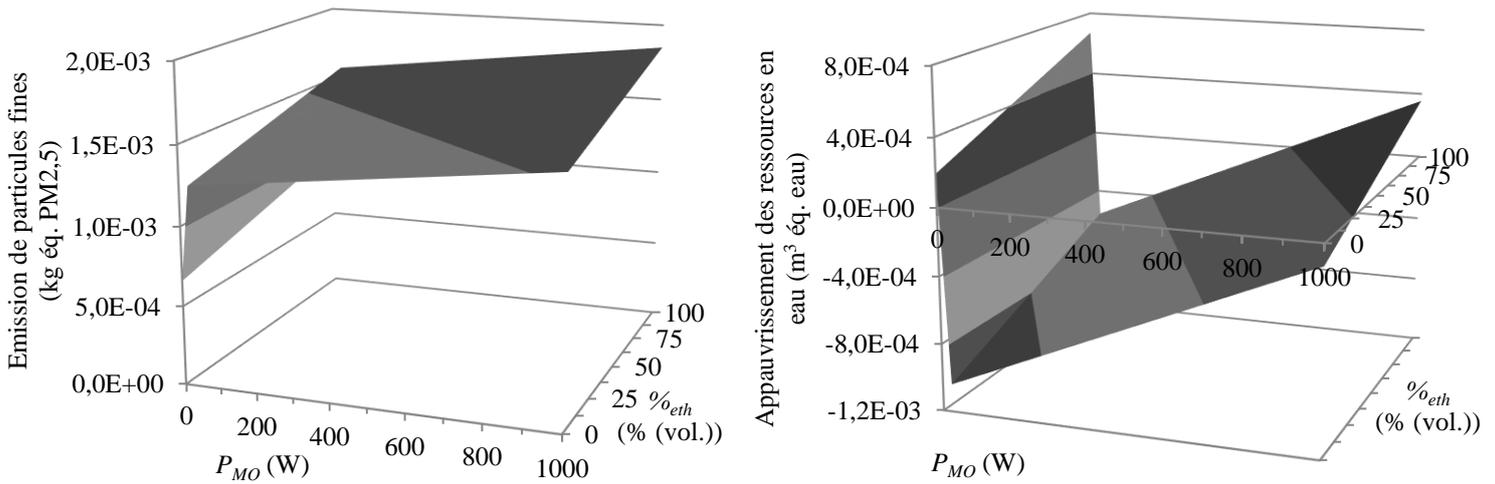


Figure 6.16. Surfaces de réponse pour quatre IE de l'EAMO en fonction de la puissance des MO et de la teneur en éthanol pour $R = 5/1$ L/kg et $t = 120$ min

De la même manière que pour l'EAUS, une UF a été fixée à hauteur de 80 % de la valeur maximale de la C_{AA} atteignable (20,5 mM éq. Trolox) soit 16,4 mM éq. Trolox. Cinq scénarios ont ensuite été simulés avec les mêmes contraintes que dans le paragraphe 6.1.2 :

- Minimiser la CE ;
- Minimiser le t ;
- Minimiser l'IE « changement climatique » (CC) ;
- Minimiser la consommation d'éthanol et donc le $\%_{eth}$;
- Minimiser la P_{MO} appliquée.

Les prédictions du modèle pour chaque scénario étudié sont données dans le tableau 6.5 pour les paramètres d'entrée, la C_{PT} , la C_{AA} et la CE et la figure 6.17 pour les IE.

Contrainte	Paramètres optimaux				Caractéristiques de l'extrait		
	$\%_{eth}$ (% (vol.))	R (L/kg)	P_{MO} (W)	t (min)	C_{PT} (g éq. AG/L)	C_{AA} (mM éq. Trolox)	CE (kWh)
Minimiser la CE	66	5,0	780	18	2,73	16,4	1,05
Minimiser le t	66	5,0	1000	16	2,59	16,4	1,08
Minimiser le CC	56	5,0	1000	19	2,64	16,4	1,22
Minimiser le $\%_{eth}$	42	5,0	1000	120	3,06	16,4	6,70
Minimiser la P_{MO}	66	5,0	80	120	3,00	16,4	3,09

Tableau 6.5. Simulations de conditions d'EAMO avec contrainte permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 16,4$ mM éq. Trolox

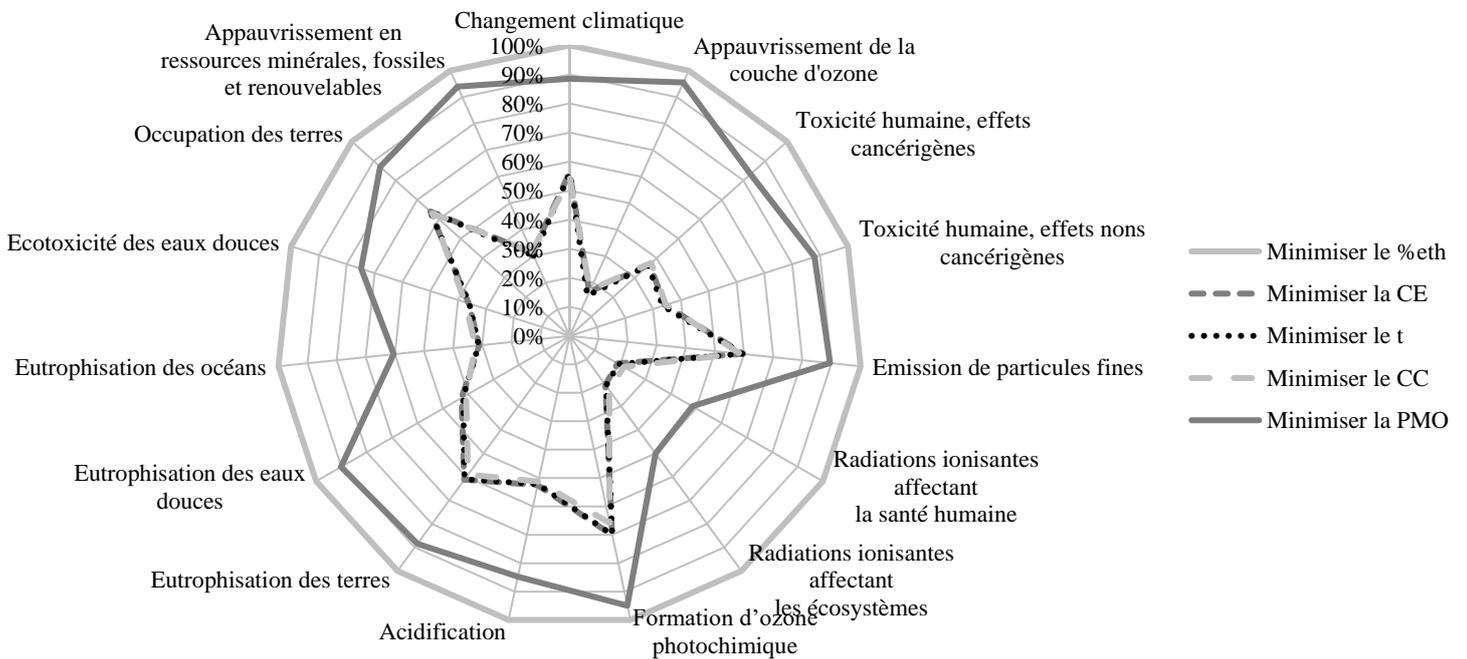
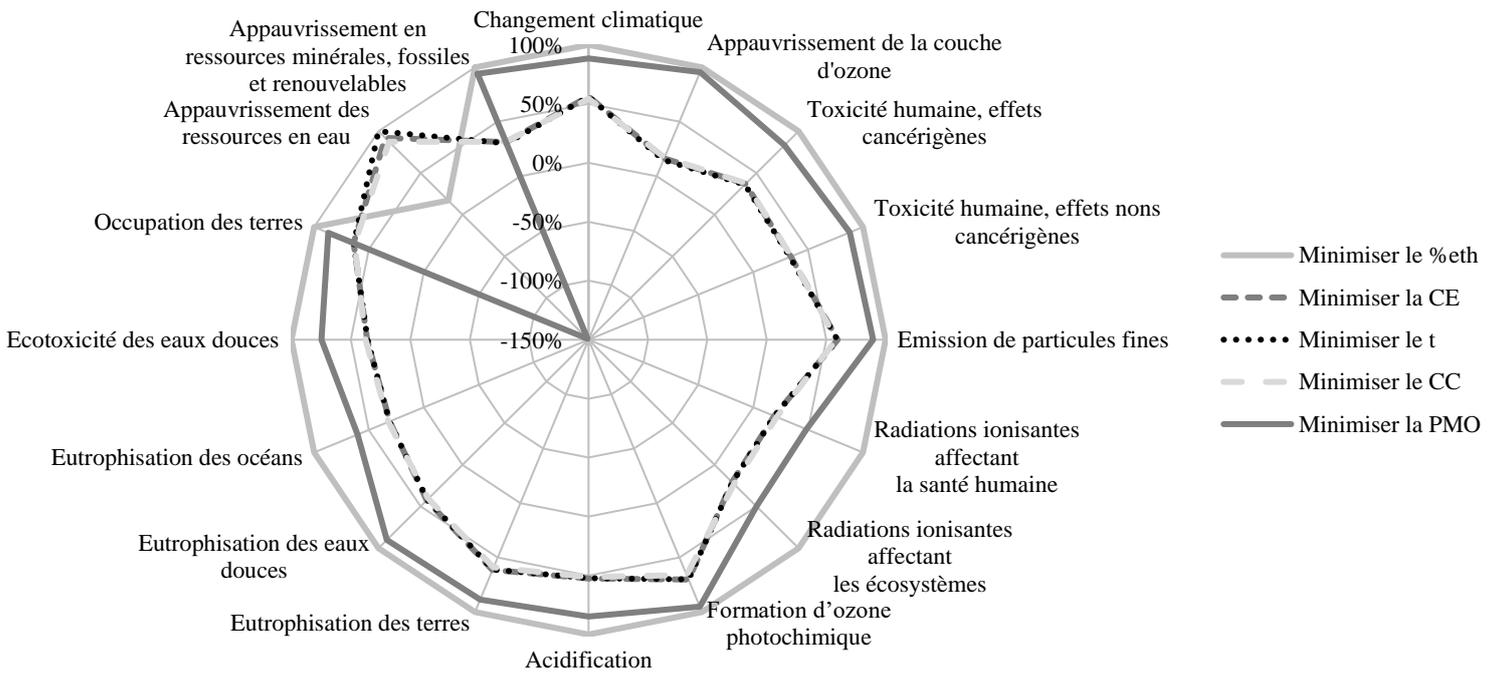


Figure 6.17. Diagrammes de Kiviati des IE, incluant la catégorie « Appauvrissement des ressources en eau » (en haut) et ne l'incluant pas (en bas), générés par chacun des scénarios d'EAMO du tableau 6.5 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 16,4 \text{ mM } \text{éq. Trolox}$

Le graphique radar ci-dessus a été représenté avec et sans l'*IE* « Appauvrissement des ressources en eau ». En effet, ce dernier étant négatif dans le cas du scénario « Minimiser la P_{MO} », cela fait perdre en visibilité sur le graphique.

D'après le tableau 6.5 et la figure 6.17, les trois premiers scénarios visant à minimiser la *CE*, le *t* ou le *CC* impliquent des *t*, *CE* et *IE* similaires. En effet, dans les trois cas, le temps est compris entre 16 et 19 min, la *CE* entre 1,05 et 1,22 kWh et les *IE* sont superposés sur les graphiques radar. Le scénario visant à réduire le $\%_{eth}$ a permis de réduire de 10 % la consommation d'éthanol au prix d'une augmentation de 13 % de la *CE* et de 19 % du *t* par rapport au scénario minimisant le *t* qui utilise la même P_{MO} .

Les scénarios visant à minimiser le $\%_{eth}$ ou la P_{MO} impliquent une *CE* très supérieure aux autres scénarios (6,70 et 3,09 kWh) et des *IE* significativement supérieurs à ceux des autres scénarios hormis pour l'*IE* « Appauvrissement des ressources en eau » qui est négatif dans les deux cas et devient donc un bénéfice pour l'environnement. Cela peut s'expliquer par le fait qu'ils nécessitent tous les deux des durées d'extraction très longues et par conséquent une allocation de masse des équipements importante. De plus, les appareils de refroidissement et d'émission des MO étant de gros consommateurs d'électricité, leur maintien allumé de manière prolongée implique une forte *CE* ce qui a aussi pour effet d'augmenter la plupart des *IE*.

Ainsi, les paramètres $\%_{eth}$ et P_{MO} ont des effets bénéfiques sur la réduction de la *CE* et des *IE* de l'EAMO lorsque, simultanément, le $\%_{eth}$ avoisine sa valeur optimale (autour de 66 %) et la P_{MO} est élevée (au-delà de 700 W).

6.1.6 Étude de l'apport des MO : comparaison de l'EAMO à un procédé classique de macération

De la même manière que pour l'EAUS dans le paragraphe 6.1.3, une UF a été fixée de manière à être atteignable sans l'assistance des MO afin de comparer les scénarios avec et sans assistance. La valeur de cette UF est $C_{AA} = 7,3$ mM éq. Trolox. Il peut être étonnant de constater que cette valeur maximale atteignable par le procédé équivalent à l'EAMO est inférieure à la valeur maximale atteignable par le procédé équivalent à l'EAUS utilisé précédemment ($C_{AA} = 10,3$ mM éq. Trolox). Cela peut s'expliquer par la forme de la cuve de mélange et l'agitation différentes entre ces deux procédés. En effet, dans le cas de l'EAUS, la forme cylindrique et l'agitation par pâles assurent une agitation efficace dans tout le volume tandis que la forme sphérique et l'agitation par un barreau aimanté ne permettent une bonne agitation que dans le fond dans le cas de l'EAMO. Cette différence d'agitation était constatable visuellement pendant les manipulations mais il n'était pas possible de modifier le système en place dans le cas de l'EAMO. En principe ce n'est pas un problème pour cet équipement car il n'est conçu que pour l'application de MO dont l'action entraîne la mise à température d'ébullition du solvant qui assure l'agitation du mélange.

Les paramètres et résultats prédits pour ces deux scénarios sont visibles dans le tableau 6.6 et sur le graphique 6.18.

Équipement	Paramètres optimaux				Caractéristiques de l'extrait		
	$\%_{eth}$ (% (vol.))	R (L/kg)	P_{MO} (W)	t (min)	C_{PT} (g éq. AG/L)	C_{AA} (mM éq. Trolox)	CE (kWh)
EAMO (Milestone)	71	5,0	1000	1	1,06	7,3	0,24
Version simplifiée de l'EAMO (voir tableau 4.1)	71	5,0	NA	120	1,26	7,3	0,29

Tableau 6.6. Simulations de conditions d'extraction avec ou sans MO permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 7,3$ mM éq. Trolox

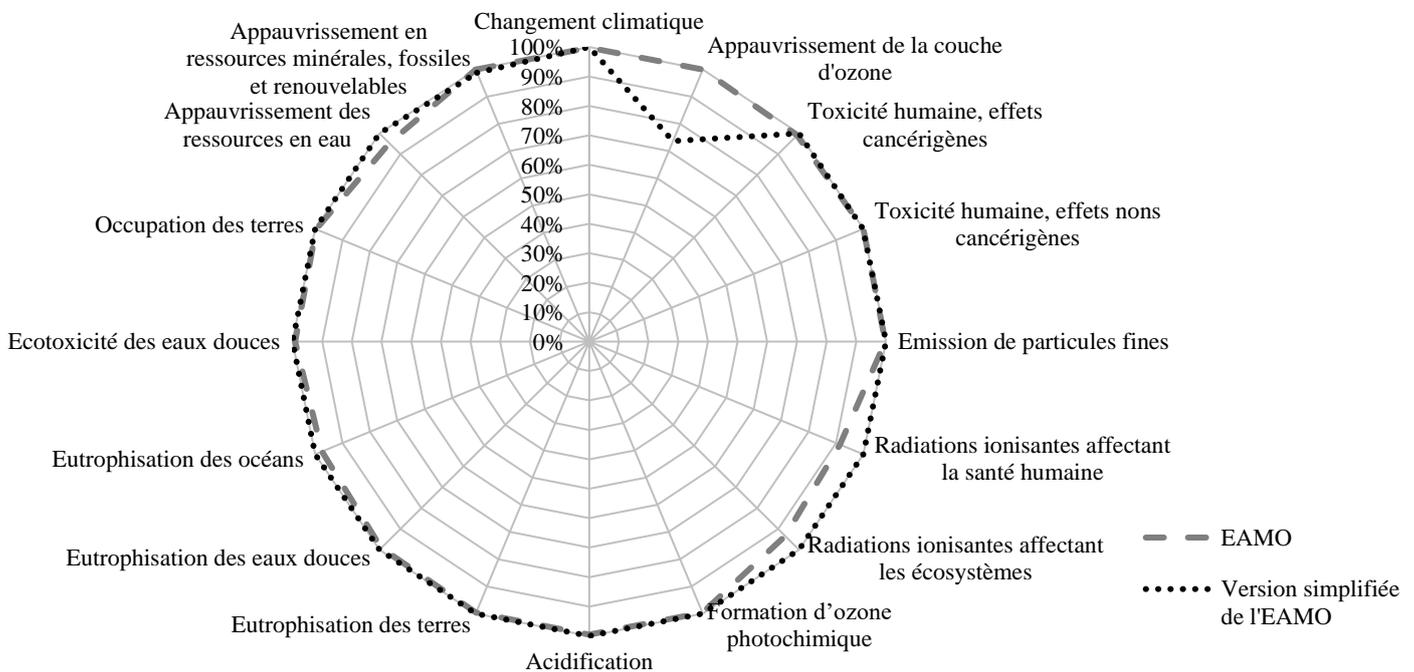


Figure 6.18. Diagramme de Kiviati des IE générés par chacun des scénarios du tableau 6.6 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 7,3$ mM éq. Trolox

D'après le tableau 6.6, l'assistance des MO permet de réduire le temps d'extraction de 120 min à 1 min. Les autres paramètres d'entrée (R et $\%_{eth}$) sont identiques entre les deux scénarios. La CE est différente, l'assistance des MO a permis d'économiser 17 % d'électricité par rapport au cas où elle n'est pas utilisée. Pour ce qui est des IE, seule la catégorie « Appauvrissement de la couche d'ozone » présente un écart entre les deux scénarios (26 %) proche de la significativité (seuil à 30 %). Pour cette dernière, c'est le cas sans assistance qui a le plus faible impact.

Malgré un équipement imposant, la rapidité de l'EAMO lui permet de conserver un avantage en termes de CE et d'IE par rapport à un équipement minimaliste. En effet, avec une puissance

de 1 000 W, le solvant atteint sa température d'ébullition en 2 min ce qui permet en peu de temps d'extraire autant que pour une extraction d'une longue durée à température ambiante.

Cependant, il est possible de s'interroger sur ce qu'il en est d'une comparaison de l'EAMO avec un procédé sans assistance plus efficace. Pour cela, l'équipement imaginé pour l'EAUS sans assistance (équipement équivalent à l'EAUS) a été repris. En effet, ce dernier, grâce à son système d'agitation par pales au cœur du mélange permettait d'atteindre une C_{AA} de 10,3 mM éq. Trolox. Cette concentration a donc été reprise comme unité fonctionnelle pour comparer une seconde fois l'EAMO à un procédé sans assistance. Les résultats sont visibles dans le tableau 6.7 et sur la figure 6.19.

Équipement	Paramètres optimaux				Caractéristiques de l'extrait		
	$\%_{eth}$ (% (vol.))	R (L/kg)	P_{MO} (W)	t (min)	C_{PT} (g éq. AG/L)	C_{AA} (mM éq. Trolox)	CE (kWh)
EAMO (Milestone)	69	5,0	780	5	1,60	10,3	0,42
Version simplifiée de l'EAUS (voir tableau 4.1)	71	5,0	NA	120	1,69	10,3	0,30

Tableau 6.7. Simulations de conditions d'extraction avec ou sans MO permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 10,3$ mM éq. Trolox

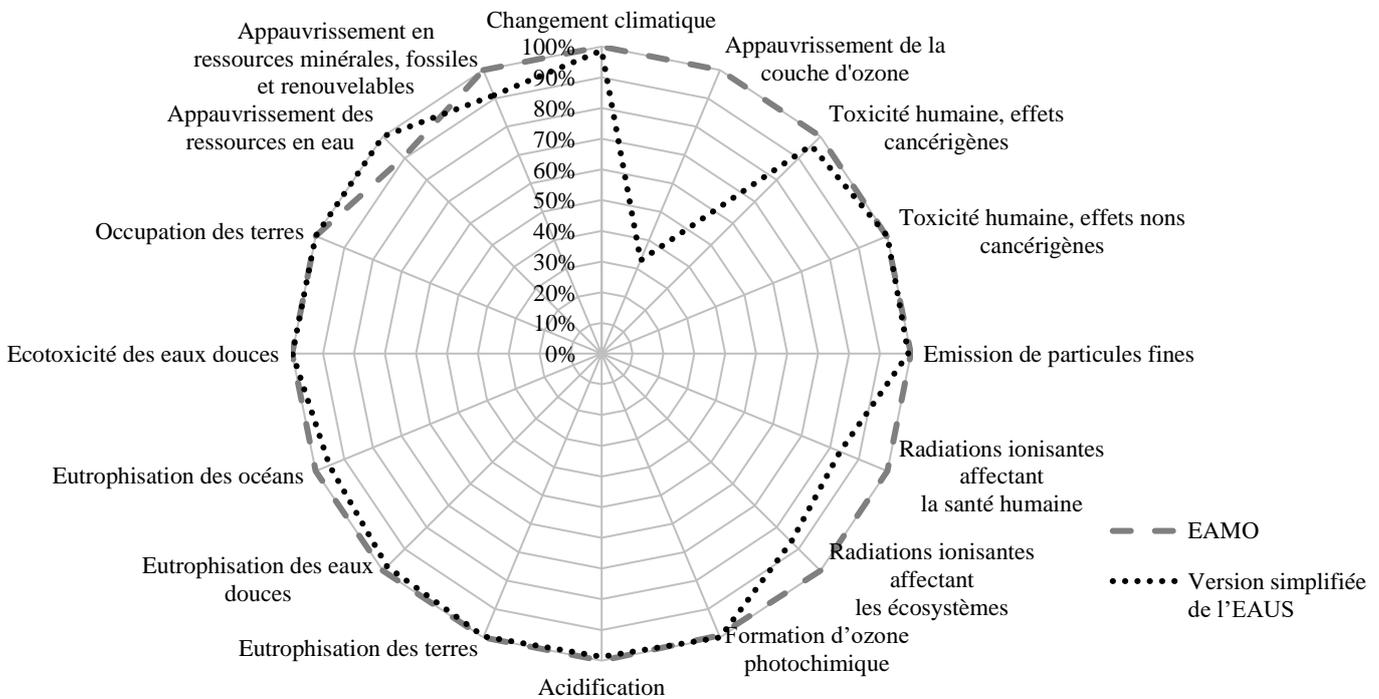


Figure 6.19. Diagramme de Kiviati des IE générés par chacun des scénarios du tableau 6.7 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 10,3$ mM éq. Trolox

Cette fois-ci, comparé à un équipement plus optimisé pour l'extraction sans assistance, l'EAMO apparaît moins avantageuse. En effet, le gain de temps reste conséquent (divisé par 24) mais la *CE* a augmenté de plus d'un tiers et l'impact de la catégorie « Appauvrissement de la couche d'ozone » a été multiplié par 3. Cela s'explique par le fait que l'équipement équivalent à l'EAUS sans assistance requiert les mêmes paramètres ($\%_{eth}$, R et t) et génère quasiment la même *CE* pour atteindre la $C_{AA} = 10,3$ mM éq. Trolox que l'équipement équivalent à l'EAMO pour atteindre la $C_{AA} = 7,3$ mM éq. Trolox. Les *IE* sont donc quasiment identiques pour les deux équipements équivalents tandis que ceux de l'EAMO ont logiquement augmenté du fait de l'allongement de la durée pour atteindre cette C_{AA} plus élevée que la précédente.

Ainsi, pour des conditions identiques d'agitation, l'EAMO présente un intérêt par rapport à son équipement équivalent sans assistance mais par rapport à un équipement offrant des conditions d'agitation plus efficaces l'intérêt est diminué. L'EAMO garde tout de même l'avantage de permettre d'atteindre des concentrations plus élevées que celles fixées pour cette dernière comparaison et qui sont inatteignables par un procédé d'extraction par macération avec agitation uniquement.

6.1.7 Étude de l'apport des MO par rapport à la décoction

Les similitudes entre les équipements d'EAMO et de décoction tels que décrits dans le chapitre 2 soulèvent la question des différences entre les extractions opérées avec ces deux techniques. En effet, dans les deux cas, le solvant est porté à ébullition et les vapeurs sont recondensées en continu grâce à un réfrigérant relié à un refroidisseur d'eau électrique. Une première hypothèse quant aux différences entre ces deux techniques peut être énoncée à partir de ce qui a été mentionné dans la partie 1.2.3.6 : les MO améliorent l'extraction sans nécessiter de modifier la matrice végétale au préalable grâce à l'action des ondes à l'intérieur des cellules. Pour vérifier cette hypothèse, des extractions ont été réalisées à partir de graines entières, concassées ou broyées avec les techniques d'EAMO et de décoction. Les conditions de ces expériences sont décrites dans les paragraphes 2.3.1 et 2.3.4.

La comparaison des cinétiques d'extraction des PT par décoction et par EAMO visibles sur la figure 6.20 permet de constater que la vitesse d'extraction au départ est plus rapide pour l'EAMO que pour la décoction. Au bout de 10 min, les rendements sont plus élevés pour l'EAMO de 180 % pour les graines entières, 50 % pour les graines concassées et 36 % pour les graines broyées. Cependant, au bout de 15 min pour les graines broyées et 60 min pour les graines entières, les résultats sont identiques. Le retard pris par la décoction au départ dû au chauffage moins efficace par rapport aux ondes MO a été rattrapé. En effet, parmi les effets des MO décrits dans le paragraphe 1.2.3.6, il y a la faculté des MO à chauffer à cœur le mélange. Cela permet de diminuer fortement le temps nécessaire pour mettre le solvant en ébullition (gain de 10 min environ, 14 min pour la décoction contre 4 min pour l'EAMO). Ainsi, l'EAMO n'a un effet d'amélioration de l'extraction que sur des durées courtes pour les graines broyées et entières. Cependant, pour le cas des graines concassées, à partir d'une durée d'extraction de 30 min, l'EAMO a permis d'atteindre des résultats similaires à ceux des graines broyées. Ainsi,

l'action des MO permettrait d'éviter une trop grande modification de la matrice (le broyage modifie plus la matrice que le concassage) pour atteindre un même rendement d'extraction. Cela rejoint l'hypothèse avancée au début du paragraphe sur les effets de l'assistance des MO.

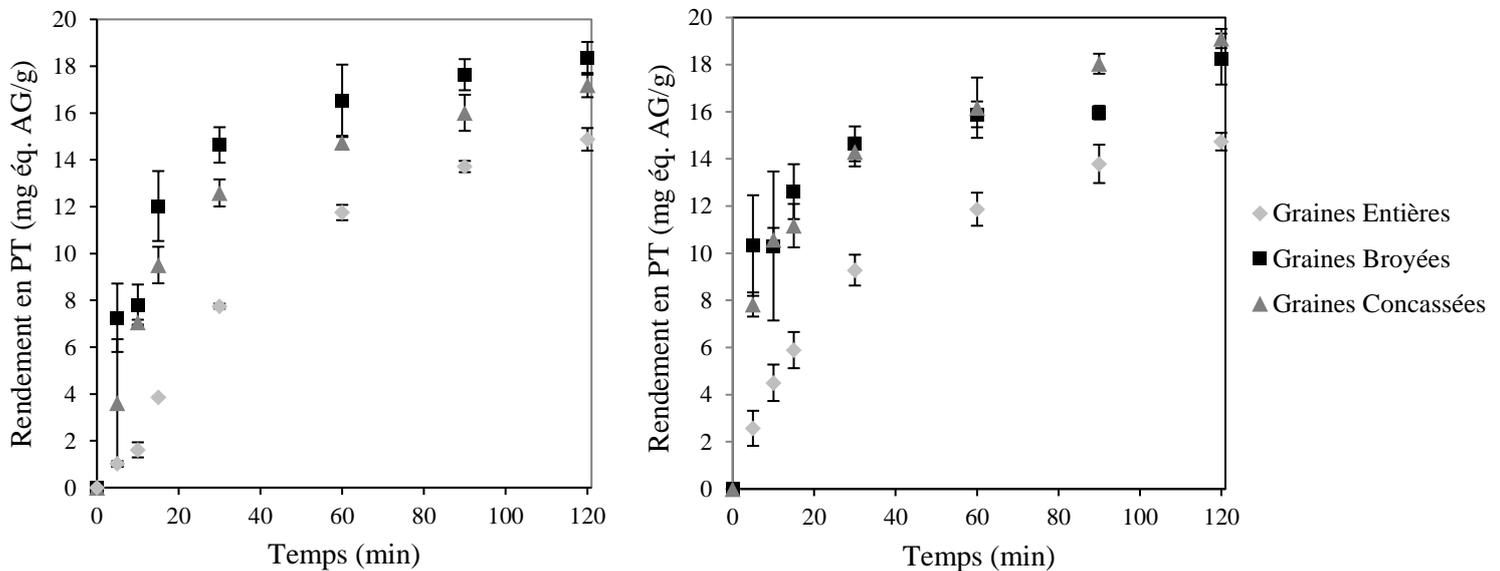


Figure 6.20. Cinétiques d'extraction par décoction (à gauche) et EAMO (à droite) en rendement de PT pour des graines entières, concassées ou broyées ($R = 20/1$ L/kg, $\%_{eth} = 50$ % (vol.) et $P_{MO} = 500$ W)

6.1.8 Comparaison des équipements d'EAUS et d'EAMO

Les procédés d'EAUS et d'EAMO ont été modélisés avec les mêmes paramètres d'entrée : temps (t), teneur en éthanol dans le solvant ($\%_{eth}$), ratio solvant/graines (R) et puissance de l'assistance US ou MO (P_{US} ou P_{MO}). Il est donc possible de comparer directement les deux procédés entre eux. Pour cela, une UF a été choisie de manière à être atteignable par les deux procédés. L'objectif étant d'avoir un extrait avec la plus grande C_{AA} possible c'est la valeur maximale atteignable par l'EAUS en concentration d'AA présentée dans le tableau 6.1 qui a été retenue : 16,6 mM éq. Trolox. Les paramètres sont déjà connus pour l'EAUS. Les paramètres à choisir pour l'EAMO afin d'atteindre cette UF ont été simulés selon deux contraintes :

- Consommer le moins d'électricité (contrainte n°1) ;
- Durer le moins longtemps (contrainte n°2).

Les résultats des simulations sont reportés dans le tableau 6.7.

Procédé	Paramètres optimaux				Caractéristiques de l'extrait		
	$\%_{eth}$ (% (vol.))	R (L/kg)	${}^aP_{US}$ ${}^bP_{MO}$ (W)	t (min)	C_{PT} (g éq. AG/L)	C_{AA} (mM éq. Trolox)	CE (kWh)
EAUS	65	5,0	400 ^a	120	2,75	16,6	0,63
EAMO (contrainte n°1)	66	5,0	780 ^b	19	2,77	16,6	1,08
EAMO (contrainte n°2)	66	5,0	1000 ^b	17	2,63	16,6	1,11

Tableau 6.8. Simulations de conditions d'EAUS ou d'EAMO avec contraintes permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 16,6$ mM éq. Trolox

Ainsi, trois scénarios ont été simulés pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 16,6$ mM éq. Trolox. Le premier fait appel à la technologie de l'EAUS avec une puissance de 400 W et nécessite une durée d'extraction de 120 min avec une émission discontinue des US à partir de 17 min. Les deux autres utilisent le procédé d'EAMO avec 780 W pour une durée de 19 ou 1 000 W pendant 17 min selon si la contrainte est respectivement de minimiser la CE ou la durée. Il y a donc dans les deux cas un gain de temps important avec l'utilisation de l'EAMO par rapport à l'EAUS. La CE est, elle, quasiment identique pour les deux scénarios d'EAMO mais est beaucoup plus faible pour le scénario d'EAUS (environ 57 % plus faible).

Les $\%_{eth}$ requis sont très proches pour les deux techniques (65 % pour l'EAUS et 66 % dans les deux cas pour l'EAMO). Le ratio est de 5/1 ce qui était attendu car c'est celui qui fait intervenir la plus grande quantité de graines et, comme cela a été vu sur les figures 6.1 et 6.10, permet d'obtenir les extraits les plus concentrés pour les deux techniques. Concernant les C_{PT} , les trois scénarios ont permis d'obtenir des valeurs proches avec une valeur légèrement plus faible (5 % inférieure) pour l'EAMO la plus courte que pour les autres. La similitude des C_{PT} obtenue était attendue du fait des corrélations observées entre les valeurs d'AA et de PT. La différence entre la valeur obtenue dans le troisième cas et les deux autres (5 %), reste inférieure à la précision du modèle (10 %) et n'a donc a priori pas de signification.

Les résultats d' IE sont représentés sur la figure 6.21.

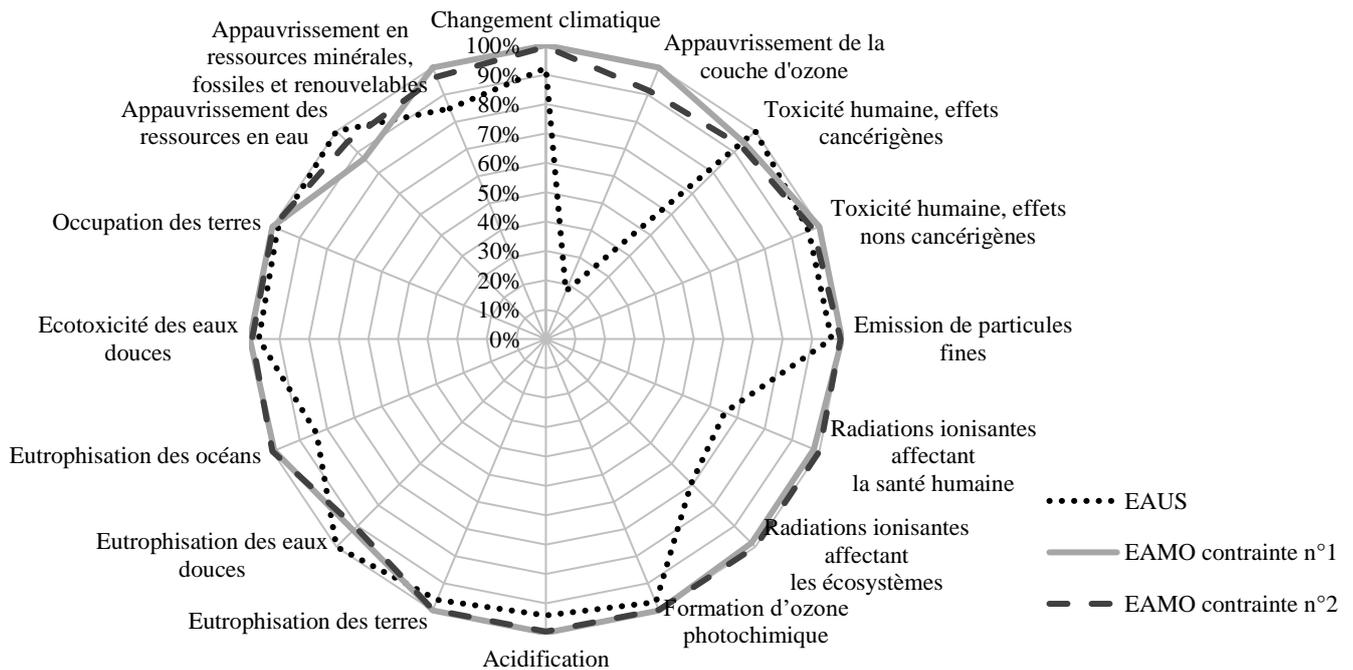


Figure 6.21. Diagramme de Kiviatt des *IE* générés par chacun des scénarios du tableau 6.8 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 16,6$ mM éq. Trolox

L'observation du graphique radar de la figure 6.21 permet de visualiser rapidement quel scénario a les plus faibles *IE*. D'après les valeurs d'incertitudes énoncées dans le paragraphe 1.1.2.4 les deux scénarios d'EAMO génèrent des valeurs d'*IE* quasiment identiques (écarts inférieurs aux seuils de significativité) tandis que le scénario d'EAUS présente des valeurs sensiblement plus faibles pour trois catégories d'*IE* :

- Appauvrissement de la couche d'ozone (82 % inférieur) ;
- Radiations ionisantes affectant la santé humaine (35 % inférieur) ;
- Radiations ionisantes affectant les écosystèmes (31 % inférieur).

Le reste des écarts n'est pas significatif. Pour expliquer ces différences d'*IE* il est possible de représenter le diagramme en barres suivant (figure 6.22). Sur ce dernier, les valeurs pour les trois catégories mentionnées précédemment sont représentées pour chaque scénario en pourcentage de la valeur la plus élevée atteinte par l'un des scénarios dans chaque catégorie d'impact avec la répartition entre les cinq étapes du cycle de vie (équipements, transports, matières premières, extraction et fin de vie). Ainsi, pour les deux scénarios utilisant l'EAMO, l'impact plus élevé sur l'*IE* « Changement climatique » par rapport au scénario utilisant l'EAUS est principalement dû à l'équipement utilisé. Ce résultat est surprenant car la masse d'équipement allouée ne change quasiment pas car la durée d'extraction 7 fois plus longue pour l'EAUS compense la différence de masse de l'équipement SinapTec environ 6 fois plus faible que celle de l'équipement Milestone. L'écart provient donc des différences de matériaux considérés dans l'inventaire des équipements.

Pour les deux catégories d'impacts de type « Radiations ionisantes » c'est l'étape d'extraction qui représente la plus grande part de l'impact et qui varie entre les scénarios. Cette variation est proportionnelle à la part de *CE* générée par l'extraction elle-même (sans la centrifugation), ce qui était attendu car il s'agit de la seule donnée variant pour l'étape d'extraction des trois scénarios.

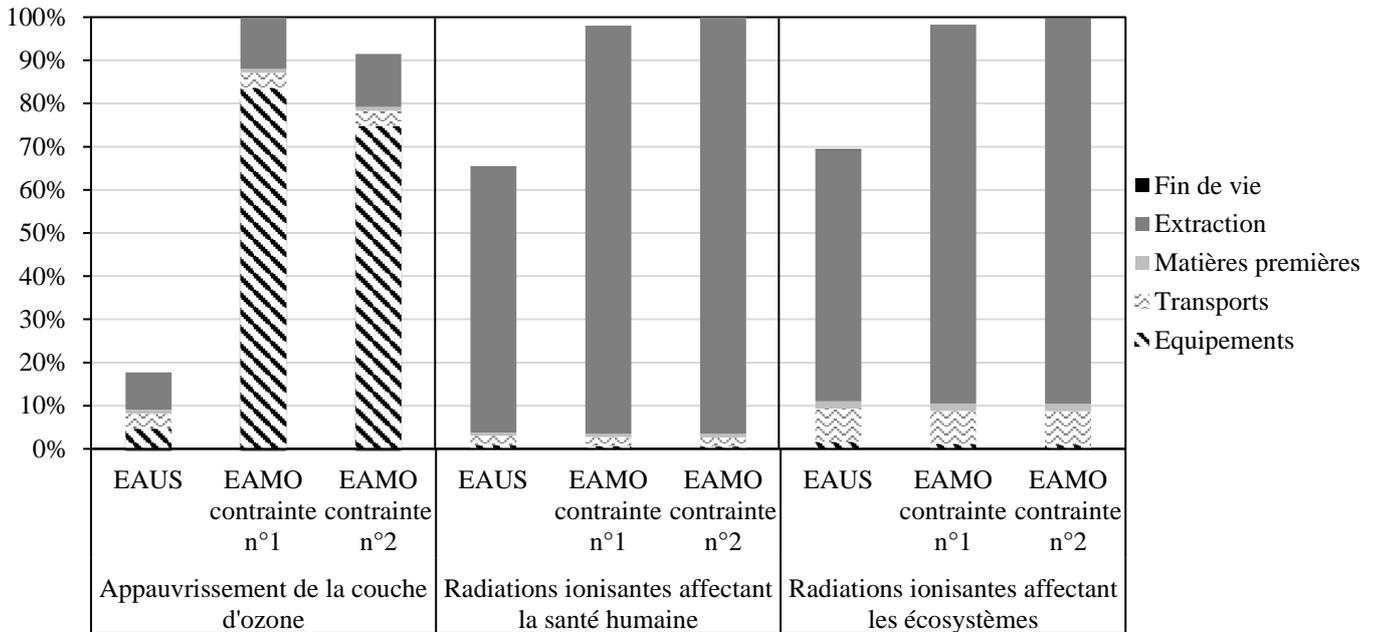


Figure 6.22. Diagramme en barres des catégories d'IE : Appauvrissement de la couche d'ozone, Radiations ionisantes affectant la santé humaine et Radiations ionisantes affectant les écosystèmes avec la répartition entre les cinq étapes du cycle de vie pour les scénarios du tableau 6.8 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 16,6 \text{ mM éq. Trolox}$

Dans l'ensemble, en plus de consommer moins d'électricité, c'est donc l'EAUS qui génère le moins d'IE pour atteindre l'UF définie. D'un point de vue environnemental c'est donc ce procédé qu'il faudrait privilégier. Cependant, le gain de temps apporté par l'utilisation de l'EAMO n'est pas négligeable et du point de vue de la productivité ce serait ce procédé qu'il faudrait choisir. Il se pose donc la question d'un éventuel intérêt à combiner ces deux technologies. En effet, il se pourrait que cette association permette de cumuler les avantages des deux technologies :

- L'amélioration de l'extraction au prix d'une faible augmentation de la *CE* grâce aux US ;
- La réduction importante de la durée d'extraction grâce aux MO.

C'est donc l'étude de cette association qui va faire l'objet de la suite du chapitre.

6.2 Optimisation du procédé d'EAMOUS (équipement IDCO)

Dans cette partie, ce sera principalement l'équipement d'EAMOUS (Extractor 200, IDCO) qui sera considéré sauf pour le dernier paragraphe (6.2.4) visant à comparer les trois équipements étudiés. Le début de ce chapitre a permis d'étudier les effets du ratio (R) et de la teneur en éthanol dans le solvant ($\%_{eth}$). Les effets de ces derniers sur l'EAUS et l'EAMO ont donc été correctement décrits. Les spécifications de l'équipement IDCO ne permettent pas d'étudier un solvant contenant de l'éthanol ni des ratios trop élevés du fait de l'agitation peu performante. Les paramètres de ratio et de solvant n'ont donc pas été variés dans l'équipement IDCO. Ceux-ci ont été fixés à 20/1 L/kg pour le ratio et 0 % (vol.) d'éthanol soit de l'eau pure pour le solvant.

Les études sur l'équipement d'EAMOUS ont été menées selon deux objectifs :

- Etudier l'influence du volume (V) sur l'extraction assistée par US ou MO ;
- Etudier les effets de l'association de ces deux technologies.

Ce sont donc dans un premier temps les paramètres $t/V/P_{US}$ et $t/V/P_{MO}$ (modèles des paragraphes 5.3.4.1 et 5.3.4.2) qui ont été étudiés séparément afin de sélectionner le volume (V) optimal pour chacune des deux technologies. Puis, la valeur de V optimale étant fixée, l'effet des paramètres $t/P_{US}/P_{MO}$ (modèle du paragraphe 5.3.4.3) a été étudié pour le procédé associant les deux technologies US et MO.

6.2.1 Étude du volume optimal d'utilisation de l'E200 avec les US

Comme cela été présenté dans la description de l'Extractor 200 (IDCO, France), celui-ci permet de faire varier le paramètre volume (V). Dans le cas de l'étude portant sur l'application des US seuls (modèle du paragraphe 5.3.4.1), ce volume a été varié entre 0,6 et 6 L afin d'appliquer aux extrema du plan d'expérience une densité de puissance de 33 W/L (20 W sur 0,6 L et 200 W sur 6 L). Il a été vu précédemment que quelle que soit la technologie d'assistance à l'extraction étudiée (US ou MO) les variations de contenu en PT et d'AA de l'extrait sont corrélées. Il a donc été décidé dans cette partie de ne représenter les surfaces de réponse que pour les PT.

Sur la figure 6.23, la C_{PT} est représentée en fonction du volume et de la P_{US} et comparée avec une surface de réponse correspondant au calcul de la densité de puissance d'US en fonction de ces mêmes paramètres. Il aurait pu être attendu que la C_{PT} soit corrélée avec la densité de puissance. En effet, plus la P_{US} est grande et plus le volume est faible et par conséquent plus la densité est grande, plus la température va augmenter rapidement et atteindre des niveaux élevés. À $t = 120$ min, le meilleur résultat de C_{PT} est bien obtenu pour la plus grande densité de puissance et décroît avec l'augmentation du volume et la diminution de la P_{US} . Cependant, bien que les tendances soient similaires entre la C_{PT} et la densité de puissance, les allures sont très différentes. Pour $P_{US} = 200$ W, la densité de puissance est multipliée par 10 entre un volume de 6 L et un volume de 0,6 L tandis que la C_{PT} n'est augmentée que de 13 %. De plus, une même densité de puissance appliquée ne mène pas à l'obtention de la même C_{PT} selon les valeurs de

V et P_{US} . En effet, pour une densité de 100 W/L avec $P_{US} = 60$ W et $V = 0,6$ L, $C_{PT} = 135$ mg éq. AG/L et avec $P_{US} = 200$ W et $V = 2$ L, $C_{PT} = 164$ mg éq. AG/L.

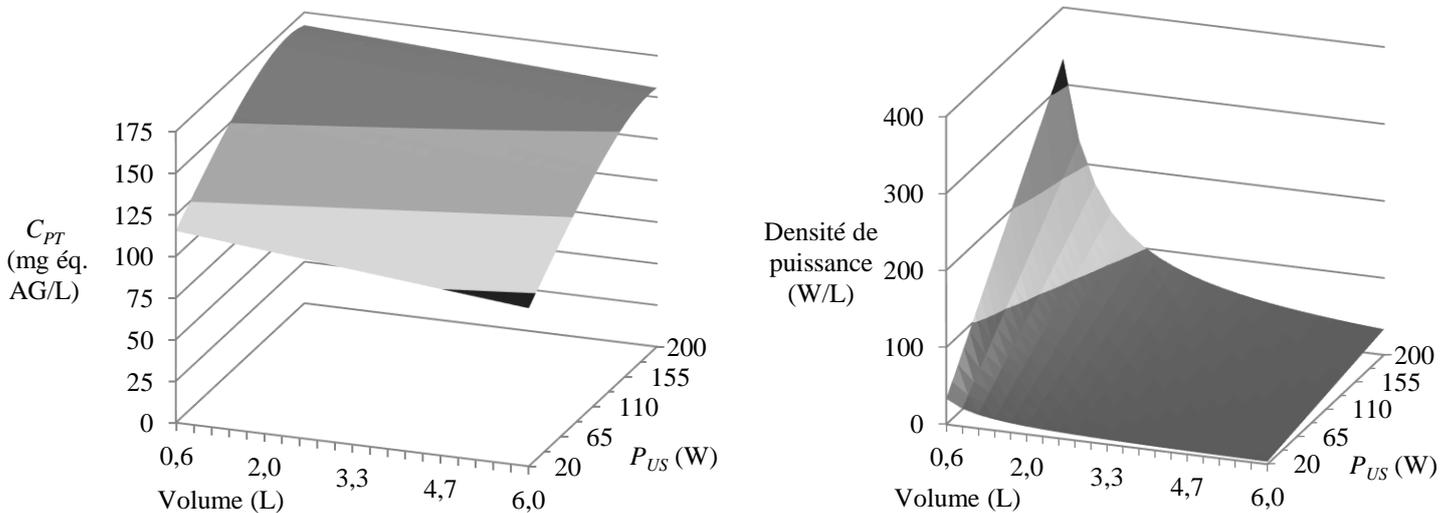


Figure 6.23. Surfaces de réponse pour la concentration en PT (à gauche) et la densité de puissance d'US (à droite) en fonction du volume et de la puissance des US à $t = 120$ min

Les figure 6.24, offre une meilleure visualisation des constats précédents. En effet, plusieurs points représentant la C_{PT} en fonction de la densité de P_{US} y sont indiqués avec les informations de P_{US} et de V correspondantes. Chaque marqueur représente une P_{US} et certaines isochores ont été tracées. Le premier résultat remarquable est la localisation des points atteignant les plus fortes C_{PT} sur la courbe. Tous les points dont la C_{PT} dépasse 160 mg éq. AG/L correspondent à des P_{US} supérieures à 128 W. Pour des densités de P_{US} égales ou plus élevées, des puissances plus faibles ne permettent pas d'atteindre une telle C_{PT} . Par exemple, appliquée avec une densité de puissance de 112 W/L, la P_{US} de 128 W permet d'obtenir un extrait avec une C_{PT} de 160 mg éq. AG/L au bout de 120 min tandis que la P_{US} de 74 W appliquée avec une densité de 123 W/L n'a permis d'atteindre qu'une C_{PT} de 141 mg éq. AG/L au bout de la même durée d'extraction. Le résultat de C_{PT} n'évolue donc pas de manière proportionnelle avec la densité de P_{US} appliquée. Il est aussi notable que pour une P_{US} donnée, au-delà d'une certaine valeur de densité, la C_{PT} obtenue dans l'extrait n'évolue plus (variation de moins de 2 %). C'est le cas, par exemple, à partir d'une densité de 108 W/L pour $P_{US} = 182$ W et à partir d'une densité de 52 W/L pour $P_{US} = 74$ W à $t = 120$ min. Le même phénomène a été observé pour toutes les durées d'extraction. Ainsi, à partir d'un certain volume (autour de 1,7 L), cela n'a plus d'intérêt de diminuer encore plus ce dernier dans le but d'augmenter la C_{PT} de l'extrait. Pourtant, l'agencement de l'équipement utilisé (Extractor 200, IDCO) avec les sonotrodes placées en fond de cuve, assure que les US traversent toujours l'extrait quel que soit le volume. Il aurait donc pu être attendu que la relation entre la C_{PT} et la densité de P_{US} soit plus proche de la linéarité. Cette absence de linéarité peut s'expliquer par des différences de pertes thermiques

selon le remplissage, une restitution différente des US au mélange solvant/graines selon le volume à traverser ou un impact différent des US selon la P_{US} appliquée. La dernière hypothèse est basée sur l'explicitation des effets des US réalisée dans la partie 1.2.3, d'après laquelle ces derniers améliorent l'extraction non seulement par l'augmentation de la température qu'ils entraînent mais aussi par l'effet de cavitation qui lui n'est pas proportionnel à la puissance.

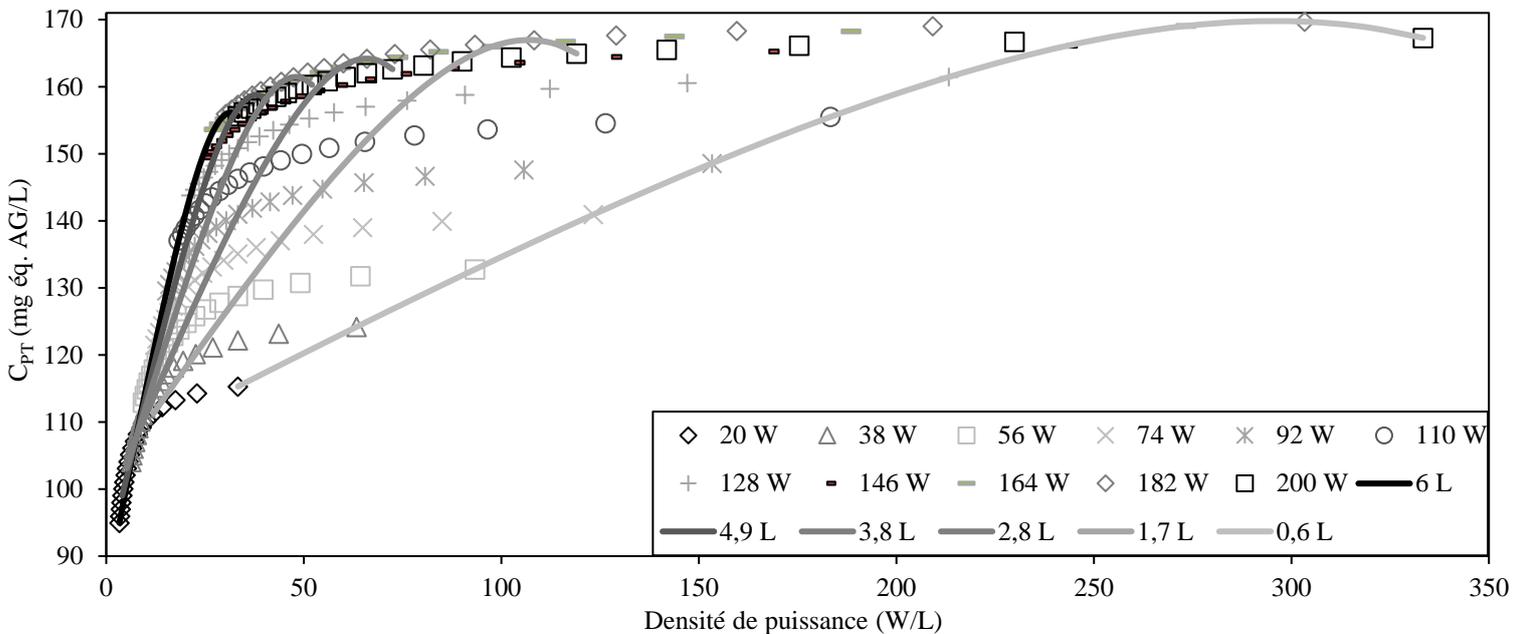


Figure 6.24. Visualisation des valeurs de la C_{PT} en fonction de la densité de P_{US} , de la P_{US} et du volume pour $t = 120$ min

La figure suivante (6.25) est similaire à la figure 6.23 à la différence que cette fois-ci, les PT sont exprimés en quantité (calculée en multipliant la concentration par le volume) plutôt qu'en concentration et que la CE correspondante y est aussi représentée. La représentation en quantité permet de rendre compte des avantages du remplissage de la cuve. En effet, il avait été constaté avec la figure 6.23 que l'utilisation d'un volume dix fois plus petit permettait une faible amélioration (13 %) de la C_{PT} . Cependant, d'après la figure 6.25, en termes de quantités, un volume de 6 L permet l'obtention d'une quantité de PT 9,3 plus importante qu'un volume de 0,6 L. De plus, d'après le paragraphe 5.2, dans le cas des US appliqués seuls avec cet équipement (Extractor 200, IDCO), l'équation de la CE (équation 5.6) est indépendante du volume (V). Ainsi, quel que soit le volume de travail, la CE est la même pour une même puissance et il est donc important de la rentabiliser au maximum. Cela signifie que pour obtenir une même quantité de PT, l'extraction sur 0,6 L nécessitera plus de 9 fois plus d'électricité et de temps que celle sur 6 L. Ainsi, c'est le remplissage maximal qui permet d'optimiser l'extraction assistée par US dans cet équipement.

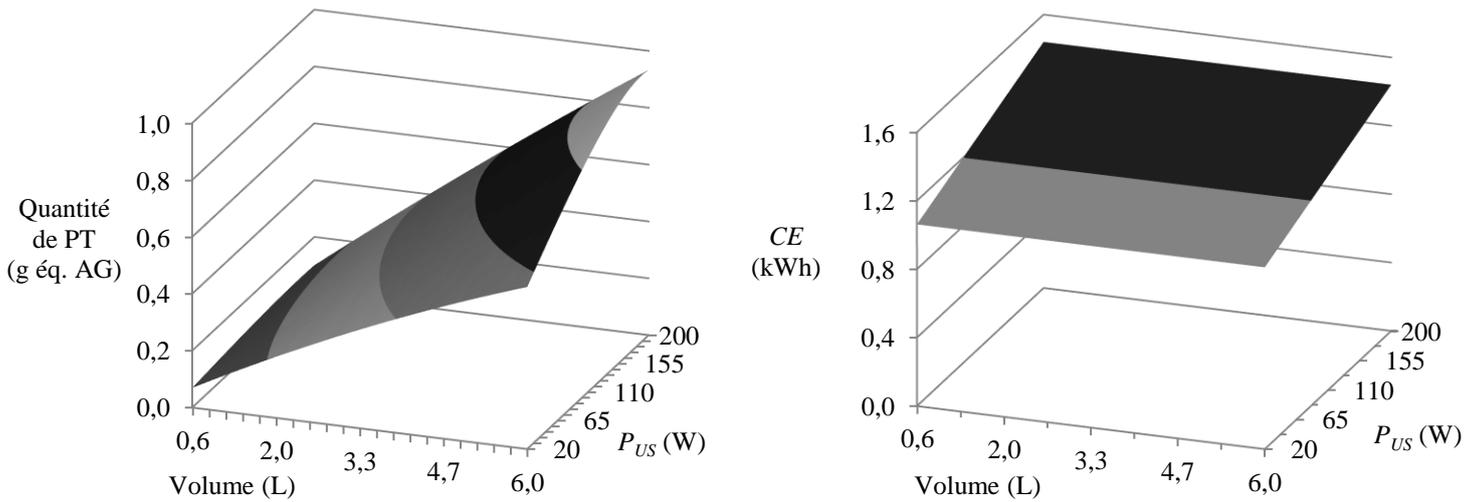


Figure 6.25. Surfaces de réponse pour la quantité de PT (à gauche) et la CE (à droite) en fonction du volume et de la puissance des US à $t = 120$ min

Il est possible de se demander si $V = 6$ L est le volume optimal quelle que soit la durée d'extraction. Pour cela la C_{PT} et la CE sont représentées en fonction du volume et du temps sur la figure 6.26. Pour tout t , la C_{PT} est quasiment identique quel que soit le volume avec une légère augmentation quand le volume diminue. De manière attendue, la CE est une fois de plus identique quel que soit le volume à un temps donné. Comme cela a été vu sur la figure précédente, il est donc plus avantageux de privilégier le plus grand volume pour rentabiliser la CE et cela est valable quelle que soit la durée d'extraction.

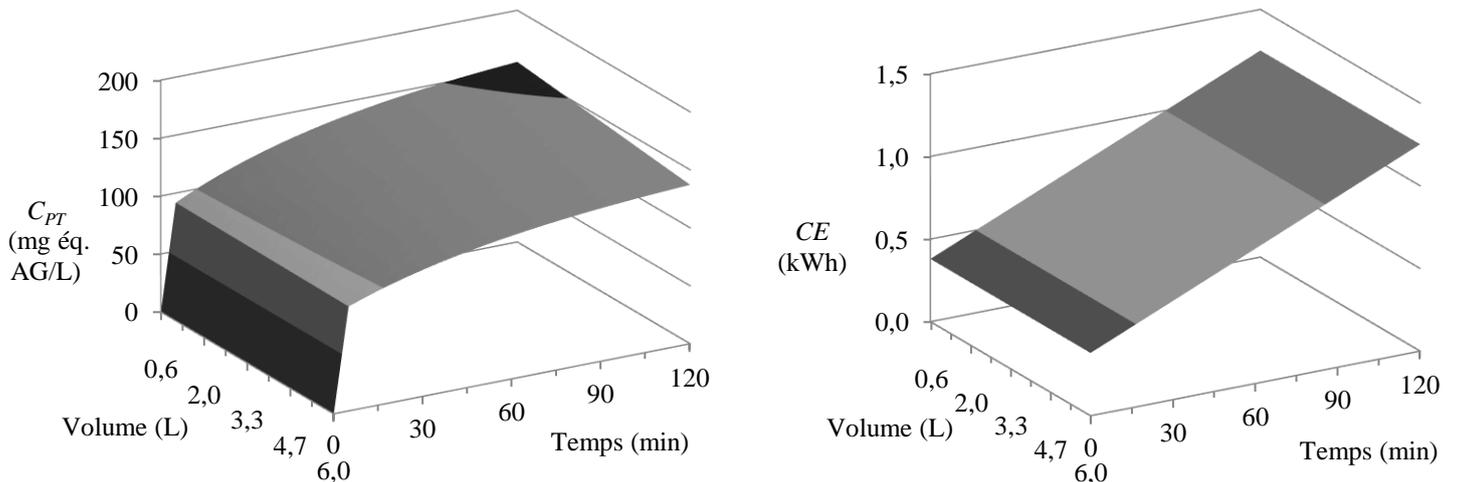


Figure 6.26. Surfaces de réponse pour la concentration en PT (à gauche) et la CE (à droite) en fonction du volume et du temps pour $P_{US} = 110$ W

Le volume optimal d'utilisation de l'équipement d'EAMOUS avec les US uniquement a été déterminé. L'étape suivante vise à trouver l'optimum pour le cas des MO seules.

6.2.2 Étude du volume optimal d'utilisation de l'E200 avec les MO

L'étude de l'application des MO seuls avec l'équipement d'EAMOUS (modèle du paragraphe 5.3.4.2) a été délimitée pour des volumes compris entre 1,5 et 6 L et des P_{MO} comprises entre 250 et 1 000 W de manière à appliquer la même densité de puissance (167 W/L) aux extrema du plan d'expérience (250 W sur 1,5 L et 1 000 W sur 6 L). Les spécifications de l'équipement n'ont pas permis d'étudier des puissances plus faibles. Comme précédemment, du fait de la validation de la corrélation entre les résultats de PT et d'AA dans l'extrait quelle que soit l'assistance appliquée (US ou MO), seules les surfaces de réponses des C_{PT} ont été représentées.

La figure 6.27, représente les surfaces de réponse pour la C_{PT} obtenue dans l'extrait au bout de 120 min et la densité de P_{MO} appliquée correspondante en fonction du volume et de la P_{MO} . De manière similaire à l'assistance des US, l'assistance des MO donne le meilleur résultat de C_{PT} dans l'extrait pour la P_{MO} la plus grande (1 000 W pour ce plan d'expériences). La variation du volume n'a quasiment pas d'effet sur la C_{PT} pour les plus petites P_{MO} et entraîne une légère amélioration (9 %) quand celui-ci diminue pour les plus grandes P_{MO} . Cette fois-ci encore, l'allure de la C_{PT} de l'extrait ne correspond pas à la densité de puissance appliquée.

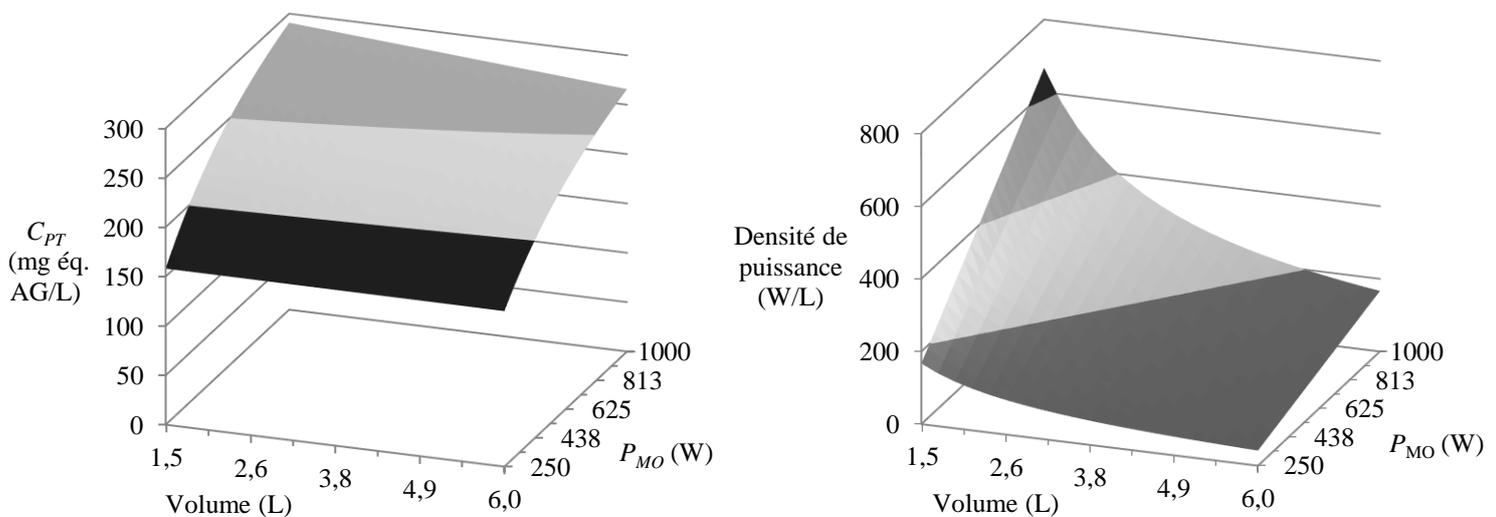


Figure 6.27. Surfaces de réponse pour la concentration en PT (à gauche) et la densité de puissance des MO (à droite) en fonction du volume et de la puissance des MO à $t = 120$ min

La figure 6.28 est la reproduction de la figure 6.24 pour le cas des MO. Il est surprenant de constater que sur ce graphique, pour une P_{MO} donnée, quelle que soit la densité de puissance appliquée, la C_{PT} obtenue après 120 min d'extraction ne varie quasiment pas. La variation maximale est observée pour 1 000 W avec seulement 9 % d'augmentation entre les densités de 167 et de 667 W/L. Pour les cas avec une P_{MO} de 1 000 W, présentant les plus grands résultats, cela aurait pu s'expliquer par l'atteinte d'une C_{PT} maximale pour les conditions d'extraction (solvant aqueux porté à un maximum de 80 °C). Pourtant, le même phénomène est observable

pour les cas avec la P_{MO} à 250 W pour lesquels les températures finales ne sont pas les mêmes selon le volume (60 °C pour 1,5 L et 50 °C pour 6 L) et l'émission des MO n'est jamais coupée pendant l'extraction. Il aurait pourtant pu être attendu qu'il soit plus favorable d'utiliser les plus petits volumes et ainsi augmenter la densité de P_{MO} . Cela peut s'expliquer par la configuration de l'équipement, la fenêtre du guide d'onde se situe au milieu de la cuve et n'est recouverte complètement que pour le volume de 6 L. En dessous de 2 L, le niveau n'atteint pas la fenêtre. Il se peut que les effets des MO soient mieux captés par le mélange solvant/graines lorsque la couverture de fenêtre augmente et compenserait ainsi la diminution de la densité de P_{MO} appliquée.

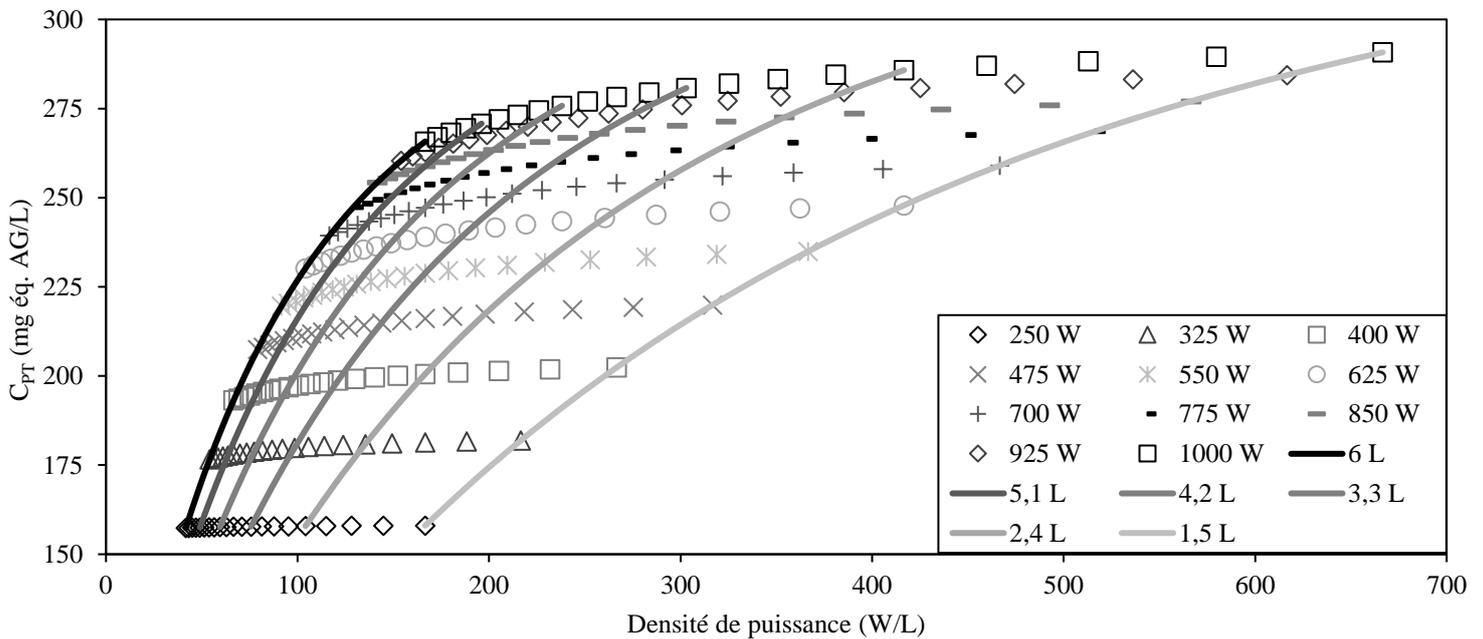


Figure 6.28. Visualisation des valeurs de la C_{PT} en fonction de la densité de P_{MO} , de la P_{MO} et du volume pour $t = 120$ min

Sur la figure suivante (6.29), les PT extraits sont exprimés en quantité et comparés à la CE . Dans le cas de l'utilisation de l'assistance des MO, la CE dépend du volume contrairement au cas des US seuls. En effet, dans l'équation correspondante (éq. 5.6), le volume intervient pour le calcul du temps de coupure (éq. 5.5) des MO lorsque la température dépasse la limite (80 °C). Il y a donc pour certains couples P_{MO}/V une coupure marquée par un changement de pente sur la courbe de la CE du fait du passage d'une phase d'émission en continu des MO à une phase d'émission discontinue (conditionnée par le maintien d'une température inférieure à la limite). Cela tend à favoriser les volumes les plus faibles pour lesquels la coupure intervient plus tôt du fait du chauffage plus rapide, ce qui a pour effet que l'évolution de la CE est ralentie et est plus faible au bout de 120 min. Cependant, alors qu'il a été vu sur la figure 6.27 que c'est le plus faible volume et la plus forte puissance qui maximisent la C_{PT} , la quantité extraite est, elle, plus intéressante pour le plus grand volume (3,7 fois plus grande) pour une augmentation de la CE

raisonnable (augmentation de 18 %). Le volume maximal de 6 L est donc aussi dans le cas des MO, le volume optimal d'utilisation de l'équipement.

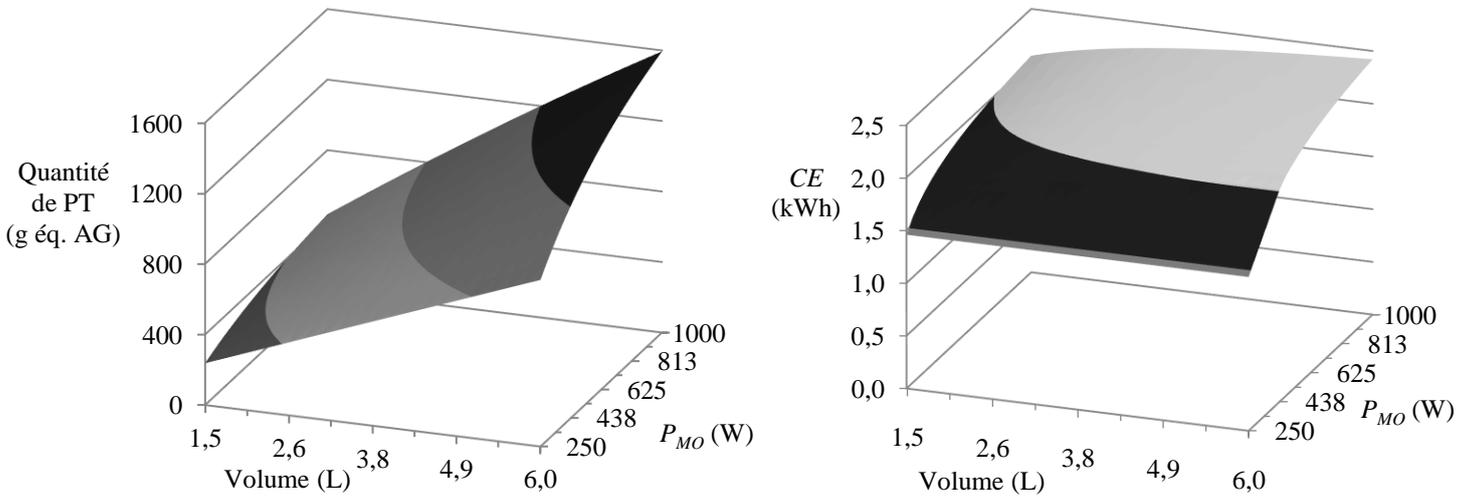


Figure 6.29. Surfaces de réponse pour la quantité de PT (à gauche) et la CE (à droite) en fonction du volume et de la puissance des MO à $t = 120$ min

La figure 6.30, représentant la C_{PT} et la CE en fonction du volume et du temps, confirme que l'effet du volume sur la C_{PT} est similaire quelle que soit la durée d'extraction. La cassure de la pente de la CE au cours du temps est visible sur sa surface de réponse. Plus le volume est faible, plus cette cassure intervient tôt dans l'extraction (pour 625 W, il y a 30 min d'écart entre les cassures des volumes 1,5 L et 6 L).

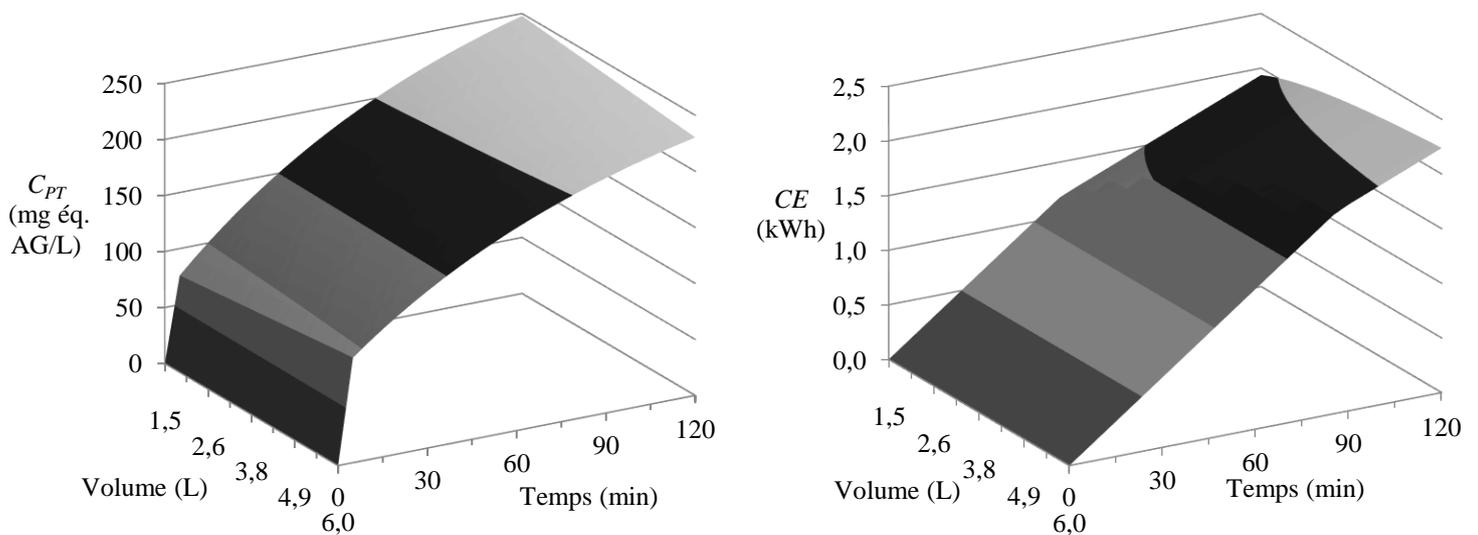


Figure 6.30. Surfaces de réponse pour la concentration en PT (à gauche) et la CE (à droite) en fonction du volume et du temps pour $P_{MO} = 625$ W

Ces deux études ont mené au même résultat : 6 L est le volume permettant de mieux tirer profit de l'électricité consommée. En effet, malgré des concentrations plus élevées observées pour les extraits obtenus à partir de volumes de travail plus faibles, ces élévations ne compensent pas le gain important en quantité extraite grâce aux plus grands volumes.

6.2.3 Étude des conditions optimales d'association des US et des MO

Grâce aux étapes précédentes, l'équipement est désormais mieux connu et caractérisé pour son volume optimal d'utilisation dans le cas où l'objectif est d'économiser la CE pour l'obtention d'un extrait aux caractéristiques de V et C_{PT} données. C'est donc ce volume optimal de 6 L qui a été utilisé dans l'étude de l'association des US et des MO qui suit. Les paramètres variants de cette étude sont le temps et les puissances d'US et de MO dans les intervalles respectifs de 0 – 200 W et 0 – 1 900 W (modèle du paragraphe 5.3.4.3).

De la même manière que pour les autres modèles utilisés, l'étude de l'association US/MO débute par une observation des surfaces de réponse des caractéristiques de l'extrait, de la CE et des IE tracés en fonction des paramètres d'extraction. Les surfaces de réponses de la figure 6.31 montrent des tendances proches pour la C_{PT} et la CE en fonction de la P_{MO} . L'effet de l'augmentation de la P_{MO} sur la C_{PT} est notable à $t = 120$ min, elle est, au minimum, doublée entre les cas sans MO et ceux avec une P_{MO} de 1 900 W. Pour $P_{MO} = 1 900$ W, l'augmentation de la P_{US} ne permet qu'une petite économie de CE (6 %) sans changer la C_{PT} (variation proche de la précision du modèle donnée dans le paragraphe 5.3.4). Tandis que pour les cas sans MO, l'effet des US est plus remarquable avec une amélioration de C_{PT} de 60 % pour un supplément de 46 % de CE entre le cas sans aucune assistance et le cas avec une P_{US} de 200 W.

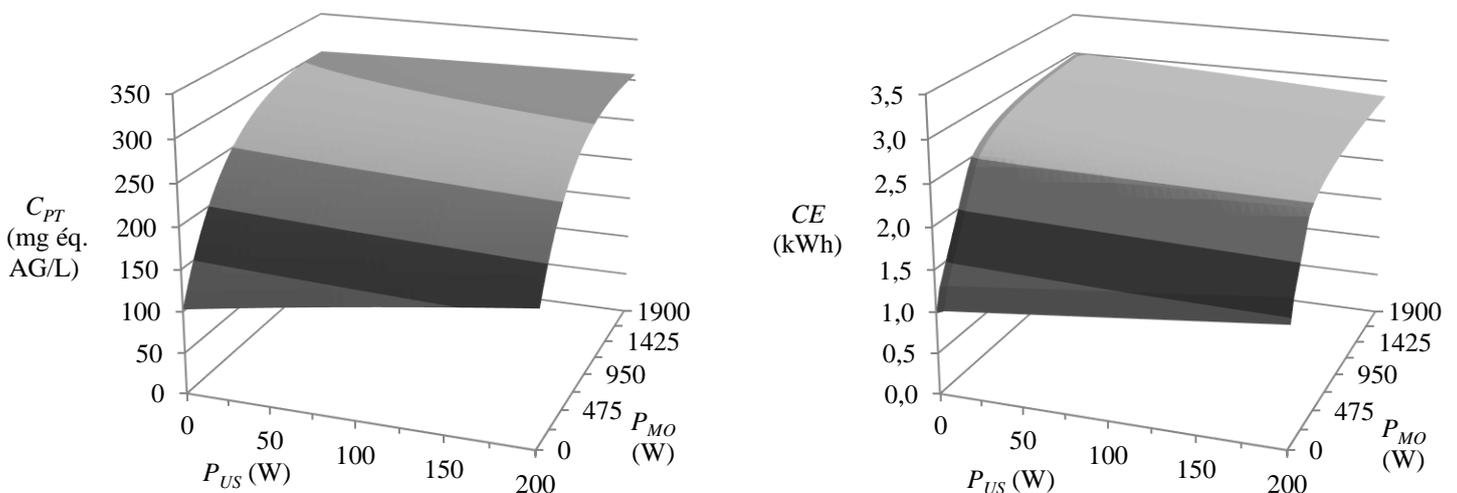


Figure 6.31. Surfaces de réponse pour la concentration en PT (à gauche) et la concentration en AA (à droite) de l'extrait obtenu par EAMOUS en fonction de la P_{US} et de la P_{MO} pour $t = 120$ min

Les figures 6.32 et 6.33 représentant la C_{PT} et la CE en fonction de la P_{US} et du t et de la P_{MO} et du t respectivement confirment les constats précédents. Pour une P_{MO} de 950 W, l'effet de l'augmentation de la P_{US} est peu visible par rapport à celui de l'augmentation de la P_{MO} pour une P_{US} de 100 W. La CE ne varie quasiment pas en fonction de la P_{US} mais évolue de manière importante avec la P_{MO} . Ces différences d'effet entre les deux paramètres de puissance s'expliquent principalement par la grosse différence de puissance développée entre les MO et les US (dix fois supérieure) dans cet équipement. Dans l'ensemble, les variations de la C_{PT} et de la CE sont très similaires selon les trois paramètres mis à part l'apparition de cassures dans la pente des courbes en fonction du temps due au passage de la phase d'émission des ondes en continu à la phase discontinue (figures 6.31, 6.32 et 6.33).

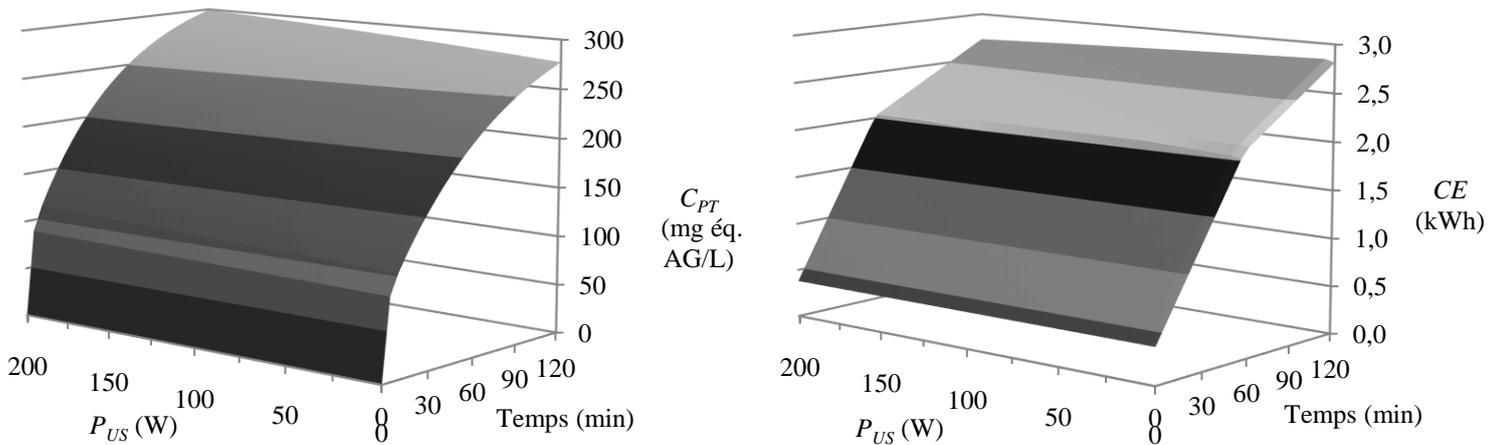


Figure 6.32. Surfaces de réponse pour la C_{PT} (à gauche) et la CE (à droite) en fonction de la P_{US} et du t pour $P_{MO} = 950$ W

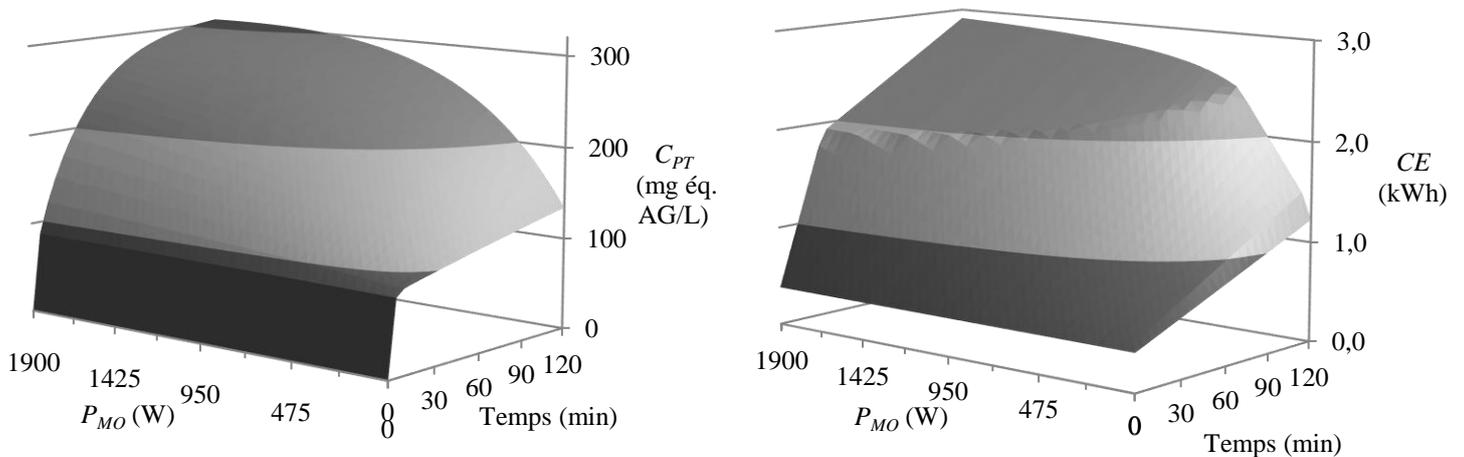


Figure 6.33. Surfaces de réponse pour la C_{PT} (à gauche) et la CE (à droite) en fonction de la P_{MO} et du t pour $P_{US} = 100$ W

La figure 6.34, permet de constater que dans le cas de l'EAMOUS aussi les catégories d'*IE* représentées sauf la catégorie « Appauvrissement des ressources en eau » varient de la même manière en fonction des paramètres. Il en est de même pour celles qui n'ont pas été représentées. Ces variations sont très peu marquées en fonction de la P_{US} , de la P_{MO} ou du t (figures 6.34, 6.35 et 6.36) du fait du terme constant B_{ex} très élevé pour chaque *IE* dans l'équation 5.16 qui « écrase » la surface de réponse. Ce terme représente les impacts liés au nettoyage de l'équipement après extraction et au conditionnement de l'extrait. Il est logiquement plus élevé que pour les équipements précédents du fait du volume plus important de la cuve de l'équipement IDCO. Le point aux coordonnées ($P_{US} = 0 ; P_{MO} = 0$) présente une discontinuité du fait de l'utilisation d'un autre équipement (équipement simplifié équivalent à l'EAMOUS) pour le calculer. Enfin, tout comme précédemment, l'allure différente pour la catégorie « Appauvrissement des ressources en eau » se justifie par la génération d'impacts positifs à certaines étapes comme : le retraitement des eaux usées, la vapeur d'eau émise par les véhicules lors des transports. Par ailleurs, sur les trois surfaces de réponses la représentant (figures 6.34, 6.35 et 6.36) elle présente des allures très proches de celles de la *CE* (figures 6.31, 6.32 et 6.33). En effet, les impacts positifs des termes : transports, matières premières et fin de vie (constants dans le cas de l'EAMO) ont compensé le B_{ex} et seuls les termes : extraction et équipements varient en fonction, respectivement, de la *CE* et du t avec une grande prédominance de l'impact de l'extraction par rapport à celui de l'utilisation de l'équipement.

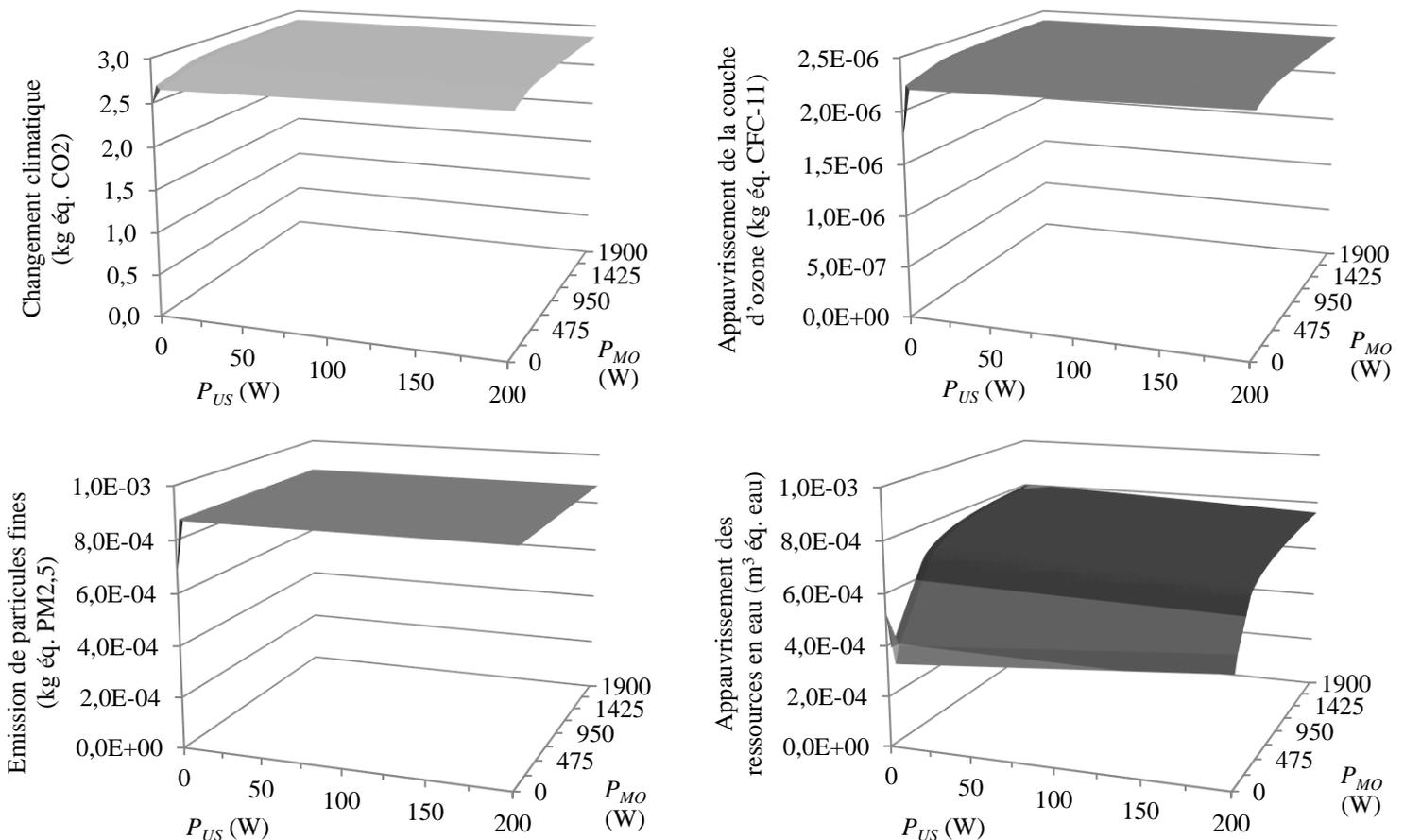


Figure 6.34. Surfaces de réponse pour quatre *IE* de l'EAMOUS en fonction de la P_{US} et de la P_{MO} pour $t = 120$ min

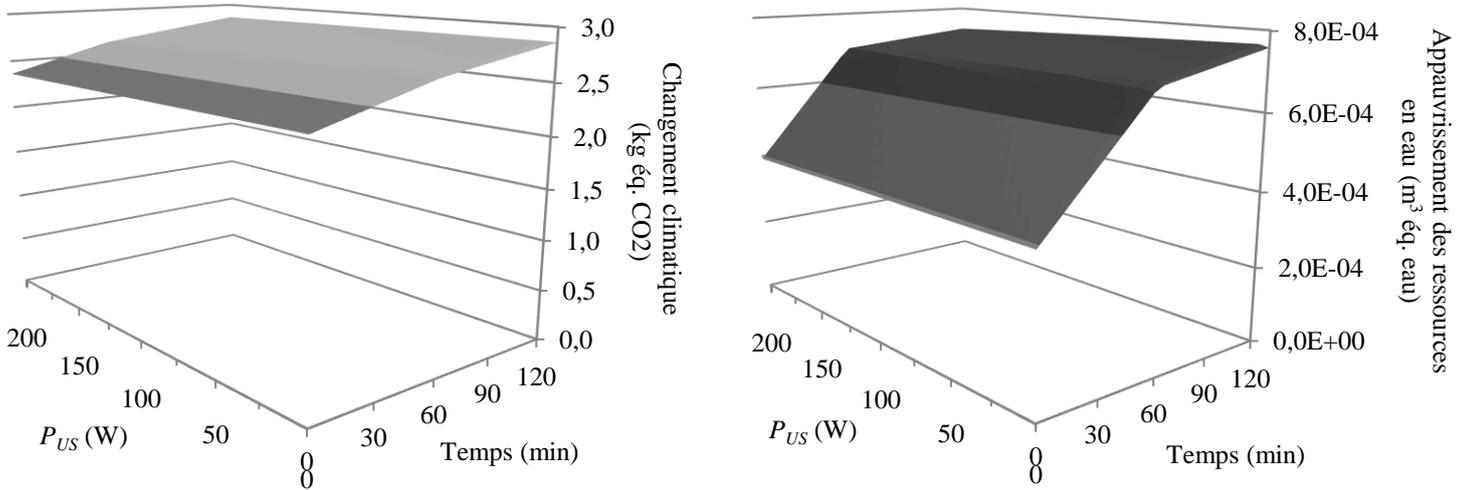


Figure 6.35. Surfaces de réponse pour quatre IE de l'EAMOUS en fonction de la P_{US} et du t pour $P_{MO} = 950$ W

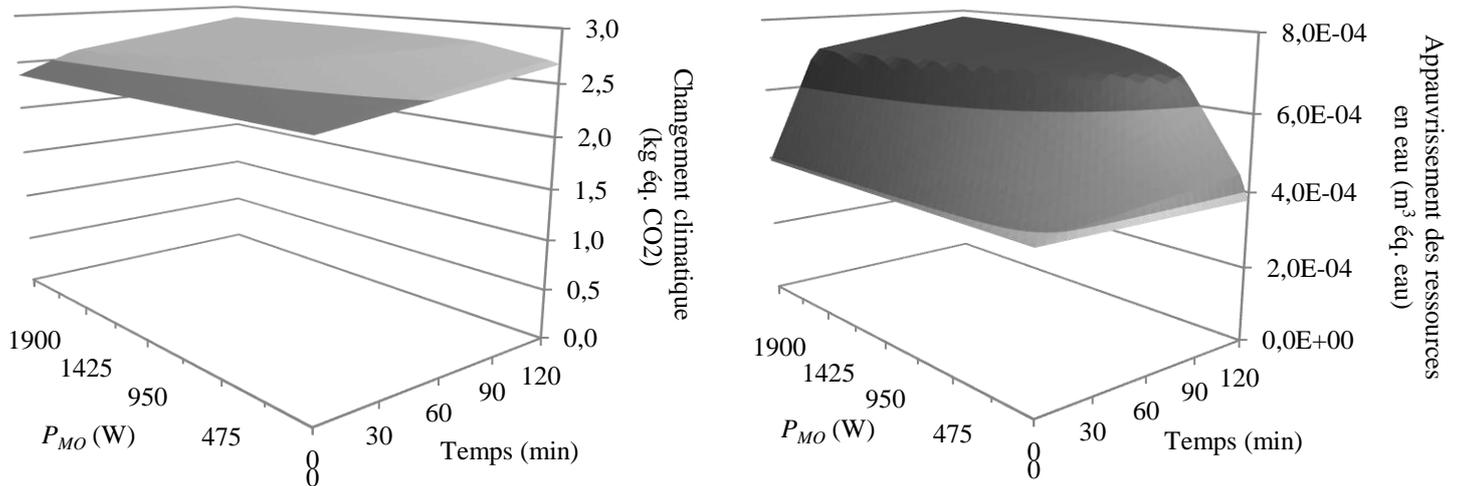


Figure 6.36. Surfaces de réponse pour quatre IE de l'EAMOUS en fonction de la P_{MO} et du t pour $P_{US} = 100$ W

Les graphiques qui suivent (figures 6.37 et 6.38) constituent des simulations de C_{PT} et de CE générées par le modèle au cours du temps. La première (figure 6.37) a pour but de comparer les effets de mêmes valeurs de puissances d'US ou de MO. L'application de 200 W d'US, de 200 W de MO ou de 100 W d'US + 100 W de MO entraîne des évolutions identiques de la C_{PT} (à 2 % d'écart près) au cours de l'extraction. Cependant, les CE correspondantes n'évoluent pas de la même manière. Dans le cas où les 200 W sont uniquement affectés aux US, la CE reste plus faible que pour les deux autres cas. Cela s'explique à la fois par la puissance plus importante nécessaire au maintien en fonctionnement des éléments générant les MO par rapport aux US (60 W pour les MO contre 16 W pour les US) et à la meilleure efficacité énergétique des US par rapport aux MO ($\eta_{US} = 0,95$ contre $\eta_{MO} = 0,67$ tels que définis dans la partie 5.2) d'après

les valeurs indiquées dans le tableau 5.2. Enfin, il est intéressant d'observer l'effet de l'addition de 200 W d'US et 200 W de MO :

- Réduction de la durée de 55 min pour atteindre $C_{PT} = 167$ mg éq. AG/L par rapport à 200 W d'US ou de MO seuls ;
- Economie de 19 % de CE par rapport à 200 W de MO seules ;
- Economie de 6 % de CE par rapport à 200 W d'US seuls.

D'autres études ont aussi validé l'intérêt de l'association simultanée ou en série de ces deux technologies pour l'extraction des polyphénols antioxydants. Da Rosa et al. [232] ont montré que l'EAMO en tant que prétraitement de 3 min avant l'EAUS permettait une amélioration de 8 % de la quantité de PT extraite.

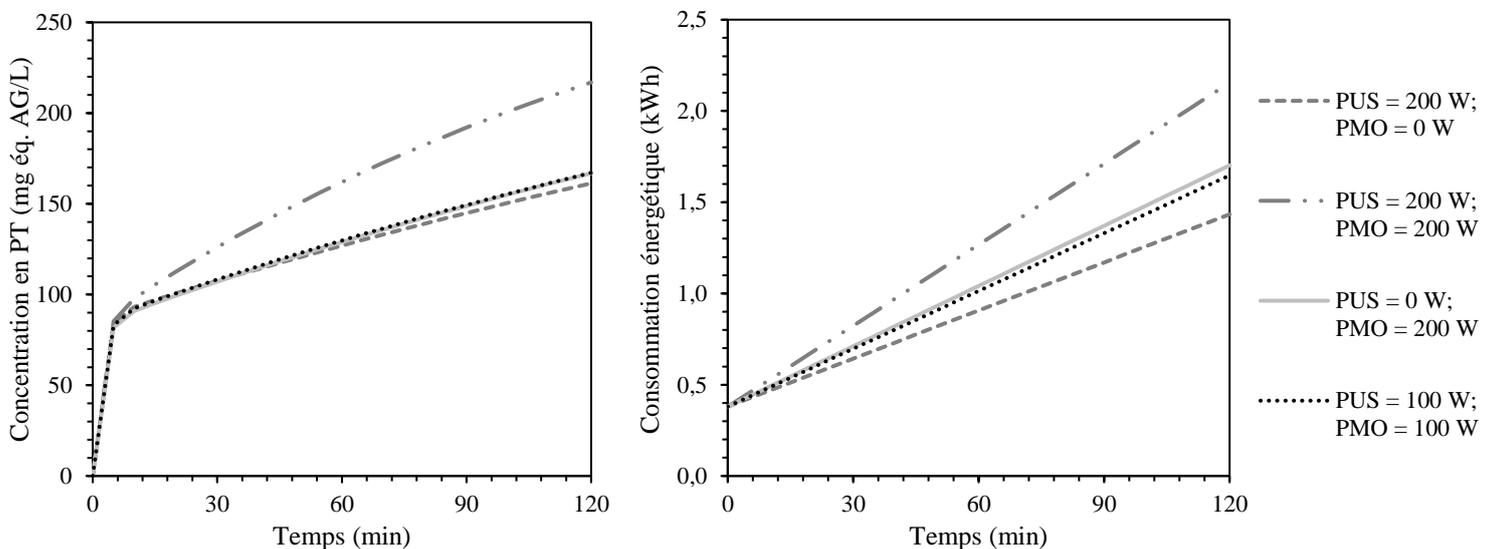


Figure 6.37. Cinétique de la C_{PT} de l'extrait obtenu par EAMOUS (à gauche) et de la CE associée (à droite) pour différentes P_{US} et P_{MO} d'EAMOUS

La seconde figure de cinétiques simulées (figure 6.38) vise à étudier l'apport des US dans le cas où la P_{MO} est plus élevée (950 W). Pendant toute la durée de l'extraction, l'ajout des US permet l'obtention d'un extrait avec une C_{PT} plus grande (environ 10 % de plus) à un temps donné par rapport à l'extraction assistée par MO uniquement. À partir de $t = 70$ min, la CE de l'extraction sans US est plus importante que pour celle avec US. Cela s'explique par le fait que, comme observé sur la figure 6.31, l'ajout des US fait augmenter la température plus vite et ainsi provoque une coupure des MO plus tôt ce qui permet d'économiser sur l'énergie nécessaire pour les émettre. L'ajout des US dans le cas de la $P_{MO} = 950$ W a donc un double intérêt :

- Accélérer l'extraction (30 min de moins pour atteindre $C_{PT} = 277$ mg éq. AG/L) ;
- Diminuer la CE (14 % de moins pour atteindre $C_{PT} = 277$ mg éq. AG/L).

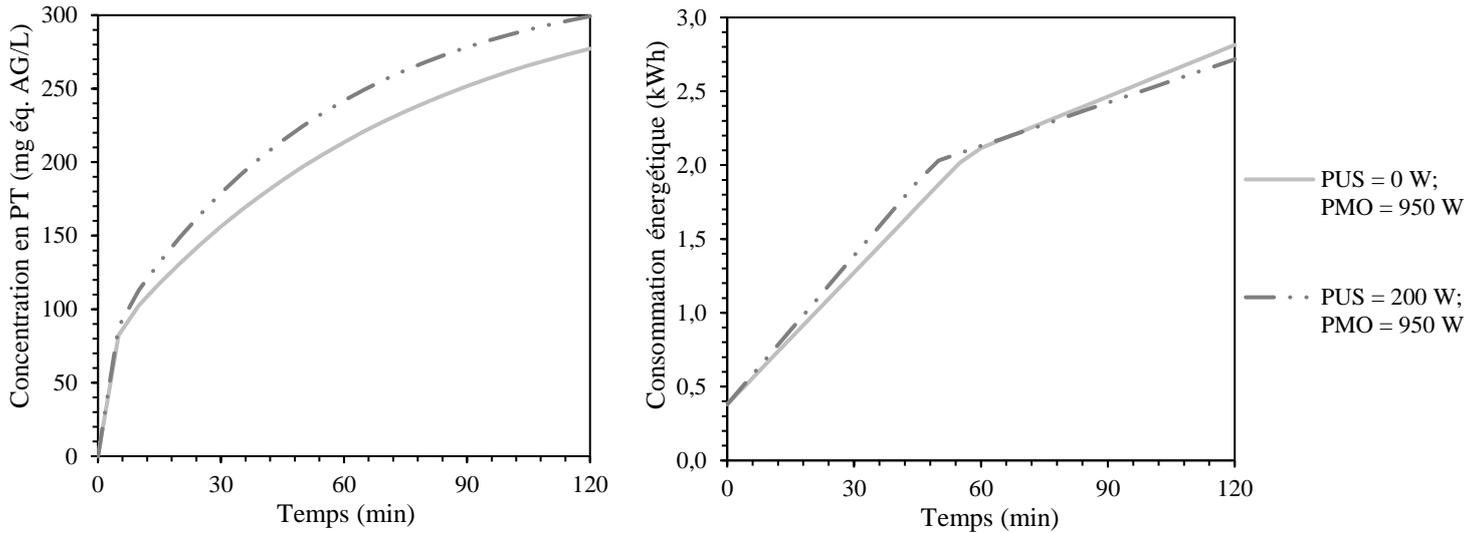


Figure 6.38. Cinétique de la C_{PT} de l'extrait obtenu par EAMOUS (à gauche) et de la CE associée (à droite) pour $P_{MO} = 950$ W et différentes P_{US}

Le modèle a aussi permis de prédire les conditions permettant d'obtenir les meilleurs résultats d'extraction. Ces résultats sont renseignés dans le tableau 6.9. Les paramètres sont quasiment les mêmes pour optimiser la C_{PT} ou la C_{AA} dans l'extrait ce qui est en accord avec le constat sur la corrélation entre les grandeurs de PT et d'AA des extraits. Il est intéressant d'observer que le modèle ne propose pas de fixer la P_{MO} sur la plus grande valeur. En effet, comme cela a été vu sur les figures 6.31 et 6.33, l'allure des surfaces de réponse tend vers un palier quand la P_{MO} augmente et il n'est pas nécessaire d'aller jusqu'à 1 900 W pour avoir un résultat très proche du maximum. Il peut aussi être remarqué que les conditions optimales de cet équipement ne permettent pas d'atteindre des valeurs de concentration aussi élevées que celles des autres équipements étudiés. Cela s'explique par l'impossibilité d'utiliser de l'éthanol dans cet équipement et le choix de ne pas faire varier le ratio. La présence d'éthanol dans le solvant dans sa proportion optimale (autour de 65 %) a permis de multiplier par plus de 3 les résultats d'extraction au cours des procédés d'EAUS (équipement SinapTec) et d'EAMO (équipement Milestone) d'après les figures 6.2 et 6.11. La diminution du ratio a eu pour effet de multiplier par environ 3 les concentrations obtenues dans les extraits d'EAUS et d'EAMO d'après les figures 6.1 et 6.10. Cela explique donc que les conditions optimales d'EAUS et d'EAMO permettent d'atteindre des résultats environ 9 fois plus grands que ceux obtenus par EAMOUS (équipement IDCO).

Optimisation	Paramètres optimaux			Caractéristiques de l'extrait		
	P_{US} (W)	P_{MO} (W)	t (min)	C_{PT} mg éq. AG/L	C_{AA} mM éq. Trolox	CE (kWh)
En concentration de PT	200	1563	120	309	1,44	2,79
En concentration d'AA	200	1569	120	309	1,44	2,79

Tableau 6.9. Paramètres d'optimisation de l'EAMOUS sans contrainte en concentration de PT ou d'AA

Dans le but de réaliser des ACV comparatives, des UF ont été fixées et plusieurs scénarios permettant de les atteindre ont été comparés. Ces UF ont été fixées en mM éq. Trolox pour les mêmes raisons que pour les procédés précédents (désir d'orienter l'objectif vers un extrait présentant une AA la plus élevée possible).

La première UF a été choisie à 80 % du maximum atteignable pour la C_{AA} soit : 1,16 mM éq. Trolox. Les contraintes appliquées selon les scénarios sont :

- Minimiser la CE ,
- Minimiser le t ;
- Minimiser le CC ;
- Minimiser la P_{US} ;
- Minimiser la P_{MO} .

Les paramètres, les caractéristiques de l'extrait et la CE retournés par le modèle sont listés dans le tableau 6.10. Les IE sont représentés graphiquement sur la figure 6.39.

Contrainte	Paramètres optimaux			Caractéristiques de l'extrait		
	P_{US} (W)	P_{MO} (W)	t (min)	C_{PT} (g éq. AG/L)	C_{AA} (mM éq. Trolox)	CE (kWh)
Minimiser la CE	200	1900	44	254	1,16	2,07
Minimiser le t	200	1900	44	254	1,16	2,07
Minimiser le CC	200	1900	44	254	1,16	2,07
Minimiser la P_{US}	0	1900	65	266	1,16	2,34
Minimiser la P_{MO}	200	440	120	259	1,16	2,55

Tableau 6.10. Simulations de conditions d'EAMOUS avec contraintes permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 1,16$ mM éq. Trolox

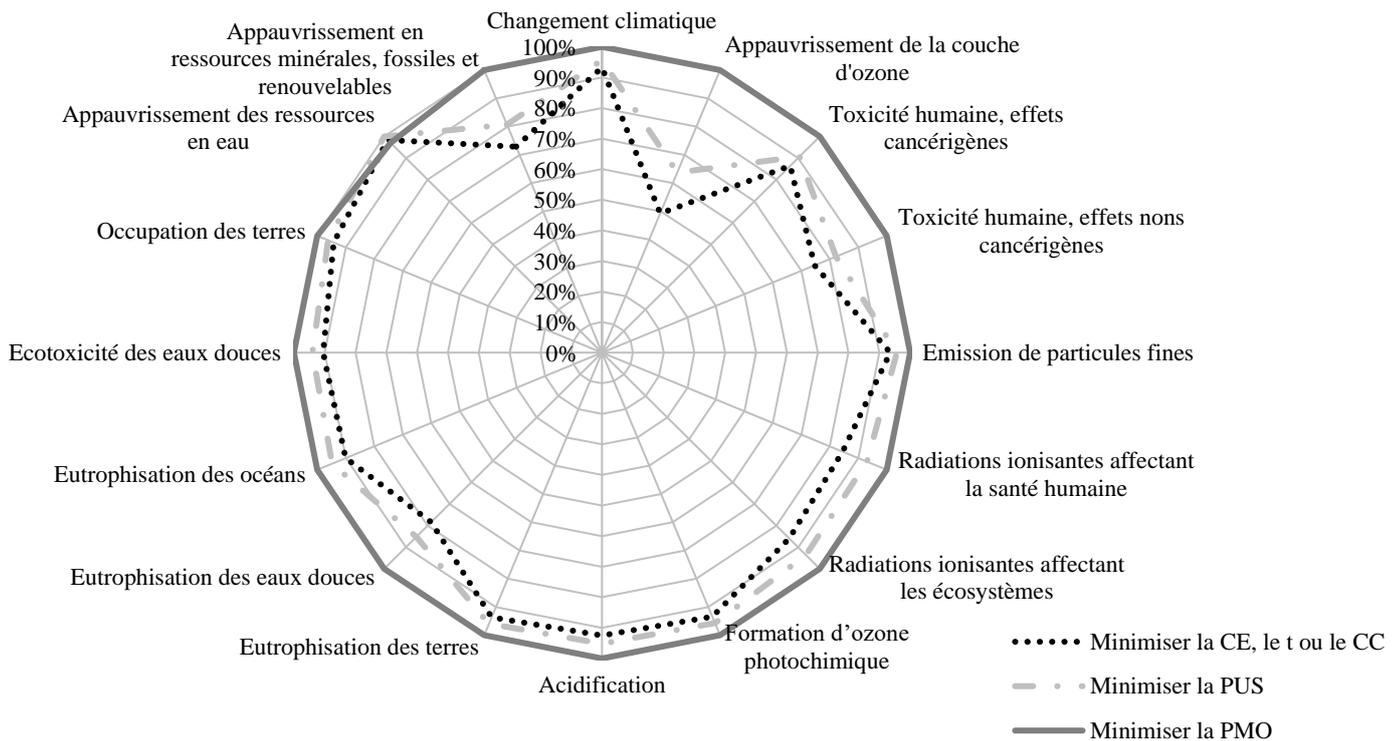


Figure 6.39. Diagramme de Kiviatt des IE générés par chacun des scénarios d'EAMOUS du tableau 6.10 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 1,16 \text{ mM éq. Trolox}$

Le premier constat est que pour les trois premiers scénarios (minimiser la CE, le t ou le CC) les paramètres sont exactement les mêmes. Dans le cas de cette UF, cela revient au même résultat de vouloir minimiser l'une de ces trois grandeurs. Cela s'explique par la tendance, commune à la CE et au CC à croître avec l'allongement de la durée, pouvant être observée sur les figures 6.32, 6.33, 6.35 et 6.36. Les deux autres scénarios mènent aux constats que le fait de vouloir minimiser l'assistance des US ou des MO entraîne :

- Une augmentation des durées (respectivement 21 et 76 min de plus) ;
- Une augmentation de la CE (respectivement 13 et 23 % de plus) ;
- Une tendance à l'augmentation de l'ensemble des IE avec une augmentation significative pour la catégorie « Appauvrissement de la couche d'ozone » dans le cas avec réduction des MO (multiplié par 2).

Les effets négatifs sont donc plus importants dans le cas de la réduction de la P_{MO} que dans le cas de la réduction de la P_{US} . Cela est dû au fait que l'assistance des MO permet une forte réduction de la durée, ce qui entraîne une réduction de la CE, qui entraîne elle-même une réduction des IE et notamment de la catégorie « Appauvrissement de la couche d'ozone ».

L'ACV comparative suivante est réalisée dans le but de comparer les cas avec assistance des US seule, assistance des MO seule et l'association des deux. Pour cela l'UF a été fixée à une valeur atteignable pour les trois cas. L'absence d'utilisation des MO réduit les valeurs atteignables dans l'extrait, c'est donc le maximum atteignable par les US seuls qui a été fixé comme UF : $C_{AA} = 0,57$ mM éq. Trolox. Dans le cas des scénarios avec assistance des MO seule et association plusieurs possibilités existent pour atteindre l'UF il a donc fallu ajouter une seconde contrainte pour donner une direction à l'optimisation. C'est la réduction de la CE qui a été privilégiée.

Les paramètres, les caractéristiques de l'extrait et la CE retournés par le modèle pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 0,57$ mM éq. Trolox sont listés dans le tableau 6.11. Les IE sont représentés graphiquement sur la figure 6.40.

Contrainte	Paramètres optimaux			Caractéristiques de l'extrait		
	P_{US} (W)	P_{MO} (W)	t (min)	C_{PT} (g éq. AG/L)	C_{AA} (mM éq. Trolox)	CE (kWh)
Minimiser la CE	200	726	24	150	0,57	1,04
Minimiser la CE sans US	0	793	35	158	0,57	1,29
Minimiser la CE sans MO	200	0	120	161	0,57	1,43

Tableau 6.11. Simulations de conditions d'EAMOUS avec contraintes permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 0,57$ mM éq. Trolox

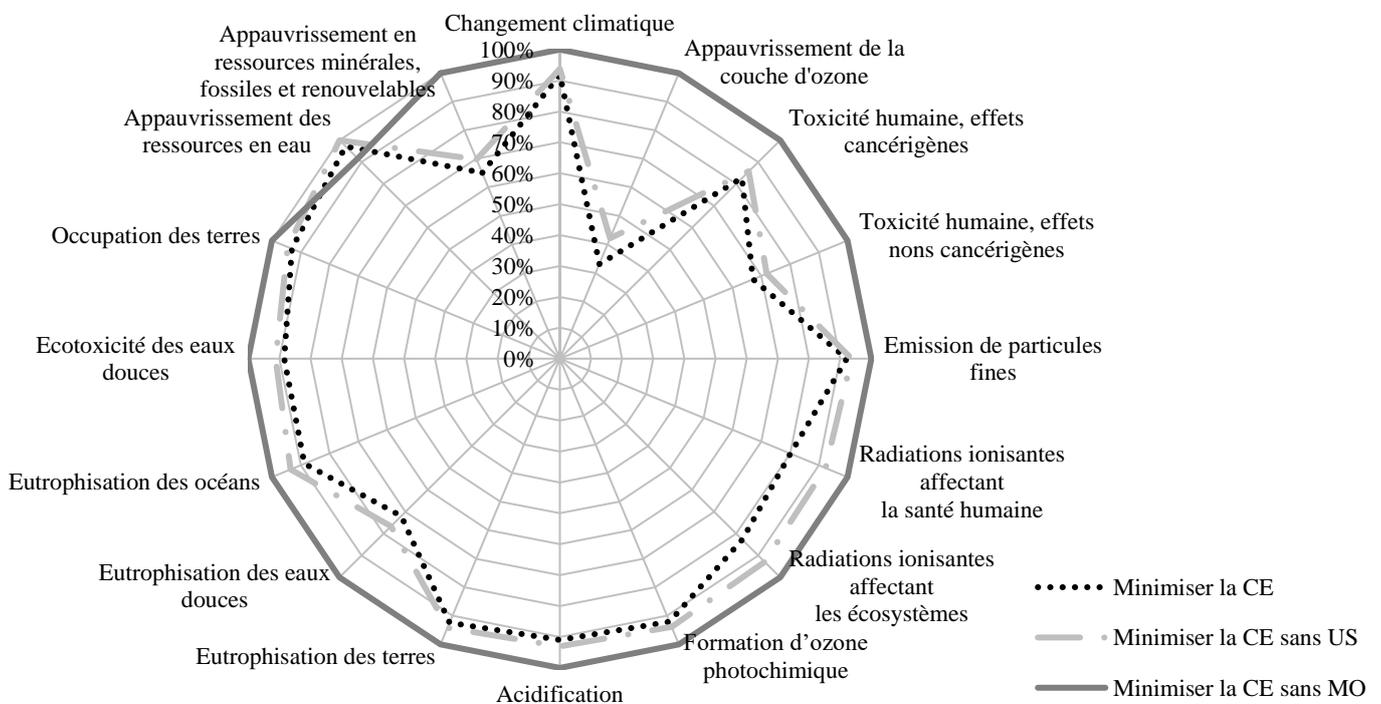


Figure 6.40. Diagramme de Kiviatt des IE générés par chacun des scénarios d'EAMOUS du tableau 6.11 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 0,57$ mM éq. Trolox

Les résultats retournés par le modèle confirment les constats réalisés précédemment concernant la réduction d'une des deux assistances. Dans le cas présent, en comparaison de l'association, supprimer l'assistance des US ou des MO :

- Allonge la durée de l'extraction (ajout de 11 et 96 min respectivement) ;
- Augmente la *CE* (ajout de 23 et 38 % respectivement) ;
- Augmente significativement deux catégories d'*IE* dans le cas sans MO : « Appauvrissement de la couche d'ozone » (multiplié par 3) et « Appauvrissement en ressources minérales, fossiles et renouvelables » (multiplié par 1,5) et tendance à l'augmentation du reste des *IE* hormis la catégorie « Appauvrissement des ressources en eau ».

De la même manière que sur la figure 6.22 pour le cas de la comparaison entre l'EAUS et l'EAMO, il est possible de représenter certains impacts en indiquant leur répartition selon les étapes du cycle de vie. Les *IE* ainsi représentés sur la figure 6.41 sont ceux présentant des différences significatives entre les scénarios : l'« Appauvrissement de la couche d'ozone » et l'« Appauvrissement en ressources minérales, fossiles et renouvelables » ainsi que l'*IE* « Eutrophisation des eaux douces » pour lequel les différences sont proches de la significativité.

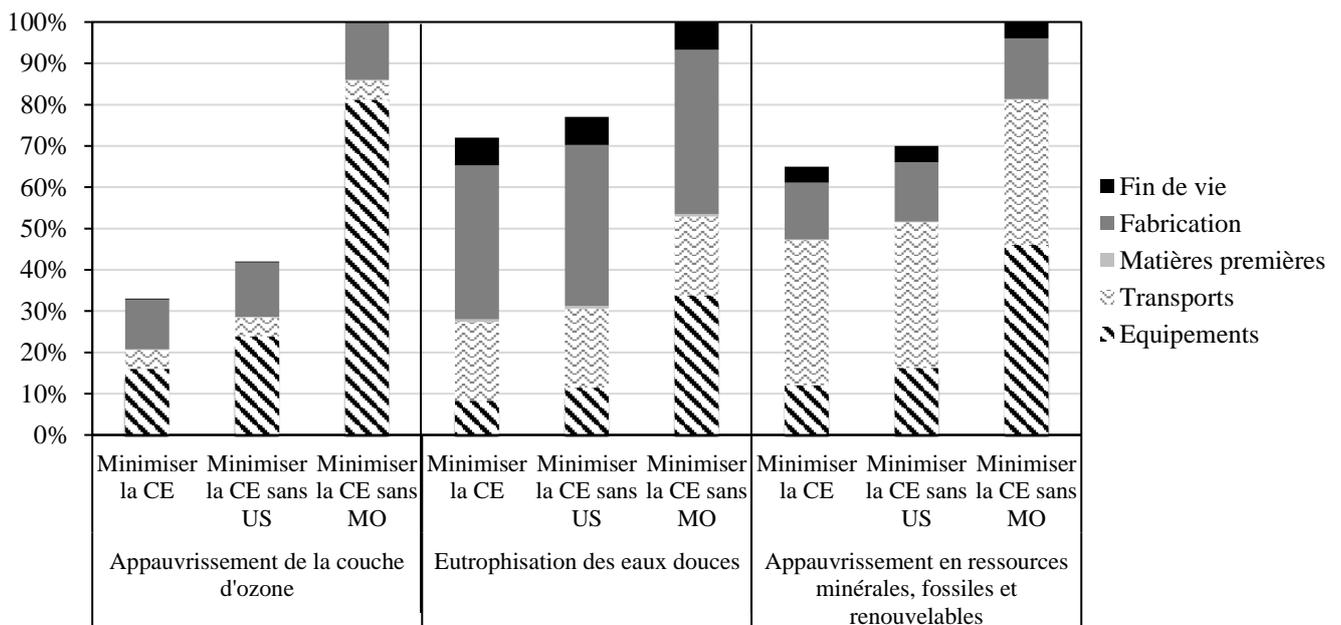


Figure 6.41. Diagramme en barres des catégories d'*IE* : Appauvrissement de la couche d'ozone, Eutrophisation des eaux douces et Appauvrissement en ressources minérales, fossiles et renouvelables avec la répartition entre les cinq étapes du cycle de vie pour les scénarios du tableau 6.11 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 0,57$ mM éq. Trolox

D'après la figure 6.41, seule la part des équipements varie entre les trois scénarios. Cela signifie que pour ces trois *IE* c'est le temps d'utilisation de l'équipement qui influe le plus sur le résultat.

Ainsi, l'association des US et MO a des effets bénéfiques par rapport à l'utilisation d'une des deux assistances seules. Il est intéressant de remarquer que l'extraction réalisée avec seulement l'assistance des US constitue le cas le plus défavorable mais que associés avec les MO, les US

permettent une amélioration de l'extraction par rapport au cas avec MO seules. Il y a donc un réel intérêt à associer les deux technologies.

La comparaison des technologies utilisées seules pour atteindre un même objectif mène aux conclusions suivantes :

- les US seuls nécessitent près de 4 fois plus de temps que les MO seuls ;
- les US seuls consomment environ 10 % d'énergie en moins que les MO seuls.

La différence de durée d'extraction des polyphénols antioxydants entre les deux technologies d'assistance a déjà été rapportée. Selon da Rosa et al. [232], il suffit de 3 min à 1 000 W de MO contre 29 min à 250 W d'US pour atteindre un même objectif d'AA. Zeković et al. [233] ont aussi un résultat similaire avec 18,7 min à 600 W de MO contre 80 min à 4 W d'US pour obtenir des résultats proches de PT extraits.

L'étude suivante fait appel à l'équipement dit « version simplifiée de l'EAMOUS » tel que défini dans le tableau 4.1 de la partie 4.2.1. La C_{AA} maximale atteignable par une extraction sans aucune assistance (0,27 mM éq. Trolox) a été utilisée en tant qu'UF afin de comparer les scénarios permettant de l'atteindre avec les contraintes :

- Minimiser la CE avec assistance des US et MO ;
- Minimiser la CE avec assistance des MO seule ;
- Minimiser la CE avec assistance des US seule ;
- Minimiser la CE sans assistance.

Les paramètres, les caractéristiques de l'extrait et la CE retournés par le modèle pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 0,27$ mM éq. Trolox sont listés dans le tableau 6.12. Les IE sont représentés graphiquement sur la figure 6.42.

Contrainte	Paramètres optimaux			Caractéristiques de l'extrait		
	P_{US} (W)	P_{MO} (W)	t (min)	C_{PT} (g éq. AG/L)	C_{AA} (mM éq. Trolox)	CE (kWh)
Minimiser la CE	200	112	11	97	0,27	0,52
Minimiser la CE sans US	0	273	15	98	0,27	0,57
Minimiser la CE sans MO	200	0	15	97	0,27	0,51
Minimiser la CE sans US ni MO (Équipement : version simplifiée de l'EAMOUS voir tableau 4.1)	NA	NA	120	103	0,27	0,98

Tableau 6.12. Simulations de conditions d'EAMOUS avec contraintes permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 0,27$ mM éq. Trolox

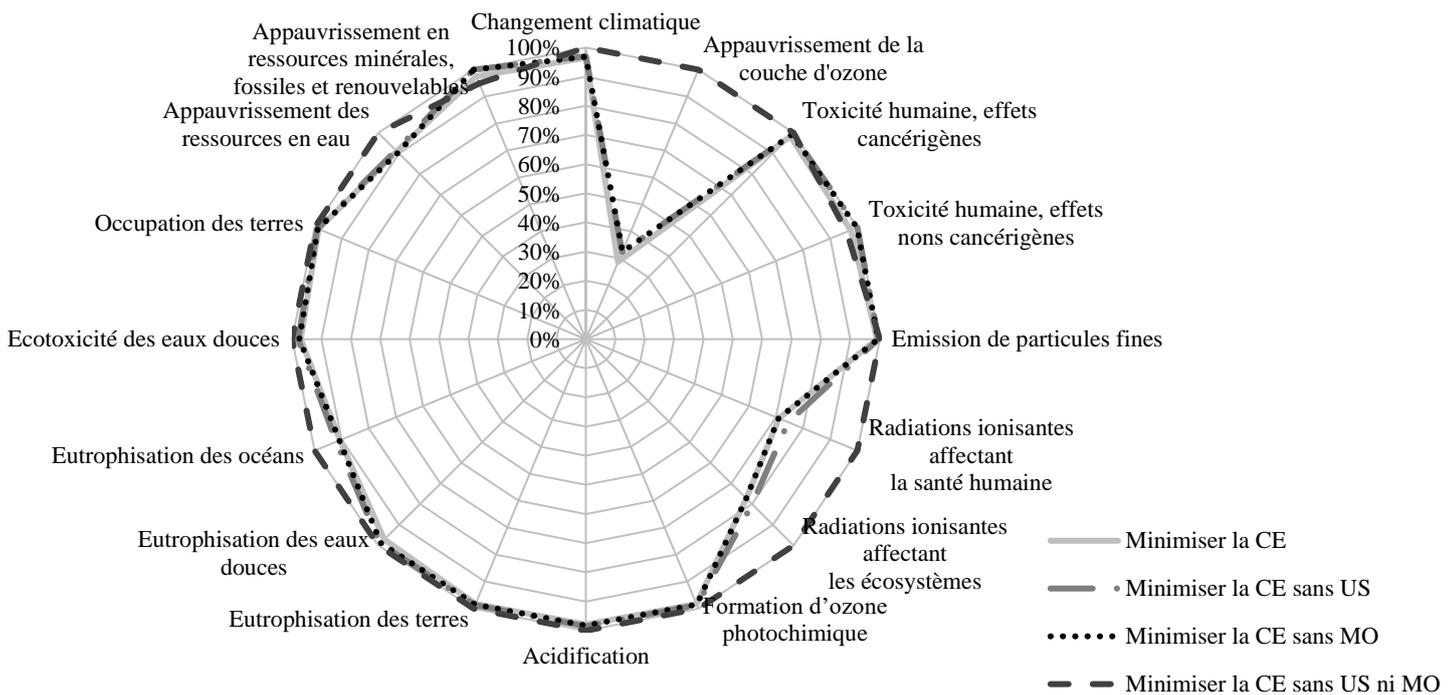


Figure 6.42. Diagramme de Kiviatt des *IE* générés par chacun des scénarios d'EAMOUS du tableau 6.12 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 0,27$ mM éq. Trolox

Pour atteindre cette UF plutôt faible, les trois cas avec assistance requièrent des durées et *CE* similaires. Les *IE* qui en découlent sont aussi quasiment identiques. Le cas sans assistance dans l'équipement simplifié nécessite une durée au moins 8 fois plus grande qui entraîne une *CE* presque 2 fois plus grande. Cela a pour effet de multiplier par plus de 3 l'impact de la catégorie « Appauvrissement de la couche d'ozone » et d'entraîner une augmentation proche de la significativité des catégories « Radiations ionisantes ». Ces *IE* découlent directement de l'augmentation de la *CE* d'après l'observation de l'équation 5.16 et des coefficients du tableau 5.13. Ainsi, malgré un équipement plus imposant et une puissance électrique de fonctionnement plus importante, l'EAMOUS apporte un réel gain de temps, d'énergie et une réduction des *IE*.

6.2.4 Optimisation inter équipements pour un solvant aqueux et un ratio solvant/graines de 20/1

Après avoir étudié séparément les possibilités d'optimisation pour chacun des trois éco-procédés, une étude comparant ces derniers a été réalisée. Pour cela une UF a été choisie en prenant la plus petite valeur de C_{AA} entre les trois maximas atteignables par chacun des procédés (EAUS, EAMO et EAMOUS) avec les contraintes de $\%_{eth} = 0$ % (vol.) et $R = 20/1$ L/kg. Ces trois maximas sont visibles dans le tableau 6.13 Il peut être remarqué que les maximas atteignables dans ces conditions par chaque technologie ne sont pas les mêmes. L'EAMO atteint un résultat meilleur que les autres de C_{PT} tandis que l'EAMOUS permet d'atteindre une plus

grande C_{AA} . Les rapports C_{AA}/C_{PT} sont différents d'un équipement à l'autre. Le meilleur rapport est atteint par l'EAMOUS (4,5) et le moins bon par l'EAMO (3,1). Cela peut s'expliquer par les différences de température atteintes par chaque équipement et de temps passé à ces températures aux cours de ces expériences (90 min à 70 °C pour l'EAUS, 110 min à 100 °C pour l'EAMO et 90 min à 80 °C pour l'EAMOUS). Il se peut que les plus hautes températures (80 °C et 100 °C) favorisent l'extraction de certaines catégories de PT non extraites à des températures plus basses. Il se peut aussi que ces catégories de PT aient des capacités antioxydantes plus ou moins élevées que les autres. Il est aussi possible que la température la plus élevée (100 °C) dégrade une partie de l'AA sur une certaine durée. Des différences similaires ont été observées par Nayak et al. [234], l'EAMO (jusqu'à 80 °C, 500 W et 122 s) et l'extraction conventionnelle (60 °C, 2 h) ont donné le même résultat d'AA mais un résultat de PT plus élevé de 20 % pour l'EAMO par rapport à l'extraction conventionnelle. L'EAUS (27 °C, 8,3 min) a présenté des résultats plus faibles que l'EAMO pour les PT et l'AA, ce qui rejoint aussi les résultats obtenus dans cette étude. Les hypothèses avancées sont que l'extraction plus efficace des PT par l'EAMO serait liée aux à l'action des MO au sein des cellules qui permet une meilleure libération des molécules mais pourrait aussi entraîner la fragmentation des plus gros composés phénoliques en de plus petits composés plus nombreux

Procédé	Paramètres optimaux			Caractéristiques de l'extrait			
	P_{US} (W)	P_{MO} (W)	t (min)	C_{PT} (mg éq. AG/L)	C_{AA} (mM éq. Trolox)	C_{AA}/C_{PT} (mmol éq. Trolox/g éq. AG)	CE (kWh)
EAUS (SinapTec)	278	NA	120	259	1,0	3,9	0,61
EAMO (Milestone)	NA	619	120	392	1,2	3,1	5,20
EAMOUS (IDCO)	200	1569	120	309	1,4	4,5	2,79

Tableau 6.13. Simulations des conditions optimales d'EAUS, d'EAMO et d'EAMOUS avec un solvant aqueux et un ratio de 20/1 L/kg

Ainsi, la valeur retenue pour l'UF est : $C_{AA} = 1,0$ mM éq. Trolox pour un volume final d'extrait de 0,52 L. Il est important dans ce cas-ci de préciser le flux de référence car les procédés ne sont pas réalisés sur le même volume. Ainsi, le volume final étant dix fois plus grand pour l'EAMOUS, la CE et les IE seront divisés par 10.

L'UF ayant été choisie, les trois modèles ont été utilisés pour simuler les conditions permettant de l'atteindre avec la CE la plus faible possible. Les paramètres, les caractéristiques de l'extrait et la CE retournés par chaque modèle pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 1,0$ mM éq. Trolox sont listés dans le tableau 6.14. Les IE sont représentés graphiquement sur la figure 6.43.

Procédé	Paramètres optimaux			Caractéristiques de l'extrait		
	P_{US} (W)	P_{MO} (W)	t (min)	C_{PT} (mg éq. AG/L)	C_{AA} (mM éq. Trolox)	CE (kWh)
EAUS	278	NA	120	259	1,0	0,61
EAMO	NA	781	25	317	1,0	1,35
EAMOUS	200	1900	33	227	1,0	0,20

Tableau 6.14. Simulations de conditions d'EAUS, d'EAMO et d'EAMOUS avec la contrainte de minimiser la CE permettant d'atteindre l'UF : $C_{AA} = 1,0$ mM éq. Trolox et $V_f = 0,52$ L.

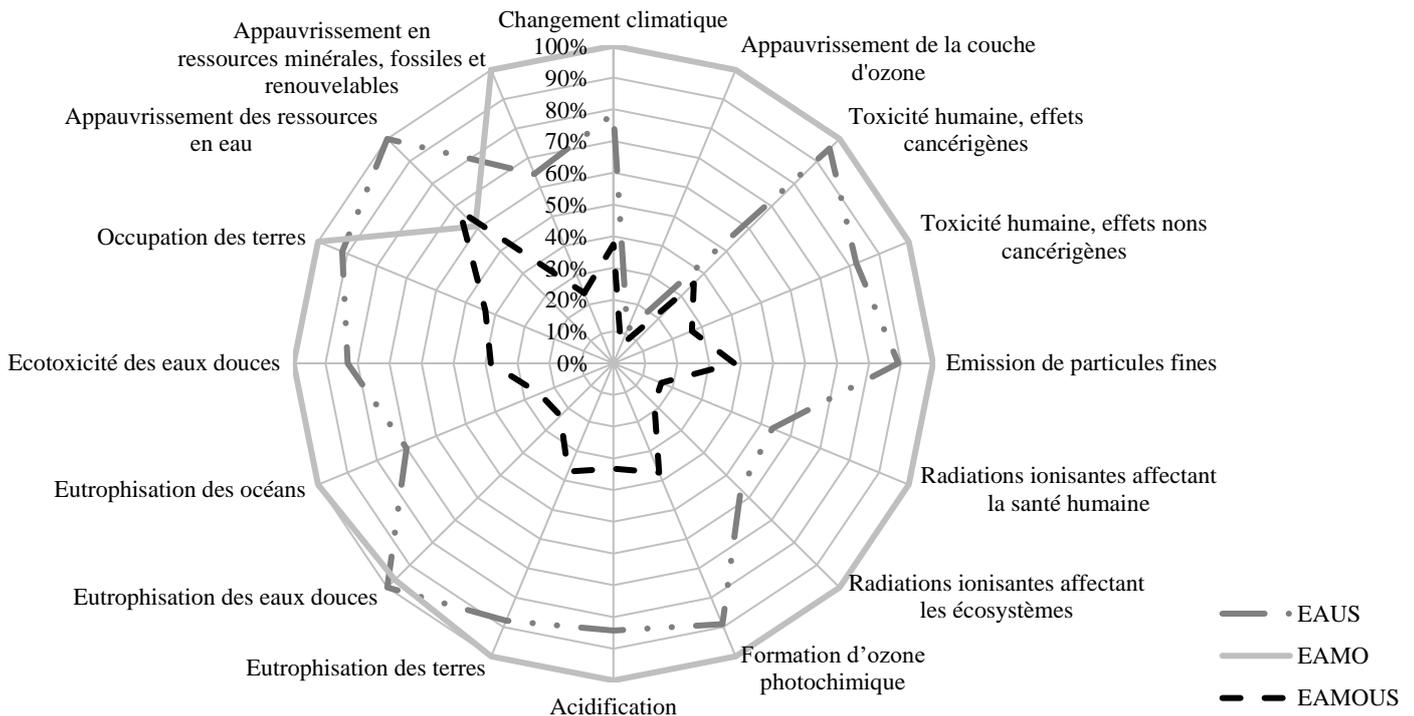


Figure 6.43. Diagramme de Kiviati des IE générés par chacun des scénarios du tableau 6.14 pour atteindre l'UF : $C_{AA} = 1,0$ mM éq. Trolox et $V_f = 0,52$ L

La comparaison des trois procédés permet tout d'abord de confirmer les constats réalisés en fin de partie 6.1 : pour atteindre un même objectif, l'EAMO permet un gain de temps important (divisé par plus de 4) mais implique une hausse de la CE (multipliée par plus de 2) par rapport à l'EAUS. Il pourrait donc être supposé que l'association offerte par l'EAMOUS allait permettre de trouver un compromis pour cumuler en partie ces deux avantages. En effet, les simulations précédentes comparant les effets des assistances seules et leur association ont montré que l'ajout des MO permettait un gain de temps par rapport au cas avec uniquement des US et que l'ajout des US permettait une économie d'énergie par rapport au cas avec uniquement des MO. Dans ce cas présent, il apparaît clairement que :

- La durée est fortement réduite grâce à l'EAMOUS par rapport à l'EAUS (quasiment divisée par 4) et se rapproche de celle de l'EAMO (seulement 8 min de plus) ;
- La CE est fortement réduite par rapport à l'EAMO (quasiment divisée par 6,5) et l'EAUS (divisée par 3).

Cette réduction spectaculaire de la *CE* est aussi fortement liée au choix d'utiliser un volume 10 fois plus grand dans le cas de l'EAMOUS qui permet de mieux rentabiliser l'énergie développée. L'EAMO aurait aussi pu permettre de réaliser des extractions à des volumes plus élevés et cela aurait fort probablement permis d'obtenir des résultats plus avantageux pour cet équipement.

Pour ce qui est des *IE*, ceux-ci sont tous plus faibles de manière plus ou moins significative pour l'EAMOUS du fait des faibles durées et *CE* par rapport aux autres équipements. L'EAMO est le procédé qui présente les plus grands *IE*, du fait de sa grande *CE*, hormis pour la catégorie « Appauvrissement des ressources en eau ». Pour cette dernière catégorie, c'est l'EAUS qui a un plus fort impact dû à l'impact positif plus faible de la fabrication de cet équipement par rapport à celui de l'EAMO (environ 16 fois plus faible d'après le tableau 5.11, soit une allocation 4 fois plus faible du fait de la durée d'extraction 4 fois plus grande pour l'EAUS).

Ainsi, dans le cas d'une extraction avec de l'eau c'est le procédé d'EAMOUS qui se révèle être le plus adapté. Cependant, il a été vu tout au long de ce chapitre que chaque équipement a ses avantages et inconvénients et selon l'objectif et les contraintes fixés ce n'est pas toujours le même qui est le plus adapté.

6.3 Conclusion du chapitre 6

Ainsi, les modèles multicritères ont permis d'optimiser et de comparer les procédés d'EAUS, d'EAMO et d'EAMOUS selon plusieurs objectifs et contraintes. Ces modèles ayant été développés sur des équipements précis, il est important de rappeler que les résultats et conclusions qui en découlent ne sont valables que sur des équipements précis (équipement SinapTec pour l'EAUS, équipement Milestone pour l'EAMO et équipement IDCO pour l'EAMOUS). Le tableau 6.15 récapitule les avantages et inconvénients relevés au cours des différentes études présentées dans le chapitre.

Équipement	Avantages	Inconvénients	Conditions optimales d'utilisation	Perspectives d'utilisation de l'équipement
EAUS (SinapTec)	Faible <i>CE</i> Faibles <i>IE</i> Possibilité d'utiliser de l'éthanol	Longue durée Volume limité à 0,7 L	P_{US} maximale	Utilisation en continu grâce à une recirculation
EAMO (Milestone)	Courte durée Possibilité d'utiliser de l'éthanol Volume maximal de 12 L	<i>CE</i> importante <i>IE</i> importants	Durée inférieure à 30 min et P_{MO} autour de 1 W/g de matière (solvant + source)	Étude de plus grands volumes
EAMOUS (IDCO)	Faible <i>CE/L</i> de solvant traité Faibles <i>IE/L</i> de solvant traité Courte durée Volume maximal de 6 L	Impossibilité d'utiliser de l'éthanol Agitation ne permettant pas d'utiliser de trop petits ratios solvant/source	Avec de grands volumes	Trouver une solution pour permettre l'utilisation d'éthanol ou étudier une source/molécule dont l'extraction par l'eau est pertinente

Tableau 6.15. Éléments de discussion sur la comparaison des trois procédés (EAUS, EAMO et EAMOUS)

Dans le cas des graines de betteraves, l'équipement idéal aurait été un équipement proche de celui de l'EAMOUS du fait de la possibilité d'y associer US et MO et d'y introduire un volume important mais avec des éléments supplémentaires :

- La possibilité d'introduire de l'éthanol afin d'utiliser le solvant trouvé comme étant idéal contenant 65 % (vol.) d'éthanol ;

- Une plus grande PUS maximale applicable, comme cela s'est révélé être bénéfique dans le cas de l'EAUS de pouvoir appliquer 400 W d'US et qu'il semblerait que plus la PUS ajoutée aux MO est importante plus cela a un effet bénéfique pour l'EAMOUS ;
- Une meilleure agitation permettant d'introduire une plus grande masse de graine et ainsi correspondre à l'objectif d'un extrait le plus concentré possible.

La méthodologie de modélisation multicritère incluant les impacts environnementaux a donc permis d'étudier, d'optimiser et de comparer trois procédés pour le cas d'étude de la valorisation du coproduit : graines de betteraves par l'éco-extraction de biomolécules antioxydantes. Il est désormais possible d'utiliser les modèles obtenus comme des outils d'aide à la décision pour choisir un procédé et des paramètres d'entrée correspondant à un résultat désiré (extrait avec une C_{PT} , une C_{AA} , un Y_{PT} ou un Y_{AA} donné) pour des restrictions de consommation électrique et d'impacts environnementaux fixés l'avance.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a permis de développer une méthodologie pour l'optimisation multicritère d'éco-procédés pour la récupération de polyphénols antioxydants à partir d'un coproduit agroalimentaire. Cette optimisation prend en compte les critères :

- de rendement et de concentration en polyphénols totaux et d'activité antioxydante de l'extrait obtenu ;
- de consommation énergétique ;
- d'impacts environnementaux.

La méthodologie ainsi proposée a été appliquée au cas d'étude de l'éco-extraction de biomolécules antioxydantes à partir du coproduit de graines de betteraves. Les éco-procédés utilisés pour réaliser l'extraction sont l'extraction assistée par ultrasons (EAUS), l'extraction assistée par micro-ondes (EAMO) et l'extraction assistée par micro-ondes et/ou ultrasons (EAMOUS).

Dans un premier temps, le coproduit a été sélectionné parmi trois sur des critères de teneurs, de conservation, de provenance etc. Ce sont les graines de betteraves qui ont le mieux correspondu aux attentes devant les fines de chicorée torréfiées et les pelures de chou à choucroute. Des premiers essais ont montré une meilleure affinité des molécules antioxydantes contenues dans ces graines avec un solvant d'extraction constitué d'un mélange d'eau et d'éthanol avec une proportion d'éthanol variant entre 50 et 75 % (vol.). C'est à cette étape que le traitement de concassage des graines s'est montré être le plus pertinent devant le broyage et l'absence de traitement pour extraire les molécules antioxydantes sans trop impacter l'étape de séparation de l'extrait et du solide après l'extraction.

Ensuite, les procédés d'extraction assistée par ultrasons (EAUS), d'extraction assistée par micro-ondes (EAMO) et d'extraction assistée par la combinaison de ces deux technologies (EAMOUS) ont été modélisés. Les cinétiques de concentration des polyphénols totaux et d'activité antioxydante des extraits (via une adaptation de l'équation de Patricelli), de consommation électrique des équipements et d'impacts environnementaux (16 catégories calculées par la méthode ILCD 2011 Midpoint +) ont été exprimées en fonctions de paramètres opératoires pertinents pour chaque procédé. L'activité antioxydante et la concentration en polyphénols totaux sont apparues comme fortement en adéquation. Lorsqu'elle faisait partie des paramètres étudiés, la proportion idéale d'éthanol dans le solvant était autour de 65 % (vol.) que ce soit avec l'assistance des US ou des MO. Les différents modèles ont tous permis de mettre en évidence l'intérêt de l'assistance des US et/ou des MO pour la réduction de la durée d'extraction sans augmenter la consommation électrique ni les impacts environnementaux générés. Ils ont aussi pu être utilisés pour atteindre une valeur cible en activité antioxydante ou en concentration de polyphénols totaux dans l'extrait tout en minimisant la consommation

électrique et/ou la durée d'extraction et/ou la teneur en éthanol et/ou un ou plusieurs des 16 impacts environnementaux calculés.

Chaque équipement a montré des avantages et des inconvénients pour l'application étudiée. L'équipement SinapTec ayant servi pour l'EAUS a présenté l'avantage de consommer peu d'électricité et de générer peu d'impacts environnementaux. Cependant, ses capacités sont limitées par la nécessité de ne pas dépasser une certaine température, ce qui empêche une application des plus grandes puissances d'US sur une longue durée. De plus, le volume traité est faible. Une perspective d'amélioration de ce procédé pourrait être d'y ajouter un système de recirculation du mélange d'extraction. Ainsi, la température monterait moins vite dans le mélange et un volume plus grand serait traité. L'équipement Milestone ayant servi pour l'EAMO a permis d'obtenir les meilleurs résultats dans l'extrait pour des temps très courts au prix d'une consommation importante d'électricité. Cela est dû en partie à la réfrigération nécessaire des vapeurs de solvant. Cependant, cet équipement n'a probablement pas été utilisé dans les conditions les plus avantageuses pour celui-ci. Il aurait été possible de traiter un volume 20 fois plus grand grâce aux capacités de cet équipement. Cela constitue une perspective intéressante d'étude sur cet équipement d'autant plus qu'il n'a pas été utilisé avec sa puissance MO maximale (1 900 W) et que les optimisations ont montré que pour le volume étudié (0,6 L), environ 700 W suffisaient pour permettre d'atteindre les meilleurs résultats. Enfin, l'équipement IDCO a présenté l'avantage de permettre de traiter un grand volume et l'inconvénient de ne pas permettre l'utilisation d'éthanol en tant que solvant. Il serait donc intéressant de trouver une solution permettant de lever cette limite ou de refaire l'étude avec une source dont les molécules présentent une meilleure affinité avec l'eau pure.

Le résultat de ces travaux correspond aux objectifs qui avaient été fixés au départ. Cependant, des améliorations peuvent encore être apportées.

Les travaux présentés n'ont pas été au-delà de l'obtention d'un extrait natif. Le produit obtenu n'est pas un produit fini et des étapes de purification et/ou de séchage pourraient être encore nécessaires. Il serait donc intéressant d'étendre les frontières de l'étude jusqu'à l'obtention d'un extrait commercialisable. Cela nécessiterait d'approfondir la caractérisation structurale des molécules extraites avec par exemple des études de masse (MS/MS voire MS/MS/MS). Des tests de toxicité seraient aussi nécessaires ainsi que des tests antibactériens et antifongiques afin de vérifier d'autres propriétés que la capacité antioxydante de l'extrait.

Un enjeu important pour ces procédés serait de pouvoir prédire les résultats d'un passage de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote ou industrielle pour chacune des deux technologies : US et MO. Cela nécessiterait d'être capable de prendre en compte le caractère non linéaire des effets des deux technologies. Une première approche de cette problématique a été explorée dans ces travaux avec une multiplication du volume traité par 10 pour les US et par 4 pour les MO. Il serait très intéressant d'approfondir cette étude avec des échelles de plus en plus grandes. De plus, une étude à ces échelles pourrait être enrichie par l'ajout d'un nouveau critère au modèle,

celui de l'impact économique. En effet, le critère de coût n'est pas pertinent à l'échelle laboratoire mais est indispensable pour la mise en place en industrie.

Enfin, cette méthodologie ayant été imaginée pour être applicable à tout type de procédé dont les grandeurs de sortie peuvent être mises en équation en fonction des paramètres d'entrée, il serait intéressant de l'appliquer sur d'autres procédés. Cela permettrait de mieux connaître les critères et les limites de son applicabilité.

Bibliographie

- [1] P. Coish, E. McGovern, J.B. Zimmerman, P.T. Anastas, The Value-Adding Connections Between the Management of Ecoinnovation and the Principles of Green Chemistry and Green Engineering, in: *Green Chem.*, Elsevier, 2018: pp. 981–998. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00033-9>.
- [2] United Nations Department for Economic and Social Affairs, *World population prospects 2019: highlights.*, 2019.
- [3] Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, Maycock, M. Tignor, T. Waterfield (eds.), IPCC, 2018: Summary for Policymakers. In: *Global Warming of 1.5°C.*, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2018.
- [4] A. Joyal, *Compte-rendu de [Zaccaï, Edwin, Le développement durable. Dynamique et constitution d'un projet, Bruxelles, PIE, Peter Lang, 2002, 358 p.]*, *Études Int.* 34 (2003) 661. <https://doi.org/10.7202/038694ar>.
- [5] World Commission on Environment and Development, ed., *Our common future*, Oxford University Press, Oxford ; New York, 1987.
- [6] ADEME, *Economie circulaire : Notions*, Angers, 2014. <https://www.avise.org/ressources/economie-circulaire-notions> (accessed August 30, 2020).
- [7] AFNOR, ed., *Norme NF X 30-264 Management environnemental – Aide à la mise en place d'une démarche d'éco-conception*, (2013).
- [8] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green chemistry: theory and practice*, 1. paperback, Oxford Univ. Press, Oxford, 2000.
- [9] J.B. Manley, P.T. Anastas, B.W. Cue, *Frontiers in Green Chemistry: meeting the grand challenges for sustainability in R&D and manufacturing*, *J. Clean. Prod.* 16 (2008) 743–750. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2007.02.025>.
- [10] P.T. Anastas, L.G. Heine, T.C. Williamson, eds., *Green engineering*, American Chemical Society, Washington, D.C, 2000.
- [11] P.T. Anastas, J.B. Zimmerman, Chapter 2 The twelve principles of green engineering as a foundation for sustainability, in: *Sustain. Sci. Eng.*, Elsevier, 2006: pp. 11–32. [https://doi.org/10.1016/S1871-2711\(06\)80009-7](https://doi.org/10.1016/S1871-2711(06)80009-7).
- [12] F. Chemat, M.A. Vian, G. Cravotto, *Green Extraction of Natural Products: Concept and Principles*, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 8615–8627. <https://doi.org/10.3390/ijms13078615>.
- [13] F. CHEMAT, A.-S. FABIANO-TIXIER, M. ABERT-VIAN, *Les six principes de l'éco-extraction du végétal*, (2018). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/genie-des-procedes-et-protection-de-l-environnement-42327210/les-six-principes-de-l-eco-extraction-du-vegetal-j4922/>.
- [14] F. Chemat, M. Abert-Vian, A.S. Fabiano-Tixier, J. Strube, L. Uhlenbrock, V. Gunjevic, G. Cravotto, *Green extraction of natural products. Origins, current status, and future challenges*, *TrAC Trends Anal. Chem.* 118 (2019) 248–263. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.037>.
- [15] International Standard Organisation, *ISO 14040:2006 Environmental Management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework*, (2006).
- [16] International Standard Organisation, *ISO 14044:2006 Environmental Management - Life Cycle Assessment - Requirements and Guidelines*, *ISOTC 207SC.* 5 (2006) 46.

- [17] W. Klöpffer, Life cycle assessment, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 4 (1997) 223–228. <https://doi.org/10.1007/BF02986351>.
- [18] ADEME, L'analyse du cycle de vie : Comment réalise-t-on une ACV ?, [ademe.fr](https://www.ademe.fr/expertises/consommer-autrement/passer-a-laction/dossier/lanalyse-cycle-vie/comment-realise-t-acv). (2014). <https://www.ademe.fr/expertises/consommer-autrement/passer-a-laction/dossier/lanalyse-cycle-vie/comment-realise-t-acv> (accessed January 16, 2019).
- [19] European Life Cycle Database (ELCD) data sets v3.1, (2015). <http://lca.jrc.ec.europa.eu>.
- [20] G. Wernet, C. Bauer, B. Steubing, J. Reinhard, E. Moreno-Ruiz, B. Weidema, The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology, *Int. J. Life Cycle Assess.* 21 (2016) 1218–1230. <https://doi.org/10.1007/s11367-016-1087-8>.
- [21] C. Roux, B. Peuportier, P. Schalbart, Analyse de cycle de vie conséquentielle appliquée à l'étude d'une maison individuelle, 2016.
- [22] K. Allacker, F. Mathieux, D. Pennington, R. Pant, The search for an appropriate end-of-life formula for the purpose of the European Commission Environmental Footprint initiative, *Int. J. Life Cycle Assess.* 22 (2017) 1441–1458. <https://doi.org/10.1007/s11367-016-1244-0>.
- [23] F. Saunier, J.-F. Ménard, G. Van Durme, Mise à jour d'une analyse du cycle de vie de contenants de bière au Québec, CIRAIG, Montréal (Québec), 2015. <https://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/sites/default/files/documents/acv-contenants-biere-rapport-2015.pdf>.
- [24] G. Garcia-Garcia, S. Rahimifard, A. Singh Matharu, T. Dugmore, Life-Cycle Assessment of Microwave Assisted Pectin Extraction at Pilot-scale, 2019. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06052>.
- [25] E.C. Gentil, A. Damgaard, M. Hauschild, G. Finnveden, O. Eriksson, S. Thorneloe, P.O. Kaplan, M. Barlaz, O. Muller, Y. Matsui, R. Ii, T.H. Christensen, Models for waste life cycle assessment: Review of technical assumptions, *Waste Manag.* 30 (2010) 2636–2648. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.06.004>.
- [26] P. Brancoli, K. Rousta, K. Bolton, Life cycle assessment of supermarket food waste, *Resour. Conserv. Recycl.* 118 (2017) 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.11.024>.
- [27] BIO by Deloitte, Bilan National du Recyclage 2005-2014, ADEME, 2017.
- [28] Plasticseurope, Plastics – the Facts 2017. An analysis of European latest plastics production, demand and waste data, 2017.
- [29] ADEME, Erwann FANGEAT., Groupement Deloitte Développement Durable, Alice DEPROUW (In Extenso Innovation Croissance), Marion JOVER (IEIC), Mathilde BORIE (IEIC), Rapport Annuel du registre des déchets d'équipements électriques et électroniques – données 2018, 2019. <https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/registre-deee-donnees-2018-rapport.pdf>.
- [30] Directive déléguée (UE) n° 2019/170 de la Commission du 16/11/18, 2018. https://aida.ineris.fr/consultation_document/41765 (accessed August 10, 2020).
- [31] ADEME, Déchets Chiffres-clés, 2017.
- [32] M.-A. Wolf, R. Pant, K. Chomkamsri, S. Sala, D. Pennington, European Commission, Joint Research Centre, The International reference Life Cycle Data system (ILCD) handbook: towards more sustainable production and consumption for a resource-efficient Europe., Publications Office, Luxembourg, 2012. <http://dx.publications.europa.eu/10.2788/85727> (accessed May 5, 2020).
- [33] M. Wolf, K. Chomkamsri, M. Brandao, R. Pant, F. Ardente, D. Pennington, S. Manfredi, C. De Camillis, M. Goralczyk, ILCD handbook—general guide for life cycle assessment—detailed guidance, *Jt. Res. Cent. City Bruss. Belg.* (2010).
- [34] L. Benini, L. Mancini, S. Sala, S. Manfredi, E.M. Schau, R. Pant, European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, Normalisation

- method and data for environmental footprints., Publications Office, Luxembourg, 2014. <http://dx.publications.europa.eu/10.2788/16415> (accessed May 25, 2020).
- [35] O. Jolliet, M. Saadé, P. Crettaz, *Analyse du cycle de vie: comprendre et réaliser un écobilan*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2010.
- [36] L. Guérin-Schneider, M. Tsanga-Tabi, P. Roux, L. Catel, Y. Biard, How to better include environmental assessment in public decision-making: Lessons from the use of an LCA-calculator for wastewater systems, *J. Clean. Prod.* 187 (2018) 1057–1068. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.168>.
- [37] Cycleco, Région Bourgogne, ADEME, Les différentes typologies d'indicateurs d'impacts, E-LICCO. (n.d.). <https://e-licco.cycleco.eu/indicateur-impact> (accessed May 19, 2020).
- [38] J. Chevalier, *Elaboration d'un protocole d'analyse de cycle de vie des procédés*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1999.
- [39] J.-F. Portha, *Méthodologie pour tenir compte de l'impact environnemental d'un procédé lors de sa conception*, 2008. <http://www.theses.fr/2008INPL055N/document>.
- [40] A. Gallego-Schmid, J.M.F. Mendoza, A. Azapagic, Environmental assessment of microwaves and the effect of European energy efficiency and waste management legislation, *Sci. Total Environ.* 618 (2018) 487–499. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.064>.
- [41] P. Vauchel, C. Colli, D. Pradal, M. Philippot, S. Decossin, P. Dhulster, K. Dimitrov, Comparative LCA of ultrasound-assisted extraction of polyphenols from chicory grounds under different operational conditions, *J. Clean. Prod.* 196 (2018) 1116–1123. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.042>.
- [42] A.B.B. de Faria, A. Ahmadi, L. Tiruta-Barna, M. Spérandio, Feasibility of rigorous multi-objective optimization of wastewater management and treatment plants, *Chem. Eng. Res. Des.* 115 (2016) 394–406. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.09.005>.
- [43] J. Gustavsson, C. Cederberg, U. Sonesson, Global food losses and food waste: extent, causes and prevention; study conducted for the International Congress Save Food! at Interpack 2011, [16 - 17 May], Düsseldorf, Germany, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 2011.
- [44] *Enquête sur les gisements et valorisations des coproduits des industries agroalimentaires*, Réséda, 2017.
- [45] *Enquête sur les gisements et la valorisation des coproduits issus de l'agro-alimentaire*, Réséda/ADEME, 2008.
- [46] *Déchets des industries agroalimentaires*, Agreste Primeur, 2010. http://agreste.agriculture.gouv.fr/IMG/pdf_primeur245.pdf (accessed June 21, 2019).
- [47] Ordonnance n° 2010-1579 du 17 décembre 2010 portant diverses dispositions d'adaptation au droit de l'Union européenne dans le domaine des déchets, n.d.
- [48] P. Chapoutot, B. Rouillé, D. Sauvant, B. Renaud, Les coproduits de l'industrie agro-alimentaire : des ressources alimentaires de qualité à ne pas négliger, *INRAE Prod. Anim.* 31 (2018) 201–220. <https://doi.org/10.20870/productions-animales.2018.31.3.2353>.
- [49] J.-M. Besancenot, J.-M. Lemétayer, J.-M. Mérillot, Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (France), Institut de l'élevage (France), *Les Coproduits d'origine végétale des industries agroalimentaires: Leur valorisation en alimentation animale et leur place dans les circuits courts industries-éleveurs*, ADEME, Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, Paris, 2000.
- [50] L.A. Pfaltzgraff, M. De bruyn, E.C. Cooper, V. Budarin, J.H. Clark, Food waste biomass: a resource for high-value chemicals, *Green Chem.* 15 (2013) 307. <https://doi.org/10.1039/c2gc36978h>.

- [51] C.M. Galanakis, Recovery of high added-value components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications, *Trends Food Sci. Technol.* 26 (2012) 68–87. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2012.03.003>.
- [52] Economie et Prospective et Service Communication des Chambres d'Agriculture Hauts-de-France et Nord-Pas de Calais, Agreste, Cedus, Insee, Douanes, Fichier IAA CCI HdF, Pôle Agroé, Filières&co n°4, (2017). https://hautsdefrance.chambres-agriculture.fr/fileadmin/user_upload/National/FAL_commun/publications/Hauts-de-France/Filiere-betteraves.pdf (accessed January 16, 2020).
- [53] W. Lange, W.A. Brandenburg, T.S.M.D. Bock, Taxonomy and cultonomy of beet (*Beta vulgaris* L.), *Bot. J. Linn. Soc.* 130 (1999) 81–96. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8339.1999.tb00785.x>.
- [54] Z. Salimi, B. Boelt, Optimization of Germination Inhibitors Elimination from Sugar Beet (*Beta vulgaris* L.) Seeds of Different Maturity Classes, *Agronomy.* 9 (2019) 763. <https://doi.org/10.3390/agronomy9110763>.
- [55] Z. Salimi, B. Boelt, Classification of Processing Damage in Sugar Beet (*Beta vulgaris*) Seeds by Multispectral Image Analysis, *Sensors.* 19 (2019) 2360. <https://doi.org/10.3390/s19102360>.
- [56] M. Ignatz, J.E. Hourston, V. Turečková, M. Strnad, J. Meinhard, U. Fischer, T. Steinbrecher, G. Leubner-Metzger, The biochemistry underpinning industrial seed technology and mechanical processing of sugar beet, *Planta.* 250 (2019) 1717–1729. <https://doi.org/10.1007/s00425-019-03257-5>.
- [57] SES Vanderhave, 06. Le traitement des graines, [sesvanderhave.com](https://www.sesvanderhave.com/fr/ce-que-nous-faisons/06.-le-traitement-des-graines). (n.d.). <https://www.sesvanderhave.com/fr/ce-que-nous-faisons/06.-le-traitement-des-graines> (accessed January 16, 2020).
- [58] K. Hermann, J. Meinhard, P. Dobrev, A. Linkies, B. Pesek, B. Heß, I. Macháčková, U. Fischer, G. Leubner-Metzger, 1-Aminocyclopropane-1-carboxylic acid and abscisic acid during the germination of sugar beet (*Beta vulgaris* L.): a comparative study of fruits and seeds, *J. Exp. Bot.* 58 (2007) 3047–3060. <https://doi.org/10.1093/jxb/erm162>.
- [59] G. Richard, P. Raymond, F. Corbineau, A. Pradet, Effect of the pericarp on sugar beet (*Beta vulgaris* L.) seed germination: study of the energy metabolism, *Seed Sci. Technol.* (1989) 485–498.
- [60] D.S.B. Santos, M.F.A. Pereira, Restrictions of the tegument to the germination of *Beta vulgaris* L. seeds, *Seed Sci. Technol.* 17 (1989) 601–611.
- [61] M. Coumans, E. Ceulemans, Th. Gaspar, Dormance stabilisée de semences de betterave sucrière: Désoperculation mécanique des fruits, *Biol. Plant.* 22 (1980) 135–142. <https://doi.org/10.1007/BF02878253>.
- [62] H. Chiji, S. Tanaka, M. Izawa, Phenolic Germination Inhibitors in the Seed Balls of Red Beet (*Beta vulgaris* L. var. *rubra*), *Agric. Biol. Chem.* 44 (1980) 205–207. <https://doi.org/10.1080/00021369.1980.10863924>.
- [63] O. Klyachenko, Biological activity of endometabolites from sugar beet (*Beta vulgaris* L.) pericarps, *J. Microbiol. Biotechnol. Food Sci.* 8 (2019) 1303–1306. <https://doi.org/10.15414/jmbfs.2019.8.6.1303-1306>.
- [64] G. Nicolas, *The Biology of Seeds: Recent Research Advances : Proceedings of the Seventh International Workshop on Seeds, Salamanca, Spain 2002*, CABI, 2003.
- [65] M.-A. Beyaert, F. Le Dain, FILIERES FRUITS ET LEGUMES EN HAUTS-DE-FRANCE, Chambre d'agriculture Hauts-de-France, 2016. https://hautsdefrance.chambres-agriculture.fr/fileadmin/user_upload/National/FAL_commun/publications/Hauts-de-France/Filiere-fruits-legumes-Hauts-de-France.pdf (accessed January 27, 2020).

- [66] M.-A. Beyaert, Les filières végétales en Nord-Pas-de-Calais, Chambre d'agriculture du Nord-Pas de Calais, 2015. https://hautsdefrance.chambres-agriculture.fr/fileadmin/user_upload/National/FAL_commun/publications/Hauts-de-France/Filieres-vegetales-etat-des-lieux-enjeux-perspectives.pdf (accessed January 21, 2020).
- [67] D. Pradal, Eco-procédés d'extraction de polyphénols antioxydants à partir d'un co-produit agro-alimentaire, Thèse, Université de Lille, 2016. <http://www.theses.fr/2016LIL10190/document>.
- [68] Fabrication de la Chicorée, (n.d.). <http://www.leroux.fr/fabrication/> (accessed January 21, 2020).
- [69] Z. Zhu, O. Bals, N. Grimi, E. Vorobiev, Pilot scale inulin extraction from chicory roots assisted by pulsed electric fields, *Int. J. Food Sci. Technol.* 47 (2012) 1361–1368. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2012.02981.x>.
- [70] A. Jurgoński, J. Milala, J. Juśkiewicz, Z. Zduńczyk, B. Król, Composition of chicory root, peel, seed and leaf ethanol extracts and biological properties of their non-inulin fractions, *Food Technol. Biotechnol.* 49 (2011) 40–47.
- [71] D. Meyer, S. Bayarri, A. Tárrega, E. Costell, Inulin as texture modifier in dairy products, *Food Hydrocoll.* 25 (2011) 1881–1890. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.04.012>.
- [72] J. Milala, K. Grzelak, B. Król, J. Juśkiewicz, Z. Zduńczyk, Composition and properties of chicory extracts rich in fructans and polyphenols, *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 59 (2009) 35–43.
- [73] F. Ferioli, L.F. D'Antuono, An update procedure for an effective and simultaneous extraction of sesquiterpene lactones and phenolics from chicory, *Food Chem.* 135 (2012) 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.079>.
- [74] J. Meyer, Les différentes étapes de fabrication Publié le 17 août 2015 dans Choucroute par, Choucrouterie Wagner. (2015). <https://choucroute-wagner.fr/les-differentes-etapes-de-fabrication/> (accessed January 27, 2020).
- [75] Catalogue choux 2017 - 2019 UNE GAMME COMPLÈTE, Syngenta, 2017. <https://www.syngenta.fr/varietes/chou> (accessed December 2, 2017).
- [76] E. Ciska, M. Karamac, A. Kosińska, others, Antioxidant activity of extracts of white cabbage and sauerkraut, *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 14 (2005) 367.
- [77] N.M.A. Hassimotto, M.I. Genovese, F.M. Lajolo, Antioxidant Activity of Dietary Fruits, Vegetables, and Commercial Frozen Fruit Pulp, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 2928–2935. <https://doi.org/10.1021/jf047894h>.
- [78] Y.-F. Chu, J. Sun, X. Wu, R.H. Liu, Antioxidant and antiproliferative activities of common vegetables, *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002) 6910–6916. <https://doi.org/10.1021/jf020665f>.
- [79] D. Šamec, I. Pavlović, B. Salopek-Sondi, White cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *alba*): botanical, phytochemical and pharmacological overview, *Phytochem. Rev.* 16 (2017) 117–135. <https://doi.org/10.1007/s11101-016-9454-4>.
- [80] Y. Zhao, Z. Yue, X. Zhong, J. Lei, P. Tao, B. Li, Distribution of primary and secondary metabolites among the leaf layers of headed cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata*), *Food Chem.* 312 (2020) 126028. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.126028>.
- [81] J.L. Liang, C.C. Yeow, K.C. Teo, C. Gnanaraj, Y.P. Chang, Valorizing cabbage (*Brassica oleracea* L. var. *capitata*) and capsicum (*Capsicum annuum* L.) wastes: in vitro health-promoting activities, *J. Food Sci. Technol.* 56 (2019) 4696–4704. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03912-5>.
- [82] G. Yetuk, D. Pandir, H. Bas, Protective role of catechin and quercetin in sodium benzoate-induced lipid peroxidation and the antioxidant system in human erythrocytes in vitro, *Sci. World J.* 2014 (2014). <https://www.hindawi.com/journals/tswj/2014/874824/abs/> (accessed December 12, 2017).

- [83] A.M. Grumezescu, A.M. Holban, Preface for Volume 4: Ingredients Extraction by Physicochemical Methods in Food, in: *Ingred. Extr. Physicochem. Methods Food*, Academic Press, 2017: pp. xxi–xxiv. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811521-3.00022-3>.
- [84] Y. Rolland, Antioxydants naturels végétaux, *Ol. Corps Gras Lipides*. 11 (2004) 419–424. <https://doi.org/10.1051/ocl.2004.0419>.
- [85] A.M. Grumezescu, A.M. Holban, eds., *Ingredients extraction by physicochemical methods in food*, Academic Press, an imprint of Elsevier, London ; San Diego, California, 2017.
- [86] R. Pagán, B. Mackey, Relationship between Membrane Damage and Cell Death in Pressure-Treated *Escherichia coli* Cells: Differences between Exponential- and Stationary-Phase Cells and Variation among Strains, *Appl. Environ. Microbiol.* 66 (2000) 2829–2834. <https://doi.org/10.1128/AEM.66.7.2829-2834.2000>.
- [87] R. Van der Werf, Evaluation du pouvoir anti-oxydant des aliments : recherche de leurs effets modulateurs sur le stress oxydant dans le cas du diabète, thesis, Strasbourg, 2013. <http://www.theses.fr/2013STRAF049> (accessed April 28, 2020).
- [88] N. Nenadis, M. Tsimidou, Observations on the estimation of scavenging activity of phenolic compounds using rapid 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH•) tests, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79 (2002) 1191. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0626-z>.
- [89] M. Becker, G. Nunes, D. Ribeiro, F. Silva, G. Catanante, J. Marty, Determination of the Antioxidant Capacity of Red Fruits by Miniaturized Spectrophotometry Assays, *J. Braz. Chem. Soc.* (2019). <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190003>.
- [90] M. Majidinia, A. Bishayee, B. Yousefi, Polyphenols: Major regulators of key components of DNA damage response in cancer, *DNA Repair*. 82 (2019) 102679. <https://doi.org/10.1016/j.dnarep.2019.102679>.
- [91] A.M. Mileo, S. Miccadei, Polyphenols as Modulator of Oxidative Stress in Cancer Disease: New Therapeutic Strategies, *Oxid. Med. Cell. Longev.* 2016 (2016) 1–17. <https://doi.org/10.1155/2016/6475624>.
- [92] K. Yamagata, M. Tagami, Y. Yamori, Dietary polyphenols regulate endothelial function and prevent cardiovascular disease, *Nutrition*. 31 (2015) 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.nut.2014.04.011>.
- [93] M.J. Amiot, C. Riva, A. Vinet, Effects of dietary polyphenols on metabolic syndrome features in humans: a systematic review: Polyphenols and metabolic syndrome, *Obes. Rev.* 17 (2016) 573–586. <https://doi.org/10.1111/obr.12409>.
- [94] C.M. Galanakis, P. Tsatalas, Z. Charalambous, I.M. Galanakis, Polyphenols recovered from olive mill wastewater as natural preservatives in extra virgin olive oils and refined olive kernel oils, *Environ. Technol. Innov.* 10 (2018) 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.01.012>.
- [95] I. Gutiérrez-del-Río, J. Fernández, F. Lombó, Plant nutraceuticals as antimicrobial agents in food preservation: terpenoids, polyphenols and thiols, *Int. J. Antimicrob. Agents*. 52 (2018) 309–315. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2018.04.024>.
- [96] Y. Jiao, S.Y. Quek, M. Gu, Y. Guo, Y. Liu, Polyphenols from thinned young kiwifruit as natural antioxidant: Protective effects on beef oxidation, physicochemical and sensory properties during storage, *Food Control*. 108 (2020) 106870. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106870>.
- [97] R. Costa, L. Santos, Delivery systems for cosmetics - From manufacturing to the skin of natural antioxidants, *Powder Technol.* 322 (2017) 402–416. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.086>.

- [98] F. Shahidi, P. Ambigaipalan, Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects – A review, *J. Funct. Foods*. 18 (2015) 820–897. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.06.018>.
- [99] N. Ito, M. Hirose, S. Fukushima, H. Tsuda, T. Shirai, M. Tatematsu, Studies on antioxidants: Their carcinogenic and modifying effects on chemical carcinogenesis, *Food Chem. Toxicol.* 24 (1986) 1071–1082. [https://doi.org/10.1016/0278-6915\(86\)90291-7](https://doi.org/10.1016/0278-6915(86)90291-7).
- [100] W. Ding, Q. Li, B. Han, Y. Zhao, S. Geng, D. Ning, T. Ma, X. Yu, Comparative physiological and metabolomic analyses of the hyper-accumulation of astaxanthin and lipids in *Haematococcus pluvialis* upon treatment with butylated hydroxyanisole, *Bioresour. Technol.* 292 (2019) 122002. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122002>.
- [101] J. Ham, W. Lim, S. You, G. Song, Butylated hydroxyanisole induces testicular dysfunction in mouse testis cells by dysregulating calcium homeostasis and stimulating endoplasmic reticulum stress, *Sci. Total Environ.* 702 (2020) 134775. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134775>.
- [102] A. Guillouty, Plantes médicinales et antioxydants, Thèse d'exercice, Université Paul Sabatier (Toulouse). Faculté des sciences pharmaceutiques, 2016.
- [103] J.M. Harkin, *Biochemistry of Phenolic Compounds*. Herausg. v.J. B. Harborne. Academic Press, London-New York 1964. 1. Aufl., X, 618 S., 1 Tafel, mehrere Abb., 30 Tab., geb. £ 6.6.0, *Angew. Chem.* 78 (1966) 399–400. <https://doi.org/10.1002/ange.19660780726>.
- [104] S.M. Hopkinson, The chemistry and biochemistry of phenolic glycosides, *Q Rev Chem Soc.* 23 (1969) 98–124. <https://doi.org/10.1039/QR9692300098>.
- [105] Groupe Qualtech Agrobio - 2015 - Analyse des polyphénols.pdf, (n.d.). http://www.qualtech-groupe.com/wp-content/uploads/2015/06/Cahier-de-paillasse_polyphenols-FR.pdf (accessed March 6, 2018).
- [106] G. Williamson, C.D. Kay, A. Crozier, The bioavailability, transport, and bioactivity of dietary flavonoids: A review from a historical perspective, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 17 (2018) 1054–1112.
- [107] B. Gullón, T.A. Lú-Chau, M.T. Moreira, J.M. Lema, G. Eibes, Rutin: A review on extraction, identification and purification methods, biological activities and approaches to enhance its bioavailability, *Trends Food Sci. Technol.* 67 (2017) 220–235. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.07.008>.
- [108] F. Shahidi, M. Naczki, *Phenolics in food and nutraceuticals*, 2019.
- [109] G. Mazza, *Anthocyanins in fruits, vegetables, and grains*, CRC press, 2018.
- [110] A. Morata, C. López, W. Tesfaye, C. González, C. Escott, 12 - Anthocyanins as Natural Pigments in Beverages, in: A.M. Grumezescu, A.M. Holban (Eds.), *Value-Added Ingrid. Enrich. Beverages*, Academic Press, 2019: pp. 383–428. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816687-1.00012-6>.
- [111] C. Manach, A. Scalbert, C. Morand, C. Rémésy, L. Jiménez, Polyphenols: food sources and bioavailability, *Am. J. Clin. Nutr.* 79 (2004) 727–747. <https://doi.org/10.1093/ajcn/79.5.727>.
- [112] P.M. Goupy, P.J.A. Varoquaux, J.J. Nicolas, J.J. MACHEIX, Identification and localization of hydroxycinnamoyl and flavonol derivatives from endive (*Cichorium endivia* L. cv. Geante Maraichere) leaves, *J. Agric. Food Chem.* (1990) 2116–2121.
- [113] S.S. Garg, J. Gupta, S. Sharma, D. Sahu, An insight into the therapeutic applications of coumarin compounds and their mechanisms of action, *Eur. J. Pharm. Sci.* 152 (2020) 105424. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2020.105424>.
- [114] V.L. Singleton, J.A. Rossi, Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents, *Am. J. Enol. Vitic.* 16 (1965) 144–158.
- [115] P. Ribéreau-Gayon, *Les composés phénoliques des végétaux*, Dunod, 1968.

- [116] J.-J. Macheix, A. Fleuriet, C. Jay-Allemand, Les composés phénoliques des végétaux: un exemple de métabolites secondaires d'importance économique, PPUR presses polytechniques, 2005.
- [117] L. Galvan D'Alessandro, Eco-procédés pour la récupération sélective d'antioxydants à partir d'*Aronia melanocarpa* et ses co-produits, Thèse, Université de Lille, 2013. <http://www.theses.fr/2013LIL10134/document>.
- [118] I. Volf, I. Ignat, M. Neamțu, V. Popa, Thermal stability, antioxidant activity, and photo-oxidation of natural polyphenols, 2014. <https://doi.org/10.2478/s11696-013-0417-6>.
- [119] K. Ghafoor, I.A.M. Ahmed, S. Doğu, N. Uslu, G.J. Fadimu, F. Al Juhaimi, E.E. Babiker, M.M. Özcan, The Effect of Heating Temperature on Total Phenolic Content, Antioxidant Activity, and Phenolic Compounds of Plum and Mahaleb Fruits, *Int. J. Food Eng.* 15 (2019). <https://doi.org/10.1515/ijfe-2017-0302>.
- [120] M.H. Ahmad-Qasem, E. Barrajón-Catalán, V. Micol, A. Mulet, J.V. García-Pérez, Influence of freezing and dehydration of olive leaves (var. *Serrana*) on extract composition and antioxidant potential, *Food Res. Int.* 50 (2013) 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.10.028>.
- [121] G. Spigno, L. Tramelli, D.M. De Faveri, Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics, *J. Food Eng.* 81 (2007) 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.10.021>.
- [122] A. Bąkowska, A.Z. Kucharska, J. Oszmiański, The effects of heating, UV irradiation, and storage on stability of the anthocyanin–polyphenol copigment complex, *Food Chem.* 81 (2003) 349–355. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00429-6](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00429-6).
- [123] J. Leybros, P. Frémeaux, Extraction solide-liquide. Aspects théoriques, (1990) 25.
- [124] O.M. Angélices, *Revue des oléagineux*, (1968).
- [125] M. Vinatoru, T.J. Mason, I. Calinescu, Ultrasonically assisted extraction (UAE) and microwave assisted extraction (MAE) of functional compounds from plant materials, *TrAC Trends Anal. Chem.* 97 (2017) 159–178. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.09.002>.
- [126] P.G. Kapasakalidis, R.A. Rastall, M.H. Gordon, Extraction of polyphenols from processed black currant (*Ribes nigrum* L.) residues, *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 4016–4021.
- [127] M. Naczk, F. Shahidi, Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 41 (2006) 1523–1542. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.04.002>.
- [128] R. Domínguez, L. Zhang, G. Rocchetti, L. Lucini, M. Pateiro, P.E.S. Munekata, J.M. Lorenzo, Elderberry (*Sambucus nigra* L.) as potential source of antioxidants. Characterization, optimization of extraction parameters and bioactive properties, *Food Chem.* 330 (2020) 127266. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127266>.
- [129] X. Liu, G. Luo, L. Wang, W. Yuan, Optimization of antioxidant extraction from edible brown algae *Ascophyllum nodosum* using response surface methodology, *Food Bioprod. Process.* 114 (2019) 205–215. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.01.003>.
- [130] M. Um, T.-H. Han, J.-W. Lee, Ultrasound-assisted extraction and antioxidant activity of phenolic and flavonoid compounds and ascorbic acid from rugosa rose (*Rosa rugosa* Thunb.) fruit, *Food Sci. Biotechnol.* (2017). <https://doi.org/10.1007/s10068-017-0247-3>.
- [131] K.M. Hammi, A. Jdey, C. Abdelly, H. Majdoub, R. Ksouri, Optimization of ultrasound-assisted extraction of antioxidant compounds from Tunisian *Zizyphus lotus* fruits using response surface methodology, *Food Chem.* 184 (2015) 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.047>.
- [132] J. Lu, Y. Xu, M. Yang, X. Fu, F. Luo, Z. Li, Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Flavonoids from *Cryptotaenia japonica* Hassk. and Evaluation of Antioxidant Activity, *J. Agric. Sci.* 7 (2015) p138. <https://doi.org/10.5539/jas.v7n7p138>.

- [133] N.A. Mohammad, D.N. Abang Zaidel, I.I. Muhamad, M. Abdul Hamid, H. Yaakob, Y.M. Mohd Jusoh, Optimization of the antioxidant-rich xanthone extract from mangosteen (*Garcinia mangostana* L.) pericarp via microwave-assisted extraction, *Heliyon*. 5 (2019) e02571. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02571>.
- [134] A. Mokrani, K. Madani, Effect of solvent, time and temperature on the extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity of peach (*Prunus persica* L.) fruit, *Sep. Purif. Technol.* 162 (2016) 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.043>.
- [135] M.C. Tan, C.P. Tan, C.W. Ho, Effects of extraction solvent system, time and temperature on total phenolic content of henna (*Lawsonia inermis*) stems, *Int. Food Res. J.* 20 (2013) 3117–3123.
- [136] R. Chirinos, H. Rogez, D. Campos, R. Pedreschi, Y. Larondelle, Optimization of extraction conditions of antioxidant phenolic compounds from mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón) tubers, *Sep. Purif. Technol.* 55 (2007) 217–225. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.005>.
- [137] E. Corradini, P. Foglia, P. Giansanti, R. Gubbiotti, R. Samperi, A. Lagana, Flavonoids: chemical properties and analytical methodologies of identification and quantitation in foods and plants, *Nat. Prod. Res.* 25 (2011) 469–495.
- [138] I. Ignat, I. Volf, V.I. Popa, A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables, *Food Chem.* 126 (2011) 1821–1835. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.026>.
- [139] Aterton Seidell, *Solubilities Of Organic Compounds Vol - Ii*, D.Van Nostrand Co., 1941. <http://archive.org/details/solubilitiesofor023312mbp> (accessed June 13, 2020).
- [140] C.F. Krewson, J. Naghski, Some Physical Properties of Rutin, *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.* 41 (1952) 582–587. <https://doi.org/10.1002/jps.3030411106>.
- [141] K.H. Kim, K.W. Lee, D.Y. Kim, H.H. Park, I.B. Kwon, H.J. Lee, Optimal recovery of high-purity rutin crystals from the whole plant of *Fagopyrum esculentum* Moench (buckwheat) by extraction, fractionation, and recrystallization, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1709–1712. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.025>.
- [142] Y.Y. Thoo, S.K. Ho, F. Abas, O.M. Lai, C.W. Ho, C.P. Tan, Optimal binary solvent extraction system for phenolic antioxidants from mengkudu (*Morinda citrifolia*) fruit, *Molecules*. 18 (2013) 7004–7022.
- [143] Chemat, Farid, *Eco-extraction du végétal*, Dunod, 2015. <https://www.dunod.com/sciences-techniques/eco-extraction-du-vegetal-procedes-innovants-et-solvants-alternatifs> (accessed April 17, 2018).
- [144] Nguyen et al_2015_Phytochemicals and antioxidant capacity of Xao tam phan (*Paramignya trimera*).pdf, (n.d.).
- [145] C. Sparr Eskilsson, E. Björklund, Analytical-scale microwave-assisted extraction, *J. Chromatogr. A.* 902 (2000) 227–250. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00921-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00921-3).
- [146] L. Xu, W. He, M. Lu, B. Yuan, M. Zeng, G. Tao, F. Qin, J. Chen, Y. Guan, Z. He, Enzyme-assisted ultrasonic-microwave synergistic extraction and UPLC-QTOF-MS analysis of flavonoids from Chinese water chestnut peels, *Ind. Crops Prod.* 117 (2018) 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.03.012>.
- [147] F. Chemat, M. Abert Vian, A.-S. Fabiano-Tixier, M. Nutrizio, A. Režek Jambrak, P.E.S. Munekata, J.M. Lorenzo, F.J. Barba, A. Binello, G. Cravotto, A review of sustainable and intensified techniques for extraction of food and natural products, *Green Chem.* 22 (2020) 2325–2353. <https://doi.org/10.1039/c9gc03878g>.
- [148] H.N. Rajha, A.-M. Abi-Khattar, S. El Kantar, N. Boussetta, N. Lebovka, R.G. Maroun, N. Louka, E. Vorobiev, Comparison of aqueous extraction efficiency and biological activities of polyphenols from pomegranate peels assisted by infrared, ultrasound, pulsed

- electric fields and high-voltage electrical discharges, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 58 (2019) 102212. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2019.102212>.
- [149] N. Boussetta, O. Lesaint, E. Vorobiev, A study of mechanisms involved during the extraction of polyphenols from grape seeds by pulsed electrical discharges, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 19 (2013) 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2013.03.007>.
- [150] C.S. Dzah, Y. Duan, H. Zhang, C. Wen, J. Zhang, G. Chen, H. Ma, The effects of ultrasound assisted extraction on yield, antioxidant, anticancer and antimicrobial activity of polyphenol extracts: A review, *Food Biosci.* 35 (2020) 100547. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100547>.
- [151] F. Chémat, G. Cravotto, eds., *Microwave-assisted extraction for bioactive compounds: theory and practice*, Springer, New York, 2013.
- [152] D. Wu, C. Wu, W. Ma, Z. Wang, C. Yu, M. Du, Effects of ultrasound treatment on the physicochemical and emulsifying properties of proteins from scallops (*Chlamys farreri*), *Food Hydrocoll.* 89 (2019) 707–714. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.11.032>.
- [153] Guideline for Ultrasound Transducer Cleaning and Disinfection, *Ann. Emerg. Med.* 72 (2018) e45–e47. <https://doi.org/10.1016/j.annemergmed.2018.07.035>.
- [154] T. Yamashita, K. Ando, Low-intensity ultrasound induced cavitation and streaming in oxygen-supersaturated water: Role of cavitation bubbles as physical cleaning agents, *Ultrason. Sonochem.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.11.025>.
- [155] D.G. Eskin, 20 - Ultrasonic degassing of liquids, in: J.A. Gallego-Juárez, K.F. Graff (Eds.), *Power Ultrason.*, Woodhead Publishing, Oxford, 2015: pp. 611–631. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-028-6.00020-X>.
- [156] G. Chatel, Sonochemistry in nanocatalysis: The use of ultrasound from the catalyst synthesis to the catalytic reaction, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 15 (2019) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.07.004>.
- [157] Q.-A. Zhang, Y. Shen, X. Fan, J.F.G. Martín, X. Wang, Y. Song, Free radical generation induced by ultrasound in red wine and model wine: An EPR spin-trapping study, *Ultrason. Sonochem.* 27 (2015) 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.05.003>.
- [158] D. Pradal, P. Vauchel, S. Decossin, P. Dhulster, K. Dimitrov, Kinetics of ultrasound-assisted extraction of antioxidant polyphenols from food by-products: Extraction and energy consumption optimization, *Ultrason. Sonochem.* 32 (2016) 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.001>.
- [159] L. Galván D'Alessandro, K. Dimitrov, P. Vauchel, I. Nikov, Kinetics of ultrasound assisted extraction of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* (black chokeberry) wastes, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 1818–1826. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.020>.
- [160] F. Chemat, N. Rombaut, A.-G. Sicaire, A. Meullemiestre, A.-S. Fabiano-Tixier, M. Abert-Vian, Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review, *Ultrason. Sonochem.* 34 (2017) 540–560. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.035>.
- [161] N. Murugandoss, N. Coyle, S. Datta, Ultrasound in obstetrics and gynaecology, *Obstet. Gynaecol. Reprod. Med.* 29 (2019) 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.ogrm.2018.12.009>.
- [162] Y. Jia, L. Tang, P. Ming, Y. Xie, Ultrasound-excited thermography for detecting microcracks in concrete materials, *NDT E Int.* 101 (2019) 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2018.10.006>.
- [163] X. Lu, J. Hu, H. Peng, Y. Wang, A new topological structure for the Langevin-type ultrasonic transducer, *Ultrasonics.* 75 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2016.11.008>.
- [164] B. Khadhraoui, M. Turk, A.S. Fabiano-Tixier, E. Petitcolas, P. Robinet, R. Imbert, M.E. Maâtaoui, F. Chemat, Histo-cytochemistry and scanning electron microscopy for studying spatial and temporal extraction of metabolites induced by ultrasound. Towards chain

- detexturation mechanism, *Ultrason. Sonochem.* 42 (2018) 482–492. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.11.029>.
- [165] T. Mason, The uses of ultrasound in food technology, *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) S253–S260. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(96\)00034-X](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(96)00034-X).
- [166] J.-Y. Anizon, B. Lemaire, M. Surbled, Extraction assistée par micro-ondes, Ref TIP700WEB - Agroaliment. (2003). <https://www-techniques-ingenieur-fr.buproxy.univ-lille1.fr/base-documentaire/42430210-operations-unitaires-du-genie-industriel-alimentaire/download/f3060/extraction-assistee-par-micro-ondes.html> (accessed December 12, 2017).
- [167] M. Poux, P. Cognet, C. Gourdon, Génie des procédés durables: du concept à la concrétisation industrielle, Dunod : L'Usine nouvelle, Paris, 2010.
- [168] Q. Lu, Caractérisation diélectrique de matériaux pulvérulents dans une large bande de fréquences micro-ondes, These de doctorat, Lille 1, 2011. <https://www.theses.fr/2011LIL10009> (accessed August 11, 2020).
- [169] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. Michael P. Mingos, Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 213. <https://doi.org/10.1039/a827213z>.
- [170] L. Wei-Na, W. Jun-Hong, Effective permittivity of alcohol + water mixtures as influenced by concentration, *J. Chem. Pharm. Res.* 6 (2014) 1432–1434.
- [171] M. Hemis, D.G. Watson, Y. Gariépy, D. Lyew, V. Raghavan, Modelling study of dielectric properties of seed to improve mathematical modelling for microwave-assisted hot-air drying, *J. Microw. Power Electromagn. Energy.* 53 (2019) 94–114. <https://doi.org/10.1080/08327823.2019.1607491>.
- [172] O. Sipahioglu, S.A. Barringer, Dielectric Properties of Vegetables and Fruits as a Function of Temperature, Ash, and Moisture Content, *J. Food Sci.* 68 (2003) 234–239. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb14145.x>.
- [173] Y. Li, A.S. Fabiano-Tixier, M.A. Vian, F. Chemat, Solvent-free microwave extraction of bioactive compounds provides a tool for green analytical chemistry, *TrAC Trends Anal. Chem.* 47 (2013) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.02.007>.
- [174] M.E. Lucchesi, Extraction sans solvant assistée par micro-ondes : conception et application à l'extraction des huiles essentielles, La Réunion, 2005. <http://www.theses.fr/2005LARE0026> (accessed April 17, 2018).
- [175] N. Jungbluth, Life Cycle Assessment for Stoves and Ovens, UNS Working Paper No. 16, Umweltnatur- Umweltsozialwissenschaften Zür. Switz. (1997).
- [176] L. Chupin, S.L. Maunu, S. Reynaud, A. Pizzi, B. Charrier, F. Charrier-EL Bouhtoury, Microwave assisted extraction of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark: Impact of particle size and characterization, *Ind. Crops Prod.* 65 (2015) 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.052>.
- [177] F. Chemat, M. Poux, J.-L.D. Martino, J. Berlan, An Original Microwave-Ultrasound Combined Reactor Suitable for Organic Synthesis: Application to Pyrolysis and Esterification, *J. Microw. Power Electromagn. Energy.* 31 (1996) 19–22. <https://doi.org/10.1080/08327823.1996.11688288>.
- [178] G. Cravotto, P. Cintas, The Combined Use of Microwaves and Ultrasound: Improved Tools in Process Chemistry and Organic Synthesis, *Chem. - Eur. J.* 13 (2007) 1902–1909. <https://doi.org/10.1002/chem.200601845>.
- [179] Z. Lianfu, L. Zelong, Optimization and comparison of ultrasound/microwave assisted extraction (UMAE) and ultrasonic assisted extraction (UAE) of lycopene from tomatoes, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 731–737. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.12.001>.
- [180] P. Pongmalai, S. Devahastin, N. Chiewchan, S. Soponronnarit, Enhancement of microwave-assisted extraction of bioactive compounds from cabbage outer leaves via the

- application of ultrasonic pretreatment, *Sep. Purif. Technol.* 144 (2015) 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.010>.
- [181] F. Lesage, Modélisation, simulation, métrologie et optimisation en génie des procédés – Quatre piliers pour une science, (n.d.) 147.
- [182] G.E.P. Box, K.B. Wilson, On the Experimental Attainment of Optimum Conditions, *J. R. Stat. Soc. Ser. B Methodol.* 13 (1951) 1–45.
- [183] Jean-Jacques Daudin, Camille Duby, *Techniques mathématiques pour l'industrie agroalimentaire*, Tec&Doc Lavoisier, 2002.
- [184] K. Khoder, Optimisation de composants hyperfréquences par la technique des plans à surfaces de réponses, Thèse, Limoges, 2011. <http://www.theses.fr/2011LIMO4039> (accessed October 31, 2019).
- [185] B. Hadrach, K. Dimitrov, K. Kriaa, Modelling Investigation and Parameters Study of Polyphenols Extraction from Carob (*Ceratonia siliqua* L.) Using Experimental Factorial Design, *J. Food Process. Preserv.* 41 (n.d.) e12769. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12769>.
- [186] M.M. Poojary, P. Passamonti, Extraction of lycopene from tomato processing waste: Kinetics and modelling, *Food Chem.* 173 (2015) 943–950. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.127>.
- [187] R. Wongkittipong, L. Prat, S. Damronglerd, C. Gourdon, Solid–liquid extraction of andrographolide from plants—experimental study, kinetic reaction and model, *Sep. Purif. Technol.* 40 (2004) 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.02.002>.
- [188] K. Kaderides, L. Papaoikonomou, M. Serafim, A.M. Goula, Microwave-assisted extraction of phenolics from pomegranate peels: Optimization, kinetics, and comparison with ultrasounds extraction, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 137 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.01.006>.
- [189] A.M. Goula, Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil – Kinetic modeling, *J. Food Eng.* 117 (2013) 492–498. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.10.009>.
- [190] W. Qu, Z. Pan, H. Ma, Extraction modeling and activities of antioxidants from pomegranate marc, *J. Food Eng.* 99 (2010) 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.01.020>.
- [191] M. Peleg, An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves, *J. Food Sci.* 53 (1988) 1216–1217. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1988.tb13565.x>.
- [192] A. Bucić-Kojić, M. Planinić, S. Tomas, M. Bilić, D. Velić, Study of solid–liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds, *J. Food Eng.* 81 (2007) 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.10.027>.
- [193] A. Vega-Gálvez, E. Notte-Cuello, R. Lemus-Mondaca, L. Zura, M. Miranda, Mathematical modelling of mass transfer during rehydration process of Aloe vera (*Aloe barbadensis* Miller), *Food Bioprod. Process.* 87 (2009) 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2008.10.004>.
- [194] A. Patricelli, A. Assogna, A. Casalaina, E. Emmi, G. Sodini, Fattori che influenzano l'estrazione dei lipidi da semi decorticate di girasole, *Riv Ital Sostanze Gr.* 56 (1979) 136–142.
- [195] G.C. So, D.G. Macdonald, Kinetics of oil extraction from canola (rapeseed), *Can. J. Chem. Eng.* 64 (n.d.) 80–86. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450640112>.
- [196] G.W. Sinclair, N.A. Peppas, Analysis of non-fickian transport in polymers using simplified exponential expressions, *J. Membr. Sci.* 17 (1984) 329–331. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)83223-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)83223-8).
- [197] A. Sturzoiu, M. Stroescu, A.S. Guzun, T. Dobre, Empirical models applied for kinetics extraction of β -carotene from *Rosa canina*, *Rev. Chim.* 62 (2011) 344–348.
- [198] G. Tammann, W. Koster, *Z Anorg Allg Chem.* 123 (1922) 146.

- [199] S. Elovich, L.A. Kaehur, J Gen Chem USSR. 9 (1939) 714.
- [200] S. Elovich, S. Roginskii, Acta Physicochim URSS. 7 (1937) 295.
- [201] M.C. Menkiti, C.M. Agu, T.K. Udeigwe, Extraction of oil from *Terminalia catappa* L.: Process parameter impacts, kinetics, and thermodynamics, Ind. Crops Prod. 77 (2015) 713–723. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.08.019>.
- [202] S. Jokic, D. Velić, M. Bilic, A. Bucić-Kojić, M. Planinić, S. Tomasa, Modelling of the process of solid-liquid extraction of total polyphenols from soybeans, Czech J. Food Sci. 28 (2010) 206–212. <https://doi.org/10.17221/200/2009-CJFS>.
- [203] R.G. Pontius, O. Thontteh, H. Chen, Components of information for multiple resolution comparison between maps that share a real variable, Environ. Ecol. Stat. 15 (2008) 111–142. <https://doi.org/10.1007/s10651-007-0043-y>.
- [204] C.J. Willmott, K. Matsuura, On the use of dimensioned measures of error to evaluate the performance of spatial interpolators, Int. J. Geogr. Inf. Sci. 20 (2006) 89–102. <https://doi.org/10.1080/13658810500286976>.
- [205] M. Cissé, P. Bohuon, F. Sambe, C. Kane, M. Sakho, M. Dornier, Aqueous extraction of anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa*: Experimental kinetics and modeling, J. Food Eng. 109 (2012) 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.10.012>.
- [206] Produits: Homogénéisateurs ultrasons, Sinaptec.Fr. (n.d.). <http://www.sinaptec.fr/homogeneisateur-ultrasons/> (accessed May 27, 2020).
- [207] V.L. Singleton, R. Orthofer, R.M. Lamuela-Raventós, Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent, in: Methods Enzymol., Elsevier, 1999: pp. 152–178. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1).
- [208] W. Brand-Williams, M.E. Cuvelier, C. Berset, Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity, LWT - Food Sci. Technol. 28 (1995) 25–30. [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5).
- [209] AFNOR, NF EN ISO 20483, (2014).
- [210] AFNOR, NF EN ISO 2171, (2010).
- [211] J. Abadie, The GRG Method for Nonlinear Programming, in: H.J. Greenberg (Ed.), Des. Implement. Optim. Softw., Springer Netherlands, Dordrecht, 1978: pp. 335–362. https://doi.org/10.1007/978-94-009-9935-0_14.
- [212] J. Pérez-Sánchez, J. Senent-Aparicio, F. Segura-Méndez, D. Pulido-Velazquez, R. Srinivasan, Evaluating Hydrological Models for Deriving Water Resources in Peninsular Spain, Sustainability. 11 (2019) 2872. <https://doi.org/10.3390/su11102872>.
- [213] J.M. Ramírez-Cuesta, A. Kilic, R. Allen, C. Santos, I.J. Lorite, Evaluating the impact of adjusting surface temperature derived from Landsat 7 ETM+ in crop evapotranspiration assessment using high-resolution airborne data, Int. J. Remote Sens. 38 (2017) 4177–4205. <https://doi.org/10.1080/01431161.2017.1317939>.
- [214] J. Hof, D. Rideout, D. Binkley, Carbon fixation in trees as a micro optimization process: an example of combining ecology and economics, Ecol. Econ. 2 (1990) 243–256. [https://doi.org/10.1016/0921-8009\(90\)90033-Q](https://doi.org/10.1016/0921-8009(90)90033-Q).
- [215] H.V. Ravinder, Determining The Optimal Values Of Exponential Smoothing Constants – Does Solver Really Work?, Am. J. Bus. Educ. AJBE. 9 (2016) 1–14. <https://doi.org/10.19030/ajbe.v9i1.9574>.
- [216] S. Périno-Issartier, Zill-e-Huma, M. Abert-Vian, F. Chemat, Solvent Free Microwave-Assisted Extraction of Antioxidants from Sea Buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) Food By-Products, Food Bioprocess Technol. 4 (2011) 1020–1028. <https://doi.org/10.1007/s11947-010-0438-x>.
- [217] Q.Y. Zafra-Rojas, N.S. Cruz-Cansino, A. Quintero-Lira, C.A. Gómez-Aldapa, E. Alanís-García, A. Cervantes-Elizarrarás, N. Güemes-Vera, E. Ramírez-Moreno,

- Application of Ultrasound in a Closed System: Optimum Condition for Antioxidants Extraction of Blackberry (*Rubus fruticosus*) Residues, *Molecules*. 21 (2016) 950. <https://doi.org/10.3390/molecules21070950>.
- [218] A. Chamayou, J. Fages, Broyage dans les industries agroalimentaires, in: J.-P.M.& J.-L. Ilari (Ed.), *Technol. Pulvérulents Dans IAA*, Lavoisier, 2003: pp. 375–406. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00442390> (accessed June 22, 2020).
- [219] B. VEYNACHTER, P. POTTIER, Centrifugation et décantation, *Tech. Ing. Opérations Unit. Génie Ind. Aliment. base documentaire: TIB430DUO*. (2007). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-du-genie-industriel-alimentaire-42430210/centrifugation-et-decantation-f2730/>.
- [220] D.J. Merritt, T. Senaratna, D.H. Touchell, K.W. Dixon, K. Sivasithamparam, Seed ageing of four Western Australian species in relation to storage environment and seed antioxidant activity, *Seed Sci. Res.* 13 (2003) 155–165. <https://doi.org/10.1079/SSR2003133>.
- [221] T.G. Gini, G. Jeya Jothi, Column chromatography and HPLC analysis of phenolic compounds in the fractions of *Salvinia molesta mitchell*, *Egypt. J. Basic Appl. Sci.* 5 (2018) 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2018.05.010>.
- [222] A.A. Boligon, T.F. De Brum, J.K. Frohlich, A.L.F. Froeder, M.L. Athayde, HPLC/DAD Profile and Determination of Total Phenolics, Flavonoids, Tannins and Alkaloids Contents of *Scutia buxifolia* Reissek Stem Bark, *Res. J. Phytochem.* 6 (2012) 84–91. <https://doi.org/10.3923/rjphyto.2012.84.91>.
- [223] W. Samee, S. Vorarat, Simultaneous determination of gallic acid, catechin, rutin, ellagic acid and quercetin in flower extracts of *Michelia alba*, *Caesalpinia pulcherrima* and *Nelumbo nucifera* by HPLC, *Thai Pharm Health Sci J.* 2 (2007) 131–137.
- [224] M. Chen, Z. Zhao, H. Meng, S. Yu, The antibiotic activity and mechanisms of sugar beet (*Beta vulgaris*) molasses polyphenols against selected food-borne pathogens, *LWT - Food Sci. Technol.* 82 (2017) 354–360. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.04.063>.
- [225] S. Orlova, A. Rassõlkin, A. Kallaste, T. Vaimann, A. Belahcen, Lifecycle Analysis of Different Motors from the Standpoint of Environmental Impact, *Latv. J. Phys. Tech. Sci.* 6 (2016) 37–46. <https://doi.org/10.1515/lpts-2016-0042>.
- [226] A. Borrell, M.D. Salvador, Advanced Ceramic Materials Sintered by Microwave Technology, in: M. Liu (Ed.), *Sinter. Technol. - Method Appl.*, InTech, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.78831>.
- [227] S. Viau, G. Majeau-Bettez, L. Spreutels, R. Legros, M. Margni, R. Samson, Substitution modelling in life cycle assessment of municipal solid waste management, *Waste Manag.* 102 (2020) 795–803. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.042>.
- [228] D. Pradal, Eco-procédés d'extraction de polyphénols antioxydants à partir d'un co-produit agro-alimentaire, (n.d.). <http://ori.univ-lille1.fr/notice/view/univ-lille1-ori-449251> (accessed January 29, 2018).
- [229] G.W. Sinclair, N.A. Peppas, Analysis of non-fickian transport in polymers using simplified exponential expressions, *J. Membr. Sci.* 17 (1984) 329–331. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)83223-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)83223-8).
- [230] X. Dong, Y. Hu, Y. Li, Z. Zhou, The maturity degree, phenolic compounds and antioxidant activity of Eureka lemon [*Citrus limon* (L.) Burm. f.]: A negative correlation between total phenolic content, antioxidant capacity and soluble solid content, *Sci. Hortic.* 243 (2019) 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2018.08.036>.
- [231] S. Périno, J.T. Pierson, K. Ruiz, G. Cravotto, F. Chemat, Laboratory to pilot scale: Microwave extraction for polyphenols lettuce, *Food Chem.* 204 (2016) 108–114. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.088>.

- [232] G.S. da Rosa, S.K. Vanga, Y. Garipey, V. Raghavan, Comparison of microwave, ultrasonic and conventional techniques for extraction of bioactive compounds from olive leaves (*Olea europaea* L.), *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 58 (2019) 102234. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2019.102234>.
- [233] Z. Zeković, D. Pintać, T. Majkić, S. Vidović, N. Mimica-Dukić, N. Teslić, A. Versari, B. Pavlić, Utilization of sage by-products as raw material for antioxidants recovery—Ultrasound versus microwave-assisted extraction, *Ind. Crops Prod.* 99 (2017) 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.01.028>.
- [234] B. Nayak, F. Dahmoune, K. Moussi, H. Remini, S. Dairi, O. Aoun, M. Khodir, Comparison of microwave, ultrasound and accelerated-assisted solvent extraction for recovery of polyphenols from *Citrus sinensis* peels, *Food Chem.* 187 (2015) 507–516. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.04.081>.

Annexes

A. Détail des expériences d'extraction réalisées

Expériences d'EAUS

Expériences	Teneur en éthanol, % <i>eth</i> , % (vol.)	Ratio solvant/graines, <i>R</i> , L/kg	Puissance des ultrasons, <i>P_{US}</i> , W
1	20 (-1)	11 (-1)	80 (-1)
2	80 (+1)	11 (-1)	80 (-1)
3	20 (-1)	29 (+1)	80 (-1)
4	80 (+1)	29 (+1)	80 (-1)
5	20 (-1)	11 (-1)	320 (+1)
6	80 (+1)	11 (-1)	320 (+1)
7	20 (-1)	29 (+1)	320 (+1)
8	80 (+1)	29 (+1)	320 (+1)
9	0 (-1,68)	20 (0)	200 (0)
10	100 (1,68)	20 (0)	200 (0)
11	50 (0)	5 (-1,68)	200 (0)
12	50 (0)	35 (+1,68)	200 (0)
13	50 (0)	20 (0)	0 (-1,68)
14	50 (0)	20 (0)	400 (+1,68)
15	50 (0)	20 (0)	200 (0)
16	50 (0)	20 (0)	200 (0)
17	50 (0)	20 (0)	200 (0)
18	50 (0)	20 (0)	200 (0)
19	0 (-1,68)	5 (-1,68)	0 (-1,68)
20	100 (+1,68)	5 (-1,68)	0 (-1,68)
21	0 (-1,68)	35 (+1,68)	0 (-1,68)
22	100 (+1,68)	35 (+1,68)	0 (-1,68)
23	0 (-1,68)	35 (+1,68)	400 (+1,68)
24	0 (-1,68)	35 (+1,68)	400 (+1,68)
Validation	64 (+0,470)	35 (+1,68)	385 (+1,56)

Tableau A.1. Expériences du plan composite centré étendu au domaine cubique (moins deux expériences non réalisées) et de validation ayant servi à l'établissement des modèles pour l'EAUS. Valeurs réelles (et codées) des paramètres.

Expériences d'EAMO

Expériences	Teneur en éthanol, % <i>eth</i> , % (vol.)	Ratio, <i>R</i> , L/kg	Puissance des micro-ondes, <i>P_{MO}</i> , W
1	20 (-1)	11 (-1)	202 (-1)
2	80 (+1)	11 (-1)	202 (-1)
3	20 (-1)	29 (+1)	202 (-1)
4	80 (+1)	29 (+1)	202 (-1)
5	20 (-1)	11 (-1)	798 (+1)
6	80 (+1)	11 (-1)	798 (+1)
7	20 (-1)	29 (+1)	798 (+1)
8	80 (+1)	29 (+1)	798 (+1)
9	0 (-1,68)	20 (0)	500 (0)
10	100 (1,68)	20 (0)	500 (0)
11	50 (0)	5 (-1,68)	500 (0)
12	50 (0)	35 (+1,68)	500 (0)
13	50 (0)	20 (0)	0 (-1,68)
14	50 (0)	20 (0)	1000 (+1,68)
15	50 (0)	20 (0)	500 (0)
16	50 (0)	20 (0)	500 (0)
17	50 (0)	20 (0)	500 (0)
18	50 (0)	20 (0)	500 (0)
19	0 (-1,68)	5 (-1,68)	0 (-1,68)
20	100 (+1,68)	5 (-1,68)	0 (-1,68)
21	0 (-1,68)	35 (+1,68)	0 (-1,68)
22	100 (+1,68)	35 (+1,68)	0 (-1,68)
23	0 (-1,68)	35 (+1,68)	1000 (+1,68)
24	0 (-1,68)	35 (+1,68)	1000 (+1,68)
Validation	47,9 (-0,0700)	35 (+1,68)	616 (+0,390)

Tableau A.2. Expériences du plan composite centré étendu au domaine cubique (moins deux expériences non réalisées) et de validation ayant servi à l'établissement des modèles pour l'EAMO. Valeurs réelles (et codées) des paramètres.

Expériences d'EAMOUS

Expériences	Volume, V, L	Puissance des ultrasons, P_{US}, W
1	0,6 (-1)	20 (-1)
2	0,6 (-1)	200 (+1)
3	6,0 (+1)	20 (-1)
4	6,0 (+1)	200 (+1)
5	3,3 (0)	110 (0)
6	3,3 (0)	110 (0)
7	3,3 (0)	110 (0)
Validation	6,0 (+1)	100 (-0,110)

Tableau A.3. Expériences du plan fractionnel et de validation ayant servi à l'étude des US et du volume pour l'EAMOUS. Valeurs réelles (et codées) des paramètres.

Expériences	Volume, V, L	Puissance des micro-ondes, P_{MO}, W
1	1,5 (-1)	250 (-1)
2	1,5 (-1)	1000 (+1)
3	6,0 (+1)	250 (-1)
4	6,0 (+1)	1000 (+1)
5	3,75 (0)	625 (0)
6	3,75 (0)	625 (0)
7	3,75 (0)	625 (0)
Validation	5,0 (+0,56)	700 (+0,20)

Tableau A.4. Expériences du plan fractionnel et de validation ayant servi à l'étude des MO et du volume pour l'EAMOUS. Valeurs réelles (et codées) des paramètres.

Expériences	Puissance des micro-ondes, P_{MO}, W	Puissance des ultrasons, P_{US}, W
1	276 (-1)	29 (-1)
2	276 (-1)	171 (+1)
3	1624 (+1)	29 (-1)
4	1624 (+1)	171 (+1)
5	0 (-1,41)	100 (0)
6	1900 (+1,41)	100 (0)
7	950 (0)	0 (-1,41)
8	950 (0)	200 (+1,41)
9	950 (0)	100 (0)
10	950 (0)	100 (0)
11	950 (0)	100 (0)
12	950 (0)	100 (0)
13	0 (-1,41)	0 (-1,41)
14	1900 (+1,41)	200 (+1,41)
15	0 (-1,41)	200 (+1,41)
16	1900 (+1,41)	0 (-1,41)
Validation	250 (-1,04)	200 (+1,41)

Tableau A.5. Expériences du plan composite centré étendu au domaine carré et de validation ayant servi à l'établissement des modèles pour l'EAMOUS. Valeurs réelles (et codées) des paramètres.

B. Détail des données de l'inventaire de cycle de vie

Les données pour lesquelles il n'est pas mentionné la base de données ELCD [19] ou Industry data 2.0 proviennent toutes de la base de données Ecoinvent-APOS [20].

Équipements

- Centrifugeuse Heraeus Multifuge X3 FR (masse totale = 150 kg)

Composant de l'équipement	Matériau/ Procédé de mise en forme	Nom de la (des) donnée(s)	Remarques
Centrifugeuse	Acier/ Procédé moyenné	Steel, chromium steel 18/8, hot rolled {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for chromium steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Polypropylène en granulés/ Moulage par injection	Polypropylene granulate (PP), production mix, at plant RER Injection moulding {RER} processing Alloc Def, U	Donnée ELCD
	Electronique de commande	Electronics, for control units {RER} production Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Câble	Câble	Cable, unspecified {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée

Tableau B.1. Inventaire de cycle de vie de la centrifugeuse

- Équipement d'EAUS avec le réacteur tubulaire SinapTec (masse totale = 27,2 kg + ordinateur de contrôle)

Composant de l'équipement	Matériau/ Procédé de mise en forme	Nom de la (des) donnée(s)	Remarques
Structure	Acier/ Procédé moyenné	Steel, chromium steel 18/8, hot rolled {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for chromium steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Nylon (PA)/ Moulage par injection	Nylon 6 granulate (PA 6), production mix, at plant RER Injection moulding {RER} processing Alloc Def, U	Donnée ELCD

Sonotrodes	Aluminium/ Procédé moyenné	Aluminium, primary, ingot {IAI Area, EU27 & EFTA} market for Alloc Def, U Metal working, average for aluminium product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Acier/ Procédé moyenné	Steel, chromium steel 18/8, hot rolled {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for chromium steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Téflon (PTFE)/ polymérisation	Tetrafluoroethylene {RER} production Alloc Def, U	Pas de donnée sur la réaction de polymérisation du TFE
	Céramique PZT/ Frittage	Frit, for ceramic tile {GLO} market for Alloc Def, U	Donnée ne correspondant pas aux céramiques PZT mais procédé de frittage inclus ressemblant
Câbles	Câbles	Cable, unspecified {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Générateur	Polypropylène en granulés/ Moulage par injection	Polypropylene granulate (PP), production mix, at plant RER Injection moulding {RER} processing Alloc Def, U	Donnée ELCD
	Electronique de commande	Electronics, for control units {RER} production Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Ordinateur	Ordinateur	Computer, laptop {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication et fin de vie incluses dans la donnée
Support agitateur	Acier/ Procédé moyenné	Steel, chromium steel 18/8, hot rolled {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for chromium steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Fonte / Procédé moyenné	Cast iron {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
Pâles agitation	Acier/ Procédé moyenné	Steel, chromium steel 18/8, hot rolled {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for chromium steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	

Moteur agitateur	Acier/ Procédé moyenné	Steel, chromium steel 18/8, hot rolled {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for chromium steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Aluminium/ Procédé moyenné	Aluminium, primary, ingot {IAI Area, EU27 & EFTA} market for Alloc Def, U Metal working, average for aluminium product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Cuivre/ Procédé moyenné	Copper {RER} production, primary Alloc Def, U Metal working, average for copper product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Aimant permanent	Permanent magnet, for electric motor {GLO} market for permanent magnet, electric passenger car motor Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
	Polypropylène en granulés/ Moulage par injection	Polypropylene granulate (PP), production mix, at plant RER Injection moulding {RER} processing Alloc Def, U	Donnée ELCD
	Electronique de commande	Electronics, for control units {RER} production Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée

Tableau B.6. Inventaire de cycle de vie des équipements de l'EAUS

- Équipement simplifié équivalent à l'EAUS (masse totale = 11,4 kg)

Composant de l'équipement	Matériau/ Procédé de mise en forme	Nom de la (des) donnée(s)	Remarques
Réacteur + couvercle	Verre borosilicaté/ Soufflage	Glass tube, borosilicate {DE} production Alloc Def, U	Procédé de mise en forme inclus dans la donnée
Embouts	Polypropylène en granulés/ Moulage par injection	Polypropylene granulate (PP), production mix, at plant RER Injection moulding {RER} processing Alloc Def, U	Donnée ELCD
Joint	EPDM/ Extrusion+ Vulcanisation	Synthetic rubber {RER} production Alloc Def, U	Procédé de mise en forme inclus dans la donnée
Support agitateur	Acier/ Procédé moyenné	Steel, chromium steel 18/8, hot rolled {RER} production Alloc Def, U	

		Metal working, average for chromium steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Fonte / Procédé moyenné	Cast iron {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
Pâles agitation	Acier/ Procédé moyenné	Steel, chromium steel 18/8, hot rolled {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for chromium steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
Moteur agitateur	Acier/ Procédé moyenné	Steel, chromium steel 18/8, hot rolled {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for chromium steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Aluminium/ Procédé moyenné	Aluminium, primary, ingot {IAI Area, EU27 & EFTA} market for Alloc Def, U Metal working, average for aluminium product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Cuivre/ Procédé moyenné	Copper {RER} production, primary Alloc Def, U Metal working, average for copper product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Aimant permanent	Permanent magnet, for electric motor {GLO} market for permanent magnet, electric passenger car motor Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
	Polypropylène en granulés/ Moulage par injection	Polypropylene granulate (PP), production mix, at plant RER Injection moulding {RER} processing Alloc Def, U	Donnée ELCD
	Electronique de commande	Electronics, for control units {RER} production Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée

Tableau B.7. Inventaire de cycle de vie des équipements simplifiés pour l'EAUS sans utilisation des US

- Équipement d'EAMO avec l'Ethos X Milestone (masse totale = 167 kg)

Composant de l'équipement	Matériau/ Procédé de mise en forme	Nom de la (des) donnée(s)	Remarques
Structure	Acier/ Procédé moyenné	Steel, chromium steel 18/8, hot rolled {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for chromium steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Polypropylène en granulés/ Moulage par injection	Polypropylene granulate (PP), production mix, at plant RER Injection moulding {RER} processing Alloc Def, U	Donnée ELCD
	Résine (Polychlorure de vinyle) PVC/ Moulage par injection	PVC injection moulding E	Donnée Industry data 2.0 Procédé compris dans la donnée
	Téflon (PTFE)/ Polymérisation	Tetrafluoroethylene {RER} production Alloc Def, U	Pas de donnée sur la réaction de polymérisation du TFE
	Silicone/ Chloration	Silicon tetrachloride {GLO} production Alloc Def, U	Procédé de mise en forme inclus dans la donnée
Magnétrons	Aluminium/ Procédé moyenné	Aluminium, primary, ingot {IAI Area, EU27 & EFTA} market for Alloc Def, U Metal working, average for aluminium product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Laiton/ Procédé moyenné	Brass {GLO} market for Alloc Def, U Metal working, average for copper product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	Procédé du cuivre car le laiton est un mélange de cuivre et zinc
	Céramique PZT/ Frittage	Frit, for ceramic tile {GLO} market for Alloc Def, U	Donnée ne correspondant pas aux céramiques PZT mais procédé de frittage inclus ressemblant

	Acier plaqué	Tin plated chromium steel sheet, 2 mm {RER} production Alloc Def, U	Procédé de mise en forme inclus dans la donnée
	Ferrite	Ferrite {GLO} market for Alloc Def, U	Procédé de mise en forme inclus dans la donnée
	Cuivre/ Procédé moyenné	Copper {RER} production, primary Alloc Def, U Metal working, average for copper product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
Branchements et câbles	Câbles	Cable, unspecified {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Éléments de support	Polypropylène en granulés/ Moulage par injection	Polypropylene granulate (PP), production mix, at plant RER Injection moulding {RER} processing Alloc Def, U	Donnée ELCD
	Téflon (PTFE)/ Polymérisation	Tetrafluoroethylene {RER} production Alloc Def, U	Pas de donnée sur la réaction de polymérisation du TFE
Interface de contrôle	Acier/ Procédé moyenné	Steel, chromium steel 18/8, hot rolled {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for chromium steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Electronique de commande	Electronics, for control units {RER} production Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Guide d'onde	Aluminium/ Procédé moyenné	Aluminium, primary, ingot {IAI Area, EU27 & EFTA} market for Alloc Def, U Metal working, average for aluminium product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
Transformateur	Transformateur	Transformer, high voltage use {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Electronique	Electronique de commande	Electronics, for control units {RER} production Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Moteurs électriques	Moteur électrique	Electric motor, for electric scooter {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée

Ventilateurs	Ventilateur d'ordinateur	Fan, for power supply unit, desktop computer {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Filtre de ligne	Condensateurs	Capacitor, electrolyte type, > 2cm height {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Refroidisseur d'eau	Machine réfrigérante	Refrigeration machine, R134a as refrigerant {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication et fin de vie incluses dans la donnée
Verrerie	Verre borosilicaté/ Soufflage	Glass tube, borosilicate {DE} production Alloc Def, U	Procédé de mise en forme inclus dans la donnée
	EPDM/ Extrusion+ Vulcanisation	Synthetic rubber {RER} production Alloc Def, U	Procédé de mise en forme inclus dans la donnée

Tableau B.8. Inventaire de cycle de vie des équipements de l'EAMO

- Équipement simplifié équivalent à l'EAMO (masse totale = 1,05 kg)

Composant de l'équipement	Matériau/ Procédé de mise en forme	Nom de la (des) donnée(s)	Remarques
Agitateur magnétique	Acier/ Procédé moyenné	Steel, chromium steel 18/8, hot rolled {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for chromium steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Polypropylène en granulés/ Moulage par injection	Polypropylene granulate (PP), production mix, at plant RER Injection moulding {RER} processing Alloc Def, U	Donnée ELCD
	Ferrite	Ferrite {GLO} market for Alloc Def, U	Procédé de mise en forme inclus dans la donnée
	Electronique de commande	Electronics, for control units {RER} production Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
	Moteur électrique	Electric motor, for electric scooter {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée

Éléments de support	Polypropylène en granulés/ Moulage par injection	Polypropylene granulate (PP), production mix, at plant RER Injection moulding {RER} processing Alloc Def, U	Donnée ELCD
Câble	Câble	Cable, unspecified {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Verrerie	Verre borosilicaté/ Soufflage	Glass tube, borosilicate {DE} production Alloc Def, U	Procédé de mise en forme inclus dans la donnée

Tableau B.9. Inventaire de cycle de vie des équipements simplifiés pour l'EAUS sans utilisation des MO

- Équipement de décoction à reflux (masse totale = 88,3 kg)

Composant de l'équipement	Matériau/ Procédé de mise en forme	Nom de la (des) donnée(s)	Remarques
Chauffe ballon	Fonte / Procédé moyenné	Cast iron {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Polypropylène en granulés/ Moulage par injection	Polypropylene granulate (PP), production mix, at plant RER Injection moulding {RER} processing Alloc Def, U	Donnée ELCD
	Composants électroniques	Electronic component, passive, unspecified {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Support verrerie	Acier/ Procédé moyenné	Steel, chromium steel 18/8, hot rolled {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for chromium steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Fonte / Procédé moyenné	Cast iron {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
Câble	Câble	Cable, unspecified {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Verrerie	Verre borosilicaté/ Soufflage	Glass tube, borosilicate {DE} production Alloc Def, U	Procédé de mise en forme inclus dans la donnée

	EPDM/ Extrusion+ Vulcanisation	Synthetic rubber {RER} production Alloc Def, U	Procédé de mise en forme inclus dans la donnée
Refroidisseur d'eau	Machine réfrigérante	Refrigeration machine, R134a as refrigerant {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication et fin de vie incluses dans la donnée

Tableau B.10. Inventaire de cycle de vie des équipements de décoction

- Équipement d'EAMOUS avec l'Extractor 200 IDCO (masse totale = 116 kg)

Composant de l'équipement	Matériau/ Procédé de mise en forme	Nom de la (des) donnée(s)	Remarques
Structure (Châssis fixe et pivotant, cuve et couvercle)	Acier/ Procédé moyenné	Steel, chromium steel 18/8, hot rolled {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for chromium steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Polypropylène en granulés/ Moulage par injection	Polypropylene granulate (PP), production mix, at plant RER Injection moulding {RER} processing Alloc Def, U	Donnée ELCD
	Aluminium/ Procédé moyenné	Aluminium, primary, ingot {IAI Area, EU27 & EFTA} market for Alloc Def, U Metal working, average for aluminium product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Téflon (PTFE)/ Polymérisation	Tetrafluoroethylene {RER} production Alloc Def, U	Pas de donnée sur la réaction de polymérisation du TFE
Brasseur	Acier/ Procédé moyenné	Steel, chromium steel 18/8, hot rolled {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for chromium steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Téflon (PTFE)/ Polymérisation	Tetrafluoroethylene {RER} production Alloc Def, U	Pas de donnée sur la réaction de polymérisation du TFE
Moteur du brasseur	Moteur électrique	Electric motor, for electric scooter {GLO} market for Alloc Def, U (modifiée)	Donnée modifiée, aimant permanent

			remplacé par de la ferrite
	Carte de contrôle	Electronics, for control units {RER} production Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Câble	Câble	Cable, unspecified {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Alimentation 24 V	Alimentation d'ordinateur	Power supply unit, for desktop computer {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Disjoncteur et borniers	Composants électroniques	Electronic component, passive, unspecified {GLO} production Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Ventilateurs	Ventilateur d'ordinateur	Fan, for power supply unit, desktop computer {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Magnétrons	Aluminium/ Procédé moyenné	Aluminium, primary, ingot {IAI Area, EU27 & EFTA} market for Alloc Def, U Metal working, average for aluminium product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Laiton/ Procédé moyenné	Brass {GLO} market for Alloc Def, U Metal working, average for copper product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	Procédé du cuivre car le laiton est un mélange de cuivre et zinc
	Céramique PZT/ Frittage	Frit, for ceramic tile {GLO} market for Alloc Def, U	Donnée ne correspondant pas aux céramiques PZT mais procédé de frittage inclus ressemblant
	Acier plaqué	Tin plated chromium steel sheet, 2 mm {RER} production Alloc Def, U	Procédé de mise en forme inclus dans la donnée
	Ferrite	Ferrite {GLO} market for Alloc Def, U	Procédé de mise en forme inclus dans la donnée
	Cuivre/ Procédé moyenné	Copper {RER} production, primary Alloc Def, U Metal working, average for copper product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	

Guide d'onde	Aluminium/ Procédé moyenné	Aluminium, primary, ingot {IAI Area, EU27 & EFTA} market for Alloc Def, U Metal working, average for aluminium product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
Transformateur	Transformateur	Transformer, high voltage use {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Ventilateur	Moteur électrique	Electric motor, for electric scooter {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
	Aluminium/ Procédé moyenné	Aluminium, primary, ingot {IAI Area, EU27 & EFTA} market for Alloc Def, U Metal working, average for aluminium product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
Filtre de ligne	Condensateurs	Capacitor, electrolyte type, > 2cm height {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Générateur MO	Electronique de commande	Electronics, for control units {RER} production Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
	Polypropylène en granulés/ Moulage par injection	Polypropylene granulate (PP), production mix, at plant RER Injection moulding {RER} processing Alloc Def, U	Donnée ELCD
Générateur US	Electronique de commande	Electronics, for control units {RER} production Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
	Polypropylène en granulés/ Moulage par injection	Polypropylene granulate (PP), production mix, at plant RER Injection moulding {RER} processing Alloc Def, U	Donnée ELCD
Sonotrodes	Aluminium/ Procédé moyenné	Aluminium, primary, ingot {IAI Area, EU27 & EFTA} market for Alloc Def, U Metal working, average for aluminium product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Céramique PZT/ Frittage	Frit, for ceramic tile {GLO} market for Alloc Def, U	Donnée ne correspondant pas aux céramiques PZT mais procédé de frittage inclus ressemblant

Tableau B.11. Inventaire de cycle de vie des équipements de l'EAMOUS

- Équipement simplifié équivalent à l'EAMOUS (masse totale = 10,6 kg)

Composant de l'équipement	Matériau/ Procédé de mise en forme	Nom de la (des) donnée(s)	Remarques
Réacteur + couvercle	Verre borosilicaté/ Soufflage	Glass tube, borosilicate {DE} production Alloc Def, U	Procédé de mise en forme inclus dans la donnée
Joint	EPDM/ Extrusion+ Vulcanisation	Synthetic rubber {RER} production Alloc Def, U	Procédé de mise en forme inclus dans la donnée
Brasseur	Acier/ Procédé moyenné	Steel, chromium steel 18/8, hot rolled {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for chromium steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	
	Téflon (PTFE)/ Polymérisation	Tetrafluoroethylene {RER} production Alloc Def, U	Pas de donnée sur la réaction de polymérisation du TFE
Moteur du brasseur	Moteur électrique	Electric motor, for electric scooter {GLO} market for Alloc Def, U (modifiée)	Donnée modifiée, aimant permanent remplacé par de la ferrite
	Carte de contrôle	Electronics, for control units {RER} production Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée
Câble	Câble	Cable, unspecified {GLO} market for Alloc Def, U	Fabrication incluse dans la donnée

Tableau B.12. Inventaire de cycle de vie des équipements simplifiés pour l'EAUS sans utilisation des US ou MO

- Fin de vie des matériaux d'équipements

Matériau	Traitement de fin de vie	Nom de la (des) donnée(s)	Remarques
Aluminium	Incinération	Scrap aluminium {GLO} market for Alloc Def, U	
	Recyclage (Impact évité et procédé)	Aluminium, primary, ingot {GLO} market for Alloc Def, U Aluminium scrap, post-consumer {RER} treatment of, by collecting, sorting, cleaning, pressing Alloc Def, U	
Acier et fer	Recyclage (Impact évité et procédé)	Pig iron {GLO} market for Alloc Def, U Iron scrap, sorted, pressed {RER} sorting and pressing of iron scrap Alloc Def, U	
	Incinération	Scrap copper {GLO} market for Alloc Def, U	
Cuivre	Recyclage (Impact évité et procédé)	Copper {RER} production, primary Alloc Def, U Copper scrap, sorted, pressed {RER} treatment of copper scrap by electrolytic refining Alloc Def, U	
	Incinération	Waste glass {RoW} treatment of waste glass, municipal incineration Alloc Def, U	
Verre	Recyclage (Impact évité et procédé)	Packaging glass, white {GLO} packaging glass production, white, without cullet Alloc Def, U Glass cullet, sorted {RER} treatment of waste glass from unsorted public collection, sorting Alloc Def, U	
	Incinération	Waste incineration of plastics (PE, PP, PS, PB), EU-27	Donnée ELCD
Plastiques	Incinération	Waste incineration of plastics (Nylon 6, Nylon 66, PAN), EU-27	Donnée ELCD
Nylon	Incinération	Waste rubber, unspecified {GLO} market for Alloc Def, U	
EDPM (caoutchouc)	Traitement spécifique	Used cable {GLO} market for Alloc Def, U	
Câble	Traitement spécifique	Used refrigeration machine, R134a as refrigerant {GLO} market for Alloc Def, U	Compris dans la donnée de l'équipement
Réfrigérant	Traitement spécifique	Used laptop computer {GLO} market for Alloc Def, U	Compris dans la donnée de l'équipement
Ordinateur	Traitement spécifique	Used industrial electronic device {RoW} market for used industrial electronic device, WEEE collection Alloc Def, U	
DEEE	Traitement spécifique		

Tableau B.13. Données de traitements de fin de vie

Transports

Matière	Mode de transport	Nom de la (des) donnée(s)	Remarques
Graines	Voiture	Transport, passenger car, small size, diesel, EURO 3 {RER} transport, passenger car, small size, diesel, EURO 3 Alloc Def, U	Prendre en compte le retour à vide
Ethanol	Camion moyenné	Transport, freight, lorry, unspecified {RER} size-specific lorry transport to generic market for lorry transport Alloc Def, U	Prendre en compte le retour à vide

Tableau B.14. Inventaire de cycle de vie des transports

Matières premières

Matière	Utilisation	Nom de la (des) donnée(s)	Remarques
Eau déminéralisée	Solvant	Water, deionised, from tap water, at user {GLO} market for Alloc Def, U	
Ethanol	Solvant	Ethanol, without water, in 99,7% solution state, from ethylene {GLO} market for Alloc Def, U	

Tableau B.15. Inventaire de cycle de vie des matières premières

Composant de l'équipement	Matériau/ Procédé de mise en forme	Nom de la (des) donnée(s)	Remarques
Moulin	Fonte / Procédé moyenné	Cast iron {RER} production Alloc Def, U Metal working, average for steel product manufacturing {RER} processing Alloc Def, U	Pas de procédé moyenné pour la fonte, l'acier est ce qui s'en rapproche le plus

Tableau B.16. Inventaire de cycle de vie du procédé de concassage de la matière première : graines de betteraves déclassées

Extraction

Fonction	Matière	Nom de la (des) donnée(s)	Remarques
Nettoyage	Eau déminéralisée (Consommation et Fin de vie)	Water, deionised, from tap water, at user {GLO} market for Alloc Def, U Waste water treatment, domestic waste water according to the Directive 91/271/EEC concerning urban waste water treatment, at waste water treatment plant EU-27 S	Donnée ELCD
Contenant en verre et bouchon plastique	Polypropylène en granulés/ Moulage par injection	Polypropylene granulate (PP), production mix, at plant RER Injection moulding {RER} processing Alloc Def, U	Donnée ELCD
	Verre/ Soufflage	Packaging glass, white {RER w/o CH+DE} production Alloc Def, U	Procédé de mise en forme inclus dans la donnée
Energie	Electricité	Electricity, low voltage {FR} market for Alloc Def, U	

Tableau B.17. Inventaire de cycle de vie des consommations liées à l'extraction

Fin de vie

Matière	Traitement de fin de vie	Nom de la (des) donnée(s)	Remarques
Graines humides	Incinération	Municipal solid waste {FR} treatment of, incineration Alloc Def, U	

Tableau B.18. Inventaire de cycle de vie de la fin de vie du procédé d'extraction

Publication dans une revue avec comité de lecture

Alice Bouchez, Peggy Vauchel, Leandro Galvan D'Alessandro, Krasimir Dimitrov, "Multi-objective optimization tool for ultrasound-assisted extraction including environmental impacts", *Chemical Engineering Research and Design*, 92, pp. 324-337, 2020

Communications

Communications orales

A. Bouchez, P. Vauchel, K. Dimitrov, « Optimisation multicritère d'un procédé d'extraction assistée par ultrasons pour la valorisation de semences de betterave », Séminaire JSUP 2019, Orange (France), Mai 2019

A. Bouchez, P. Vauchel, P. Dhulster, K. Dimitrov, « Mise en place d'une méthodologie de modélisation et de simulation d'un procédé d'extraction dans un objectif d'optimisation multicritère », 17^{ème} édition du congrès SFGP, Nantes (France), Octobre 2019

A. Bouchez, P. Vauchel, K. Dimitrov, « Forecasting of environmental impacts of ultrasound assisted extraction of polyphenols from beetroot seeds' by-product under different operational conditions », 9^{ème} édition du congrès international [avniR], Villeneuve d'Ascq (France), Novembre 2019

Communications par poster

A. Bouchez, P. Vauchel, L. Galvan D'Alessandro, K. Dimitrov, « Valorisation of food industry by-products by green extraction processes of antioxidant substances », 6th International Congress on Green Process Engineering, Toulouse (France), Juin 2018

A. Bouchez, P. Vauchel, L. Galvan D'Alessandro, K. Dimitrov, « Valorisation of food industry by-products by green extraction processes of antioxidant substances », Journées Condorcet 2018, Calais (France), Juin 2018

A. Bouchez, P. Vauchel, L. Galvan D'Alessandro, K. Dimitrov, « Valorization of food industry by-products by ultrasound-assisted extraction of antioxidants », Green Food Tech, Québec, Octobre 2018

A. Bouchez, P. Vauchel, S. Périno, F. Chemat, K. Dimitrov, « Valorisation de coproduits d'industries agroalimentaires par l'extraction assistée par micro-ondes d'antioxydants », 17^{ème} édition du congrès SFGP, Nantes (France), Octobre 2019