(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
4 avril 2013 (04.04.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/045799 A2

(51) Classification internationale des brevets :
A23D 9/013 (2006.01) *C11B 3/10* (2006.01)
A23D 9/02 (2006.01) *C11B 3/12* (2006.01)
A23K 1/14 (2006.01) *C11B 3/14* (2006.01)
C11B 1/04 (2006.01) *C11B 3/16* (2006.01)
C11B 1/10 (2006.01) *C11C 3/04* (2006.01)
C11B 3/00 (2006.01) *C11C 3/00* (2006.01)
C11B 3/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/052124

(22) Date de dépôt international :
24 septembre 2012 (24.09.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1158783 30 septembre 2011 (30.09.2011) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : **DUBOIS, Jean-Luc**; 190 Rue du Coteau, F-69390 Millery (FR). **PICCIRILLI, Antoine**; 18 Chemin de Tison, F-86000 Poitiers (FR). **MAGNE, Julien**; 11 rue de Genebrie, F-86340 Roches-primaries-andille (FR).

(74) Mandataire : **HERARD, Elise**; Arkema France, Drd - Dpi, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))*

WO 2013/045799 A2

(54) **Title** : METHOD FOR EXTRACTION FROM *LESQUERELLA* SEEDS

(54) **Titre** : PROCÉDÉ D'EXTRACTION A PARTIR DE GRAINES DE *LESQUERELLA*

(57) **Abstract** : The present invention relates to a method for extraction from *Lesquerella* seeds having an acid value of less than 6 mg KOH/g, said method including the following steps: a seed-processing step i) that includes a single operation of flattening the seeds and at least one operation of drying the seeds; and a step ii) of placing the processed seeds into contact with a mixture of light anhydrous alcohol and co-solvent under temperature and time conditions that are sufficient for extracting a raw oil including phospholipids and gums, as well as obtaining a de-oiled cake.

(57) **Abrégé** : La présente invention concerne un procédé d'extraction à partir de graines de lesquerella ayant un taux d'acidité inférieur à 6 mg KOH/g, ledit procédé comprenant les étapes suivantes : - une étape i) de conditionnement des graines comprenant une seule opération d'aplatissage et au moins une opération de séchage des graines; - une étape ii) de mise en contact des graines conditionnées avec un mélange d'alcool léger anhydre et de co-solvant dans des conditions de température et de durée suffisantes pour extraire une huile brute comprenant des phospholipides et des gommes d'une part et obtenir un tourteau déshuilé d'autre part.

PROCEDE D'EXTRACTION A PARTIR DE GRAINES DE LESQUERELLA

La présente invention concerne un nouveau procédé capable d'extraire et de valoriser la majorité des composants de la graine de lesquerella.

La présente invention a plus particulièrement pour objet un procédé flexible, capable de fournir dans un seul et même dispositif, suivant la demande, soit de l'huile de lesquerella, soit de l'ester lesquérolique, mais aussi de récupérer les autres produits de la graine de Lesquerella (ci-après les « co-produits ») sous une forme directement valorisable :

- un tourteau débarrassé de ses éléments anti-nutritionnels,
- des gommes, et
- des phospholipides à chaîne hydroxylée.

La présente invention vise notamment la valorisation des esters lesquéroliques pour la fabrication de nouveaux monomères, et de nouveaux polyamides issus de lesquerella, grâce à la fabrication de l'acide 11-amino undécanoïque, monomère utilisé dans la synthèse de polyamide 11, de l'acide 13 amino-tridecanoique, ou du diacide dodécanedioique.

Il n'existe pas à ce jour de procédé flexible permettant de valoriser la totalité de la graine de Lesquerella.

Les huiles de Lesquerella existantes sont principalement obtenues par des procédés de trituration mécanique des graines de Lesquerella, par pression à froid ou pression à chaud. Ces huiles sont fortement colorées et présentent des acidités souvent élevées (3 à 4 points d'indice d'acide). Ces huiles sont difficilement décolorables par des terres activées ou des charbons actifs, ce qui limite les domaines dans lesquels elles peuvent être valorisées. Ces critères de moindre qualité sont intimement liés au procédé d'extraction mécanique qui consiste à traiter les graines par une double pression: le sur-échauffement de la graine puis du tourteau sont à l'origine d'une dégradation irréversible de l'huile, voire même des protéines. On note par ailleurs, que le procédé de double pression conduit à des tourteaux encore riches en huiles (8% de matière grasse) ce qui constitue une perte d'huile significative.

Quant aux procédés classiques d'extraction d'huiles par solvant à partir de graines oléagineuses (extraction à l'hexane), ils ne permettent pas d'obtenir, à partir des graines de lesquerella, un rendement d'extraction d'huile suffisant ni une concentration d'acide lesquérolique suffisante dans l'huile pour être rentables économiquement. Les

procédés d'extraction utilisant des hydrocarbures tels que l'hexane, contribuent à l'émission de composés organiques volatils (COV) et au réchauffement climatique, liés aux pertes de solvant dans les installations d'extraction. D'autre part ces solvants sont hautement inflammables et ont des points d'ébullition bas, ce qui limite les températures d'utilisation. Enfin, l'hexane, solvant le plus utilisé en extraction d'huile, est particulièrement suspecté de toxicité par les agences environnementales d'où les nombreuses recherches en vue d'identifier des solvants de substitution.

Aussi, la présente invention vise à fournir un procédé pour améliorer le rendement d'extraction d'huile, la qualité des huiles brutes de lesquerella, et à fournir un tourteau déshuilé. Par tourteau déshuilé, on entend au sens de la présente invention un tourteau contenant moins de 3% d'huile, de préférence moins de 1% d'huile.

La présente invention vise de préférence à obtenir un rendement d'au moins 90% d'extraction d'huile, de préférence d'au moins 95%.

La présente invention vise également à fournir un tel procédé dans lequel les co-produits d'extraction, tels que le tourteau, les phospholipides et les gommes sont directement valorisables.

Typiquement, les esters d'acides gras sont préparés, après une étape d'extraction par solvant de l'huile des graines de plantes oléagineuses, par transestérification de cette huile en présence d'alcool et de catalyseur, conduisant à l'obtention d'une phase ester et d'une phase glycérol. C'est le procédé d'obtention d'esters d'acides gras, en 2 étapes, pour une application biodiesel, décrit dans le document de brevet WO2005/030911 de la société Petroleo Brasileiro SA-Petrobras. Le procédé décrit est uniquement réalisé en mode batch (réaction en lit agité). Le procédé est mis en œuvre à partir de graines de plantes oléagineuses riches en huiles (ayant un contenu en triglycérides allant de 15 à 70% en poids) et après avoir décortiqué les graines.

Ce procédé comprend une étape préalable de conditionnement des graines, au cours de laquelle les graines sont décortiquées et nettoyées au tamis vibrateur, puis les graines nettoyées sont séchées de sorte à réduire leur taux d'humidité à moins de 0,5% en poids. Les graines séchées sont introduites dans un réacteur avec de l'alcool anhydre ; ce mélange hétérogène est transformé en une suspension homogène au moyen d'un agitateur. Ce n'est qu'à ce moment qu'un catalyseur basique est introduit dans le réacteur. Ce mélange de réaction est ensuite chauffé pendant 30 à 90 minutes à une température de 30 à 78°C, conduisant à la transestérification des triglycérides en esters avec un taux de conversion élevé, compris entre 98 et 100%.

Toutefois, ce procédé présente les inconvénients suivants :

- surcoût de production lié à l'utilisation d'un équipement de décorticage ;
- génération de sous-produits solides à très faible valeur ajoutée (coques) ;
- formation de fines responsables du colmatage des filtres ;
- obtention d'un tourteau de mauvaise tenue mécanique et contenant des éléments anti-nutritionnels, voire des éléments toxiques ou des allergènes selon les graines utilisées.

Ce type de procédé n'est pas transposable aux graines de Lesquerella pour les raisons suivantes.

- Les graines de lesquerella sont beaucoup plus petites (diamètre très inférieur à 1 mm) que celles de beaucoup d'autres plantes, le décorticage n'est pas faisable techniquement.

- L'acidité de l'huile de Lesquerella est plus élevée que celle d'autres graines, telles que celles de ricin. La teneur en huile des graines de Lesquerella est faible, c'est-à-dire inférieure à 30%. A titre de comparaison, la teneur en huile est de plus de 40% dans la graine de ricin, plus de 30% dans la graine de jatropha, et plus de 42% dans la graine de colza.

- En plus d'être significativement moins riche en huile que celle de ricin (25 à 30% vs 50 %), la graine de lesquerella est aussi plus pauvre en acide gras hydroxylé (55% d'acide lesquerolique vs 85% d'acide ricinoléique dans le ricin). De par sa plus faible teneur en acides gras hydroxylés, l'huile de lesquerella est nettement moins extractible par un alcool que l'huile de ricin par exemple.

- La morphologie de la graine complexifie son conditionnement en vue d'obtenir un flocon, ce qui empêche une percolation optimale du solvant et ne permet pas une extraction efficace par un alcool seul.

- Par rapport aux autres graines, la graine de Lesquerella est très riche en phospholipides (teneur en poids supérieure à 1,5%), aux propriétés fortement émulsionnantes qui entravent l'extraction de l'huile et complexifient le raffinage ultérieur de cette huile.

La conjonction défavorable de ces paramètres, en particulier la très petite taille de la graine, sa faible teneur en huile ainsi que le caractère peu soluble de l'huile de Lesquerella en milieu alcoolique (par exemple moins soluble que celle de ricin), implique que les procédés décrits dans l'art antérieur ne sont pas transposables à la graine de Lesquerella.

Il est également connu de fabriquer directement des esters d'acides gras par transestérification en mettant en contact des graines entières non décortiquées de colza avec un milieu alcoolique en présence d'un catalyseur. C'est le procédé décrit dans le document WO2009013349.

Le document WO2010076527 décrit un procédé dans lequel on effectue en une étape à partir de graines de ricin, la trituration et la réaction de transestérification des triglycérides présents dans l'huile de ricin, pour conduire à l'obtention simultanée d'un tourteau, de glycérol et d'esters d'acides gras, notamment d'acide ricinoléique. Le document WO2011092430 décrit un procédé de trituration réactive adapté aux graines de Jatropha, dans lequel on effectue un double aplatissage. Les graines de Jatropha n'imposent pas les mêmes contraintes - elles contiennent moins de phospholipides et de gommes - que celles de lesquerella. Le procédé décrit pour les graines de colza dans le document WO2009013349 ne convient pas non plus aux graines de Lesquerella, la graine de colza est exempte de gommes et peu chargée en phospholipides. Par ailleurs, la coque très ligneuse des graines de colza et de jatropha apporte de la rigidité et une tenue mécanique au flocon, ce qui n'est pas le cas pour les graines de Lesquerella et pose problème.

De même que pour les procédés d'extraction d'huile, les procédés de fabrication d'esters d'acides gras utilisés dans le cas d'autres graines ne sont pas transposables aux graines de lesquerella pour les raisons suivantes.

- La taille des graines de lesquerella (environ 10 mm pour le ricin et le Jatropha, 2 mm pour le colza, et moins de 1 mm pour le lesquerella) nécessite un procédé adapté ;
- les traitements utilisés dans certains procédés, comme celui décrit dans le document WO2010076527, destinés à supprimer les composés toxiques (ricine dans le cas du ricin, curcine dans le cas du jatropha...) et allergisants dans le cas du ricin ou du jatropha, ne sont pas nécessaires dans le cas du Lesquerella qui ne contient pas de tels composés, et ont même au contraire pour effet de dénaturer des acides aminés essentiels du tourteau de lesquerella ;
- l'extraction par un alcool seul se révèle insuffisante dans le cas du Lesquerella à cause de la plus faible teneur en acides gras hydroxylés que dans le cas du ricin ;
- la présence importante de gommes dans le cas du Lesquerella requiert une séparation spécifique. En particulier, il est difficile en transposant les procédés existants aux graines de lesquerella, de limiter la co-extraction des gommes avec les esters. Les gommes sont alors extrêmement difficiles à séparer des esters.

La présente invention a donc pour but de fournir un procédé simple, qui présente le moins d'étapes possibles et qui remédie aux inconvénients précités, pour produire, de l'ester lesquerolique selon un rendement d'au moins 70%.

La présente invention vise également à fournir un tel procédé pour co-produire simultanément un tourteau déshuilé et débarrassé de ses éléments anti-nutritionnels, ceci directement à partir de graines de lesquerella.

Il est en effet souhaitable de disposer d'un procédé de traitement des graines de lesquerella qui permette l'utilisation du tourteau de lesquerella en alimentation animale. Ceci est particulièrement important pour l'économie des pays producteurs de l'huile de lesquerella (Etats-Unis, principalement aujourd'hui), car, si l'huile de lesquerella ou l'ester d'acide lesquérolique a potentiellement de multiples usages industriels, les tourteaux de lesquerella ne trouvent pas encore d'utilisation à l'échelle industrielle, notamment en raison de la présence d'éléments anti-nutritionnels non digestibles, voire dangereux pour les animaux. En effet, les tourteaux de Lesquerella obtenus selon les procédés existants contiennent de nombreux éléments anti-nutritionnels (teneur bien supérieure à 1% en poids sur le poids de tourteau) qui empêchent leur valorisation comme tourteau alimentaire. Ces éléments anti-nutritionnels sont notamment :

- les glucosinolates, composés glycosylés soufrés, comme dans le cas de beaucoup d'autres variétés de la famille de la moutarde, qui sont responsables des problèmes d'inappétence, surtout chez les bovins, et de désordres physiologiques chez les animaux monogastriques ;

- une enzyme – thioglucosidase – qui convertit des glucosinolates en thiocyanates, isothiocyanates, nitriles ou encore en thiooxazolidones, composés qui affectent la glande thyroïde des volailles, les ruminants étant beaucoup plus tolérants.

La présente invention se propose de fournir un procédé de traitement de graines de lesquerella qui limite le nombre d'étapes de traitement des graines, en vue d'une application industrielle en continu, visant à produire soit de l'huile de lesquerella soit des esters d'acide lesquerolique, et qui permette de produire des tourteaux valorisables en alimentation animale, en maintenant une valeur nutritive au tourteau et en supprimant les éléments anti-nutritionnels. En particulier, le but de l'invention est de trouver les conditions d'un tel procédé qui permettent d'utiliser le même dispositif industriel pour produire alternativement de l'huile brute ou des esters lesquéroliques, et de fournir en outre des co-produits de la graine de lesquerella pour les valoriser.

La Demanderesse a maintenant trouvé un procédé capable de remplir toutes ces exigences, et même de fabriquer de nouveaux produits :

- un nouveau type de tourteau ayant la particularité de contenir au moins 20% de cellulose et/ou d'amidon,
- une huile brute ayant la particularité de contenir des gommes et au moins 0,5%, de préférence au moins 1% de phospholipides à chaîne hydroxylée..

Ces co-produits (gommes et phospholipides) sont facilement séparés ou extraits de l'huile brute obtenue selon le procédé puis valorisés. Par exemple, les gommes de Lesquerella se séparent de cette huile par simple centrifugation.

La demanderesse a également trouvé que certaines conditions très particulières de conditionnement, en particulier d'applatissage de la graine selon le procédé de l'invention, permettent de limiter la co-extraction des gommes de lesquerella avec les esters, et donc d'améliorer considérablement le rendement en esters.

La présente invention a donc pour objet un procédé de trituration de graines de lesquerella en présence d'un mélange d'alcool léger et de co-solvant, qui permet selon l'ajout ou non d'un catalyseur basique au mélange, d'effectuer soit (sans ajout de catalyseur) l'extraction d'huile de lesquerella, soit (avec ajout de catalyseur) l'extraction d'huile et la transestérification simultanée des triglycérides présents dans l'huile de lesquerella pour conduire à l'obtention d'esters d'acides gras, notamment d'acide lesquerolique (14-hydroxy-cis-11-eicosénoique).

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé d'extraction à partir de graines de lesquerella, lesdites graines ayant un taux d'acidité inférieur à 6 mg KOH/g, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

i) une étape de conditionnement des graines ;

ii) une étape de mise en contact des graines conditionnées avec un alcool léger anhydre et un co-solvant dans des conditions de température et de durée suffisantes pour permettre l'extraction de l'huile végétale et d'un tourteau.

Avantageusement, l'étape ii) est suivie d'une étape iii) de séparation des gommes de l'huile brute par centrifugation pour obtenir une huile dégommée.

Avantageusement, l'étape iii) est suivie d'une étape iv) de séparation des phospholipides de l'huile dégommée par raffinage de l'huile dégommée. De préférence, le raffinage de l'huile comprend au moins une des étapes suivantes :

- démucilagination à l'acide phosphorique, et/ou

- désodorisation sous vide pour entraîner des acides gras libres, et/ou
- décoloration sur terres décolorantes ce qui permet de s'affranchir de l'effet des pigments au cours du craquage thermique.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ledit procédé comprend les étapes suivantes :

i) une étape de conditionnement des graines ;

ii) une étape de mise en contact des graines conditionnées avec un alcool léger anhydre, un co-solvant et un catalyseur alcalin dans des conditions de température et de durée suffisantes pour permettre l'extraction et la transestérification simultanées de l'huile végétale et conduisant à l'obtention d'un mélange comprenant des esters d'acides gras et du glycérol, et d'un tourteau.

Ce procédé particulier selon l'invention permet de faire réagir « in planta » le mélange d'alcool – co-solvant et de catalyseur avec l'huile contenue au cœur de la graine. L'alcool joue à la fois le rôle de solvant et de réactif.

Par « graines de lesquerella » on entend au sens de la présente invention des graines de plantes de lesquerella, seules ou en mélange avec des graines provenant d'au moins une autre plante oléagineuse, oléo-protéagineuse ou protéagineuse, y compris les graines de sal, les graines ou le mélange de graines produisant une huile contenant au moins 10% en poids d'acide lesquerolique. On ne sortirait pas du cadre de l'invention lorsque les graines mises en œuvre dans le procédé selon l'invention proviennent en tout ou partie de plantes génétiquement modifiées produisant de l'acide lesquerolique, seules ou en mélange avec des plantes oléagineuses éventuellement génétiquement modifiées.

Les plantes oléagineuses sont cultivées spécifiquement pour leurs graines ou leurs fruits oléifères riches en matières grasses dont on extrait de l'huile à usage alimentaire, énergétique ou industriel. Les plantes protéagineuses appartiennent au groupe botanique des légumineuses dont les graines sont riches en protéines. Les plantes oléo-protéagineuses sont des légumineuses dont les graines contiennent aussi de l'huile.

Le diamètre des graines de lesquerella utilisées dans le procédé de l'invention est typiquement inférieur à 1 mm. De préférence, les graines utilisées dans le procédé de l'invention sont des graines fraîches n'ayant pas subi de préchauffage. Les graines récoltées sont simplement séchées chez le récoltant pour favoriser le stockage. Elles peuvent éventuellement subir un ou plusieurs traitements fongicides.

D'autres caractéristiques et avantages ressortiront de la description détaillée du procédé de traitement de graines de lesquerella selon l'invention qui va suivre.

Etape i) de conditionnement des graines

La première étape du procédé selon l'invention consiste à conditionner les graines de lesquerella, utilisées seules ou en mélange avec d'autres graines de plantes oléagineuses, oléo-protéagineuses ou protéagineuses. Ce conditionnement est effectué sur les graines entières, non décortiquées.

L'objectif du conditionnement de la graine est de rendre l'huile la plus accessible possible à l'alcool, sans toutefois trop altérer sa résistance mécanique. Ceci évite la formation d'une pâte et des fines, respectivement préjudiciables à la mise en œuvre d'un procédé continu et à la purification finale des produits. Par ailleurs, la graine conditionnée doit permettre un passage aisé du fluide réactionnel (mélange alcool – cosolvant et éventuel catalyseur basique) selon un simple phénomène de percolation.

De manière caractéristique, les graines sont conditionnées par une suite d'opérations comprenant une seule étape d'aplatissage et au moins une étape de séchage de celles-ci. Cet applatissage (aussi appelé floconnage) des graines de Lesquerella en une seule opération est réalisé de préférence au moyen de rouleaux lisses.

Un simple aplatissage est réalisé dans le cas de l'invention pour deux raisons. D'une part, les graines sont tellement petites qu'il n'est pas nécessaire de faire deux aplatissages. D'autre part, les gommes contenues dans les graines de lesquerella sont des polyols complexés par des cations divalents. Ces gommes sont solubles dans l'eau et sont extraites par les alcools. Pour limiter la production de gommes co-extraites avec les esters, on réalise donc un seul aplatissage.

Selon une variante de réalisation, les graines fraîches sont aplaties sur un aplatisseur mécanique à rouleaux lisses. De préférence, les rouleaux utilisés sont lisses car les graines de Lesquerella sont petites (taille inférieure à 1 mm), alors que les rouleaux cannelés sont plutôt adaptés aux graines beaucoup plus grosses.

Le conditionnement comprend en outre une opération de séchage des graines ainsi aplaties. L'opération de séchage est effectuée à une température comprise entre 80 et 120°C, de préférence entre 90 et 110°C. Les graines aplaties sont séchées, par exemple dans une étuve ventilée thermorégulée ou dans un séchoir continu à bande ou rotatif à air chaud. La durée de séchage et la température sont choisies de façon à obtenir une diminution de l'humidité des graines à des valeurs inférieures ou égales à 2% en poids. De préférence, le séchage est réalisé rapidement après aplatissage, en moins d'une

heure, de préférence après 5 à 10 minutes, à une température suffisante pour réduire le taux d'humidité des graines à 2% en poids ou moins. L'humidité résiduelle de la graine est déterminée par thermogravimétrie : la graine est préalablement broyée, puis le broyat obtenu est séché à 105°C dans une thermobalance jusqu'à stabilisation du poids. La teneur en eau est exprimée en pourcentage de la matière brute.

Etape ii) d'extraction et éventuellement de transestérification simultanée

Les graines conditionnées comme décrit plus haut sont mises en contact avec un alcool léger anhydre et un co-solvant. Avantageusement, le rapport massique (alcool-cosolvant)/graines est compris dans la gamme allant de 1 à 10.

Cette mise en contact est effectuée dans des conditions de température et de durée suffisantes pour permettre l'extraction de l'huile végétale et conduire à l'obtention d'un mélange :

- d'huile (huile brute) comprenant des acides gras, dont l'acide lesquérolique, des gommes et des phospholipides, et
- de tourteau déshuilé alimentaire.

Quel que soit le mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'alcool léger utilisé à l'étape ii) est un alcool aliphatique inférieur, c'est-à-dire un alcool dont le nombre de carbones est compris dans la gamme de 1 à 8, de préférence de 1 à 5, voire mieux de 1 à 4. L'alcool léger est avantageusement choisi parmi le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol, le butanol, l'isobutanol, le 2-ethylhexanol, et leurs mélanges. et de préférence est le méthanol.

De même, quel que soit le mode de réalisation du procédé selon l'invention, le co-solvant utilisé à l'étape ii) est sélectionné dans le groupe : hexane, heptane, benzène, bicyclohexyle, cyclohexane, décaline, décane, essence, éther de pétrole, kérosène, kerdane, gazole, pétrole lampant, Méthylcyclohexane, Naphta (Texsolve V), Skellite, Tetradécane, Texsolve (B, C, H, S, S-2, S-66, S-LO, V), le CO2 supercritique, le propane ou le butane pressurisés, les solvants naturels tels que les terpènes (limonène, alpha et béta pinène)), des éthers tels que le diméthyléther, le diéthyléther, des cétones tels que l'acétone et des mélanges de tous ces solvants. De préférence, le co-solvant utilisé dans le procédé de l'invention est l'hexane.

De préférence, le rapport volumique alcool léger / co-solvant selon le procédé de l'invention est compris dans la gamme de 0,5 à 2. De préférence, l'alcool léger est le méthanol et le co-solvant est l'hexane.

Avantageusement, l'étape ii) comprend les étapes suivantes :

- percolation en 3 à 9 étages du mélange à contre-courant des graines, à une température allant de 30 à 75°C, de préférence à environ 40°C, pendant 15 à 60 minutes, de préférence 20 à 40 minutes, puis
- séparation et récupération d'un tourteau et d'un miscella liquide,
- élimination du mélange d'alcool et de cosolvant du miscella, par évaporation du mélange à une température comprise entre 80 et 100°C sous une pression comprise dans la gamme de 10 à 30 mbar.

Pour la présente description, le liquide récupéré, appelé « miscella », est au sens de l'invention, une suspension d'huile ou d'ester dans une phase alcool/co-solvant.

Avantageusement, l'étape ii) comprend en outre une étape de lavage du tourteau avec le mélange alcool/cosolvant, ledit lavage étant réalisé par au moins 3 lavages successifs à une température comprise dans la gamme de 30 à 50°C.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé, l'étape ii) comprend une étape de neutralisation du miscella à l'aide d'un acide fort, tel que l'acide sulfurique, la teneur en acide représentant de 0,1 à 1% par rapport à l'extrait sec du miscella avant neutralisation.

Le mode de réalisation « non réactif » (ou « voie huile ») du procédé selon l'invention est préféré si l'on souhaite valoriser les gommes et les phospholipides de lesquerella, en plus de l'huile et du tourteau déshuilé alimentaire.

Ainsi, selon le procédé de l'invention, l'acide lesquérolique représente de 50 à 60 % en poids de l'huile brute obtenue.

Les gommes représentent quant à elles de 0,5 à 3% en poids de l'huile brute. Les gommes de Lesquerella obtenues selon le procédé de l'invention sont partiellement liposolubles et ont un taux d'acidité supérieur à 5 mg KOH/g.

Les gommes de lesquerella peuvent avantageusement être valorisées comme de nouveaux agents gélifiants dans les préparations alimentaires, cosmétiques ou pharmaceutiques. Elles peuvent d'une part constituer des alternatives aux gommes xanthanes obtenues par biotechnologie et d'autre part présenter des propriétés rhéologiques complémentaires aux gommes actuelles du marché (gommes de guar, de de caroube, etc).

L'huile brute obtenue selon le procédé de l'invention comprend au moins 0,5% de phospholipides hydroxylés, c'est-à-dire comportant des groupements hydroxyles, et comportent donc au moins une chaîne hydroxylée.

Les phospholipides de lesquerella présentent l'avantage d'être issus de filières végétales non génétiquement modifiées et peuvent donc être des substituts intéressants des lécithines de soja. Par ailleurs, leur caractère hydroxylé apporte de nouvelles propriétés émulsifiantes.

Avantageusement, le tourteau de lesquerella déshuilé selon l'invention résulte directement de la mise en œuvre du procédé selon l'invention, son utilisation en alimentation animale ne nécessitant pas d'étapes et/ou de réactifs supplémentaires.

Avantageusement, le tourteau issu du procédé de l'invention contient moins de 1% en poids d'huile, sur le poids du tourteau.

Par « tourteau de lesquerella alimentaire » selon l'invention, on entend un tourteau de lesquerella présentant une teneur totale en éléments antinutritionnels inférieure à 1% en poids, sur le poids du tourteau. Le tourteau de lesquerella est directement utilisable dans l'alimentation animale.

Le tourteau déshuilé de Lesquerella obtenu selon l'invention a aussi la particularité d'être riche en fibres, et il présente une teneur en cellulose et/ou amidon supérieure à 20% en poids.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la graine de Lesquerella est transformée directement en ester (méthylique ou éthylique) de l'acide lesquerolique par une adaptation d'une variante réactive (simple ajout de catalyseur basique) du procédé selon l'invention. Dans ce cas, les graines conditionnées comme décrit plus haut sont mises en contact avec un alcool léger anhydre, un co-solvant et un catalyseur alcalin dans des conditions de température et de durée suffisantes pour permettre l'extraction et la transestérification de l'huile végétale et conduisant à l'obtention d'un mélange comprenant des esters d'acides gras et du glycérol, et d'un tourteau déshuilé alimentaire riche en gommes et en cellulose.

Lorsqu'il est mis en œuvre dans le procédé de l'invention (mode de réalisation réactif ou « Voie Ester »), le catalyseur basique (le catalyseur est nommé indépendamment catalyseur alcalin ou catalyseur basique dans la présente description), est choisi dans le groupe: soude, soude alcoolique, soude solide, potasse, potasse alcoolique, potasse solide, méthylate de sodium ou de potassium, éthylate de sodium ou de potassium, propylate de sodium et de potassium, isopropylate de sodium et de potassium, et de préférence est la soude.

La réaction a lieu dans un réacteur à lit fixe. Selon un mode de réalisation préféré, le réacteur à lit fixe est une colonne de percolation thermorégulée équipée d'une grille. Une pompe permet d'alimenter la colonne en mélange alcool-cosolvant et catalyseur basique éventuel. L'alcool, le co-solvant et le catalyseur éventuel sont donc ajoutés simultanément dans le réacteur, qui est maintenu à une température allant de 30 à 75°C, de préférence à environ 40°C.

Le rapport massique catalyseur/alcool-co-solvant/graines est de préférence compris dans la gamme 0/1 à 10/1 pour la voie Huile ; et dans la gamme de 0,001 à 0,1/1 à 10/1, de préférence dans la gamme de 0,011 à 0,1/1 à 10/1, pour la voie Ester.

L'alimentation est réalisée en tête de lit ; le liquide réactionnel percole alors à travers le lit puis est récupéré dans une réserve située en aval, sous le lit. Par pompage, le liquide est renvoyé en tête de lit pour diffuser à nouveau dans le lit. La durée du cycle de recirculation du mélange alcool/co-solvant/catalyseur éventuel est de 15 à 60 minutes, de préférence de 20 à 40 minutes. En fin de cycle, l'alimentation en liquide est stoppée. Une partie du liquide encore présent dans les graines imbibées est alors récupérée par simple égouttage.

On réalise ensuite l'extraction et le lavage des graines. Pour cela, on alimente la colonne avec le mélange d'alcool anhydre et de co-solvant qui diffuse à nouveau par percolation sans recirculation ultérieure. La quantité de mélange est injectée pendant une période donnée (de l'ordre de 4 à 10 minutes), le liquide étant ensuite égoutté pendant une durée de 10 à 20 minutes.

Le miscella subit de préférence une étape de neutralisation (du catalyseur basique résiduel éventuel et/ou des savons formés) par ajout d'acide.

Une étape d'évaporation (généralement par distillation à une température de l'ordre de 40 à 60°C) de solvants (alcool et cosolvant) du miscella conduit soit à l'huile brute (cas non réactif), soit à un mélange de phases consistant en une phase plus légère riche en esters et une phase plus dense riche en glycérol (cas réactif).

Le mélange de phases est soumis à une étape de décantation (consistant par exemple en une décantation statique dans un ou plusieurs décanteurs en parallèle ou en série, décantation centrifuge, combinaison de décantation statique ou centrifuge), permettant d'obtenir une phase supérieure composée majoritairement d'esters gras d'acide lesquerolique (+ cosolvant) et une phase inférieure composée majoritairement de glycérol et d'eau (phase glycérine).

De manière alternative, les esters et le glycérol sont séparés par centrifugation.

Le rendement en ester du procédé selon l'invention, calculé sur la base de la masse d'ester obtenue sur la masse d'ester théorique attendue, est d'au moins 70%, de préférence au moins 80%, de préférence au moins 90%, voire mieux au moins 98%.

La phase ester est ensuite soumise à une séquence visant la récupération des esters gras d'acide lesquerolique, comprenant de manière connue une étape de lavage à l'eau suivie d'une étape de séchage sous vide. De préférence, les esters, sont lavés jusqu'à neutralité selon les étapes suivantes : ajout d'eau chaude, centrifugation, puis séchage sous vide à une température comprise entre 80 et 100°C et sous une pression comprise dans la gamme allant de 10 à 30 mbar. Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend en outre au moins une étape d'extraction liquide/liquide desdits esters au moyen de l'alcool léger à contre-courant du co-solvant, conduisant à l'obtention d'une phase alcool enrichie en esters d'acide lesquérolique, et d'une phase co-solvant contenant les autres esters d'acides gras.

Le procédé selon l'invention permet de récupérer la majorité des produits valorisables issus des graines de lesquerella.

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé « Voie huile », l'huile brute collectée est soumise à une étape supplémentaire de purification de l'huile.

Le lesquerella partage une forte teneur en acide gras hydroxylé avec une autre plante : le ricin. L'huile de Lesquerella substitue avantageusement l'huile de ricin dans de nombreuses applications, par exemple dans les lubrifiants et les polyuréthanes, mais aussi comme matière première du Polyamide 11 (PA11), pour lequel Arkema est le seul producteur mondial.

Les triglycérides extraits du lesquerella peuvent notamment remplacer l'huile de ricin dans des applications, telles que la production d'huile déshydratée (à doubles liaisons conjuguées) et la production d'huile de lesquerella oxydée. Grâce à ses propriétés anti-irritantes, l'huile de lesquerella peut être avantageusement utilisée dans les lingettes pour le visage. Les autres utilisations envisageables de l'huile de lesquerella incluent notamment les fortifiants pour cheveux, les agents antisolaires, les agents de nucléation, les lubrifiants et additifs pour lubrifiants.

L'acide lesquerolique est destiné principalement à la fabrication d'acide dodécanedioïque et de 2-octanol par fusion alcaline, ou à la fabrication d'un mélange de n-heptaldéhyde et d'acide tridécylénique par pyrolyse. Les sels de zinc de l'acide lesquerolique présentent des propriétés antifongiques. L'hydrogénation d'acide lesquerolique produit de l'acide 14-hydroxy-eicosanoïque, homologue de l'acide 12-

hydroxy-stéarique, et pouvant être utilisé notamment dans les graisses haute performance, les agents gélifiants, les agents de nucléation, et comme réactif pour produire de nouveaux esters, amides et polymères.

Selon le mode de réalisation avantageux du procédé « Voie ester », le mélange de phases liquides collectées est soumis à une étape supplémentaire d'estérification neutralisante, qui consiste à :

- rajouter au pool des phases liquides une quantité d'acide fort, tel que l'acide sulfurique ;
- chauffer la phase liquide acidifiée ainsi obtenue, et
- purifier la phase ester comme décrit plus haut.

La fraction ester obtenue à partir du mélange comprenant des esters d'acides gras et du glycérol convient particulièrement à la fabrication d'acide 11-amino undécanoïque, monomère utilisé dans la synthèse de polyamide 11, de 13 amino-tridecanoique, et de diacide dodecanedioique.

Avantageusement, l'ester d'acide lesquerolique obtenu est destiné à la préparation d'acide 13-amino tridécanoïque.

Dans une variante de réalisation, l'ester d'acide lesquérolique issu du procédé selon l'invention est directement utilisé dans la synthèse d'acide 13-amino tridécanoïque.

Avantageusement, le procédé de l'invention comprend en outre les étapes suivantes :

- pyrolyse ou craquage de l'ester notamment méthylique de l'acide lesquérolique, conduisant à l'obtention d'heptanal et de tridécénoate de méthyle ;
- hydrolyse du tridécénoate de méthyle conduisant à l'obtention d'acide tridécénoique ;
- hydrobromuration de l'acide tridécénoique conduisant à l'obtention de l'acide 13-bromotridécanoïque, et
- amination de l'acide 13-bromotridécanoïque conduisant à l'obtention de l'acide 13-amino tridécanoïque.

Lorsque l'ester d'acide lesquérolique n'est pas suffisamment pur, une étape de purification supplémentaire peut être nécessaire, avant de le soumettre à la réaction de pyrolyse.

L'acide 13-amino tridécanoïque obtenu est destiné principalement à la synthèse par condensation de polyamide 13.

Selon une autre variante de réalisation, l'ester d'acide lesquerolique obtenu selon le procédé de l'invention est destiné à la préparation d'acide 11-amino undécanoïque.

Avantageusement, le procédé de l'invention comprend en outre l'enchaînement de réactions suivant :

- conversion de l'acide ou de l'ester d'acide lesquerolique en nitrile, par réaction avec de l'ammoniac, réaction catalysée notamment par de l'oxyde de zinc ;
- coupure oxydante du nitrile gras obtenu par de l'ozone ou de l'eau oxygénée;
- séparation des acides gras obtenus et du nitrile-acide (acide 10-cyanodécanoique obtenus ;
- hydrogénation du nitrile-acide en amino-acide (acide 11-aminoundecanoique).

Lorsque l'ester d'acide lesquerolique n'est pas suffisamment pur, une étape de purification supplémentaire peut être nécessaire, avant de le soumettre à la réaction de nitrilation.

L'acide 11-amino undécanoïque ainsi obtenu est destiné principalement à la synthèse par condensation de polyamide 11.

Selon encore une autre variante de réalisation, l'ester d'acide lesquerolique obtenu selon le procédé de l'invention est destiné à la préparation de diacide dodécanedioique. Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend en outre l'enchaînement suivant de réactions :

- conversion de l'acide ou de l'ester d'acide lesquerolique en sel de sodium ;
- coupure par pyrolyse en milieu alcalin du sel basique de l'acide lesquerolique;
- séparation du sel du diacide dodécanedioique et du 2-octanol/2-octanone coproduits, notamment par évaporation des 2-octanol/2-octanone ;
- acidification, notamment en 2 étapes, et cristallisation du diacide dodécanedioique.

Lorsque l'ester d'acide lesquérolique n'est pas suffisamment pur, une étape de purification supplémentaire peut être nécessaire, avant de le soumettre à la réaction de nitrilation.

Le diacide ainsi obtenu est destiné principalement à la synthèse par condensation de copolyamides comprenant des motifs ou monomères X.12, dans lesquels X représente une diamine et « 12 » représente l'acide dodécanedioïque ou encore la synthèse de solvants, par exemple sous forme d'esters. Il peut également servir à la préparation de la diamine correspondante en C12 (dodécane diamine).

L'autre produit issu directement du procédé selon l'invention est le tourteau de lesquerella.

Selon une variante de réalisation, le tourteau maigre (déshuilé) imbibé d'alcool est séché à l'étuve ventilée pendant 4 heures à une température inférieure ou égale à 200°C, de préférence inférieure ou égale à 150°C et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 120°C. Cette étape de séchage permet d'éliminer plus rapidement du tourteau les restes éventuels de solvant (alcool et co-solvant) utilisé lors de l'extraction, puis d'utiliser ledit tourteau dans l'alimentation animale.

Le procédé selon l'invention peut sans difficulté être mis en œuvre en continu à l'échelle industrielle, par exemple au moyen : d'un réacteur-extracteur à bande mobile fonctionnant en continu (type extracteur De Smet) ; d'un filtre rotatif ou d'une centrifugeuse. De préférence on opère la trituration (réactive ou non) avec l'alcool et le co-solvant (et l'éventuel catalyseur) à contre-courant du tourteau, sur plusieurs étages consécutifs.

Grâce à l'étape de conditionnement spécifique des graines de Lesquerella selon l'invention, il est possible d'augmenter la surface de contact pour une meilleure percolation du mélange alcool-co-solvant (-catalyseur) et donc une meilleure extraction des lipides, et a fortiori aussi leur transformation consécutive en esters. Aucun préchauffage ni aucune imprégnation préalable des graines conditionnées ne sont nécessaires.

Le fait de partir de graines fraîches entières permet :

- d'une part, de limiter fortement la formation de fines, en rendant plus faciles les étapes ultérieures de filtration, et en limitant le risque allergique puisque les fines sèches ont tendance à se dissiper / disperser dans l'air ambiant ;

- et d'autre part, de maintenir une bonne tenue mécanique du lit de graines aplaties (qui formera le tourteau), propriété très intéressante si l'on souhaite mettre en œuvre la réaction dans un mode continu.

Les tourteaux sont obtenus directement à partir des graines, selon le procédé de l'invention. Ces tourteaux sont dépourvus d'éléments antinutritionnels (teneur inférieure à 1% en poids sur le poids du tourteau), ils gardent leur intégrité physique (cohésion, résistance mécanique), ils présentent une teneur en fibres importante (supérieure à 20% en poids sur le poids du tourteau) et une valeur nutritive intéressante, ce qui permet leur utilisation en alimentation animale.

De préférence, le procédé selon l'invention utilise la voie réactive (avec catalyseur basique) afin d'obtenir un tourteau débarrassé des éléments anti-nutritionnels (leur teneur représentant moins de 0,1 % en poids sur le poids du tourteau). En effet, dans le

procédé de trituration réactive selon l'invention, l'action simultanée de la soude et du méthanol détruit les composés soufrés que sont ces éléments anti-nutritionnels. Les tourteaux obtenus par le procédé de traitement de graines de lesquerella selon l'invention gardent un intérêt nutritionnel et peuvent être directement utilisés dans l'alimentation animale, sans risque de constituer des désordres physiologiques chez les animaux qui les consomment.

Le procédé selon l'invention permet la fabrication de gommes dont les propriétés sont proches des gommes xanthanes et arabiques, ainsi que la fabrication de phospholipides à chaîne hydroxylée à partir de graines de Lesquerella.

De préférence la graine de Lesquerella est valorisée selon le procédé de l'invention par trituration non réactive. En effet, la voie non réactive (« voie Huile ») permet d'extraire l'huile et les gommes puis les phospholipides après démucilagination (dégommage) de l'huile brute, avec production d'un tourteau très bien déshuilé.

Selon le procédé de trituration non réactive, une étape de distillation sous vide des acides gras libres (raffinage physique de l'huile brute) conduit avantageusement à la production d'huile neutralisée et d'un déodistillat acide valorisable. Les gommes sont récupérées par centrifugation de l'huile, les phospholipides sont récupérés aux étapes de raffinage de l'huile.

Le mode de réalisation réactif (voie Ester) du procédé est moins avantageux en ce qui concerne la valorisation des gommes et phospholipides, car dans ce cas les phospholipides se retrouvent dans la glycérine et une partie des gommes reste dans le tourteau, le tout avec un rendement en lipides moins intéressant. Il est alors particulièrement difficile de séparer les gommes du tourteau et les phospholipides ayant un effet émulsionnant, il est difficile de les séparer de la glycérine et ces deux produits sont ainsi affectés.

Un autre avantage du procédé selon l'invention par rapport aux procédés conventionnels réside dans les faibles quantités d'eau mises en œuvre. Les opérations de raffinage de l'huile brute par exemple sont très gourmandes en eau. Cette économie d'eau est un atout majeur dans le cadre du développement de cette technologie dans les pays en cours de développement et dans une moindre mesure dans les pays riches puisque l'eau tend à devenir une commodité de plus en plus coûteuse. Elle est particulièrement importante pour des plantes telles que le lesquerella qui ont la particularité de pousser dans des zones arides et donc pauvres en eau.

En définitive, la présente invention fournit un procédé flexible, économique, et permettant de valoriser la totalité de la graine de Lesquerella.

La présente invention a également pour objet un dispositif industriel pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend :

- un moyen de conditionnement de graines de lesquerella selon l'étape i)
- un moyen de mise en contact des graines conditionnées avec un mélange d'alcool léger anhydre et de co-solvant selon l'étape ii), le dit moyen de mise en contact comprenant en outre une arrivée de catalyseur basique mise en circulation ou interrompue selon la demande respectivement d'ester lesquerolique ou d'huile de lesquerella.

L'invention et ses avantages seront mieux compris à la lecture des exemples ci-après donnés à titre purement illustratif.

Exemples

Tableau 1 : Caractérisation de la graine de lesquerella

Analyses	**Méthodes**	**Unités**	**Graine de lesquerella**
Teneur en humidité résiduelle	Thermobalance	% MB	7,4
Teneur en matière grasse	V 03-908	% MS	**29,3 (1)**
Teneur en phospholipides(5)	Interne	% MS	**1,9**
Indice d'acide	NF T 60-204	mg KOH/g	**4,5**
Indice de saponification	NF ISO 3657	mg KOH/g	177,3
Indice d'ester	-	mg KOH/g	172,8 (2)
Indice d'hydroxyle	NF T 60-213	mg KOH/g	**103,2**
Profil en acides gras	CPG (Interne)	% relatif	
Palmitique (C16:0)			1,5
Palmitoléique (C16:1)			0,8
Stéarique (C18:0)			2,3
Oléique (C18:1)			17,6
Ricinoléique (C18:1-OH)			**0,7**
Linoléique (C18:2)			9,1
Densipoléique (C18:2-OH)			**0,1**
Linolénique (C18:3) et Arachidique (C20:0)			11,6 (3)
Eicosénoique (C20:1)			1,2
Lesquerolique (C20:1-OH)			**52,2**
Auricolique (C20:2-OH)			**2,8**
Taux de cendres	NF ISO 6884	% MS (4)	6,8
Teneur en protéines	Kjeldahl	% MS (4)	31,0
Amidon total	NFV 18-121	% MS (4)	3,3

Cellulose	Règlement 152/2009	% MS (4)	14,2
Profil en acides aminés			
Acide aspartique			6,4
Thréonine			3,7
Sérine			4,3
Acide glutamique			10,7
Proline			5,2
Glycine			5,2
Alanine			3,9
Cystine	Règlement CE n°152/2009	% relatif	1,6
Valine			3,7
Méthionine			1,2
Isoleucine			2,7
Leucine			4,9
Phénylalanine			3,1
Histidine			1,6
Lysine			4,9
Arginine			5,2
Autres non quantifiés			*31,7*

(1) Valeur calculée ; % phospholipides = % phosphore x 26.

(2) Valeur calculée ; $I_{ESTER} = I_{SAPO} - I_{ACIDE.}$

(3) Les deux pics sont co-élués. L'acide linolénique est majoritaire.

(4) Valeurs obtenues sur un tourteau issu de la délipidation de la graine à l'hexane

(5) valeurs obtenues sur l'huile issue de l'extraction à l'hexane (soxhlet)

Quatre mesures ont été réalisées pour déterminer la teneur en matière grasse (MG) de la graine :

mesure 1 : 1ère extraction soxhlet à l'hexane sur la graine <u>fraîche</u> + seconde extraction soxhlet à l'hexane du tourteau / Résultat : 24,7% /MS (Matière sèche : MS).

mesure 2 : 1ère extraction soxhlet à l'hexane sur la graine <u>fraîche</u> + seconde extraction soxhlet à l'hexane du tourteau / Résultat : 29,0% /MS

mesures 3 et 4 (duplicate) : 1ère extraction soxhlet à l'hexane sur la graine <u>séchée</u> + seconde extraction soxhlet à l'hexane du tourteau / Résultat (moyenne) : 29,3%

<u>Commentaires :</u>

- La graine de lesquerella se présente sous la forme de graines très petites (Ø << 1 mm), bien plus petites que des graines de colza. De fait, ces graines ne peuvent être décortiquées.

- la matière grasse demeure relativement acide (IA = 4,5).

<u>Graines et tourteaux de Lesquerella (voir les tableaux 1 et 1B page 43) :</u>

- on note que le total des fractions dosées dans la graine de Lesquerella n'est pas égal à 100%. Aussi, la lignine ainsi que les sucres solubles, fractions représentant généralement 10 à 20% des tourteaux, n'ont pas été quantifiées ;

- la graine entière présente une teneur en protéines de l'ordre de 28,7%.

Essais de trituration non réactive : Voie « Huile »

Le procédé de trituration non réactive a été réalisé en présence de trois solvants ou groupe de solvants :

- Méthanol,
- Méthanol/Hexane (50/50),
- Ethanol.

Trituration non réactive en présence de méthanol

Le mode opératoire est le suivant :

1. Floconnage de la graine de lesquerella fraîche sur aplatisseur à rouleaux lisses.
2. Les flocons sont ensuite séchés 16h à 100°C.
3. Les flocons sont introduits dans la colonne de percolation.
4. Le méthanol est alors circulé sur le lit pendant 30 minutes à 50°C.
5. Le miscella est ensuite soutiré et le lit de flocons est ensuite lavé par 5 lavages successifs par du méthanol à 50°C (5 minutes par lavage).
6. Le miscella est alors évaporé sous vide à 90°C sous 20 mbar pendant 5min.
7. L'huile et les gommes sont séparées par centrifugation. Le rendement en huile est calculé sur la base de la masse d'huile obtenue versus la masse d'huile théorique attendue.
8. L'huile est ensuite lavée jusqu'à neutralité par ajout d'eau chaude et centrifugation, puis elle est séchée sous vide à 90°C, 20 mbar pendant 5min. L'indice d'acide et la composition de cette huile sont alors mesurés.
9. Les gommes sont retraitées avec 20% d'acide sulfurique et une masse d'eau. Le mélange est chauffé à 90°C pendant 30min. Après refroidissement, la

phase organique est solubilisée dans l'hexane, lavée jusqu'à neutralité et séchée.

Tableau 2 : Bilan massique du procédé de trituration non réactive au méthanol de la graine de lesquerella

Conditions	**ESSAI 10-E32**
Aplatissage rouleaux lisses serrés	Oui
Second aplatissage rouleaux lisses serrés	**Non**
Séchage 100°C, 16h	Oui
Epaisseur flocon, mm	0,16 à 0,18
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	**0,0**
Rapport massique Méthanol / Graine	2
Bilan Essai	
Rdt en extrait sec, % (1)	**110,9**
Déphasage	Oui
Rdt Huile, %	**51,3**
Potentiel Huile dans le tourteau, % (Teneur MG tourteau, %)	**3,7** (1,5)
Rdt insolubles dans l'huile extraits par centrifugation, %	643,1
Perte en huile (valeur calculée), % (2)	**45,0**
Retraitement des insolubles	
Rdt huile, %	**27,3**
Perte en huile (valeur calculée), % (2)	**17,7**

(1) Le rendement en extrait sec est le rapport fois 100 de l'extrait sec obtenu après évaporation du miscella sur la somme des quantités théoriques d'huile théorique

(2) Perte Huile = 100 – Rdt Huile – Pot. Huile Tourteau

Commentaires :

- en absence de catalyseur, on note que le rendement en extrait sec est toujours très important (>110%), de même que le rendement en insolubles dans l'huile (>600%). Ce résultat indique bien que le méthanol extrait bien des composés non lipidiques ;

- si le tourteau est moyennement épuisé, la perte en huile au cours du procédé, probablement par entraînement dans les gommes, reste très importante (45%) ;

- la teneur en phospholipides de l'huile est de 0,5% (tableau 3).

- au plan qualitatif (tableau 3), l'huile est plutôt très acide (IA ≈ 8), plus acide que l'huile de la graine (IA = 4,5). Par expérience, en extraction des huiles acides, les alcools ont tendance à concentrer ces derniers ;

- Par ailleurs, en % relatif, on perd 2 points d'acide lesquerolique à l'extraction.

- Le retraitement à l'acide sulfurique des insolubles (traitement type de glycérine brute de biodiesel), conduit à la récupération de 27 points de matière grasse sur un potentiel de 45. Ce traitement n'est donc pas adéquat.

Tableau 3 : Analyse de l'huile extraite au méthanol

Critères	Méthode	Essai 10-E32 Huile
Indice d'acide (mg KOH/g)	EN 14104	**7,7**
Profil en acides gras Palmitique (C16:0) Palmitoléique (C16:1) Stéarique (C18:0) Oléique (C18:1) Ricinoléique (C18:1-OH) Linoléique (C18:2) Densipoléique (18:2-OH) Linolénique et Arachidique Eicosénoique (C20:1) **Lesquerolique (C20:1-OH)** Auricolique (20:2-OH)	EN14105	 1,6 0,8 2,3 18,5 0,7 9,9 0,2 12,1 (1) 1,0 **50,3** 2,6
Phospholipides (%)	Interne	**0,5 (2)**
Rendement corrigé en huile (3), %	-	**46,6**

(1) Les deux pics sont co-élués. L'acide linolénique est majoritaire.
(2) Valeur calculée ; % phospholipides = % phosphore x 26.
(3) Rdt corrigé = Rdt Huile d'extraction (tableau 1) - %phospholipides

Trituration non réactive en présence d'un cosolvant méthanol/hexane

Le mode opératoire est le suivant :

1. Floconnage de la graine de lesquerella fraîche sur aplatisseur à rouleaux lisses.
2. Les flocons sont ensuite séchés 16h à 100°C.
3. Les flocons sont introduits dans la colonne de percolation.
4. Le mélange méthanol/hexane (50/50, m/m) est alors circulé sur le lit pendant 30 minutes à 40°C.

5. Le miscella est ensuite soutiré et le lit de flocons est ensuite lavé par 5 lavages successifs avec le mélange méthanol/hexane à 40°C (5 minutes par lavage).

6. Le miscella est alors évaporé sous vide à 90°C sous 20 mbar pendant 5min.

7. L'huile et les gommes sont séparées par centrifugation. Le rendement en huile est calculé sur la base de la masse d'huile obtenue versus la masse d'huile théorique attendue.

8. L'huile est ensuite lavée jusqu'à neutralité par ajout d'eau chaude et centrifugation, puis elle est séché sous vide à 90°C 20 mbar pendant 5min. L'indice d'acide et la composition de cette huile sont alors mesurés.

Tableau 4 : Bilan massique du procédé de trituration non réactive de la graine de lesquerella en présence d'un mélange méthanol/hexane

Conditions	**ESSAI 10-E47**
Aplatissage rouleaux lisses serrés	Oui
Second aplatissage rouleaux lisses serrés	**Non**
Séchage 100°C, 16h	Oui
Epaisseur flocon, mm	0,16 à 0,18
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	**0,0**
Rapport massique Solvants / Graine	2
Bilan Essai	
Rdt en extrait sec, % (1)	107,8
Déphasage	Non
Rdt Huile, %	**107,8**
Potentiel Huile dans le tourteau, % (Teneur MG tourteau, %)	2,4 (0,9)
Rdt insolubles dans l'huile extraite par centrifugation, %	**0,0**
Perte en huile (valeur calculée), % (2)	**-10,2**

(1) Le rendement en extrait sec est le rapport fois 100 de l'extrait sec obtenu après évaporation du miscella sur la somme des quantités théoriques d'huile théorique
(2) Perte Huile = 100 – Rdt Huile – Pot. Huile Tourteau

Commentaires :

- En présence d'un mélange méthanol/hexane, le rendement d'extraction est du même ordre que précédemment (≈ 108%), alors que la température d'extraction a été ramenée à 40°C afin d'éviter l'ébullition de l'hexane ;

- La teneur en insoluble est nulle, semblant indiquer que s'il y a eu extraction de gommes, ces dernières sont partiellement liposolubles (<10% dans l'huile) ;

- le tourteau reste relativement bien épuisé (0,9%) ;

- la teneur en phospholipides de l'huile est de 1,3% (tableau 5).

- Sur le plan qualitatif, l'huile extraite est très acide (IA > 11). Il est fort probable que les gommes solubilisées présentent une acidité significative. Par ailleurs, on retrouve la teneur attendue en acide lesquerolique (52%).

Tableau 5 : Analyse de l'huile extraite avec un mélange méthanol/hexane

Critères	Méthode	Essai 10-E47 Huile
Indice d'acide (mg KOH/g)	EN 14104	**11,2**
Profil en acides gras Palmitique (C16:0) Palmitoléique (C16:1) Stéarique (C18:0) Oléique (C18:1) Ricinoléique (C18:1-OH) Linoléique (C18:2) Densipoléique (18:2-OH) Linolénique et Arachidique Eicosénoique (C20:1) **Lesquerolique (C20:1-OH)** Auricolique (20:2-OH)	EN14105	 1,6 0,9 2,3 18,8 0,5 10,1 0,2 11,6 (1) 0,9 **52,1** 2,6
Phospholipides (%)	Interne	**1,3 (2)**
Rendement corrigé en huile (3), %	-	**106,5**

(1) Les deux pics sont co-élués. L'acide linolénique est majoritaire.
(2) Valeur calculée ; % phospholipides = % phosphore x 26.
(3) Rdt corrigé = Rdt Huile d'extraction (tableau 1) - %phospholipides

Trituration non réactive en présence d'éthanol

L'essai a été réalisé dans les conditions suivantes :

1. Floconnage de la graine de lesquerella fraîche sur aplatisseur à rouleaux lisses.
2. Les flocons sont ensuite séchés 16h à 100°C.
3. Les flocons sont introduits dans la colonne de percolation.
4. L'éthanol est alors circulé sur le lit pendant 30 minutes à 50°C.

5. Le miscella est ensuite soutiré et le lit de flocons est ensuite lavé par 5 lavages successifs avec de l'éthanol à 50°C (5 minutes par lavage).
6. Le miscella est alors évaporé sous vide à 90°C sous 20 mbar pendant 5min.
7. L'huile et les gommes sont séparées par centrifugation. Le rendement en huile est calculé sur la base de la masse d'huile obtenue versus la masse d'huile théorique attendue.
8. L'huile est ensuite lavée jusqu'à neutralité par ajout d'eau chaude et centrifugation, puis ellel est séché sous vide à 90°C 20 mbar pendant 5min. L'indice d'acide et la composition de cette huile sont alors mesurés.

Tableau 6 : Bilan massique du procédé de trituration non réactive à l'éthanol de la graine de lesquerella

Conditions	**ESSAI 10-E56**
Aplatissage rouleaux lisses serrés	Oui
Second aplatissage rouleaux lisses serrés	**Non**
Séchage 100°C, 16h	Oui
Epaisseur flocon, mm	0,16 à 0,18
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	**0,0**
Rapport massique Ethanol / Graine	2
Bilan Essai	
Rdt en extrait sec, % (1)	**92,0**
Déphasage	Oui
Rdt Huile, %	**60,9**
Potentiel Huile dans le tourteau, % (Teneur MG tourteau, %)	**4,9** (2,0)
Rdt insolubles dans l'huile extraits par centrifugation, %	**11,2**
Perte en huile (valeur calculée), % (2)	**34,2**

(1) Le rendement en extrait sec est le rapport fois 100 de l'extrait sec obtenu après évaporation du miscella sur la somme des quantités théoriques d'huile théorique

(2) Perte Huile = 100 – Rdt Huile – Pot. Huile Tourteau

Commentaires :

- En présence d'éthanol, le rendement d'extraction (92%) est significativement plus faible qu'en présence de méthanol ou du mélange méthanol-hexane ;

- le tourteau reste relativement bien épuisé ;

- La teneur en insolubles est de l'ordre de 11% avec une perte en huile importante (par entraînement dans les gommes de 34%) ;

- le teneur en phospholipides est de 1,3% (tableau 7). De fait le rendement corrigé en huile tenant compte de la teneur en phospholipides est de 59,6% (tableau 7).

- Sur le plan qualitatif, l'huile extraite est très acide (IA > 13). Là encore, il est fort probable que les gommes solubilisées présentent une acidité significative. Par ailleurs, on retrouve la teneur attendue en acide lesquerolique (53%).

Tableau 7 : Analyse de l'huile extraite avec l'éthanol

Critères	**Méthode**	**Essai 10-E56 Huile**
Indice d'acide (mg KOH/g)	EN 14104	**13,0**
Profil en acides gras	EN14105	
Palmitique (C16:0)		1,6
Palmitoléique (C16:1)		0,8
Stéarique (C18:0)		2,3
Oléique (C18:1)		18,3
Ricinoléique (C18:1-OH)		0,7
Linoléique (C18:2)		9,6
Densipoléique (18:2-OH)		0,3
Linolénique et Arachidique		11,4 (1)
Eicosénoique (C20:1)		0,9
Lesquerolique (C20:1-OH)		**53,1**
Auricolique (20:2-OH)		2,5
% Phospholipides (%)	Interne	**0,6 (2)**

(1) Les deux pics sont co-élués. L'acide linolénique est majoritaire.
(2) Valeur calculée ; % phospholipides = % phosphore x 26.

Conclusion des essais de trituration non réactive (procédé sans catalyseur)

En conclusion de ces essais :

- le procédé co-solvant hexane-méthanol s'avère supérieur aux procédés mono-solvant (méthanol, éthanol) au regard du rendement en huile obtenu ;

- le tourteau issu de ce procédé est relativement bien épuisé en huile : 0,9% de matière grasse résiduelle. Cette valeur est par ailleurs tout à fait optimisable au niveau industriel.

- l'huile brute obtenue s'avère plus acide (IA≈11) que l'huile de la graine matière première (IA=4,5) et par ailleurs relativement chargée en phospholipides, 0,6%.

Il est donc préférable pour toute application industrielle, de raffiner l'huile sur la base d'un mixte raffinage physique et chimique, par exemple selon la séquence suivante : démucilagination à l'acide phosphorique, désodorisation sous vide (entraînement des acides gras libres) et décoloration sur terres décolorantes afin de s'affranchir de l'effet des pigments au cours du craquage thermique.

Essais de trituration réactive (en présence de catalyseur basique)

Trituration réactive en présence de méthanol seul, sans co-solvant (exemples comparatifs)

1- Influence du nombre d'aplatissage

a- Double aplatissage

La réaction en lit fixe est réalisée dans les conditions suivantes :

1. Floconnage de la graine de lesquerella fraîche sur aplatisseur à rouleaux lisses. La graine floconnée fait l'objet d'un double passage dans l'aplatisseur.
2. Les flocons sont ensuite séchés 16h à 100°C.
3. Les flocons sont introduits dans la colonne de percolation.
4. La solution de soude méthanolique est alors circulée sur le lit pendant 30 minutes à 50°C.
5. Le miscella est ensuite soutiré et le lit de flocons est ensuite lavé par 5 lavages successifs par du méthanol à 50°C (5 minutes par lavage).
6. Le miscella est alors évaporé sous vide à 90°C sous 20 mbar pendant 5min.
7. L'ester et la glycérine sont séparés par centrifugation. Le rendement en ester est calculé sur la base de la masse d'ester obtenue versus la masse d'ester théorique attendue.
8. L'ester est ensuite lavé jusqu'à neutralité par ajout d'eau chaude et centrifugation, puis il est séché sous vide à 90°C 20 mbar pendant 5min. L'indice d'acide et la composition de cet ester sont alors mesurés.

Tableau 8 : Bilan massique du procédé de trituration réactive de la graine de lesquerella double-aplatie

	ESSAI 10-E28
Aplatissage rouleaux lisses serrés	Oui
Second aplatissage rouleaux lisses serrés	Oui
Séchage 100°C, 16h	Oui
Epaisseur flocon, mm	0,10 à 0,15
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	0,8
Rapport massique Méthanol / Graine	2
Bilan Essai	
Rdt en extrait sec, % (1)	123,1
Déphasage ester/glycérine	**Non**
Rdt esters méthyliques, %	nd
Potentiel ester dans le tourteau, %	1,3
Teneur en matière grasse dans le tourteau, %MS	0,5
Rdt glycérine, %	nd
Perte en esters (valeur calculée), % (2)	nd

(1) Le rendement en extrait sec est le rapport fois 100 de l'extrait sec obtenu après évaporation du miscella sur la somme des quantités théoriques d'ester et de glycérine

(2) Perte ester = 100 – Rdt Ester – Pot. Ester Tourteau

Commentaires :

- il est à noter qu'après un double aplatissage, le flocon apparaît sous forme de feuillets très fins et très compacts (à priori avec une grande surface d'échange).

- au vu des résultats du tableau 2, il apparaît que dans les conditions de test, le flocon est très bien épuisé mais le mélange ne déphase pas. En outre, compte tenu de la valeur très élevée de l'extrait sec (123%), il semblerait qu'une fraction autre que lipidique soit entraînée dans le milieu. Aussi, nous suspectons fortement la présence de gommes naturelles aux propriétés gélifiantes caractéristiques du lesquerella. Ces dernières peuvent être présentes à hauteur de 10% dans la graine. Sur le plan chimique, ces gommes sont des polyols complexés par des cations divalents (Ca, Mg) et sont extractibles à l'eau. Par conséquent, ces gommes sont très certainement en partie solubles dans le méthanol. Aussi, afin de limiter l'extraction de ces gommes un simple aplatissage est préférable.

b- Simple aplatissage

L'essai a été réalisé dans les conditions suivantes :

1. Floconnage de la graine de lesquerella fraîche sur aplatisseur à rouleaux lisses.
2. Les flocons sont ensuite séchés 16h à 100°C.
3. Les flocons sont introduits dans la colonne de percolation.
4. La solution de soude méthanolique est alors circulée sur le lit pendant 30 minutes à 50°C.
5. Le miscella est ensuite soutiré et le lit de flocons est ensuite lavé par 5 lavages successifs par du méthanol à 50°C (5 minutes par lavage).
6. Le miscella est alors évaporé sous vide à 90°C sous 20 mbar pendant 5min.
7. L'ester et la glycérine sont séparés par centrifugation. Le rendement en ester est calculé sur la base de la masse d'ester obtenue versus la masse d'ester théorique attendue.
8. L'ester est ensuite lavé jusqu'à neutralité par ajout d'eau chaude et centrifugation, puis il est séché sous vide à 90°C 20 mbar pendant 5min. L'indice d'acide et la composition de cet ester sont alors mesurés.

Tableau 9 : Bilan massique du procédé de trituration réactive de la graine de lesquerella mono-aplatie

	ESSAI 10-E29
Aplatissage rouleaux lisses serrés	Oui
Second aplatissage rouleaux lisses serrés	**Non**
Séchage 100°C, 16h	Oui
Epaisseur flocon, mm	0,16 à 0,18
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	**0,6**
Rapport massique Méthanol / Graine	2
Bilan Essai	
Rdt en extrait sec, % (1)	**107,9**
Déphasage ester/glycérine	**Oui**
Rdt esters méthyliques, %	**83,7 (3)**
Potentiel ester dans le tourteau, %	2,3
Teneur en matière grasse dans le tourteau, %MS	1,1
Rdt glycérine, %	**469,3**
Perte en esters (valeur calculée), % (2)	14,0

(1) Le rendement en extrait sec est le rapport fois 100 de l'extrait sec obtenu après évaporation du miscella sur la somme des quantités théoriques d'ester et de glycérine

(2) Perte ester = 100 – Rdt Ester – Pot. Ester Tourteau

(3) Ester non lavé car forte émulsion

Commentaires :

- il est à noter que l'ester obtenu n'a pu être lavé. En présence d'eau, une émulsion très stable est formée. Le rendement de 83,7% semble très surestimé car l'ester est probablement pollué par des molécules émulsionnantes (glycérides ou gommes).

- de même, le rendement en glycérine a littéralement explosé (savons, gommes, sucres solubles, …).

- A noter que dans ces conditions, le tourteau reste correctement épuisé.

2- Influence de la quantité de catalyseur

Pour les essais suivants, la graine monoaplatie est utilisée.

Tableau 10 : Bilan massique du procédé de trituration réactive de la graine de lesquerella / Effet de la quantité de catalyseur

	ESSAI 10-E29	**ESSAI 10-E31**	**ESSAI 10-E30**
Aplatissage rouleaux lisses serrés	Oui	Oui	Oui
Séchage 100°C, 16h	Oui	Oui	Oui
Epaisseur flocon, mm	0,16 à 0,18	0,16 à 0,18	0,16 à 0,18
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	**0,6**	**0,5**	**0,4**
Rapport massique Méthanol / Graine	2	2	2
Bilan Essais			
Rdt en extrait sec, % (1)	**107,9**	**116,2**	**113,3**
Déphasage ester/glycérine	Oui	Oui	Oui
Rdt esters méthyliques, %	83,7 (3)	81,7	65,9
Potentiel ester dans le tourteau, %	**2,3**	**1,7**	**2,6**
Teneur en matière grasse dans le tourteau, %MS	1,1	0,8	1,2
Rdt glycérine, %	**469,3**	**453,5**	**574,2**
Perte en esters (valeur calculée), % (2)	14,0	16,6	**31,5**

(1) Le rendement en extrait sec est le rapport fois 100 de l'extrait sec obtenu après évaporation du miscella sur la somme des quantités théoriques d'ester et de glycérine

(2) Perte ester = 100 – Rdt Ester – Pot. Ester Tourteau

(3) Ester non lavé car forte émulsion

Commentaires :

- les rendements en esters produits en présence de 0,4 et 0,5% de catalyseur sont respectivement compris entre 83 et 66%.

- les rendements en glycérine sont toujours très élevés (>> 400%) soulignant la présence d'autres composés dans la fraction glycérineuse;

- dans les conditions des essais E29, E30 et E31, les tourteaux sont encore un peu chargés en matière grasse à l'exception de celui obtenu à l'essai 10-E31;

- au vu du tableau 5, il s'avère que les esters produits sont très chargés en glycérides, de l'ordre de 50%.

- de même, l'acidité des esters est très élevée (IA>5, tableau 11). L'activité transestérifiante est donc encore très insuffisante ;

- l'analyse de la coupe grasse indique une teneur en acide lesquerolique de 50% contre 52% dans l'huile mère de la graine (tableau 1).

Un essai comprenant une neutralisation des phases liquides a donc été réalisé.

Tableau 11 : Bilan analytique des esters

	Méthode	**ESSAI 10-E30**	**ESSAI 10-E31**
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	-	**0,4**	**0,5**
Indice d'acide (mg KOH/g)	EN 14104	6,1	5,1
Teneur en MonoGlycérides (%)	EN 14105	17,2	14,2
Teneur en DiGlycérides et TriGlycérides (%)		38,1	34,6

Commentaires :

Tableau 12 : Profils en acides gras des essais 10-E30 et 10-E31

	Méthode	**ESSAI 10-E30**	**ESSAI 10-E31**
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	-	**0,4**	**0,5**
Teneur en MeC16:0 (%)	FAME	1,6	1,6
Teneur en MeC16:1 (%)		0,7	0,7
Teneur en MeC18:0 (%)		2,4	2,4
Teneur en MeC18:1 (%)		18,9	18,6
Teneur en RM (%)		0,8	0,6

Teneur en MeC18:2 (%)		10,0	10,0
Teneur en MeC18:2-OH (%)		0,2	0,1
Teneur en MeC18:3 + MeC20:0 (%)		11,8	12,3
Teneur en MeC20:1 (%)		1,1	1,1
Teneur en LM (%)*		**50,1**	**50,0**
Teneur en MeC20:2-OH (%)		2,4	2,6

*** LM : Lesquérolate de méthyle**

3- Impact de la neutralisation du miscella sur la qualité finale des esters

Un essai de neutralisation a donc été réalisé sur un échantillon de miscella de l'essai 10-E31.

La neutralisation est réalisée comme suit :

1. Les liquides (miscella + lavages) sont réunis dans un ballon.
2. La quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser est ajoutée $m_{H2SO4}=0,2\% \times m_{ES\ non\ neutra}$.
3. Le méthanol est distillé à l'évaporateur rotatif. La neutralisation se déroule pendant la distillation.

Tableau 13 : Bilan massique du procédé de trituration réactive de la graine de lesquerella avec neutralisation des miscella

	ESSAI 10-E31	**ESSAI 10-E31 Neutra**
Aplatissage rouleaux lisses serrés	Oui	Oui
Séchage 100°C, 16h	Oui	Oui
Epaisseur flocon, mm	0,16 à 0,18	0,16 à 0,18
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	**0,5**	**0,5**
Rapport massique Méthanol / Graine	2	2
Neutralisation des miscella	**Non**	**Oui**
Bilan Essais		
Rdt en extrait sec, % (1)	**116,2**	**114,7**
Déphasage ester/glycérine	Oui	Oui
Rdt esters méthyliques, %	81,7	**80,1**
Potentiel ester dans le tourteau, %	1,7	1,7
Teneur en matière grasse dans le tourteau, %MS	0,8	0,8
Rdt glycérine, %	**453,5**	**451,5**
Perte en esters (valeur calculée), % (2)	16,6	18,2

(1) Le rendement en extrait sec est le rapport fois 100 de l'extrait sec obtenu après évaporation du miscella sur la somme des quantités théoriques d'ester et de glycérine

(2) Perte ester = 100 – Rdt Ester – Pot. Ester Tourteau

Commentaires :

- la neutralisation des miscella se traduit de la façon suivante :
  - aucun gain en esters,
  - aucun impact sur le rendement final en glycérine toujours très élevé (>> 400%),
  - aucun impact significatif sur les pertes en esters « hors tourteau » ;

- Au plan qualitatif1415), on note que la neutralisation des miscella n'a pas d'effet vraiment remarquable sur le % en glycérides toujours très important (45%) ainsi que sur l'acidité. De même, l'analyse de la coupe grasse indique une teneur en acide lesquerolique de 50% contre 52% dans l'huile mère (tableau 9).

Tableau 14 : Bilan analytique des esters (effet de la neutralisation des miscella)

	Méthode	**ESSAI 10-E31**	**ESSAI 10-E31 Neutra**
Indice d'acide (mg KOH/g)	EN 14104	**5,1**	**6,1**
Teneur en MonoGlycérides (%)	EN 14105	**14,2**	**16,5**
Teneur en DiGlycérides et TriGlycérides (%)		**34,6**	**29,1**

Tableau 15 : Profils en acides gras des essais 10-E31 et 10-E31neutralisé

	Méthode	**ESSAI 10-E31**	**ESSAI 10-E31 Neutra**
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	-	**0,5**	**0,5**
Teneur en MeC16:0 (%)	FAME	1,6	1,5
Teneur en MeC16:1 (%)		0,7	0,7
Teneur en MeC18:0 (%)		2,4	2,3
Teneur en MeC18:1 (%)		18,6	18,3
Teneur en RM (%)		0,6	0,7
Teneur en MeC18:2 (%)		10,0	9,9
Teneur en MeC18:2-OH (%)		0,1	0,1
Teneur en MeC18:3 + MeC20:0 (%)		12,3	12,0

Teneur en MeC20:1 (%)		1,1	1,1
Teneur en LM* (%)		**50,0**	**50,9**
Teneur en MeC20:2-OH (%)		2,6	2,6

*** LM : Lesquérolate de méthyle**

Trituration réactive en présence d'un cosolvant apolaire (hexane) – exemples selon l'invention

1- Influence de la quantité de catalyseur

Pour rappel, les essais ont été réalisés dans les conditions suivantes :

1. Floconnage de la graine de lesquerella fraîche sur aplatisseur à rouleaux lisses, en 1 seul applatissage).
2. Les flocons sont ensuite séchés 16h à 100°C.
3. Les flocons sont introduits dans la colonne de percolation.
4. La solution de soude dans le mélange méthanol/hexane (50/50) est alors circulée sur le lit pendant 30 minutes à 50°C.
5. Le miscella est ensuite soutiré et le lit de flocons est ensuite lavé par 5 lavages successifs par un mélange méthanol/hexane (50/50) à 50°C (5 minutes par lavage).
6. Le miscella est alors évaporé sous vide à 90°C sous 20 mbar pendant 5min.
7. L'ester et la glycérine sont séparés par centrifugation. Le rendement en ester est calculé sur la base de la masse d'ester obtenue versus la masse d'ester théorique attendue.
8. L'ester est ensuite lavé jusqu'à neutralité par ajout d'eau chaude et centrifugation, puis il est séché sous vide à 90°C 20 mbar pendant 5min. L'indice d'acide et la composition de cet ester sont alors mesurés.

Tableau 16 : Bilan massique du procédé de trituration réactive co-solvant de la graine de lesquerella - Effet de la quantité de catalyseur

	ESSAI 10-E45	**ESSAI 10-E46**	**ESSAI 10-E46Bis**	**ESSAI 10-E48**
Aplatissage rouleaux lisses serrés	Oui	Oui	Oui	Oui
Séchage 100°C, 16h	Oui	Oui	Oui	Oui
Epaisseur flocon, mm	0,16 à 0,18	0,16 à 0,18	0,16 à 0,18	0,16 à 0,18
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	**0,6**	**1,0**	**1,0**	**1,1**

Rapport massique Solvant / Graine	2	2	2	2
Bilan Essai				
Rdt en extrait sec, % (1)	**102,0**	**106,2**	**104,4**	**108,1**
Déphasage ester/glycérine	Oui	Oui	Oui	Oui
Rdt esters méthyliques, %	**98,4 (3)**	**74,8**	**82,6**	**83,6**
Potentiel ester dans le tourteau, %	**3,0**	**14,1**	**1,8**	**2,0**
Teneur en matière grasse dans le tourteau, %MS	1,1	4,3 (4)	0,7	0,8
Rdt glycérine, %	**137,2**	**419,6**	**321,6**	**356,4**
Perte en esters (valeur calculée), % (2)	-1,4	**11,1**	**15,6**	14,4

(1) Le rendement en extrait sec est le rapport fois 100 de l'extrait sec obtenu après évaporation du miscella sur la somme des quantités théoriques d'ester et de glycérine

(2) Perte ester = 100 – Rdt Ester – Pot. Ester Tourteau

(3) Ester difficile à laver car forte émulsion

(4) L'hypothèse de la formation d'un chemin préférentiel dans la colonne lors de la trituration est envisagée car le tourteau est très mal dégraissé. L'essai est donc refait et porte la référence 10-E46Bis.

Commentaires :

- les rendements en extrait sec restent supérieurs à 100% avec une amélioration notable à faible teneur en catalyseur (0,6%). Toutefois, le rendement maximal en esters de 98% à faible teneur en catalyseur (0,6%), lequel est corrélé à un rendement raisonnable en glycérine (137%), doit être pondéré : en effet, l'ester est difficile à laver (émulsions) de par la présence probable de gommes. Le rendement en esters de 98% est donc surestimé ;

- à plus forte teneur en catalyseur, les rendements en esters sont compris entre 74 et 84% et ces derniers sont plus aisément purifiables. Dans ces conditions, les rendements en glycérine sont plus élevés (>300%, chargées en gommes et/ou en savons). De même, les pertes en esters demeurent fortes (11-15%, saponification) alors que les tourteaux sont quant à eux généralement bien épuisés (<1% aux plus fortes teneurs en catalyseur) ;

- au plan qualitatif (tableau 17), à l'exception des esters produits à basse teneur en catalyseur, les esters sont encore un peu acides (IA ≈ 1) mais pour rappel, la graine initiale l'était significativement (IA = 4,5). Par comparaison, aux essais réalisés en

absence de co-solvant, la teneur en glycérides à fortement diminué (1,6 à 2,2%) mais ce résultat est aussi lié à la forte acidité de la graine ;

- l'analyse de la coupe grasse indique une valeur en acide lesquerolique proche de l'huile initiale pour les essais réalisés à forte teneur en catalyseur (tableau 15).

En conclusion, on évalue ensuite si une neutralisation des miscella ne permet pas d'accroître le rendement en ester d'un procédé avec co-solvant selon l'invention.

Tableau 17 : Bilan analytique des esters (impact de la quantité de catalyseur)

	Méthode	**ESSAI 10-E45**	**ESSAI 10-E46**	**ESSAI 10-E46Bis**	**ESSAI 10-E48**
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	-	**0,6**	**1,0**	**1,0**	**1,1**
Indice d'acide (mg KOH/g)	EN 14104	**2,1**	**0,7**	**0,9**	**0,7**
Teneur en MonoGlycérides (%)	EN 14105	nd (1)	1,4	**2,0**	**1,7**
Teneur en DiGlycérides et TriGlycérides (%)		nd (1)	0,2	**0,2**	**0**

(1) Lors des lavages une forte émulsion a été observée, ce qui laisse penser que la conversion n'a pas été totale et qu'il reste encore beaucoup de glycérides.

Tableau 18 : Profils en acides gras des essais 10-E45, 10-E46, 10-E46Bis et 10-E48

	Méthode	**ESSAI 10-E45**	**ESSAI 10-E46**	**ESSAI 10-E46Bis**	**ESSAI 10-E48**
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	-	**0,6**	**1,0**	**1,0**	**1,1**
Teneur en MeC16:0 (%)	FAME	1,9	1,9	1,8	1,9
Teneur en MeC16:1 (%)		0,8	0,8	0,8	0,8
Teneur en MeC18:0 (%)		2,4	2,4	2,3	2,4
Teneur en MeC18:1 (%)		18,8	18,7	18,9	18,9
Teneur en RM (%)		0,6	0,7	0,6	0,9
Teneur en MeC18:2 (%)		10,5	10,3	10,3	10,4
Teneur en MeC18:2-OH (%)		0,2	0,1	0,3	0,2
Teneur en MeC18:3 + MeC20:0 (%)		11,7	11,5	11,7	10,4
Teneur en MeC20:1 (%)		1,0	1,0	1,0	1,1
Teneur en LM *(%)		**49,6**	**50,3**	**51,6**	**52,4**
Teneur en MeC20:2-OH (%)		2,4	2,4	2,4	2,4

*** LM : Lesquérolate de méthyle**

2- Impact de la neutralisation des miscella sur la qualité finale des esters

Un essai de neutralisation a donc été réalisé sur un échantillon de miscella de l'essai.

La neutralisation est réalisée comme suit :

1. Les liquides (miscella + lavages) sont réunis dans un ballon.
2. La quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser est ajoutée $m_{H2SO4}=0,2\% \times m_{ES\ non\ neutra}$.
3. Le méthanol est distillé à l'évaporateur rotatif. La neutralisation se déroule pendant la distillation.

Tableau 19 : Bilan massique de l'essai 10-E48 avec et sans neutralisation des miscella

	ESSAI 10-E48	**ESSAI 10-E48 Neutra**
Aplatissage rouleaux lisses serrés	Oui	Oui
Séchage 100°C, 16h	Oui	Oui
Epaisseur flocon, mm	0,16 à 0,18	0,16 à 0,18
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	**1,1**	**1,1**
Rapport massique Solvant / Graine	2	2
Neutralisation des miscella	**Non**	**Oui**
Bilan Essais		
Rdt en extrait sec, % (1)	**108,1**	**105,6**
Déphasage ester/glycérine	Oui	Oui
Rdt esters méthyliques, %	**83,6**	**87,7**
Potentiel ester dans le tourteau, %	**2,0**	**2,0**
Teneur en matière grasse dans le tourteau, %MS	0,8	0,8
Rdt glycérine, %	**356,4**	**287,1**
Perte en esters (valeur calculée), % (2)	14,4	10,3

(1) Le rendement en extrait sec est le rapport fois 100 de l'extrait sec obtenu après évaporation du miscella sur la somme des quantités théoriques d'ester et de glycérine

(2) Perte ester = 100 – Rdt Ester – Pot. Ester Tourteau

Commentaires :

- la neutralisation des miscella permet d'améliorer sensiblement le rendement en esters (83,6→87,7%) ainsi que la glycérine laquelle est moins chargée en impuretés ;

- les pertes en esters « hors tourteau » sont aussi diminuées (14,4→10,3%) ;

- au plan qualitatif (tableau 20), les esters ont gagné en acidité (IA=0,7→1,7) mais sont moins chargés en glycérides (0,8%). Enfin, le traitement neutralisant des miscella n'induit aucune modification vraiment notable de la teneur en acide lesquérolique des esters finaux (tableau 18).

Tableau 20 : Bilan analytique des esters (effet de la neutralisation des miscella)

	Méthode	**Essai 10-E48**	**Essai 10-E48 Neutra**
Indice d'acide (mg KOH/g)	EN 14104	**0,7**	**1,7**
Teneur en MonoGlycérides (%)	EN14105	**1,7**	**0,8**
Teneur en DiGlycérides et TriGlycérides (%)		**0,0**	**0,0**

Tableau 21 : Profils en acides gras de l'essai 10-E48 avec et sans neutralisation

	Méthode	**Essai 10-E48**	**Essai 10-E48 Neutra**
Teneur en MeC16:0 (%)	FAME	1,9	1,8
Teneur en MeC16:1 (%)		0,8	0,7
Teneur en MeC18:0 (%)		2,4	2,4
Teneur en MeC18:1 (%)		18,9	18,8
Teneur en RM (%)		0,9	0,6
Teneur en MeC18:2 (%)		10,4	10,1
Teneur en MeC18:2-OH (%)		0,2	0,1
Teneur en MeC18:3 + MeC20:0 (%)		10,4	11,8
Teneur en MeC20:1 (%)		1,1	1,1
Teneur en LM* (%)		**52,4**	**52,0**
Teneur en MeC20:2-OH (%)		2,4	2,3

*** LM : Lesquérolate de méthyle**

3- Impact de la quantité d'acide engagée au cours de l'étape de neutralisation des miscella

Tableau 22 : Bilan massique de l'essai 10-E46Bis (sans neutralisation) et des essais « 10-E57 » réalisés avec neutralisation des miscella

	ESSAI 10-E46Bis	**ESSAI 10-E57-1**	**ESSAI 10-E57-2**
Aplatissage rouleaux lisses serrés	Oui	Oui	Oui
Séchage 100°C, 16h	Oui	Oui	Oui
Epaisseur flocon, mm	0,16 à 0,18	0,16 à 0,18	0,16 à 0,18
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	**1,0**	**1,0**	**1,0**

Rapport massique Solvant / Graine	2	2	2
Neutralisation des miscella	Non	**Oui**	**Oui**
H2SO4, % extrait sec non neutralisé	**0**	**0,25**	**0,50**
Bilans Essais			
Rdt en extrait sec, % (1)	**104,4**	**104,7**	**104,2**
Déphasage ester/glycérine	Oui	Oui	Oui
Rdt esters méthyliques, %	82,6	**86,1**	**88,3**
Potentiel ester dans le tourteau, %	**1,8**	**1,2**	**1,2**
Teneur en matière grasse dans le tourteau, %MS	0,7	0,5	0,5
Rdt glycérine, %	**321,6**	**290,2**	**262,7**
Perte en esters (valeur calculée), % (2)	**15,6**	12,7	10,5

(1) Le rendement en extrait sec est le rapport fois 100 de l'extrait sec obtenu après évaporation du miscella sur la somme des quantités théoriques d'ester et de glycérine

(3) Perte ester = 100 – Rdt Ester – Pot. Ester Tourteau

Commentaires :

- lorsque la quantité d'acide engagé dans l'étape de neutralisation des miscella augmente, on observe les effets suivants :

- le rendement en esters augmente jusqu'à atteindre une valeur de environ 88%
- le rendement en glycérine diminue jusqu'à atteindre une valeur de environ 262%
- les pertes en esters « hors tourteau » diminuent (15,6→10,5%)

Tableau 23 : Bilan analytique des esters (effet de la neutralisation des miscella)

	Méthode	**ESSAI 10-E46Bis**	**ESSAI 10-E57-1**	**ESSAI 10-E57-2**
Neutralisation	-	**Non**	**Oui**	**Oui**
H2SO4, % extrait sec non neutralisé	-	**0**	**0,25**	**0,50**
Indice d'acide (mg KOH/g)	EN 14104	**0,9**	**1,5**	**4,0**
Teneur en MonoGlycérides, (%)	EN14105	**2,0**	**1,2**	**1,4**
Teneur en DiGlycérides et TriGlycérides (%)		**0,2**	**0,1**	**0,0**

Commentaires :

- lorsque la quantité d'acide engagé dans l'étape de neutralisation des miscella augmente, on observe au plan qualitatif les incidences suivantes (tableaux 23 et 24):

- l'acidité des esters finaux tend à croître (IA = 0,9→4,0)

- la teneur en glycérides des esters est améliorée par la neutralisation mais demeure inchangée dans le domaine d'apport en H_2SO_4 étudié. La neutralisation des miscella n'a aucune incidence sur la teneur en acide lesquérolique des esters finaux, laquelle reste proche de celle de l'huile de la graine (tableau 24).

Tableau 24 : Profils en acides gras (effet de la neutralisation des miscella)

	Méthode	**ESSAI 10-E46Bis**	**ESSAI 10-E57-1**	**ESSAI 10-E57-2**
Neutralisation	-	**Non**	**Oui**	**Oui**
Teneur en MeC16:0 (%)	FAME	1,8	1,7	1,7
Teneur en MeC16:1 (%)		0,8	0,7	0,8
Teneur en MeC18:0 (%)		2,3	2,4	2,3
Teneur en MeC18:1 (%)		18,9	18,7	18,4
Teneur en RM (%)		0,6	0,4	1,0
Teneur en MeC18:2 (%)		10,3	10,1	10,0
Teneur en MeC18:2-OH (%)		0,3	0,2	0,2
Teneur en MeC18:3 + MeC20:0 (%)		11,7	11,7	11,7
Teneur en MeC20:1 (%)		1,0	0,9	1,0
Teneur en LM* (%)		**51,6**	**52,4**	**52,3**
Teneur en MeC20:2-OH (%)		2,4	2,3	2,1

*** LM : Lesquérolate de méthyle**

Trituration réactive en présence d'éthanol seul (sans co-solvant) – exemples comparatifs

1- Influence de la quantité de catalyseur

Pour rappel, le mode opératoire est le suivant :

1. Floconnage de la graine de lesquerella fraîche sur aplatisseur à rouleaux lisses.
2. Les flocons sont ensuite séchés 16h à 100°C.
3. Les flocons sont introduits dans la colonne de percolation.
4. La solution de soude éthanolique est alors circulée sur le lit pendant 30 minutes à 50°C.

5. Le miscella est ensuite soutiré et le lit de flocons est ensuite lavé par 5 lavages successifs par d'éthanol à 50°C (5 minutes par lavage).

6. Le miscella est alors évaporé sous vide à 90°C sous 20 mbar pendant 5min.

7. L'ester et la glycérine sont séparés par centrifugation. Le rendement en ester est calculé sur la base de la masse d'ester obtenue versus la masse d'ester théorique attendue.

8. L'ester est ensuite lavé jusqu'à neutralité par ajout d'eau chaude et centrifugation, puis il est séché sous vide à 90°C 20 mbar pendant 5min. L'indice d'acide et la composition de cet ester sont alors mesurés.

Tableau 25 : Bilan massique du procédé de trituration réactive de la graine de lesquerella en présence d'éthanol - Effet de la quantité de catalyseur

	ESSAI 10-E50	**ESSAI 10-E55**
Aplatissage rouleaux lisses serrés	Oui	Oui
Séchage 100°C, 16h	Oui	Oui
Epaisseur flocon, mm	0,16 à 0,18	0,16 à 0,18
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	**1,0**	**0,6**
Rapport massique Ethanol / Graine	2	2
Bilan Essai		
Rdt en extrait sec, % (1)	**90,6**	**97,7**
Déphasage ester/glycérine	**Non**	Oui
Rdt esters, %	**nd**	**70,6**
Potentiel ester dans le tourteau, %	7,6	6,0
Teneur en matière grasse dans le tourteau, %MS	3,3	2,5
Rdt glycérine, %	**nd**	**384,3**
Perte en esters (valeur calculée), % (2)	**92,4**	**23,4**

(1) Le rendement en extrait sec est le rapport fois 100 de l'extrait sec obtenu après évaporation du miscella sur la somme des quantités théoriques d'ester et de glycérine

(2) Perte ester = 100 – Rdt Ester – Pot. Ester Tourteau

Commentaires :

- en présence uniquement d'éthanol, les extraits secs sont nettement diminués vs méthanol (<<100%). Mais des gommes restent entraînées : absence de déphasage (essai 10-E50) ou encore fortes pertes en esters (essai 10-E55, >23%)

- en présence uniquement d'éthanol, le rendement en esters est de environ 70% et les tourteaux sont mal épuisés (2,5 à 3,3% de MG résiduelle) ;

- au plan qualitatif (tableaux 26 et 27), en présence uniquement d'éthanol, les esters obtenus sont peu acides (IA << 1) mais encore chargés en glycérides (3%). Par ailleurs, la teneur en AL de ces esters n'est que très peu modifiée (tableau 27).

Tableau 26 : Bilan analytique des esters (effet de la teneur en catalyseur)

	Méthode	**Essai 10-E50**	**Essai 10-E55**
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	-	**1,0**	**0,6**
Indice d'acide (mg KOH/g)	EN 14104	nd (1)	**0,5**
Teneur en MonoGlycérides (%)	EN14105	nd (1)	**3,0**
Teneur en DiGlycérides et TriGlycérides (%)		nd (1)	**0,0**

(1) Aucun ester n'a été obtenu

Tableau 27 : Profils en acides gras des essais 10-E50 et 10-E55

	Méthode	**Essai 10-E50**	**Essai 10-E55**
Teneur en catalyseur (vs flocon), %	-	**1,0**	**0,6**
Teneur en EtC16:0 (%)	FAME	nd (1)	1,9
Teneur en EtC16:1 (%)		nd (1)	0,7
Teneur en EtC18:0 (%)		nd (1)	2,7
Teneur en EtC18:1 (%)		nd (1)	20,3
Teneur en RE (%)		nd (1)	0,6
Teneur en EtC18:2 (%)		nd (1)	10,6
Teneur en EtC18:2-OH (%)		nd (1)	0,1
Teneur en EtC18:3 + EtC20:0 (%)		nd (1)	11,7
Teneur en EtC20:1 (%)		nd (1)	1,0
Teneur en LM* (%)		nd (1)	**50,3**
Teneur en EtC20:2-OH (%)		nd (1)	2,0

(1) Aucun ester n'a été obtenu

*** LM : Lesquérolate de méthyle**

En conclusion, par rapport au méthanol seul, l'éthanol seul n'apporte pas d'amélioration significative du procédé.

Conclusion des essais de trituration réactive :

Les principales conclusions de ces essais sont les suivantes :

- le procédé optimal requiert un flocon obtenu par un simple aplatissage (1 seul passage dans l'aplatisseur) ;

- le procédé conduisant au meilleur rendement en ester requiert un mélange « alcool - co-solvant » (ici méthanol-hexane) ainsi qu'une étape de neutralisation des miscella à l'acide sulfurique ;

- à partir d'une graine à 29% d'huile acide (IA>4) et dans les conditions suivantes (cf essai 10-E48 « neutra ») :

- teneur en catalyseur (vs flocon) = 1,1%
- rapport volumique méthanol/hexane = 1
- rapport massique solvant / flocon (pré-séché à 110°C, 16h) = 2
- conditions de neutralisation du miscella : 0,2% acide sulfurique vs % extrait sec du miscella avant neutralisation.

Le rendement en esters est d'environ 88% avec **un tourteau relativement bien épuisé en sortie de procédé (% MG=0,8)** et des **pertes en esters (« hors tourteau) de 10% environ**. Il est à ce stade possible de retraiter la glycérine pour augmenter le rendement global en esters du procédé.

Au plan qualitatif et malgré une graine initialement fortement acide, les esters obtenus sont encore un peu acides (IA = 1,7), appauvris en glycérides (0,8% mono) et de teneur en acide lesquerolique enrichie par rapport à celles de l'huile de la graine.

Analyse des tourteaux :

Tableau 1B : comparaison de la composition de la graine de Lesquerella, des tourteaux issus des procédés de trituration réaction et non réactive selon l'invention, et d'un tourteau de soja

Matières	**Graine entière**	**Tourteau Réactif**	**Tourteau Non Réactif**	**Tourteau soja 48**
Essai	-	**10E48**	**10E47**	-
Humidité résiduelle, %	7,4	1,4	1,1	12,0
Matière grasse, % MB	27,1	0,8	0,9	2,0
Cendres minérales, % MB	6,8	7,9	6,3	6,3
Cendres minérales corrigées, % MB*	*6,8*	*6,3*	*6,3*	*6,3*
Cellulose, % MB	14,2	17,6	18,1	5,3
Amidon, % MB	3,3	3,1	3,2	-
Protéines, % MB	**31,0**	**32,2**	**31,0**	**45,7**
Acides aminés, % MB				
Lysine***	1,4	1,4	1,5	1,3
Méthionine***	0,3	0,4	0,4	**0,6**
Méthionine + Cystine	0,8	1,0	1,0	**1,2**
Tryptophane***	nd**	nd**	nd**	0,6

Phénylalanine* **	0,9	1,1	1,1	2,4
Leucine* **	1,4	1,7	1,7	3,6
Isoleucine	0,8	0,9	0,9	2,0
Valine* **	1,0	1,2	1,2	2,2
Thréonine* **	1,1	1,2	1,2	0,8
Histidine	0,5	0,6	0,6	?
Arginine	1,5	1,8	2,1	?
Tyrosine	nd**	nd**	nd**	1,7
Isoleucine* **	0,8	0,9	0,9	2,1
Arginine	1,8	2,1	2,1	?
Glycine	1,2	1,3	1,3	?
Acide aspartique	1,5	1,8	2,1	?
Sérine	1,2	1,3	1,3	?
Acide glutamique	3,1	3,7	3,8	?
Proline	1,5	1,6	1,7	?
Alanine	1,5	1,8	2,1	?
Acides aminés non quantifiés****	9,1	9,8	8,0	-

* prise en compte du sodium apporté par le catalyseur
** nd non déterminé
*** acides aminés essentiels
**** tyrosine, tryptophane

On note qu'environ 30% des acides aminés ne sont pas identifiés (9,1% en relatifs) par la méthode de dosage utilisée. Ces acides aminés pourraient être le tryptophane et la tyrosine, acides aminés demandant des méthodes spécifiques d'extraction et de quantification. Compte tenu de la part importante d'acides aminés non identifiés, il se peut que le Lesquerella présentent par ailleurs des acides aminés tout à fait atypiques.

Dans le tableau 1B, sont comparés un tourteau de soja 48 (produit standard du marché), la graine entière de Lesquerella ainsi que les tourteaux issus des procédés optimisés de trituration réactive et non réactive selon l'invention. Aussi, il ressort les éléments suivants :

Les tourteaux déshuilés et déshydratés de Lesquerella issus du procédé selon l'invention présentent des teneurs en protéines supérieures à 30%. Aussi, les 2 tourteaux sont plus faiblement chargés que les valeurs attendues après séchage et délipidation (31-32% contre 48% théoriques). Cet écart peut provenir de la présence dans les tourteaux d'azote non protéique en quantité significative (nitrates ou nitrites) ou encore d'une solubilisation des protéines dans le miscella. Cette dernière hypothèse semble la plus probable puisque les protéines du lesquerella sont plus solubles en milieu basique. Evangelista & coll (2009) (M.P. Hojilla-Evangelista, R.L. Evangelista, Industrial Crops and Products, 29 (2009) 466-472) ont en effet montré une plus grande solubilité (dans

l'eau) des protéines du lesquerella à pH 10 et évoquent une protéolyse à des pH supérieurs à 10. Compte tenu de l'effet bien connu de l'éthanol comme agent dénaturant et solubilisant des protéines on peut supposer qu'il existe une fraction protéique extractible à l'éthanol (méthanol), voire même des protéines en partie protéolysées en présence de soude.

De fait, pour le lesquerella, contrairement à un procédé classique à l'hexane, le procédé de trituration réactive et non réactive n'induit donc pas de concentration des protéines.

Le procédé de trituration réactive ou non réactive n'induit pas de bouleversement important de l'aminogramme. On observe cependant un enrichissement des tourteaux en quelques acides aminés (alanine, acide glutamique, méthionine + cystine, leucine, phénylalanine, valine, acide aspartique, arginine) ;

Par comparaison à un tourteau de soja, celui de lesquerella est moins riche en protéines (31% versus 45%). Il est aussi au regard des concentrations relatives, moins riche en acides aminés essentiels, en particulier cystine et méthionine. Celui de lesquerella est plus concentré en cellulose et amidon ;

En outre, les tourteaux issus des exemples (ci-dessus) de procédés selon l'invention contiennent moins de 1% en poids d'éléments anti-nutritionnels.

La teneur élevée en gommes de la graine de lesquerella (15%) est mise en évidence au cours des essais de trituration réactive et non réactive selon l'invention. Le procédé selon l'invention confirme l'intérêt de valoriser ces gommes qui présentent des propriétés proches des gommes xanthanes et arabiques.

Exemples d'étape d'enrichissement du lesquerolate de méthyle par extraction liquide/liquide

L'objectif de cette étape est de concentrer le lesquérolate de méthyle obtenu à la sortie d'un procédé de trituration réactive.

Mode opératoire :

L'étape d'enrichissement du lesquerolate de méthyle (LM) mise en œuvre au cours de ces essais est analogue à celle décrite dans la demande de brevet WO 2010/084276 relative à la concentration du ricinoléate de méthyle. Dans les essais suivants, l'hexane a été utilisé en tant que co-solvant (solvant apolaire). Le solvant polaire est constitué de méthanol hydraté (de teneur variable en eau selon les essais).

1. 5g LM + 30mL apolaire + 15 mL polaire → Φ lourde 1 + Φ légère 1

2. Φ légère 1 + 15mL polaire → Φ lourde 2 + Φ légère 2
3. Φ lourde 1 + Φ lourde 2 + 30mL apolaire → Φ lourde 3 + Φ légère 3
4. Φ lourde 3 + 30mL apolaire → Φ lourde 4 + Φ légère 4

Etape de concentration :

1. Φ lourde 4 → fraction polaire
2. Φ légère 2 + Φ légère 3 + Φ légère 4 → fraction apolaire

Essai d'extraction n°1 par le Méthanol **90% :**

Tableau 1C: Bilan analytique des esters issus de l'extraction n°1

	Matière première	Phase Lourde Essai 1	Phase Légère Essai 1
Solvant polaire		Methanol 90%	Methanol 90%
Solvant apolaire		Hexane	Hexane
Rdt massique, %		3,5	96,5
Rdt extraction LM, %		**3,9**	**95,1**
Indice d'acide	0,72	nd	0,89
MeC16:1 (%)	0,5	0,1	0,5
MeC16 (%)	1,3	0,2	1,4
MeC18 :2 (%)	9,1	1,1	9,6
MeC18 :1 (%)	23,5	0,8	24,8
Me C18 :0 (%)	1,8	0,1	1,9
Me C20:0 (%)	0,9	0,1	1,0
Me C20:1 (%)	1,0	0,0	0,9
MeC18 :1-OH (%)	0,3	0,4	0,3
MeC20 :1-OH (%)	**60,3**	**67,5**	**59,4**
MonoGlycéride (%)	**1,7**	**29,8**	**0,8**
DiGlycéride (%)	0,1	0,0	0,0
TriGlycéride (%)	0,0	0,0	0,0

Commentaires

- Au cours de cet essai d'extraction liquide-liquide, le rendement d'extraction du LM est d'environ 4% ;
- De façon identique à ce que nous avions déjà observé avec le ricin, les monoglycérides se concentrent fortement dans la phase méthanolique (>29%) et de fait, sont à une teneur plus faible dans la phase légère que dans l'ester de départ ;
- Au cours de cet essai, la teneur en LM évolue de 60,3% à 67,5% dans la phase lourde polaire ;

- On essaye de diminuer le taux d'hydratation du méthanol afin d'accroître le rendement d'extraction du LM.

Essai d'extraction n°2 par le Méthanol **95% :**

Tableau 2C: Bilan analytique des esters issus de l'extraction n°2

	Matière première	Phase Lourde Essai 2	Phase Légère Essai 2
Solvant polaire		Methanol 95%	Methanol 95%
Solvant apolaire		Hexane	Hexane
Rdt massique, %		16,5	83,5
Rdt extraction LM, %		**25,4**	74,8
Indice d'acide	0,72	nd	1,12
MeC16:1 (%)	0,5	0,1	0,6
MeC16 (%)	1,3	0,1	1,6
MeC18 :2 (%)	9,1	0,6	11,7
MeC18 :1 (%)	23,5	0,3	27,5
Me C18 :0 (%)	1,8	0,1	2,2
Me C20:0 (%)	0,9	0,0	1,1
Me C20:1 (%)	1,0	0,0	0,7
MeC18 :1-OH (%)	0,3	0,2	0,3
MeC20 :1-OH (%)	**60,3**	**92,9**	**54,0**
MonoGlycéride (%)	**1,7**	**5,8**	**0,8**
DiGlycéride (%)	0,1	0,0	0,1
TriGlycéride (%)	0,0	0,0	0,0

Commentaires

- Au cours de cet essai d'extraction liquide-liquide, le rendement d'extraction du LM est nettement accru (4% → > 29%) lorsque le taux d'hydratation du méthanol est diminué de 5 points ;

- Au cours de cet essai, la teneur en LM évolue de façon spectaculaire de 60,3% à 92,9% dans la phase lourde polaire ;

- les monoglycérides sont quant à eux ramenés à une teneur de 5,8% dans la phase méthanolique ;

- aussi, nous avons poursuivi la diminution du taux d'hydratation du méthanol afin d'accroître encore le rendement d'extraction du LM.

Essai d'extraction n°3 par le Méthanol **97%**

Dans cet essai, nous avons changé de lot de matière première. L'ester mis en œuvre est moins chargé en monoglycérides que le précédent.

Tableau 3C: Bilan analytique des esters issus de l'extraction n°3

	Matière première	Ester Lourd Essai 3	Ester Léger Essai 3
Solvant polaire		Methanol 97%	Methanol 97%
Solvant apolaire		Hexane	Hexane
Rdt massique, %		21,3	78,7
Rdt extraction LM, %		**33,7**	66,7
Indice d'acide	1,68	nd	1,42
MeC16:1 (%)	0,5	0,0	0,6
MeC16 (%)	1,4	0,1	1,7
MeC18 :2 (%)	8,1	0,7	13,4
MeC18 :1 (%)	25,2	1,9	28,3
Me C18 :0 (%)	1,8	0,1	2,4
Me C20:0 (%)	0,9	0,0	1,2
Me C20:1 (%)	0,9	0,0	0,7
MeC18 :1-OH (%)	0,3	0,2	0,3
MeC20 :1-OH (%)	**60,5**	**95,6**	**51,3**
MonoGlycéride (%)	**0,8**	**1,5**	**0,7**
DiGlycéride (%)	0,0	0,0	0,2
TriGlycéride (%)	0,0	0,0	0,0

Commentaires

- Au cours de cet essai d'extraction liquide-liquide, le rendement d'extraction du LM est encore accru (25% → > 33%) lorsque le taux d'hydratation du méthanol est diminué à 3% ;

- Au cours de cet essai, la teneur en LM évolue de façon moins spectaculaire qu'à l'essai précédent (+ 30 point de LM vs + 32% précédemment) ;

- la teneur en monoglycérides dans l'ester extrait redevient raisonnable à 1,5%.

Essai d'extraction n°4 par le Méthanol **98%**

Tableau n°4: Bilan analytique des esters issus de l'extraction n°4

	Matière première	Ester Lourd Essai 4	Ester Léger Essai 4
Solvant polaire		Methanol 98%	Methanol 98%
Solvant apolaire		Hexane	Hexane
Rdt massique, %		24,4	75,6
Rdt extraction LM, %		**36,7**	65,1

Indice d'acide	1,68	nd	1,40
MeC16:1 (%)	0,5	0,1	0,6
MeC16 (%)	1,4	0,2	1,6
MeC18 :2 (%)	8,1	1,4	14,3
MeC18 :1 (%)	25,2	4,0	26,6
Me C18 :0 (%)	1,8	0,2	2,4
Me C20:0 (%)	0,9	1,7	0,7
Me C20:1 (%)	0,9	0,1	1,2
MeC18 :1-OH (%)	0,3	0,2	0,3
MeC20 :1-OH (%)	60,5	**90,9**	**52,1**
MonoGlycéride (%)	0,8	**1,4**	**0,7**
DiGlycéride (%)	0,0	0,0	0,0
TriGlycéride (%)	0,0	0,0	0,0

Commentaires

- Au cours de cet essai d'extraction liquide-liquide, le rendement d'extraction du LM est encore accru (> 36%) lorsque le taux d'hydratation du méthanol atteint 2% ;

- Au cours de cet essai, la teneur en LM dans l'ester extrait est de environ 91%, soit plus de 30 points que la matière première de départ ;

- la teneur en monoglycérides dans l'ester extrait reste stable à 1,4%.

L'ensemble de ces essais démontre la faisabilité d'un procédé d'extraction liquide-liquide en vue d'obtenir un ester concentré en acide lesquerolique (>90%).
Cet ester concentré peut éventuellement être utilisé pour produire une huile synthétique enrichie en acides hydroxylés.

En définitive, le procédé selon l'invention améliore à la fois l'extractibilité des lipides et des esters des graines de lesquerella. Il parvient en particulier à concentrer efficacement l'acide lesquerolique.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'extraction à partir de graines de lesquerella ayant un taux d'acidité inférieur à 6 mg KOH/g, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- une étape i) de conditionnement des graines comprenant une seule opération d'aplatissage et au moins une opération de séchage des graines;
- une étape ii) de mise en contact des graines conditionnées avec un mélange d'alcool léger anhydre et de co-solvant dans des conditions de température et de durée suffisantes pour extraire une huile brute comprenant des phospholipides et des gommes d'une part et obtenir un tourteau déshuilé d'autre part.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape ii) est suivie d'une étape iii) de séparation des gommes de l'huile brute, de préférence par centrifugation, pour obtenir une huile dégommée.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel l'étape iii) est suivie d'une étape iv) de séparation des phospholipides de l'huile dégommée par raffinage de l'huile dégommée.

4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel le raffinage de l'huile comprend au moins une des étapes suivantes :

- démucilagination à l'acide phosphorique, et/ou
- désodorisation sous vide, et/ou
- décoloration sur des terres décolorantes.

5. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le mélange de l'étape ii) comprend en outre un catalyseur basique dans des conditions de température et de durée suffisantes pour extraire et transestérifier simultanément l'huile et obtenir des esters d'acides gras et du glycérol d'une part, et un tourteau d'autre part.

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel le rapport massique catalyseur/(alcool-co-solvant)/graines est compris dans la gamme 0,001 à 0,1/1 à 10/1, de préférence dans la gamme de 0,011 à 0,1/1 à 10/1.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6 dans lequel le catalyseur basique est la soude.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7 dans lequel les esters et le glycérol sont séparés par centrifugation.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel les esters sont lavés jusqu'à neutralité selon les étapes suivantes : ajout d'eau chaude, centrifugation, puis séchage sous vide à une température comprise entre 80 et 100°C et sous une pression comprise dans la gamme allant de 10 à 30 mbar.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9 comprenant en outre au moins une étape d'extraction liquide/liquide desdits esters utilisant de l'alcool léger à contre-courant du co-solvant, conduisant à l'obtention d'une phase alcool enrichie en esters d'acide lesquérolique, et d'une phase co-solvant contenant les autres esters d'acides gras.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le diamètre des graines utilisées est inférieur à 1 mm.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel les graines utilisées à l'étape i) sont des graines fraîches n'ayant pas subi de préchauffage.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel l'opération d'aplatissage est effectuée au moyen d'un aplatisseur mécanique à rouleaux lisses.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel l'opération de séchage est effectuée à une température comprise entre 80 et 120°C, de préférence entre 90 et 110°C.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans lequel l'opération de séchage de graines aplaties de l'étape i) est réalisée rapidement après aplatissage, en moins d'une heure, de préférence après 5 à 10 minutes, à une

température suffisante pour réduire le taux d'humidité des graines à 2% en poids ou moins.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel le rapport massique (alcool-cosolvant)/graines est compris dans la gamme allant de 1 à 10.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 dans lequel l'étape ii) comprend les étapes suivantes :
- percolation en 3 à 9 étages du mélange à contre-courant des graines, à une température allant de 30 à 75°C, de préférence à environ 40°C, pendant 15 à 60 minutes, de préférence 20 à 40 minutes, puis
- séparation et récupération d'un tourteau et d'un miscella liquide,
- élimination du mélange d'alcool et de cosolvant du miscella, par évaporation dudit mélange à une température comprise entre 80 et 100°C sous une pression comprise dans la gamme de 10 à 30 mbar.

18. Procédé selon la revendication 17 dans lequel l'étape ii) comprend en outre une étape de lavage du tourteau avec le mélange alcool/cosolvant, ledit lavage étant réalisé par au moins 3 lavages successifs à une température comprise dans la gamme de 30 à 50°C.

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel l'étape ii) comprend en outre une étape de neutralisation du miscella à l'aide d'un acide fort, tel que l'acide sulfurique, la teneur en acide représentant de 0,1 à 1% par rapport à l'extrait sec du miscella avant neutralisation.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 dans lequel les étapes i) et ii) sont réalisées en continu.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 dans lequel le rapport volumique alcool léger / co-solvant est compris dans la gamme de 0,5 à 2.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 dans lequel l'alcool léger est le méthanol et le co-solvant est l'hexane.

23. Huile brute de lesquerella obtenue selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle contient au moins 50% en poids d'acide lesquérolique, au moins 0,5% de phospholipides à chaine hydroxylée, et au moins 0,5% de gommes.

24. Esters obtenus selon le procédé de l'une quelconque des revendications 5 à 10, dans lesquels la teneur en Lesquerolate de méthyle est supérieure à 52%.

25. Tourteau déshuilé obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce qu'il comprend :

- moins de 3 % d'huile, de préférence moins de 1 % d'huile
- au moins 20% en poids de cellulose et/ou d'amidon, et
- moins de 1% en poids d'éléments anti-nutritionnels,

sur le poids total du tourteau.

26. Utilisation du tourteau selon la revendication 25 dans l'alimentation animale.

27. Gommes de Lesquerella obtenues selon le procédé de la revendication 2, caractérisées en ce qu'elles sont partiellement liposolubles et ont un taux d'acidité supérieur à 5 mg KOH/g.

28. Phospholipides de Lesquerella obtenus selon le procédé de l'une quelconque des revendications 2 ou 3, caractérisés en ce qu'ils comportent au moins une chaîne hydroxylée.

29. Dispositif industriel pour mettre en œuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce qu'il comprend au moins :

- un moyen de conditionnement de graines de lesquerella selon l'étape i), et
- un moyen de mise en contact des graines conditionnées avec un mélange d'alcool léger anhydre et de co-solvant selon l'étape ii), le dit moyen de mise en contact comprenant en outre une arrivée de catalyseur basique mise en circulation ou interrompue selon la demande respectivement d'ester lesquerolique ou d'huile de lesquerella.

PROCEDE « HUILE » (10 E 47)

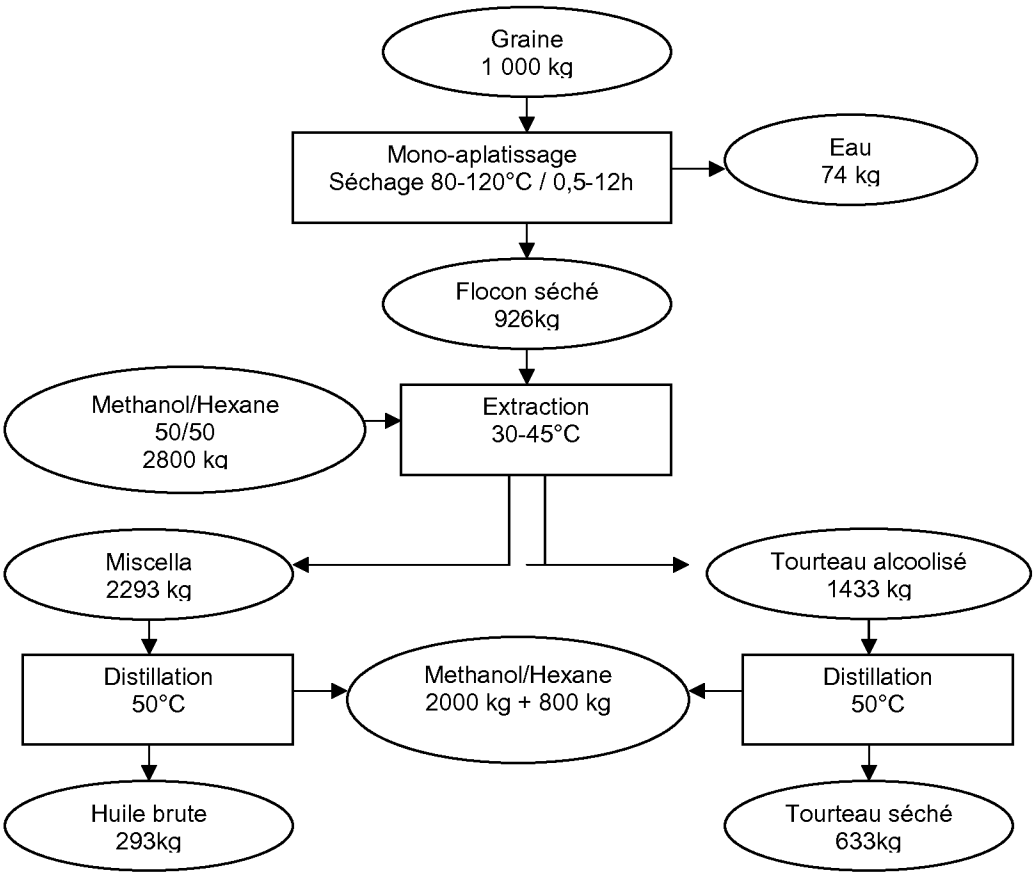


Figure 1

PROCEDE « ESTER » (10 E 48)

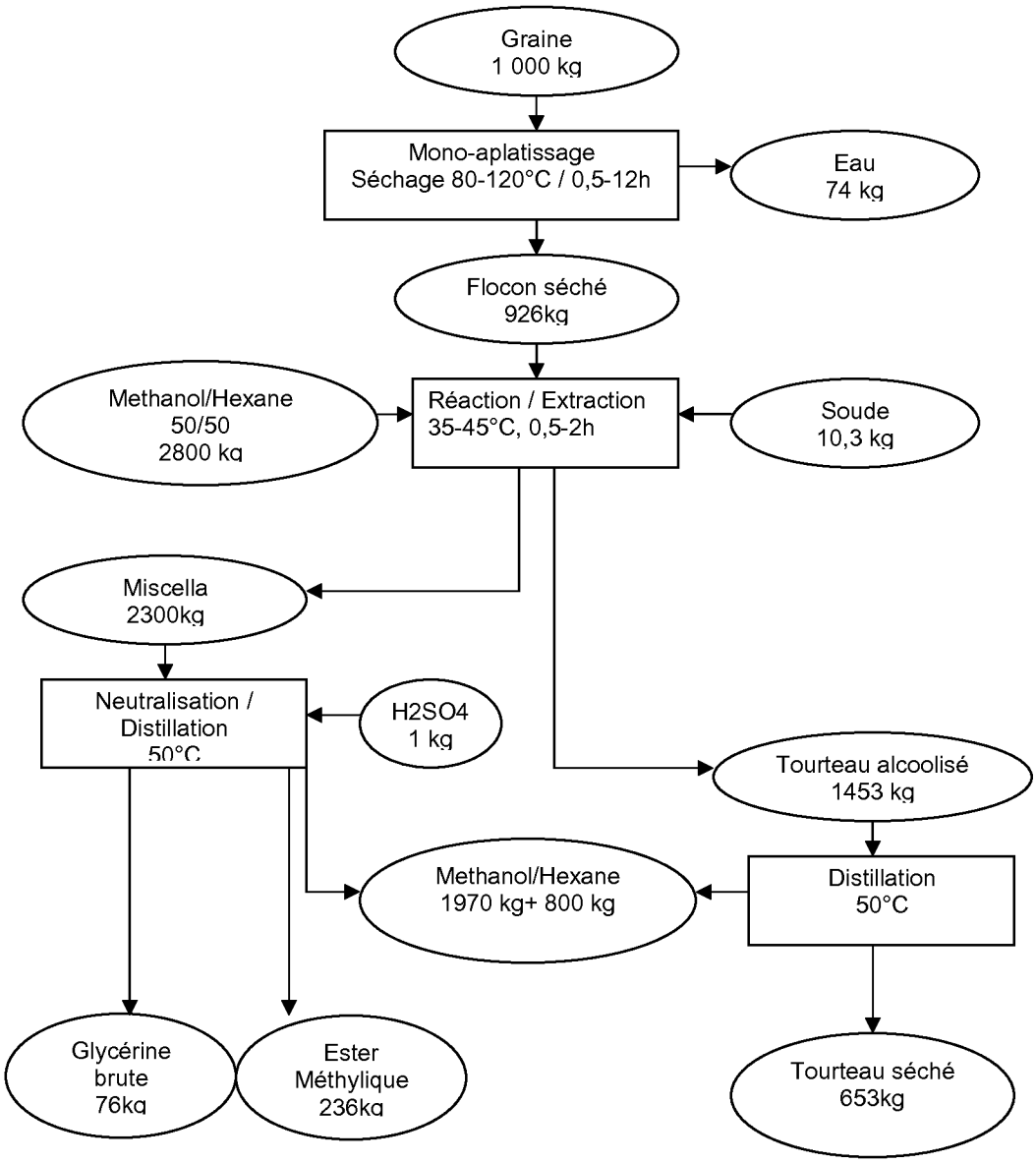


Figure 2