

Module: valorisation des sous produits agroalimentaires

Unité d'enseignement Découverte (UED 1)

Crédits : 2 Coefficient : 1

[Objectifs de l'enseignement](#) Cette matière est conçue pour mettre l'étudiant au courant de l'effet des sous produits des IAA sur le pouvoir polluant de l'environnement et ce fait, l'étudiant apprendra les méthodes de valorisation de ses sous produits et le moyen de rentabilisation

Connaissances préalables recommandées : L'appréhension de cette matière nécessite des connaissances sur la biochimie alimentaire, la microbiologie alimentaires et les TIAA

Présenté par Mr DAI RI Sofiane

Module: valorisation des sous produits agroalimentaires

Contenu de la matière

- Traitement et valorisation des eaux usées urbaines et industrielles
 - Valorisation des sous produits de la transformation des fruits et légumes
 - Valorisation des sous produits des fromageries
 - Valorisation des sous produits des abattoirs
 - Valorisation des sous produits des sucreries
 - Valorisation des sous produits des meuneries
 - Valorisation des sous produits de pêche
 - Valorisation des sous produits des huileries
 - Valorisation des sous produits des papeteries
 - Autres : La biomasse végétale-Production de protéines d'organismes unicellulaires

Mode d'évaluation : Examen écrit



Définition: Secteur agroalimentaire ?

Secteur agroalimentaire



Ensemble d'entreprise qui participent à la production de produits alimentaires **finis**.

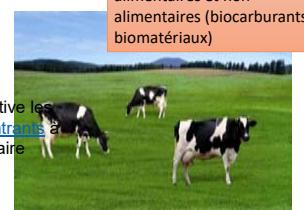
Industrie agroalimentaire (IAA)

qui transforment des matières premières issues de l'agriculture, de l'élevage ou de la pêche en produits alimentaires destinés essentiellement à la consommation humaine.

Agriculture

élève les animaux, cultive les plantes et fournit les intrants à l'industrie agroalimentaire

Agro-industrie ? = produits alimentaires et non alimentaires (biocarburants, biomatériaux)



Les Industrie agroalimentaires ?

On distingue généralement plusieurs grandes familles d'activités dans l'industrie agroalimentaire :

- 1.Industrie de la vie
- 2.Fabrication de produits alimentaires élaborés
- 3.Fabrication de produits à base de céréales
- 4.Fabrication d'huiles, de corps gras et de margarines
- 5.Industrie sucrière
- 6.Fabrication de produits alimentaires divers (champignons en boite: lachine est le 1^{er} exportateur mondial)
- 7.Fabrication de boissons et alcool



- En France, l'industrie agroalimentaire est le premier secteur d'activité en termes de chiffre d'affaires
- IAA= argent, économie, chômage
- IAA= sécurité alimentaire: satisfaire la demande en aliments dans le monde
- Le nombre IAA évoluent constamment



IAA, pollution, environnement et réglementation ?

- De nouveaux décrets et lois pour lutter contre la pollution industrielle:

Chaque entreprise est responsable de ses déchets

- L'industriel est contraint de réduire ses déchets et de les éliminer avant leur rejet dans la nature
- L'élimination et les traitements des déchets sont chers : un cout pour l'entreprise
- L'industriel pose la question suivante: comment puis protéger l'environnement et tirer profits de mes déchets ? Comment valoriser mes déchets ?



Les techniques de transformation et les formes d'activités les plus couramment utilisées dans IAA?

A. Réception et préparation des matières

- A.1 Manutention et stockage des matières
- A.2 Trier / cribler, calibrer, décortiquer équeuter / égrapper et parer
- A.3 Peler
- A.4 Laver
- A.5 Décongeler

B. Réduction de taille, mixtion et formage

- B.1 Couper, découper en tranches, trancher, émincer, dépulper et presser
- B.2 Mixer / mélanger, homogénéiser et concher
- B.3 Broyer / moudre et écraser
- B.4 Former/mouler et extruder

C. Techniques de séparation

- C.1 Extraction
- C.2 Des ionisation
- C.3 Affinage
- C.4 Centrifugation et décantation
- C.5 Filtrage
- C.6 Séparation membranaire
- C.7 Cristallisation
- C.8 Enlèvement des acides gras libres (AGL) par neutralisation

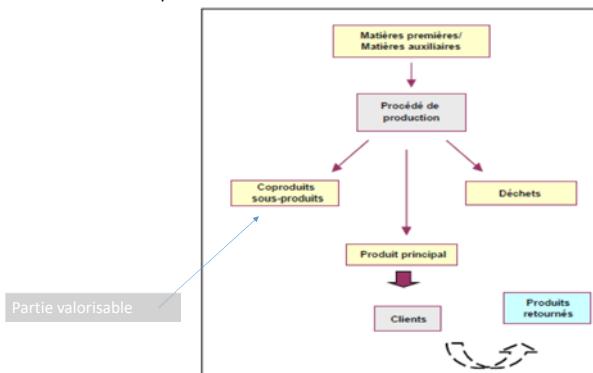
D. Technologie de transformation des produits

- D.1 Trempage
- D.2 Dissolution
- D.3 Solubilisation / alcalisation
- D.4 Fermentation
- D.5 Coagulation
- D.6 Germination
- D.7 Saumurage / salaison et macération
- D.8 Fumage

Eaux usées, Déchets
(pollutions)

IAA, pollution, environnement et réglementation ?

Le secteur agroalimentaire fait la distinction entre les produits principaux, les coproduits, les sous-produits, les produits retournés et les déchets. C'est le produit principal qui détient la plus grande valeur économique.



Quelques définitions ?

Un coproduit est un matériau intentionnellement et inévitablement créé au cours du même procédé et en même temps que le produit principal. Un produit principal et un coproduit, chacun d'eux est apte à une utilisation directe à des fins particulières.

Exemple:

- le gluten de blé, la farine de gluten de Mais
- la pulpe de fruit, l'eau concentrée de fruit, les fibres de pommes de terre, les protéines de pommes de terre, l'eau de pomme de terre
- Coproduits de la fabrication du fromage** : lactosérum (ou petit-lait)
- Coproduits de la production du sucre** : pulpes de betterave, mélasse

Un sous-produit est un matériau résiduel apparu pendant la fabrication d'un produit. Il peut être utilisé lui-même à titre de substitut effectif d'un produit ou peut servir d'ingrédient dans un autre procédé de fabrication pour créer un produit différent, par exemple les boues et résidus issus de la filtration.

Les produits retournés sont les produits renvoyés par les détaillants et grossistes faute de ne pas se conformer aux spécifications ou parce que leur durée de conservation a expiré.

Entre produit et sous produit: question d'objectif



Figues de barbarie



Industrie de production d'une huile de cactus
Produit: graines (pépins)



Valorisation des sous produits alimentaires

Définition

- Par valorisation, on entend toute **transformation de résidus** ou de **sous-produits industriels** alimentaires en vue de **les réintroduire** sur le marché à titre de **nouveaux ingrédients** ou comme **nouveaux produits**.
- La valorisation de sous-produits et de résidus agroalimentaires représente **une option économique attrayante** pour les entreprises, puisqu'elle permet de **réduire ou éliminer** leurs **coûts** de disposition des résidus, tout en générant un **deuxième revenu**.



Traitements et valorisation des eaux usées

De l'eau domestique à l'eau usée ?

Définition:

- Les **eaux usées**, aussi appelées « effluents liquides » ou « **eaux polluées** », sont constituées de toutes les eaux de nature à contaminer les milieux dans lesquels elles sont déversées.
- Ces eaux sont généralement formées du sous-produit d'une utilisation humaine, soit domestique, soit industrielle, d'où l'usage de l'expression « **eaux usées** ».

Utilisation domestique de l'eau

- Hygiène
- Lavage

Utilisation industrielle de l'eau

- refroidir et nettoyer
- En tant que matière première, spécialement dans l'industrie des boissons
- En tant qu'eau processuelle, par exemple pour laver les matières premières, intermédiaires et les produits
- A cuire, à dissoudre ...

Quelques données sur la consommation en eau ?

- ✓ Besoin constant en eau
- ✓ Ressource en eau devient un enjeu majeur à l'avenir

Tableau 6 – Comparaison des usages de l'eau entre continents

Continent	Usage		
	Domestique (%)	Industriel (%)	Agricole (%)
Afrique	7	5	88
Europe	13	54	33
Asie	6	8	86
Monde	10	20 (1)	70

(1) Industriel : 14 % production d'énergie + 6 % industrie.
Attention, le même m^3 d'eau peut être utilisé plusieurs fois après un traitement approprié ; en particulier, les eaux de refroidissement des centrales et quasi intégralement restituées aux rivières (sauf un peu d'évaporation) avec seulement une augmentation de température de quelques degrés.

Tableau 7 – Évolution de la demande en eau à l'échelle mondiale

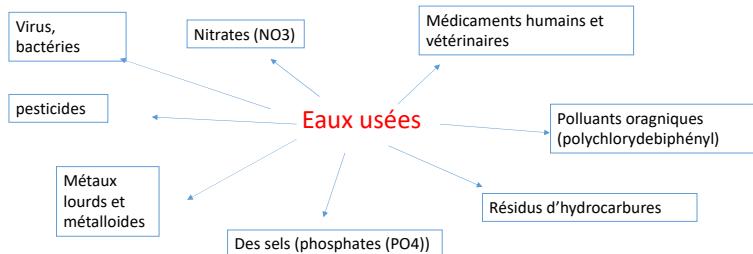
Repartition des besoins mondiaux en eau	1900	2000	2025 (prévisions)
Agriculture.....(km ³)		2 700	3 200
Industrie.....(km ³)		800	1 100
Domestique.....(km ³)		400	700
Total.....(km ³)	580	3 900	5 000
Population.....(milliards d'habitants)	1,6	6,2	7,9
.....m ³ /an/habitant	359	633	652



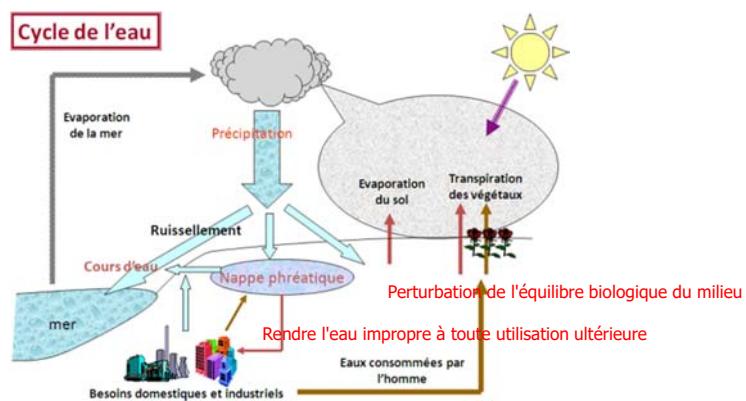
Rationaliser la consommation d'eau
Traiter les eaux usées et les réutiliser....

Les constituants présents dans les eaux usées ?

- Les eaux usées peuvent contenir des polluants ou produits indésirables, que l'épuration de l'eau cherchera à [biodégrader](#) réduire et/ou éliminer.



Cycle de l'eau et contamination de la nappe phréatique ?



Indicateurs de la qualité d'eau ?

Les indicateurs de qualité les plus courants sont:
DCO, DBO5 et MES

[La demande biologique en oxygène \(DBO5\)](#) : La demande biochimique en oxygène (DBO) est la quantité d'[oxygène](#) nécessaire pour oxyder les matières organiques (biodégradables) par voie biologique (oxydation des matières organiques biodégradables par des bactéries).

- Elle permet d'évaluer la fraction biodégradable de la charge polluante carbonée des eaux usées.
- Elle est en général calculée au bout de 5 jours à 20 °C et dans le noir. On parle alors de **DBO5**.

Indicateurs de la qualité d'eau ?

la demande chimique en oxygène (DCO): La demande chimique en oxygène (DCO) est la consommation en dioxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées.

➤ La DCO est une des mesures principales des effluents pour les normes de rejet. Elle est beaucoup utilisée en France. La réglementation en particulier l'arrêté ministériel du 2/2/1998 précise que la valeur soit de plafonnée lors d'un rejet dans le milieu naturel à 300 mg/l (si le flux est inférieur à 100 kg/j) et à 125 mg/l quand le flux est supérieur à 100 kg/j.

$$\text{Biodégradabilité} = \frac{\text{DCO}}{\text{DBO}_5}$$

Si ce rapport est inférieur à 2,5, l'effluent sera considéré comme biodégradable, sinon il sera en partie réfractaire aux procédés d'épuration biologique.

Indicateurs de la qualité d'eau ?

la demande chimique en oxygène (DCO): La demande chimique en oxygène (DCO) est la consommation en dioxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées.

➤ La DCO est une des mesures principales des effluents pour les normes de rejet. Elle est beaucoup utilisée en France. La réglementation des ICPE en particulier l'arrêté ministériel du 2/2/1998 précise que la valeur soit de plafonnée lors d'un rejet dans le milieu naturel à 300 mg/l (si le flux est inférieur à 100 kg/j) et à 125 mg/l quand le flux est supérieur à 100 kg/j.

les matières en suspension (MES): La notion de **matière en suspension** (ou MES) désigne l'ensemble des matières solides insolubles visibles à l'œil nu présentes dans un liquide. Plus une eau en contient, plus elle est dite turbide:

N.B. Ces paramètres sont mesurés dans les eaux usées en entrée de traitement ainsi que sur les eaux après traitement. Leurs abattements nous donnent le rendement de l'épuration des eaux.

Indicateur de la qualité d'eau ?

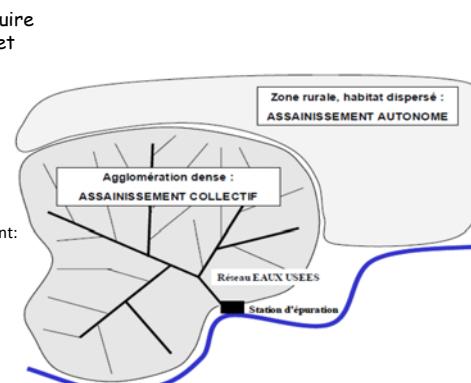
Cas d'analyse une eau usée

Type	unité	réseau d'assainissement	milieu naturel
DBO5	mg/l	800	30 – 100
DCO	mg/l	2000	125 – 300
MES	mg/l	600	35 – 150
CrVI	mg/l	0,1	0,1
CrIII	mg/l	0,5	0,5
Hg	mg/l	0,05	0,05
Cd	mg/l	0,2	0,2
Cyanures	mg/l	0,1	0,1
N total	mg/l	150	10-30
HC totaux	mg/l	10	10
...			

Procédé de traitements des eaux usées urbaines et industrielles ?

Traiter une eau : réduire sa toxicité chimique et biologique aux norme la réglementations ai leur rejet ou leur réutilisation.

- Type d'assainissement: intensité du rejet)



LES STATIONS D'EPURATION ET LES PROCEDES DE TRAITEMENT

Une station d'épuration se compose de plusieurs étapes de traitement que nous regroupons en trois catégories

- **la chaîne de traitement de l'eau** : elle regroupe la chaîne des procédés qui dépolluent l'eau usée,
- **la chaîne de traitement des boues** : elle conditionne les boues en vue de leur élimination et de leur valorisation éventuelle,

Traitement des eaux usées

La dépollution des eaux usées se décompose en quatre étapes :

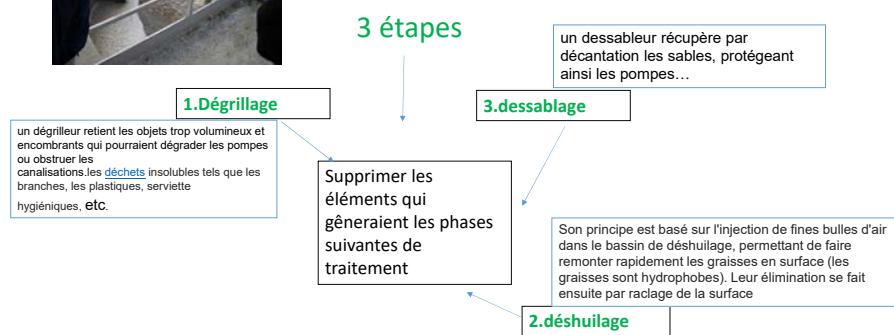
- Les prétraitements
- Le traitement primaire
- Le traitement secondaire
- Le traitement tertiaire



Traitement des eaux usées

Les prétraitements

3 étapes



L'eau usée continue son voyage...

Traitement des eaux usées Traitement primaire

Traitement primaire=simple décantation dans des bassins

- Éliminer les matières en suspension (environ 60%)
- Réduire environ 30 % de la demande biologique en oxygène (DBO) et 30 % de la demande chimique en oxygène (DCO).

Le traitement primaire des eaux usées domestiques tend à disparaître en France avec la généralisation du traitement secondaire à boues activées qui comporte déjà une étape de décantation.



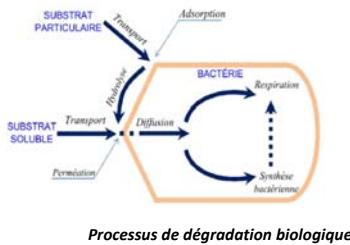
Formation de boues primaires

Chaine d'épuration des boues

L'eau usée continue son voyage...

Traitement des eaux usées Traitement secondaire

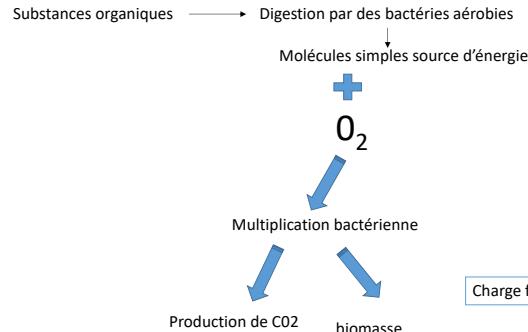
- traitement secondaire se fait le plus couramment par voie biologique
- consiste à éliminer les composés organiques tels que **sucres, graisses** et **protéines**
- Consiste à éliminer la pollution phosphorée et azotées
- Les bactéries responsables de la dégradation des composés organiques sont hétérotrophes.
- Pour accélérer la dégradation des composés organiques, il faut apporter artificiellement **de l'oxygène dans les eaux usées= aération**



L'eau usée continue son voyage...

Traitement des eaux usées Traitement secondaire

1. Traitement de la pollution carbonée



- DBO et DCO
 - Il faut maintenir un bon équilibre entre la pollution organique et la biomasse
- Charge massique/volumique = charge de la pollution (DBO ou DCO)/concentration de la biomasse

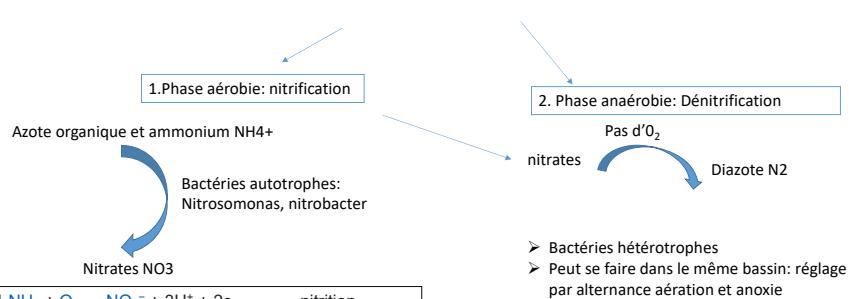
Charge faible est conseillée: 0,07 < C_m < 0,15

0,4 < C_v < 0,7

L'eau usée continue son voyage...

Traitement des eaux usées Traitement secondaire

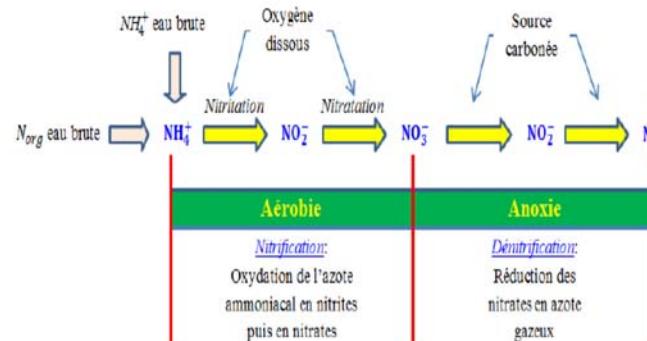
2. Traitement de la pollution azotée



- la cinétique plus lente de la nitritation: se fait dans des ouvrages en très faible charge.

Traitement des eaux usées Traitement secondaire

2. Traitement de la pollution azotée



Traitement des eaux usées Traitement secondaire

3. Traitement de la pollution phosphorée: dé phosphatation

- La seule voie d'élimination du phosphore consiste à le concentrer dans les boues

biologique



chimique



Phosphore est sous forme

Minérale

- Les sels d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) pouvant s'ioniser en $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} selon le pH
- les polyphosphates.

organique

- Le phosphore organique est présent dans les acides nucléiques (ADN, ARN), l'ATP et les phosphoprotéines.

Traitement des eaux usées Traitement secondaire

3. Traitement de la pollution phosphorée: dé phosphatation

A. Voie biologique



Bactérie (acinetobacter) Stress continu Aérobiose/anaérobiose

Relargage : en anaérobiose

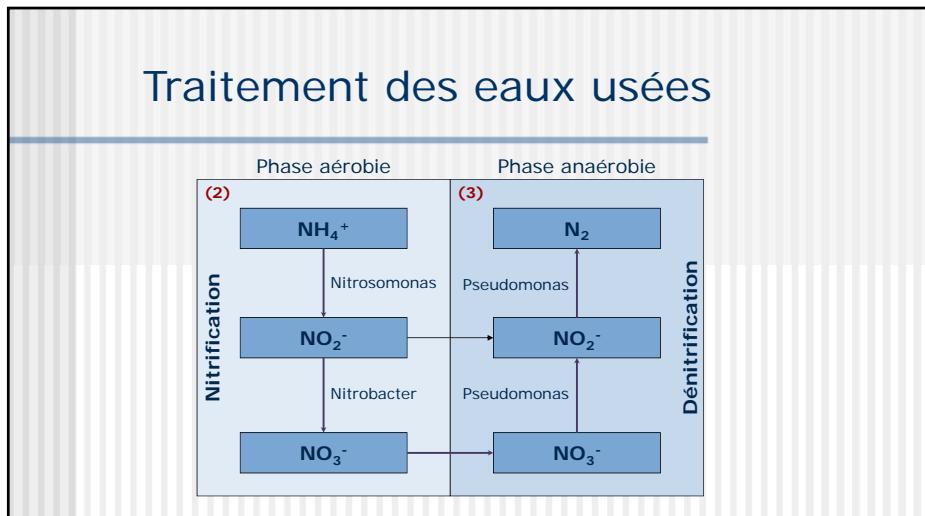
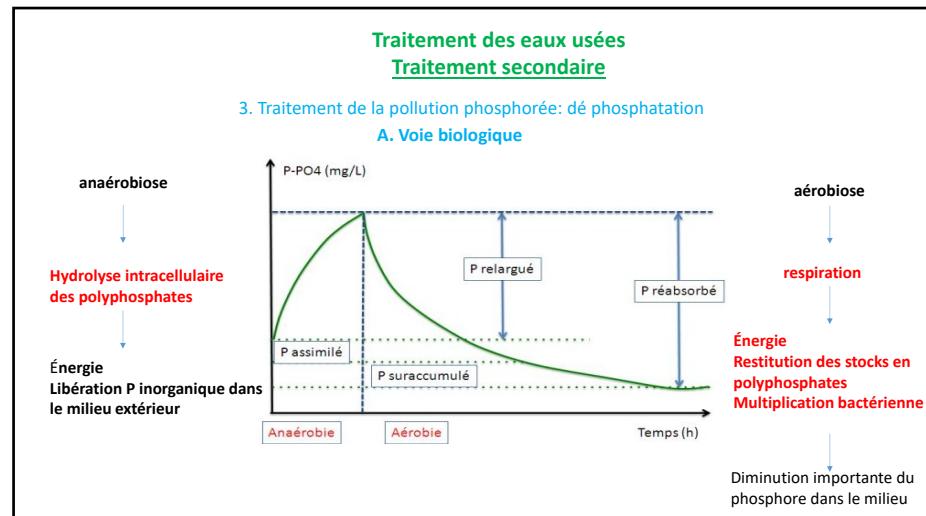


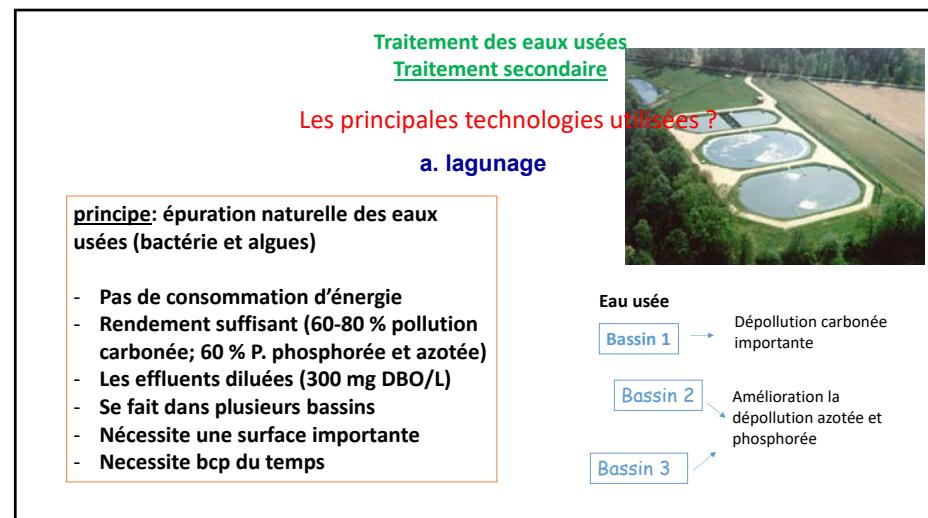
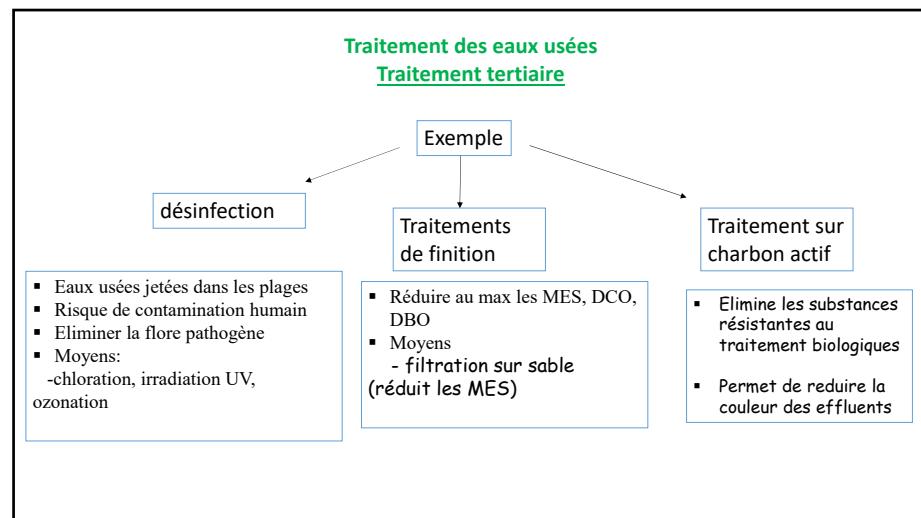
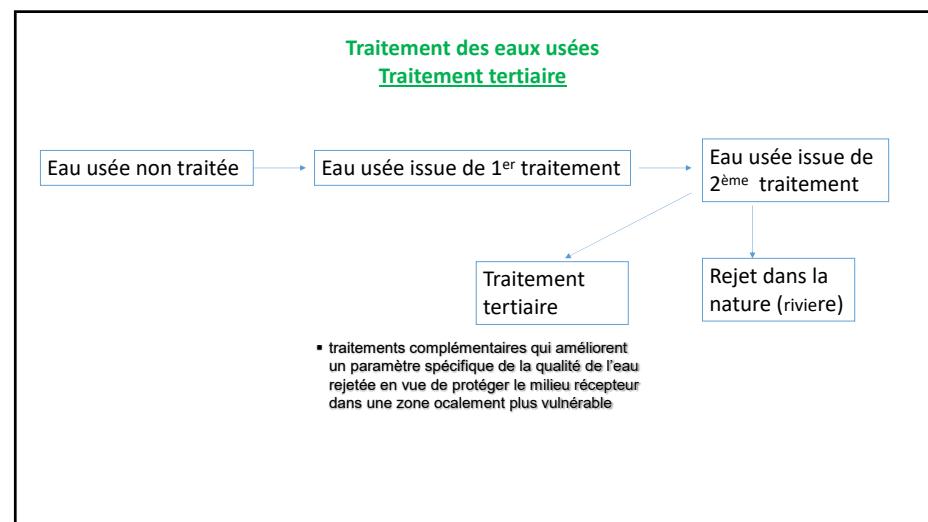
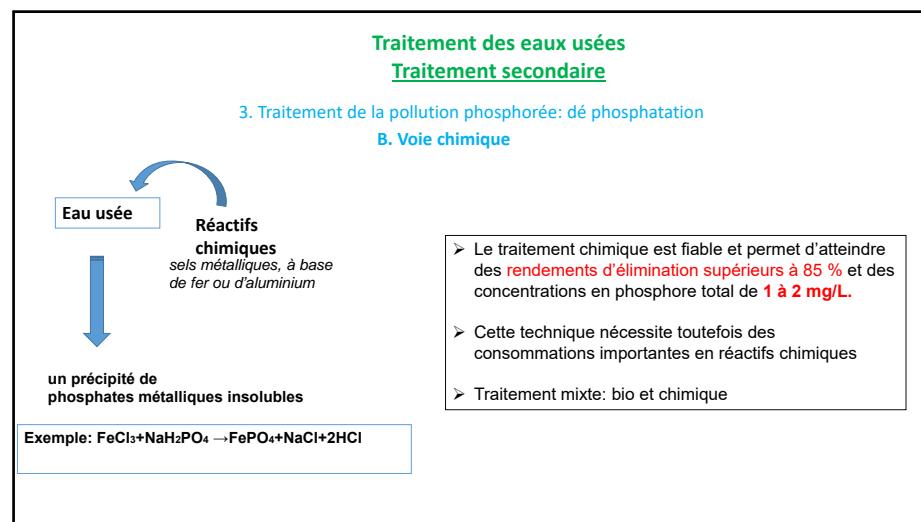
Bactérie Assimilation (bioaccumulation) : en aérobiose



Forte réassimilation

- Nécessite des bactéries déphosphatantes PAOs (« phosphorus accumulating organisms »)
- Stockage sous forme de polyphosphates
- Élimination: 60-70%
- Nécessite des réglages délicats





Les principales technologies utilisées (en traitement secondaire)?

b. Procédé de traitement par boues activées

➤ L'un des procédés les plus utilisés

➤ Le procédé à boues activées fait appel à un traitement biologique. Il a quatre objectifs

- éliminer la pollution carbonée (matières organiques) ;
- éliminer une partie de la pollution azotée ;
- fixer le phosphore dans la matière décantée ;

➤ Ce traitement est généralement mis en œuvre dans un bassin à boues activées qui est un réacteur biologique, alimenté en continu et aéré

- Aération en surface par des turbines
- dans le fond par des procédés de rampe de distribution de bulles d'air

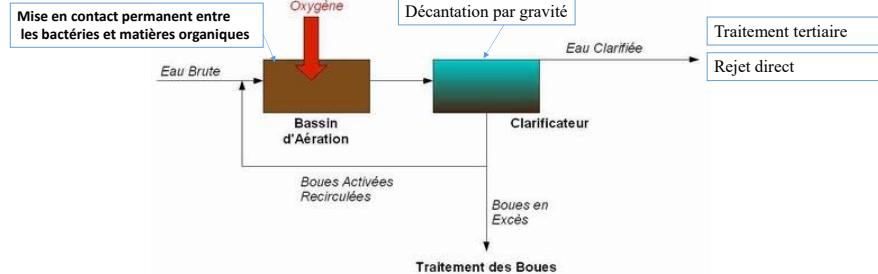
Boue activée= culture bactérienne=biomasse

Traitement des eaux usées Traitement secondaire

Les principales technologies utilisées ?

b. Procédé de traitement par boues activées

principe:



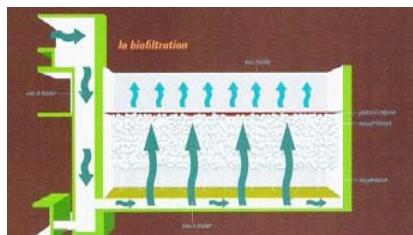
Traitement des eaux usées Traitement secondaire

Les principales technologies utilisées ?

C. Bio filtration

principe: utilisation d'un biofiltres (billes de polystyrène)

- Procédé à cultures fixées: bactéries fixées sur les billes et formation d'un biofilm compact
- Double action
 - dépollution carbonée, azotée et phosphorée
 - filtration de l'eau
- Oxygénation (distribution d'air)
- consomme bcp d'énergie

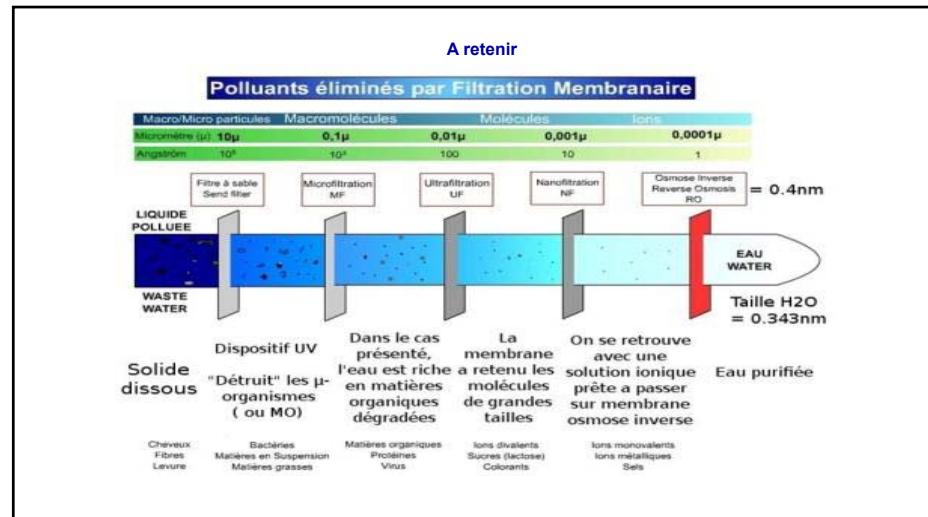
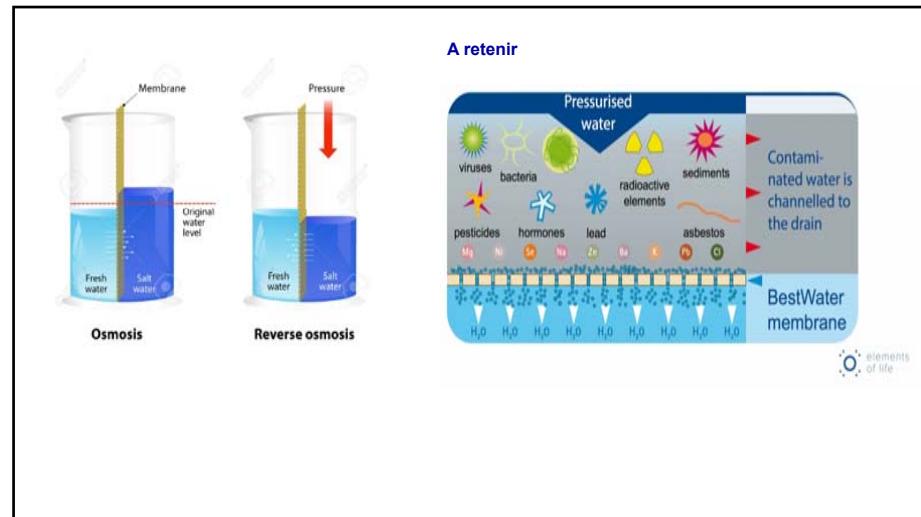
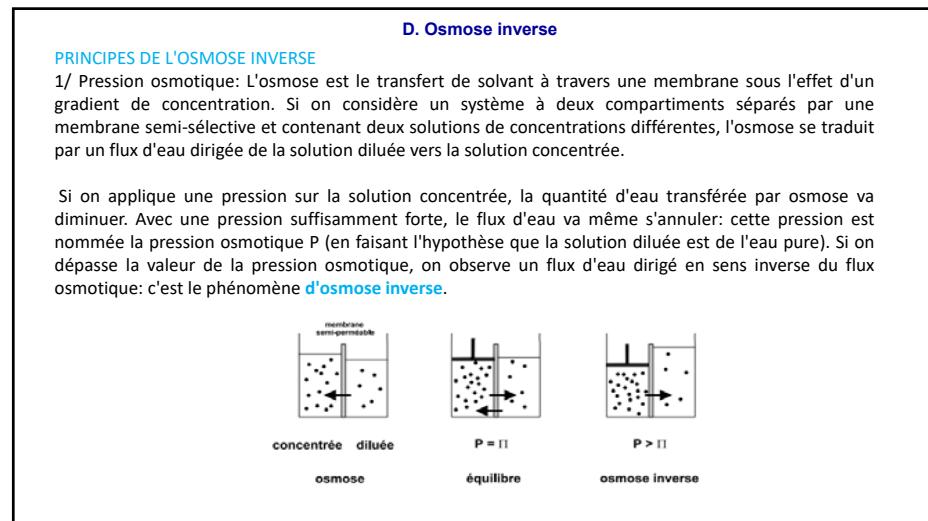
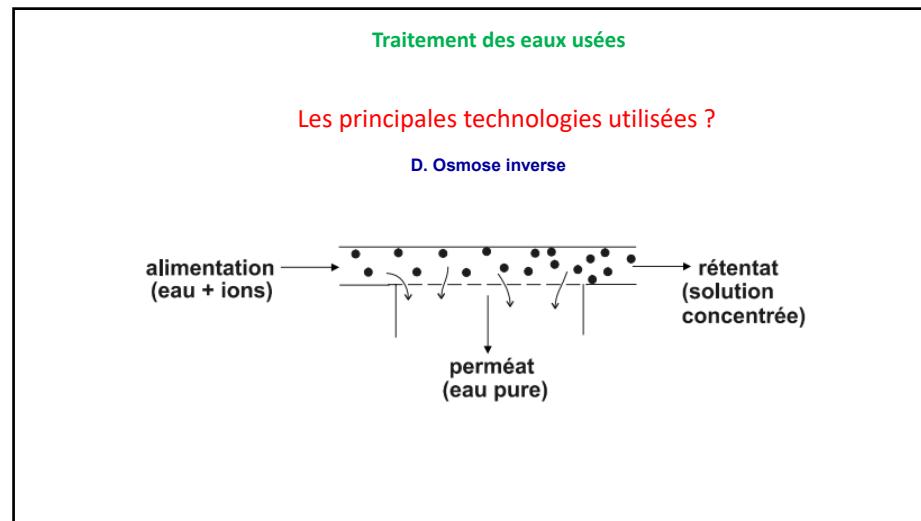


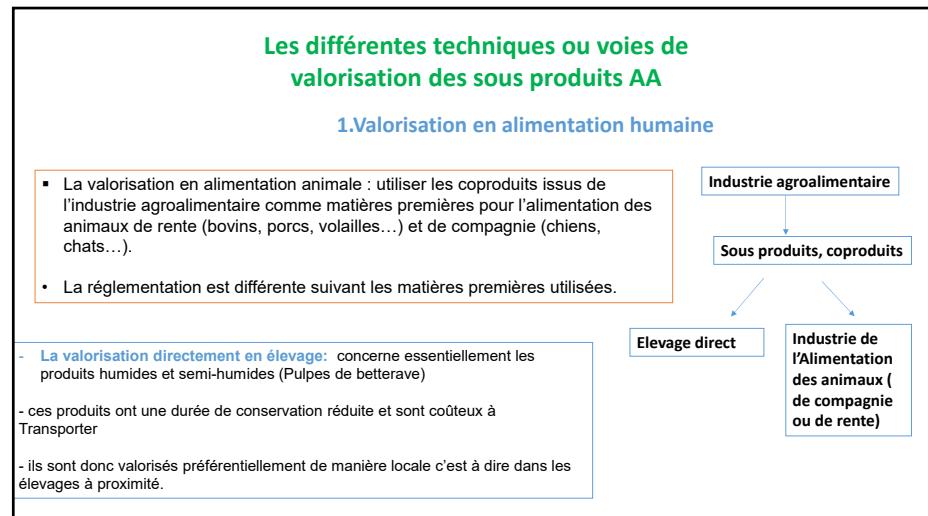
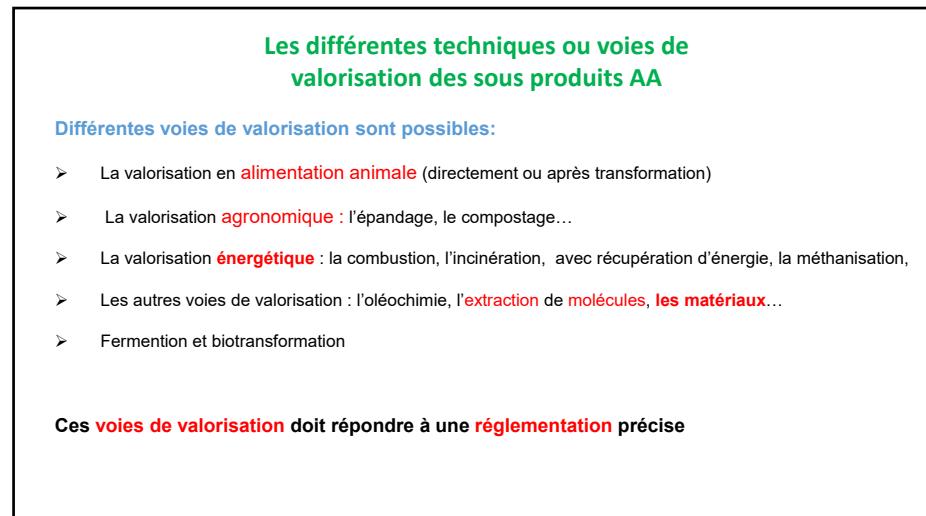
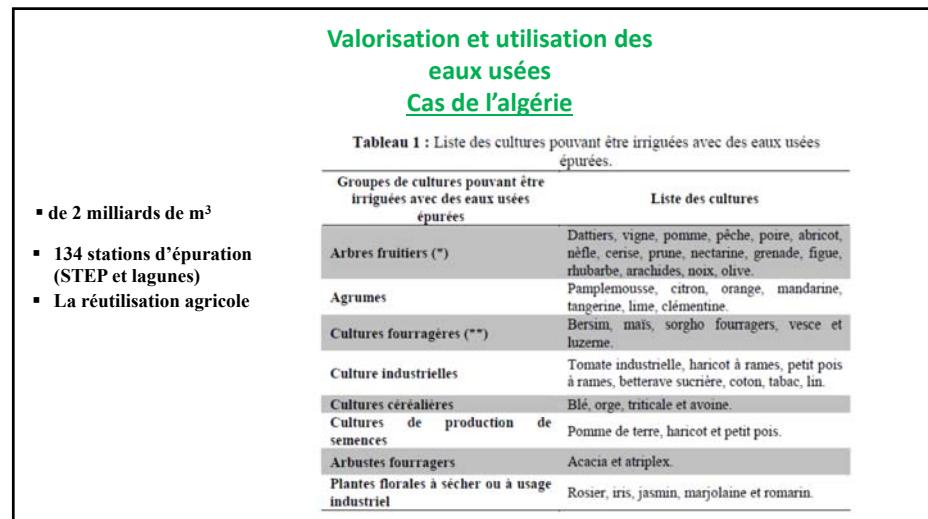
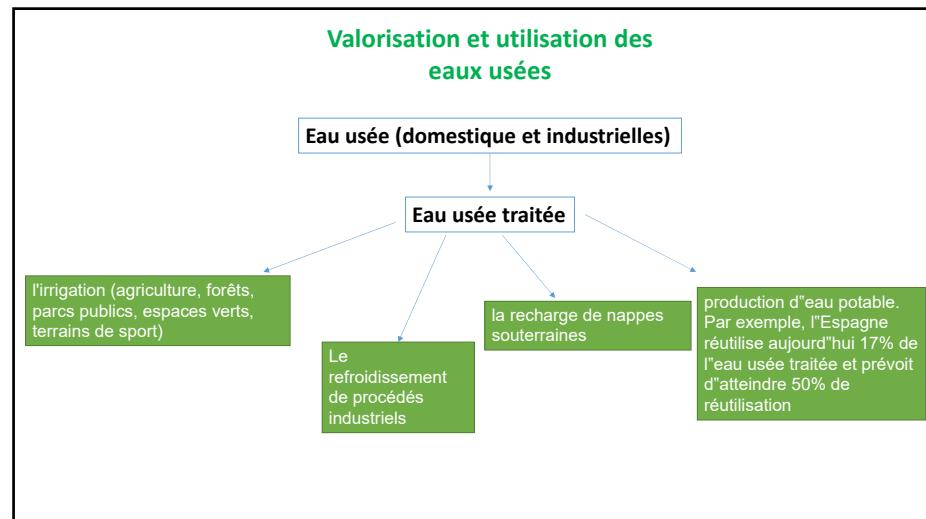
Traitement des eaux usées

Les principales technologies utilisées ?

D. Osmose inverse

- Une membrane semi-sélective: est une membrane permettant certains transferts de matière entre deux milieux qu'elle sépare, en interdisant d'autres ou plus généralement en favorisant certains par rapport à d'autres.
- L'osmose inverse est un procédé de séparation en phase liquide par perméation à travers des membranes semi-sélectives sous l'effet d'un gradient de pression. L'écoulement s'effectue en continu tangentiellement à la membrane. Une partie de la solution à traiter (débit Q_0) se divise au niveau de la membrane en deux parties de concentrations différentes:
 - une partie (débit Q_p) passe à travers la membrane (perméat)
 - une partie qui ne passe pas à travers la membrane (concentrat ou rétentat) et qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane.





Les différentes techniques ou voies de valorisation des sous produits AA

2.Valorisation agronomique

Valorisation agronomique= retour au sol

Cette voie regroupe :

- **L'épandage direct** avec pas ou peu de transformation
- **Le compostage** ou d'autres modes de transformation comme le chaulage,
- **La fabrication d'engrais** et d'amendements organiques.

2.Valorisation agronomique a. Epannage

• Technologie

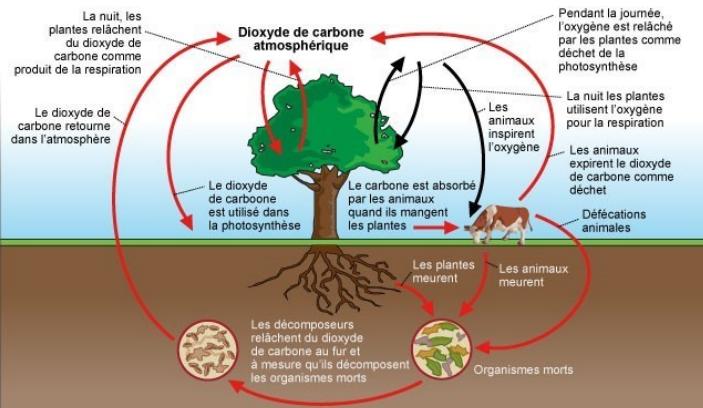
L'épandage est le retour au sol d'effluents, de boues et de matières organiques susceptibles d'être dégradées biologiquement, dans le but d'être épurés par la flore endogène des sols.

Cette voie de valorisation présente un intérêt double :

- Permettre de mettre à profit les **capacités biologiques** des sols pour dégrader les matières organiques: les constituants entrent dans les cycles naturels
- Utiliser les éléments fertilisants contenus dans les matières épandues pour assurer une partie de la **fertilisation des cultures**



Un sol bien aéré et biologiquement actif : peut épurer 1 tonne de matières organiques par hectare et par jour à une température supérieure à 15°C



2.Valorisation agronomique b. compostage

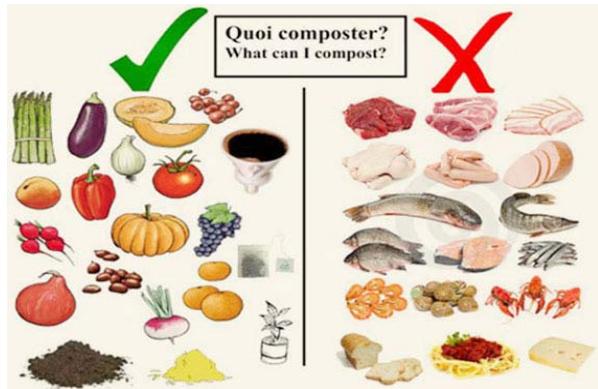
Le compostage est le processus de transformation biologique de matières organiques (déchets végétaux, restes de repas, déjections,...) en conditions d'aération permettant de produire un compost utilisable en agriculture en tant qu'amendement organique.



	Matière sèche	Matière organique	Azote (N) total	Phosphore (P ₂ O ₅)	Potassium (K ₂ O)
Compost	330	210	8	5	14
Fumier*	180 à 220	150 à 180	5 à 6	1,7 à 2,3	6 à 9,5

2.Valorisation agronomique

a. compostage



2.Valorisation agronomique

b. compostage

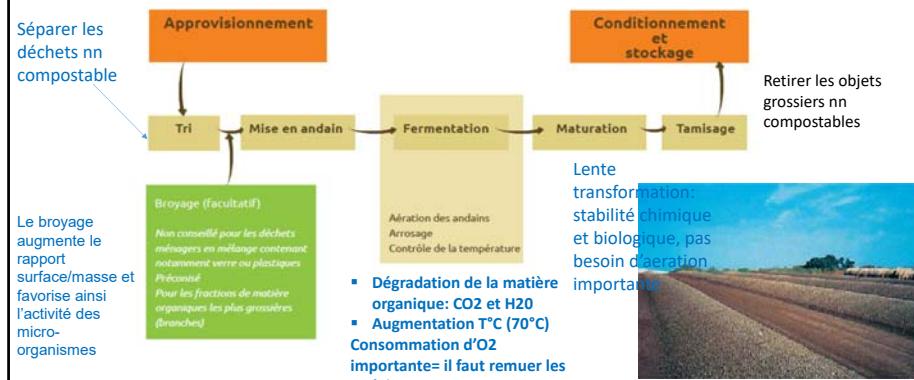
Les étapes de compostage

- La transformation de la matière organique en compost nécessite trois éléments :
 - des nutriments carbonés et azotés
 - une humidité relative spécifique
 - une aération adéquate.
- Lors d'un compostage, il faut différencier **deux phases bien distinctes**: la première, la phase de dégradation de la matière organique en compost frais sous l'action des bactéries, puis la seconde, la phase de maturation du compost frais en compost mûr sous l'action de champignons.

2.Valorisation agronomique

b. compostage

Les étapes de compostage



Les étapes de compostage

la phase mésophile (A) est la phase initiale du compostage.

Les matières premières sont envahies par les micro-organismes mésophiles (bactéries et champignons essentiellement)

absorbant les molécules simples (sucres simples, acides aminés, alcools...) et transformant une partie des polymères (protéines, acides nucléiques, amidon, pectines, hémicellulose, cellulose...).

une montée en température (de 10-15 °C à 30-40 °C), un dégagement important de CO₂ (d'où la diminution du rapport C/N) ainsi qu'une acidification.

La dégradation de la cellulose durant cette phase est responsable de plus de 75 % de la perte de poids sec.

Les étapes de compostage

la phase thermophile (B) est atteinte

- au centre du tas, à des températures élevées (de l'ordre de 60 à 70 °C pour les composts agricoles), auxquelles ne résistent que des micro-organismes thermotolérants ou thermophiles (arrêt de l'activité des champignons),

➤ développement des **actinomycètes** et des **bactéries thermophiles**

➤ **Les pertes en azote**, minéralisé sous forme ammoniacale (NH_4^+), qui peut être volatilisé sous forme d'ammoniac (NH_3) dans certaines conditions, ainsi que l'évaporation d'eau, sont plus importantes au cours de cette phase. La libération de CO_2 peut entraîner, à la fin des phases thermophiles, jusqu'à **50 % de perte en poids sec**.

➤ Les matières situées en bordure de tas doivent être reprises par un ou deux retournements. Après un retournement, on observe la succession des 3 phases précédentes

➤ Cette technique permet de **s'assurer** que tous les éléments du tas subissent les **différentes phases du compostage** afin que le produit final soit **homogène et entièrement assaini**.

Les étapes de compostage

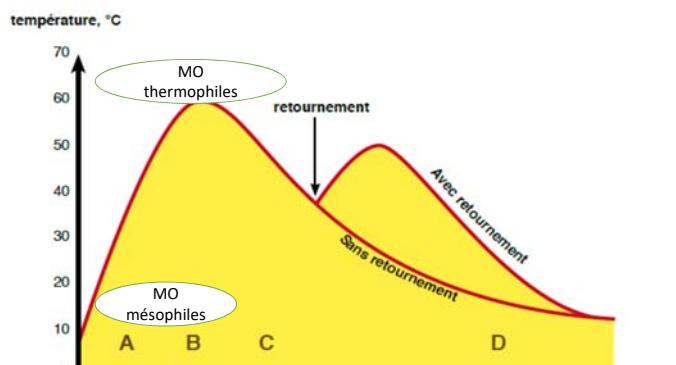
la phase de refroidissement (C):

- est la phase intermédiaire entre la **phase thermophile** et la **phase de maturation**.
- Elle prend fin avec le **retour à la température ambiante**.
- Le milieu est colonisé de nouveau par des micro-organismes mésophiles. Ils dégradent les polymères restés intacts en phase thermophile

la phase de maturation (D)

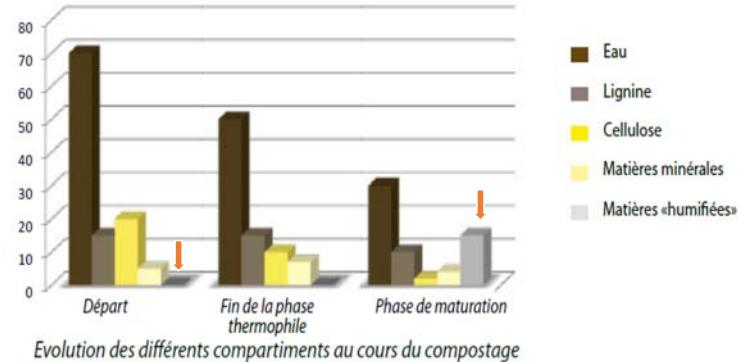
- présente **peu d'activité microbiologique** (recolonisation par des champignons) mais est adaptée à la colonisation par la macrofaune, en particulier les **lombrics** lorsque ceux-ci sont présents dans l'environnement du tas.
- Les **matières organiques** sont **stabilisées** et **humifiées** par rapport aux matières premières mises à composter. Le **pH** s'équilibre vers la **neutralité**.

Les étapes de compostage



Les 4 phases du compostage

Les étapes de compostage



Evolution des différents compartiments au cours du compostage

2.Valorisation agronomique

c. fabrication d'engrais

La **fertilisation** a pour objectif de maintenir ou d'accroître la richesse d'une terre en éléments organiques et minéraux:



meilleur croissance des plantes

3.Valorisation énergétique

➤ L'expression **valorisation énergétique** :

- récupérer et valoriser l'énergie produite lors du **traitement des déchets** par différents biais, parmi lesquels **la combustion** ou encore la **méthanisation**.

➤ L'énergie produite est ensuite utilisée sous forme **de chaleur ou d'électricité**

3.Valorisation énergétique

1- Incinération ou combustion

La combustion est une réaction chimique exothermique, c'est-à-dire accompagnée d'une production d'énergie sous forme calorifique qui peut être récupérée.

Sous produits ou déchets alimentaire

Combustion

Élimination du déchets sans récupération d'énergie

Élimination du déchets Avec récupération d'énergie

(Énergie= chaleur)

▪ Les graisses sont exploitées: un pouvoir calorifique élevée

• L'énergie récupérée est utilisée pour diverses applications industrielles:

- Production de vapeur très utilisée en transformation des produits animaux,
- Chauffage de locaux

3.Valorisation énergétique

Méthanisation

3eme séance du 18/10/2016

La **méthanisation** = digestion anaérobiose = un processus naturel biologique de dégradation de la **matière organique** en absence d'oxygène ([anaérobiose](#))

Agents responsables ?
microorganismes anaérobies stricts

Procédé permettant de valoriser la matière organique en produisant

Energie renouvelable (le biogaz) :
production de chaleur, électricité

Digestat:
valorisé comme fertilisant.

3.Valorisation énergétique 3eme séance du 18/10/2016

Méthanisation

Quelques définitions ?

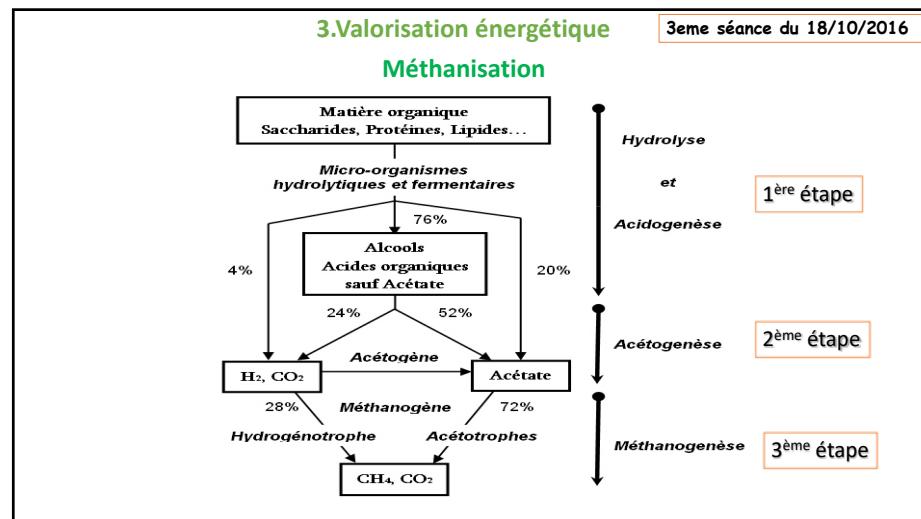
1. L'acidogénèse est un type de digestion.
➤ C'est l'un des plus rapides dans le type anaérobie.
les acides aminés, les sucres et les graisses

2. Acéto-génèse: Cette phase consiste en la production d'acétate, un des précurseurs directs du méthane

3. Méthanogénèse: Cette phase consiste en la production de méthane.
Deux types: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$

Archaea: archéobactérie 

CH₃C_oO⁻



3.Valorisation énergétique 3eme séance du 18/10/2016

Méthanisation

Quels sont les produits qu'on peut méthaniser ?

nombreux coproduit de l'agroindustrie.

les boues de station d'épuration (riche en matières fermentisables)

la graisse animale ou végétale

Méthanisation

Déchets agricole, ménagers

3.Valorisation énergétique 3eme séance du 18/10/2016

Méthanisation

Comment valoriser le biogaz récupéré ?

Le biogaz trouve différentes voies de valorisation :

- produire à la fois de l'électricité et de la chaleur à partir du biogaz.
- La production d'eau grâce à une **chaudière à gaz**.
- La production **d'air chaud pour le séchage** des produits agricole (Ex : séchage des céréales, des pulpes)
- le **chauffage** des bâtiments...
- Le biogaz comme **carburant automobile** (d'importants investissements en raison de la complexité de la technologie mise en œuvre)
- Le biogaz pourrait être injecté dans le **réseau de gaz naturel**. Cependant ceci n'est pas autorisé en France contrairement à l'Allemagne et à la Suisse.

3. Valorisation énergétique

Méthanisation: Quel impact sur l'environnement ?

Le procédé de méthanisation permet:

- une réduction des **volumes de matières organiques** (jusqu'à **90 % de réduction**) + une **production réduite de boues** (épandage pour le reste)
- **Le biogaz** est une énergie renouvelable qui peut se substituer aux énergies fossiles, ce qui permet une réduction des émissions de gaz à effet de serre.

= La méthanisation a un impact environnemental globalement positif.

3.d'autres voies de valorisation

D'autres voies de valorisation considérées

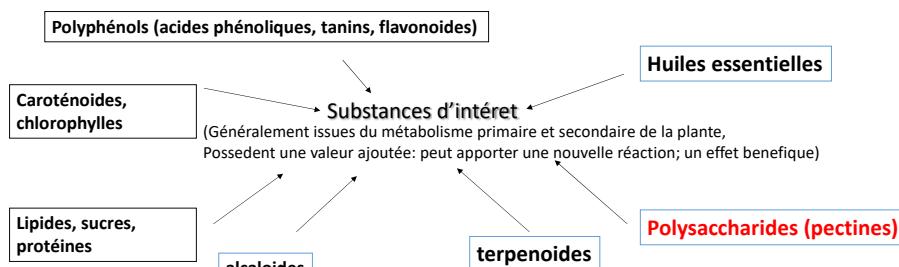
- comme « **mineures** » peuvent être la destination des coproduits de l'agro-industrie.
- Ces valorisations nécessitent **en général un fort investissement en recherche et développement**

Deux voies principales

1. Extraction de composés d'intérêts (substances bioactives)
2. Oléochimie

3.d'autres voies de valorisation

Extraction des substances d'intérêt



Extraction des substances d'intérêt

Extraction : définition ?

Extraction: Une extraction est un procédé qui permet d'obtenir une espèce chimique à partir d'une substance naturelle qui la contient: transfert de la matière

Tout processus d'extraction est basé sur la différence de solubilité des substances d'un mélange dans un solvant

Types d'extraction:

1. extraction conventionnelle

- macération,
- agitation mécanique
- decoction
- soxhlet

2. Extraction modernes (innovantes)

- l'extraction assistée par micro-onde,
- extraction assistée par ultrason,
- accélérée par solvant,
- fluide supercritique.

Extraction des substances d'intérêt

Extraction: techniques?

L'extraction liquide/liquide:

➤ Échantillon: liquide, Solvant: liquide

➤ Basé sur la différence de solubilité (affinité pour le solvant)

➤ Séparation des deux phases par différence de densité

Ajout d'un solvant non miscible

Agitation

Decantation

Separation

Extraction des substances d'intérêt

Extraction: techniques?

L'extraction liquide/liquide:

E.1 . Extraction liquide/liquide

ampoule à décanter et distiller

phase organique

phase aqueuse

apparition de deux phases après décanter

séparation des deux phases

4- Schéma descriptif de l'extraction liquide liquide , cours de chimie analytique , Dr Hugo Marcel , département de pharmacie , faculté de Lille

Extraction: techniques?

L'extraction solide/liquide:

➤ Échantillon: solide, Solvant: liquide

■ L'extraction solide - liquide permet d'extraire par **solvatation** les **composants solubles de matières solides** à l'aide d'un solvant

➤ Basé sur la différence de solubilité (affinité pour le solvant)

➤ Récupération après filtration

Définitions

Définitions: Extraction solide/liquide : processus par lequel un solvant dissout des composants solubles d'un solide.

Définitions: Extraction solide/liquide : processus par lequel un solvant dissout des composants solubles d'un solide.

Extraction schématique: avant extraction (à gauche) et après extraction (à droite):

1 solvant, 2 matrice à extraire (phase stationnaire avec soluté), 3 soluté, 4 phase stationnaire levée, 5 solvant avec soluté dissous

1

2

3

4

5

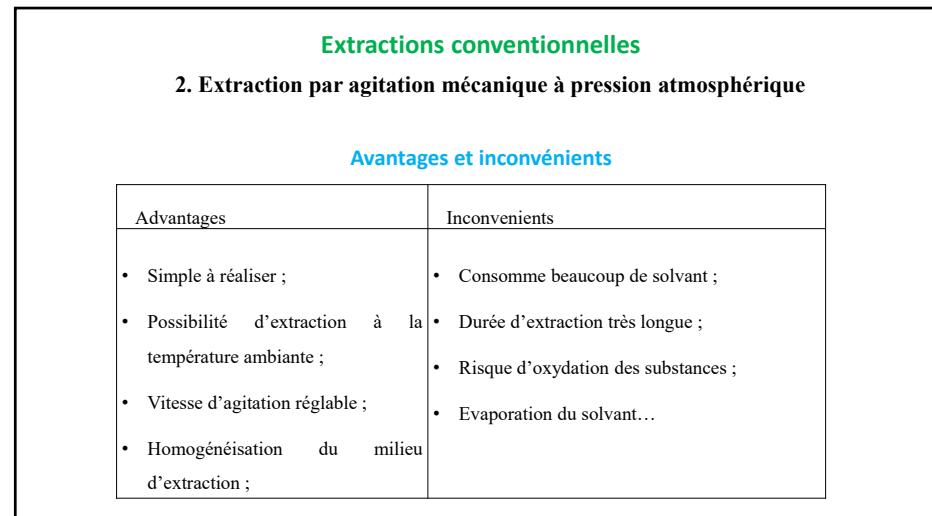
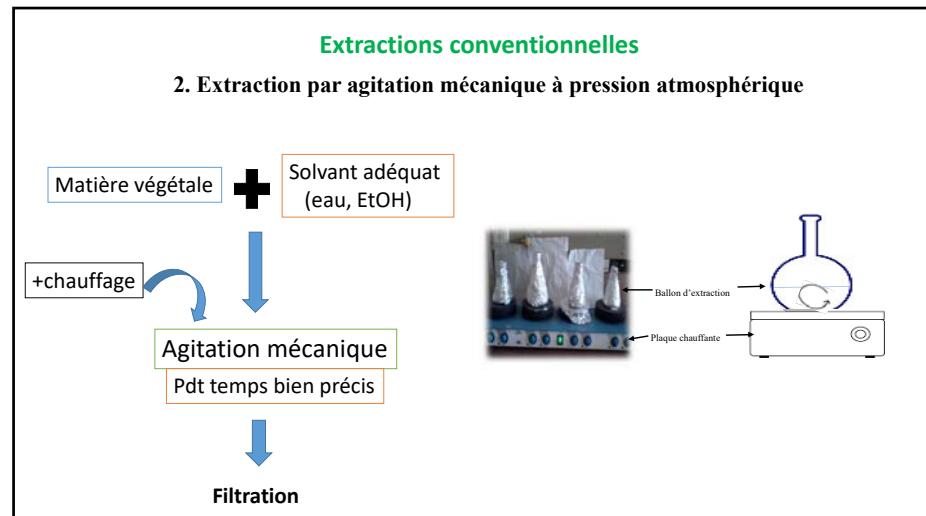
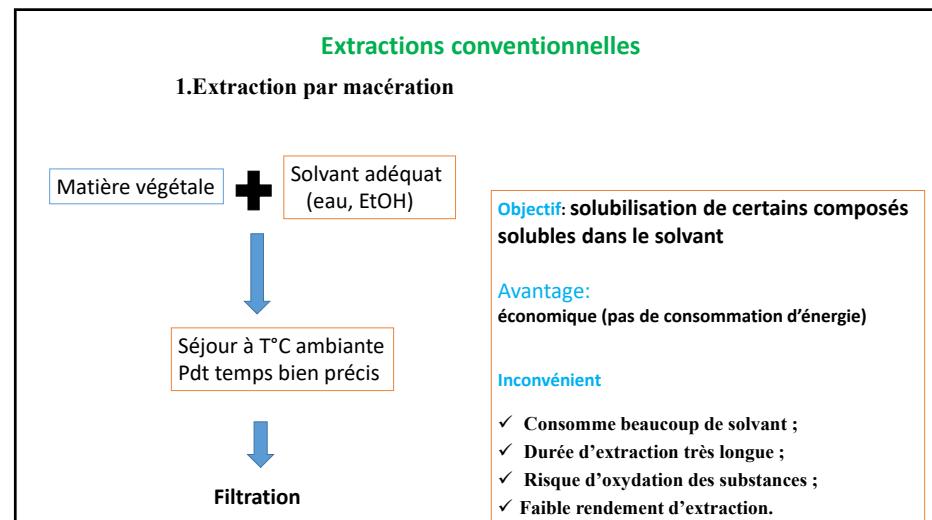
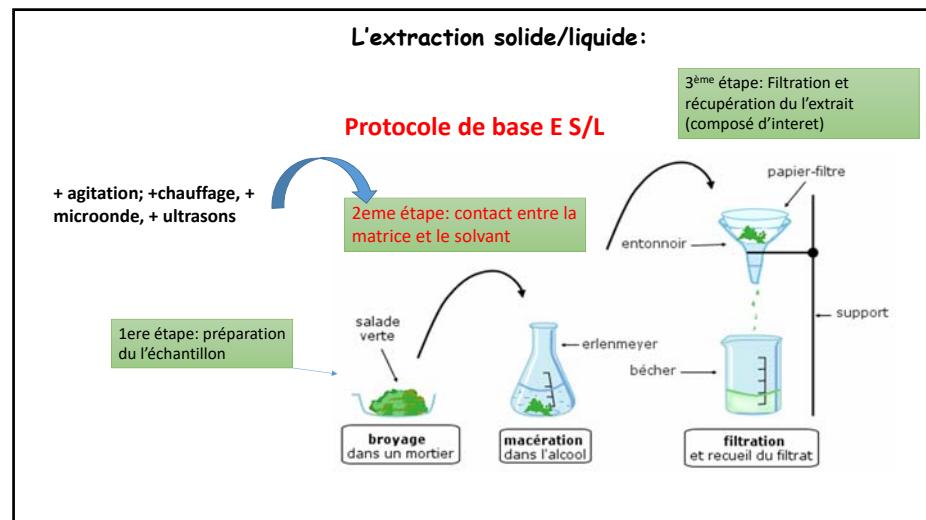
Extraction: techniques?

L'extraction solide/liquide:

Les solvants utilisés: l'eau, l'éthanol, hexane, acétone, anhydride carbonique, acetonitrile, méthanol ou **mélange binaire** (exemple mélanges d'eau-éthanol etc.) et **mélange tertiaire** (eau/éthanol/hexane etc.).

Une série d'étapes phénoménologique se produisent pendant la période d'interaction entre le soluté contenant la particule et le solvant effectuant la séparation:

1. Entrée du solvant dans la matrice solide
2. Solubilisation des composants ;
3. Transport du corps dissous à l'extérieur de la matrice solide ;
4. Migration du corps dissous extrait dans la solution ;
5. déplacement de l'extrait ,
6. Séparation de l'extrait et du solide.



Les extractions conventionnelles?

3. EXTRACTION SOXHLET

- Cette technique d'extraction a été développée au cours des années 1800-1900 à des fins analytiques.
- une méthode simple et convenable permettant de **répéter infiniment le cycle d'extraction avec du solvant frais** jusqu'à l'épuisement complet du soluté
- Gain de solvant considérable
- Bon rendement d'extraction

Inconvénient

- Le temps d'extraction important; risque de dégradation
- La taille des cartouches est limitée
- Difficultés de travailler avec des solvants binaires

Extractions conventionnelles

4. Extraction à reflux

- une extraction solide-liquide: un transfert de substances de la matrice solide vers le milieu extracellulaire à la température d'ébullition du mélange réactionnel: **rapidité**
- Minimise les pertes en solvants et produits
- Contact est favorisé entre la matrice et le solvant

Extractions conventionnelles

4. Extraction à reflux

Avantages et inconvénients

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> Simple à réaliser ; Extraction par épuisement ; Bon rendement 	<ul style="list-style-type: none"> Durée d'extraction plus ou moins longue ; Risque dégradation des substances sensibles ; Consomme de l'énergie.

Extractions conventionnelles

4. Extraction cas des huiles essentielles

Extractions innovantes (modernes)

➤ Les extractions modernes

- plus rapides,
- Plus économiques
- Moins d'impact sur l'environnement,
- Moins de consommation d'énergie
- Moins de consommation de solvants

D'où l'appellation: GREEN EXTRACTION ou l'extraction verte

Extractions innovantes (modernes)

Extraction assistée par microonde (EAM ou MAE)

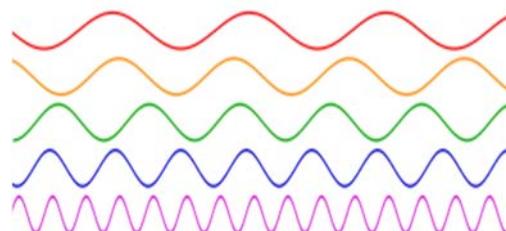
Rappel

la **fréquence** est le nombre de fois qu'un **phénomène périodique** se reproduit par **unité de mesure** du **temps**

La **fréquence** est inversement proportionnelle à la longueur d'onde

$$E = h \cdot v$$

$$v = c/\lambda$$



Différentes fréquences

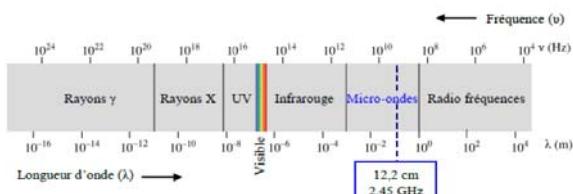
Extractions innovantes (modernes)

Extraction assistée par microonde (EAM ou MAE)



Définition : MAE = extraction S/L + Microondes

Microondes: ondes électromagnétiques (300 MHz et 300 GHz)



Microonde domestique et industrielle:
éviter les interférences

Avantages:

- Microwave energy: < ionization energies (13,6 eV),
- covalent bond energies such as OH- (5eV),
- hydrogen bonds (2eV)

Extractions innovantes (modernes)

Extractions innovantes (modernes)

Extraction assistée par microonde (EAM ou MAE)

Comment extraire avec les microondes ?

Choses à savoir:

Il y a des matériaux qui

- réfléchissent les ondes microondes: métaux
- sont transparents: n'absorbent pas les ondes (plastiques), solvants apolaires
- absorbent les microondes: matériaux polaires ou diélectriques; solvants polaires etc

Absorption d'énergie MO = libération de la chaleur= chauffage du milieu



C'est cette capacité qui est exploitée pour l'extraction
Mais elle est spécifique à chaque solvant
= certains paramètres permettent de l'évaluer

Extractions innovantes (modernes)

Extraction assistée par microonde (EAM ou MAE)

Comment extraire avec les microondes ?

L'aptitude d'un solvant à s'échauffer sous l'action d'un rayonnement micro-onde et à transmettre la chaleur aux autres molécules peut être **évaluée par le facteur de dissipation (tanδ)** lié au facteur de perte diélectrique (ϵ'') et à la constante diélectrique (ϵ') par la relation :

$$\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon'$$

ϵ'' mesure la capacité à convertir l'énergie micro-onde en chaleur, et ϵ' correspond à la capacité des molécules à se polariser dans un champ électrique (**réponse des molécules aux champs électriques**)

Un solvant avec une valeur $\tan\delta$ et ϵ'' élevée et une valeur moyenne de ϵ' sera un bon solvant d'extraction

Extractions innovantes (modernes)

Extraction assistée par microonde (EAM ou MAE)

Comment extraire avec les microondes ?

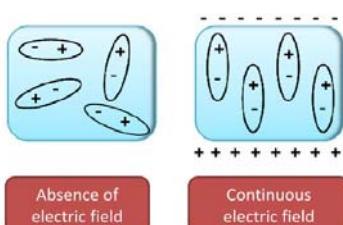
Table 1: Values of dielectric constant (ϵ') and loss factor (ϵ'') obtained at 20°C for the most solvent used in MAE (Sparr Eskilsson and Björklund, 2000).

Solvent	ϵ'	ϵ'' (Debye)
Hexane	1.89	<0.1
Heptane	1.92	0
Dichloromethane	8.9	1.14
2-Propanol	19.9	1.66
Acetone	20.7	2.69
Ethanol	24.3	1.69
Methanol	32.6	2.87
Acetonitrile	37.5	3.44
Water	78.3	1.87

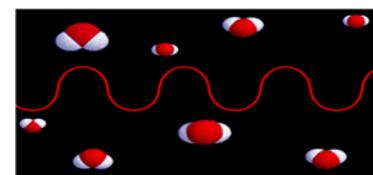
Extraction assistée par microonde (EAM ou MAE)

Comment extraire avec les microondes

1. Chauffage du milieu extérieur (solvant)



Rotation des dipôles en fonction de l'orientation du champs électrique



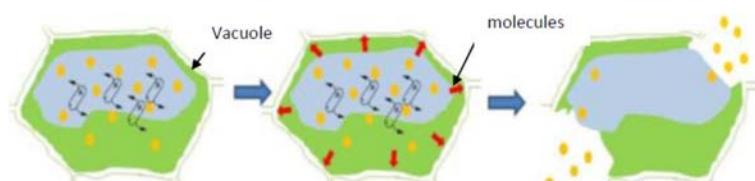
Rotation dipolaire des molécules:
Migration des ions
Mouvement de friction
Conversion de l'énergie MO en chaleur
Favorise l'extraction des composés intracellulaires

Extractions innovantes (modernes)

Extraction assistée par microonde (EAM ou MAE)

Comment extraire avec les microondes (effet direct) ?

2. Chauffage de l'eau intracellulaire

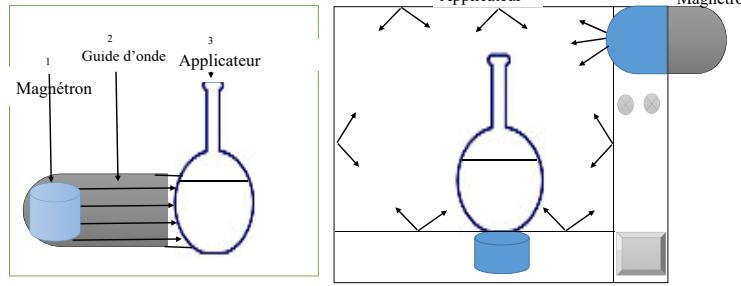


Rotation of cell in-situ water under microwave irradiation
Rapi increase of temperature and pressure inside the cell

Cell break down and release of targeted molecules

Extractions innovantes (modernes)
Extraction assistée par microonde (EAM ou MAE)

Les composantes d'un microonde ?

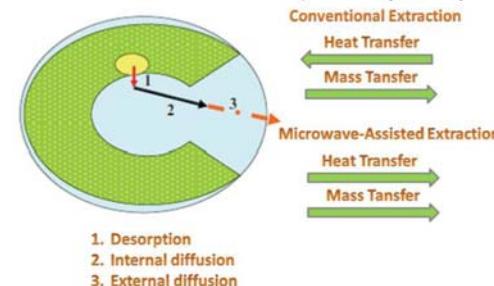


Représentation schématique de four micro-onde. (a) monomode et (b) multimode.

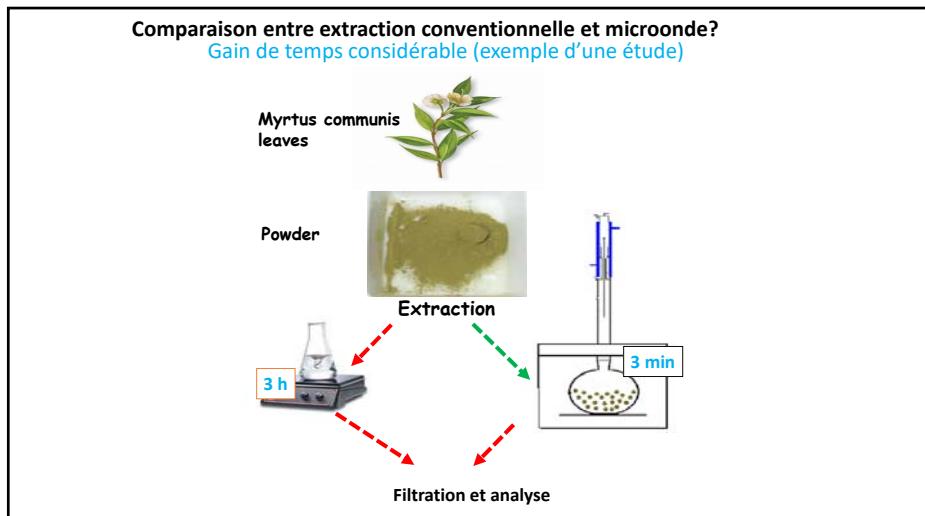
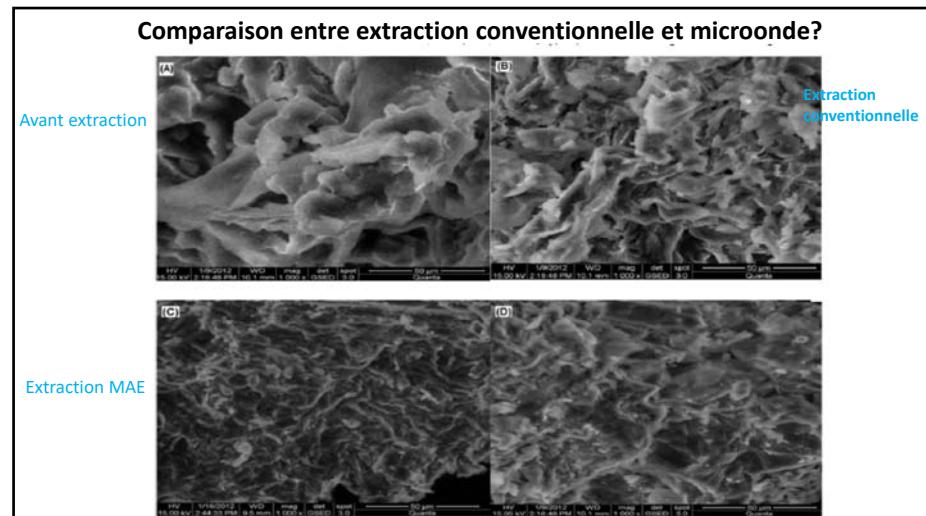
Extractions innovantes (modernes)
Extraction assistée par microonde (EAM ou MAE)

Comparaison entre extraction conventionnelle et microonde?

1. Transfert de chaleur et de la matière

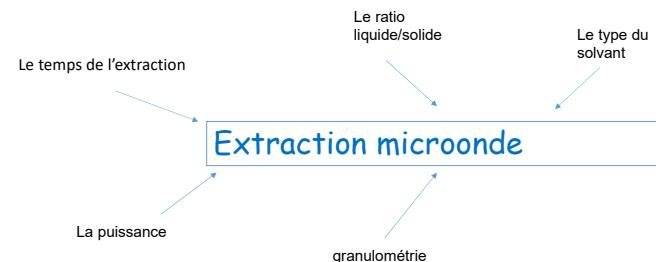


1. Desorption
2. Internal diffusion
3. External diffusion



Comparaison entre extraction conventionnelle et microonde?

Facteurs influent sur l'extraction



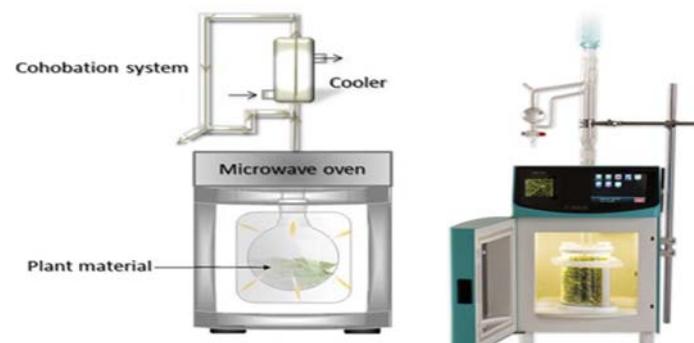
Présentation de quelques procédé d'extraction par microonde

Extraction microonde à reflux



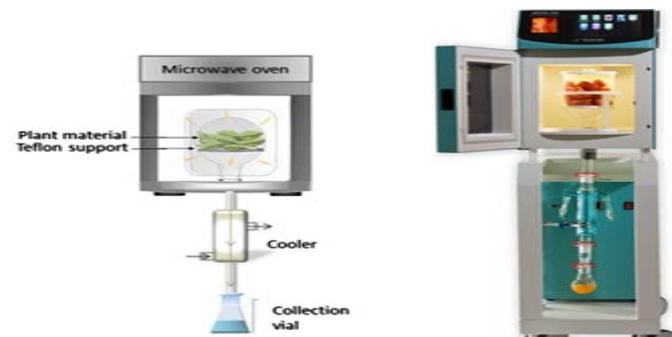
Extraction assistée par les ultrasons

Solvent-free microwave extraction (SFME): extraction microonde sans solvant



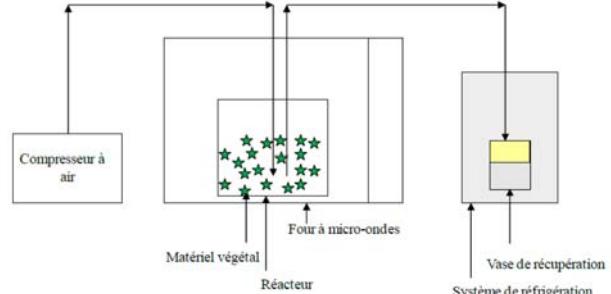
Extraction assistée par les ultrasons

Microwave hydro-diffusion and gravity (MHG)



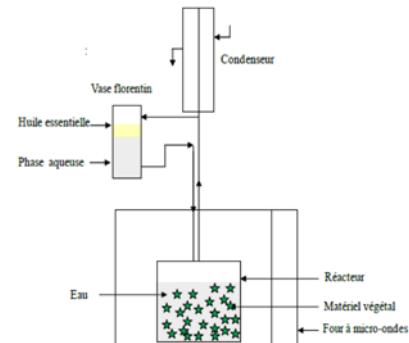
Extraction assistée par les microondes (cas des huiles essentielles)

Entrainement à l'air assisté par micro-ondes (CAMD).



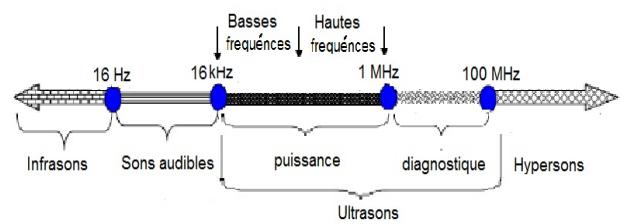
Extraction assistée par les microondes (cas des huiles essentielles)

Hydrodistillation assisté par micro-ondes (CAMD).



Extraction assistée par ultrasons

- Les ultrasons:** ondes inaudibles avec des fréquences dans la gamme de **16KHz-500 MHz**, au-dessus de la limite supérieure de l'audition humaine.



Extraction assistée par ultrasons

Les ultrasons

Les ultrasons de puissance :

forte intensité et faible fréquence, de **16 kHz à 1 MHz**.
l'effet recherché: modification du milieu (phénomène de cavitation), accélération d'une réaction chimique, solubilisation, **extraction**

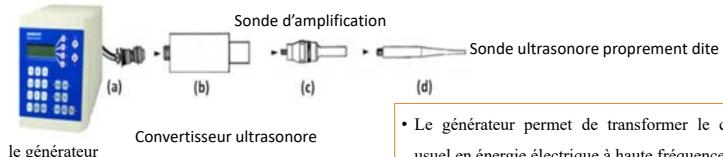
Ultrasons de diagnostic

- ultrasons de basse intensité ou de haute fréquence (2 à 10 MHz).
- Les applications médicales: visualisation en temps réels des organes comme le cœur sans effet ionisant ni destructif

Extraction assistée par ultrasons

générateurs de sondes et appareillage

1. Sonificateur à sonde ultrasonore (contact direct)



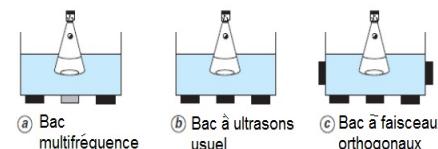
- Le générateur permet de transformer le courant électrique usuel en énergie électrique à haute fréquence.
- Le convertisseur transforme l'énergie électrique en énergie mécanique d'une fréquence donnée.
- La sonde d'amplification augmente l'amplitude de l'onde
- la sonde ultrasonore transmet l'onde au milieu réactionnel.

Extraction assistée par ultrasons

générateurs de sondes et appareillage

Bacs à ultrasons (contact indirect)

- Ce type d'appareillage génère des fréquences comprises entre 20 et 60 kHz à de faibles intensités acoustiques.
- La source vibrante est généralement placée au fond du bac,
- L'irradiation ultrasonore se fait d'une manière indirecte. Un liquide, généralement l'eau, sert à transmettre l'énergie depuis la zone d'irradiation jusqu'au produit.



Extraction assistée par ultrasons

Comment on extrait avec les ultrasons ?

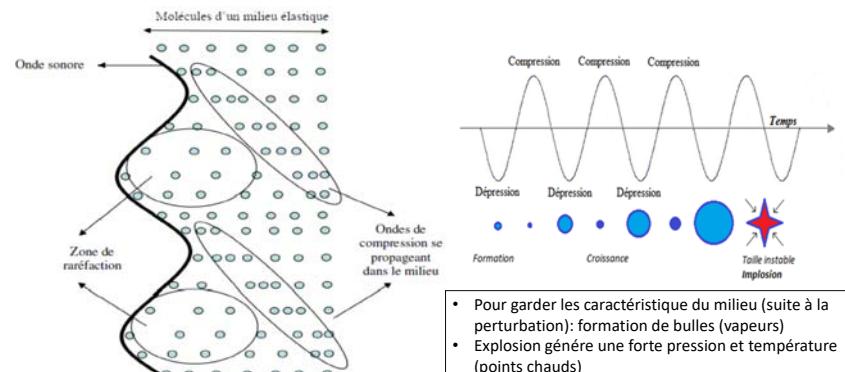
- Le procédé consiste à irradier par ultrason de la matrice en présence d'un solvant
- Le relargage des analytes dans le milieu externe se fait par le phénomène de la cavitation.



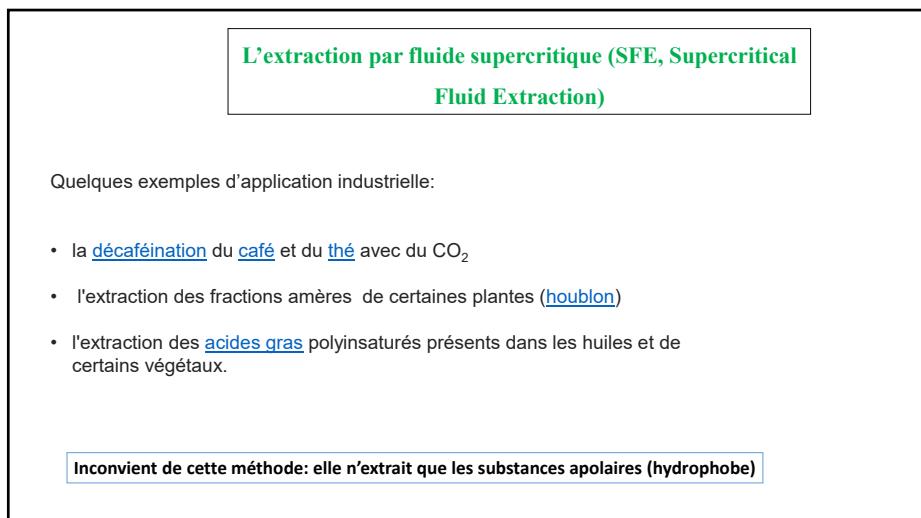
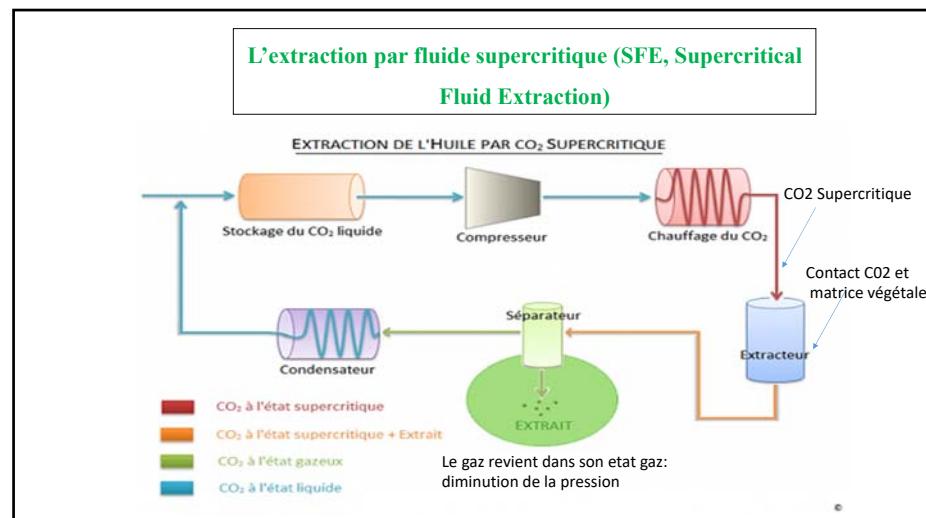
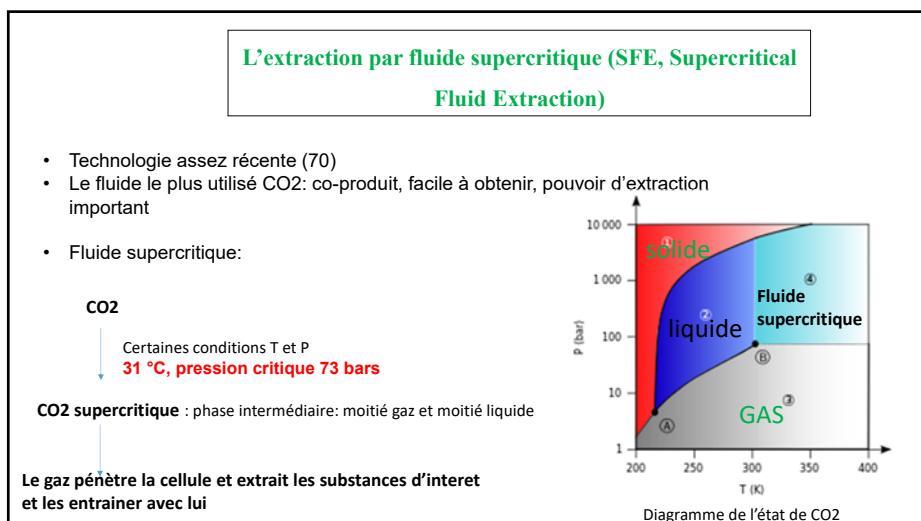
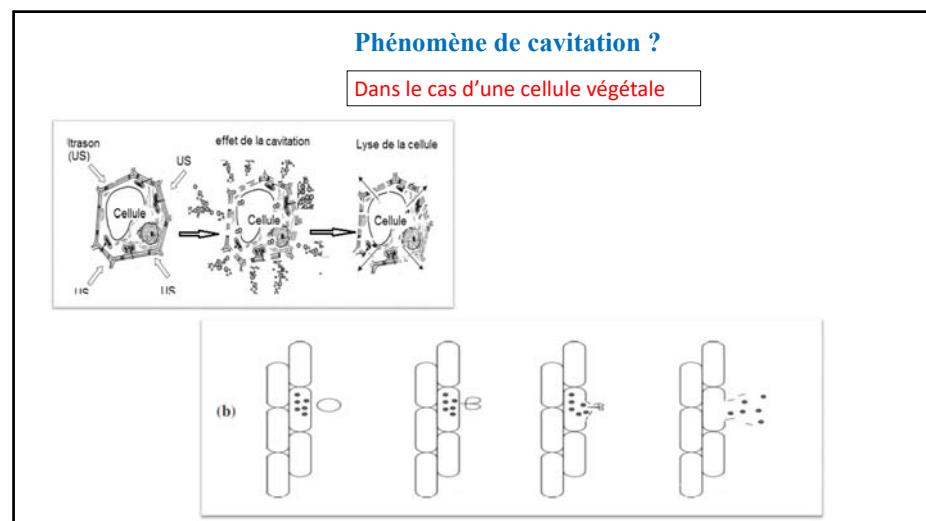
Extraction assistée par ultrasons?

Phénomène de cavitation ?

Avant tout: propagation d'une onde ultra sonore dans un liquide



- Pour garder les caractéristiques du milieu (suite à la perturbation): formation de bulles (vapeurs)
- Explosion générée une forte pression et température (points chauds)



2. Oléo chimie

L'oléo-chimie aussi appelée « chimie verte »: désigne la transformation physico-chimique appliquée aux huiles et graisses d'origine végétales ou animales.

D'abord utilisée pour la fabrication des savons, elle est employée couramment dans les industries agro-alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques et autres

On retrouve les produits de l'oléo-chimie dans de nombreuses applications :

Fluides mécaniques : lubrifiants, graisses, fluides hydrauliques et caloporeurs

Revêtements et adhésifs : peintures, laques, colles,...

Matériaux : plastiques, caoutchouc...

Agents tensioactifs : savons, détergents, surfactants...

Agents d'imprégnations : cires, encres ...

Combustibles : diester (biocarburants), cires de chandelles...

Intermédiaires chimiques : solvants, additifs....

Valorisation des sous produits issus de la transformation des fruits et légumes



Les fruits et leurs bienfaits

- un des éléments essentiels pour une **alimentation équilibrée**
- sont connus pour leur rôle dans l'entretien **des fonctions vitales** de l'organisme humain.
- riche en **divers micronutriments** tels que les composés phénoliques (reconnus notamment pour leur fort pouvoir antioxydant), les minéraux, les vitamines etc.



Les fruits et production ?

- En 2010, 600 millions de tonnes au niveau mondial

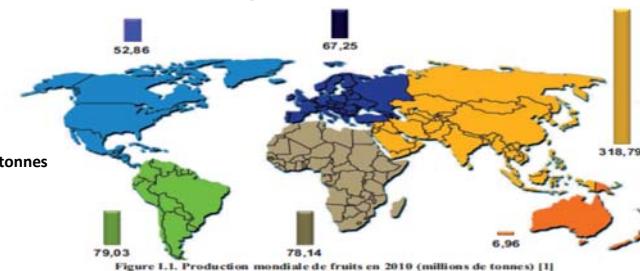


Figure I.1. Production mondiale de fruits en 2010 (millions de tonnes) [1]

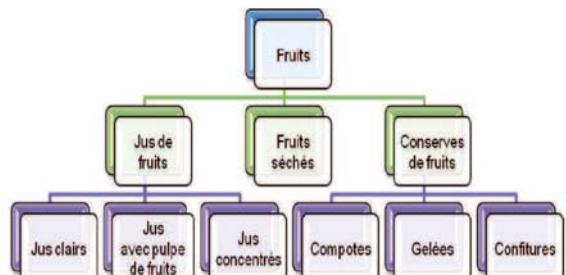


Figure I.2. Les plus importants producteurs des fruits d'Europe [1]

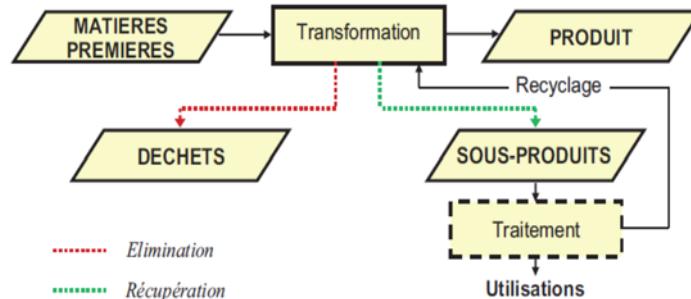
Figure I.3. Les fruits obtenus en Europe (millions de tonnes) [1]

Les fruits et transformation ?

- Les fruits peuvent être consommés directement ou bien après transformation
- La transformation permet: stocker le produit (disponible tout au long de l'année) avoir de nouveaux produits



Les fruits et sous produits?



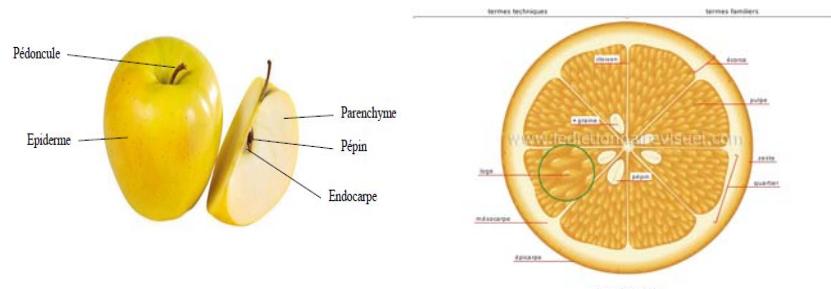
Les fruits et sous produits?

Sous produits

- pulpe de fruits
- peaux,
- pépins et de queues (pédoncule)
- Ces sous-produits sont facilement dégradables.
- Leur stockage et leur utilisation sont conditionnés par des restrictions légales.



Les fruits et sous produits?



Les fruits et sous produits?

Exemple fabrication d'un jus de pomme ?



des "gâteaux de presse" qui sont constitués: des chairs pressées, de l'épiderme, des pédoncules et des pépins (Figure 4-D).

Les fruits et sous produits?

Production de déchets ?

La quantité des déchets de fruits et légumes transformés ?

Fruit or vegetable	Annual processed (million Mt)	By-product/ processed fruit (%) , wet basis)	Estimated annual waste (million Mt)
Orange and other citrus fruits	31.2 ^a	50	15.6
Apple	12.0 ^a	25-35	3.0-4.2
Pear	1.7 ^a	NA ^f	NA
Peach (canned)	1.0 ^a	NA	
Grape	50 ^b	15-20	5-9
Cooking banana	30 ^b	30	9
Kiwifruit	1.0 ^c	30	<0.3
Tomato	30.0 ^d	3-7	0.9-2.1
Potato (frozen potatoes)	150 ^e	15-45	22-67
Carrot	6.5 ^a	30-40	<10

Directions de valorisation des sous produits ?

- De par leur composition riche, différentes voies de valorisation peuvent s'offrir : alimentation animale, agronomique, et extraction de substances bioactives

Que trouve t-on dans les résidus des fruits ?

- eau, minéraux, vitamines, phénols, caroténoïdes, chlorophylles, pectines, protéines (faible concentrations), fibres, sucres

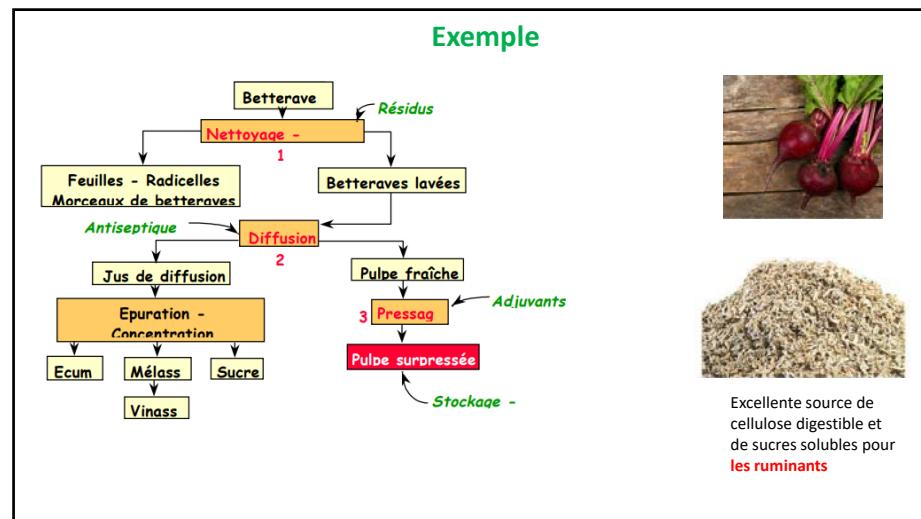
La valorisation en alimentations animales

La valeur nutritionnelle des sous produits?

➤ la valeur énergétique des résidus de fruits est assez élevée, grâce aux pectines digestibles et aux sucres.

➤ Les ruminants sont les premiers utilisateurs des résidus de fruits frais ou ensilés. Grâce aux microorganismes de leur rumen (capable de dégrader la cellulose)

➤ Compte tenu des teneurs en acides organiques et en alcool des résidus de fruits, plus ou moins élevées, il est indispensable d'en limiter l'apport quotidien dans une fourchette de 0,5 a 1,1 kg de matière sèche pour 100 kg de poids d'animal vivant



La valorisation en alimentations animales

Tableau 1 : Composition chimique de la pulpe de betterave surpressée

	Moyenne	Extrêmes
Matière sèche (%)	22	16 - 33
Matières minérales (% MS)	9	6.5 - 13.5
Matières azotées totales (% MS)	10	8.1 - 12.4
Cellulose brute (% MS)	20	17.5 - 23
Matières grasses (% MS)	1.5	0.8 - 2.2
Calcium (g/kg MS)	15	7 40
Phosphore (g/kg MS)	1	0.8 - 1.2
Potassium (g/kg MS)	8	5 - 10
Sodium (g/kg MS)	1	0.5 - 1.5
Magnésium (g/kg MS)	1.5	1.2 - 1.7
Soufre (g/kg MS)	2	1 - 4
Manganèse (mg/kg MS)	50	35 - 60
Cuivre (mg/kg MS)	5	4 - 7
Zinc (mg/kg MS)	19	16 - 25
Aluminium (mg/kg MS)	700	Maxi 2500

1. Valorisation en alimentation animale ?

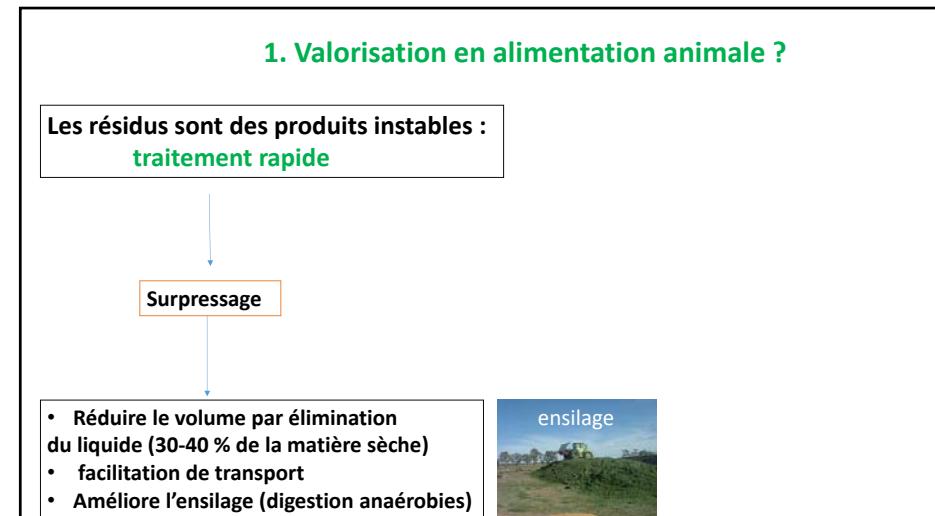
➤ Selon une étude sur l'ajout des résidus de la pomme (pomme + paille) ?

Tableau I.2. Composition chimique moyenne des aliments pour les animaux [27]

Analyse	Résidus de pommes séchés	Résidus de pommes ensilés	Maïs ensilé
Matière sèche, g/kg	749	284	429
Matière organique, g/kg MS*	929	925	936
Protéines brutes, g/kg MS	64	72	76
Fibre de détergent acides, g/kg MS	405	460	260
Fibre de détergent neutre, g/kg MS	473	567	463
Lignine, g/kg MS	10	20	44
Azote insoluble en détergent acide, g/kg MS	5,6	6,5	4,4

*MS - matière sèche

Résidus de la pomme peuvent entrer dans la formulation des aliments pour animaux



1. Valorisation en alimentation animale ?

Utilisation ?

1. Les sous produits peuvent être utilisés directement en état (dans les 48 h).

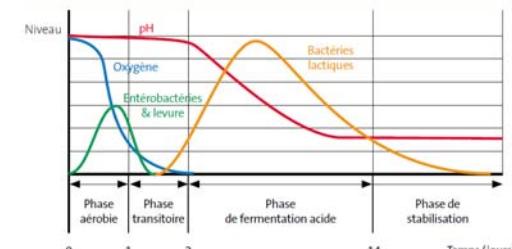
2. Les sous produits peuvent être ensilé pour pouvoir les conserver plus longtemps

Ensiler consiste à mettre le produit à l'abri de l'air, de façon à permettre le **développement des bactéries lactiques**. En fermentant les sucres solubles contenus dans la pulpe, ces bactéries **acidifient** très rapidement le milieu et abaissent le pH vers une valeur de **4**.

Tant que l'air ne s'infiltra pas, cette acidité **protège** le silo de toute **attaque microbienne**, notamment de la multiplication des butyriques. La pulpe conserve ainsi sa **valeur alimentaire** et son appétence pendant plusieurs mois.



Different stages of silage evolution (according to Pitt and Sniffen, 1985)



2. Valorisation par épandage et compostage

➤ L'épandage et le compostage reposent sur **le recyclage en agriculture** des éléments **fertilisants contenus** dans les effluents ou les produits épandus: **retour au sol**

Explanations:

Les plantes consomment des minéraux à partir du sol

↓
Réduction de la fertilité

↓
Compensation par un apport extérieur
= **minéralisation** (apport de minéraux ou **apport matière organique**)

- Avant ces opérations: connaissance sur le sol
connaissances sur les résidus

2. Valorisation par épandage

➤ **Les résidus de fruits** peuvent-être utilisés directement comme **fertilisants** par **épandage**

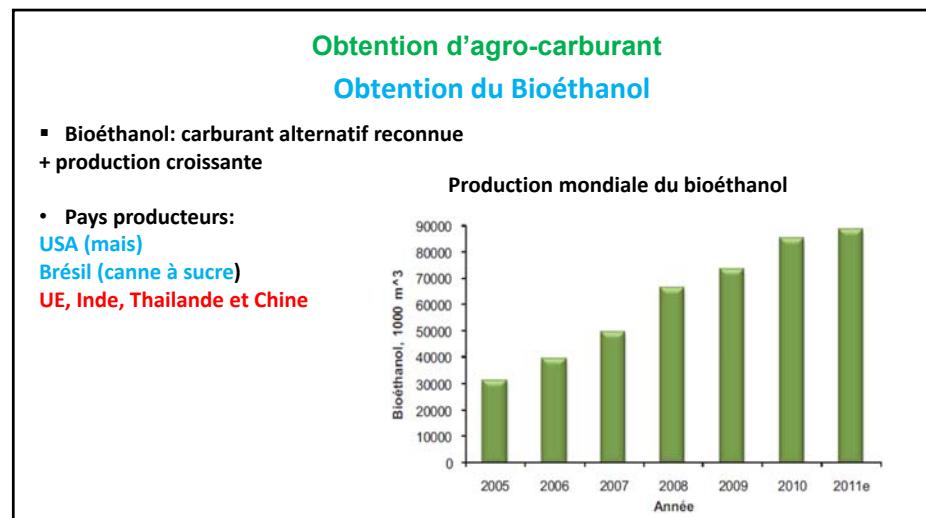
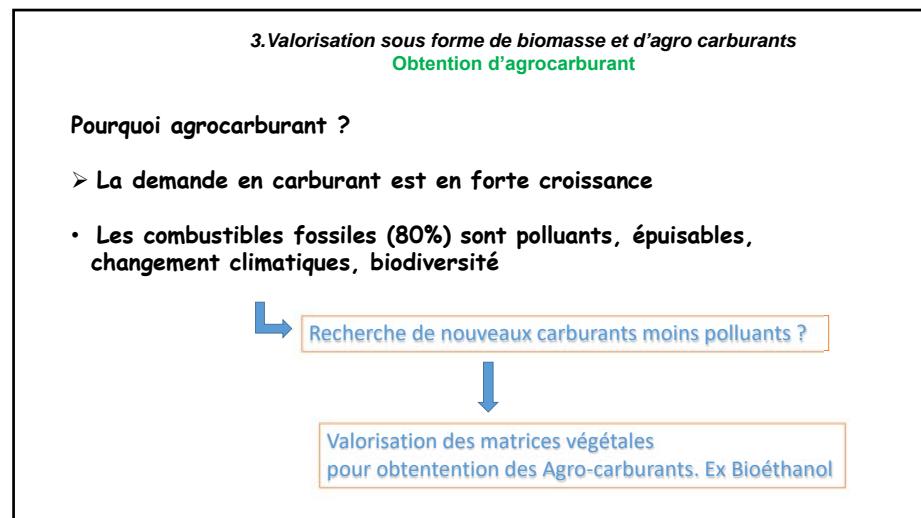
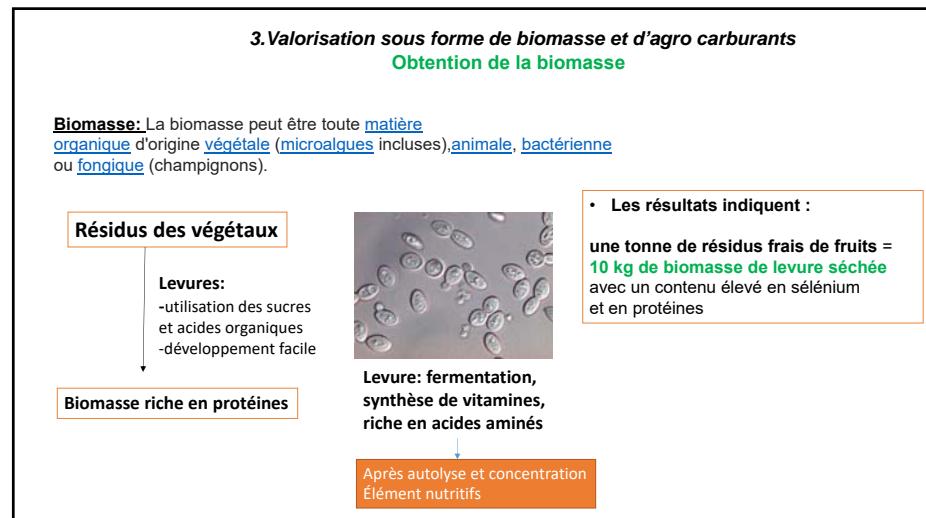
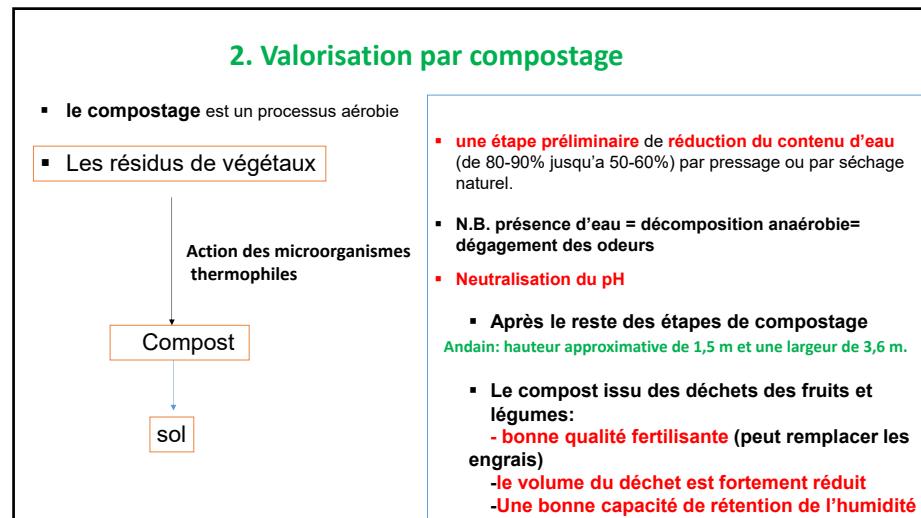
Mais ?

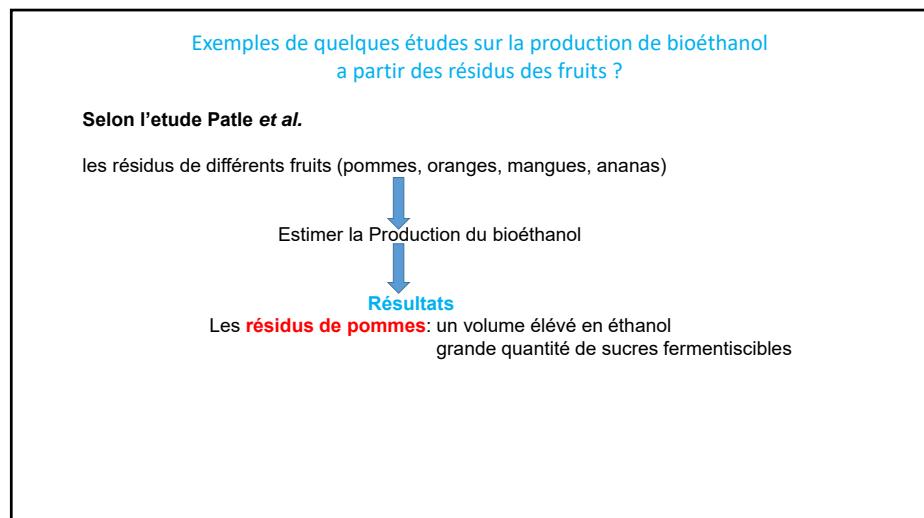
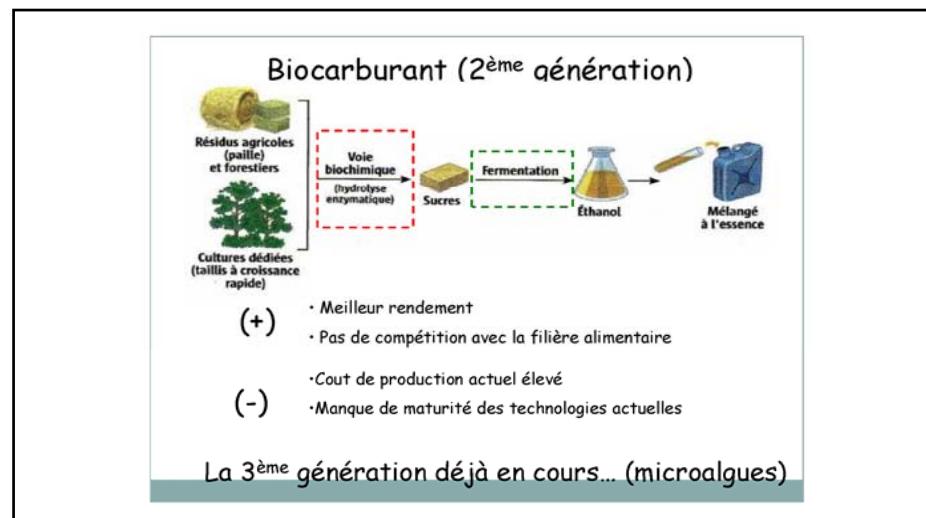
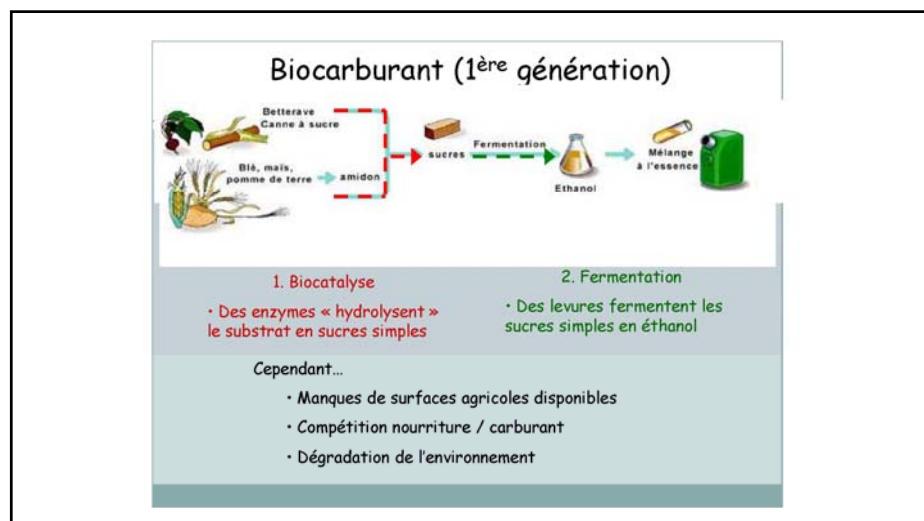
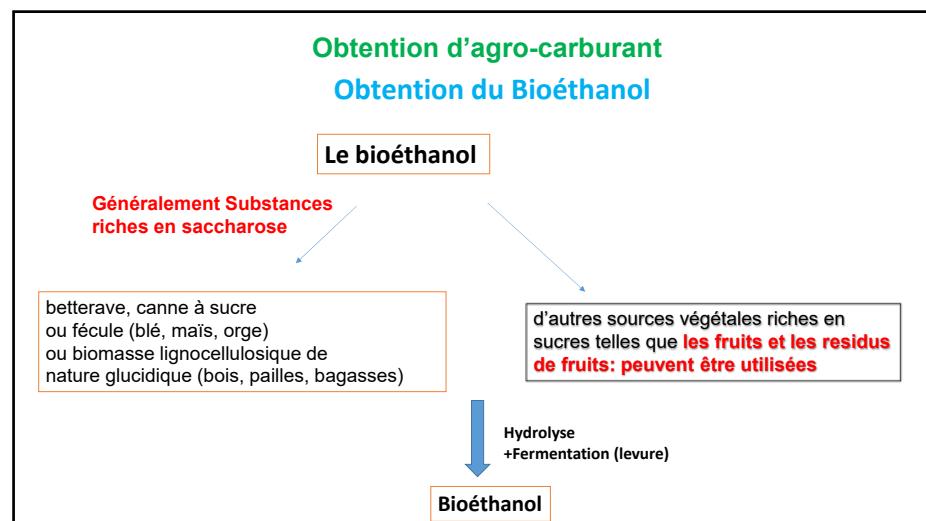
➤ cette pratique doit **être contrôlée**

Sinon ?

un **excès d'éléments** minéraux qui peut provoquer :

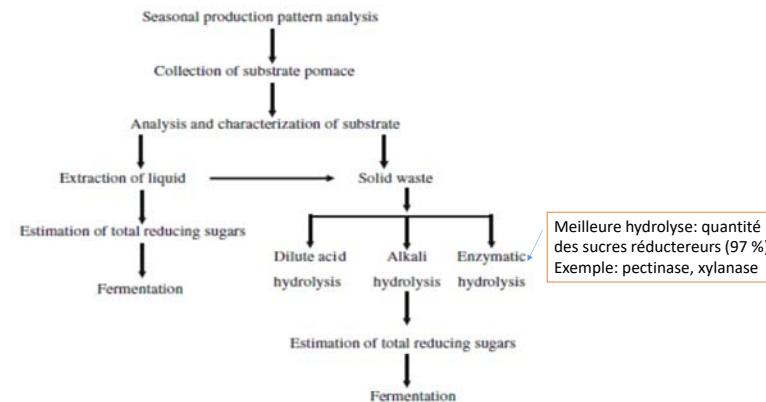
- fortes perturbations de la flore présente
- un déséquilibre des minéraux présents dans le sol ;
- une accumulation des métaux lourds dans le sol ;
- des fuites de ces minéraux vers les milieux aquueux





Exemples de quelques études sur la production de bioéthanol
a partir des résidus des fruits ?

Selon l'étude Patle et al.



Exemples de quelques études sur la production de bioéthanol
a partir des résidus des fruits ?

La production en ethanol par un mélange
de *Zymomonas mobilis* and *Candida tropicalis*

Substrates	Reducing sugars	Ethanol yield with salt media	Ethanol yield without salt media
Apple	122	49	50
Carrot	80	27	28
Mango	83	32	33
Orange	54	21	26
Pineapple	85	27	28

Présence de l'huile (limonene) dans la peau
des oranges: réduire la consommation de l'O2

Conclusion: la production en bioéthanol diffère d'un résidu à un autre
la production est liée à la composition

4. Valorisation pour la production de biogaz

Les résidus des fruits

Production de méthane

EX. les résidus des pommes, de l'ananas et de la betterave
ont conduit à un rendement de 0,429-0,568 L biogaz / g de
charge totale de solide

Les résidus des fruits

Production d'H

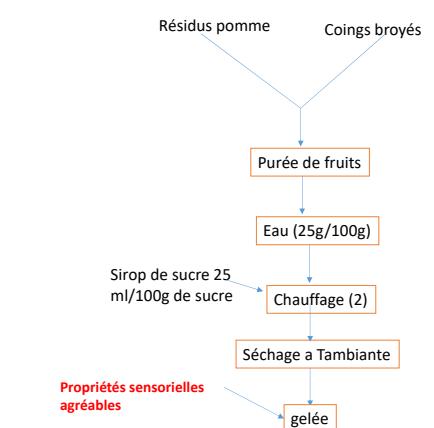
Les résidus de la pomme...etc
(production d'hydrogène de 134,04 mL.g⁻¹
solides totaux)

5. Valorisation en industrie alimentaire

1. Obtention de la gelée

Résidue des fruits --> gelée

Une valorisation possible des résidus de fruits
et notamment de ceux de pommes consiste à
utiliser leurs propriétés gélifiantes



5. Valorisation en industrie alimentaire

2. Obtention de l'huile végétale

➤ A partir des pépins des fruits

- Étapes:

- **Ecrasés dans des moulins**
- **Chauffage: précipiter les protéines**
- **pressage ou extraction par solvant**
- **raffinage (neutralisation carbonate de Na, charbon actif pour decoloration, desodorisation).**



huile obtenue: acide oléique, acide palmitique, acide stéarique, un gout agréable

- **utilisation:** cosmétique, pharmaceutique, alimentaire

D'autres valorisation ?

➤ Obtention de la levure de boulangerie

➤ Obtention de vinaigre alimentaire

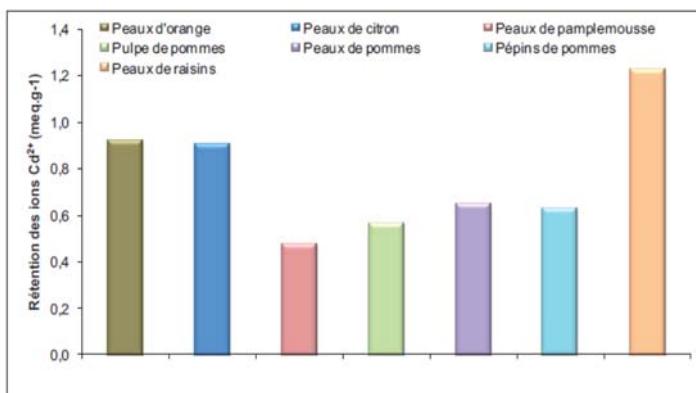
➤ Source de fibres dietétiques: son de blé, résidus des fruits (pomme)

➤ Sources de gélifiant (comme pectines), colorant naturel (anthocyanes)

➤ Sustances bioactives (Métabolites secondaires)

➤ Obtention de bioabsorbant pour le traitements des eaux usées

Rétention du Cadmium par les sous-produits végétaux



Valorisation par extraction des principes actifs et des substances diététiques

Les activités métaboliques des plantes conduisent à deux catégories de métabolites

▪ les métabolites primaires :

- ils sont présents dans toutes les espèces ;
- ils ont un rôle essentiel dans le métabolisme et le développement végétal

Les métabolites secondaires

- ils sont différents selon les espèces ;
- ils ne participent pas directement au développement des plantes ;
- ils interviennent plutôt dans les relations avec les stress biotiques, abiotiques ou améliorent l'efficacité de reproduction.

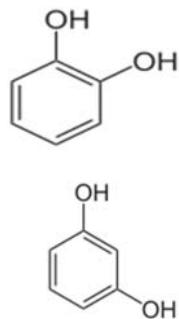
Les trois classes principales:

- les alcaloïdes ;
- les composés phénoliques ;
- les composés terpéniques.

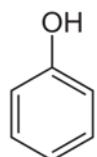
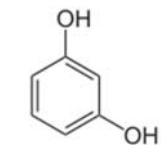
1. Les polyphénols: définition et structure ?

Phénol= noyan benzénique + groupement hydroxyle (OH)

Pyrocatechol
(position ortho)
benzène-1,2-diol



résorcinol
(position meta)
benzène-1,3-diol



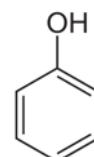
hydroquinone
(position para)
benzène-1,4-diol

Les polyphénols: Définition des structure ?

Phénol= noyan benzénique (aromatique)+ groupement hydroxyle (OH)

la règle d'aromaticité de Hückel : le système cyclique doit être

- plan
- posséder $(4n + 2)$ électrons délocalisés, n étant le nombre de cycles constituant le système



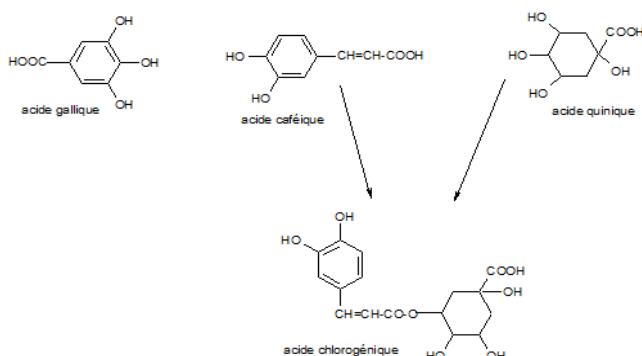
Les classes des polyphénols

1. Les acides phénoliques

Acides phénoliques	Structure chimique	Exemples
Acides hydroxybenzoïques		$R_1 = R_3 = H ; R_2 = OH$: Acide <i>p</i> -hydroxybenzoïque $R_1 = R_2 = R_3 = OH$: Acide gallique $R_1 = R_2 = OH ; R_3 = H$: Acide protocatéchuique $R_1 = H ; R_2 = OH ; R_3 = OCH_3$: Acide vanillique $R_1 = R_3 = OCH_3 ; R_2 = OH$: Acide syringique
Acides hydroxycinnamiques		$R_1 = R_2 = H$: Acide cinnamique $R_1 = OH ; R_2 = H$: Acide coumarique $R_1 = R_2 = OH$: Acide cafèique $R_1 = OCH_3 ; R_2 = OH$: Acide férulique

Les classes des polyphénols

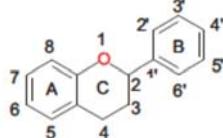
1. Les acides phénoliques



Les classes des polyphénols?

2. Flavonoïdes

Les flavonoïdes répondent à la structure générale suivante :



- Les noyaux A et B pourront être substitués plus ou moins fortement par des fonctions hydroxylées.
- Le noyau A pourra être substitué par des groupes saccharidiques.
- La partie réactive de cette structure est en général **le noyau B** qui porte les fonctions mono, di, triphénoliques.
- s'accumulent surtout dans les parties extérieures des fruits: peau des fruits.....

On pourra caractériser plusieurs familles de composés:

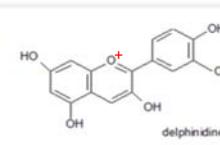
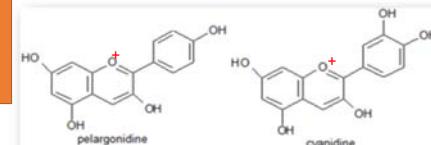
Les principales familles des flavonoïdes ?

Les anthocyanidines

Coloration des fruits (rose, rouge, bleu, violet)

- Effet du pH : couleur
- ...

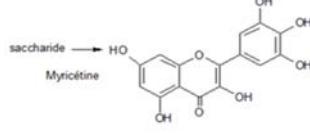
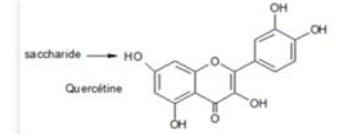
Anthocyanes= anthocyanidines+ sucre



delphinidine

Les flavonols

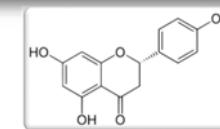
- +Fonction carbonyle
- Puissant antioxydant (structure catéchol)



myricétine

Les flavonones

Flavonol sans OH en position



naringénine

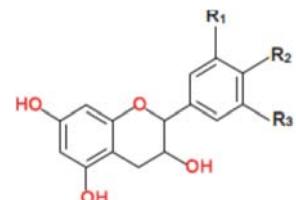
Les principales classes des flavonoïdes ?

Les flavanols

- OH en position 3
- Estérfication position 3
- Exemple: les catéchines

Les catéchines:

EGCG: gallocatéchine gallate



R₁ = R₂ = OH ; R₃ = H : Catéchine
R₁ = H ; R₂ = R₃ = OH : Epicatéchine

Les classes des polyphénols

Tanins: définition

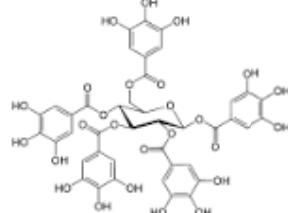
Il existe deux classes de tanins

• **les tanins hydrolysables (pyrogalliques)**: qui résultent de l'estérfication des fonctions hydroxylées d'un saccharide par des acides organiques polyphénoliques (acide gallique, digallique, ellagrique, lutéique...).

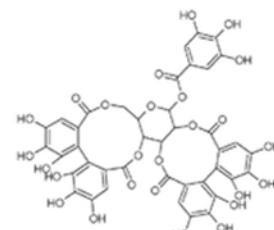
- On peut obtenir jusqu'à une estérfication des 5 fonctions hydroxylées. Ces tannins sont hydrolysables.

• **les tanins condensés** dont la structure est assez voisine de celle des anthocyanidoles.

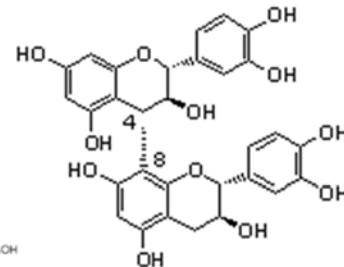
La tanins condensés et hydrolysables ?



Gallotannins



Ellagitanins



Proanthocyanidines

Pourquoi s'intéresse t-on aux polyphénols ?

Les recherches récentes sur les composés phénoliques en générale et les flavonoïdes en particulier sont très poussées en raison de leurs divers propriétés physiologiques:

antioxydante

Activité cardioprotective

activités antiallergique

antivirale

vasodilatoire

anti-thrombotique

hépatoprotective,

antidiabétique

antibactérienne

anti-artherogénique

anti-inflammatoire,

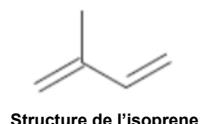
antimicrobienne

anticarcinogénique

2. Composés terpéniques: définition et structure

Composés terpéniques:

- Famille la plus large de point de vue structural (plus de 30000 composés);
- Ces composés sont formés de l'assemblage d'un nombre entier d'unités penta-carbonées, ramifiées: **unités isopréniques (C5)n**
- lipophiles ou hydrophiles, volatils ou non-volatils, cycliques ou acycliques



Structure de l'isoprene

2. Composés terpéniques: classification

Les terpènes peuvent être classés en fonction du **nombre d'éléments isopréniques (a)** et du **nombre d'atomes de carbone (b)** et sont identifiés par la notation a : b

Classe de terpènes	Exemple	Structure
Monoterpènes (2 : 10)	Géranol	
Sesquiterpènes (3 : 15)	Farnésol	
Diépènes (4 : 20)	Rétinol	
Sesterpènes (5 : 25)	Haslène	
Triterpènes (6 : 30)	Squalène	
	α -Carotène	
Polyterpènes (> 100 : > 500)	Caoutchouc	

La famille la plus importante

Pourquoi s'intéresse-t-on aux composés terpéniques?

➤ Les activités biologiques des tri terpènes sont diverses:

agents antimicrobiens
antimycotiques

virostatiques
immunomodulateurs

anti-inflammatoires

favorables à l'usage pharmacologique

Autres substances bioactives: Les pigments ?

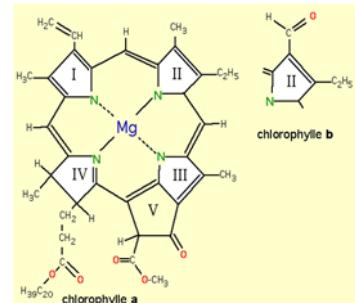
Les principaux pigments chez les plantes

Chlorophylles	Caroténoïdes
Flavonoïdes	Bétalaines

Les pigments: chlorophylle et caroténoïdes

A. Chlorophylle

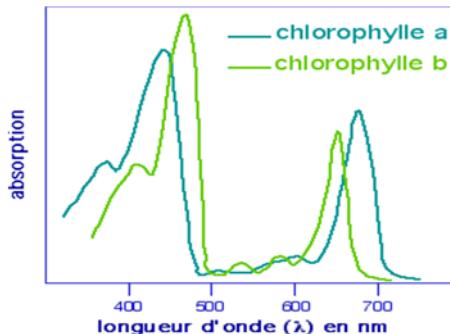
- Les chlorophylles sont :
- est le principal pigment assimilateur des végétaux photosynthétiques.
- Son spectre d'absorption du rayonnement lumineux est responsable de la couleur verte des végétaux
- constituées d'un noyau tétrapyrrolique. Les pyrroles I, II, III et IV sont reliés par des ponts méthényles (- CH -).



Les pigments: chlorophylle et caroténoïdes

A. Chlorophylle: spectre d'absorption

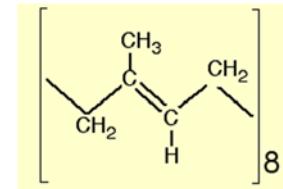
- Chlorophylle a: il est présent chez tous les végétaux aquatiques et terrestres ($\approx 3 \text{ g/kg}$ de feuilles fraîches)
- Chlorophylle b: se trouve chez les **cormophytes** (végétaux supérieurs) et les **chlorophycées** (algues vertes) à des teneurs moindres ($\approx 0.75 \text{ g/kg}$)



Les pigments: chlorophylle et caroténoïdes

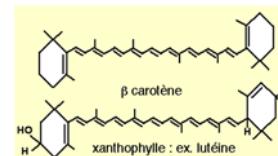
2. Caroténoïdes

- Les caroténoïdes sont des molécules constituées de 40 carbones formés de 8 unités isopréniques.
- Ils sont à l'origine de la coloration jaune et rouge de nombreux fruits et légumes, de champignons et d'algues
- Ils possèdent des extrémités cyclisées.



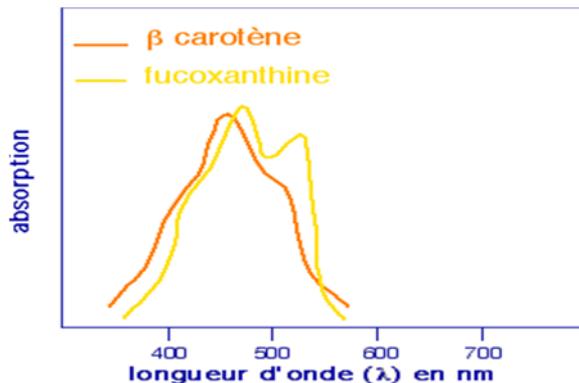
Les classes:

- les carotènes: lycopène, B-carotène
- les xanthophylles



Les pigments: chlorophylle et caroténoïdes

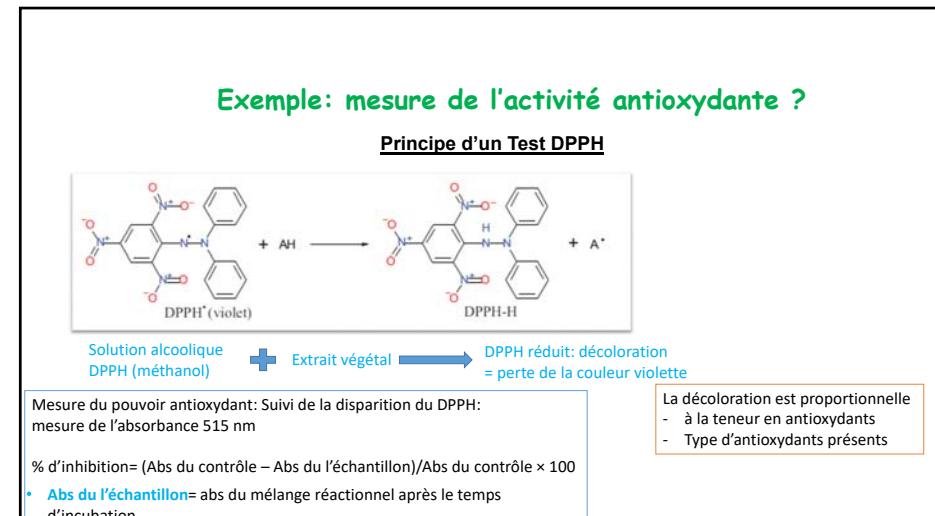
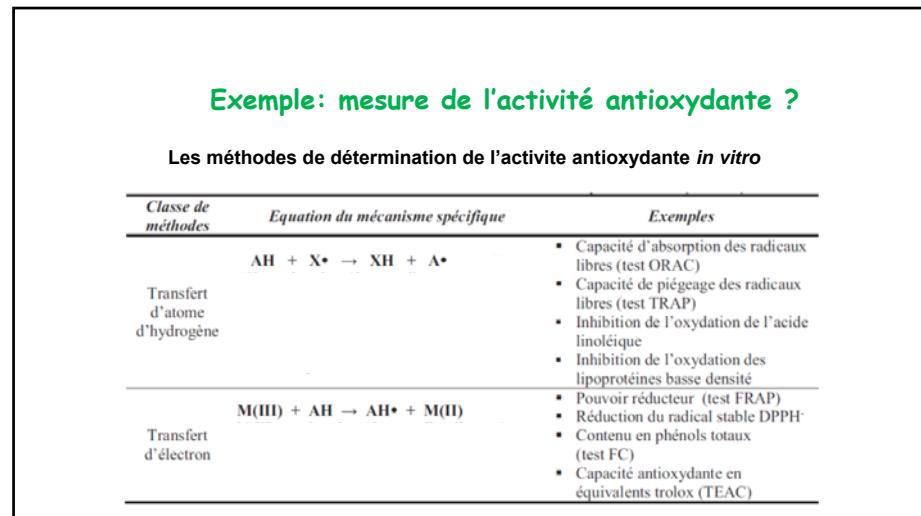
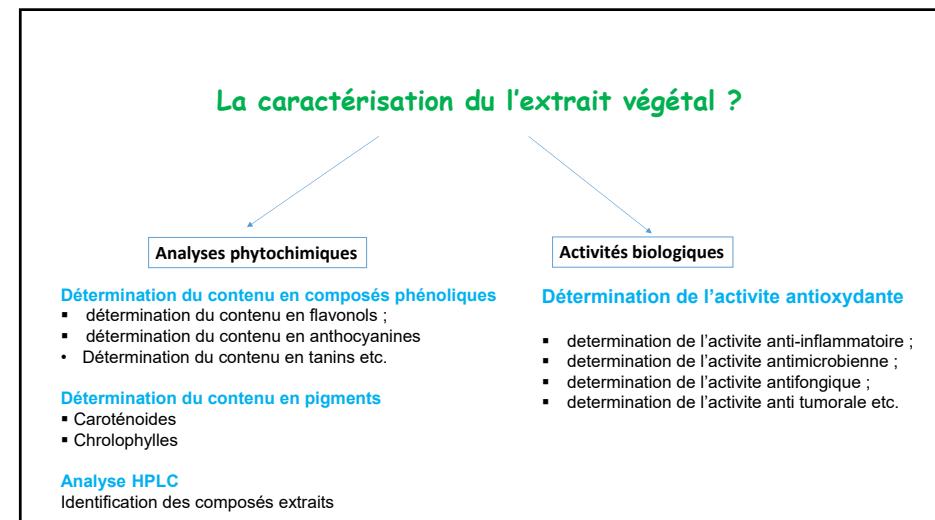
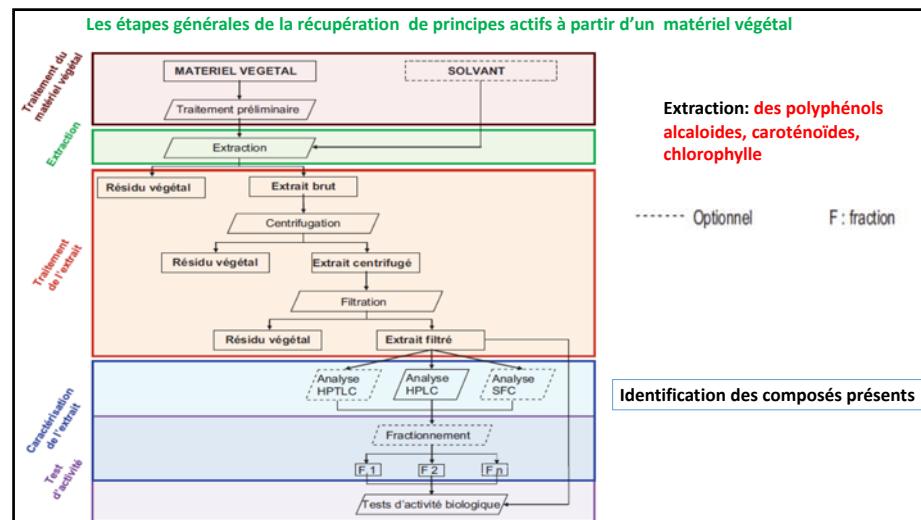
2. Caroténoïdes: spectre



Les pigments: chlorophylle et caroténoïdes

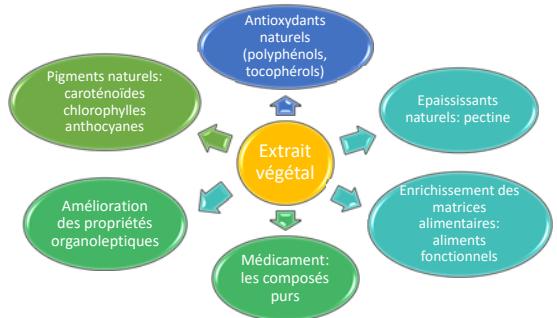
2. Caroténoïdes: Intérêt

- Coloration
- Activités antioxydantes
- Renforcent les communications intercellulaires: réduisent le développement des cancers
- Précurseurs des vitamines (vitamine A)



L'utilisation de l'extrait végétal obtenu ?

➤ Peut être utilisé directement ou après purification



- Les composés les plus étudiés : composés phénoliques