

Université de Nantes

ÉCOLE DOCTORALE

MECANIQUE, THERMIQUE ET GENIE CIVIL

Année 2007

N° B.U. :

Thèse de DOCTORAT

Spécialité : GENIE DES PROCEDES

Présentée et soutenue publiquement par :

PEGGY VAUCHEL

le 26 Octobre 2007
au centre IFREMER de Nantes

TITRE

OPTIMISATION DE PROCEDES INNOVANTS POUR L'OBTENTION DE PHYCOCOLLOIDES

JURY

Président : VERGNES B., Maître de Recherches, Ecole des Mines de Paris, CEMEF

Rapporteurs : DESLANDES E., Professeur, Université de Brest, LEBHAM
GROHENS Y., Professeur, Université de Bretagne Sud, L2PIC

Examineurs : BRUNEL S., Responsable Procédé Chimie Plastique, Clextral
KAAS R., Directeur de Recherche, IFREMER Nantes, PBA
ARHALIASS A., Professeur, Université de Nantes, GEPEA
BARON R., Cadre de Recherche, IFREMER Nantes, STAM
LEGRAND J., Professeur, Université de Nantes, GEPEA

Directeurs de thèse :	Abdellah ARHALIASS	Raymond KAAS
Laboratoire :	GEPEA – Université de Nantes	PBA – IFREMER Nantes
Co-encadrants :	Régis BARON	Jack LEGRAND
Laboratoire :	STAM – IFREMER Nantes	GEPEA – Université de Nantes

N° ED 0367300

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier les différentes personnes qui ont accepté de faire partie du jury de cette thèse : MM. Eric Deslandes et Yves Grohens en tant que rapporteurs, ainsi que Mme Sylvie Brunel et M. Bruno Vergnes en tant qu'examinateurs.

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire Génie des Procédés, Environnement et Alimentaire (GEPEA) de Saint-Nazaire, et les laboratoires Sciences et Techniques Alimentaires Marines (STAM) et Physiologie et Biotechnologie des Algues (PBA) du centre IFREMER de Nantes. Je tiens à remercier MM. Jack LEGRAND, directeur du GEPEA, Jean-Luc VALLET, directeur du laboratoire STAM, et Jean-Paul CADORET, directeur du laboratoire PBA pour leur accueil au sein de leur laboratoire.

Un grand merci à mes quatre encadrants, Raymond Kaas, Abdellah Arhaliass, Régis Baron et Jack Legrand pour m'avoir permis de mener à bien cette thèse, pour votre disponibilité, vos précieux conseils et votre sympathie. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec vous durant ces trois années.

Je souhaite également remercier les équipes du CRTT et de l'IFREMER pour leur accueil et pour leur aide. Merci en particulier à Guillaume pour son aide précieuse concernant l'extrudeur et à Maryse pour sa grande disponibilité. Merci à Max et Jean-Yves pour leur aide avec la LIMA et pour avoir supporté les odeurs de séchage des algues.

Merci aux stagiaires qui ont participé au travail sur ce sujet de thèse : Daniel Titica et Karine Leroux.

Merci à tous les volontaires qui ont participé aux expéditions à Portsall pour la récolte des algues, Raymond, Régis, Abdel, Jojo, Frédérique, Gaëlle et Sandrine. Merci également à la station IFREMER d'Argenton de nous avoir accueilli pour la formulation de la récolte (et la pause déjeuner !!).

Justine, Sandrine et Alex, merci pour votre présence, pour votre précieux soutien, pour les bons moments passés ensemble et ceux à venir.

Un grand merci à tous mes proches pour leur présence et leur soutien durant ces trois années, en particulier mes parents et ma sœur, mais également toute la bande des amis Parisiens, AA, AL, PAL.

Enfin, un merci tout particulier à Aurélien qui m'a accompagnée et soutenue quotidiennement durant ces trois années.

AVANT PROPOS

Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration entre les laboratoires Sciences et Techniques Alimentaires Marines (STAM) et Physiologie et Biotechnologie des Algues (PBA) du centre IFREMER de Nantes et le laboratoire Génie des Procédés Environnement Agroalimentaire (GEPEA, UMR CNRS 6144) localisé au Centre de Recherche et de Transfert Technologique (CRTT) de Saint-Nazaire.

Il fait suite à l'étude préliminaire réalisée par Abdelhak Ferdjallah lors de son stage de DEA. Deux stagiaires (Master Recherche et Master Professionnel) ont participé à ce travail de thèse : Daniel Titica et Karine Leroux.

Les travaux de recherche réalisés durant ces trois années de thèse ont donné lieu à des publications et à des communications dans des congrès dont la liste est donnée ci-dessous.

- Publications dans des revues à comité de lecture

Vauchel P., R. Kaas, A. Arhaliass, R. Baron & J. Legrand. Decrease of dynamic viscosity and average molecular weight of alginate from *Laminaria digitata* during alkaline extraction. *Journal of Phycology*. (Acceptée en Juillet 2007)

Vauchel P., R. Kaas, A. Arhaliass, R. Baron & J. Legrand. Modelling the kinetics of alginate alkaline extraction from *Laminaria digitata*. *Bioresource Technology*. (En cours de soumission)

Vauchel P., R. Kaas, A. Arhaliass, R. Baron & J. Legrand. A new process for the extraction of alginates from *Laminaria digitata* : reactive extrusion. *Biotechnology and Bioengineering*. (En cours de soumission)

- Colloques avec actes

Vauchel P.*, R. Baron, R. Kaas, A. Arhaliass & J. Legrand. A new model to predict residence time distribution in extrusion process. Foodsim'2006, Naples, Italy, June 2006.

(* Conférencier)

- Communication par affiche

Vauchel P., R. Baron, R. Kaas, J.P. Bergé, A. Arhaliass & J. Legrand. A new model of twin-screw extrusion process and application to marine bio-resources. 2nd Joint Trans-Atlantic Fisheries Technology Conference, Quebec City, Canada, October 2006.

Vauchel P., R. Kaas, A. Arhaliass, R. Baron & J. Legrand. Extraction des alginates : influence de la cinétique de carbonatation sur leurs propriétés rhéologiques. XI^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Saint-Etienne, France, Octobre 2007. (Accepté)

Au cours de cette thèse, une discussion et un échange d'information ont été engagés avec la société DANISCO. Il s'agit d'un des deux principaux producteurs d'alginates en France. Des essais d'extrusion réactive ont été menés en commun.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	2
AVANT PROPOS	3
TABLE DES MATIERES	4
LISTE DES FIGURES	8
LISTE DES TABLEAUX.....	12
LISTE DES NOTATIONS ET ABREVIATIONS	14
INTRODUCTION	17
1. Contexte de l'étude.....	17
2. Objectifs	17
3. Plan de travail.....	18
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	19
1. Les alginates.....	19
1.1. Industrie des algues et marché des phycocolloïdes	19
1.2. Alginophytes et alginates	21
1.2.1. Origine des alginates	21
1.2.2. Fonction physiologique des alginates	21
1.2.2. Les alginophytes.....	22
1.2.3. <i>Laminaria digitata</i>	24
1.2.3.1. Morphologie externe	24
1.2.3.2. Morphologie interne	25
1.2.3.3. Composition chimique	26
1.3. Chimie des alginates.....	27
1.3.1. Structure chimique des alginates	27
1.3.2. Dosage des alginates	29
1.3.2.1. Dosage au sein de l'algue	29
1.3.2.2. Dosage en solution aqueuse	29
1.4. Caractérisation rhéologique des alginates	30
1.5. Industrie des alginates : applications et extraction	32
1.5.1. Applications industrielles	32
1.5.2. Procédé d'extraction.....	32
1.5.3. Revue bibliographique sur le procédé d'extraction des alginates	37
2. Le procédé d'extrusion réactive.....	39
2.1. Définition	39
2.1. Extrudeur mono-vis ou bi-vis.....	39

2.2. Spécificités de l'extrudeur bi-vis comme réacteur chimique	41
2.3. Applications	42
2.4. Variables et grandeurs influentes en extrusion.....	45
2.4.1. Distribution des temps de séjour	45
2.4.1.1. Définition et principe de la mesure	45
2.4.1.2. Influence des conditions opératoires sur la DTS.....	46
2.4.1.3. Modélisation des DTS	49
2.4.2. Energie mécanique spécifique.....	49
2.4.3. Mesure des propriétés structurales des produits extrudés	50
2.5. Modélisation du procédé d'extrusion réactive	51
2.5.1. Modélisation de l'extrusion classique	51
2.5.1.1. Les modèles de représentation	51
2.5.1.2. Les modèles de type « génie chimique ».....	52
2.5.1.3. Les modèles de compréhension.....	53
2.5.1.4. Les modèles « mixtes »	55
2.5.1.5. Les modèles dynamiques	55
2.5.2. Modélisation de l'extrusion réactive	56
2.5.2.1. Complexité des couplages	56
2.5.2.2. Modèles d'extrusion réactive	56
CHAPITRE 2 : ETUDE DU PROCEDE BATCH.....	59
1. Introduction	59
2. Matériel et méthodes	60
2.1. Matière première : l'algue <i>Laminaria digitata</i>	60
2.1.1. Récolte.....	60
2.1.2. Conservation et stockage.....	61
2.2. Extraction des alginates.....	61
2.2.1. Découpage des algues	61
2.2.2. Séparation des tissus médullaire et cortical.....	61
2.2.2. Protocole d'extraction des alginates.....	62
2.3. Détermination du rendement d'extraction.....	63
2.3.1. Méthode gravimétrique	63
2.3.2. Méthode PHMB	64
2.4. Pureté des alginates	65
2.5. Détermination de la taille des particules d'algues : analyse d'image	66
2.6. Caractérisation rhéologique des alginates	67
2.6.1. Rhéométrie	67
2.6.2. Suivi de la réaction de carbonatation par viscosimétrie.....	69
2.6.3. Viscosimétrie capillaire.....	70
3. Intérêt de l'étape d'acidification.....	72
4. Etude de l'étape de carbonatation	73
4.1. Concentration minimale en carbonate de sodium	73
4.2. Dépolymérisation des alginates au cours de la carbonatation.....	75
4.3. Etude de la cinétique de réaction.....	77
4.3.1. Cinétique de réaction des produits purs	77
4.3.2. Cinétique de réaction avec la matrice algale	78

4.3.3. Cinétique de réaction de la médulla et du cortex	80
4.3.3.a. Proportion médulla/cortex	80
4.3.3.b. Cinétiques	80
4.3.4. Modélisation des cinétiques	81
4.3.4.1. Modèles simples de type boîte noire	82
4.3.4.2. Construction d'un nouveau modèle prédictif	89
4.3.4.2.a. Structure du nouveau modèle	89
4.3.4.2.b. Détermination des coefficients K_{med} , K_{cort} et K_D	90
4.3.4.2.b. Détermination des paramètres R_{maxmed} , $R_{maxcort}$, R_{max} et D_{min}	90
4.3.4.2.c. Prédiction pour les données d'acquisition	91
4.3.4.2.d. Validation du nouveau modèle	93
5. Conclusion	94
CHAPITRE 3 : ETUDE DE L'ETAPE DE CARBONATATION PAR EXTRUSION REACTIVE	95
1. Introduction	95
2. Matériel et méthodes	96
2.1. Matière première : l'algue <i>Laminaria digitata</i>	96
2.2. Protocole d'extraction des alginates	96
2.2.1. Extraction en batch	96
2.2.2. Extraction par extrusion réactive	96
2.2.2.1. Extrudeur	98
2.2.2.2. Pompe doseuse et pompes externes	98
2.2.2.3. Profils de vis	100
2.2.2.4. Filières	101
2.2.2.5. Température du fourreau	102
2.3. Détermination du rendement d'extraction	102
2.4. Caractérisation des produits obtenus	102
2.4.1. Détermination de la pureté et caractérisation rhéologique	102
2.4.2. Blancheur de la poudre d'acide alginique	102
2.5. Distribution des temps de séjour (DTS)	103
2.5.1. Choix du traceur et mise au point de la méthode de détection	103
2.5.1.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage	103
2.5.1.2. Récupération du colorant et interaction colorant-mélange réactionnel	104
2.5.2. Mode opératoire	105
3. Pré-optimisation de l'étape de carbonatation par extrusion réactive	106
3.1. Plan d'expérience	106
3.1.1. Facteurs influents et réponses	106
3.1.2. Bornes du domaine expérimental	107
3.1.3. Mise en oeuvre du plan d'expérience	107
3.1.4. Analyse des résultats	108
3.2. Etude facteur par facteur du procédé de carbonatation des algues par extrusion réactive	112
3.2.1. Propriétés rhéologiques, pureté et blancheur	112
3.2.2. Rendement d'extraction	113
3.2.2.1. Concentration en réactif	113

3.2.2.2. Débits d'algue et de solution réactive	115
3.2.2.3. Débit global	116
3.2.2.4. Vitesse de rotation des vis	116
3.2.2.5. Profil des vis et filière	117
3.2.3. Conclusion.....	117
4. Comparaison du procédé batch et du procédé d'extrusion réactive pour l'étape de carbonatation.....	118
5. Eléments de modélisation du procédé de carbonatation des algues par extrusion réactive	122
5.1. Construction du modèle	122
5.1.1. Modèle pour la longueur de chenal totalement remplie.....	123
5.1.1.1. Hypothèses de travail	123
5.1.1.2. Ecoulement dans le chenal de vis.....	124
5.1.1.3. Ecoulement dans la filière	128
5.1.1.4. Longueur de chenal remplie.....	129
5.1.2. Modèle d'évolution de la concentration.....	129
5.2. Simulations.....	130
5.2. Validation.....	134
5.2.1. Cas de l'extrusion de l'algue <i>Laminaria digitata</i>	134
5.2.1.1. Modèle piston à dispersion axiale (PDA)	134
5.2.1.2. Nouveau modèle (NM).....	135
5.2.1.3. Résultats des modélisations.....	135
5.2.1. Cas de l'extrusion d'un polymère	137
5.4. Eléments à développer pour compléter le nouveau modèle	138
5.4.1. Extension à l'extrusion réactive	138
5.4.2. Variation de la viscosité le long des vis	140
6. Conclusion.....	142
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	144
1. Conclusion.....	144
2. Perspectives.....	145
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	147

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Répartition des tonnages utilisés dans les quatre grands domaines d'exploitation des algues (en tonnes fraîches).	19
Figure 2. Place des phycocolloïdes par rapport aux autres sources de colloïdes en terme de quantités produites (*CMC : carboxy méthyl cellulose).	20
Figure 3. Modèle hypothétique de la structure de la paroi cellulaire des algues brunes (Kloareg <i>et al.</i> , 1986).	21
Figure 4. Principales zones de récolte des alginophytes dans le monde.	22
Figure 5. Principales zones de récoltes d'alginophytes sur les côtes bretonnes.	23
Figure 6. Photographie d'un bateau goémonier : récolte des laminaires avec le « scoubidou ». © Ifremer Olivier Barbaroux.	23
Figure 7. Photographies d'un bateau équipé pour la récolte de <i>Laminaria hyperborea</i> avec un peigne métallique qui permet d'accrocher les algues et de les remonter sur le bateau. Un système de coupe rejette les frondes pour ne conserver que les stipes (technologie développée par la Norvège).	24
Figure 8. Morphologie externe d'un thalle de <i>Laminaria digitata</i> .	24
Figure 9. Photographies de <i>Laminaria digitata</i> : (a) vue d'ensemble du thalle ; (b) stipe et zone méristématique ; (c) haptères.	25
Figure 9. Structure histologique de <i>Laminaria digitata</i> : (a) coupe longitudinale du stipe. ce : cortex externe ; ci : cortex interne ; cu : cuticule ; hy : hyphes ; m : médulla ; me : méristoderme (Gayral <i>et al.</i> , 1973) ; (b) et (c) photographies de coupes transversale dans la lame (observation sous microscope binoculaire).	26
Figure 10. Description schématique de la structure de la lame et du stipe de l'algue <i>Laminaria digitata</i> .	26
Figure 11. Variation de la teneur en acide alginique de l'algue <i>Laminaria digitata</i> : (a) au cours d'une année pour la lame (A) et pour le stipe (B) (Pérez, 1967) ; (b) au cours de sa vie pour la lame (Pérez, 1970).	27
Figure 12. Structure chimique des acides β -D-mannuronique (M) et α -L-gulonique (G) et exemple d'une séquence G-G-M-M.	28
Figure 13. Représentation schématique de la gélification des alginates en "boîte à oeufs".	28
Figure 14. Rhéogramme contrainte de cisaillement-vitesse de cisaillement pour des solutions d'alginate de sodium de différentes concentrations (Carturan <i>et al.</i> , 2006).	30
Figure 15. Procédé industriel d'extraction de l'acide alginique : méthodes directe et indirecte (d'après Pérez <i>et al.</i> , 1992).	35
Figure 16. Représentation schématique proposée par Pérez (1997) du procédé d'extraction industriel de l'acide alginique sur les laminaires suivant la méthode directe.	36
Figure 17. Schéma général d'un extrudeur et de ses principaux éléments.	39
Figure 18. Classification des systèmes bi-vis.	40
Figure 19. Exemples d'éléments de vis (Vergnes <i>et al.</i> , 2000).	40
Figure 20. Comparaison des rendements d'extraction d'hémicellulose à partir de bois de peuplier en extrusion et en réacteur batch (Prat <i>et al.</i> , 2002).	41
Figure 21. Notion de temps de séjour dans un réacteur (Villiermaux, 1995).	46
Figure 22. Fonctions et paramètres caractéristiques de la DTS.	46
Figure 23. Evolution de la distribution des temps de séjour en fonction de la vitesse de rotation des vis. (a) Yeh <i>et al.</i> , 1992 ; (b) Poulesquen <i>et al.</i> , 2004a.	47
Figure 24. Evolution de la distribution des temps de séjour en fonction du débit. (a) Altomare <i>et al.</i> , 1986 ; (b) Poulesquen <i>et al.</i> , 2004a.	47

Figure 25. Evolution de la distribution des temps de séjour en fonction du profil des vis (Altomare <i>et al.</i> (1986).....	48
Figure 26. Evolution de la distribution des temps de séjour en fonction de la viscosité (Cassagnau <i>et al.</i> ,1991).	48
Figure 27. Variation de la viscosité intrinsèque (a) et de la solubilité aqueuse (b) de l'amidon extrudé en fonction de l'énergie mécanique spécifique. ■ : 140°C ; □ : 160°C ; ▲ : 180°C (Vergnes <i>et al.</i> , 1987).....	50
Figure 28. Modèle de DTS proposé par Janssen <i>et al.</i> (1979).	52
Figure 29. Géométrie de chenal de vis déroulée utilisée par Werner <i>et al.</i> (1979).....	53
Figure 30. Modèle de DTS proposé par Werner <i>et al.</i> (1979).....	53
Figure 31. Chambre en C dans un extrudeur bivis interpénétrées (Janssen, 1978).....	54
Figure 32. Représentation du chenal de vis déroulé et du fourreau plan se déplaçant suivant la vitesse V_b (Tadmor <i>et al.</i> , 1970).	54
Figure 33. Exemples de profils de gradients de vitesse obtenus par (A) Yang <i>et al.</i> (1992) pour des éléments malaxeurs et par (B) Lai-Fook <i>et al.</i> (1991) pour la zone d'interpénétration des vis.....	55
Figure 34. Schéma général des interactions lors d'une opération d'extrusion réactive (Tzoganakis, 1989).....	56
Figure 35. DTS expérimentale pour les phases liquide (o) et solide (x). Modèle A (réacteur piston à dispersion axiale) pour les phases liquide (- -) et solide (···) ; modèle B (réacteur piston à dispersion axiale associé en série avec un réacteur piston) pour la phase solide (- -).	58
Figure 36. Photographies de la grève de Trémazan à Portsall (Finistère) et des champs de Laminaires.	60
Figure 37. Photographies illustrant le travail de séparation des tissus médullaire et cortical de <i>Laminaria digitata</i>	62
Figure 38. Courbe d'étalonnage du dosage de l'alginate de sodium par la méthode PHMB. .	65
Figure 39. Courbe d'étalonnage du dosage de des acides uroniques.	66
Figure 40. Identification des particules d'algue par le logiciel d'analyse d'image : (a) photographie originale et (b) objets identifiés.....	67
Figure 41. Exemple d'histogramme des surfaces fourni par le logiciel d'analyse d'image : nombre de particules d'algue par classe de surface (en μm^2).....	67
Figure 42. Description des systèmes plan-plan (a) et cylindres coaxiaux (b).....	68
Figure 43. Rhéogrammes de solutions d'alginate commercial à (O)1% et ()2%.	68
Figure 44. Représentation schématique du mode d'injection pour les systèmes plan-plan et cylindres coaxiaux.....	69
Figure 45. Exemple de traitement des données fournies par le logiciel d'acquisition : (•) données brutes et (—) données filtrées.	70
Figure 46. Schéma d'un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde.	70
Figure 47. Evolution du rendement d'extraction (O) et de la durée d'extraction (□) en fonction de la concentration en carbonate de sodium lors de la réaction de carbonatation.	74
Figure 48. Rhéogrammes viscosité dynamique-vitesse de cisaillement de solutions d'alginate de sodium à 1 g.L^{-1} issues d'extractions de différentes durées. O: 1 h ; □: 1,5 h ; x: 2 h ; +: 2,5 h ; v: 3 h ; ◊: 3,5 h ; •: 4 h.....	75
Figure 49. Evolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration de solutions d'alginate de sodium issues d'extractions de différentes durées. O: 1 h ; □: 1,5 h ; x: 2 h ; +: 2,5 h ; v: 3 h ; ◊: 3,5 h ; •: 4 h.....	76
Figure 50. Evolution de la masse moléculaire moyenne au cours de l'extraction.	76

Figure 51. Suivi de la réaction de carbonatation par viscosimétrie avec un système plan-plan (a) et un système cylindres coaxiaux (b).....	78
Figure 52. Suivi du rendement d'extraction (a, b et c) et de la surface moyenne des particules de matière algale (d, e et f) lors de la réaction de carbonatation pour différents niveaux d'agitation (a et d : 200 tr/min ; b et e : 500 tr/min ; d et f : 800 tr/min) et pour différentes tailles initiales de morceaux d'algue (disques de diamètre 8 mm : Δ ; 16 mm : \square ; 30 mm : O).....	79
Figure 54. Suivi du rendement d'extraction des alginates dans les tissus médullaires (a) et dans les tissus corticaux (b) pour différents niveaux d'agitation : (—) 200 rpm, (—) 500 rpm et (—) 800 rpm.	81
Figure 55. Modélisation des données d'acquisition ($S=200, 500$ et 800 rpm ; $D_0=8, 16$ et 30 mm) par des modèles simples. Les données sont représentées par des symboles (Δ 8 mm ; \square 16 mm ; O 30 mm) et les modèles par des traits pleins (— 8 mm ; — 16 mm ; — 30 mm).....	84
Figure 56. Modélisation des données d'acquisition ($S=200, 500$ et 800 rpm ; $D_0=8, 16$ et 30 mm) par le modèle prédictif global. Les données sont représentées par des symboles (Δ 8 mm ; \square 16 mm ; O 30 mm) et les modèles par des traits pleins (— 8 mm ; — 16 mm ; — 30 mm).....	87
Figure 57. Modélisation des données de validation ($S=100$ et 500 rpm ; $D_0=40$ et 100 mm) par le modèle prédictif global. Les données sont représentées par des symboles (\square 100rpm ; O 500 rpm) et les modèles par des traits pleins (— 100 rpm ; — 500 rpm).....	88
Figure 58. Modélisation des données d'acquisition ($S=200, 500$ et 800 rpm ; $D_0=8, 16$ et 30 mm) par le nouveau modèle. Les données d'acquisition sont représentées par des symboles (Δ 8mm ; \square 16mm ; O 30mm) et les prédictions du modèle par des traits pleins(— 8mm ; — 16mm ; — 30mm).....	92
Figure 59. Modélisation des données de validation ($S=100$ et 500 rpm ; $D_0=40$ et 100 mm) par le nouveau modèle. Les données de validation sont représentées par des symboles (\square 100 rpm ; O 500 rpm) et les prédictions du modèle par des traits pleins (— 100 rpm ; — 500 rpm).....	93
Figure 60. Description des étapes du procédé d'extraction des alginates par extrusion réactive.	97
Figure 61. Photographies de l'extrudeur BC21. (a) vue d'ensemble du dispositif ; (b) vue de face du fourreau ; (c) pompes externes; (d) tableau de commande.....	98
Figure 62. Exemple de courbes d'étalonnage de la pompe doseuse pour l'alimentation en algues de l'extrudeur : () vitesse lente ; (O) vitesse rapide. Les traits pointillés correspondent aux intervalles de confiance à 95% et les traits pleins correspondent aux régressions linéaires dont les résultats sont indiqués sur le graphe.....	99
Figure 63. Courbes d'étalonnage des pompes externes pour l'alimentation en phase liquide de l'extrudeur : () pompe $0-2 \text{ kg.h}^{-1}$; (O) pompe $0-12 \text{ kg.h}^{-1}$. Les traits pointillés correspondent aux intervalles de confiance à 95% et les traits pleins correspondent aux régressions linéaires dont les résultats sont indiqués sur le graphe.....	99
Figure 64. Description schématique des profils de vis p_1 à p_5	100
Figure 65. Géométrie des filières utilisées pour l'extrusion des algues.....	101
Figure 66. Espace colorimétrique $L^*a^*b^*$	102
Figure 67. Courbe d'étalonnage pour le dosage du colorant rouge E124 par spectrophotométrie. Les traits pointillés correspondent aux intervalles de confiance à 95% et le trait plein correspond à la régression linéaire dont le résultat est indiqué sur le graphe.	104
Figure 68. Graphique de Pareto standardisé pour le rendement.....	110

Figure 69. Graphique de Pareto standardisé pour le rendement après exclusion de p , Q et N .	111
Figure 70. Surface de réponse estimée pour le rendement en fonction de C et de r .	111
Figure 71. Graphe des résidus pour le rendement.	112
Figure 72. Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration en Na_2CO_3 de la solution réactive pour des essais de carbonatation par extrusion avec différents ratios $r=Qa/Qs$: () $r=1$; (Δ) $r=2$; (O) $r=3$.	113
Figure 73. Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration en Na_2CO_3 de la solution réactive pour les essais complémentaires (symboles non grisés) et pour les essais du plan d'expérience (symboles grisés) avec différents ratios $r=Qa/Qs$: () $r=1$; (Δ) $r=2$; (O) $r=3$.	114
Figure 74. Rhéogrammes de solutions à 1% d'alginate de sodium commercial (Δ), d'alginate de sodium issu de l'extraction en batch (O) et d'alginate de sodium issu de l'extraction par extrusion réactive (\square). Les traits pleins correspondent aux régressions linéaires....	119
Figure 75. Courbes d'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour l'alginate de sodium commercial (Δ), l'alginate de sodium issu de l'extraction en batch (O) et l'alginate de sodium issu de l'extraction par extrusion réactive (\square). Les traits pointillés correspondent aux intervalles de confiance à 95% et les traits pleins correspondent aux régressions linéaires dont les résultats sont indiqués sur le graphe.	120
Figure 76. Représentation du chenal de vis déroulé et du fourreau plan mobile (Tadmor <i>et al.</i> , 1970).	123
Figure 77. Découpage du chenal de vis en n zones (la longueur remplie est figurée en vert).	123
Figure 78. Influence du nombre d'itérations n sur la résolution numérique : (—) $n=10$; (—) $n=20$; (—) $n=50$; (—) $n=100$; (—) $n=150$; (—) $n=200$ ($Q=5 \text{ kg.h}^{-1}$; $N=400 \text{ rpm}$; $p_{vis}=50 \text{ mm}$; $K=7.10^{-11} \text{ m}^3$).	131
Figure 79. Simulations de DTS pour différentes valeurs de la vitesse de rotation des vis N : (—) $N=200 \text{ rpm}$; (—) $N=400 \text{ rpm}$; (—) $N=600 \text{ rpm}$ ($Q=5 \text{ kg.h}^{-1}$; $p_{vis}=50 \text{ mm}$; $K=7.10^{-11} \text{ m}^3$).	132
Figure 80. Simulations de DTS pour différentes valeurs de débit d'alimentation Q : (—) $Q=3 \text{ kg.h}^{-1}$; (—) $Q=5 \text{ kg.h}^{-1}$; (—) $Q=7 \text{ kg.h}^{-1}$ ($N=400 \text{ rpm}$; $p_{vis}=50 \text{ mm}$; $K=7.10^{-11} \text{ m}^3$).	132
Figure 81. Simulations de DTS pour différentes valeurs de pas de vis p et de vitesse de rotation des vis N : (—) $N=200 \text{ rpm}$ et $p_{vis}=25 \text{ mm}$; (—) $N=200 \text{ rpm}$ et $p_{vis}=50 \text{ mm}$; (—) $N=600 \text{ rpm}$ et $p_{vis}=25 \text{ mm}$; (—) $N=600 \text{ rpm}$ et $p_{vis}=50 \text{ mm}$ ($Q=5 \text{ kg.h}^{-1}$; $K=7.10^{-11} \text{ m}^3$).	133
Figure 82. Simulations de DTS pour différentes valeurs de coefficient de restriction de la filière K et de vitesse de rotation des vis N : (—) $N=600 \text{ rpm}$ et $K=1,5.10^{-10} \text{ m}^3$; (—) $N=600 \text{ rpm}$ et $K=7.10^{-11} \text{ m}^3$; (—) $N=200 \text{ rpm}$ et $K=1,5.10^{-10} \text{ m}^3$; (—) $N=200 \text{ rpm}$ et $K=7.10^{-11} \text{ m}^3$ ($Q=5 \text{ kg.h}^{-1}$; $p_{vis}=25\text{mm}$).	133
Figure 83. Courbes de DTS expérimentales (O), modèle piston à dispersion axiale (—) et modèle proposé (—) pour les configurations expérimentales a , b , c et d .	136
Figure 84. Description du profil de vis utilisé par Puaux <i>et al.</i> (2000).	137
Figure 85. Courbes de DTS expérimentales et simulées pour différentes vitesse de rotation de vis N . Courbes expérimentales : (\diamond) $N=400 \text{ rpm}$; (Δ) $N=300 \text{ rpm}$; () $N=200 \text{ rpm}$; (O) $N=150 \text{ rpm}$. Courbes simulées : (—) $N=400 \text{ rpm}$; (—) $N=300 \text{ rpm}$; (—) $N=200 \text{ rpm}$; (—) $N=150 \text{ rpm}$.	137
Figure 87. Cas limite entre zone remplie et zone non remplie.	141

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Teneur en alginates de quelques alginophytes.	22
Tableau 2. Taxonomie de l'algue <i>Laminaria digitata</i>	24
Tableau 3. Substances organiques composant l'algue <i>Laminaria digitata</i> (Haug <i>et al.</i> , 1954 ; Gayral <i>et al.</i> , 1973 ; Jensen, 1956a et 1956b).	27
Tableau 4. Valeur du rapport M/G selon les alginophytes.	29
Tableau 5. Répartition de la production mondiale des alginates (en tonnage) entre les différents secteurs industriels et exemples d'applications (Pérez <i>et al.</i> , 1992 ; Gayral <i>et al.</i> , 1973 ; Primatesta, 1977).	32
Tableau 6. Avantages et limites du procédé d'extrusion réactive d'après Berzin <i>et al.</i> (2004), Lieto (2006) et Ducatel <i>et al.</i> (2006).	42
Tableau 7. Exemples d'applications de l'extrusion réactive d'après Ducatel <i>et al.</i> , 2006.	44
Tableau 8. Exemples de traceurs de différentes natures utilisés en extrusion et techniques de détection associées.	46
Tableau 9. Dates de récolte et mode de conservation.	60
Tableau 10. Conditions opératoires et rendements obtenus pour les essais d'extraction sans acidification préalable.	72
Tableau 11. Résultats des essais sur l'étude de la concentration en carbonate de sodium optimale lors de la réaction de carbonatation.	74
Tableau 12. Viscosité intrinsèque et masse moléculaire moyenne de solutions d'alginate de sodium issues d'extractions de différentes durées.	76
Tableau 13. Proportions des tissus médullaire et cortical dans l'algue <i>Laminaria digitata</i> et teneur en alginates de chacune des deux parties.	80
Tableau 14. Résultats associés à la modélisation des cinétiques d'extraction des alginates de la médulla et du cortex.	81
Tableau 15. Résultats associés à la modélisation des données de rendement d'extraction par un modèle simple.	83
Tableau 16. Résultats associés à la modélisation des données de diamètre moyen des particules d'algue par un modèle simple.	83
Tableau 17. Analyse de la variance et estimation des coefficients du modèle pour τ décrit par l'Equation 25.	85
Tableau 18. Analyse de la variance et estimation des coefficients du modèle pour K_D décrit par l'Equation 26.	86
Tableau 19. Modèles retenus pour K_{med} , K_{cort} et K_D et résultats associés.	90
Tableau 20. Eléments de vis composant les profils p_1 à p_5	101
Tableau 21. Résultats des essais de validation du protocole de détection du colorant pour les DTS.	104
Tableau 22. Définition du plan d'expérience pour l'optimisation de la carbonatation par extrusion réactive.	107
Tableau 23. Plan d'expériences et réponses obtenues.	108
Tableau 24. Effets estimés pour le rendement.	109
Tableau 25. Analyse de la variance pour le rendement.	109
Tableau 26. Effets estimés pour le rendement après exclusion de p , Q et N	110
Tableau 27. Analyse de la variance pour le rendement après exclusion de p , Q et N	111
Tableau 28. Evolution du rendement en fonction du ratio r	116
Tableau 29. Evolution du rendement en fonction de la vitesse de rotation des vis N	116
Tableau 30. Influence du profil des vis sur le rendement d'extraction par extrusion.	117
Tableau 31. Conditions opératoires des essais en batch et en extrusion réactive.	118

Tableau 32. Comparaison du procédé batch et du procédé d'extrusion réactive pour l'extraction alcaline des alginates de <i>Laminaria digitata</i> (valeurs moyennes de triplicat).	118
Tableau 32. Viscosité intrinsèque et masse moléculaire moyenne de l' alginate de sodium commercial et des alginates de sodium issus de l'extraction en batch et de l'extraction par extrusion réactive.	120
Tableau 33. Conditions expérimentales pour les mesures de DTS.	134
Tableau 34. Données de modélisation pour le modèle piston à dispersion axiale (PDA) et le nouveau modèle (NM) dans les configurations <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> et <i>d</i>	136

LISTE DES NOTATIONS ET ABREVIATIONS

Caractères latins

- a : coefficient constant par partie dépendant du profil des vis (m^6) (Equations 68)
 b : coefficient constant par partie dépendant du profil des vis (m^3) (Equation 69)
 c : coefficient constant par partie dépendant du profil des vis (m^6) (Equation 70)
 C : concentration ($mol.m^{-3}$ ou $g.m^{-3}$)
 C_e : concentration de traceur injectée en entrée ($mol.m^{-3}$ ou $g.m^{-3}$)
 C_{med} : concentration en alginate associé aux alginates présents dans la médulla ($kg.m^{-3}$)
 C_{cort} : concentration en alginate associé aux alginates présents dans le cortex ($kg.m^{-3}$)
 C_{maxmed} : concentration en alginate finale associée aux alginates présents dans la médulla (%)
 $C_{maxcort}$: concentration en alginate finale associée aux alginates présents dans le cortex (%)
 C_{NaAlg} : concentration en alginate de sodium de la solution issue de la carbonatation ($g.L^{-1}$)
 d : coefficient constant par partie dépendant du profil des vis (m^6) (Equation 71)
 D : diamètre moyen des particules d'algue (mm)
 D_0 : diamètre initial des morceaux d'algue (mm)
 D_{ax} : coefficient de dispersion axiale ($m^2.s^{-1}$)
 D_{min} : diamètre moyen final des particules d'algue (mm)
 D_{vis} : diamètre des vis (m)
 e : exposant caractéristique de la conformation spatiale du polymère
 E_{exp} : fonction fréquence pour les données expérimentales
 E_{mod} : fonction fréquence pour le modèle
 $F_{d,i}$ et $F_{p,i}$: facteurs correctifs permettant de prendre en compte l'étroitesse du chenal de vis
 g_x, g_y, g_z : composantes de l'accélération de la pesanteur g suivant les axes x, y et z ($m.s^{-2}$)
 H : hauteur du chenal de vis (m)
 H_i : hauteur du chenal de vis pour la zone i (m)
 k : constante d'étalonnage du capillaire ($m^2.s^{-2}$)
 K : coefficient de restriction de la filière (m^3)
 K_D : facteur associé à la cinétique de déstructuration des algues ($m^{-1}.s^{-1}$)
 K_{cort} : facteur associé à la cinétique de rendement d'extraction du cortex ($m.s^{-1}$)
 K_{med} : facteur associé à la cinétique de rendement d'extraction de la médulla ($m.s^{-1}$)
 K_v : constante dépendant du polymère et du solvant
 l : longueur de chenal totalement remplie (m)
 L : longueur totale du chenal de vis (partiellement rempli + totalement rempli)(m)
 L_i : longueur de chenal de l'élément de vis i (m)
 L_{react} : longueur du réacteur (m)
 m_{AS} : masse d'algue sèche (g)
 m_{HALg} : masse sèche d'acide alginique (g)
 M_{HALg} : masse moléculaire de l'acide alginique soit $176g.mol^{-1}$
 M_{NaAlg} : masse moléculaire de l'alginate de sodium soit $198g.mol^{-1}$
 M_v : masse moléculaire viscosimétrique (g/mol)
 M_w : masse moléculaire moyenne (Da)
 N : vitesse de rotation des vis (tr/s)
 n_p : nombre de points expérimentaux
 p : profil des vis
 p_{vis} : pas de vis (mm)
 P : pression (Pa)
 P_f : pression en tête de filière (Pa)
 Pe : nombre de Péclet

r : ratio des débits d'algue et de solution réactive ($r=Q_a/Q_s$)
 R : rendement d'extraction (%)
 R_{cort} : rendement d'extraction associé aux alginates présents dans le cortex (%)
 R_{max} : rendement d'extraction final (%)
 $R_{maxcort}$: rendement d'extraction final associé aux alginates présents dans le cortex (%)
 R_{maxmed} : rendement d'extraction final associé aux alginates présents dans la médulla (%)
 R_{med} : rendement d'extraction associé aux alginates présents dans la médulla (%)
 R_{tot} : rendement d'extraction total (%)
 s : section du chenal de vis (m^2)
 S : niveau d'agitation du mélange réactionnel (rpm)
 t : temps (s)
 t_s : temps d'écoulement du solvant (s)
 V : vitesse du fluide ($m.s^{-1}$)
 V_{bx}, V_{bz} : composantes de la vitesse du fourreau V_b suivant les axes x et y ($m.s^{-1}$)
 V_i : volume de la zone i (m^3)
 V_{NaAlg} : volume de solution d'alginate de sodium issue de la carbonatation (L)
 V_x, V_y, V_z : composantes de la vitesse d'une particule de fluide suivant les axes x, y et z ($m.s^{-1}$)
 W : largeur du chenal de vis (m)

Caractères grecs

α_i : facteur dépendants du profil de vis de la zone i (m^3)
 β_i : facteur dépendant du profil de vis de la zone i (m^6)
 Δ : longueur d'une zone (m)
 γ : pourcentage de masse sèche des algues
 ε : facteur d'erreur
 λ_1 : constante relative au coefficient $D_{ax,1}$ dans la zone partiellement remplie (m^{-1})
 λ_2 : constante relative au coefficient $D_{ax,2}$ dans la zone remplie (m^{-1})
 μ : viscosité du fluide (Pa.s)
 η : viscosité dynamique de l'échantillon (Pa.s)
 η_s : viscosité dynamique du solvant (Pa.s)
 $[\eta]$: viscosité intrinsèque (L/g)
 η_{red} : viscosité réduite (L/g)
 η_{sp} : viscosité spécifique
 ρ : masse volumique ($kg.m^{-3}$)
 τ : constante de temps (min)
 τ : temps de séjour adimensionnel
 θ_i : pas angulaire pour la zone i (rad)
 θ : angle formé par la direction de l'écoulement avec l'axe z (rad)

Abbréviations

$CaAlg_2$: alginate de calcium
 DTS : distribution des temps de séjour
 EMS : énergie mécanique spécifique
 G : acide guluronique
 HAlg : acide alginique
 M : acide mannuronique
 $MgAlg_2$: alginate de magnésium

NaAlg : alginate de sodium

NM : nouveau modèle

PDA : piston à dispersion axiale

PHMB⁺Cl⁻ : polyhexaméthylènebiguanidium chloride

RPAC : réacteur parfaitement agité continu

INTRODUCTION

1. Contexte de l'étude

Les colloïdes sont aujourd'hui incontournables dans de nombreux secteurs industriels (agroalimentaire, chimie, textile, pharmacie...). Les colloïdes extraits des algues (appelés phycocolloïdes) représentent 40% du marché mondial des colloïdes et constituent en France la principale voie de valorisation des algues (80% du tonnage exploité). On distingue trois familles de phycocolloïdes : les agars, les carraghénanes et les alginates. Ce travail de thèse est centré sur les alginates.

Les alginates sont naturellement présents sous forme de sels dans les parois cellulaires des algues brunes. Ce sont des polysaccharides complexes composés de deux unités dérivées du mannose, l'acide mannuronique et l'acide guluronique. La proportion de l'un par rapport à l'autre détermine les caractéristiques plus ou moins gélifiantes du produit.

Ce sont les propriétés rhéologiques des alginates qui font leur intérêt industriel. Ils permettent, selon les sels utilisés, d'épaissir des solutions, de former des gels ou des films. Les applications sont nombreuses et diverses : agroalimentaire, textile, pharmacie, peintures, papeterie, cosmétique... Actuellement, l'industrie utilise encore le protocole d'extraction qui a été proposé dans les années 70. Il se décompose en 5 étapes (acidification, carbonatation, séparation liquide/solide, précipitation, déshydratation), requiert une grande quantité d'acide, de carbonate de sodium et d'eau, et demande beaucoup de temps, en particulier l'étape de carbonatation qui dure plusieurs heures. De récents essais, menés conjointement par l'IFREMER et l'UMR GEPEA (Ferdjallah, 2004), ont permis d'établir que la mise en œuvre de cette étape par extrusion réactive, permet de diminuer considérablement ce temps à seulement quelques minutes, grâce à l'importante capacité de mélange et de déstructuration de l'extrudeur bi-vis.

2. Objectifs

Les objectifs fixés pour cette thèse sont les suivants.

Il s'agit tout d'abord de mettre en évidence les avantages du nouveau procédé. Une étude comparative du procédé existant et du nouveau procédé proposé est nécessaire pour évaluer les gains apportés par ce dernier.

Le procédé de carbonatation par extrusion réactive doit ensuite être optimisé. Il s'agit de déterminer les conditions opératoires optimales permettant d'obtenir le meilleur compromis entre d'une part un rendement et une qualité de produit maximum, et d'autre part des consommations en eau et en réactif minimum.

Enfin, un travail de modélisation est nécessaire. Il s'agit de construire un modèle pour le procédé de carbonatation par extrusion réactive afin de disposer d'un outil d'aide à l'optimisation du procédé en :

- facilitant le choix des conditions de fonctionnement pour obtenir une qualité de produit donnée,
- permettant de prévoir les variables de commande les plus efficaces,
- facilitant le changement d'échelle.

3. Plan de travail

En regard des objectifs énoncés ci-dessus, ce travail de thèse a été organisé en trois grands chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique centrée sur les deux grandes thématiques définissant le sujet :

- les alginates, avec des éléments sur l'industrie des algues et le marché des phycocolloïdes, les alginophytes et *Laminaria digitata* en particulier, la chimie des alginates, les applications industrielles et le protocole d'extraction industriel des alginates.
- l'extrusion, avec des éléments de définition du procédé d'extrusion simple et d'extrusion réactive, les applications de ce procédé, les variables influentes en extrusion et la modélisation du procédé.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude du procédé batch d'extraction des alginates de l'algue *Laminaria digitata*. La majeure partie des travaux est concentrée sur l'étape de carbonatation, l'objectif étant de mettre en évidence les points susceptibles d'être améliorés dans l'optique d'optimiser le rendement et la qualité des alginates extraits. La cinétique de la réaction de carbonatation est étudiée et un modèle prenant en compte les spécificités structurales de *Laminaria digitata* est proposé.

Le chapitre 3 est consacré à l'étude du procédé d'extrusion réactive pour réaliser l'étape de carbonatation. Il est divisé en deux grandes parties : une étude expérimentale et une étude théorique. L'étude expérimentale a pour objectifs d'optimiser le procédé et de mettre en avant les gains apportés par l'extrusion réactive par rapport au procédé batch. L'étude théorique du procédé est centrée sur la construction d'un modèle pour la carbonatation par extrusion réactive. Ce modèle consiste en l'association d'un modèle de DTS, permettant de décrire les écoulements au sein de l'extrudeur, et d'un modèle cinétique permettant de décrire l'évolution de la réaction de carbonatation.

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

La synthèse bibliographique est organisée en deux grandes parties qui correspondent aux deux thématiques de ce travail de thèse, à savoir les alginates et l'extrusion réactive.

Dans la première partie sont exposés les éléments relatifs à l'industrie des algues et au marché des phycocolloïdes, aux alginophytes et à *Laminaria digitata* en particulier, à la chimie des alginates, à leur caractérisation rhéologique, aux applications industrielles et au protocole d'extraction industriel des alginates.

La seconde partie, consacrée au procédé d'extrusion réactive, présente les procédés d'extrusion simple et d'extrusion réactive, les applications de ce procédé, les variables influentes en extrusion et la modélisation du procédé.

1. Les alginates

1.1. Industrie des algues et marché des phycocolloïdes

D'après la FAO (Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture) (McHugh, 2003), l'industrie des algues exploite environ 8 millions de tonnes d'algues fraîches chaque année, et fournit une grande variété de produits qui représentent un marché total annuel de 6 milliards de dollars. Les algues proviennent soit de champs naturels, soit de l'algoculture, qui s'est développée à partir des années 1950 et se pratique aujourd'hui dans une trentaine de pays. Depuis les années 1980, la part d'algues cultivées dépasse celle des algues prélevées sur les peuplements naturels. Elle représente aujourd'hui près de 80% du tonnage total exploité. Par rapport à l'aquaculture mondiale (25.4 millions de tonnes, 38.2 milliards d'euros de marché), l'algoculture se place au deuxième rang en tonnage (26%), et en chiffre d'affaire (20%), après l'aquaculture des poissons d'eau douce.

Les 8 millions de tonnes d'algues fraîches exploitées chaque année alimentent quatre grands débouchés : l'alimentation humaine, la production de phycocolloïdes, les utilisations agricoles et le domaine parapharmacie-cosmétique (Figure 1).

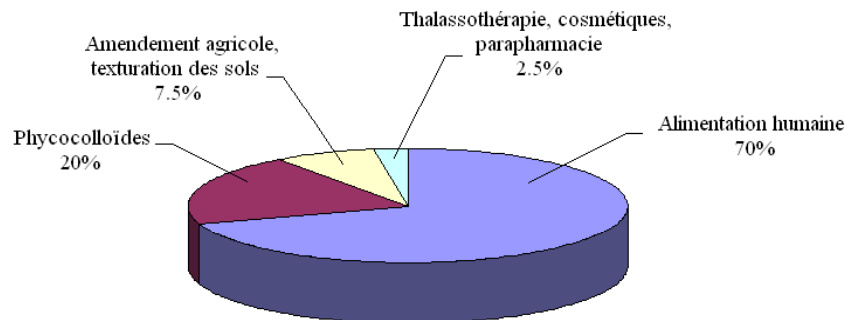


Figure 1. Répartition des tonnages utilisés dans les quatre grands domaines d'exploitation des algues (en tonnes fraîches).

L'alimentation humaine est la principale utilisation des algues. Leur consommation est localisée dans les pays du sud-est asiatique, principalement en Chine, au Japon et en Corée, avec des produits comme le nori, le kombu ou le wakame. Pour des raisons de contrôle de la

salubrité et de la sapidité, toutes les algues destinées à l'alimentation humaine sont aujourd'hui produites en culture. La Chine est le plus grand producteur avec environ 5 millions de tonnes d'algues fraîches par an (principalement *Laminaria japonica*), suivi par la Corée avec 800 000 tonnes d'algues fraîches par an (dont 50% d'*Undaria pinnatifida*), et par le Japon avec 600 000 tonnes d'algues fraîches par an (dont 75% de *Porphyra*).

Le deuxième grand secteur d'exploitation des algues est la production de phycocolloïdes (colloïdes issus des algues). On distingue trois familles de phycocolloïdes : les alginates, les agars et les carraghénanes. Ce sont des polysaccharides extraits d'algues rouges et brunes. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles pour leurs propriétés rhéologiques. Les applications industrielles des phycocolloïdes se sont développées après la seconde guerre mondiale, mais ont parfois été freinées par manque de matière première. L'algoculture s'est alors développée et fournit aujourd'hui une grande partie de la matière première pour la production de phycocolloïdes. Les alginates constituent une exception : ils sont souvent extraits à partir d'algues issues de champs naturels car la culture des algues brunes est trop coûteuse sauf en Chine où une partie des récoltes est orientée vers la production de gommes alimentaires. Les phycocolloïdes représentent près de 40% des colloïdes produits dans le monde, soit un marché de près de 585 millions de dollars (Figure 2).

En dehors de l'alimentation humaine et de la production de phycocolloïdes, qui sont les deux grandes voies d'exploitation des algues (90% du tonnage annuel), les algues sont également utilisées en amendement agricole (rétention d'eau et apport de minéraux), et dans les domaines de la pharmacie, thalassothérapie, parapharmacie et cosmétique.

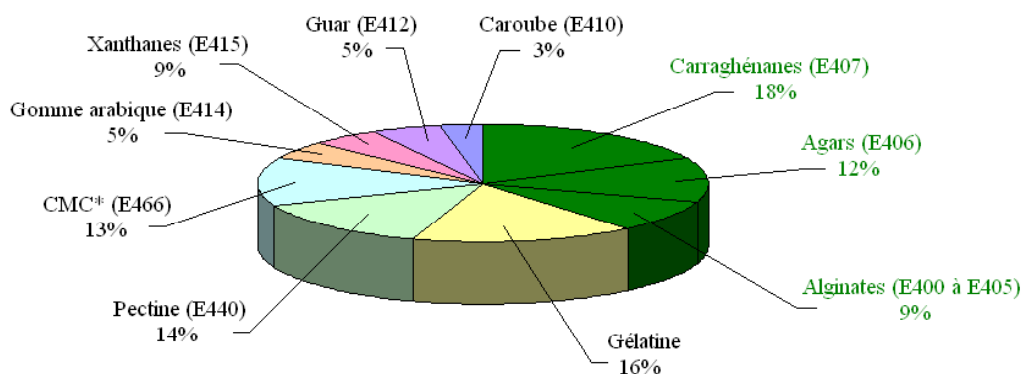


Figure 2. Place des phycocolloïdes par rapport aux autres sources de colloïdes en terme de quantités produites (*CMC : carboxy méthyl cellulose).

En France, environ 80 000 tonnes d'algues sont exploitées chaque année. L'extraction de phycocolloïdes constitue la principale voie d'exploitation des algues avec environ 80% du tonnage (*Laminaria digitata* principalement). Les 20% restants sont répartis entre amendement agricole, alimentation (*Himantalia elongata* = haricot de mer, *Undaria pinnatifida* = wakame, *Ulva sp.* = laitue de mer ...) et cosmétique/thalassothérapie.

En France, on compte 4 usines de production de phycocolloïdes : DANISCO à Landerneau (Bretagne) et CARGILL à Lannilis (Bretagne) produisent des alginates, CARGILL à Baupte (Normandie) produit des carraghénanes et SOBIGEL à Hendaye (Pays Basque) produit des agars. Ces usines produisent environ 6500 tonnes de phycocolloïdes chaque année : les agars ne représentent que 1 à 2% de ce tonnage, la quasi totalité étant répartie presque également entre les alginates et les carraghénanes (46 et 52% respectivement).

1.2. Alginophytes et alginates

1.2.1. Origine des alginates

Les alginates sont des composés naturellement présents dans la paroi cellulaire des algues brunes sous forme de sels de magnésium, calcium et sodium. Ils ont été découverts en 1883 par Stanford qui a obtenu, suite à une extraction alcaline sur une fronde de l'algue *Laminaria digitata*, une substance gélatineuse alors appelée algine (Stanford, 1883). Ce produit ayant une tendance à libérer des ions H^+ en solution aqueuse, on lui donna ensuite le nom d'acide alginique.

Il existe également de l'alginate d'origine bactérienne. Plusieurs bactéries, comme *Azobacter vinelandii* ou *Pseudomonas aeruginosa*, produisent des exopolysaccharides qui sont des alginates (Cohen *et al.*, 1964 ; Linker *et al.*, 1964 ; Gorin *et al.*, 1966 ; Evans *et al.*, 1973). La qualité de l'alginate bactérien présentant l'avantage de ne pas dépendre de paramètres environnementaux (climat, pollution...), des travaux sont menés sur sa production (Saude *et al.*, 2002). Mais à l'heure actuelle, l'extraction d'alginate algal reste beaucoup plus rentable.

1.2.2. Fonction physiologique des alginates

Les alginates sont un des composants de la paroi cellulaire des algues brunes. Ils y sont associés à d'autres polysaccharides pariétaux : cellulose, fucanes, xylanes, mannanes, ascophylanes. Kloareg *et al.* (1986) ont proposé un modèle spéculatif de la structure de la paroi cellulaire (Figure 3).

Plusieurs hypothèses existent sur la fonction physiologique des alginates dans l'algue. La plus répandue attribue aux alginates un rôle dans le maintien du plant, en lui donnant à la fois résistance mécanique et flexibilité (Andresen *et al.*, 1977). Différents travaux montrent en effet une corrélation entre la rigidité de certaines parties de l'algue et le caractère gélifiant des alginates que l'on y trouve. En général, les alginates présents dans la lame (flexible pour suivre les mouvements de l'eau) sont moins gélifiants que dans le stipe (plus rigide pour assurer l'accrochage au rocher) (Haug *et al.*, 1974). Les alginates auraient également un rôle de protection contre la déshydratation, de régulation ionique au sein des cellules et de substance de réserve (Kloareg *et al.*, 1988).

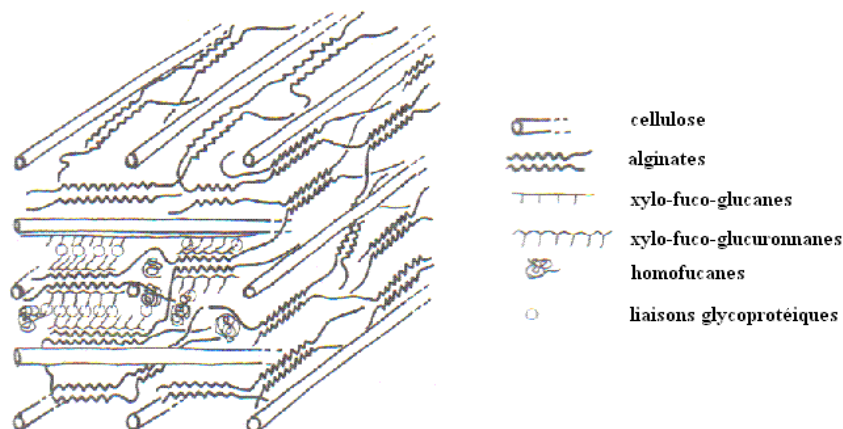


Figure 3. Modèle hypothétique de la structure de la paroi cellulaire des algues brunes (Kloareg *et al.*, 1986).

1.2.2. Les alginophytes

Les alginophytes sont définis comme les espèces d'algues contenant des alginates. Les alginates sont généralement considérés comme des composants spécifiques aux *Phaeophyta* (algues brunes). Pourtant des alginates ont été identifiés dans des espèces du phylum *Rhodophyta* (algues rouges) notamment dans la famille des *Corallinaceae* : par exemple dans *Serraticardia maxima* (Okazaki *et al.*, 1982), *Bossiella sp.*, *Corallina sp.* et *Lithothamnium sp.* (Usov *et al.*, 1995). Cependant les teneurs en alginates dans ces algues rouges sont très faibles, en général inférieures à 1% en masse sèche, ce qui explique qu'on ne les considère pas véritablement comme des alginophytes.

La plupart des espèces d'algues brunes sont des alginophytes, mais pour constituer une matière première intéressante pour l'industrie, il faut que la teneur soit suffisamment importante (supérieure à 18% en masse sèche), et que l'alginate extrait ait une certaine qualité (propriétés rhéologiques). Les principaux alginophytes qui répondent à ces critères sont *Macrocystis sp.*, *Laminaria sp.* (*L. japonica*, *L. hyperborea*, *L. digitata*), *Ecklonia sp.* (*E. radiata*, *E. kurome*), *Lessonia sp.* et *Durvillea sp.*. La grande majorité des algues destinées à la production d'alginates sont récoltées dans des peuplements naturels, l'aquaculture étant trop coûteuse, à l'exception de la Chine. La carte présentée Figure 4 situe les principales zones de récolte dans le monde. Le Tableau 1 donne quelques exemples de teneurs en alginates selon les espèces. Elles varient de 10 à 45% (en masse sèche) selon l'espèce considérée, l'état physiologique des algues, la période de l'année, l'âge du plant etc. (Pérez *et al.*, 1997 ; Kloareg *et al.*, 1988).

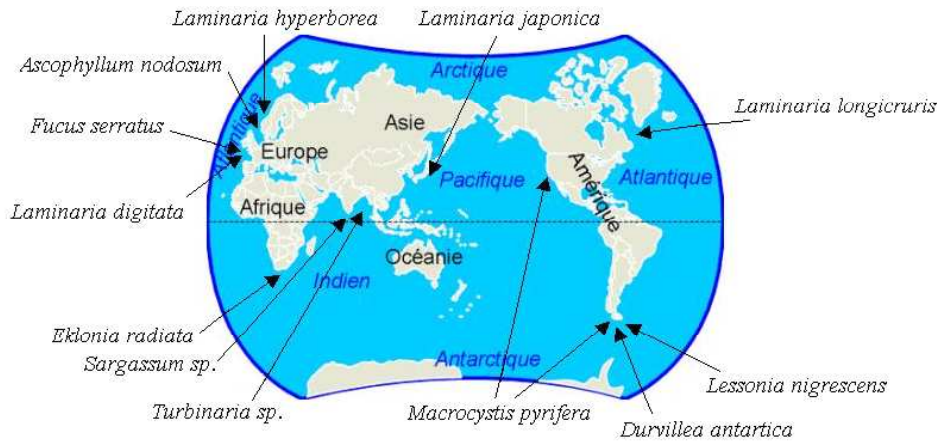


Figure 4. Principales zones de récolte des alginophytes dans le monde.

Tableau 1. Teneur en alginates de quelques alginophytes.

Espèce	Teneur en alginates (% masse sèche)
<i>Macrocystis pyrifera</i>	18 – 21
<i>Laminaria japonica</i>	20 – 26
<i>Laminaria hyperborea</i>	24 – 30
<i>Laminaria digitata</i>	22 – 36
<i>Ecklonia cava</i>	35 – 38
<i>Ascophyllum nodosum</i>	15 – 20
<i>Fucus serratus</i>	18 – 28

En France environ 80000 tonnes d'algues sont exploitées chaque année dans les champs naturels des côtes bretonnes, entre les Côtes d'Armor et Gâvres (Figure 5). L'espèce *Laminaria digitata* est la plus récoltée avec près de 65000 tonnes prélevées. La récolte s'effectue de mai à octobre avec des bateaux équipés d'un bras hydraulique appelé « scoubidou », qui permet de ne prélever que les plants adultes dont la fronde dépasse 60 cm de longueur (Figure 6). D'autres Laminaires sont également récoltées en quantité beaucoup plus réduites, notamment les stipes de *Laminaria hyperborea* déposés sur les côtes après les tempêtes ou les plants entiers à partir de bateaux équipés spécialement (Figure 7). La production française annuelle d'alginate est d'environ 3000 tonnes sèches.



Figure 5. Principales zones de récoltes d'algues sur les côtes bretonnes.



Figure 6. Photographie d'un bateau goémonier : récolte des laminaires avec le « scoubidou ». © Ifremer Olivier Barbaroux.



Figure 7. Photographies d'un bateau équipé pour la récolte de *Laminaria hyperborea* avec un peigne métallique qui permet d'accrocher les algues et de les remonter sur le bateau. Un système de coupe rejette les frondes pour ne conserver que les stipes (technologie développée par la Norvège).

1.2.3. *Laminaria digitata*

L'algue *Laminaria digitata* alimente la quasi-totalité de l'industrie des phycocolloïdes française. Elle a donc naturellement été choisie comme modèle d'étude pour cette thèse. Il s'agit d'une algue brune (Phaeophyceae) dont la taxonomie est précisée dans le Tableau 2.

Tableau 2. Taxonomie de l'algue *Laminaria digitata*.

Domaine	Eukaryota
Phylum	Ochrophyta (Heterokontophyta)
Classe	Phaeophyceae
Ordre	Laminariales
Famille	Laminariaceae
Genre	<i>Laminaria</i>
Espèce	<i>digitata</i>

1.2.3.1. Morphologie externe

Le thalle est brun plus ou moins foncé et se compose d'un crampon formé d'haptères, qui lui permet de se fixer, d'un stipe cylindrique et d'une lame ou fronde découpée en lanières (Figures 8 et 9). La croissance de la lame est assurée par une zone méristématique située à la limite de la lame et du stipe. A l'âge adulte, le thalle mesure au maximum 2.5 m (Gayral *et al.*, 1973).

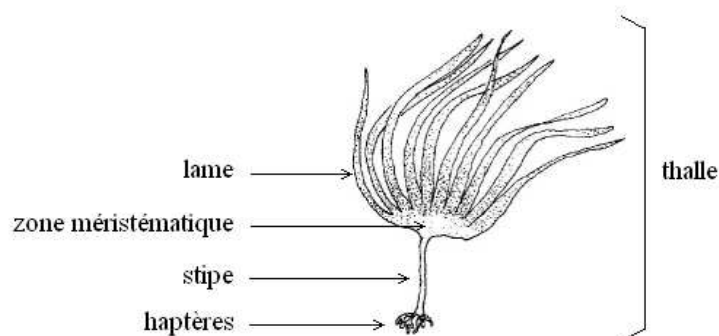


Figure 8. Morphologie externe d'un thalle de *Laminaria digitata*.



Figure 9. Photographies de *Laminaria digitata* : (a) vue d'ensemble du thalle ; (b) stipe et zone méristématique ; (c) haptères.

1.2.3.2. Morphologie interne

Le stipe et la lame présentent fondamentalement la même structure histologique avec deux grandes parties : la partie corticale, divisée en cortex interne et cortex externe, et la partie médullaire (ou médulla). La Figure 9 illustre la structure de ces différentes zones en coupes transversale et longitudinale :

- le cortex externe est composé de cellules colorées de forme discoïde en coupe transversale et longitudinale ; il est limité par le méristoderme et le cuticule,
- le cortex interne est composé de cellules plus grandes, discoïdes en coupe transversale et plus allongées en coupe longitudinale,
- la médulla est composée de cellules allongées, incolores et entremêlées dans différentes directions.

En schématisant, on peut décrire la lame comme un empilement de 3 couches : une couche de médulla, tissu incolore désorganisé et assez "mou", entourée par deux couches de cortex, tissu coloré organisé et plus "rigide" (Figure 10). Ces éléments concernant la morphologie interne de *Laminaria digitata* seront pris en compte dans l'étude de la cinétique de la réaction de carbonatation (cf. Chapitre 2).

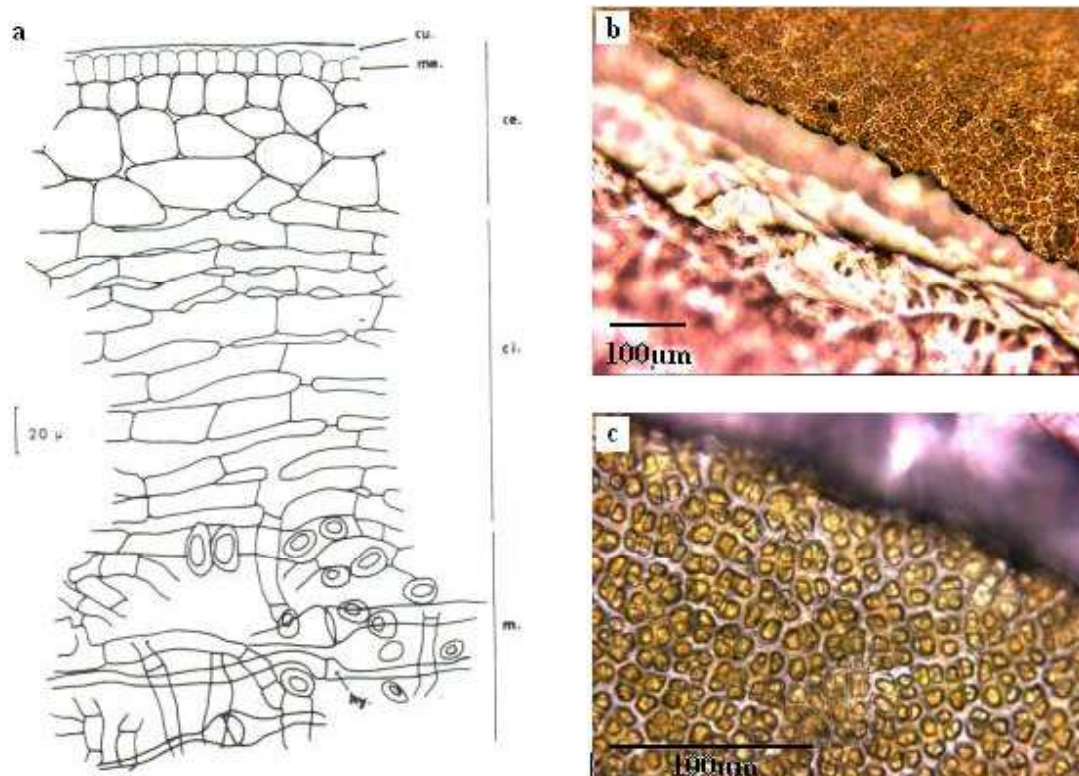


Figure 9. Structure histologique de *Laminaria digitata* : (a) coupe longitudinale du stipe. ce : cortex externe ; ci : cortex interne ; cu : cuticule ; hy : hyphes ; m : médulla ; me : méristoderme (Gayral *et al.*, 1973) ; (b) et (c) photographies de coupes transversale dans la lame (observation sous microscope binoculaire).

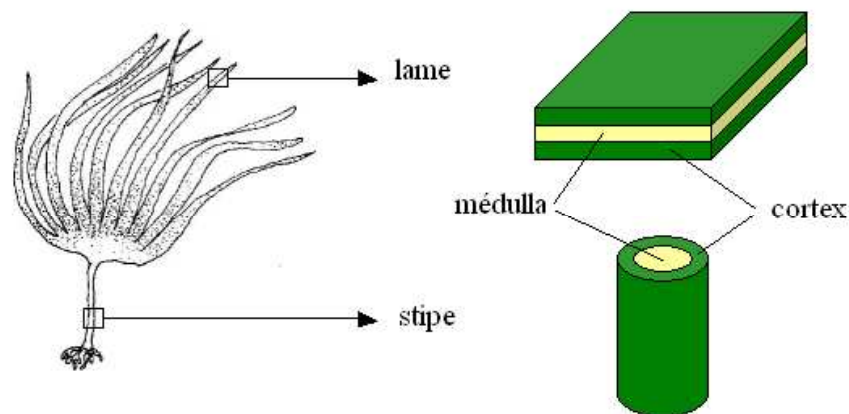


Figure 10. Description schématique de la structure de la lame et du stipe de l'algue *Laminaria digitata*.

1.2.3.3. Composition chimique

Le principal composant des algues est l'eau. Pour *Laminaria digitata*, la teneur en eau varie entre 73 et 90% (Haug *et al.*, 1954 ; Gayral *et al.*, 1973 ; Jensen, 1956a et 1956b). Ces variations sont fonction des saisons, de l'âge des thalles, de la partie du thalle considérée. Le Tableau 3 présente les teneurs des différentes substances organiques présentes dans l'algue *Laminaria digitata*. Les alginates sont le composant majeur puisqu'ils peuvent représenter jusqu'à 45% de l'algue en masse sèche. La Figure 11 montre que la teneur en acide alginique

passer par un maximum au printemps et qu'elle décroît globalement au cours de la vie du thalle. On note également une teneur plus élevée dans le stipe que dans la lame : Haug *et al.* (1974) expliquent cette différence par la nécessité pour le stipe d'être plus rigide pour assurer le maintien du thalle et aller chercher la lumière en surface de l'eau, alors que la lame doit être plus souple pour suivre les mouvements de l'eau. Outre les composés regroupés dans le Tableau 3, on trouve également en quantités très faibles des pigments (chlorophylle, β -carotène, fucoxanthine) et des vitamines (Gayral *et al.*, 1973).

Tableau 3. Substances organiques composant l'algue *Laminaria digitata* (Haug *et al.*, 1954 ; Gayral *et al.*, 1973 ; Jensen, 1956a et 1956b).

Substance	% masse sèche
Alginates	20-45
Laminarine	0-18
Mannitol	4-16
Fucoïdine	2-4
Cellulose	2-4
Autres composés hydrocarbonés	1-2

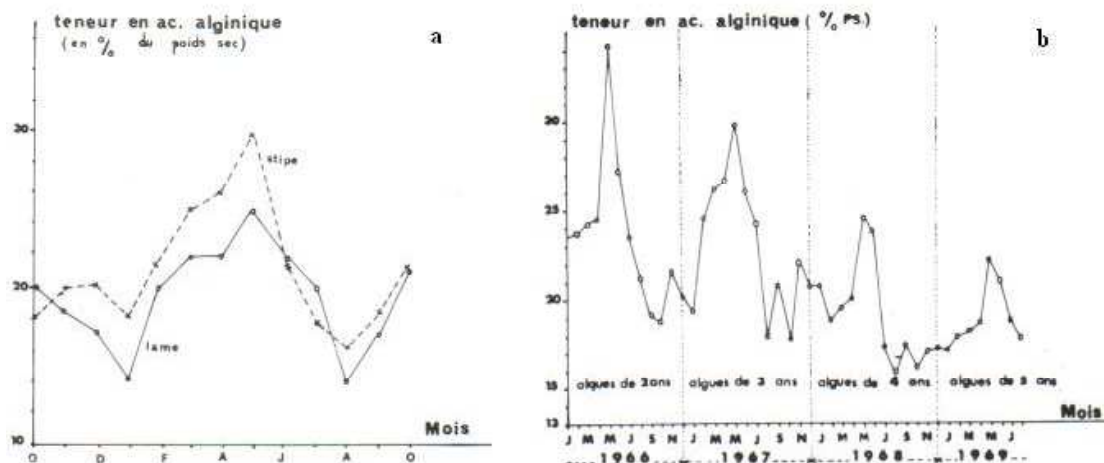


Figure 11. Variation de la teneur en acide alginique de l'algue *Laminaria digitata* : (a) au cours d'une année pour la lame (A) et pour le stipe (B) (Pérez, 1967) ; (b) au cours de sa vie pour la lame (Pérez, 1970).

1.3. Chimie des alginates

1.3.1. Structure chimique des alginates

Le terme « alginates » est couramment utilisé pour désigner l'ensemble des formes chimiques que l'on peut trouver : l'acide alginique et les sels d'alginate (alginate de sodium, de calcium, de magnésium...). A l'état pur, l'acide alginique se présente sous forme d'une poudre blanche, inodore, sans saveur (caractères fondamentaux pour les utilisations agroalimentaires). Il correspond au code européen E 400. La formule chimique de l'acide alginique totalement déshydraté s'écrit : $(C_6H_8O_6)_n$. Il donne à l'hydrolyse deux acides uroniques, l'acide β -D-mannuronique (M) et l'acide α -L-guluronique (G), tous les deux

dérivés du mannose (Figure 12). Ces deux acides uroniques constituent les unités de base de la molécule d'acide alginique, qui se compose de différents types de séquences :

- des séquences formées uniquement d'acide manuronique M-M-M-M-M, ou uniquement d'acides guluroniques G-G-G-G-G, constituant des "blocs durs",
- des séquences où les acides guluroniques et manuroniques se placent en désordre G-M-G-M-M-G-M, formant des "zones fragiles".

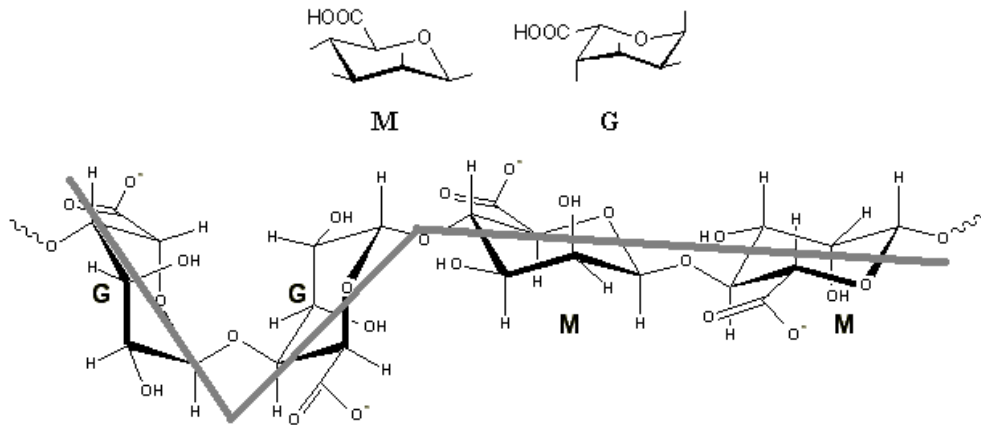


Figure 12. Structure chimique des acides β-D-mannuronique (M) et α-L-guluronique (G) et exemple d'une séquence G-G-M-M.

L'acide alginique n'est pas soluble dans l'eau, mais certains de ses sels le sont : on peut dire, en général, qu'avec des cations de petite taille, l'alginate forme des solutions visqueuses, et qu'avec des cations de grande taille, il provoque la formation de gels. Selon la théorie de Rees, en présence de cations divalents, les zones à acides guluroniques se disposent les unes au dessus des autres et forment des structures de type "boîtes à oeufs" (Figure 13). Ce sont ces agencements qui donnent leurs propriétés rhéologiques aux alginates. Ces derniers seront d'autant plus gélifiant que leur teneur en acide guluronique sera élevée. Le rapport acide manuronique/acide guluronique (M/G) est par conséquent un indicateur de la qualité du phycocolloïde : plus il est faible, plus l'aptitude à la gélification est forte (Pérez *et al.*, 1992 ; Kloareg *et al.*, 1988). Cet indice varie selon les espèces d'algues (Tableau 4), mais aussi selon la partie de l'algue considérée : par exemple, le stipe est une partie rigide de l'algue et contient donc des alginates à faible ratio M/G.

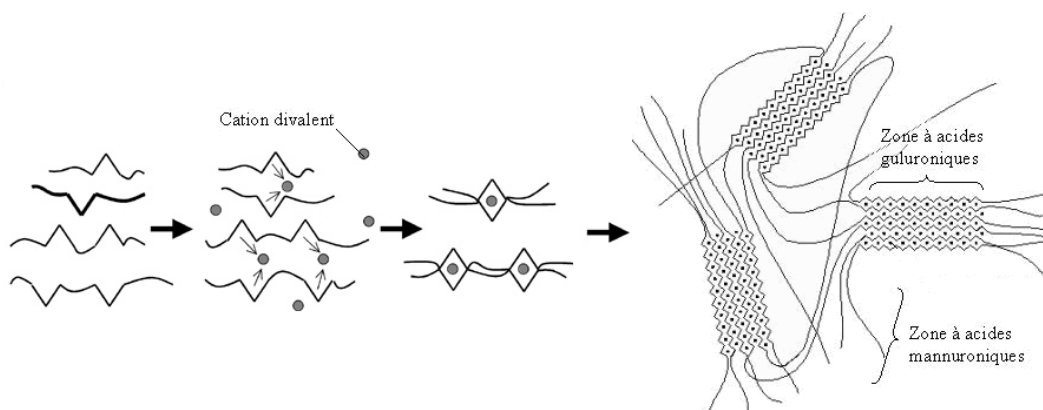


Figure 13. Représentation schématique de la gélification des alginates en "boîte à oeufs".

Tableau 4. Valeur du rapport M/G selon les alginophytes.

Espèce	Rapport M/G
<i>Ascophyllum nodosum</i>	1,56
<i>Laminaria digitata</i>	2,20 - 3,60
<i>Laminaria hyperborea</i>	0,65 (stipe) - 1,36 (lame)
<i>Laminaria japonica</i>	2,26
<i>Macrocystis pyrifera</i>	1,56
<i>Undaria pinnatifida</i>	1,50
<i>Ecklonia cava</i>	1,39 (stipe) - 2,64 (lame)
<i>Fucus serratus</i>	1,31

1.3.2. Dosage des alginates

1.3.2.1. Dosage au sein de l'algue

La méthode la plus courante pour déterminer la teneur en alginates d'une algue, consiste à les extraire par solubilisation alcaline (adaptation en laboratoire du protocole industriel), puis à les précipiter pour les quantifier par pesée (Pérez, 1970 ; Haug, 1964), ou à les doser en solution aqueuse (cf §3.2.2). Cette méthode peut conduire à une sous-estimation en raison des pertes qu'elle induit, notamment dans le cas d'alginates dégradés ou de faible masse moléculaire qui précipitent mal.

La méthode calcium-acétate est basée sur un échange ionique (ion calcium), suivi d'une analyse par absorption atomique (Haug, 1964 ; Jensen *et al.*, 1985). Cependant, d'autres polymères peuvent interférer, et cette méthode est en particulier inadaptée pour les algues riches en polysaccharides sulfatés (Myklestad, 1968a & 1968b).

Pour palier ces problèmes, Horn *et al.* (1999) ont développé une méthode basée sur la spectroscopie infra-rouge (NIR), qui serait également plus rapide, plus simple et plus facilement reproductible. Cette approche permet en effet de déterminer la quantité d'alginates directement sur une poudre d'algue, sans procéder à l'extraction. Les résultats montrent que la méthode est fiable, cependant la calibration est réalisée via la méthode calcium-acétate. De plus elle n'a été validée que pour le stipe de l'espèce *Laminaria hyperborea*. D'après Horn *et al.* (1999), des problèmes pourraient apparaître pour des espèces plus riches en polyphénols.

Finalement, à ce jour, il n'existe pas d'alternative fiable à l'extraction pour déterminer la teneur en alginates d'une algue.

1.3.2.2. Dosage en solution aqueuse

Les alginates étant des polysaccharides, les dosages de sucres totaux classiques peuvent être utilisés, par exemple le protocole de Dubois *et al.* (1956). Mais il existe également des protocoles spécialement adaptés aux acides uroniques. La plupart des protocoles consistent à doser les acides uroniques obtenus après hydrolyse des alginates. Certaines méthodes sont basées sur le dosage du CO₂ dégagé lors de l'hydrolyse, mais la procédure est assez lourde (Food Chemical Codex, 2004). Plusieurs auteurs proposent une hydrolyse des alginates par de l'acide sulfurique concentré suivi d'un dosage colorimétrique des acides uroniques avec différents réactifs : le carbazole (Bitter *et al.*, 1962), le naphtoresorcinol (Wagner, 1963). Cependant, ces réactifs montrent des interférences en présence de sucres neutres. Le protocole le plus couramment utilisé est celui proposé par Blumenkrantz *et al.* (1973) et modifié par Filisetti-Cozzi *et al.* (1991) basé sur l'utilisation du 3.5-diméthylphénol.

Kennedy *et al.* (1984) table sur la capacité du PHMB⁺Cl⁻(polyhexamethylbiguanidium chloride) à précipiter l'alginate de sodium pour proposer une méthode d'analyse rapide et simple à mettre en oeuvre, ce qui la rend particulièrement intéressante pour des analyses récurrentes.

A noter qu'il existe également des méthodes chromatographiques et spectrales, mais elles sont plus lourdes et plutôt réservées à la caractérisation des molécules (ratio M/G).

1.4. Caractérisation rhéologique des alginates

Dans cette thèse, l'étude des propriétés rhéologiques des alginates a consisté en leur caractérisation en sortie de procédé. Nous avons donc travaillé uniquement sur des alginates en solution aqueuse et les propriétés de gélification n'ont pas été abordées. Ainsi, seuls les éléments de bibliographie relatifs à la caractérisation rhéologique des alginates en solution aqueuse sont présentés ci-dessous.

La méthode la plus classique pour caractériser le comportement rhéologique d'un alginate en solution aqueuse est l'utilisation d'un rhéomètre. Les alginates ont en général un comportement quasi-Newtonien, même si des déviations peuvent être observées suivant plusieurs facteurs, notamment le type d'alginate, la concentration de la solution, la composition chimique de l'alginate, sa masse moléculaire moyenne, etc. La Figure 14 présente un exemple de rhéogramme obtenu par Carturan *et al.* (2006) pour des solutions d'alginate de sodium de différentes concentrations. On constate une dépendance linéaire dans tous les cas, traduisant un comportement Newtonien, excepté pour la concentration la plus élevée, pour laquelle on peut observer une légère déviation.

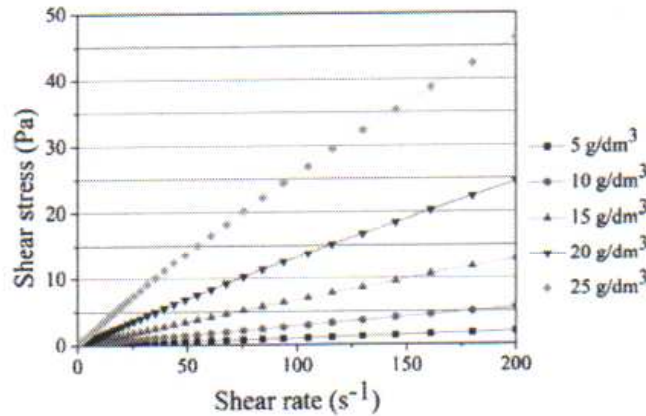


Figure 14. Rhéogramme contrainte de cisaillement-vitesse de cisaillement pour des solutions d'alginate de sodium de différentes concentrations (Carturan *et al.*, 2006).

La connaissance de la masse moléculaire moyenne d'un alginate constitue également un critère d'appréciation de ses propriétés rhéologiques. L'alginate étant un polymère linéaire, sa masse moléculaire moyenne est en effet directement liée à la longueur de la chaîne moléculaire. On parle de masse moléculaire moyenne, celle-ci caractérisant en réalité une distribution de masses moléculaires car l'alginate est un polymère polydispersé. La distribution de la masse moléculaire a une influence sur les propriétés rhéologiques et peut donc avoir des conséquences sur les utilisations potentielles des alginates (Draget *et al.*, 2005). Différentes méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la distribution des masses moléculaires et la masse moléculaire moyenne. Une des plus courantes est la chromatographie

d'exclusion stérique (SEC). Elle consiste à mesurer le temps d'élution des molécules qui dépend de leur taille (volume hydrodynamique). La masse moléculaire moyenne peut également être déterminée via la viscosité intrinsèque. Ces deux grandeurs sont en effet reliées suivant la loi de Mark-Houwink (Equation 1). Par définition, la viscosité intrinsèque correspond à la valeur de la viscosité réduite lorsque la concentration en soluté tend vers 0. Il s'agit donc de mesurer la viscosité réduite pour différentes concentration afin de pouvoir extrapoler la valeur de la viscosité intrinsèque. La viscosité réduite, quant à elle, est reliée à la viscosité spécifique (Equation 2), elle-même étant dépendante de la viscosité dynamique de la solution et du solvant (Equation 3). La mesure de la viscosité dynamique peut être réalisée grâce à un rhéomètre (Carturan *et al.*, 2006) ou par viscosimétrie capillaire (Mancini *et al.*, 1996 ; Gómez-Díaz *et al.*, 2003). C'est cette dernière méthode qui a été utilisée pour les travaux réalisés dans cette thèse. La viscosité dynamique est une fonction du temps d'élution de la solution dans le capillaire (Equation 4). A partir des mesures de ces deux temps d'élution, on peut donc directement calculer la viscosité spécifique (Equation 3). Mancini *et al.* (1996) et Donnan *et al.* (1950) ont utilisé la méthode de viscosimétrie capillaire sur des solutions d'alginate de sodium pour déterminer leur masse moléculaire moyenne, montrant le caractère non-linéaire de la relation entre la viscosité réduite et la concentration. Une régression de type exponentiel a été utilisée dans ces deux études (Equation 5). Le modèle de Mancini *et al.* (1996) a été retenu pour les travaux réalisés dans cette thèse (Equation 6).

$$[\eta] = K_v \cdot M_v^e \quad \text{Equation 1}$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad \text{Equation 2}$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = \frac{t - t_s}{t_s} \quad \text{Equation 3}$$

$$\eta = k \cdot \rho \cdot t \quad \text{Equation 4}$$

$$\eta_{red} = [\eta] \exp(\delta \cdot C) \quad \text{Equation 5}$$

$$[\eta] = 1,228 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,963} \quad \text{Equation 6}$$

Avec,

$[\eta]$: viscosité intrinsèque (L.g⁻¹),

K_v : constante dépendant du polymère et du solvant,

M_v : masse moléculaire viscosimétrique (g.mol⁻¹),

e : exposant caractéristique de la conformation spatiale du polymère,

η_{red} : viscosité réduite (L.g⁻¹),

η_{sp} : viscosité spécifique,

C : concentration en soluté (g.L⁻¹),

η : viscosité dynamique de l'échantillon (Pa.s),

η_s : viscosité dynamique du solvant (Pa.s),

t : temps d'écoulement de l'échantillon (s),

t_s : temps d'écoulement du solvant (s),

k : constante d'étalonnage du capillaire (m².s⁻²),

ρ : masse volumique de l'échantillon (kg.m⁻³),

η_{red} : viscosité réduite (L.g⁻¹),

M_w : masse moléculaire moyenne (Da).

1.5. Industrie des alginates : applications et extraction

1.5.1. Applications industrielles

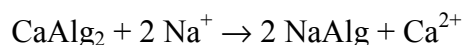
Ce sont les propriétés rhéologiques des alginates qui font leur intérêt au niveau industriel. Suivant les sels utilisés, ils permettent en effet d'épaissir fortement les solutions aqueuses, de former des gels durs ou souples, ou encore des films protecteurs. La première utilisation connue de l'acide alginique date de 1923 pour agglutiner sous forme de briques la poussière de charbon. Aujourd'hui, plus de 300 utilisations sont répertoriées dans des domaines industriels très divers. La majorité des alginates produits chaque année (80% du tonnage) est utilisée par deux grands secteurs : l'industrie textile et l'industrie agroalimentaire. Le Tableau 5 regroupe les différents secteurs industriels concernés. Les exemples d'applications montrent que les alginates sont principalement utilisés comme agent épaississant, texturant et/ou stabilisateur.

Tableau 5. Répartition de la production mondiale des alginates (en tonnage) entre les différents secteurs industriels et exemples d'applications (Pérez *et al.*, 1992 ; Gayral *et al.*, 1973 ; Primatesta, 1977).

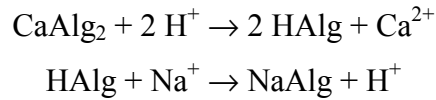
Industrie textile (50%)	Epaississant pour les pâtes d'impression, Epaississant et stabilisateur des teintures, Agent d'imperméabilisation, Agent plastifiant et filmogène.
Industrie agroalimentaire (30%) <i>codes E401 à E405</i>	Epaississant, texturant, conservateur, dans de nombreux produits : confitures, jus de fruits, sauces (moutarde, mayonnaise), potages, produits laitiers, Agent clarifiant des vins et bières, Stabilisateur dans les crèmes glacées (empêche la formation de cristaux).
Industrie du papier (5%)	Agglomérant pour les fibres, Apprêt de surface, Epaississant et stabilisant dans les colles, Maintien des pigments en suspension.
Industrie pharmaceutique (5%)	Stabilisateur d'émulsions, Agglomérant dans les comprimés, Epaississant et hémostatique dans les pommades, pansements, mèches nasales, Gélifiant dans les pâtes à empreinte dentaire.
Divers (10%)	Epaississant dans les produits de beauté et pâtes à dentifrice, Stabilisateur pour les peintures et vernis, Floculant en traitement des eaux, Agglomérant pour les électrodes de soudure, Agent absorbant dans les couches pour bébé.

1.5.2. Procédé d'extraction

Dans les algues brunes, les alginates sont présents sous forme de sels insolubles (principalement de calcium). Le principe de l'extraction est de convertir ces sels insolubles en sels de sodium soluble. L'algue pourrait être traitée par une solution alcaline, le processus étant alors un échange d'ions (Bashford *et al.*, 1950) :



Cependant, de nombreux auteurs ont montré qu'un pré-traitement avec un acide minéral permet d'améliorer l'extraction (Haug, 1964 ; Secconi, 1967 ; Myklestad, 1968 ; Hernandez-Carmona *et al.*, 1987) :



En industrie, il existe deux protocoles classiquement utilisés pour extraire les alginates, la méthode dite directe et la méthode dite indirecte, qui reprennent toutes les deux le principe du pré-traitement acide suivi d'une extraction alcaline. C'est le mode de précipitation utilisé ensuite qui différencie la méthode directe de la méthode indirecte (Figure 15). Le choix de l'une ou l'autre est lié à l'espèce d'algue traitée. Dans cette thèse, les travaux ont été menés exclusivement sur l'algue *Laminaria digitata*. Cette espèce est traitée dans l'industrie suivant la méthode directe, qui permet d'obtenir un acide alginique de bonne qualité et de couleur blanche sans avoir recours à un agent chimique (Pérez *et al.*, 1997). Les différentes étapes de cette méthode directe sont schématisées Figure 16 et détaillées ci-après.

✓ Préparation de la matière première

Il existe différents modes de conservation des algues fraîches : le formol, la congélation, le séchage. C'est généralement le formol qui est utilisé, car il présente plusieurs avantages : il est peu coûteux, il provoque une dépigmentation des algues (amélioration de la blancheur du produit final) et une libération des phénols. Les algues sont plongées dans un bain de formol à environ 1% puis stockées. Avant utilisation, les algues sont rincées, puis découpées en fragments de 20 à 30 cm de longueur pour faciliter le transport par pompage. Si les thalles ont été conservés séchés, il faut les réhydrater.

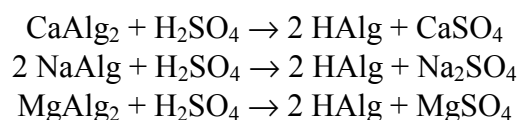
A noter que la classification réglementaire du formol a récemment été modifiée par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) : en 1995 le formol avait été classé "probablement cancérigène pour l'homme" (catégorie 2A) et en 2006 il a été classé "cancérigène pour l'homme" (catégorie 1). De nouvelles données ont en effet montré une association entre l'exposition au formol et le cancer du rhinopharynx. Des "indications limitées" ont également été trouvées pour le cancer des fosses nasales et des sinus ainsi que des "indications fortes mais non suffisantes" pour la leucémie. Pour l'instant, en Europe, la classification réglementaire du formol est "cancérigène de catégorie 3". Cependant, suite à une proposition française plus sévère, ce classement est en cours de re-discussion.

✓ Formation de l'alginate de sodium

L'alginate se trouve dans les cellules de l'algue sous forme de sels de sodium, calcium et magnésium. Les alginates de calcium et magnésium étant insolubles, les étapes de lixiviation et de carbonatation décrites ci-après permettent de les transformer en sel de sodium soluble dans l'eau.

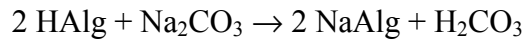
✓ Lixiviation (ou acidification)

Les algues sont immergées dans une solution d'acide sulfurique à environ 0,5N pendant plusieurs heures. Les sels d'alginates insolubles situés dans les cellules de l'algue passent sous forme d'acide alginique insoluble et les ions calcium, sodium et magnésium sont libérés sous forme de sulfates avec les eaux de rinçage. Deux à trois rinçages à l'eau douce sont nécessaires.



✓ **Carbonatation**

Les algues sont immergées dans une solution de carbonate de sodium à environ 4 %. L'acide alginique insoluble présent dans les cellules de l'algue réagit avec le carbonate de sodium pour donner de l'alginate de sodium soluble, qui passe en phase aqueuse. Au terme de cette opération, on obtient un « jus de carbonatation » : la matière algale est décomposée sous forme de particules en suspension dans la solution d'alginate de sodium.



Suivant l'espèce d'algue traitée et la gamme de viscosité que l'on désire obtenir pour le produit final, on peut faire varier la température et le temps de contact. Pour *Laminaria digitata*, on préfère opérer à froid ou à 25-30°C de façon à préserver une haute viscosité.

A noter que le mélange réactionnel serait propice au développement bactérien et à l'activité d'alginate lyases endogènes, catalysées par les polyphénols naturellement présents dans les algues, pouvant provoquer la dégradation des alginates (Moen *et al.*, 1997a & 1997b). Hernández-Carmona *et al.* (1999b) ont mis en évidence une perte de viscosité durant l'extraction alcaline des alginates de *Macrocystis pyrifera*. Leurs travaux ont consisté à suivre la viscosité du jus de carbonatation pour obtenir une mesure indirecte du rendement d'extraction. On peut donc supposer que l'évolution du rendement a pu interférer avec celle de la viscosité. Dans cette thèse, un travail sur la perte de viscosité a été mené avec *Laminaria digitata* en s'affranchissant de cette interaction avec le rendement (travail sur des solutions de concentration égales) (cf. Chapitre 2 §4.2).

✓ **Flottation et filtration**

Il s'agit de séparer la solution d'alginate de sodium des particules de matière algale en suspension. Théoriquement, la séparation pourrait se faire par simple filtration. En fait, les particules de cellulose et autres composés insolubles sont si fins et si mucilagineux qu'ils colmatent rapidement les filtres. Dans l'industrie, on utilise le plus couramment l'émulsification (injection d'air dans le jus de carbonatation dilué) puis la flottation. En laboratoire, on utilise le plus souvent la centrifugation.

✓ **Précipitation de l'acide alginique**

L'acide alginique est précipité par ajout d'acide sulfurique à la solution d'alginate de sodium, de façon à ce que le pH soit inférieur à 2. Le carbonate de sodium resté en excès dans la solution se décompose en libérant du gaz carbonique qui se prend dans les fibres d'acide alginique en formation et les amène à la surface : il se forme une « mousse » d'acide alginique, qui s'épaissit et se tasse progressivement.

✓ **Déshydratation**

Dans l'industrie, des systèmes de filtre-presses ou de presses à vis sont utilisés, parfois associés à de l'alcool, pour déshydrater la mousse d'acide alginique. A la sortie de la presse, on obtient un acide alginique à environ 30% d'humidité. Ce produit est ensuite traité avec les bases adéquates pour produire les différents sels d'alginates qui sont commercialisés :

- l'acide alginique (E400),
- l'alginate de sodium (E401),
- l'alginate de potassium (E402),
- l'alginate de calcium (E403),
- l'alginate d'ammonium (E404),
- l'alginate propylène glycol (E405),
- l'alginate de triéthanolamine.

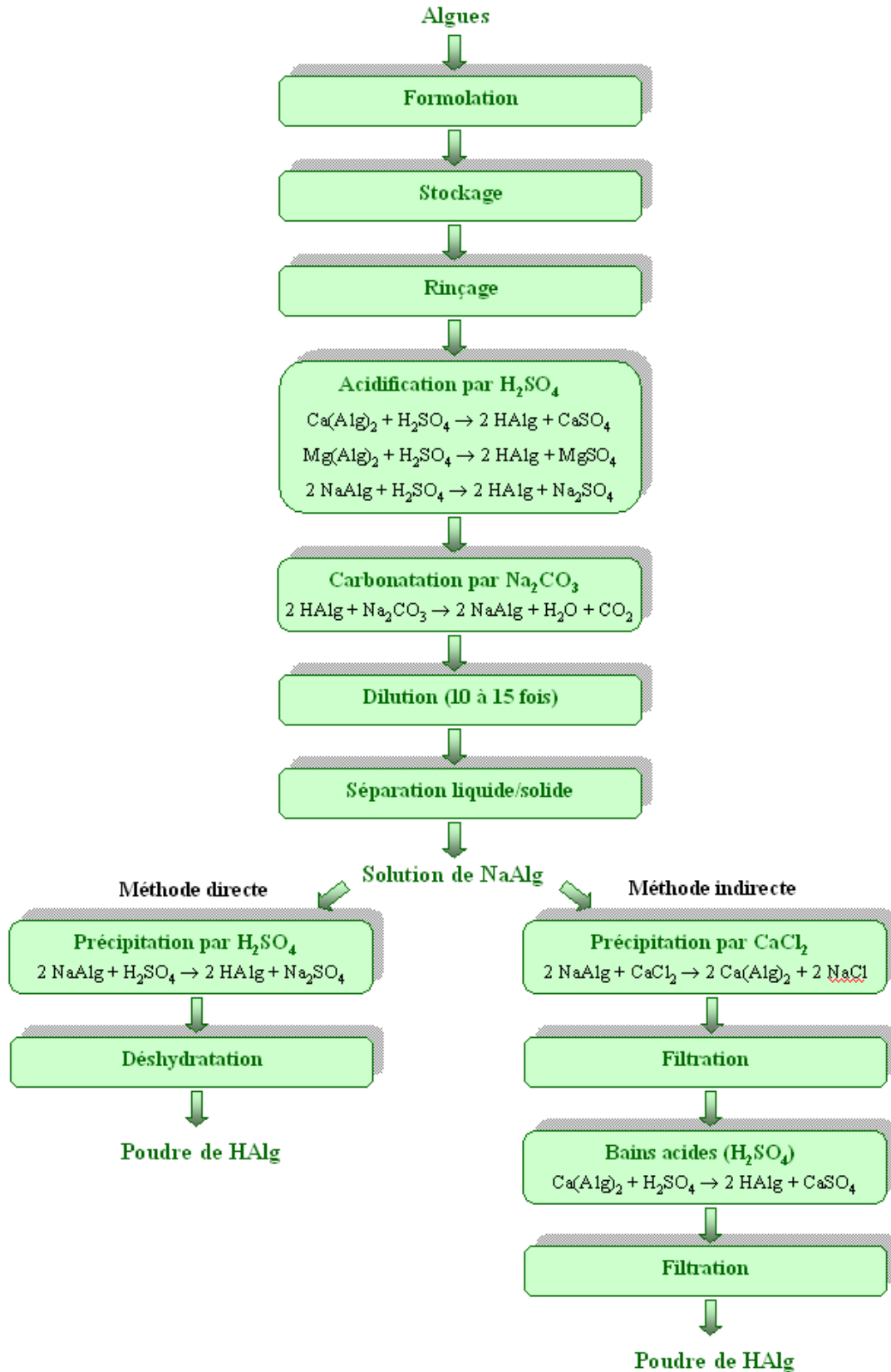


Figure 15. Procédé industriel d'extraction de l'acide alginique : méthodes directe et indirecte (d'après Pérez *et al.*, 1992).

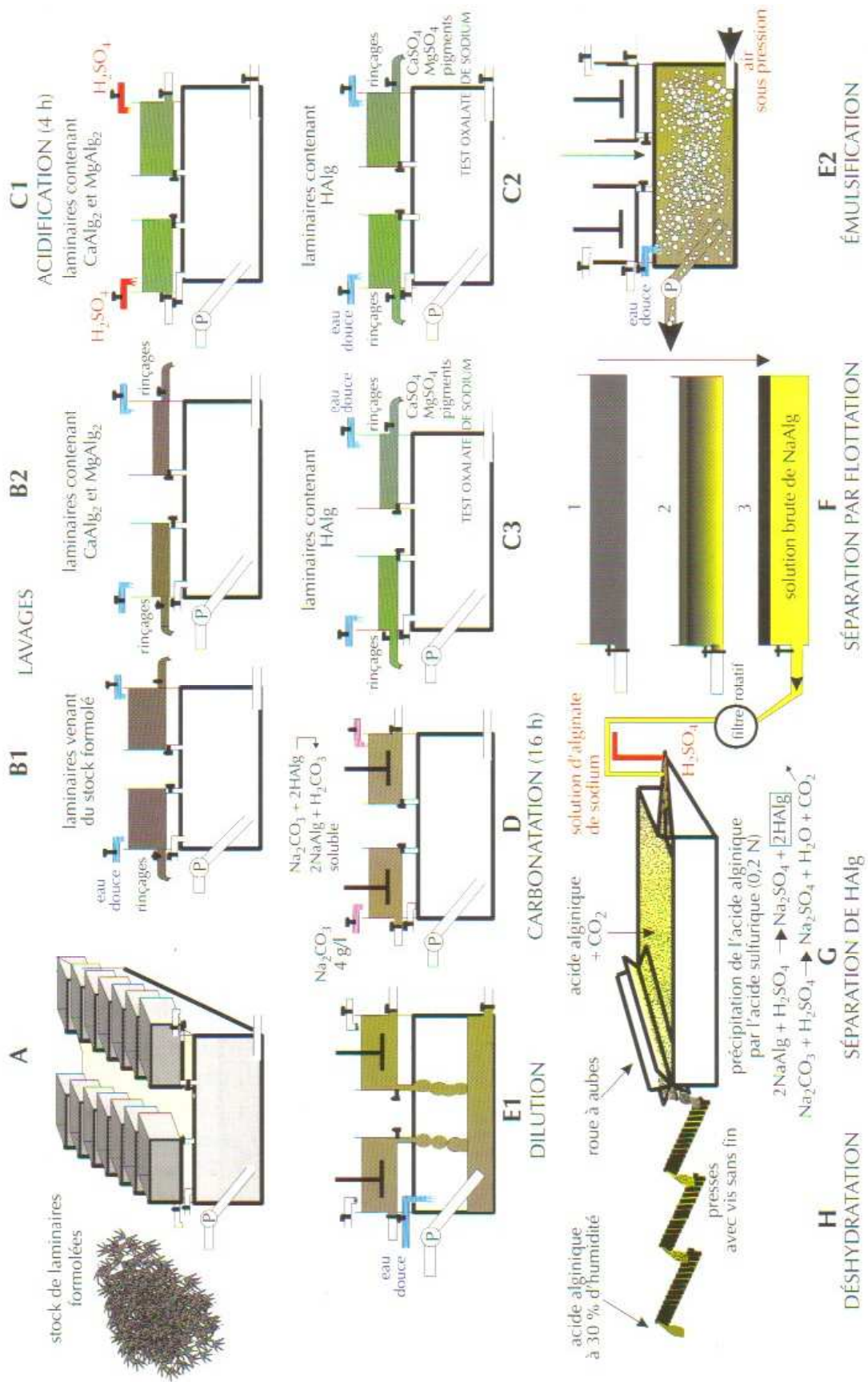


Figure 16. Représentation schématique proposée par Pérez (1997) du procédé d'extraction industriel de l'acide alginique sur les laminaires suivant la méthode directe.

1.5.3. Revue bibliographique sur le procédé d'extraction des alginates

Les deux premiers brevets déposés sur le procédé d'extraction des alginates à partir d'algues sont ceux de Green (1936) et de Le Gloharc *et al.* (1938). Ces deux brevets américains correspondent au débuts de l'extraction industrielle des alginates respectivement par Kelco Company et Algin Corp. Of America. Ils posent les bases du procédé d'extraction des alginates qui sont toujours utilisés actuellement (cf paragraphe 1.4.2). Suit une série de brevets de différents pays (principalement USA, France, Japon, Norvège) qui reprennent les mêmes bases et se distinguent par des éléments spécifiques. Ce sont principalement des changements technologiques ou méthodologiques sur une des étapes du procédé ou une adaptation spécifique pour une espèce d'algue en particulier (Bescond, 1948 ; Clark *et al.*, 1949 ; Shin-Ichi, 1949 ; Secconi, 1967 ; Husaini, 1969 ; Miyamoto *et al.*, 1973 ; Adeline, 1978 ; Hasebe, 1978).

A noter l'existence d'un brevet particulièrement intéressant par rapport à ce travail de thèse : Doi *et al.* (1975) décrivent l'utilisation d'un extrudeur bi-vis dans le cadre de l'extraction de l'agar à partir d'algues, pour parvenir à une désintégration de la structure cellulaire des algues, permettant, dans un second temps, une extraction chimique plus facile de l'agar. Il s'agit dans ce brevet des agars, mais le principe du procédé d'extraction est assez proche de celui des alginates. L'idée d'utiliser un extrudeur bi-vis pour déstructurer la matière algale y est décrite, mais il ne s'agit pas d'extrusion réactive : la réaction chimique n'est pas réalisée au sein de l'extrudeur.

Les alginates font l'objet de beaucoup de travaux de recherche, mais la grande majorité est axée sur la caractérisation moléculaire et les propriétés rhéologiques des produits finis. Pour les travaux disponibles sur le procédé d'extraction en lui-même, la démarche consiste en général à apporter des améliorations au niveau de chaque étape du procédé existant pour obtenir des gains notamment en terme de rendement, et de qualité du produit final.

L'étude la plus complète est probablement celle de Hernandez-Carmona *et al.* (1999a, 1999b, 2002) et McHugh *et al.* (2001), qui ont travaillé sur l'ensemble des étapes du procédé d'extraction des alginates de l'algue *Macrocystis pyrifera* séchée et broyée, selon la méthode indirecte. Le rôle du pré-traitement au formol dans le blanchiment du produit final a été montré. La formulation permettrait en effet d'extraire les pigments et composés phénoliques solubles. En théorie, l'extraction alcaline pourrait être réalisée directement sur des algues non-acidifiées grâce au phénomène d'échange d'ions (Bashford *et al.*, 1950). La possibilité de supprimer l'étape d'acidification a donc été examinée : l'extraction directe est possible mais elle requiert des conditions très basiques (pH10) et une température assez élevée (80°C). Le pré-traitement acide permet une extraction alcaline beaucoup plus efficace. La force de ce pré-traitement doit cependant être équilibrée : un acide trop peu concentré n'est pas efficace, mais un acide trop concentré entraîne une perte de qualité rhéologique. Les effets de la température (70 à 90°C) et du temps (1 à 9h) sur le rendement et la qualité des alginates extraits lors de l'étape de carbonatation ont également été étudiés. Il ressort une perte de qualité rhéologique au cours du temps et lorsque la température augmente. Concernant l'étape de séparation solide/liquide, plusieurs systèmes ont été testés : la filtration, la centrifugation statique, la floculation ainsi que des combinaisons. Le plus efficace dans les conditions testées par Hernandez-Carmona *et al.* (1999b) est la filtration avec un floculant et un filtre rotatif sous vide. Une étude a également été menée sur les conditions de précipitation de l'alginate de calcium (méthode indirecte), notamment la concentration en chlorure de calcium et le système d'agitation utilisé. Les étapes de blanchiment, de précipitation de l'acide alginique, de séchage et de broyage ont également été abordées.

Wedlock *et al.* (1990) se sont concentrés sur l'étude du pré-traitement au formol et ont montré son rôle dans l'élimination des composés phénoliques qui seraient à l'origine d'une

perte de qualité rhéologique des alginates lors de l'extraction alcaline. Moen *et al.* (1999) ont étudié le salage comme substitut à la formolation pour conserver *Macrocystis pyrifera* : au bout de 46 jours, le salage se montre aussi efficace que la formolation, avec inhibition des développements microbiens et des réactions conduisant à une coloration brune. Mizuno *et al.* (1982) se sont intéressés à l'utilisation de l'alcool comme agent blanchissant en remplacement des composés chlorés, qui auraient tendance à casser les molécules d'acide alginique. On trouve également des travaux sur les déchets et co-produits du procédé d'extraction : réutilisation des solutions acides issues des étapes d'acidification et de précipitation (Hernandez-Carmona *et al.*, 1992 ; Reyes-Tisnado *et al.*, 1992), valorisation de fibres issues des co-produits de la séparation solide/liquide (Fleury *et al.*, 1992) ou de fucanes issus des eaux de filtration (Fleury *et al.*, 1993) pour leurs propriétés nutritionnelles ou biologiques.

Très peu de travaux ont été publiés sur l'extraction des alginates chez *Laminaria digitata* ou sur des *Laminaires* fraîches en particulier. La plupart exposent les résultats en terme de rendement, de qualité rhéologique et de ratio M/G sur une espèce précise (Pérez, 1967 ; Pérez, 1970 ; Nishide *et al.*, 1989 ; Jork *et al.*, 2000 ; Davis *et al.*, 2004). Mais le procédé d'extraction en lui-même n'est que très peu abordé : les auteurs recherchent en général les conditions optimales d'extraction par le procédé classique pour l'espèce étudiée. Cho *et al.* (1999a et 1999b) ont examiné un nouveau procédé d'extraction sur des *Laminaires* : un pré-traitement par micro-ondes suivi d'une extraction dans un bain d'eau chaude. Mais ce procédé alternatif ne permet d'extraire que les alginates hydrosolubles ce qui correspond à un rendement inférieur à 10%. De plus, ces alginates hydrosolubles présentent des qualités rhéologiques très inférieures aux alginates issus d'une extraction alcaline, en terme de capacité à former des gels et de viscosité en solution aqueuse. Ces différences s'expliquent par un écart important dans les masses moléculaires moyennes : 800 kDa pour les alginates issus d'une extraction alcaline et 12-45 kDa pour les alginates ayant subi un pré-traitement par micro-ondes.

2. Le procédé d'extrusion réactive

2.1. Définition

Littéralement, le terme « extruder » signifie « pousser dehors ». Le procédé d'extrusion consiste à faire passer un produit à travers un orifice de petite dimension (la filière) sous l'action de la pression engendrée par une ou deux vis de type Archimède (extrudeur mono-vis ou bi-vis).

L'extrusion n'implique classiquement que des phénomènes thermomécaniques. Si des réactions chimiques sont volontairement induites, on parle alors d'extrusion réactive. Il s'agit d'un procédé complexe recouvrant deux domaines distincts, la chimie et l'extrusion classique, en une seule opération, où l'extrudeur est assimilé à un réacteur chimique de type continu. Cette discipline est en pleine voie d'extension depuis ces trente dernières années, notamment dans le domaine des polymères (Berzin *et al.*, 2004).

2.1. Extrudeur mono-vis ou bi-vis

L'extrusion résulte d'un transfert technologique entre l'industrie des polymères et de l'agroalimentaire. Les premiers extrudeurs mono-vis et bi-vis sont apparus à la même époque (vers 1870). L'extrudeur mono-vis, conçu pour l'industrie des câbles, fut adopté beaucoup plus tard dans l'industrie agroalimentaire (années 1930). L'extrudeur bi-vis a longtemps été utilisé pour des applications alimentaires, et seulement à partir des années 1940 pour les polymères. Depuis les deux types d'extrusion ont connu des développements parallèles dans les deux secteurs industriels. La Figure 17 présente les principaux éléments constitutifs d'un extrudeur (Colonna *et al.*, 1994) :

- un fourreau réglé thermiquement,
- une ou deux vis parallèles (extrudeur mono-vis ou bi-vis),
- un moteur à vitesse variable et un réducteur qui entraîne la ou les vis en rotation,
- une filière,
- des dispositifs d'alimentation en produits solides et liquides à débits variables.

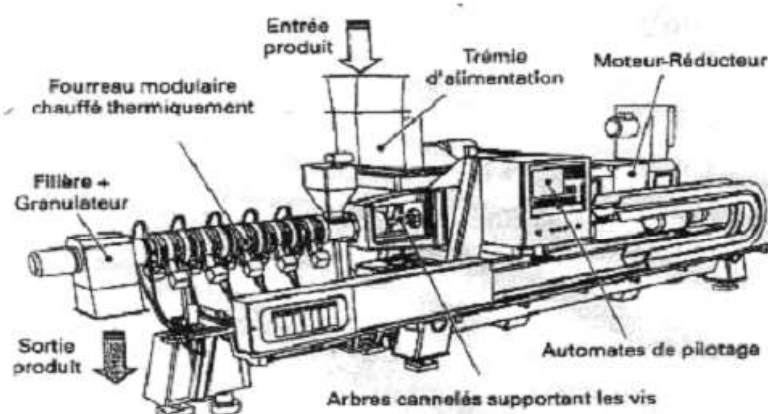


Figure 17. Schéma général d'un extrudeur et de ses principaux éléments.

Les produits solides sont introduits grâce à une trémie d'alimentation équipée d'une pompe doseuse pour le réglage du débit. Les produits liquides sont généralement injectés au niveau de zones non remplies, par l'intermédiaire d'une pompe externe. Le mélange est

convoyé le long des vis, où il est soumis à des phénomènes thermomécaniques. Le produit final est mis en forme en passant la filière.

Les extrudeurs mono-vis et bi-vis peuvent tous deux être utilisés en extrusion réactive. Ils diffèrent principalement en terme de mécanisme de transport et de mode d'écoulement de la matière. Dans un extrudeur mono-vis, le transport de la matière est assuré par les forces de frottement et son efficacité est liée à l'adhérence de la matière au fourreau : si la matière colle à la vis, elles tourneront ensemble dans le fourreau et la matière ne progressera pas. Dans un extrudeur bi-vis, le filet d'une vis balaye en permanence le chenal de l'autre, en particulier pour les machines de type bi-vis co-rotatives interpénétrées (Figure 18). La matière est décollée des vis et déplacée vers la filière : l'extrudeur se comporte comme une pompe volumétrique. Cela permet de travailler sur une plus large gamme de matériaux.

La géométrie de l'extrudeur bi-vis rend la compréhension des phénomènes mis en jeu beaucoup plus complexe qu'en mono-vis, mais elle apporte de nombreux avantages notamment en fournissant un mélange intense (axial et radial), ce qui est un point important pour les applications en extrusion réactive. De plus, le profil des vis est modulaire et peut être adapté à chaque application en combinant différents types d'éléments de vis : éléments à pas direct et éléments restrictifs, les plus courants étant les contre-filets et les malaxeurs (Figure 19).

L'extrudeur bi-vis s'est imposé pour la grande majorité des applications en extrusion réactive, en particulier sous sa forme bi-vis co-rotatives interpénétrées.

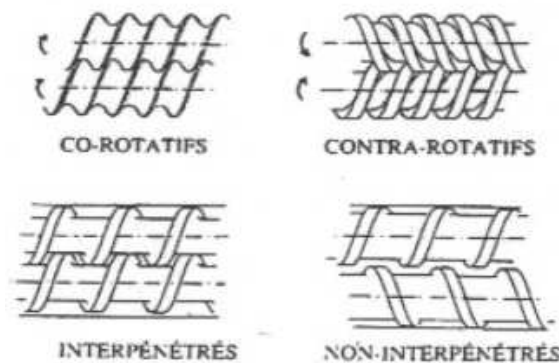


Figure 18. Classification des systèmes bi-vis.

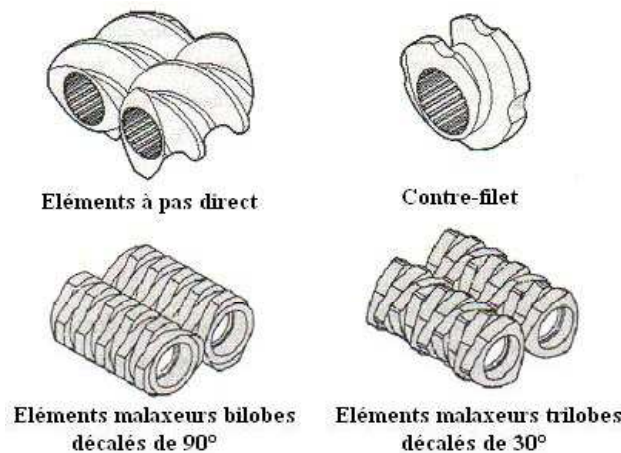


Figure 19. Exemples d'éléments de vis (Vergnes *et al.*, 2000).

2.2. Spécificités de l'extrudeur bi-vis comme réacteur chimique

Une des principales raisons du succès de l'extrusion réactive réside dans l'aptitude unique des extrudeurs à réaliser des réactions chimiques sur des produits à forte viscosité, limitant considérablement la quantité de solvant utilisée. Cette économie de solvant induit également des gains en terme de traitement des effluents, et de sûreté du procédé (Berzin *et al.*, 2004).

La deuxième grande spécificité de l'extrudeur est sa géométrie. Il a tout d'abord l'avantage de constituer un réacteur chimique de type continu. Les vis sont constituées d'un assemblage de modules élémentaires, ce qui permet d'adapter le profil à chaque application. Cette modularité permet de créer différentes zones le long des vis : convoyage des réactifs, mélange, fusion, réaction chimique, avec si nécessaire des zones séparées pour des réactions à la chaîne (Berzin *et al.*, 2004 ; Xanthos, 1992).

Dans le cas de réactions très exothermiques, la régulation de la température peut poser problème : on combine les effets de la dissipation visqueuse et la chaleur libérée par la réaction. Ainsi, l'extrusion réactive est limitée aux systèmes pouvant être contrôlés thermiquement. Cependant, la régulation de la température est facilitée par un rapport surface/volume favorable.

Le temps de séjour dans un extrudeur est nécessairement court, de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes. Les réactions dont la cinétique est trop lente ne sont donc, a priori, pas de bonnes candidates pour l'extrusion réactive. Il faut cependant noter que les conditions imposées au système réactionnel lors de l'extrusion sont très particulières, et qu'une réaction nécessitant plusieurs heures en batch, peut parfois être conduite en seulement quelques minutes par extrusion réactive (Berzin *et al.*, 2004). Prat *et al.* (2002) ont par exemple montré que l'extraction d'hémicellulose à partir de bois de peuplier est plus rapide et donne un rendement plus élevé en extrusion qu'en réacteur batch (Figure 20).

Le Tableau 6 présente les principaux avantages et limites identifiés par Berzin *et al.* (2004), Lieto (2006) et Ducatel *et al.* (2006) pour l'extrudeur bi-vis en tant que réacteur chimique.

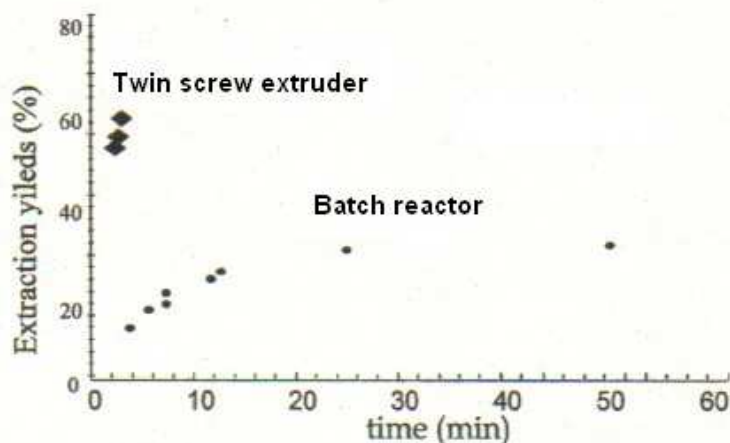


Figure 20. Comparaison des rendements d'extraction d'hémicellulose à partir de bois de peuplier en extrusion et en réacteur batch (Prat *et al.*, 2002).

Tableau 6. Avantages et limites du procédé d'extrusion réactive d'après Berzin *et al.* (2004), Lieto (2006) et Ducatel *et al.*(2006).

Avantages	Limites
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Capacité de mélange élevée, même pour les fluides hautement visqueux, permettant la réduction des temps réactionnels, ▪ Transfert de chaleur efficace fourreau-fluide et dans la masse du fluide grâce au transfert de matière d'une vis à l'autre, ▪ Travail sans solvant permettant la réduction des volumes d'effluents, ▪ Nombreuses possibilités d'injections latérales et de dévolatilisation des réactifs résiduels durant le procédé ▪ Accepte des températures et pressions élevées (jusqu'à 400-500°C et 500bars), ▪ Procédé continu, ▪ Confinement de la réaction (sécurité et préservation de l'environnement). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Réactions secondaires induites par une température trop élevée, ▪ Diffusion moins efficace dans un matériau fondu par rapport à un matériau en solution, ▪ Réactifs corrosifs interdits, ▪ Le temps de séjour est réduit donc les vitesses de réaction intrinsèques doivent être élevées.

2.3. Applications

L'émergence de l'extrusion étant lié aux industries agroalimentaire et des polymères, de nombreuses applications se sont naturellement développées dans ces deux domaines.

L'extrusion est largement utilisée en agroalimentaire en faisant intervenir des opérations combinées de cuisson, texturation et mise en forme des produits. On peut distinguer trois grands types d'applications (Colonna *et al.*, 1994) :

- l'extrusion simple, qui correspond à une simple mise en forme de produits alimentaires (pâtes alimentaires, confiseries, gommages à mâcher),
- la cuisson-extrusion, qui est principalement utilisée pour les produits céréaliers (céréales pour petit déjeuner, snacks apéritifs, pains plats, aliments pour animaux),
- l'extrusion réactive, qui exploite la capacité de mélange intensif de l'extrudeuse pour mettre en contact les réactifs (amidons modifiés, transformation caséine/caséinate).

L'extrusion est également très utilisée en plasturgie. Elle permet de transformer les polymères, initialement sous forme de granulés, en une phase fondue et homogène, et de les mettre en forme grâce à la filière : profilés, tubes, plaques, films minces, gainage des câbles (Colonna *et al.*, 1994). On réalise également des mélanges et alliages de polymères. L'extrusion réactive permet d'élaborer de nouveaux produits et de réaliser des opérations difficiles à conduire avec des réacteurs conventionnels : polymérisation en masse, polycondensation, modification chimique et rhéologique de polymères, compatibilisation de mélanges de polymères, vulcanisation dynamique, élaboration de composites, recyclage de polymères... (Berzin *et al.*, 2004).

En-dehors de ces deux secteurs historiquement liés au procédé d'extrusion, de nombreuses applications en extrusion réactive se sont développées ces dernières années. Les nombreux avantages que présente l'extrudeur comme réacteur chimique (cf §2.2) ont été mis à profit notamment dans le domaine de la chimie pour contourner les problèmes rencontrés pour certaines applications avec les technologies plus classiques : rendements faibles, réactions incomplètes, temps de réaction longs, travail en milieu dilué qui engendre le rejet d'effluents,

problèmes de maîtrise de la qualité du produit, de sécurité, de dimension des installations batch. Plusieurs travaux ont déjà montré les possibilités et les gains apportés par l'extrusion réactive. Quelques exemples sont répertoriés dans le Tableau 7.

Ce travail de thèse traitant de l'extraction d'alginate à partir d'algues par extrusion réactive, une attention particulière a été portée aux applications du procédé d'extrusion, dans sa forme classique ou réactive, sur des matériaux d'origine végétale. Pour toutes ces applications, ce sont en premier lieu les capacités de fort cisaillement de l'extrudeur bi-vis qui sont exploitées. La matière végétale est déstructurée grâce au traitement mécanique, parfois associé à un traitement thermique et/ou chimique.

Dans le secteur papetier, de nouveaux procédés thermo-mécano-chimiques de fabrication de pâte à papier ont été développés en extrudeur bi-vis. Perrin *et al.* (1996) et De Choudens *et al.* (1996) ont travaillé sur la transformation de plantes annuelles comme le sorgho ou le kénaf : l'extrudeur permet de défibrer les substrats ligno-cellulosiques, de cuire, laver et essorer les pâtes. N'Diaye *et al.* (1996 & 2000) ont montré que l'extraction alcaline d'hémicellulose de bois de peuplier peut être réalisée par extrusion réactive. La forte capacité de cisaillement de l'extrudeur permet le fractionnement de la matière végétale. Le rendement obtenu par extrusion est similaire au rendement batch, avec un gain de temps et une économie d'eau importants. De plus, deux opérations peuvent être réalisées simultanément dans l'extrudeur : l'extraction et la séparation solide/liquide.

L'extrusion de bois et de plantes annuelles permet également de produire des panneaux de fibres ou de particules pour la filière matériaux (Markessini *et al.*, 1997).

Rouilly *et al.* (2006) ont travaillé sur les co-produits de betterave issus de l'industrie sucrière. Le traitement thermo-mécanique fourni par l'extrudeur permet la plastification de cette matière première riche en polysaccharides, qui pourrait constituer une alternative à l'utilisation d'amidon pour la production de biopolymères.

L'extraction d'huile à partir de graines de tournesol peut également être réalisée dans un extrudeur, qui permet de combiner traitement thermo-mécanique et extraction par ajout de solutions acide et alcoolique (Dufaure *et al.*, 1999).

Globalement, il ressort que pour ce type d'applications sur des matières premières biologiques, la concentration en réactif, la distribution des temps de séjour et l'énergie mécanique spécifique fournie à la matière sont les facteurs les plus influents sur l'efficacité de l'opération.

Tableau 7. Exemples d'applications de l'extrusion réactive d'après Ducatel *et al.*, 2006.

Type de réaction	Applications	Intérêts
Dépolymérisation	Production d'oligomères à partir d'amidon, de guar, de cellulose	Procédé continu
Hydrolyse de sucres	Production d'acide lévulinique	Diminution du temps de réaction avec rendement satisfaisant ; problèmes d'usure-corrosion
	Précurseurs d'arômes par réaction de Maillard	Réaction 8 fois plus rapide sans perte de rendement
Greffage spécifique	Obtention de carbamates de cellulose	Production de fibres, films, éponges
	Halogénération en continu	Diminution de la dégradation du substrat et des réactions secondaires
	Transglycosylation d'amidon modifié	Quantité de réactif fortement diminuée, rendements élevés, absence de solvant
	Amidon greffé par des polyacrylamides	Formation de super absorbants
Cationisation	Fabrication d'amidon cationique (rétention de charges)	Viscosité similaire aux produits commerciaux (élimination difficile des réactifs non utilisés)
Acétylation	Fabrication d'acétate d'amidon	Taux de gélatinisation favorisé et réactions secondaires diminuées
Oxydation	Fabrication d'amidons oxydés	Obtention de composés hydrosolubles, procédé rapide et continu
Saponification	Fabrication de savons industriels	Procédé continu, conditions de travail améliorées, contrôle de la réaction
Réticulation	Fabrication d'amidon phosphorylé	Augmentation de taux de phosphorylation, temps de réaction plus court, pas de séchage
	Réticulation d'amylopectine	Obtention de matériaux absorbants ou super absorbants
Polymérisation	Production de gluco-oligosaccharides et de polydextroses à partir de glucose	Contrôle sélectif de la polymérisation, réaction rapide et continue
	Procédé d'oligo-condensation des résines phénoliques	Procédé continu, conditions de travail améliorées, contrôle de la réaction
	Obtention de hauts polymères à partir de ϵ -caprolactone	Poids moléculaire élevé (et « sur mesure »)
	Copolymérisation de l'amidon avec du méthacrylate cationique, d'acrylamide et d'acrylonitrile	Diminution du temps de réaction, augmentation du taux de polymérisation, procédé viable commercialement
Modification chimique de polymères	Fonctionnalisation de polypropylène par greffage d'un monomère	Modification des propriétés de surface
Chimie minérale	Fabrication de catalyseurs à base d'alumine	Réduction importante de la quantité de réactif et des sous-produits toxiques
Réaction acide/base	Conversion de la caséine en caséinates	Gain en énergie (séchage plus simple, milieu plus concentré), réduction du coup d'investissement
Pressage de graines de tournesol avec solvant de type ester méthylique	Extraction d'huile	Meilleur rendement, base de formulation pour bio-lubrifiants
Imprégnation chimique et blanchiment	Traitement des fibres naturelles (coton, lin, chanvre...)	Gain en énergie, diminution des quantités de réactifs et de solvants, meilleur rendement, absence d'utilisation d'agents mouillants
Réaction enzymatique	Hydrolyse enzymatique de l'amidon	Réacteur « biochimique »

2.4. Variables et grandeurs influentes en extrusion

L'influence des variables de commande (vitesse de rotation des vis, débit, température, ...) et des variables géométriques (profil des vis, géométrie de la filière) lors d'une opération d'extrusion a fait l'objet de nombreux travaux. Mais les observations sont spécifiques à chaque type d'application et à chaque type de matière extrudée et ne seront donc pas détaillées. En revanche, la définition de variables intrinsèques comme la distribution des temps de séjour (DTS) ou l'énergie mécanique spécifique (EMS), qui traduisent l'influence de plusieurs variables de commande, a beaucoup apporté en compréhension. Les notions de bases liées à ces deux grandeurs sont présentées ci-après.

La connaissance des propriétés du produit extrudé est également importante pour la conduite d'une opération d'extrusion afin de contrôler la qualité du produit et de comprendre les phénomènes de transformation de la matière mis en jeu au sein de l'extrudeur. La mesure des propriétés de la matière peut être réalisée en sortie sur le produit extrudé, mais également directement lors de l'extrusion, certains auteurs ayant en effet développé des systèmes d'instrumentation en ligne. Quelques exemples sont cités ci-dessous.

2.4.1. Distribution des temps de séjour

2.4.1.1. Définition et principe de la mesure

La distribution des temps de séjour (DTS) est un outil classique pour caractériser l'écoulement dans un réacteur. La définition donnée par Villermaux (1995) de la DTS est la suivante. Toutes les particules qui entrent dans une machine fonctionnant en continu n'y séjournent pas pendant la même durée étant donné qu'elles ne parcourent pas forcément le même chemin (Figure 21). La distribution des temps de séjour (DTS) permet de caractériser ce comportement : elle est exprimée de manière quantitative à l'aide d'une fonction densité de probabilité notée $E(t)$, qui correspond à l'âge des éléments qui quittent le réacteur à l'instant t . La fonction $E(t)$ est souvent utilisée sous sa forme normée (Equation 7).

$$\int_0^{\infty} E(t) \cdot dt = 1 \quad \text{Equation 7}$$

On définit également $F(t)$, la fonction cumulative des temps de séjour. $F(t)$ représente la proportion de population dont l'âge est inférieur à t (Equation 8).

$$F(t) = \int_0^t E(t') \cdot dt' \quad \text{Equation 8}$$

La DTS d'un système est déterminée en mesurant la réponse du système suite à l'application d'un signal en entrée. Ce signal est généralement induit par injection d'un traceur, soit en continu (type échelon), soit en impulsion (type Dirac). Ce traceur doit présenter les mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide pour ne pas perturber son écoulement. En extrusion, les traceurs les plus utilisés sont les colorants. Le Tableau 8 présente quelques exemples de traceurs de différentes natures utilisés en extrusion et les techniques de détection associées. Un exemple de courbe de DTS en extrudeur bi-vis est présenté Figure 22.

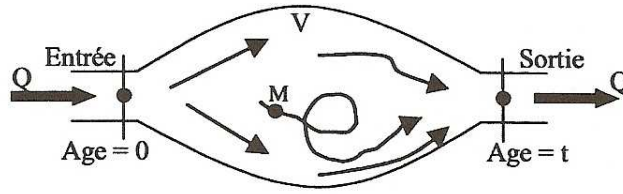


Figure 21. Notion de temps de séjour dans un réacteur (Villermaux, 1995)

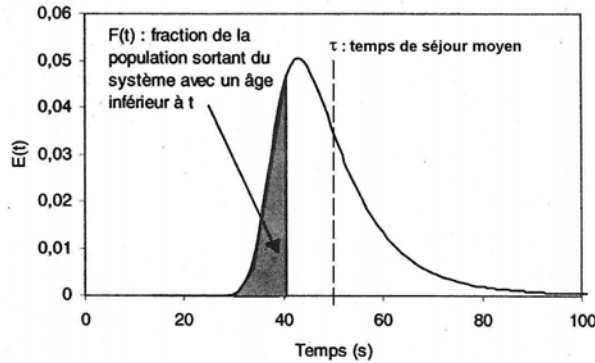


Figure 22. Fonctions et paramètres caractéristiques de la DTS.

Tableau 8. Exemples de traceurs de différentes natures utilisés en extrusion et techniques de détection associées.

Traceur	Technique de détection	Références
Colorants alimentaires, Rouge Percimol, Bleu de Cogilor, Erythrosine, Erythrosine-ZnO, Anthracène, Inonomère sulfoné...	Spectrophotométrie	Colonna <i>et al.</i> , 1983 ; Kao <i>et al.</i> , 1984 ; Altomare <i>et al.</i> , 1986 ; Bounie, 1988 ; Weiss <i>et al.</i> , 1989 ; Cassagnau <i>et al.</i> , 1991 ; Yeh <i>et al.</i> , 1992
MnO ₂	Radioactivité	Wolf <i>et al.</i> , 1986 ; Janssen <i>et al.</i> , 1979
NO ₃ ⁻	Conductivité électrique	Todd <i>et al.</i> , 1969
Poudre de fer	Champ magnétique	Werner <i>et al.</i> , 1979
Colorant fluorescent	Fluorescence	Bur <i>et al.</i> , 1991
Oxyde de titane	Transmittance	Chen <i>et al.</i> , 1995
Oxyde d'antimoine	Fluorescence aux rayons X	Rauwendal, 1981
Aluminium	Vidéo	Kim <i>et al.</i> , 1994

2.4.1.2. Influence des conditions opératoires sur la DTS

L'étude de l'influence des conditions opératoires d'extrusion sur la DTS a fait l'objet de nombreux travaux. Il est difficile de comparer ces travaux car les résultats expérimentaux sont très divers : la représentation des données n'est pas uniforme ($E(t)$, $F(t)$, normé ou pas...), les conditions de travail et les matériaux extrudés sont très divers, les machines ont des tailles et des configurations géométriques différentes, etc. On peut toutefois observer des tendances générales quant à l'influence des principales variables opératoires.

▪ **La vitesse de rotation des vis**

L'augmentation de la vitesse de rotation des vis entraîne une diminution du temps de séjour moyen. L'effet sur l'allure générale de la courbe de DTS est plus ou moins marqué selon la nature du matériau extrudé et conditions géométriques.

La Figure 23 présente deux exemples d'évolution de la DTS en extrudeur bi-vis en fonction de la vitesse de rotation des vis : Poulesquen *et al.* (2004a) sur un matériau polymère et Yeh *et al.* (1992) sur de la farine de blé. Globalement, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis engendre un décalage des courbes vers des temps plus courts et une légère diminution de la largeur de la distribution.

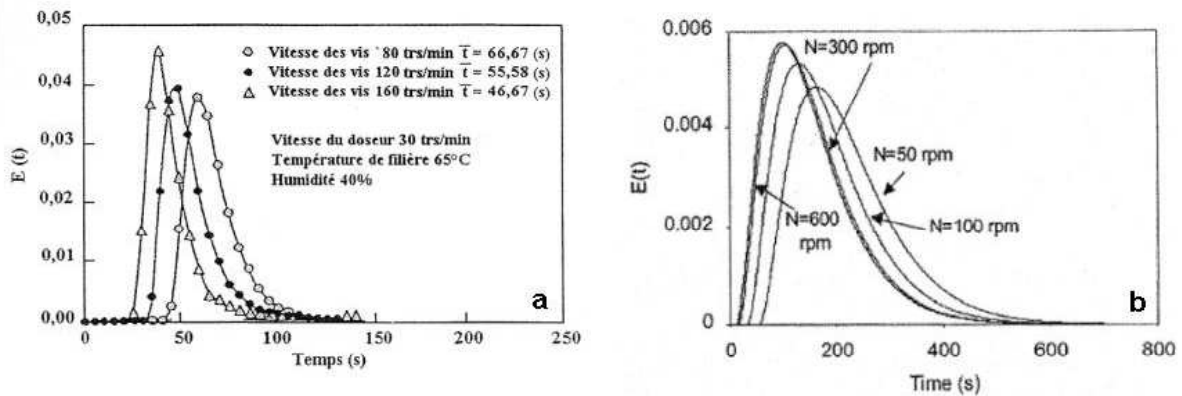


Figure 23. Evolution de la distribution des temps de séjour en fonction de la vitesse de rotation des vis. (a) Yeh *et al.*, 1992 ; (b) Poulesquen *et al.*, 2004a.

▪ **Le débit**

L'augmentation du débit tend à resserrer la DTS vers des temps courts (diminution nette de la largeur du pic de DTS), mais le plus petit temps de séjour est indépendant du débit (démarrage des courbes au même instant). Les travaux de Altomare *et al.* (1986) (farine de riz) et Poulesquen *et al.* (2004a) (polymères) sur l'influence du débit sur les DTS sont présentés Figure 24.

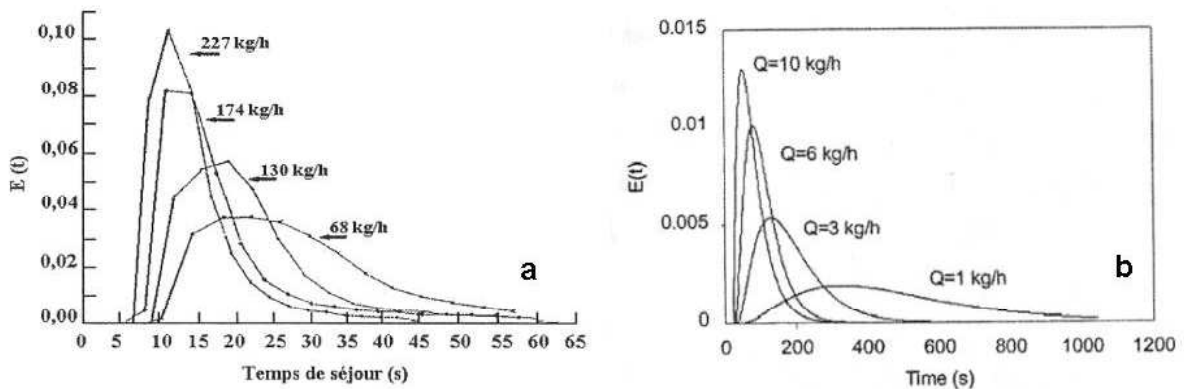


Figure 24. Evolution de la distribution des temps de séjour en fonction du débit. (a) Altomare *et al.*, 1986 ; (b) Poulesquen *et al.*, 2004a.

▪ **Le profil des vis et la géométrie de la filière**

La présence d'éléments restrictifs (contre-filets, éléments malaxeurs...) dans le profil des vis conduit à une DTS beaucoup plus large et décalée vers des temps plus longs. Ces éléments créent en effet des zones « bouchon » qui augmentent le temps de séjour dans l'extrudeur, et peuvent créer des phénomènes de re-circulation qui se traduisent sur la courbe de DTS par une traînée. Les effets produits par une filière restrictive sont similaires. La Figure 25 présente le travail de Altomare *et al.* (1986) sur l'influence du profil de vis sur la DTS.

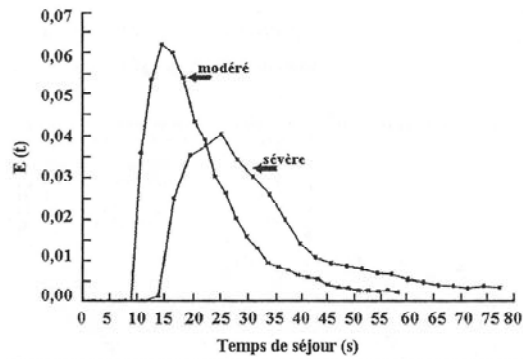


Figure 25. Evolution de la distribution des temps de séjour en fonction du profil des vis (Altomare *et al.*(1986).

▪ **La température**

Aucune tendance générale ne ressort concernant l'influence de la température sur la DTS. Les résultats sont très divers selon les travaux, avec même parfois des comportements contradictoires. Il apparaît en réalité que la température joue sur le comportement rhéologique du matériau extrudé, conduisant à des comportements très différents.

▪ **La viscosité**

Pour étudier l'influence de la viscosité sur la DTS, les auteurs ont recours à des applications particulières comme la plastification d'un PVC, le mélange d'un matériau avec une charge pour augmenter sa viscosité, l'utilisation de polymères de même nature chimique avec des distributions de masses moléculaires différentes. Cassagnau *et al.* (1991) ont travaillé sur des PVC rigide et plastifié, montrant un décalage de la courbe de DTS vers des temps plus courts pour le PVC rigide (Figure 26).

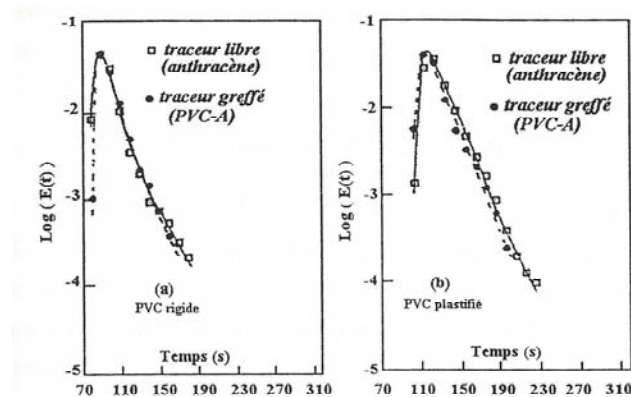


Figure 26. Evolution de la distribution des temps de séjour en fonction de la viscosité (Cassagnau *et al.*,1991).

2.4.1.3. Modélisation des DTS

Après avoir obtenu la courbe expérimentale de la DTS d'un système, on cherche généralement à caractériser le type d'écoulement. Pour un écoulement idéal, le modèle résulte d'une combinaison des deux réacteurs idéaux de base, le réacteur piston (RP), dans lequel la vitesse du fluide est uniforme et toutes les particules ont le même temps de séjour, et le réacteur parfaitement agité continu (RPAC), dans lequel les particules sont uniformément réparties et ont la même probabilité de sortir du réacteur quel que soit leur âge. Pour les écoulements non-idéaux, on a recours à des systèmes réels. Dans ce travail de thèse, le modèle piston à dispersion axiale a été utilisé. Il consiste en une combinaison d'un écoulement piston convectif et d'un phénomène de dispersion dans la direction axiale. Le bilan de matière du traceur entre deux sections séparées par une longueur dz s'écrit suivant l'Equation 9. La DTS peut être obtenue par résolution de cette dernière équation à partir de la définition de la fonction DTS. Les conditions aux limites sont définies par les extrémités du réacteur selon qu'il est ouvert à la dispersion, fermé à la dispersion ou semi-ouvert à l'entrée ou à la sortie. On introduit en général le nombre adimensionnel de Péclet (Pe) qui caractérise la dispersion axiale (Equation 10). Si Pe est grand, la dispersion est faible et l'écoulement se rapproche du comportement piston. Au contraire, si Pe est petit, la dispersion est importante et l'écoulement se rapproche de celui de réacteur parfaitement agité. L'expression de la fonction DTS dépend de la valeur de Pe . Dans le cas où Pe est élevé, la distinction entre les différents cas aux limites est quasiment inutile et l'on peut exprimer la fonction DTS suivant l'Equation 11. C'est cette expression qui a été utilisée pour modéliser les courbes de DTS dans cette thèse (Chapitre 3 §5.2.1).

$$D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - V \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial C}{dt} \quad \text{Equation 9}$$

$$Pe = \frac{V \cdot L_{react}}{D_{ax}} \quad \text{Equation 10}$$

$$E(\tau) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Pe}{\pi \cdot \tau}} \cdot \exp\left[-\frac{(1-\tau)^2}{4\tau} \cdot Pe\right] \quad \text{Equation 11}$$

Avec,

C : concentration en traceur ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ou $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),

V : vitesse du fluide ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$),

D_{ax} : coefficient de dispersion axiale ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),

L_{react} : longueur du réacteur (m),

Pe : nombre de Péclet,

τ : temps de séjour adimensionnel.

2.4.2. Energie mécanique spécifique

L'énergie mécanique spécifique (EMS) représente la quantité d'énergie transmise au matériau extrudé par unité de masse. Elle est définie comme le rapport entre la puissance développée par l'extrudeur (P) et le débit d'alimentation (Q) (Equations 12 et 13).

$$EMS(W \cdot h \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{P(W)}{Q(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})} \quad \text{Equation 12}$$

$$P(W) = \frac{U(V) \cdot I(A) \cdot N(\text{rpm})}{N_{\text{max}}(\text{rpm})} \quad \text{Equation 13}$$

où U est la tension aux bornes du moteur, I est l'ampérage du courant consommé par le moteur, N est la vitesse de rotation des vis et N_{max} est la vitesse maximum de rotation des vis.

La notion d'énergie mécanique spécifique est très utilisée pour les applications de type cuisson-extrusion ou texturation, car le niveau de transformation des produits est directement lié à l'EMS. Vergnes *et al.* (1987) ont par exemple étudié son influence sur la viscosité intrinsèque et la solubilité aqueuse de l'amidon (Figure 27) : l'augmentation de l'EMS correspond à un cisaillement plus intense qui engendre une amélioration nette de la solubilité aqueuse et une diminution de la viscosité intrinsèque de l'amidon. A noter que Vergnes *et al.* (1987) n'ont pas utilisé directement l'EMS comme elle est définie dans l'Equation 3 mais une grandeur appelée énergie mécanique (EM) qui lui est directement reliée :

$$EM(\text{J} \cdot \text{m}^{-3}) = EMS(\text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}) \cdot \frac{\rho(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})}{3600}$$

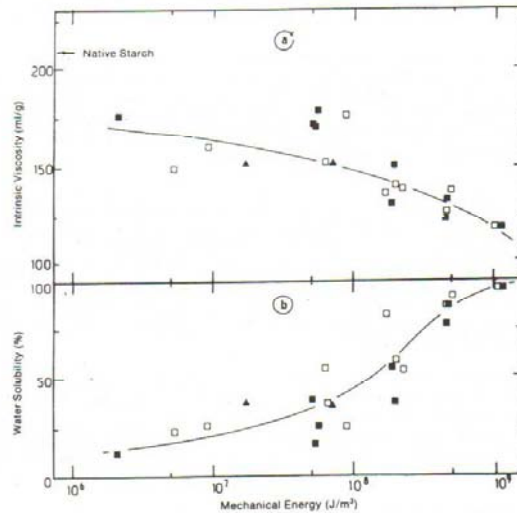


Figure 27. Variation de la viscosité intrinsèque (a) et de la solubilité aqueuse (b) de l'amidon extrudé en fonction de l'énergie mécanique spécifique. ■ : 140°C ; □ : 160°C ; ▲ : 180°C (Vergnes *et al.*, 1987).

2.4.3. Mesure des propriétés structurales des produits extrudés

La mesure des propriétés de la matière peut être réalisée en sortie sur le produit extrudé, mais également directement lors de l'extrusion. Quelques exemples de systèmes d'instrumentation en ligne sont cités ci-dessous.

La mesure des propriétés rhéologiques constitue un enjeu important en extrusion et a fait l'objet de plusieurs études, notamment dans le domaine des produits amylicés. Dans ce type d'application, la texturation du produit dépend en effet des phénomènes d'expansion et de contraction en sortie de filière, qui sont liés aux propriétés rhéologiques de la matière. Arhaliass *et al.* (2003) ont par exemple proposé un modèle décrivant l'évolution de la taille moyenne des bulles dans le produit expansé à partir de la viscosité apparente du mélange eau-farine de maïs. Dans cette étude, les propriétés rhéologiques sont déterminées grâce à un

rhéomètre capillaire en ligne. Tayeb (1986) a développé un instrument appelé Rhéoplast constitué d'un cylindre tournant dans un cylindre fixe (système de type Couette) et d'un capillaire. Le système Couette permet de produire un traitement thermomécanique comparable à celui d'un extrudeur et le capillaire permet de mesurer la viscosité du matériau. Le principe du Rhéoplast est de soumettre la matière à un traitement proche de celui fourni par l'extrudeur mais parfaitement caractérisé en terme de cisaillement notamment.

La mesure de la masse volumique a également fait l'objet du développement d'un instrument en ligne. Mével *et al.* (1998) ont en effet mis au point un système capable de mesurer l'impédance acoustique et la célérité du signal dans le produit extrudé à l'aide de céramiques acoustiques, la masse volumique étant directement reliée à ces deux grandeurs mesurées.

Enfin, on peut citer le travail de Belhabri *et al.* (2004) qui ont développé un capteur permettant de déterminer en ligne la taille des particules dans une émulsion. Ce système est basé sur une méthode optique d'analyse des fluctuations de la rétro-pulsation de la lumière.

2.5. Modélisation du procédé d'extrusion réactive

L'extrusion réactive est un procédé complexe, qui ajoute aux difficultés de l'extrusion bi-vis classique, celles de la maîtrise d'une réaction chimique conduite dans des conditions très particulières. Les nombreux paramètres mis en jeu et les interactions complexes et mal connues pouvant exister entre eux rendent délicate l'optimisation du procédé. Il semble donc intéressant de disposer d'outils théoriques pour comprendre les phénomènes au sein de l'extrudeur, et ainsi aider à l'optimisation du procédé. La modélisation est également indispensable pour un changement d'échelle.

La démarche de construction d'un modèle d'extrusion réactive consiste en général à associer un modèle d'extrusion classique et un modèle chimique. Ainsi, dans un premier temps, une revue des différentes approches de modélisation de l'extrusion classique est présentée. Les modèles spécifiques à l'extrusion réactive sont ensuite abordés.

2.5.1. Modélisation de l'extrusion classique

Il existe différents types de modèles pour le procédé d'extrusion : les modèles de représentation (boîte noire), les modèles globaux de type génie chimique, les modèles de compréhension ou de connaissance (boîte blanche). A noter qu'il s'agit généralement de modélisation statique et non dynamique, c'est-à-dire que l'on considère le système à l'état stationnaire.

2.5.1.1. Les modèles de représentation

Le principe de ces modèles est d'établir une relation entre variables d'entrée du procédé (vitesse des vis, débits, profil de température, profil des vis...), les variables d'état (énergie mécanique spécifique ou EMS, pression, temps de séjour...) et les variables de sortie (caractéristiques du produit obtenu, qualité, rendement...). C'est le plus souvent la méthodologie des plans d'expériences qui est utilisée. Par exemple, Meuser *et al.* (1984) ont appliqué cette méthode pour la cuisson-extrusion de pains plats. Ils ont obtenus les courbes d'isoréponses de leur masse volumique, de leur largeur et de leur indice d'expansion en fonction de l'EMS et de la température du produit en sortie de filière, ce qui permet de définir la zone optimale de fonctionnement pour une qualité donnée de produit. Ces modèles ont un

intérêt limité car ils ne sont valables que pour un produit donné et uniquement dans le domaine exploré : ce sont des outils peu prédictifs.

2.5.1.2. Les modèles de type « génie chimique »

La méthodologie de la Distribution des Temps de Séjour (DTS) permet de déterminer l'hydrodynamique d'un système par l'expérience (cf. §2.4.1). Elle est couramment utilisée pour modéliser le procédé d'extrusion.

Ce type d'approche a été mis en oeuvre notamment par Todd (1975), Chen *et al.* (1993), Auder (1996) ou encore De Ruyck (1997). Le plus souvent l'hydrodynamique dans l'extrudeur est représentée par une cascade de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC). Mais cette représentation ne prend pas en compte les différentes zones partiellement ou totalement remplies et les re-circulations de matière entre zones.

Le modèle proposé par Wolf *et al.* (1976) est très simple puisqu'il associe un RP et un RPAC, mais il décrit assez mal les DTS expérimentales. Potente (1984) a apporté des améliorations en introduisant une fonction de Weibull puis une fonction gaussienne. Le modèle donne alors une meilleure description des données expérimentales, mais les paramètres du modèle n'ont pas de signification physique et ne peuvent pas être reliés aux variables opératoires. Certains modèles sont basés sur une cascade de RPAC. Différentes variantes ont été testées avec des re-circulations, des court-circuits, l'ajout de RP en amont, etc. Globalement, ces modèles décrivent correctement les DTS expérimentales, mais présentent des imperfections pour les temps de séjour longs.

Janssen *et al.* (1979) ont proposé un modèle constitué de deux séries de réacteurs représentant les deux vis d'un extrudeur contra-rotatif. Des flux de matière existant entre les réacteurs d'une même vis et d'une vis à l'autre sont représentés Figure 28. L'avantage de ce modèle est que ces flux ont une réalité physique, ce qui rapproche ce type d'approche des modèles de connaissance. Le modèle permet une bonne description des données expérimentales mais toujours avec des imperfections pour les temps de séjour longs.

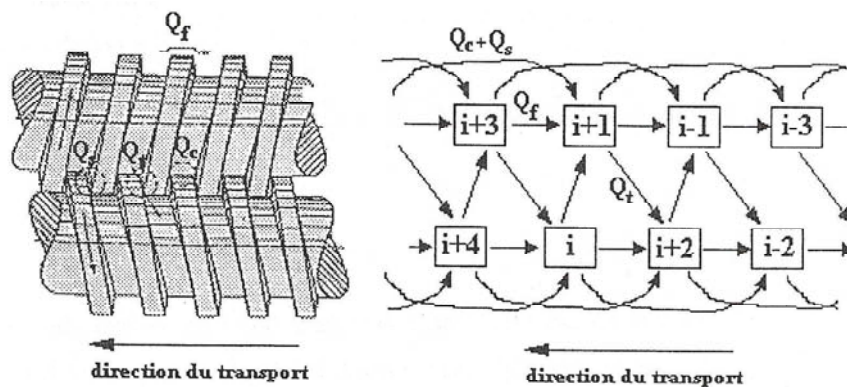


Figure 28. Modèle de DTS proposé par Janssen *et al.* (1979).

Werner *et al.* (1979) ont travaillé à partir de chenaux de vis déroulé en négligeant la zone d'interpénétration des vis (Figure 29). Le modèle proposé est constitué de $2p+1$ séries de RPAC, p étant le nombre de filets des vis (Figure 30). Les re-circulations représentent les débits de fuite. Un bilan de matière est réalisé pour chaque RPAC et conduit à un système d'équations différentielles qui est résolu numériquement. D'après Werner *et al.* (1979), ce modèle permet une modélisation correcte des DTS.

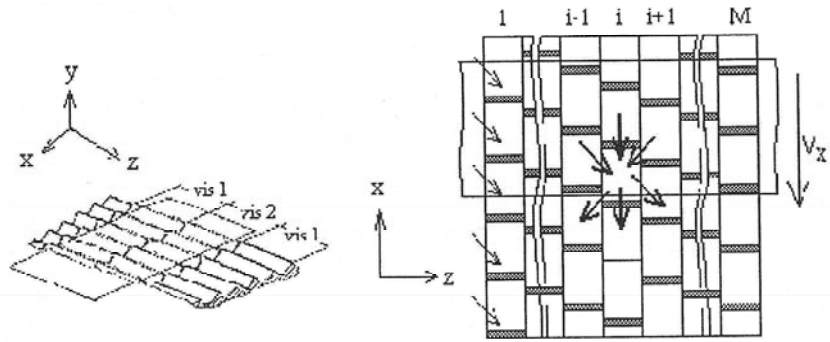


Figure 29. Géométrie de chenal de vis déroulée utilisée par Werner *et al.* (1979).

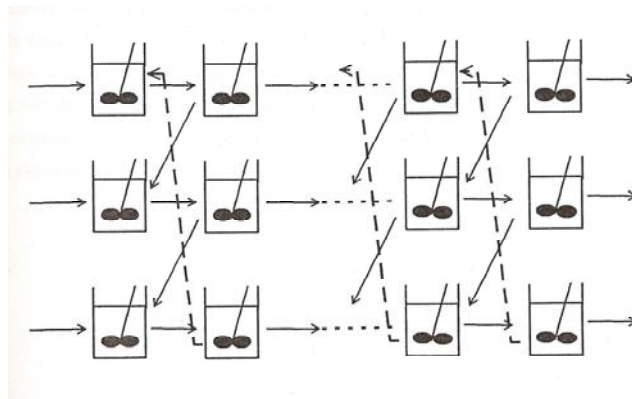


Figure 30. Modèle de DTS proposé par Werner *et al.* (1979).

2.5.1.3. Les modèles de compréhension

L'hydrodynamique au sein d'un extrudeur peut être représentée par un modèle mathématique découlant de la résolution des équations de Navier-Stokes. Cette méthode ne s'avère cependant pas simple étant donné la complexité des écoulements au sein d'un extrudeur (Lieto, 2006). La difficulté majeure de la modélisation du procédé d'extrusion bi-vis provient de la géométrie complexe de l'extrudeur. Contrairement au système mono-vis, il n'existe pas pour le bivirus de repère simple dans lequel travailler. Les hypothèses simplificatrices ont l'inconvénient de mal rendre compte des phénomènes locaux mais c'est toutefois la seule façon d'aborder de manière simple les écoulements. Certains auteurs travaillent en considérant le chenal de vis comme une série de chambres en C (Figure 31). D'autres considèrent les vis comme fixes et le fourreau comme mobile : le chenal de vis est déroulé et le fourreau est représenté par un plan en mouvement (Figure 32).

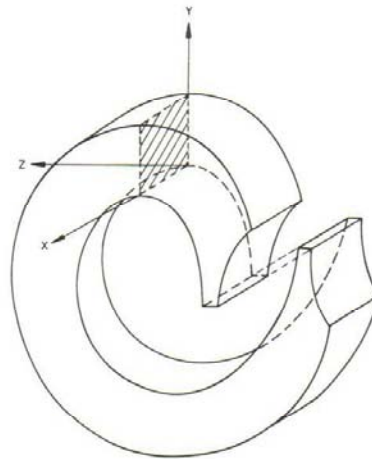


Figure 31. Chambre en C dans un extrudeur bivirus interpénétrées (Janssen, 1978).

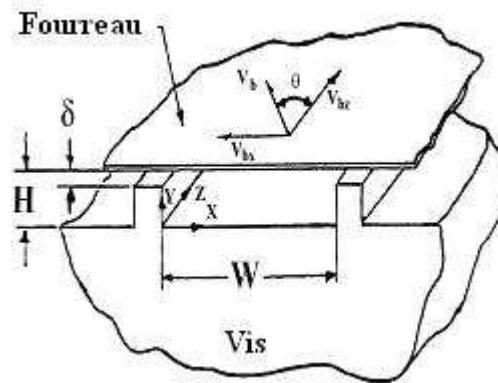


Figure 32. Représentation du chenal de vis déroulé et du fourreau plan se déplaçant suivant la vitesse V_b (Tadmor *et al.*, 1970).

Le niveau de simplification adopté dépend en fait beaucoup du type d'approche : une approche locale très précise, cherchant à comprendre les mécanismes d'écoulement dans une zone limitée ou une approche globale sur l'ensemble du procédé.

On trouve ainsi de nombreux travaux de modélisation 2D ou 3D basés sur la résolution des équations de Navier-Stokes. Ces méthodes nécessitent des hypothèses simplificatrices (fluide incompressible, écoulement laminaire uniforme en régime permanent, forces de gravité et inertielles négligeables...) et requièrent en général des méthodes de résolution numériques (éléments finis, volume finis...). Certains auteurs ont étudié en particulier l'écoulement dans des zones précises de l'extrudeur ou dans des éléments spécifiques (Noé, 1992 ; Szydowski *et al.*, 1988a & 1988b ; Wang *et al.*, 1989a & 1989b ; Van der Walk *et al.*, 1996 ; Yang *et al.*, 1992 ; Lai-Fook *et al.*, 1991). Deux exemples de résultats sur les gradients de vitesse obtenus pour la zone d'interpénétration des vis (Lai-Fook *et al.*, 1991) et pour des éléments malaxeurs (Yang *et al.*, 1992) sont présentés Figure 33. Globalement, ce type d'approches fournit des informations locales très précises mais la connaissance des lois de comportement rhéologique est indispensable, ce qui n'est pas toujours totalement le cas. De plus, ces modèles ne sont pas utilisables pour le contrôle des procédés dans leur globalité.

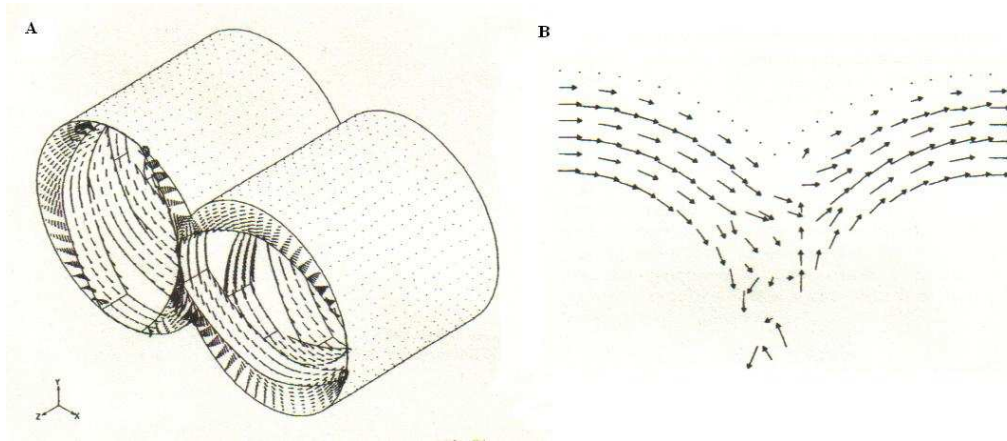


Figure 33. Exemples de profils de gradients de vitesse obtenus par (A) Yang *et al.* (1992) pour des éléments malaxeurs et par (B) Lai-Fook *et al.* (1991) pour la zone d'interpénétration des vis.

Les approches 1D, plus simples, impliquent une description plus globale en considérant des sections plus grandes (Vergnes *et al.*, 1998 ; Michaeli *et al.*, 1996). Ce type de modèle utilise une analyse simplifiée avec des valeurs moyennes de paramètres tels que la pression, la température, le temps de séjour et la contrainte de cisaillement. Ces modèles sont intéressants en régime permanent et peuvent être utilisés pour la conception des procédés. Le code de calcul Ludovic©, développé à partir des travaux de Tayeb (1986), Barrès (1990) et Noé (1992), est un exemple de modèle 1D en régime permanent, pour des fluides newtoniens ou équivalents. On y considère que le fourreau tourne et que les vis sont immobiles. La géométrie des chambres en C est assimilée à un système de type Couette (écoulement confiné entre deux cylindres coaxiaux pouvant tourner indépendamment l'un de l'autre), avec des conditions aux limites particulières.

2.5.1.4. Les modèles « mixtes »

Fondamentalement, les modèles de compréhension purs, basés sur la résolution des équations de Navier-stokes, constituent le meilleur outil pour déterminer l'hydrodynamique de l'écoulement en extrudeur. Mais les modèles mathématiques sont trop complexes pour fournir des outils efficaces d'aide à la conception et au contrôle des procédés. Ainsi, depuis quelques années des approches mixtes ont été développées : les concepts de la mécanique des milieux continus sont associés à des approches plus globales afin de construire des modèles plus aisément exploitables.

2.5.1.5. Les modèles dynamiques

Peu de modèles dynamiques ont été proposés pour le procédé d'extrusion. La plupart des travaux disponibles consistent en la construction de modèles de représentation permettant de décrire l'évolution d'une ou plusieurs réponses (température, pression, couple moteur, caractéristiques du produit...) suite à une perturbation sur un des paramètres de commande (débit d'alimentation, vitesse de rotation des vis...). Olkku *et al.* (1980) ont par exemple proposé une méthode de régulation de la qualité du produit en sortie de filière en pilotant le débit d'alimentation en fonction de la pression à la filière mesurée. Fodil-Pacha (2007) a proposé des outils de commande du procédé d'extrusion bivis afin d'optimiser le mode de démarrage (logique floue) et de contrôler la qualité de la transformation du produit (commande prédictive).

Peu de travaux portent sur des modèles de connaissance incluant la notion d'évolution dynamique des variables. Dans le cadre d'un travail sur l'extrusion de pulpe de poisson, Baron (1995) a proposé une approche associant un modèle de connaissance de l'écoulement dans le chenal de vis, basé sur la résolution simplifiée des équations de Navier-Stokes, et un modèle global pour le débit sortant de l'extrudeur, basé sur la notion de zone partiellement et totalement remplies. Le modèle proposé s'est avéré capable de décrire et de prédire convenablement le comportement du système dans le domaine de fonctionnement testé. Il permet de proposer une commande du procédé tout en incluant les notions géométriques associées au procédé. Ce modèle sera repris et complété dans le cadre de cette thèse (cf. Chapitre 3 §5).

2.5.2. Modélisation de l'extrusion réactive

2.5.2.1. Complexité des couplages

La construction d'un modèle d'extrusion réactive implique le couplage d'un modèle d'extrusion classique et d'une loi de cinétique chimique. Cette modélisation exige la prise en compte des interactions entre les phénomènes liés à l'écoulement au sein de l'extrudeur et les phénomènes chimiques, qui agissent sur les propriétés finales du produit extrudé (Berzin *et al.*, 2004 ; Michaeli *et al.*, 1995). L'efficacité du malaxage et la distribution des temps de séjour, dépendants des conditions opératoires, du profil de vis et de la géométrie de la filière, influent à la fois sur la vitesse de réaction et sur le bilan thermique. Tout changement de température se répercute sur la cinétique chimique et sur la rhéologie du système, elle-même influent sur l'écoulement, etc. Tzoganakis (1989) a proposé un schéma synthétisant les différentes interactions lors d'une opération d'extrusion réactive (Figure 34).

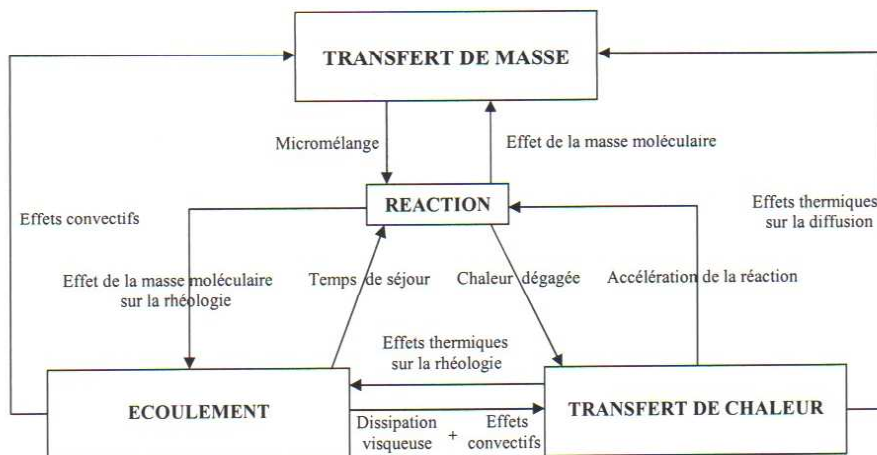


Figure 34. Schéma général des interactions lors d'une opération d'extrusion réactive (Tzoganakis, 1989)

2.5.2.2. Modèles d'extrusion réactive

Pour la modélisation du procédé d'extrusion réactive, on trouve dans la littérature deux grands types d'approches : les approches faisant appel aux lois de la mécanique des milieux continus et les approches du type génie chimique.

▪ Approche de type mécanique des milieux continus

Ces modèles associent un modèle thermomécanique de l'écoulement et une cinétique chimique, éventuellement couplés via la rhéologie. Les modèles mono-dimensionnels sont les plus courants. Le passage à une dimension supérieure engendre en effet une plus forte complexité des équations d'écoulements. On trouve cependant quelques modèles 2D et 3D.

• Modèles 1D

Berzin *et al.* (1998) ont travaillé dans un premier temps sur la transestérification d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle car l'avancement de cette réaction n'influe pas sur la rhéologie du système. Ainsi, les phénomènes liés à l'écoulement et à la réaction chimique ont pu être étudiés de manière découplée. Des réactions ayant une forte influence sur le comportement rhéologique du système ont ensuite été abordées (dégradation peroxydique du polypropylène) (Berzin *et al.*, 2000). Des couplages entre la thermomécanique de l'écoulement, la cinétique de la réaction et la rhéologie du système ont alors été mis en place. Ces travaux sont à l'origine du développement du volet extrusion réactive du logiciel Ludovic©. Le principe du calcul est le suivant. La première étape consiste à déterminer le temps de séjour, la température et la pression le long des vis et à la filière. La connaissance de ces paramètres permet de calculer le degré d'avancement de la réaction dans chaque élément de vis à partir des courbes de cinétique chimique. Ce modèle donne une description satisfaisante des données expérimentales.

Des approches similaires ont été adoptées par Kye *et al.* (1996) pour modéliser des opérations de polymérisation et de dégradation de polymères respectivement, à ceci près qu'elles ne prennent pas en compte de lois rhéocinétiques.

• Modèles 2D et 3D

Certains modèles 2D utilisent la méthode FAN (Flow Analysis Network), basée sur la notion de volumes finis. Chu *et al.* (1994a & 1994b) ont utilisé cette méthode pour modéliser l'écoulement non-newtonien anisotherme de la polymérisation du méthacrylate en extrudeur baxis contra-rotatives non interpénétrées. Plus récemment, Fukuoka (2000) a utilisé la méthode FAN pour modéliser le champ d'écoulement dans un extrudeur baxis co-rotatives lors du greffage du vinylsilane sur du polyéthylène. Une procédure itérative est utilisée pour prédire l'évolution de la pression, du taux de remplissage, du temps de séjour et de la température le long des vis. Le modèle donne une prédiction correcte des données expérimentales, mais le couplage entre champs de vitesse et loi rhéocinétique n'est pas clairement explicité.

Les approches tri-dimensionnelles sont assez rares et sont généralement limitées à quelques éléments de vis. On peut citer le travail de Strutt *et al.* (2000) qui ont modélisé la dégradation du propylène pour des éléments de vis à pas direct d'un extrudeur baxis co-rotatives. La modélisation est basée sur un maillage en élément finis du chenal de vis et sur l'écriture des équations de conservation pour un fluide non-newtonien incompressible dans des conditions non-isothermes en tenant compte de la dissipation visqueuse. Les résultats obtenus sont en accord avec les prédictions de modèles 2D, mais ils nécessitent de nombreuses hypothèses simplificatrices et sont limités à seulement quelques éléments de vis.

La grande majorité des modèles de type mécanique des milieux continus ont été conçus pour des matériaux polymères. Ce type d'approche nécessite en effet une bonne connaissance des propriétés physiques, thermiques et rhéologiques du matériau extrudé. Pour des matières

premières biologiques, ces données sont plus difficiles à déterminer, et l'on adopte généralement une approche plus globale, de type génie chimique, pour la modélisation.

▪ **Approche de type génie chimique**

La distribution des temps de séjour est une grandeur particulièrement importante en extrusion réactive puisqu'elle est liée au temps de contact entre les réactifs et donc à la cinétique chimique. Ainsi, la démarche de type génie chimique vise en général à rendre compte des phénomènes au sein de l'extrudeur en modélisant la distribution des temps de séjour par une association de réacteurs idéaux.

Ganzeveld *et al.* (1993) ont étudié la polymérisation du n-butylméthacrylate en extrudeur bivi contra-rotatives. La géométrie des chambres en C a été utilisée pour décrire les écoulements dans les vis contrarotatives. A chaque chambre en C est associé un RPAC pour lequel sont écrits les bilans massiques, thermique et chimique. L'évolution de la viscosité avec l'avancement de la polymérisation est décrite grâce à un modèle empirique et un modèle cinétique a été développé. Le modèle global, basé sur le mouvement des chambres en C (système de coordonnées attaché aux chambres en C), décrit correctement les données expérimentales sauf pour des vitesses de rotation de vis faibles.

Prat *et al.* (1999 & 2002) ont proposé une approche différente pour construire un modèle prédictif du rendement d'extraction d'hémicellulose à partir de bois de peuplier. Elle consiste à coupler un modèle de transport pour la phase solide, basé sur des travaux de DTS, un modèle de transfert entre les phases solide et liquide, et une loi chimique, pour prédire le rendement d'extraction. L'extrudeur est divisé en zones de deux types : les zones de transport (éléments à pas direct), où la réaction a lieu, et les zones de compression (éléments restrictifs), où la séparation solide/liquide et la réaction ont lieu en même temps. Le temps de séjour de la phase solide est calculé dans chaque élément de vis. La loi cinétique permet alors de déduire la quantité d'hémicellulose libérée. Dans les éléments restrictifs, un bilan massique local permet de quantifier le transfert de masse entre la phase solide et la phase liquide. La comparaison prédiction / données expérimentales pour les DTS des deux phases est présentée Figure 35.

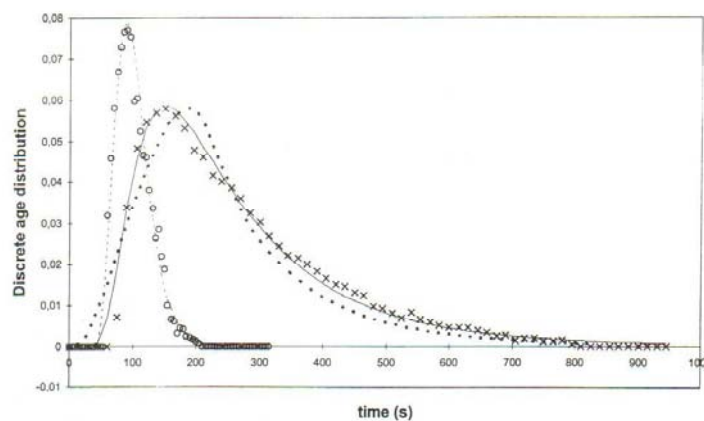


Figure 35. DTS expérimentale pour les phases liquide (o) et solide (x). Modèle A (réacteur piston à dispersion axiale) pour les phases liquide (- -) et solide (···) ; modèle B (réacteur piston à dispersion axiale associé en série avec un réacteur piston) pour la phase solide (-·-).

CHAPITRE 2 : ETUDE DU PROCEDE BATCH

1. Introduction

L'objectif central de ce travail de thèse est de proposer des solutions innovantes pour optimiser le procédé d'extraction des alginates. La première phase de travail a donc consisté à étudier le procédé batch actuellement utilisé dans l'industrie des alginates. Le protocole est divisé en plusieurs étapes successives qui ont été décrites dans le Chapitre 1 (§1.4.2.).

La revue bibliographique a montré que quelques études ont déjà été menées sur le procédé d'extraction des alginates. Mais la plupart de ces travaux sont centrés sur les résultats en terme de rendement, de qualité rhéologique des alginates d'une espèce précise, et le procédé d'extraction en lui-même n'est que très peu abordé. On trouve également des travaux d'optimisation pour les étapes pré et post-extraction (mode de conservation, séparation solide-liquide, blanchiment, précipitation, séchage...), avec des propositions d'améliorations technologiques la plupart du temps. Mais les étapes centrales d'acidification et de carbonatation, qui correspondent à la phase d'extraction elle-même n'ont été que très peu abordées. Les protocoles utilisés dans l'industrie n'ont pratiquement pas été modifiés par rapport aux descriptions fournies dans les premiers brevets.

Dans ce chapitre, l'acidification et la carbonatation du procédé batch seront étudiées afin de déterminer les améliorations pouvant éventuellement être apportées, dans le cas de l'espèce *Laminaria digitata*. Ainsi, après une première partie consacrée à la description des matériels et des méthodes, ce chapitre est découpé en deux grandes parties :

➤ *Etude de l'étape d'acidification*

En théorie, l'acidification n'est pas indispensable pour l'extraction alcaline des alginates. L'alginate de sodium pourrait directement être extrait d'algue non-acidifiées en présence de carbonate de sodium grâce au phénomène d'échange d'ions (cf § 1.4.2.). La possibilité de supprimer cette étape est étudiée, en travaillant en particulier sur l'influence de deux paramètres : la concentration en carbonate de sodium, pour créer un gradient de concentration important pouvant améliorer les échanges d'ions ainsi que la taille des morceaux d'algue, pour augmenter la surface d'échange.

➤ *Etude de l'étape de carbonatation*

L'étude de l'étape de carbonatation débute avec des travaux sur la concentration en carbonate de sodium afin de déterminer son influence sur le rendement et sur la durée de l'extraction.

L'influence de la durée d'extraction sur les propriétés de l'alginate obtenu est ensuite étudiée grâce au suivi de l'évolution des propriétés rhéologiques et de la masse moléculaire moyenne des alginates au cours de la réaction de carbonatation.

La dernière partie est consacrée à l'étude de la cinétique de la réaction de carbonatation. Des données expérimentales ont été acquises pour l'algue entière mais également de manière spécifique pour les deux tissus composant l'algue *Laminaria digitata*, la médulla et le cortex. Un modèle spécifique obtenu lors de ce travail de thèse, intégrant au mieux les éléments de connaissance sur la matière, est ensuite présenté et comparé à des modèles de type boîte noire.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matière première : l'algue *Laminaria digitata*

L'industrie des alginates française exploite pour l'essentiel les champs de laminaires des côtes bretonnes. *Laminaria digitata* est l'espèce la plus utilisée en raison de son abondance et de la qualité de l'alginate qu'elle fournit. Elle a donc naturellement été choisie comme modèle d'étude pour cette thèse. Les informations relatives à sa taxonomie, sa morphologie et sa composition chimique ont été détaillées au Chapitre 1 §1.2.3.

2.1.1. Récolte

Les algues *Laminaria digitata* ont été récoltées à la grève de Trémazan à Portsall dans le Finistère (Figure 36). Ce lieu a été choisi en raison de l'abondance des champs de *Laminaria digitata* et de son accessibilité à pied sec par forte marée basse. De plus, il s'agit d'un lieu de récolte exploité par les industriels, ce qui a permis de travailler sur la même matière première. Les dates de récolte ont été fixées en fonction des coefficients des marées (minimum 100 pour que le champ de Laminaires soit suffisamment découvert) et de façon à pouvoir travailler sur des algues de deux saisons différentes, hiver et été. Elles sont répertoriées dans le Tableau 9. Les thalles d'environ 2 ans d'âge (stipe de 20 à 30 cm) ont été sélectionnés lors des récoltes afin d'uniformiser les lots.

A noter que des thalles ont également été prélevés dans le stock de l'usine de DANISCO à Landerneau (le 14/06/2005) et utilisés pour les premiers essais de mise au point des différents protocoles d'extraction et de dosage.

Tableau 9. Dates de récolte et mode de conservation.

Dates de récolte	Mode de conservation
10/02/2005	Formolation
20/09/2005	Formolation
26/02/2006	Formolation et séchage
30/03/2006	Formolation
08/09/2006	Formolation



Figure 36. Photographies de la grève de Trémazan à Portsall (Finistère) et des champs de Laminaires.

2.1.2. Conservation et stockage

La quasi-totalité des thalles ont été conservés par formolisation, mais quelques essais sur des thalles séchés ont également été réalisés.

- Conservation par formolisation

Dans le cas d'une conservation par le formol, une pré-formolisation est réalisée sur place : une solution d'eau de mer formolée à environ 2% est pulvérisée sur les thalles pour éviter leur dégradation durant le transport. Une fois arrivé au lieu de stockage, les thalles sont complètement immergés dans cette même solution, dans des cuves en plastiques fermées.

- Conservation par séchage

Pour les essais sur les algues séchées, quelques thalles ont été transportés non formolés mais hydratés avec de l'eau de mer pour éviter leur dégradation. Arrivé sur le lieu de stockage, les thalles ont été pendus et laissés à sécher pendant 2 jours, puis stockés dans une cuve en plastique fermée.

2.2. Extraction des alginates

2.2.1. Découpage des algues

Dans l'industrie des alginates, les laminaires sont prédécoupées en grand morceaux de 20 à 30cm de long. Les essais en laboratoire se faisant à une échelle réduite, les lames de *Laminaria digitata* ont dû être découpées plus finement. Pour certains essais, des morceaux de quelques cm² ont été découpés aux ciseaux ou au scalpel. Un homogénéisateur (Ika-Werk Ultra-turrax TP18/10) a parfois été utilisé pour obtenir des morceaux d'algues de quelques mm². Mais la grande majorité des essais nécessitait de connaître avec précision la forme et la taille des morceaux d'algue soumis à l'extraction, en particulier pour les suivis de déstructuration des particules d'algue. Des emporte-pièces circulaires ont donc été utilisés pour découper des disques d'algue dans les lames de *Laminaria digitata* préalablement rincées à l'eau pour éliminer le formol. Différents diamètres ont été utilisés suivant les essais : 8, 16, 30, 40 et 100mm. Pour chaque lot de disques d'algue constitué, on a pris soin de découper l'ensemble des lames d'au minimum 5 thalles afin de limiter les problèmes d'hétérogénéité de teneur en alginate. En attendant leur utilisation, les disques d'algue ont été stockés à 4°C dans une solution formolée à environ 2%.

Certains essais (travail sur l'étape d'acidification) ont nécessité de travailler sur une poudre de *Laminaria digitata*. La poudre a été obtenue à partir de thalles séchés à l'aide d'un broyeur à rotation centrifuge (Bruchet-Labo ZM 1000) réglé pour une granulométrie de 100µm.

2.2.2. Séparation des tissus médullaire et cortical

Certains essais ont nécessité de séparer les tissus médullaire et cortical de *Laminaria digitata*. Ce travail de séparation, qui a été fait manuellement à l'aide de ciseaux, pinces et scalpels, est illustré par les photographies présentées Figure 37. En raison de l'aspect translucide des tissus médullaire, il a été assez simple d'obtenir des fragments de tissus médullaire "purs". Pour le cortex, il a été impossible de s'assurer qu'il ne restait plus de tissus médullaire accroché au tissu cortical. Chaque partie a été stockée à 4°C dans une solution formolée à environ 2%.

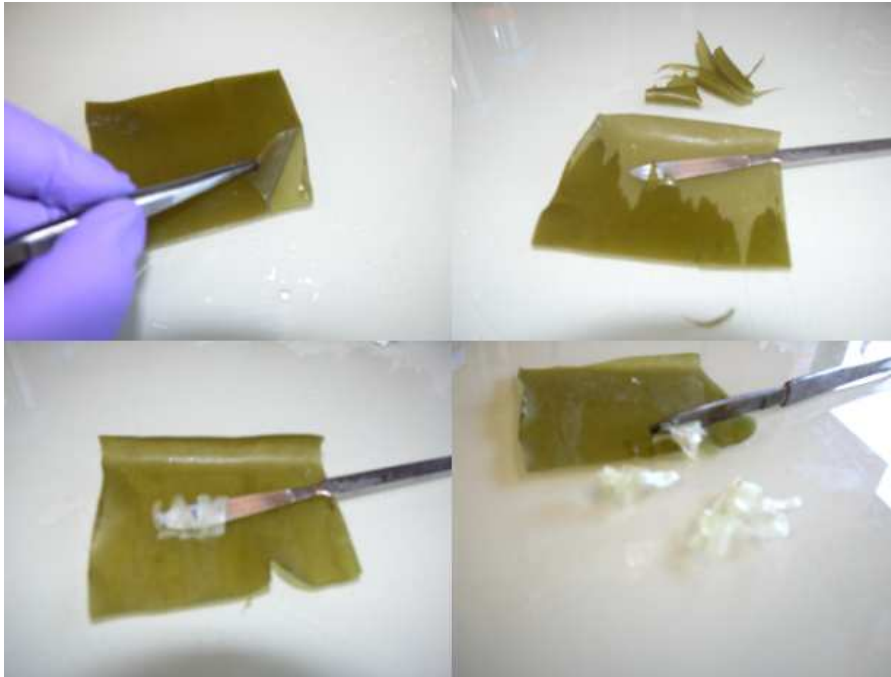


Figure 37. Photographies illustrant le travail de séparation des tissus médullaire et cortical de *Laminaria digitata*.

2.2.2. Protocole d'extraction des alginates

Le protocole d'extraction utilisé pour l'ensemble des extractions en batch est une adaptation en laboratoire de la méthode dite « directe » utilisée en industrie pour l'espèce *Laminaria digitata* (cf Chapitre 1 §1.4.2).

- Acidification

Les morceaux d'algue préalablement découpés sont rincés abondamment et plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer le formol. Ils sont ensuite immergés dans une solution de H_2SO_4 à 0.5N pendant au moins une nuit.

- Carbonatation

Les morceaux d'algue acidifiés sont rincés à l'eau distillée pour éliminer l'excès d'acide sulfurique. La masse souhaitée d'algue fraîche est prélevée et placée dans un bécher. Une mesure du poids sec est réalisée en parallèle pour déterminer le pourcentage de masse sèche des algues en vue du calcul de rendement. Les algues sont immergées dans une solution de Na_2CO_3 , cet instant correspondant au début de la réaction d'extraction. La concentration de la solution de Na_2CO_3 est généralement de 4%, mais elle a parfois été modifiée pour certains essais (notamment pour déterminer la concentration minimale requise), et le volume est proportionnel à la masse d'algue soumise à l'extraction : environ 20mL de solvant par gramme d'algue fraîche (soit environ 100mL par gramme d'algue sèche). Le mélange réactionnel est agité grâce à un barreau aimanté et à un agitateur magnétique dont la vitesse de rotation peut être réglée finement. Le temps de carbonatation a été adapté en fonction de la nature des essais réalisés et des conditions d'extraction (taille des morceaux d'algue, niveau d'agitation, concentration en réactif...) variant de quelques minutes à plusieurs heures.

- Séparation solide – liquide

Deux modes de séparation solide – liquide ont été utilisés suivant le type d’essai réalisé : la centrifugation et la filtration.

Pour les extractions classiques, ne nécessitant pas de récupérer les particules d’algue, on utilise la centrifugation. Le mélange réactionnel issu de la carbonatation est dilué plus ou moins fortement en fonction de sa viscosité (en général dilué 2 fois) avec de l’eau distillée de façon à faciliter la séparation. Les conditions de centrifugation sont les suivantes : 10 000g; 10°C; 10 à 20 min en fonction du volume des échantillons (centrifugeuse Jouan KR22i).

Pour les essais nécessitant la récupération des particules d’algues (cinétiques), la filtration sur toile à bluter (seuil 100µm) a été utilisée. Les particules d’algues sont rincés abondamment à l’eau distillée pour éliminer le carbonate de sodium et stopper la réaction de carbonatation. Elles sont ensuite stockées à 4°C dans une solution de formol à environ 2% en attendant l’analyse d’image. La solution d’alginate de sodium est également stockée à 4°C.

- Précipitation de l’acide alginique

Une solution d’acide sulfurique concentré (environ 1N) est ajoutée à la solution d’alginate de sodium (issue de la carbonatation) jusqu’à atteindre un pH<2. L’acide alginique précipite et forme une mousse en surface qui est récupérée sur une toile à bluter. Le précipité est abondamment rincé à l’eau distillée pour éliminer l’excès d’acide sulfurique. Il est ensuite déshydraté manuellement par pressage et parfois à l’aide d’éthanol absolu. Selon les essais, la déshydratation pourra être complétée par un séchage en étuve à différentes températures (toujours <40°C), ou par lyophilisation (lyophilisateur Heto FD4). Après séchage, l’acide alginique est réduit en poudre (pilon et mortier) et stocké à 4°C.

2.3. Détermination du rendement d’extraction

Le rendement d’extraction est classiquement défini comme le rapport entre la masse sèche d’acide alginique extrait et la masse d’algue sèche utilisée pour l’extraction. La masse sèche d’algue est déterminée par mesure du poids sec : une masse connue d’algue fraîche est placée dans une étuve à 105°C pour une nuit ; la masse sèche est ensuite mesurée permettant de calculer la teneur en eau des algues fraîches. Pour déterminer la masse sèche d’acide alginique extrait, deux méthodes ont été utilisées : la méthode gravimétrique et la méthode PHMB.

2.3.1. Méthode gravimétrique

La méthode la plus commune pour déterminer le rendement d’extraction est la méthode dite gravimétrique. Il s’agit de précipiter l’acide alginique à partir de la solution d’alginate de sodium issue de la carbonatation (cf § 2.2.2.). Après séchage, la masse d’acide alginique est déterminée par pesée. Le rendement est alors calculé suivant l’Equation 14.

$$R = \frac{m_{HAlg}}{m_{AS}} \times 100 \quad \text{Equation 14}$$

Avec,

R : rendement d’extraction (%)

m_{HAlg} : masse sèche d’acide alginique extrait (g),

m_{AS} : masse sèche d’algue utilisée pour l’extraction (g)

Cette méthode présente cependant plusieurs inconvénients. Elle est longue et assez lourde en pratique donc peu adaptée pour des analyses récurrentes. De plus, les pertes sont quasiment

inévitables, notamment lors de la précipitation, ce qui conduit à des imprécisions sur les valeurs de rendement. Elle correspond cependant à une valeur de rendement plus proche de la réalité industrielle de production d'alginate.

2.3.2. Méthode PHMB

Le dosage de l'alginate de sodium dans la solution issue de la carbonatation permet de palier à ces problèmes. Dans ce travail, la quasi-totalité des rendements d'extraction ont été déterminés par dosage de l'alginate de sodium selon le protocole proposé par Kennedy *et al.* (1984). Ce dosage est basé sur la capacité du PHMB⁺Cl⁻ (polyhexamethylbiguanidium chloride) à précipiter l'alginate de sodium. Il s'agit d'un dosage en retour : on ajoute à la solution d'alginate de sodium à doser une quantité connue de PHMB⁺Cl⁻ en excès. L'alginate de sodium réagit totalement avec le PHMB⁺Cl⁻ dont l'excès est dosé par spectrophotométrie UV.

Plus précisément, une solution de PHMB⁺Cl⁻ à 0.3% (w/w) est préparée en dissolvant 10g de poudre d'acétate de sodium dans 985mL d'eau distillée, auxquels sont ajoutés 15mL de solution de PHMB⁺Cl⁻ à 20% (Bayrol S.A.). Un volume de solution d'alginate de sodium à doser est mélangé à deux volumes de solution de PHMB⁺Cl⁻ dans un tube à centrifugation adapté selon les volumes, qui sont ajustés en fonction de la quantité d'échantillon disponible. Le plus souvent des volumes de 5 et 10mL ont été utilisés, mais pour les suivis de rendement, ils ont été réduits à 0.5 et 1mL. Le mélange est agité sur un vortex pour que le précipité blanc PHMB-alginate se forme. Le précipité est séparé du surnageant par centrifugation à 10 000g pendant 10min (centrifugeuse Jouan KR22i ou Sigma 202 MK). Le surnageant est récupéré et dilué 100 fois. L'absorbance à 235nm est mesurée contre un blanc d'eau distillée (spectrophotomètre UV/visible Unicam UV2). La concentration en alginate de sodium est alors déterminée grâce à une courbe d'étalonnage, réalisée à partir d'une poudre d'alginate de sodium commerciale (Sigma A-2158). La courbe d'étalonnage a été corrigée en fonction de la pureté du produit, déterminée par dosage des acides uroniques (cf § 2.4.). Elle est présentée Figure 38. La connaissance de la concentration en alginate de sodium permet de calculer la masse d'acide alginique correspondante et finalement le rendement d'extraction suivant l'Equation 15.

$$R = \frac{C_{NaAlg} \cdot V_{NaAlg} \cdot M_{HAlg}}{m_{AS} \cdot M_{NaAlg}} \quad \text{Equation 15}$$

Avec,

R : rendement d'extraction (%),

C_{NaAlg} : concentration en alginate de sodium de la solution issue de la carbonatation (g.L⁻¹),

V_{NaAlg} : volume de solution d'alginate de sodium issue de la carbonatation (L),

M_{HAlg} : masse moléculaire de l'acide alginique soit 176g.mol⁻¹,

M_{NaAlg} : masse moléculaire de l'alginate de sodium soit 198g.mol⁻¹,

m_{AS} : masse d'algue sèche utilisée pour l'extraction (g).

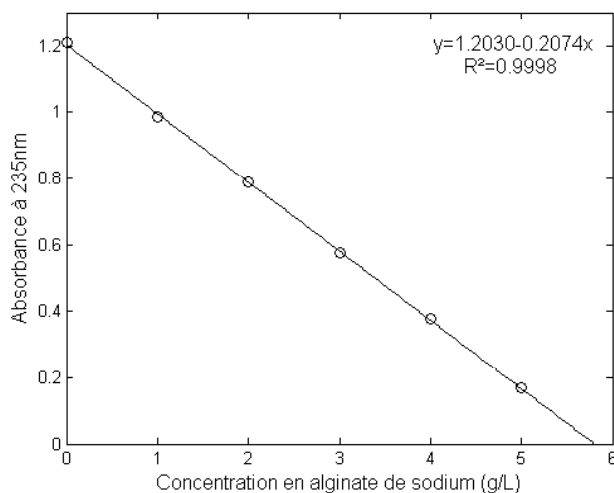


Figure 38. Courbe d'étalonnage du dosage de l'alginate de sodium par la méthode PHMB.

Cette méthode sera dénommée « méthode PHMB » dans la suite du document. Sa rapidité et sa simplicité de mise en oeuvre est bien adaptée pour des analyses récurrentes. De plus, elle est très peu consommatrice d'échantillon, ce qui est primordial pour les suivis de rendement au cours du temps.

2.4. Pureté des alginates

La pureté des poudres d'acide alginique a été déterminée par dosage des acides uroniques suivant le protocole de Blumenkrantz *et al.* (1973) modifié par Tullia *et al.* (1991). Elle a été définie comme le rapport entre la masse sèche d'acides uroniques dosés et la masse sèche de poudre d'acide alginique utilisée pour le dosage.

Le principe du dosage des acides uroniques comprend plusieurs étapes. En premier lieu, l'action de l'acide sulfurique concentré provoque l'hydrolyse de toutes les liaisons osidiques et une déshydratation des monosaccharides libérés pour donner des dérivés de furfural. Les acides uroniques réagissent avec le 3-phenylphenol provoquant une coloration rose dont l'intensité est mesurée par spectrophotométrie à 525 nm. La coloration est améliorée en présence de borate mais la réaction colorimétrique est sensible aux interférences dues aux sucres neutres qui brunissent en présence d'acide sulfurique. Cette interférence est minimisée par traitement de l'échantillon avec du sulfamate avant l'hydrolyse acide.

Plus précisément, le dosage est réalisé comme suit. Trois solutions sont préparées préalablement :

- une solution d'acide sulfamique-sulfamate de potassium 4 M, pH=1.6
38.8 g d'acide sulfamique sont placés dans 50 mL d'eau distillée. L'acide est dissous par ajout de KOH (pastilles) et le pH est ajusté à 1.6. Le volume est complété à 100 mL avec de l'eau distillée.
- une solution de tétraborate de sodium à 0.075M
2.86 g de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 100 mL d'acide sulfurique à 95%.
- une solution de 3-phenylphenol à 0.15% (w/v)
15 mg de 3-phenylphenol sont dissous dans 10 mL d'une solution de NaOH à 0.5% (w/v).

Ces solutions sont stockées à 4°C et peuvent être conservées au maximum une semaine. On ajoute dans l'ordre, dans des tubes à essais placés dans la glace pilée, 0.4mL d'échantillon à doser (ou d'étalon), 40 µL de solution d'acide sulfamique-sulfamate de potassium et 2.4 mL de solution de tetraborate de sodium, en passant au vortex après chaque addition. Les tubes à essai sont placés au bain-marie à 80°C pendant 20 min puis refroidis dans un bain glacé. La coloration est ensuite développée par ajout de 80 µL de solution de 3-phenylphenol. Le mélange est fortement vortexé puis on laisse la coloration évoluer pendant 10 min. La densité optique à 525 nm est lue contre un blanc (spectrophotomètre UV/visible Unicam UV2). La concentration en alginate de sodium est déterminée grâce à une courbe d'étalonnage, réalisée à partir d'une poudre commerciale d'acide D-glucuronique (Acros Organics) et présentée Figure 39.

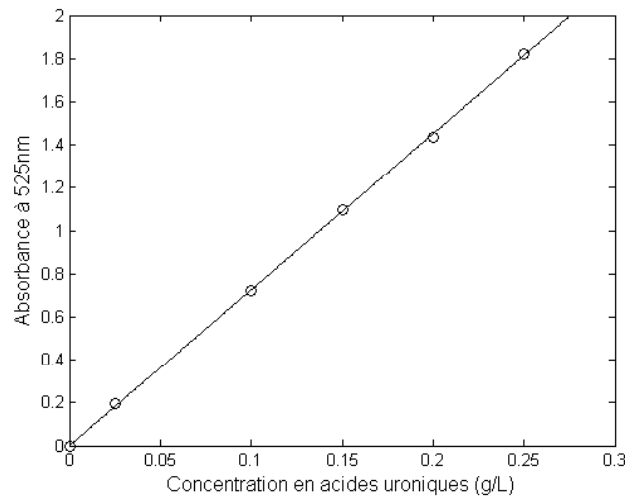


Figure 39. Courbe d'étalonnage du dosage de des acides uroniques.

2.5. Détermination de la taille des particules d'algues : analyse d'image

La taille des particules d'algue a été déterminée par analyse d'image. Après rinçage pour éliminer le formol dans lequel elles étaient conservées, les particules d'algue ont été étalées sur une coupelle en verre, elle-même placée sur une table lumineuse (éclairage par dessous). Une photographie a ensuite été prise grâce à une caméra numérique placée sur un guide vertical au dessus de la coupelle. Le logiciel d'analyse d'image Samba (TITN Alcatel) a permis d'identifier les objets (particules d'algue) présents sur l'image, de les compter et de déterminer leur surface. On obtient ainsi l'histogramme de répartition du nombre de particules par classes de surface. On peut alors calculer la surface moyenne des particules puis leur diamètre moyen en considérant des particules de forme circulaire. Pour chaque échantillon, 3 prélèvements ont été analysés. Les Figures 40 et 41 présentent des exemples d'identification des objets et d'histogramme des surfaces fourni par le logiciel Samba.

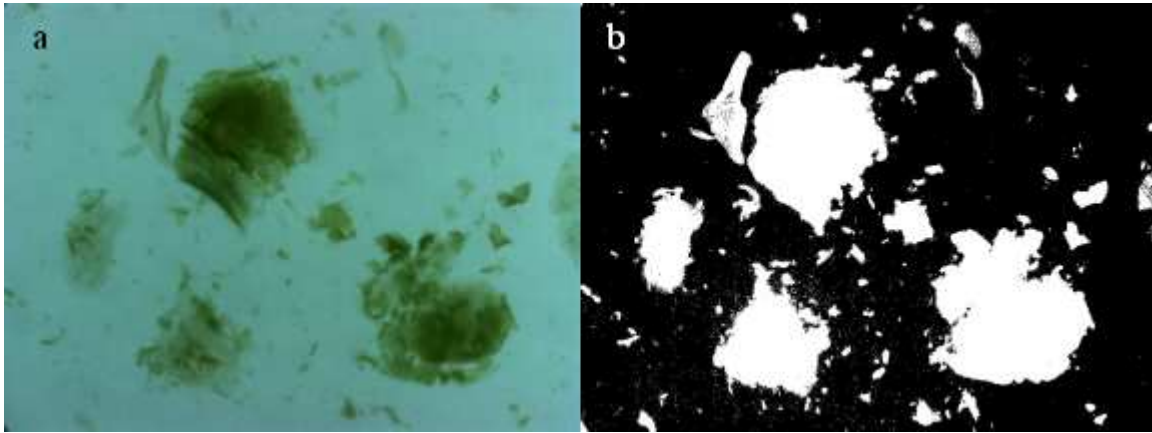


Figure 40. Identification des particules d'algue par le logiciel d'analyse d'image : (a) photographie originale et (b) objets identifiés.

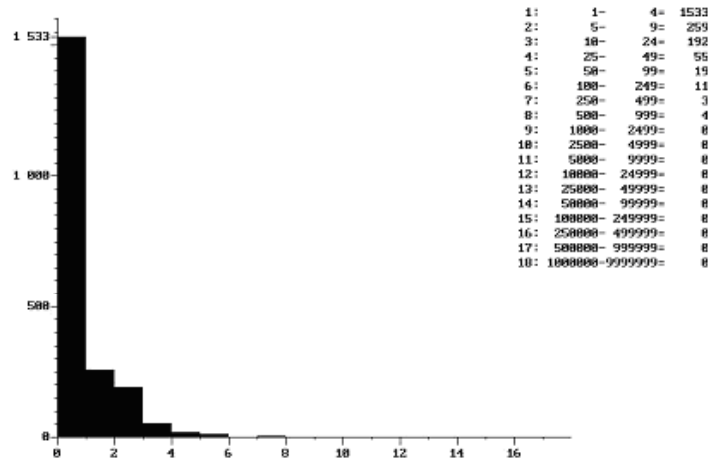


Figure 41. Exemple d'histogramme des surfaces fourni par le logiciel d'analyse d'image : nombre de particules d'algue par classe de surface (en π^2).

2.6. Caractérisation rhéologique des alginates

Deux types de mesures rhéologiques ont été utilisées pour caractériser les alginates : la rhéométrie pour établir les rhéogrammes des solutions d'alginate et pour le suivi viscosimétrique de la réaction de carbonatation ; et la viscosimétrie capillaire pour déterminer la viscosité intrinsèque des alginates et en déduire leur masse moléculaire moyenne. Ce dernier paramètre joue un rôle essentiel dans le comportement rhéologique du produit et constitue un élément important pour caractériser sa qualité potentielle. Il permettra de comparer aisément les produits.

2.6.1. Rhéométrie

Les différents rhéogrammes présentés dans ce document ont été réalisés grâce à un rhéomètre Paar Physica MCR500 sur des solutions d'alginate de sodium à 1 ou 2%. Il s'agit, selon les cas, de solutions d'alginate de sodium soit directement issues de la carbonatation, soit obtenues à partir de la poudre d'acide alginique (par réaction avec du carbonate de

sodium). Deux systèmes de mesure ont été utilisés en fonction du volume d'échantillon disponible : un système plan-plan, nécessitant un volume d'échantillon de 1,96 mL, et un système à cylindres coaxiaux nécessitant un volume d'échantillon de 19,35 mL. Une description détaillée de ces deux systèmes est donnée Figure 42. Pour l'ensemble des essais, la température est maintenue à 20°C par un système de régulation à effet Peltier et une circulation d'eau. Différents types de balayage ont été utilisés :

- vitesse de cisaillement fixée,
- contrainte de cisaillement fixée,
- suivi de l'évolution de la viscosité au cours du temps à vitesse de cisaillement fixée.

Un exemple de rhéogramme vitesse de cisaillement-contrainte de cisaillement est présenté Figure 43 pour un alginate de sodium commercial.

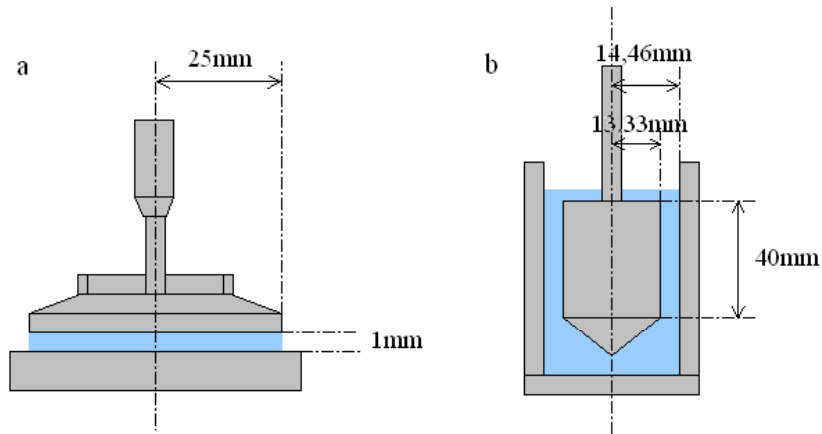


Figure 42. Description des systèmes plan-plan (a) et cylindres coaxiaux (b).

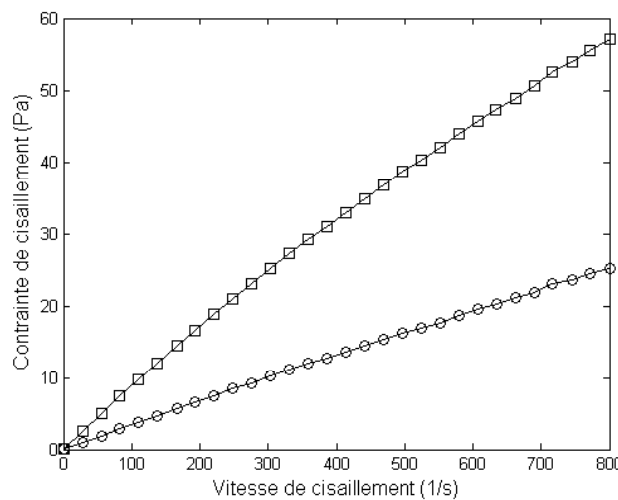


Figure 43. Rhéogrammes de solutions d'alginate commercial à (O)1% et (□)2%.
 Conditions de mesure : système plan-plan de diamètre 50 mm, température régulée à 20°C, variation linéaire de la vitesse de cisaillement entre 0.1 et 800 s⁻¹, 30 points de mesure de 10 s.

2.6.2. Suivi de la réaction de carbonatation par viscosimétrie

La viscosimétrie a été utilisée pour suivre la réaction de carbonatation avec des produits "purs" (sans matrice algale). Les mesures ont été réalisées sur le rhéomètre Paar Physica MCR500 en mode suivi de la viscosité au cours du temps à vitesse de cisaillement fixée. De nombreux essais de mise au point du protocole expérimental ont été nécessaires pour choisir les systèmes de mesures les plus adaptés, ajuster la vitesse de cisaillement, les points d'injection, les volumes et les concentrations des solutions d'acide alginique et de carbonate de sodium, etc.

Finalement, deux protocoles opératoires ont été retenus : un pour le système plan-plan et un pour le système à cylindre coaxiaux (cf. géométrie Figure 42), afin de travailler avec des volumes de solutions et des modes de mélange différents.

▪ Système plan-plan

Pour chaque essai, 1 mL de solution de carbonate de sodium à 4% (w/v) est placée sur le plan fixe. Après la mise en place du plan mobile, au temps $t=0$, la mesure est lancée avec une vitesse de cisaillement fixe de 500 s^{-1} . A $t=20 \text{ s}$, 0.5 mL de solution d'acide alginique à 15% est injectée grâce à une microseringue munie d'une aiguille de diamètre extérieur 0.51 mm et de longueur 100 mm. L'aiguille est introduite entre les deux disques de façon à faire l'injection au niveau du demi-rayon (cf. Figure 44). L'injection est réalisée de façon la plus continue possible et en moins de 2 secondes. La mesure de la viscosité est poursuivie sur une échelle de temps de 100 s. Les concentrations ont été déterminées de façon à avoir un large excès de carbonate de sodium (quantité doublée par rapport aux conditions stœchiométriques).

▪ Système cylindres coaxiaux

La procédure est la même, excepté pour les volumes de solutions qui sont de 13.3 mL pour le carbonate de sodium et de 6.6 mL pour l'acide alginique. L'aiguille est introduite entre les deux cylindres de façon à faire l'injection à mi-hauteur du volume utile (cf. Figure 44).

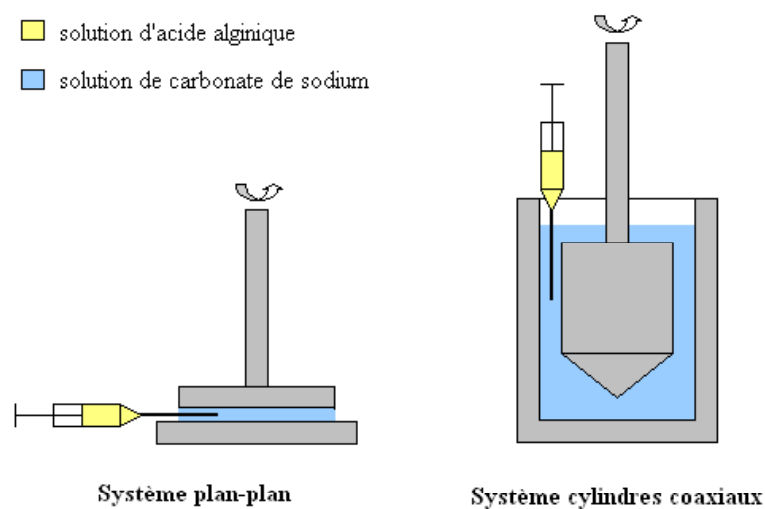


Figure 44. Représentation schématique du mode d'injection pour les systèmes plan-plan et cylindres coaxiaux.

Les données brutes se révèlent relativement bruitées. Elles ont été traitées avec un filtre non-causal sans déphasage : il s'agit d'une moyenne glissante sur 20 points aller et retour avec inversion de temps (fonction `filtfilt` sous Matlab). Un exemple de filtrage est présenté Figure 45.

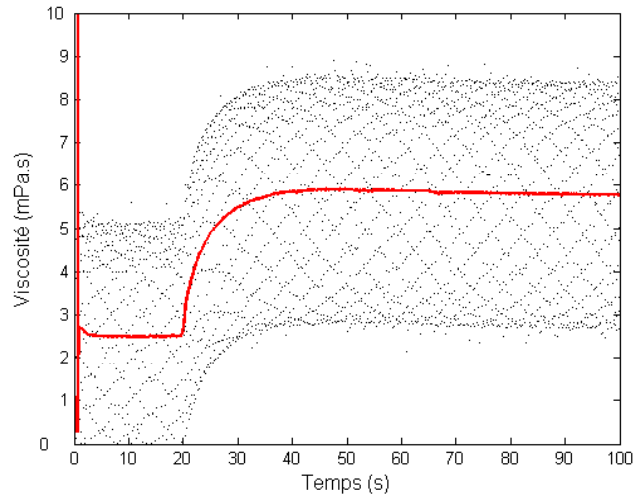


Figure 45. Exemple de traitement des données fournies par le logiciel d'acquisition : (•) données brutes et (—) données filtrées.

2.6.3. Viscosimétrie capillaire

La viscosimétrie capillaire a été utilisée afin d'estimer la masse moléculaire moyenne des alginates. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un capillaire de type Ubbelohde (cf. Figure 46) de diamètre 0,44 mm (Prolabo) plongé dans un bain-marie avec groupe froid (Bioblock Scientific Polytstat) de façon à maintenir une température de $20^{\circ}\text{C} (\pm 0.1^{\circ}\text{C})$. Le viscosimètre est rempli d'un volume de 15 mL de solution d'alginate de sodium, et une fois l'équilibre thermique atteint, le temps d'écoulement est chronométré (passage du ménisque entre les 2 repères du capillaire).

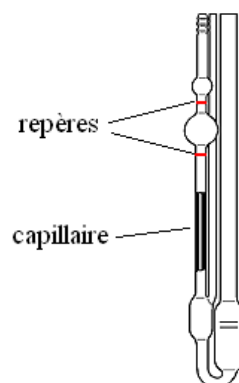


Figure 46. Schéma d'un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde.

Le temps d'écoulement dans le capillaire de chaque solution d'alginate de sodium est mesuré pour différentes concentrations afin de déterminer l'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration. Les différentes dilutions ont été préparées avec un solvant NaCl 0.1 M, dont le temps d'élution dans le capillaire est également mesuré. Le solvant NaCl a été choisi car il a été utilisé par Mancini *et al.* (1996), dont le modèle a été retenu pour estimer la masse moléculaire moyenne.

A partir des mesures de temps d'élution, on peut déterminer la masse moléculaire moyenne de l'alginate. Les différents éléments théoriques ont été détaillés au Chapitre 1 §1.4. Globalement, la viscosité réduite des solutions de différentes concentrations est calculée à partir des temps d'élution suivant l'Equation 16. Le graphe d'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration est tracé et une régression linéaire permet d'obtenir la valeur de l'ordonnée à l'origine correspondant à la viscosité intrinsèque (par définition la viscosité intrinsèque correspondant à la valeur de la viscosité réduite lorsque la concentration en soluté tend vers 0). En théorie, la viscosité réduite et la concentration ne sont pas linéairement dépendantes, mais cette approximation est acceptable pour des faibles valeurs de concentration. Finalement, la masse moléculaire moyenne est estimée à partir de la viscosité intrinsèque grâce à l'aide du modèle de Mancini *et al.* (1996) (Equation 17).

$$\eta_{red} = \frac{t-t_s}{t_s \cdot C} \quad \text{Equation 16}$$

$$[\eta] = 1,22810^{-5} \cdot M_w^{0,963} \quad \text{Equation 17}$$

Avec,

η_{red} : viscosité réduite (L.g⁻¹),

t : temps d'écoulement de l'échantillon (s),

t_s : temps d'écoulement du solvant (s),

C : concentration en soluté (g.L⁻¹),

$[\eta]$: viscosité intrinsèque (L.g⁻¹),

M_w : masse moléculaire moyenne (Da).

3. Intérêt de l'étape d'acidification

En théorie, l'acidification n'est pas indispensable pour l'extraction alcaline des alginates. L'alginate de sodium pourrait directement être extrait d'algue non-acidifiées en présence de carbonate de sodium grâce au phénomène d'échange d'ions (cf § 1.4.2.). La possibilité de supprimer cette étape a déjà fait l'objet de quelques travaux (cf § 1.4.3.2.), qui ont principalement porté sur l'influence de la température, montrant qu'une concentration en carbonate de sodium élevée (pH=10) associée à une température élevée (80°C) peut favoriser les échanges d'ions. Mais à cette température, les alginates extraits sont fortement dégradés et présentent donc des propriétés rhéologiques faibles (cf § 1.4.3.2.). Le paramètre température a donc été écarté. En revanche, il est apparu intéressant de compléter ces résultats en vérifiant l'influence de deux autres paramètres : la concentration en carbonate de sodium, pour créer un gradient de concentration important pouvant améliorer les échanges d'ions, et la taille des morceaux d'algue, pour augmenter la surface d'échange.

Tout d'abord, une extraction classique avec des morceaux d'algues de 1 à 5cm² acidifiés et une solution de Na₂CO₃ à 4% a permis d'établir le rendement de référence pour le lot d'algue utilisé dans cette étude : 37.3% (moyenne de triplicat).

Les premiers essais sans acidification ont été menés avec une concentration en carbonate de sodium classique de 4% avec différentes tailles de morceaux d'algue : des morceaux de 1 à 5 cm² découpés aux ciseaux, des morceaux de 1 à 5 mm² obtenus à l'aide d'un homogénéisateur, et une poudre d'algue (cf. § 2.2.1). Les rendements obtenus sont très faibles, de l'ordre de 1%, quelle que soit la taille des morceaux d'algue. Le Tableau 10 détaille les conditions opératoires des différents essais menés ainsi que les rendements d'extraction correspondants (moyenne de triplicat). La concentration en carbonate de sodium a ensuite été augmentée à 10% puis 20%, la limite de solubilité du carbonate de sodium en solution aqueuse étant d'environ 21% à 20°C. Une forte concentration en carbonate de sodium combinée à la réduction de la taille des morceaux d'algue semble améliorer très légèrement l'échange d'ions. Mais les rendements d'extraction restent très faibles, avec au maximum 2,5% dans les conditions les plus extrêmes (algue en poudre et solution de carbonate de sodium à 20%).

Finalement, la réduction de la taille des morceaux d'algue et l'augmentation de la concentration en carbonate de sodium lors de l'étape de carbonatation ne permettent pas d'améliorer significativement l'échange d'ions. L'acidification s'avère être une étape indispensable dans le procédé d'extraction des alginates. L'ensemble des essais présentés dans la suite du document ont donc été réalisés sur des algues acidifiées.

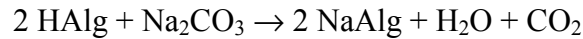
Tableau 10. Conditions opératoires et rendements obtenus pour les essais d'extraction sans acidification préalable.

Concentration en Na ₂ CO ₃ (%)	Taille des morceaux d'algue	Rendement (%)
4	1 à 5 cm ²	1.3
	5 à 10mm ²	0.9
	poudre	1.1
10	1 à 5 cm ²	1.2
	5 à 10mm ²	1.0
	poudre	1.4
20	1 à 5 cm ²	1.6
	5 à 10mm ²	2.1
	poudre	2.5

4. Etude de l'étape de carbonatation

4.1. Concentration minimale en carbonate de sodium

L'équation chimique de la réaction de carbonatation entre le carbonate de sodium et l'acide alginique présent dans les cellules d'algue acidifiées s'écrit comme suit :



Ainsi, pour un rendement d'extraction de 40%, la stœchiométrie prévoit une consommation de Na_2CO_3 d'environ 25g/kg d'algue fraîche. Dans les conditions opératoires classiquement utilisées en laboratoire pour l'étape de carbonatation (adaptation du protocole industriel) une solution de Na_2CO_3 à 4% (w/v) est utilisée à raison d'environ 1L pour 50g d'algues fraîches. En considérant un rendement d'extraction de 40%, cela correspond à une consommation de Na_2CO_3 d'environ 800g/kg d'algue fraîche. Le carbonate de sodium est donc utilisé en très large excès par rapport à la stœchiométrie. Pour juger de la nécessité de telles concentrations, les rendements en acide alginique et les temps d'extraction ont été étudiés en fonction du taux de carbonate de sodium.

Une série d'essais de carbonatation a été menée sur 50 g d'algues préalablement acidifiées et immergées dans 1L de solution de Na_2CO_3 de concentration variant de 0.05 à 8%. Pour chaque essais, des échantillons ont été prélevés régulièrement afin de déterminer le rendement d'extraction (méthode PHMB) jusqu'à l'obtention d'une valeur stable. On considère que la valeur maximum de rendement est atteinte lorsque 3 valeurs consécutives équivalentes à 5% relatif près à 15 min d'intervalle sont obtenues. La durée d'extraction est alors défini comme le temps associé à la première de ces 3 valeurs de rendement équivalentes. Les essais ont été réalisés en triplicat pour chaque concentration.

La Figure 47 présente les graphes d'évolution du rendement d'extraction et de la durée d'extraction en fonction de la concentration de la solution de carbonate de sodium. Le Tableau 11 présente le détail des valeurs de concentration et de rendement, ainsi que le ratio masse de Na_2CO_3 ($m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$) sur masse d'algue fraîche (m_{AF}) et la durée d'extraction nécessaire pour atteindre le rendement maximum.

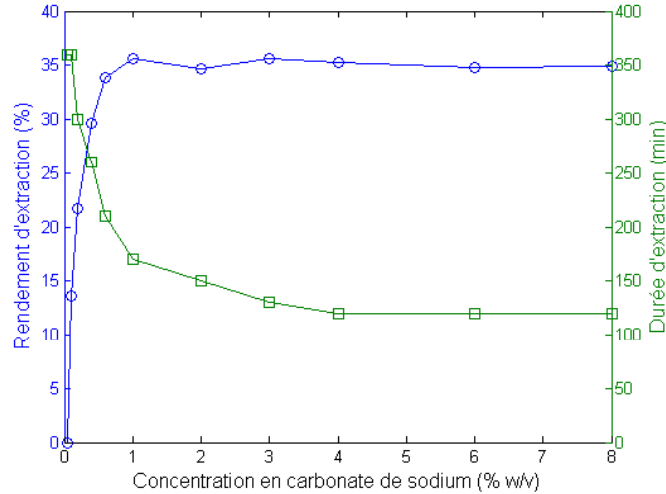


Figure 47. Evolution du rendement d'extraction (O) et de la durée d'extraction (□) en fonction de la concentration en carbonate de sodium lors de la réaction de carbonatation.

Tableau 11. Résultats des essais sur l'étude de la concentration en carbonate de sodium optimale lors de la réaction de carbonatation.

Concentration en Na_2CO_3 (%)	Ratio $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/m_{\text{AF}}$	Rendement d'extraction (%)	Durée d'extraction (min)
0.05	0.010	0	360
0.10	0.025	13.57	360
0.20	0.040	21.72	300
0.40	0.080	29.63	250
0.60	0.120	33.81	210
1.00	0.200	35.56	170
2.00	0.400	34.69	160
3.00	0.600	35.67	130
4.00	0.800	35.23	120
8.00	1.600	34.87	120

La valeur seuil de la concentration en Na_2CO_3 semble être de 1%. En-dessous de cette valeur, l'extraction n'est pas totale, et au-dessus, le rendement d'extraction n'évolue plus, atteignant sa valeur maximum (environ 34%). D'après ces essais, la concentration minimum requise pour obtenir un rendement maximum se situe donc autour de 1%. Le Tableau 11 met en évidence un facteur 10 entre la concentration minimale en Na_2CO_3 requise selon la stœchiométrie et celle déterminée par l'expérience. Cette différence s'explique probablement par le double rôle du carbonate de sodium, qui dans un premier temps dégrade les cellules algales, puis dans un second temps réagit avec l'acide alginique contenu dans ces cellules. La première phase de lyse cellulaire nécessite un choc osmotique et par conséquent une concentration en carbonate de sodium suffisamment élevée. Toutefois, il reste une marge entre la concentration en Na_2CO_3 classiquement utilisée (4%) et celle qui est effectivement requise (1%). Une diminution de la consommation de Na_2CO_3 d'un facteur 4 environ est donc possible.

Cependant, la durée d'extraction est également un facteur important à prendre en compte, notamment en raison des problèmes de dépolymérisation des alginates (cf. §4.2.). Les graphes présentés Figure 47 mettent en évidence un décalage entre la concentration minimale et la

durée d'extraction minimale. La durée d'extraction atteint en effet sa valeur minimale (environ 120 min) à partir d'une concentration située entre 3 et 4%. Environ 50 min de plus sont nécessaires avec une concentration de 1%.

Finalement, la concentration optimale pour obtenir à la fois un rendement maximum et une durée d'extraction minimum, est d'environ 4% (dans les conditions opératoires utilisées), ce qui correspond à la concentration utilisée classiquement en industrie et en laboratoire. L'ensemble des essais de carbonatation présentés dans la suite du document ont donc été réalisés avec une concentration en carbonate de sodium de 4%.

4.2. Dépolymérisation des alginate au cours de la carbonatation

Selon la revue bibliographique, les alginate seraient dégradés au cours de la réaction de carbonatation. L'influence de la durée d'extraction sur les propriétés de l'alginate obtenu a été étudiée en réalisant des extractions de durées différentes variant de 1 h à 4 h : 1 h correspond à la durée minimum pour obtenir une solution suffisamment concentrée (1 g.L^{-1}), et 4 h correspond à la durée des extractions sur *Laminaria digitata* en industrie. Les rhéogrammes de solutions à 1 g.L^{-1} des alginate de sodium issus de ces extractions sont présentés Figure 48. A forte et moyenne vitesses de cisaillement, la viscosité est indépendante de la durée d'extraction avec une valeur proche de 1 mPa.s . En revanche, à très faible cisaillement ($<1 \text{ s}^{-1}$), l'allure de la courbe évolue en fonction de la durée d'extraction : la viscosité dynamique commence à décroître significativement à partir de 2 h d'extraction, et semble atteindre sa valeur minimale au bout de 3,5 à 4 h, chutant d'un facteur 10 environ entre 1 h et 4 h pour une vitesse de cisaillement de $0,1 \text{ s}^{-1}$. Ces rhéogrammes mettent en évidence l'influence de la durée d'extraction sur la viscosité intrinsèque de l'alginate, et par conséquent sur sa masse moléculaire moyenne.

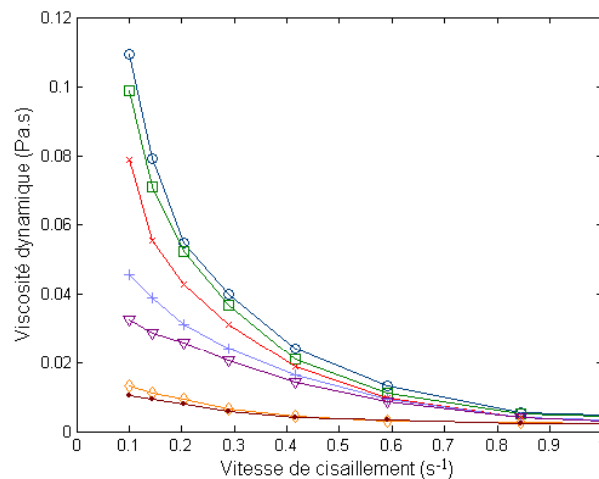


Figure 48. Rhéogrammes viscosité dynamique-vitesse de cisaillement de solutions d'alginate de sodium à 1 g.L^{-1} issues d'extractions de différentes durées. \circ : 1 h ; \square : 1,5 h ; \times : 2 h ; $+$: 2,5 h ; ∇ : 3 h ; \diamond : 3,5 h ; \bullet : 4 h.

Afin de déterminer précisément la viscosité intrinsèque de chacun de ces échantillons, la méthode de la viscosimétrie capillaire a été utilisée (cf. §2.6.3). Les courbes d'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration sont présentées Figure 49. Les valeurs de

viscosité intrinsèque et de masse moléculaire moyenne sont regroupées dans le Tableau 12 : elles montrent une décroissance significative de la masse moléculaire moyenne des alginate au cours de l'extraction, avec une baisse d'un facteur environ 5 entre 1 et 4 h d'extraction. La Figure 50 met en évidence la régularité de cette décroissance qui apparaît quasiment linéaire.

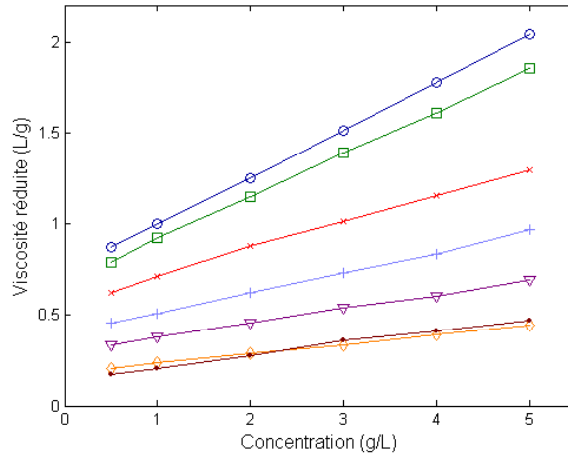


Figure 49. Evolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration de solutions d'alginate de sodium issues d'extractions de différentes durées. O: 1 h ; □: 1,5 h ; ×: 2 h ; +: 2,5 h ; ▽: 3 h ; ◇: 3,5 h ; ●: 4 h.

Tableau 12. Viscosité intrinsèque et masse moléculaire moyenne de solutions d'alginate de sodium issues d'extractions de différentes durées.

Durée d'extraction (h)	Viscosité intrinsèque ($L \cdot g^{-1}$) (intervalle de confiance à 95%)	Masse moléculaire moyenne (Da) (intervalle de confiance à 95%)
1	0.7374 (0.7292 ; 0.7457)	91644 (90586 ; 92715)
1.5	0.6790 (0.6622 ; 0.6958)	84119 (81958 ; 86281)
2	0.5643 (0.5369 ; 0.5927)	69414 (65917 ; 73045)
2.5	0.3941 (0.3719 ; 0.4164)	47814 (45020 ; 50626)
3	0.2976 (0.2869 ; 0.3084)	35718 (34386 ; 37065)
3.5	0.1799 (0.1728 ; 0.1869)	21178 (20311 ; 22035)
4	0.1386 (0.1188 ; 0.1584)	16154 (13764 ; 18556)

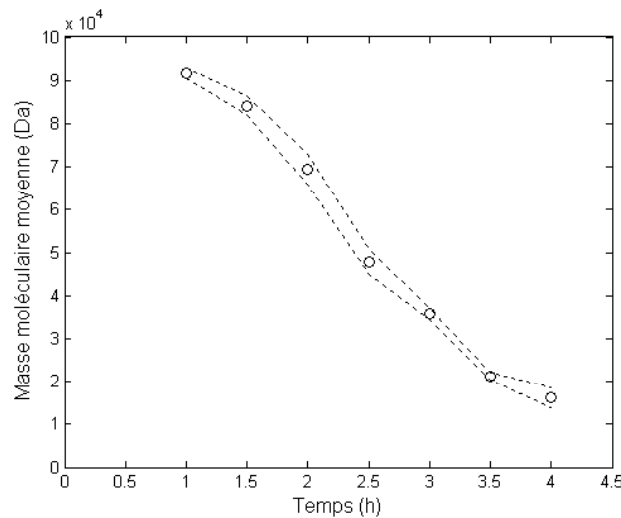


Figure 50. Evolution de la masse moléculaire moyenne au cours de l'extraction.

Ce phénomène de dépolymérisation des molécules d'alginate est certainement lié à l'activité d'alginate lyases endogènes, catalysées par les polyphénols naturellement présents dans les algues (cf. Chapitre 1 §1.4.2). L'élimination de ces composés étant inenvisageable d'un point de vue industriel, la solution la plus évidente, pour s'affranchir de ces problèmes de dépolymérisation, serait de réduire la durée d'extraction. Des travaux sur la cinétique de la réaction d'extraction ont donc été menés pour étudier cette possibilité.

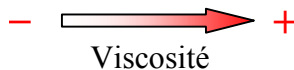
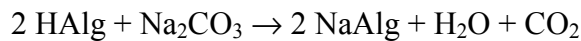
4.3. Etude de la cinétique de réaction

L'objectif de l'étude de la cinétique de la réaction de carbonatation a été de rechercher des solutions permettant de diminuer la durée de la réaction afin de préserver la qualité des alginate extraits tout en conservant un rendement maximal. Elle a été abordée en plusieurs étapes :

- étude de la vitesse de réaction sur des produits purs,
- identification des paramètres influents sur la cinétique d'extraction pour les algues entière,
- travail spécifique sur la médulla et sur le cortex et construction d'un modèle global.

4.3.1. Cinétique de réaction des produits purs

Dans un premier temps, la vitesse de la réaction de carbonatation a été étudiée, en travaillant sur les produits purs afin de s'affranchir des limitations liées à la matrice végétale. Lors de la réaction de carbonatation, le carbonate de sodium réagit avec l'acide alginique pour former l'alginate de sodium, entraînant une augmentation de viscosité du mélange réactionnel :



La réaction chimique a donc été suivie par viscosimétrie. Les détails relatifs au protocole expérimental sont détaillés au §2.6.2. Les graphes d'évolution de la viscosité en fonction du temps avec les systèmes plan-plan et cylindres coaxiaux sont présentés Figure 51. Dans les deux cas, on observe un premier palier de viscosité correspondant à la solution de carbonate de sodium (environ 2.5 mPa.s). A t=20 s, l'acide alginique est injectée. Il réagit avec le carbonate de sodium pour former l'alginate de sodium. Cela entraîne une augmentation rapide de la viscosité, jusqu'à atteindre un nouveau palier de viscosité correspondant à l'alginate de sodium (environ 6 mPa.s). Les temps de réaction sont différents selon les systèmes de mesure : environ 20 s avec le système plan-plan et moins de 10 s pour le système à cylindres coaxiaux. Ces écarts sont probablement liés aux conditions différentes de mélange dans les deux systèmes. Il apparaît que les cylindres coaxiaux offrent un mélange plus efficace que le système plan-plan, ce qui semble cohérent aux vues des géométries des deux systèmes. Dans tous les cas, le mélange n'est pas optimal et le rhéomètre ne permet pas d'accéder à des données précises sur la vitesse de la réaction. Cependant les résultats obtenus donnent des éléments d'information permettant d'affirmer que le temps de réaction est inférieur à 10 s. On

peut penser que dans des conditions de mélange optimales, la réaction est en fait quasi-instantanée ou de l'ordre de quelques secondes.

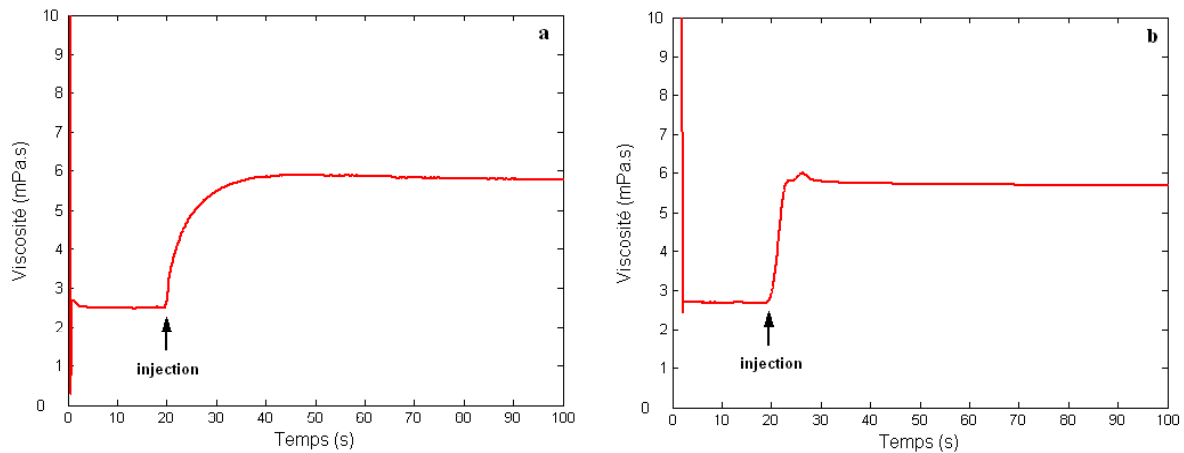


Figure 51. Suivi de la réaction de carbonatation par viscosimétrie avec un système plan-plan (a) et un système cylindres coaxiaux (b).

4.3.2. Cinétique de réaction avec la matrice algale

Lors des expériences de carbonatation réalisées pour les travaux précédents, deux facteurs ont été identifiés comme potentiellement influents sur le temps d'extraction : l'intensité d'agitation et la taille initiale des morceaux d'algue. Plusieurs séries d'essais ont été lancées pour confirmer ces observations : le rendement d'extraction et la taille des particules d'algue en suspension ont été suivis au cours du temps pour différents niveaux d'agitation (S) et différentes tailles initiales de morceaux d'algue (D_0). Dans la suite du document, on distinguera deux groupes de données :

- les données d'acquisition : $D_0=8, 16$ et 30 mm et $S=200, 500$ et 800 rpm,
- les données de validation : $D_0=40$ et 100 mm et $S=100$ et 500 rpm

Les protocoles utilisés pour déterminer les rendements et le diamètre moyen des particules d'algue ont été détaillés §2.3.2 et §2.5. Les données d'acquisition sont présentées Figure 52.

Quelles que soient les conditions d'agitation et la taille initiale des particules, le rendement final et le diamètre moyen final sont quasiment constants, avec des valeurs d'environ 39% et 0.5 mm respectivement. La quasi-constance du rendement final montre que l'échantillonnage est homogène. Les courbes d'évolution du rendement d'extraction montrent qu'à la fois l'intensité d'agitation et la taille initiale des morceaux d'algue ont une influence sur la durée d'extraction nécessaire pour atteindre le rendement final. A intensité d'agitation fixée, plus la taille initiale des morceaux d'algue est faible, plus cette durée est faible, et pour une même taille initiale de particules, l'augmentation de l'intensité d'agitation permet de la diminuer. Les courbes d'évolution de la surface moyenne des particules de matière algale mettent en évidence une déstructuration rapide. La durée nécessaire pour atteindre le diamètre moyen final observe les mêmes tendances vis-à-vis de l'intensité d'agitation et de la taille initiale des particules que la durée d'extraction nécessaire pour atteindre le rendement final : elle diminue lorsque la taille initiale des morceaux d'algue diminue et lorsque l'intensité d'agitation augmente.

De toute évidence, il existe un lien entre la déstructuration de la matière algale et l'avancement de l'extraction. Ainsi, en ajustant les paramètres étudiés, que sont la taille initiale des particules et l'intensité d'agitation, la déstructuration de la matière algale peut être accélérée et le rendement d'extraction maximum est atteint plus rapidement. La qualité rhéologique des alginates extraits pourrait ainsi être préservée.

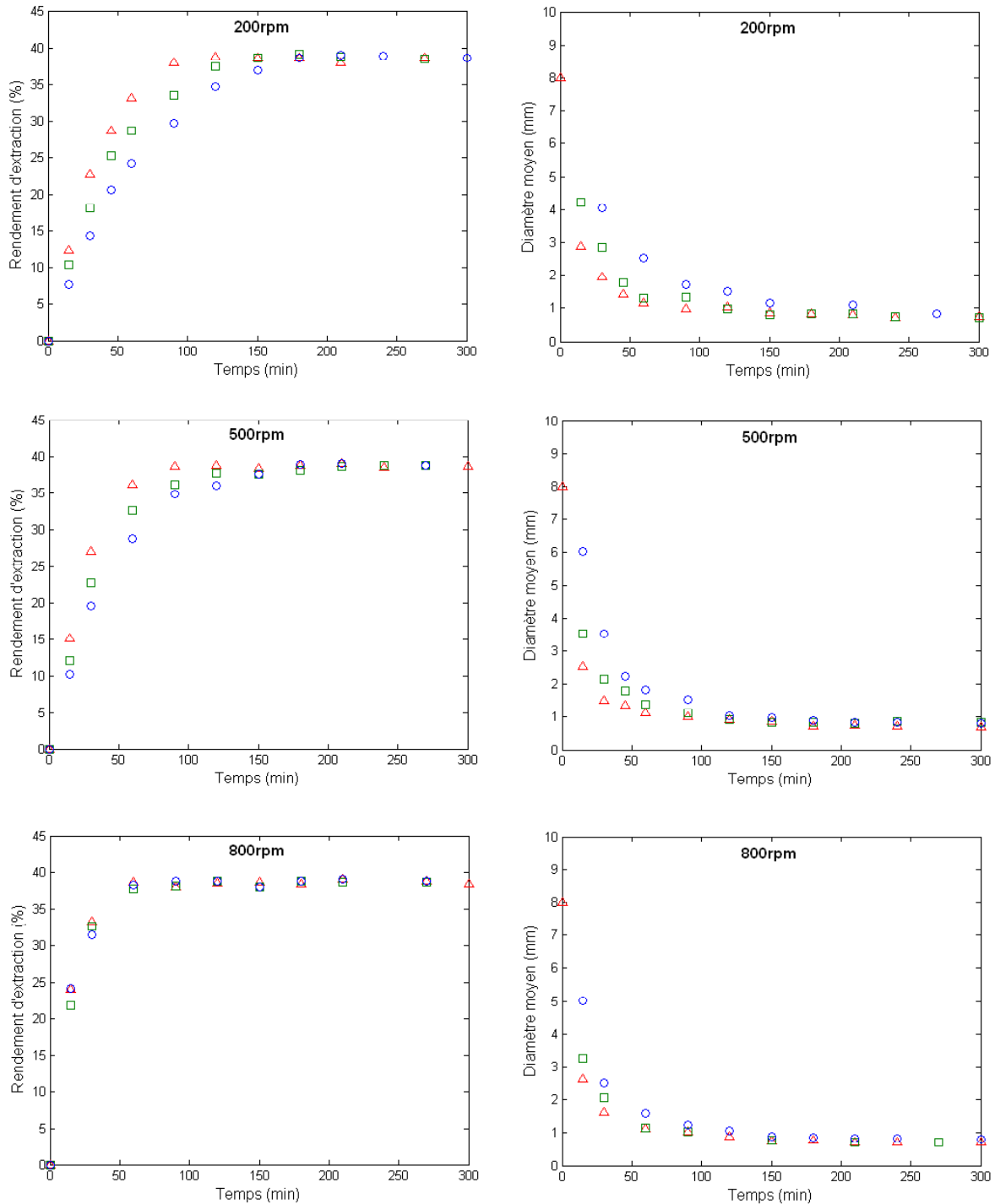


Figure 52. Suivi du rendement d'extraction (a, b et c) et de la surface moyenne des particules de matière algale (d, e et f) lors de la réaction de carbonatation pour différents niveaux d'agitation (a et d : 200 tr/min ; b et e : 500 tr/min ; d et f : 800 tr/min) et pour différentes tailles initiales de morceaux d'algue (disques de diamètre 8 mm : Δ ; 16 mm : \square ; 30 mm : \circ).

4.3.3. Cinétique de réaction de la médulla et du cortex

4.3.3.a. Proportion médulla/cortex

Les tissus appartenant aux zones médullaire et corticale ont été étudiés spécifiquement. Un travail de séparation a tout d'abord été nécessaire afin d'estimer les proportions de chaque type de tissus dans l'algue entière. Chacun des deux tissus a ensuite été soumis à une extraction alcaline de façon à déterminer leur teneur en alginate. Les détails méthodologiques concernant ces essais sont donnés au §2.2.2. Les résultats bruts obtenus sont présentés dans le Tableau 13. A noter qu'il ne s'agit ici que d'estimations, en raison de la difficulté pratique de séparer les parties médullaire et corticale. Une correction a d'ailleurs été nécessaire. Les résultats bruts indiquaient en effet des rendements relatifs de 19,84 et 33,78% pour la médulla et le cortex respectivement, soit une somme de 53,62%. Or, le rendement global de 43,25% a été mesuré pour l'algue entière. Cet écart a été attribué à la présence de tissus médullaire sur le cortex utilisé pour les essais. La teneur en alginate du cortex a donc été corrigée en conséquence : elle a été ramenée à 23,41%.

Ainsi, les résultats obtenus ne sont pas à considérer comme des données précises mais plutôt comme des estimations. Il semble que la teneur en alginate du cortex soit un peu plus élevée que celle de la médulla. Cet écart se creuse pour les rendements relatifs à chaque partie, puisque la proportion de cortex dans l'algue est plus importante que celle de médulla (en masse sèche).

Tableau 13. Proportions des tissus médullaire et cortical dans l'algue *Laminaria digitata* et teneur en alginates de chacune des deux parties.

Partie de l'algue	Médulla	Cortex
Proportion de chaque partie dans l'algue (% masse sèche)	30	70
Teneur en alginate de chaque partie (% masse sèche)	66,15	48,26
Rendement relatif à chaque partie (% masse sèche)	19,84	33,78
Rendement relatif corrigé (% masse sèche)	19,84	23,41

4.3.3.b. Cinétiques

De même que pour les essais menés sur les morceaux d'algue entière, le rendement d'extraction de la médulla et du cortex ont été suivis au cours du temps pour différents niveaux d'agitation (200, 500 et 800 rpm). L'influence de la taille initiale n'a pas pu dans ce cas être étudiée étant donné la nature de la matière première : la séparation des tissus médullaire et cortical n'a pas permis d'obtenir des morceaux de taille suffisamment grande et régulière. Les protocoles utilisés sont détaillées §2.3.2. Les données expérimentales ont été modélisées avec une équation du 1^{er} ordre (Equation 18). Les données et les modèles associés sont présentés Figure 54 et les résultats associés à la modélisation sont détaillés dans le Tableau 14.

$$R(t) = R_{\max} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad \text{Equation 18}$$

Avec,

R : rendement d'extraction (%),

R_{\max} : rendement d'extraction final (%),

τ : constante de temps (min).

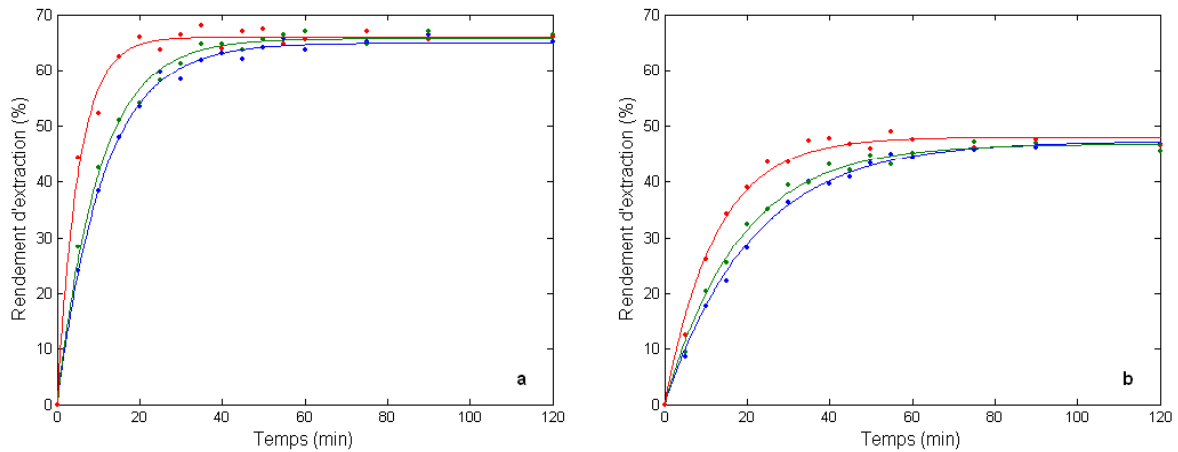


Figure 54. Suivi du rendement d'extraction des algines dans les tissus médullaires (a) et dans les tissus corticaux (b) pour différents niveaux d'agitation : (—) 200 rpm, (—) 500 rpm et (—) 800 rpm.

Tableau 14. Résultats associés à la modélisation des cinétiques d'extraction des algines de la médulla et du cortex.

Partie	Niveau d'agitation (rpm)	R_{max} (%) (intervalle de confiance à 95%)	τ (min) (intervalle de confiance à 95%)	R^2 ajusté
Médulla	200	64,98 (64,13 ; 65,83)	11,20 (10,52 ; 11,89)	0,9966
	500	65,77 (64,70 ; 66,84)	10,07 (9,25 ; 10,89)	0,9940
	800	66,02 (64,85 ; 67,19)	5,11 (4,42 ; 5,79)	0,9881
Cortex	200	47,35 (46,02 ; 48,68)	21,16 (19,33 ; 22,98)	0,9940
	500	46,83 (45,70 ; 47,97)	17,96 (16,47 ; 19,45)	0,9942
	800	48,08 (46,80 ; 49,36)	12,31 (10,87 ; 13,75)	0,9883

On observe tout d'abord un écart important de rendement final : 65,6% en moyenne pour la médulla et 47,4% en moyenne pour le cortex, ce qui est proche des résultats obtenus précédemment (cf. Tableau 14). D'autre part, les temps d'extraction (temps nécessaire pour atteindre le rendement maximum) sont plus courts pour la médulla que pour le cortex : pour une même intensité d'agitation, il y a un rapport d'environ 2 entre les constantes de temps. On constate également que l'intensité d'agitation a une influence sur la durée d'extraction. La valeur de la constante de temps (τ) est quasiment divisée par deux lorsque l'on passe de 200 à 800 rpm pour les deux types de tissus.

Ces résultats mettent en évidence des cinétiques d'extraction différentes pour la médulla et le cortex qui ont été prises en compte lors de la modélisation de la cinétique d'extraction pour l'algue entière.

4.3.4. Modélisation des cinétiques

Afin d'optimiser le temps d'extraction des algines pour préserver leur qualité, un modèle de la cinétique d'extraction a été établi en fonction des paramètres les plus influents, le niveau d'agitation et la taille des morceaux d'algue.

Dans un premier temps, des modèles simples ont été testés, montrant des résultats satisfaisants par rapport aux données expérimentales que ce soit pour le rendement d'extraction ou pour le diamètre moyen des particules d'algue. Cependant, l'évolution des paramètres de ces modèles n'a pas pu être expliquée de façon évidente. Ces modèles simples se sont avérés peu prédictifs hors du domaine de construction. Quelques éléments relatifs à ces modèles sont présentés dans le paragraphe qui suit.

Un modèle prenant en compte des aspects de compréhension a ensuite été considéré, basé sur le principe d'une réaction fluide-particule, avec une taille de particule décroissante. Les deux types de tissus composant l'algue *Laminaria digitata*, la médulla et le cortex, ont également été prises en compte pour la construction de ce modèle qui est détaillée ci-après.

4.3.4.1. Modèles simples de type boîte noire

Aux vues de l'allure des courbes d'évolution du rendement d'extraction au cours du temps, la première idée a été de modéliser les données avec une équation simple de type réaction du 1^{er} ordre (Equation 19). De même, les données de diamètre moyen des particules d'algue ont été modélisées à l'aide d'une équation du même type (Equation 20)

$$R(t) = R_{\max} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], \text{ solution de } \frac{dR}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (R_{\max} - R) \quad \text{Equation 19}$$

$$D(t) = D_{\min} + \frac{D_0 - D_{\min}}{1 + (D_0 - D_{\min}) \cdot K_D \cdot t}, \text{ solution de } \frac{dD}{dt} = -K_D \cdot (D - D_{\min})^2 \quad \text{Equation 20}$$

Avec,

D : diamètre moyen des particules d'algue (mm),

D_{\min} : diamètre moyen final des particules d'algue (mm),

D_0 : diamètre initial des morceaux d'algue (mm),

K_D : facteur associé à la cinétique de déstructuration des algues ($\text{mm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),

R : rendement d'extraction (%),

R_{\max} : rendement d'extraction final (%),

τ : constante de temps (min).

Ces modèles ont été appliqués aux données expérimentales de rendement d'extraction et de diamètre moyen des particules d'algue obtenues pour différents niveaux d'agitation (200, 500 et 800 rpm) et différentes tailles initiales de morceaux d'algues (disques de diamètre 8, 16 et 30 mm). Les données expérimentales et les modèles sont présentés Figure 55 et les Tableaux 15 et 16 regroupent les valeurs des paramètres pour les deux modèles.

Tableau 15. Résultats associés à la modélisation des données de rendement d'extraction par un modèle simple.

Diamètre initial (mm)	Niveau d'agitation (rpm)	R_{max} (%) (intervalle de confiance à 95%)	τ (min) (intervalle de confiance à 95%)	R ² ajusté
8	200	39,16 (38,14 ; 40,19)	34,19 (30,66 ; 37,72)	0,9946
8	500	39,02 (38,26 ; 39,79)	26,42 (23,72 ; 29,12)	0,9956
8	800	38,62 (38,33 ; 38,91)	15,31 (14,56 ; 16,06)	0,9991
16	200	39,60 (38,80 ; 40,40)	46,52 (43,32 ; 49,72)	0,9977
16	500	38,71 (38,08 ; 39,34)	34,86 (32,19 ; 37,53)	0,9976
16	800	38,59 (38,20 ; 38,99)	17,20 (16,18 ; 18,23)	0,9988
30	200	40,22 (39,24 ; 41,20)	64,75 (59,85 ; 69,65)	0,9973
30	500	39,10 (38,51 ; 39,70)	44,55 (41,73 ; 47,37)	0,9984
30	800	38,68 (38,12 ; 39,24)	16,26 (14,87 ; 17,65)	0,9975

Tableau 16. Résultats associés à la modélisation des données de diamètre moyen des particules d'algue par un modèle simple.

Diamètre initial (mm)	Niveau d'agitation (rpm)	D_{min} (mm) (intervalle de confiance à 95%)	K_D (mm ⁻¹ .min ⁻¹) (intervalle de confiance à 95%)	R ² ajusté
8	200	0,54 (0,46 ; 0,62)	0,0202 (0,0178 ; 0,0225)	0,9986
8	500	0,57 (0,50 ; 0,63)	0,0261 (0,0232 ; 0,0290)	0,9992
8	800	0,54 (0,48 ; 0,60)	0,0242 (0,0219 ; 0,0266)	0,9993
16	200	0,40 (0,24 ; 0,56)	0,0131 (0,0114 ; 0,0148)	0,9987
16	500	0,56 (0,50 ; 0,63)	0,0183 (0,0171 ; 0,0196)	0,9998
16	800	0,47 (0,37 ; 0,57)	0,0197 (0,0178 ; 0,0215)	0,9998
30	200	0,41 (0,28 ; 0,55)	0,0079 (0,0071 ; 0,0086)	0,9999
30	500	0,32 (0,19 ; 0,44)	0,0096 (0,0089 ; 0,0102)	0,9998
30	800	0,42 (0,28 ; 0,57)	0,0129 (0,0116 ; 0,0141)	0,9997

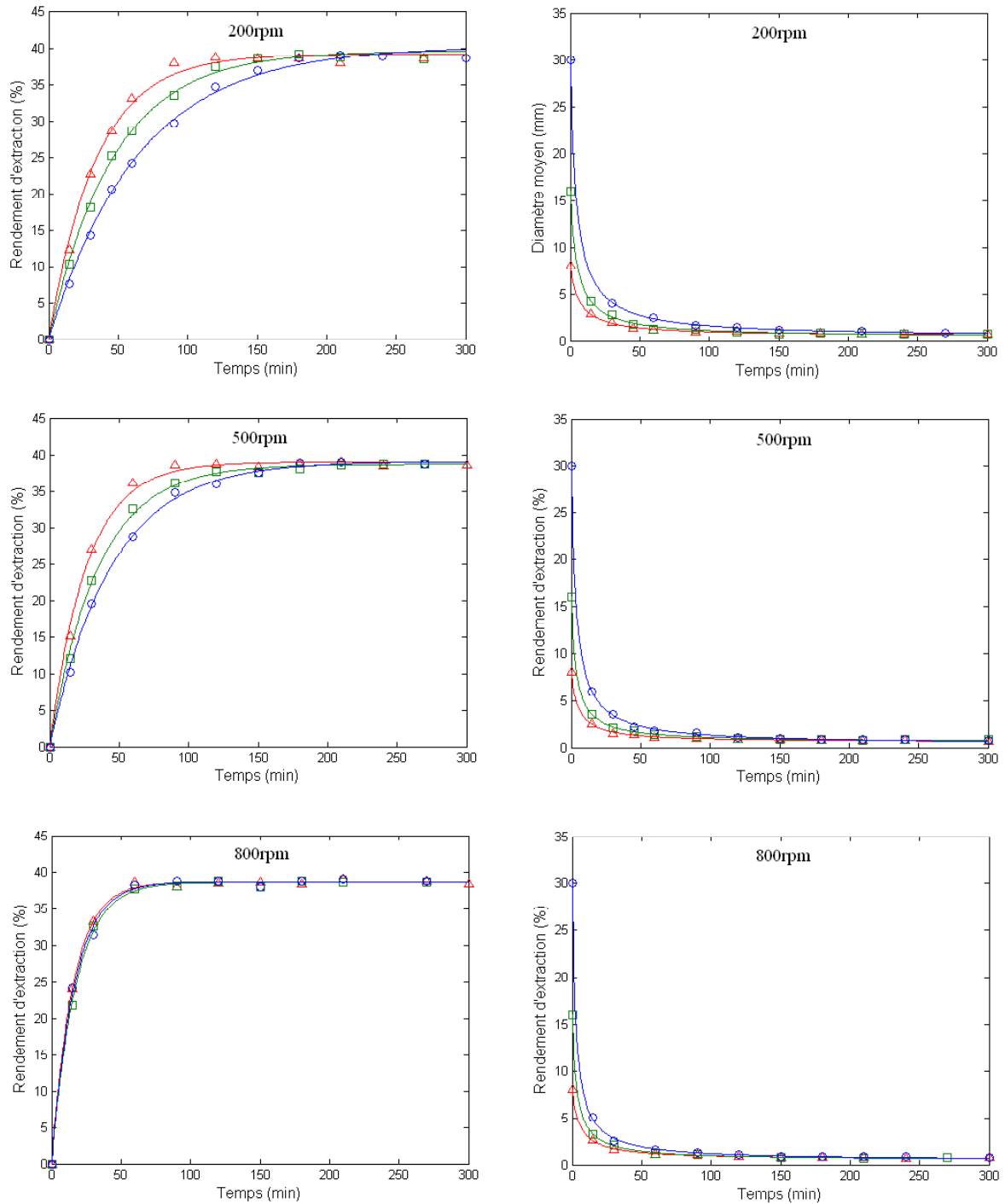


Figure 55. Modélisation des données d'acquisition ($S=200, 500$ et 800 rpm ; $D_0=8, 16$ et 30 mm) par des modèles simples. Les données sont représentées par des symboles (Δ 8 mm ; \square 16 mm ; \circ 30 mm) et les modèles par des traits pleins ($-$ 8 mm ; $-$ 16 mm ; $-$ 30 mm).

Les modèles décrivent assez bien les données expérimentales, que ce soit pour le rendement d'extraction ou pour le diamètre moyen des particules (R^2 ajusté > 0,99 dans tous les cas). Les valeurs de rendement final sont homogènes : 39,09% en moyenne avec un écart-type de 0,51. De même, la valeur du diamètre moyen final est de 0,47 mm avec un écart-type de 0,09. Concernant les coefficients τ et K_D , on constate qu'ils dépendent à la fois du niveau d'agitation (S) et de la taille initiale des morceaux d'algue (D_0). Des régressions linéaires ont été réalisées afin d'obtenir des modèles pour ces deux coefficients en fonction de S et D_0 . Pour chaque coefficient, deux modèles linéaires à deux facteurs prédictifs, S et D_0 , et une interaction $S \cdot D_0$ ont été testés : un modèle pour le coefficient lui-même et un pour son logarithme (cf. Equations 21 à 24).

$$\tau = a_0 + a_1 \cdot S + a_2 \cdot D_0 + a_3 \cdot S \cdot D_0 \quad \text{Equation 21}$$

$$\ln(\tau) = b_0 + b_1 \cdot S + b_2 \cdot D_0 + b_3 \cdot S \cdot D_0 \quad \text{Equation 22}$$

$$k_D = c_0 + c_1 \cdot S + c_2 \cdot D_0 + c_3 \cdot S \cdot D_0 \quad \text{Equation 23}$$

$$\ln(k_D) = d_0 + d_1 \cdot S + d_2 \cdot D_0 + d_3 \cdot S \cdot D_0 \quad \text{Equation 24}$$

Ce sont les modèles décrits aux Equations 21 et 24 qui se sont avérés les plus prédictifs respectivement pour les coefficients τ et K_D . Les résultats d'analyse de variance et les estimations des coefficients relatifs à ces deux modèles sont présentés Tableaux 17 et 18. Finalement, les modèles donnés dans les Equations 25 et 26 ont été retenus pour estimer les coefficients τ et K_D respectivement.

$$\tau = 26.6549 - 0.0133 \cdot S + 1.8635 \cdot D_0 - 0.0022 \cdot S \cdot D_0 \quad \text{Equation 25}$$

$$\ln(k_D) = -3.5572 + 0.0002 \cdot S - 0.0497 \cdot D_0 + 0.00002 \cdot S \cdot D_0 \quad \text{Equation 26}$$

Tableau 17. Analyse de la variance et estimation des coefficients du modèle pour τ décrit par l'Equation 25.

Analyse de la variance					
Source	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	Ratio F	Probabilité
S	19.301	1	19.301	4.12	0.0981
D_0	500.071	1	500.071	106.81	0.0001
$S \cdot D_0$	225.504	1	225.504	48.17	0.0010
Résidu	23.409	5	4.682		
Total (corrigé)	2214.190	8			
R^2	98.9428%				
R^2 ajusté (pour les DDL)	98.3085%				
Estimation des coefficients du modèle – limites de confiances à 95%					
Paramètre	Estimation (intervalle de confiance à 95%)			Erreur type	
Constante	26.6549 (+/- 9.347)			3.6362	
S	-0.0133 (+/- 0.0167)			0.0065	
D_0	1.8635 (+/- 0.4635)			0.1803	
$S \cdot D_0$	-0.0022 (+/- 0.0009)			0.0003	

Tableau 18. Analyse de la variance et estimation des coefficients du modèle pour K_D décrit par l'Equation 26.

Analyse de la variance					
Source	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	Ratio F	Probabilité
S	0.0046	1	0.0046	0.63	0.4624
D_0	0.3558	1	0.3558	48.86	0.0009
$S \cdot D_0$	0.0214	1	0.0214	2.95	0.1468
Résidu	0.0364	5	0.0073		
Total (corrigé)	1.3691	8			
R^2	97.3401%				
R^2 ajusté (pour les DDL)	95.7442%				
Estimation des coefficients du modèle – limites de confiances à 95%					
Paramètre	Estimation (intervalle de confiance à 95%)		Erreur type		
Constante	-3.5572 (+/- 0.3686)		0.1434		
S	0.0002 (+/- 0.0007)		0.0003		
D_0	-0.0497 (+/- 0.0183)		0.0071		
$S \cdot D_0$	-0.00002 (+/- 0.00003)		0.00001		

Les modèles pour τ et K_D (Equations 25 et 26) ont été couplés aux modèles pour R et D (Equations 19 et 20) afin d'obtenir un modèle global permettant de prédire l'évolution de R et D en fonction de S et D_0 (Equation 27).

$$\left\{ \begin{array}{l} R(t) = R_{\max} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \\ D(t) = D_{\min} + \frac{D_0 - D_{\min}}{1 + (D_0 - D_{\min}) \cdot k_D \cdot t} \\ \tau = 26.6549 - 0.0133 \cdot S + 1.8635 \cdot D_0 - 0.0022 \cdot S \cdot D_0 \\ \ln(k_D) = -3.5572 + 0.0002 \cdot S - 0.0497 \cdot D_0 + 0.00002 \cdot S \cdot D_0 \end{array} \right. \quad \text{Equation 27}$$

Les prédictions obtenues grâce à ce modèle global pour les données d'acquisition ($S=200, 500$ et 800 rpm ; $D_0=8, 16$ et 30 mm) sont présentées Figure 56.

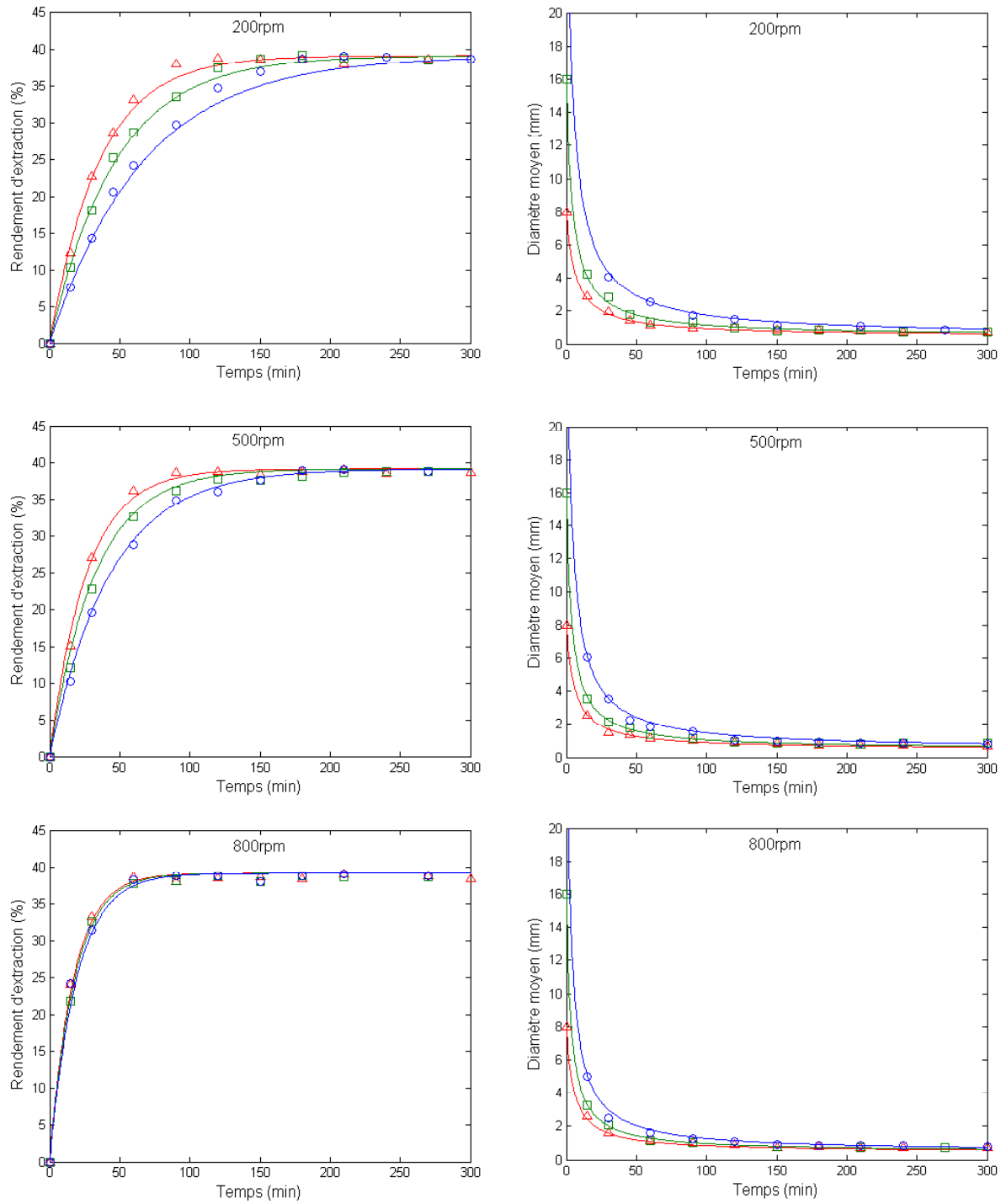


Figure 56. Modélisation des données d'acquisition ($S=200, 500$ et 800 rpm ; $D_0=8, 16$ et 30 mm) par le modèle prédictif global. Les données sont représentées par des symboles (Δ 8 mm ; \square 16 mm ; \circ 30 mm) et les modèles par des traits pleins ($-$ 8 mm ; $-$ 16 mm ; $-$ 30 mm).

Globalement, les prédictions fournies par le modèle global sont proches des données expérimentales, que ce soit pour l'évolution du rendement d'extraction ou du diamètre moyen des particules d'algue. Cependant, afin de tester réellement la capacité prédictive du modèle, de nouvelles simulations ont été lancées pour des valeurs de S et D_0 hors du domaine de construction du modèle. Les prédictions obtenues pour les données de validation ($S=100$ et 500 rpm ; $D_0=40$ et 100 mm) sont présentées Figure 57.

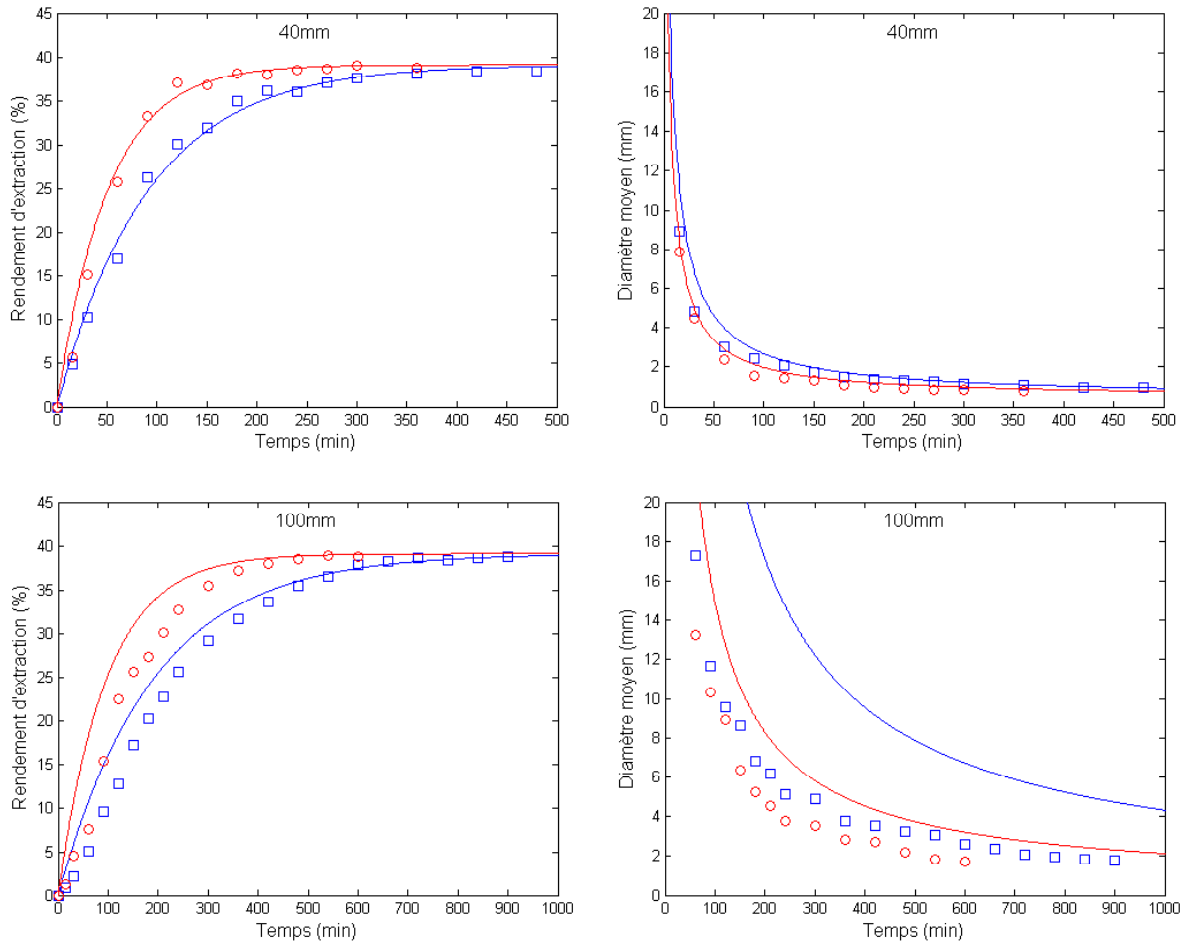


Figure 57. Modélisation des données de validation ($S=100$ et 500 rpm ; $D_0=40$ et 100 mm) par le modèle prédictif global. Les données sont représentées par des symboles (\square 100rpm ; \circ 500 rpm) et les modèles par des traits pleins ($—$ 100 rpm ; $—$ 500 rpm).

Pour $D_0=40$ mm, les prédictions sont assez proches des données expérimentales que ce soit pour le rendement d'extraction ou le diamètre moyen des particules d'algue. En revanche, pour $D_0=100$ mm, les prédictions sont moins bonnes. L'allure de la courbe de rendement n'est pas fidèlement prédite. Les rendements sont globalement surestimés. On note cependant que le palier de rendement final est correctement simulé : la durée d'extraction nécessaire pour atteindre le rendement maximum est donc correctement prédite. Concernant le diamètre moyen des particules, les prédictions surestiment largement les données expérimentales. De plus, contrairement au cas du rendement, le modèle ne permet pas de prédire la durée d'extraction nécessaire pour atteindre la taille de particule minimum.

Le modèle global de type boîte noire fourni des prédictions correctes dans le domaine de construction du modèle mais sa capacité prédictive, en-dehors de ce domaine, est limitée, notamment lorsque la taille initiale des morceaux d'algue (D_0) est élevée. De plus le modèle ne permet pas de reproduire la légère inflexion qui peut être observée en début d'extraction pour le rendement. Cela est probablement dû à la structure du modèle qui n'est pas adaptée au système. Enfin, ce modèle de type boîte noire reste peu satisfaisant du point de vue de la compréhension.

Par conséquent, une seconde approche a été adoptée pour traduire le mieux possible les phénomènes mis en jeu en prenant en compte les observations et les résultats obtenus dans les travaux précédents. La construction du modèle a donc été revue pour traduire le lien observé entre la déstructuration et le rendement d'extraction, en prenant en compte les cinétiques spécifiques à la médulla et au cortex.

4.3.4.2. Construction d'un nouveau modèle prédictif

Dans cette partie est décrite la construction d'un nouveau modèle pour décrire les cinétiques observées à partir des connaissances acquises sur les tissus de la paroi de *Laminaria digitata* et des différentes observations réalisées préalablement sur les cinétiques d'extraction et de déstructuration de l'algue. Les travaux précédents ont montré l'existence de cinétiques d'extraction différentes pour la médulla et le cortex (cf. §4.3.3). Il est donc apparu légitime d'associer en parallèle deux cinétiques de rendement, les vitesses réactionnelles étant dépendantes de l'évolution de la taille des morceaux d'algue. La structure complète du nouveau modèle est décrite ci-dessous.

4.3.4.2.a. Structure du nouveau modèle

Les cinétiques de rendement d'extraction des alginates de la médulla et du cortex ont été modélisées séparément (Equations 28 et 29), la somme des deux rendements spécifiques correspondant au rendement d'extraction total (Equation 30). Les cinétiques de rendement d'extraction sont liées à la cinétique de déstructuration des algues représentée par le terme $\frac{1}{D(t)}$, l'évolution dans le temps du diamètre des particules d'algue étant modélisé suivant l'Equation 31.

$$\frac{dR_{med}(t)}{dt} = \frac{K_{med}}{D(t)} \cdot [R_{maxmed} - R_{med}(t)] \quad \text{Equation 28}$$

$$\frac{dR_{cort}(t)}{dt} = \frac{K_{cort}}{D(t)} \cdot [R_{maxcort} - R_{cort}(t)] \quad \text{Equation 29}$$

$$R_{tot}(t) = R_{med}(t) + R_{cort}(t) \quad \text{Equation 30}$$

$$\frac{dD(t)}{dt} = -K_D \cdot [D(t) - D_{min}]^2 \quad \text{Equation 31}$$

Avec,

R_{med} : rendement d'extraction associé aux alginates présents dans la médulla (%),

R_{cort} : rendement d'extraction associé aux alginates présents dans le cortex (%),

R_{tot} : rendement d'extraction total (%),

R_{maxmed} : rendement d'extraction final associé aux alginates présents dans la médulla (%),

$R_{maxcort}$: rendement d'extraction final associé aux alginates présents dans le cortex (%),

R_{max} : rendement d'extraction final de l'algue entière (somme de R_{maxmed} et $R_{maxcort}$) (%),

K_{med} : facteur associé à la cinétique de rendement d'extraction de la medulla ($m.s^{-1}$),
 K_{cort} : facteur associé à la cinétique de rendement d'extraction du cortex ($m.s^{-1}$),
 D : diamètre moyen des particules d'algue (mm),
 D_{min} : diamètre moyen final des particules d'algue (mm),
 D_0 : diamètre initial des morceaux d'algues (mm),
 K_D : facteur associé à la cinétique de déstructuration des algues ($mm^{-1}.s^{-1}$).

4.3.4.2.b. Détermination des coefficients K_{med} , K_{cort} et K_D

K_{med} , K_{cort} et K_D ont été ajustés à l'aide des données d'acquisition (diamètre initial des morceaux d'algue : $D_0=8, 16$ et 30 mm ; niveau d'agitation : $S=200, 500$ et 800 rpm). Différents modèles ont été testés en considérant D_0 et S comme des facteurs prédictifs (méthode des moindres carrés). Les résultats de modélisation ont montré que K_D dépend à la fois de D_0 et de S , alors que K_{med} et K_{cort} ne dépendent que de S . Les modèles retenus et les résultats associés sont présentés dans les Equations 32 à 34 et dans le Tableau 19.

$$K_{med} = \exp(-2.0854 + 0.0023 \cdot S) \quad \text{Equation 32}$$

$$K_{cort} = \exp(-3.8824 + 0.0017 \cdot S) \quad \text{Equation 33}$$

$$K_D = \exp(-3.7177 - 0.0344 \cdot D_0 + 0.0006 \cdot S) \quad \text{Equation 34}$$

Avec,

D_0 : diamètre initial des morceaux d'algue (mm),

S : niveau d'agitation du mélange réactionnel (rpm).

Tableau 19. Modèles retenus pour K_{med} , K_{cort} et K_D et résultats associés.

	Modèles	Facteurs prédictifs (probabilité)	Coefficients (intervalle de confiance à 95%)	R ² ajusté
K_{med}	$\ln(K_{med})=a_0+a_1 \cdot S$	S (0.0001)	$a_0=-2.0854$ (-2.1581; -2.0127) $a_1=0.0023$ (0.0022; 0.0024)	0.9954
K_{cort}	$\ln(K_{cort})=b_0+b_1 \cdot S$	S (0.0001)	$b_0=-3.8824$ (-3.9626; -3.8022) $b_1=0.0017$ (0.0015; 0.0018)	0.9893
K_D	$\ln(K_D)=c_0+c_1 \cdot D_0+c_2 \cdot S$	D_0 (0.0001) S (0.0034)	$c_0=-3.7177$ (-3.9444; -3.4910) $c_1=-0.0344$ (-0.4268; -0.0261) $c_2=0.0006$ (0.0003; 0.0009)	0.9391

4.3.4.2.b. Détermination des paramètres R_{maxmed} , $R_{maxcort}$, R_{max} et D_{min}

D'après les résultats de l'étude des cinétiques d'extraction spécifiques aux tissus médullaire et cortical (cf. §3.2.3.3), on peut estimer que 46% du rendement d'extraction final est associé à la médulla et 54% au cortex pour les frondes de *Laminaria digitata* utilisées dans cette étude. Les valeurs de R_{maxmed} et $R_{maxcort}$ ont donc été estimées suivant les Equations 35 et 36. Les valeurs de rendement final et de diamètre moyen des particules final étant homogènes pour l'ensemble des essais sur les cinétiques, les valeurs moyennes ont été retenues pour les paramètres R_{max} et D_{min} (Equations 37 et 38).

$$R_{maxmed} = 0.46 \cdot R_{max} \quad \text{Equation 35}$$

$$R_{maxcort} = 0.54 \cdot R_{max} \quad \text{Equation 36}$$

$$R_{max}=39.09\% \quad \text{Equation 37}$$

$$D_{\min}=0.47mm$$

Equation 38

4.3.4.2.c. Prédiction pour les données d'acquisition

Les prédictions fournies par le modèle pour les données d'acquisition ($D_0=8, 16$ et 30 mm; $S=200, 500$ et 800 rpm) sont présentées Figure 58. Globalement, les prédictions sont assez proches des données expérimentales, en particulier pour les cinétiques de déstructuration. Concernant les cinétiques de rendement d'extraction, de petits écarts peuvent être observés dans certains cas : quand $S=500$ rpm, le modèle surestime légèrement les rendements d'extraction pour $D_0=16$ mm et $D_0=30$ mm ; au contraire, quand $S=800$ rpm, les rendements d'extraction sont légèrement sous-estimés par le modèle pour $D_0=16$ mm et $D_0=30$ mm. Mais globalement, les durées d'extraction prédites sont proches de la réalité (temps nécessaire pour atteindre le rendement maximum).

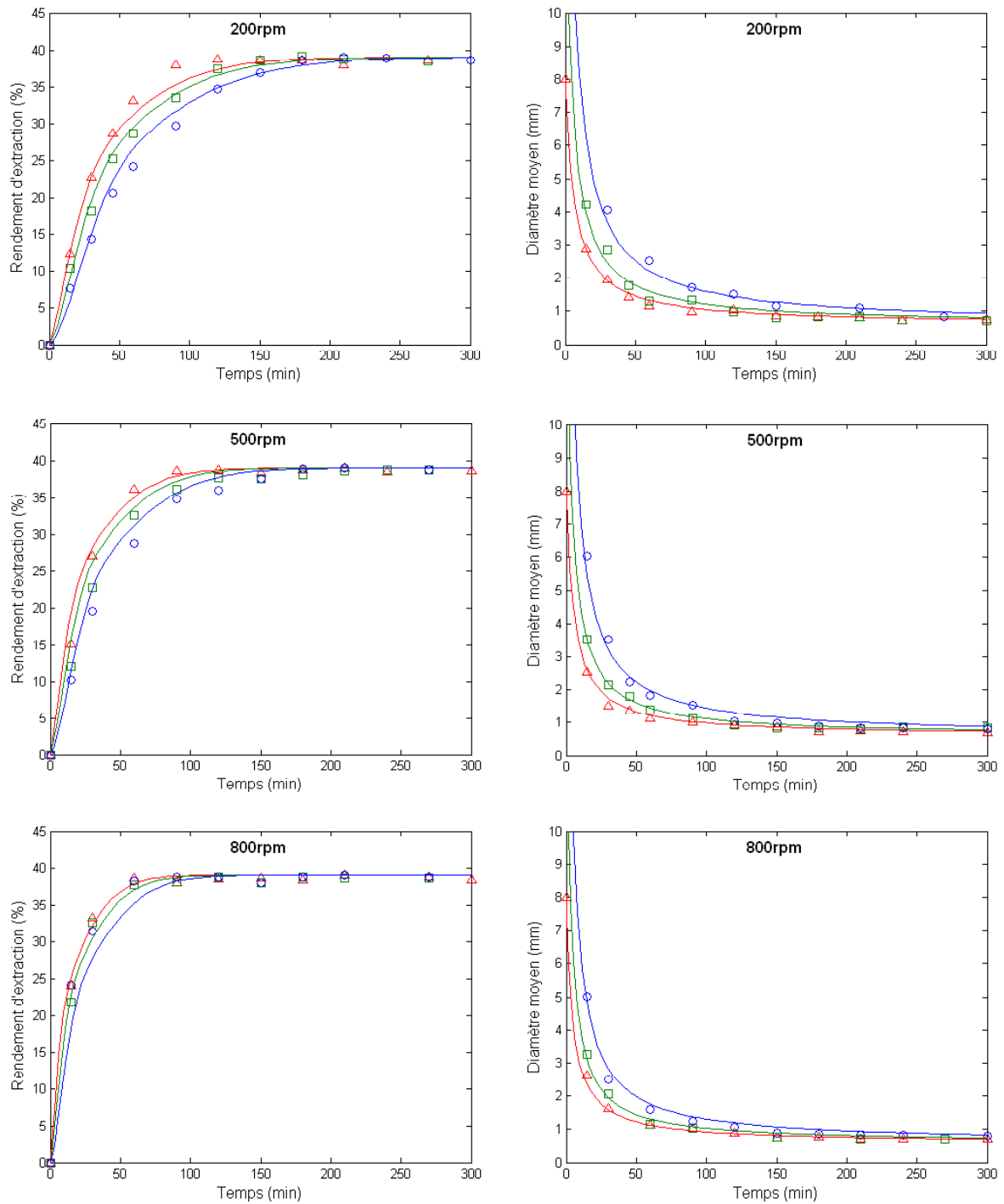


Figure 58. Modélisation des données d'acquisition ($S=200, 500$ et 800 rpm ; $D_o=8, 16$ et 30 mm) par le nouveau modèle. Les données d'acquisition sont représentées par des symboles (Δ 8mm ; \square 16mm ; \circ 30mm) et les prédictions du modèle par des traits pleins (— 8mm ; — 16mm ; — 30mm).

4.3.4.2.d. Validation du nouveau modèle

La capacité prédictive du nouveau modèle proposé a été testée avec des données de validation : $D_0=40$ ou 100 mm et $S=100$ ou 500 rpm. Les données expérimentales et les prédictions sont présentées Figure 59. Globalement, les prédictions sont assez proches des données expérimentales, notamment pour le diamètre moyen des particules d'algue. Pour les rendements d'extraction, des écarts peuvent être observés et semblent se creuser lorsque S décroît et D_0 croît : plus l'extraction demande de temps, moins la prédiction est précise. Cependant, ces imprécisions ne concernent que la phase ascendante du rendement et les estimations des temps d'extraction sont proches de la réalité. Le modèle fournit des prédictions assez satisfaisantes même pour des valeurs de S et D_0 éloignées du domaine d'acquisition. Les valeurs de D_0 testées se rapprochent d'ailleurs plus des tailles que l'on peut observer dans l'industrie. De plus, les courbes de rendement d'extraction présentent une forme sigmoïde dans la phase ascendante qui n'a pas pu être décrite par le modèle de type boîte noire, alors que le nouveau modèle proposé permet de le faire. Cela semble confirmer que la structure du modèle proposé est adaptée au système.

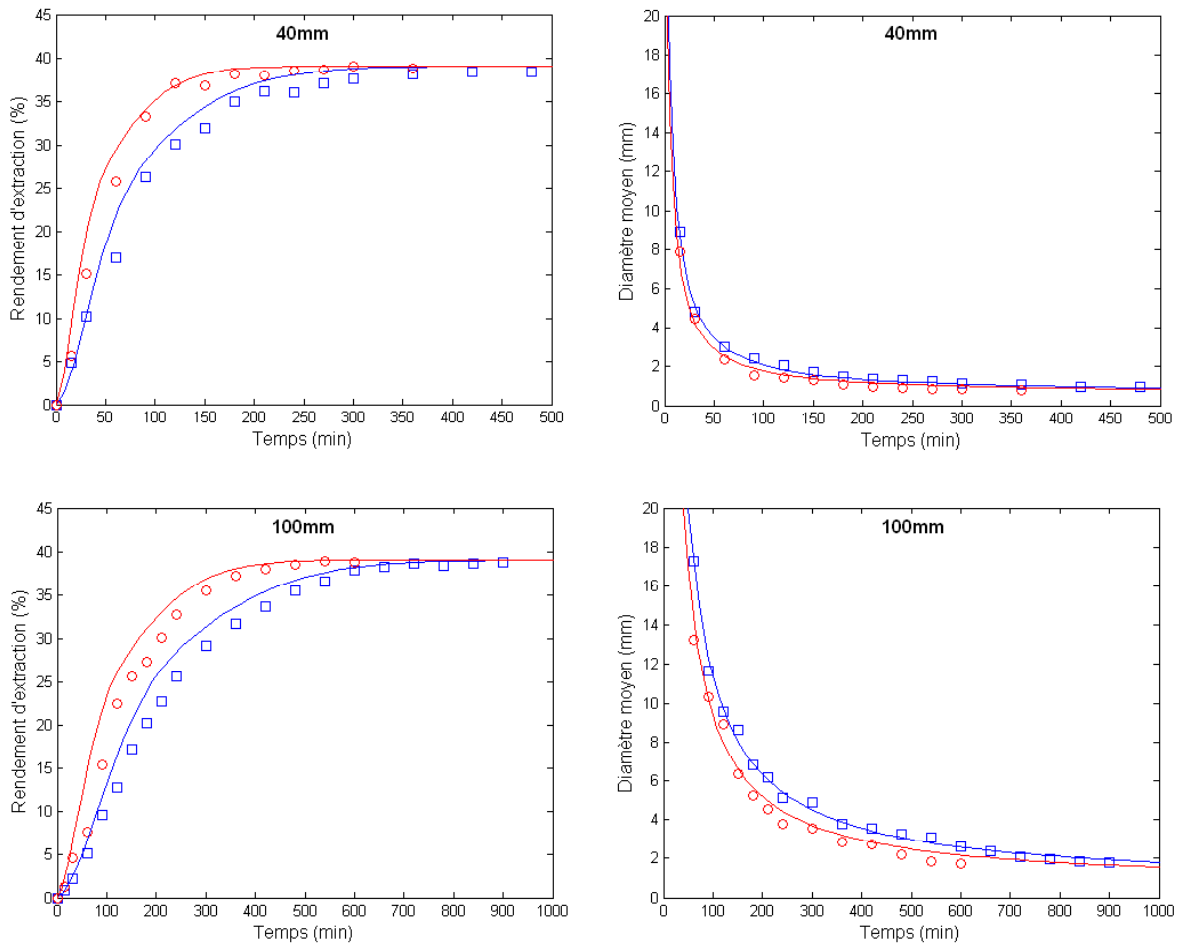


Figure 59. Modélisation des données de validation ($S=100$ et 500 rpm ; $D_0=40$ et 100 mm) par le nouveau modèle. Les données de validation sont représentées par des symboles (\square 100 rpm ; \circ 500 rpm) et les prédictions du modèle par des traits pleins ($-$ 100 rpm ; $-$ 500 rpm).

5. Conclusion

Le travail sur l'acidification a permis de montrer que cette étape est bien indispensable : l'absence d'acidification préalable à la carbonatation conduit à des rendements d'extraction très faibles, même avec une concentration en carbonate de sodium très élevée et une taille de morceaux d'algue très réduite. L'idée de pouvoir supprimer cette étape a donc été définitivement écartée et l'ensemble des travaux ont été réalisés par la suite avec acidification.

Les travaux de rhéométrie et de viscosimétrie capillaire réalisés sur des alginates issus d'extractions de différentes durées, ont mis en évidence le phénomène de dépolymérisation des molécules au cours de l'étape de carbonatation. Ce phénomène étant probablement lié à l'activité d'alginate lyases endogènes de l'algue, il est inévitable lors de l'extraction industrielle des alginates. Les résultats ont cependant montré que la qualité des alginates pourrait être préservée avec des extractions de courte durée (<1,5 h dans le cas de l'algue *Laminaria digitata*).

Deux paramètres jouent un rôle significatif dans les rendements d'extraction et la déstructuration des particules d'algue au cours de l'étape de carbonatation, l'agitation et la taille initiale des algues. Ainsi, en travaillant sur des morceaux d'algue de petite taille et à forte agitation, la durée d'extraction peut être fortement réduite, tout en conservant un rendement maximum.

Un travail original sur les tissus médullaire et cortical de *Laminaria digitata* a permis d'estimer les rendements d'extraction relatifs à chaque partie, et de mettre en évidence des cinétiques d'extraction différentes.

L'ensemble de ces résultats a été pris en compte pour la construction d'un modèle prédictif pour la cinétique d'extraction des alginates de *Laminaria digitata*. Le modèle proposé est basé sur le principe d'une réaction fluide-particule, avec une taille de particule décroissante directement reliée aux rendements d'extraction relatifs à la médulla et au cortex. Ce nouveau modèle permet de prédire assez précisément le temps d'extraction nécessaire pour atteindre le rendement maximum sur un large domaine de niveau d'agitation et de taille initiale des morceaux d'algue.

Finalement, les résultats obtenus dans ce chapitre peuvent être synthétisés de la manière suivante : pour prévenir la dégradation des alginates au cours de la réaction de carbonatation, il faut diminuer la durée d'extraction, et pour cela il faut une agitation intense et des morceaux d'algue de taille réduite. Le nouveau modèle proposé pour la cinétique d'extraction de l'alginate de *Laminaria digitata* pourrait constituer un outil d'aide à l'optimisation du procédé batch. Cependant, l'utilisation d'un nouveau procédé plus adapté est à envisager. La possibilité de réaliser l'étape de carbonatation par extrusion réactive est étudiée dans le chapitre qui suit.

CHAPITRE 3 : ETUDE DE L'ETAPE DE CARBONATATION PAR EXTRUSION REACTIVE

1. Introduction

Les résultats obtenus suite à l'étude de l'étape de carbonatation en batch peuvent se résumer comme suit : pour prévenir la dégradation des alginates au cours de la réaction de carbonatation, il convient de diminuer la durée d'extraction, ce qui nécessite une agitation intense et des morceaux d'algue de taille réduite. D'un point de vue industriel, découper finement les algues et fournir un mélange intense constant n'est pas envisageable avec les installations batch actuelles. Le recours à un nouveau procédé plus adapté et plus performant doit alors être envisagé. L'extrusion réactive présente les qualités requises de déstructuration et de mélange.

L'objectif central de ce chapitre est d'étudier la possibilité de conduire l'étape de carbonatation de l'algue *Laminaria digitata* par extrusion réactive. L'analyse du procédé comporte une partie expérimentale et une partie théorique. Ainsi, après une première partie consacrée à l'exposition des matériels et méthodes, le chapitre est organisé en deux grandes parties :

➤ *Etude expérimentale*

L'étude expérimentale débute par un travail d'optimisation du procédé au travers d'un plan d'expérience et d'une synthèse des connaissances acquises sur le procédé. Une étude comparative des procédés batch et d'extrusion réactive pour réaliser la phase de carbonatation de l'algue *Laminaria digitata* est ensuite proposée, afin de mettre en évidence les gains apportés par l'extrusion par rapport au procédé batch.

➤ *Etude théorique*

Faisant suite aux travaux expérimentaux, il convient de proposer un outil de modélisation du procédé basé sur une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu au sein de l'extrudeur. L'approche par l'analyse de la distribution des temps de séjour a été choisie pour construire ce modèle. Un premier volet est donc proposé pour simuler la distribution des temps de séjour en extrudeur bi-vis co-rotatives à partir des paramètres du procédé et des paramètres géométriques. La structure de ce premier volet du modèle est tout d'abord détaillée, suivie par des simulations destinées à illustrer les possibilités qu'il offre. Des expériences de validation sont présentées en dernière partie afin de tester sa justesse et sa robustesse. Le modèle global du procédé reste à ce jour à finaliser : les compléments à apporter et une ébauche de la structure finale envisagée pour le modèle sont présentés.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matière première : l'algue *Laminaria digitata*

L'ensemble des expériences d'extraction par extrusion ou en batch présentées dans ce chapitre a été mené sur des frondes de *Laminaria digitata*. Les détails concernant la récolte, le mode de conservation et le stockage ont été exposés dans le chapitre précédent (cf. Chapitre 2 §2.1).

Pour les essais de ce chapitre, la quantité d'algue utilisée est beaucoup plus importante que pour les essais batch du Chapitre 2. Les algues n'ont pas pu être découpées manuellement et l'opération a été réalisée à l'aide d'une séparatrice (LIMA RM70S), qui a permis d'obtenir des morceaux d'algues de taille comprise entre 5mm² et 5cm² (déterminé par analyse d'image, cf. Chapitre 2 §2.5.). Les morceaux d'algues ont ensuite été stockés dans une solution de formol à environ 2% en attendant leur utilisation. Pour chaque séance de découpage avec la séparatrice, plusieurs dizaines de frondes de *Laminaria digitata* ont été découpées, afin d'éviter les problèmes d'hétérogénéité de la teneur en alginate en fonction des frondes ou des parties des frondes considérées (cf. Chapitre 1 §1.2.3.3).

2.2. Protocole d'extraction des alginates

Le protocole d'extraction utilisé pour l'ensemble des extractions par extrusion réactive ou en batch est une adaptation en laboratoire de la méthode dite « directe » utilisée en industrie pour l'espèce *Laminaria digitata* (cf Chapitre 1 §1.5.2).

2.2.1. Extraction en batch

Le protocole d'extraction utilisé pour les essais en batch a été décrit en détails dans le chapitre précédent (Chapitre 2 §2.2.2). En résumé, les étapes successives sont les suivantes :

- rinçage des algues à l'eau distillée pour éliminer le formol,
- acidification dans un bain de H₂SO₄ à 0,5 N pendant au moins une nuit,
- rinçage à l'eau distillée pour éliminer l'excès d'acide,
- carbonatation dans un bain de Na₂CO₃ sous agitation (agitateur magnétique et barreau aimanté), la concentration et la durée de carbonatation étant adaptées en fonction des essais,
- séparation solide/liquide par centrifugation et/ou filtration pour récupérer la solution d'alginate de sodium,
- précipitation de l'acide alginique par ajout de H₂SO₄ (pH<2),
- séchage et broyage de l'acide alginique.

2.2.2. Extraction par extrusion réactive

L'extraction par extrusion réactive des alginates de *Laminaria digitata* reprend exactement les mêmes étapes que la méthode « directe » de l'extraction en batch. L'ensemble

des étapes suit le même protocole, excepté la carbonatation qui est réalisée par extrusion réactive (cf. Figure 60).

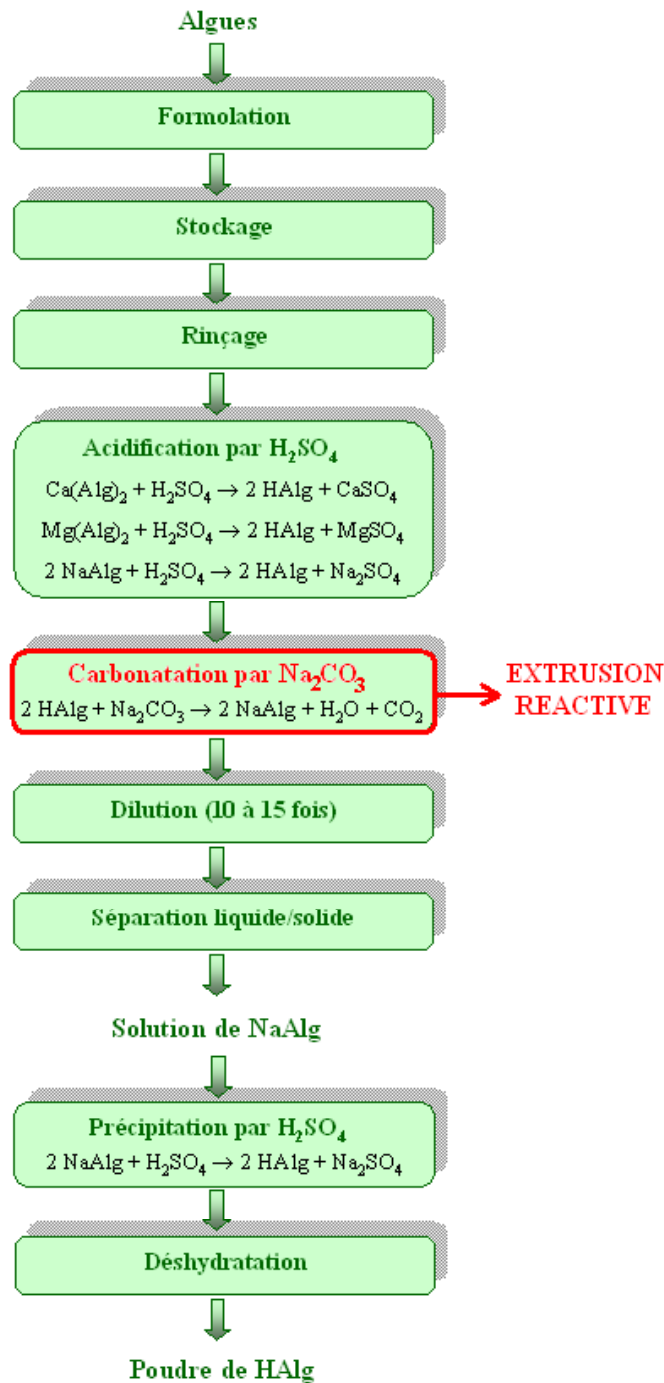


Figure 60. Description des étapes du procédé d'extraction des alginates par extrusion réactive.

2.2.2.1. Extrudeur

L'ensemble des essais a été réalisé avec un extrudeur bi-vis co-rotatives et co-pénétrantes Clextral BC21. Quelques photographies du dispositif d'extrusion sont présentées Figure 61. L'extrudeur se compose des éléments suivants :

- une trémie d'alimentation en matière solide équipée d'une pompe doseuse,
- un entonnoir pour guider la matière solide dans le fourreau,
- deux vis parallèles co-rotatives et interpénétrées,
- un fourreau régulé thermiquement grâce à 8 anneaux chauffants et un système de refroidissement par circulation d'eau,
- une armoire de commande permettant de commander la vitesse de rotation des vis, la pompe doseuse et la température du fourreau.

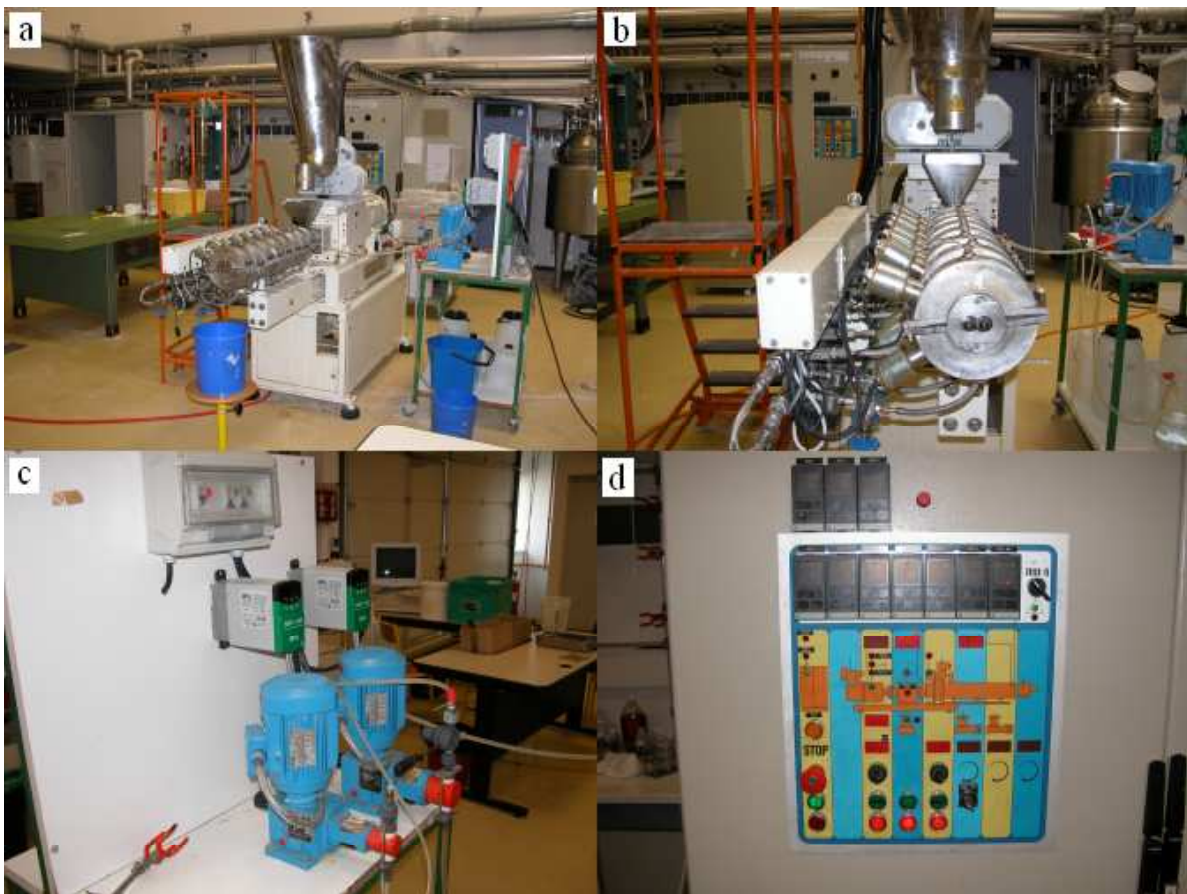


Figure 61. Photographies de l'extrudeur BC21. (a) vue d'ensemble du dispositif ; (b) vue de face du fourreau ; (c) pompes externes; (d) tableau de commande.

2.2.2.2. Pompe doseuse et pompes externes

Le réglage du débit délivré par la pompe doseuse pour la matière solide se fait au niveau du tableau de commande à l'aide d'une molette dont l'indice varie de 0 à 100. Deux modes de fonctionnement peuvent être sélectionnés, « vitesse lente » et « vitesse rapide », suivant la gamme de débit souhaitée. Un étalonnage a été réalisé pour chacun de ces deux modes pour

chaque lot d'algues prédécoupées par la séparatrice. Un exemple de courbes est présenté Figure 62. On constate que la relation entre débit et indice est bien linéaire pour notre matière première (algues prédécoupées). A noter qu'un système de brumisation a dû être mis en place au-dessus de la trémie, afin d'éviter que les algues ne se déshydratent au cours des essais. Cela est en effet indispensable pour que le réglage du débit ne soit pas faussé. Le débit de brumisation a été fixé à environ $0,5 \text{ L.h}^{-1}$.

L'alimentation en phase liquide de l'extrudeur est réalisée à l'aide de pompes externes : deux pompes volumétriques ont été utilisées en fonction des gammes de débits ($0\text{-}2 \text{ kg.h}^{-1}$ et $0\text{-}12 \text{ kg.h}^{-1}$). Le réglage du débit se fait à l'aide d'une molette dont l'indice varie de 0 à 10. Les deux pompes ont donc été étalonnées avec de l'eau. Les courbes d'étalonnage sont présentées Figure 63. A noter que les essais d'extrusion ne sont pas menés avec de l'eau mais avec des solutions de Na_2CO_3 de différentes concentrations. Les petits écarts de débits liés au changement de solution ont été négligés (la viscosité reste la même), et la courbe d'étalonnage établie pour l'eau a été utilisée pour toutes les solutions réactives.

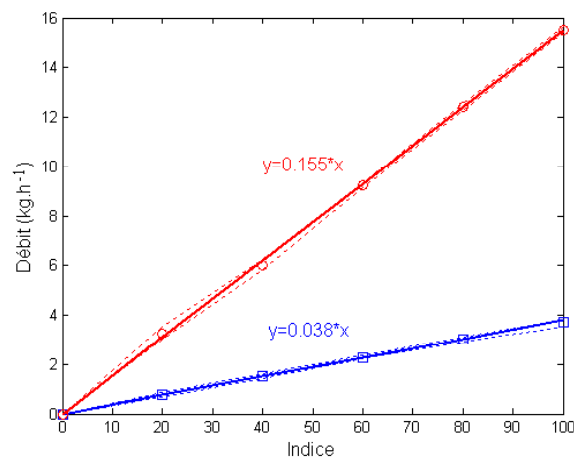


Figure 62. Exemple de courbes d'étalonnage de la pompe doseuse pour l'alimentation en algues de l'extrudeur : (□) vitesse lente ; (O) vitesse rapide. Les traits pointillés correspondent aux intervalles de confiance à 95% et les traits pleins correspondent aux régressions linéaires dont les résultats sont indiqués sur le graphe.

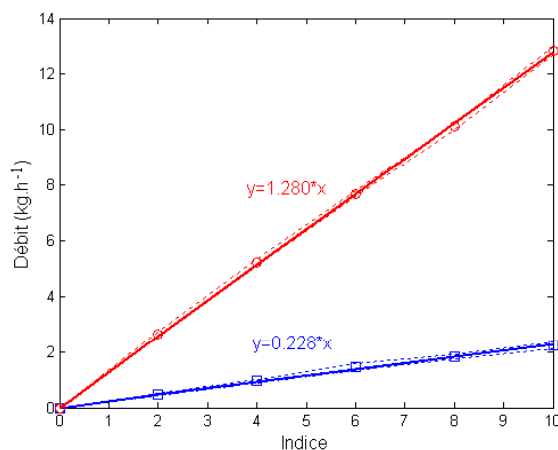


Figure 63. Courbes d'étalonnage des pompes externes pour l'alimentation en phase liquide de l'extrudeur : (□) pompe $0\text{-}2 \text{ kg.h}^{-1}$; (O) pompe $0\text{-}12 \text{ kg.h}^{-1}$. Les traits pointillés correspondent aux intervalles de confiance à 95% et les traits pleins correspondent aux régressions linéaires dont les résultats sont indiqués sur le graphe.

2.2.2.3. Profils de vis

Différents profils de vis ont été utilisés, allant d'un profil très simple à pas de vis décroissant, jusqu'au profil le plus complexe avec plusieurs zones de blocs malaxeurs et de contre-filets. L'ensemble des profils de vis mentionnés dans ce chapitre sont décrits en détail Figure 64 et Tableau 20. A noter que les profils p_1 et p_5 ont été intégrés dans le plan d'expérience présenté §3.

La nomenclature utilisée pour désigner les éléments de vis est la suivante. Par exemple pour C2F 25/50, C2F désigne le type d'élément, ici un élément à pas direct autonettoyant à deux filets, le chiffre 25 désigne le pas de vis en mm, et le chiffre 50 désigne la longueur de l'élément en mm. Les différents types d'éléments cités dans ce document sont :

- T2F : élément à pas direct trapézoïdal à deux filets,
- C2F : élément à pas direct autonettoyant à deux filets,
- MAL2 : élément malaxeur bi-lobes,
- C2FC : contre-filet (élément à pas inverse) à deux filets.

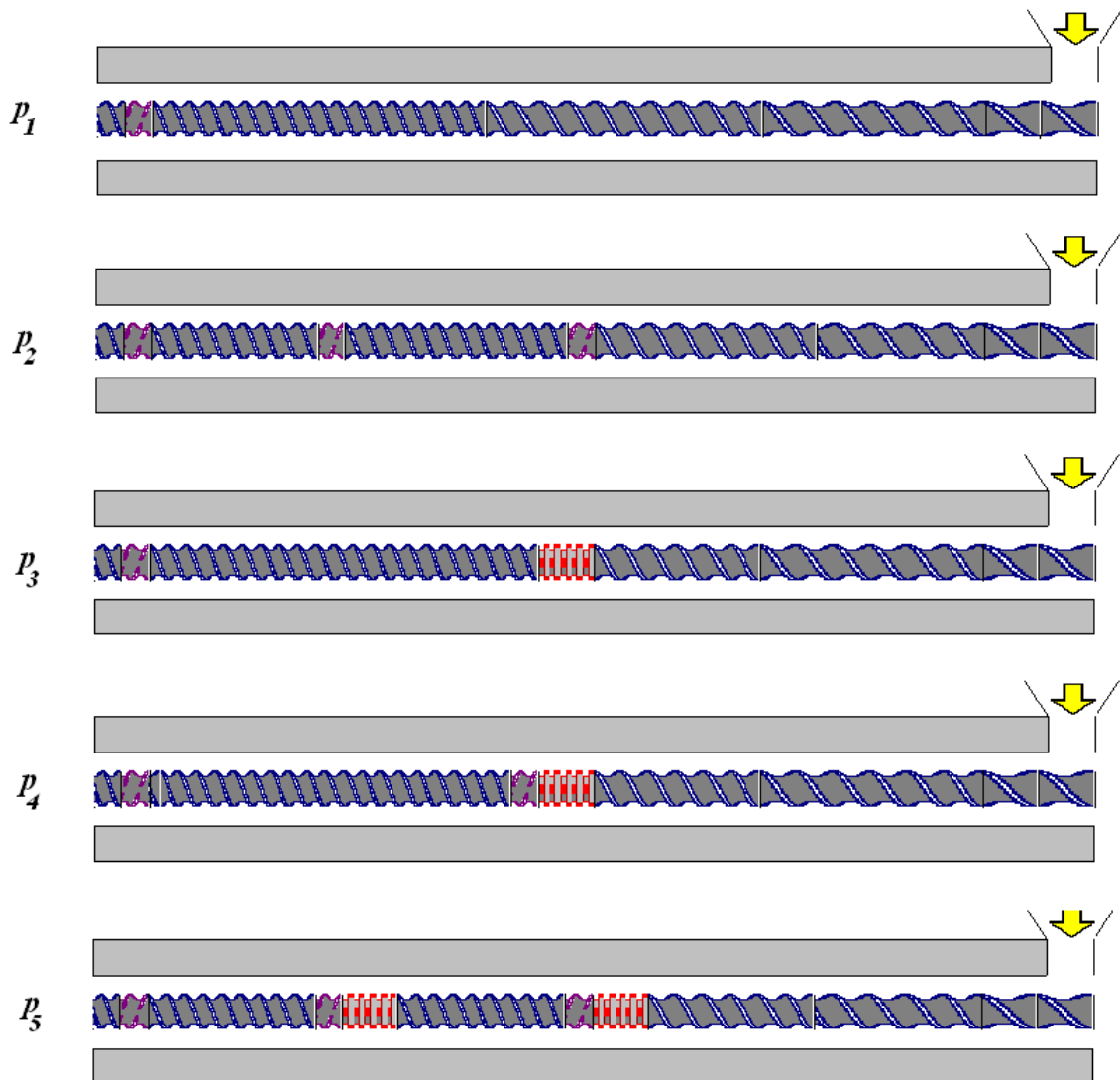


Figure 64. Description schématique des profils de vis p_1 à p_5 .

Tableau 20. Eléments de vis composant les profils p_1 à p_5 .

N° profil	Eléments de vis composant le profil
p_1	T2F 50/50 ; C2F 50/50 ; C2F 200/33,3 ; C2F 250/25 ; C2F 300/16,6 ; C2FC 25/16,6 ; C2F 25/16,6
p_2	T2F 50/50 ; C2F 50/50 ; C2F 150/33,3 ; C2F 200/25 ; C2FC 25/16,6 ; C2F 200/16,6 ; C2FC 25/16,6 ; C2F 150/16,6 ; C2FC 25/16,6 ; C2F 25/16,6
p_3	T2F 50/50 ; C2F 50/50 ; C2F 200/33,3 ; C2F 150/25 ; MAL2 50/90° ; C2F 350/16,6 ; C2FC 25/16,6 ; C2F 25/16,6
p_4	T2F 50/50 ; C2F 50/50 ; C2F 200/33,3 ; C2F 150/25 ; MAL2 50/90° ; C2FC 25/16,6 ; C2F 325/16,6 ; C2FC 25/16,6 ; C2F 25/16,6
p_5	T2F 50/50 ; C2F 50/50 ; C2F 150/33,3 ; C2F 150/25 ; MAL2 50/-25,7° ; C2FC 25/16,6 ; C2F 150/16,6 ; MAL2 50/-25,7° ; C2FC 25/16,6 ; C2F 150/16,6 ; C2FC 25/16,6 ; C2F 25/16,6

2.2.2.4. Filières

Deux filières en Altuglas (polyméthacrylate de méthyle) ont spécialement été fabriquées pour l'extrusion des algues. L'Altuglas est un matériau translucide qui permet de visualiser l'écoulement dans la filière. Les deux filières ont été conçues de la même façon (seul le diamètre de la section cylindrique diffère) : une première section en « 8-0 » permet de concentrer les deux écoulements issus des vis en un seul ; la seconde section est un cylindre de longueur 5 cm et de diamètre 3 ou 4 mm. La Figure 65 détaille la géométrie de ces deux filières.

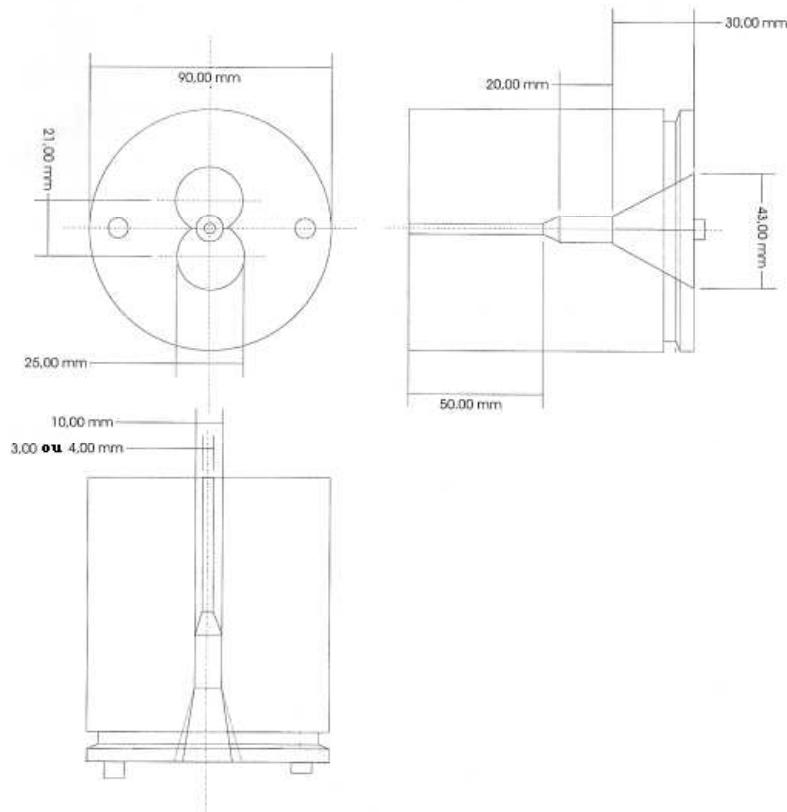


Figure 65. Géométrie des filières utilisées pour l'extrusion des algues.

2.2.2.5. Température du fourreau

Les alginates commençant à se dégrader à une température de 40°C, la température du fourreau a été réglée à 20°C pour l'ensemble des essais de carbonatation par extrusion. La température mesurée en sortie de filière est de à 20°C (à 0,5°C près). A noter que cette régulation a été mise en place dans cette thèse afin de maîtriser les conditions expérimentales mais qu'elle n'est pas indispensable. Ainsi, dans l'optique d'une application à l'échelle industrielle, le coût engendré par la régulation thermique en extrusion serait économisé.

2.3. Détermination du rendement d'extraction

Les rendements d'extraction ont été déterminés suivant les méthodes gravimétrique et PHMB qui ont été exposées au Chapitre 2 §2.3.

2.4. Caractérisation des produits obtenus

2.4.1. Détermination de la pureté et caractérisation rhéologique

Les méthodes de caractérisation rhéologique des alginates obtenus et de détermination de leur pureté ont été présentées au Chapitre 2 §2.6 et §2.4 respectivement.

2.4.2. Blancheur de la poudre d'acide alginique

La blancheur des échantillons de poudre d'acide alginique a été mesurée par spectrocromimétrie. Un spectrocromimètre mesure la réflectance spectrale de l'échantillon à différentes longueurs d'onde dans la partie visible du spectre. La couleur de l'échantillon est caractérisée par des valeurs numériques suivant les normes internationales. Différents espaces de couleur existent : $L^*a^*b^*$, Yxy et L^*C^*h . Le système $L^*a^*b^*$ (le CIELAB) a été adopté par la CIE (Compagnie Internationale d'Eclairage) en 1976. Il est actuellement l'un des plus utilisés pour mesurer les couleurs dans de nombreux domaines. Dans l'espace $L^*a^*b^*$ (Figure 66), L^* représente la clarté, et a^* et b^* sont les coordonnées de chromaticité qui indiquent le sens des couleurs : $+a^*$ va vers le rouge, $-a^*$ va vers le vert, $+b^*$ va vers le jaune et $-b^*$ va vers le bleu. La valeur de L^* varie de 0% pour le noir à 100% pour le blanc.

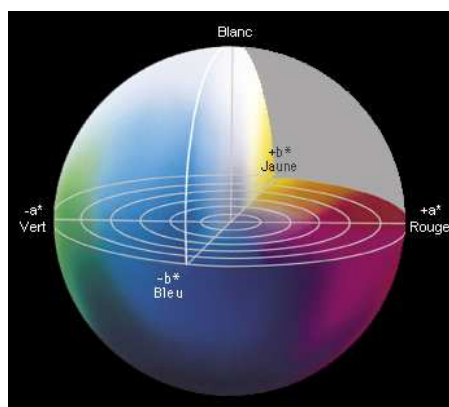


Figure 66. Espace colorimétrique $L^*a^*b^*$.

Dans ce travail de thèse, les mesures de spectrocolorimétrie ont été réalisées à l'aide d'un spectrocolorimètre Minolta CM-500 (illuminateur type D65, observateur standard 10°, 3 éclairs par mesure). L'appareil a été calibré avec des étalons : un piège à lumière pour le calibrage du noir ($L^*=0\%$) et une céramique blanche pour le calibrage du blanc ($L^*=100\%$). Les mesures ont été faites en plaçant la poudre d'acide alginique dans une capsule transparente de 5 cm de diamètre et 5 mm d'épaisseur. La valeur appelée blancheur dans la suite du document correspond au pourcentage de clarté L^* mesuré.

2.5. Distribution des temps de séjour (DTS)

La distribution des temps de séjour est une grandeur importante en extrusion car elle permet de caractériser l'écoulement (cf. Chapitre 1 §2.4.1). La DTS d'un système est déterminée en mesurant sa réponse suite à l'application d'un signal en entrée, généralement une impulsion (type Dirac).

2.5.1. Choix du traceur et mise au point de la méthode de détection

Pour l'ensemble des essais de DTS présentés dans ce document, un colorant alimentaire rouge (rouge Ponceau - E124) a été utilisé comme traceur. Ce choix résulte de la prise en compte des contraintes liées à la matière première et de la volonté de pouvoir utiliser des techniques de détection simples.

Le colorant rouge E124 est facilement dosable en solution aqueuse par spectrophotométrie, son pic d'absorbance se situant à une longueur d'onde de 507 nm. Le principe de mesure envisagé pour chaque échantillon d'extrudat a donc été le suivant :

- dilution d'une masse connue de l'échantillon d'extrudat dans un volume connu d'eau,
- séparation solide-liquide pour supprimer les particules d'algue,
- mesure de l'absorbance à 507 nm du surnageant pour déterminer la concentration en colorant.

Pour valider ce protocole, il faut établir une courbe d'étalonnage absorbance-concentration pour le colorant, vérifier que le colorant peut aisément être extrait en quasi-totalité de l'extrudat et que la présence de carbonate de sodium et d'alginate de sodium ne perturbe pas la mesure (pas d'interaction entre le colorant et la matière). On fera d'autre part l'hypothèse que le colorant est représentatif de l'écoulement du mélange algue-solution de carbonate de sodium.

2.5.1.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été établie en suivant le protocole de traitement des échantillons d'extrudat. Pour chaque point, une réaction de carbonatation a été menée en batch en présence de colorant : 5 g d'algues acidifiées dans 100 mL de Na_2CO_3 à 4% avec 0.1 mL de colorant à 1, 2, 3, 4 ou 5 g.L^{-1} . Une fois la carbonatation terminée, l'échantillon a été dilué dans 100 mL d'eau puis centrifugé à 10 000 g pendant 10 min. Le surnageant a été récupéré et son absorbance à 507 nm a été mesurée. La courbe d'étalonnage obtenue est présentée Figure 67.

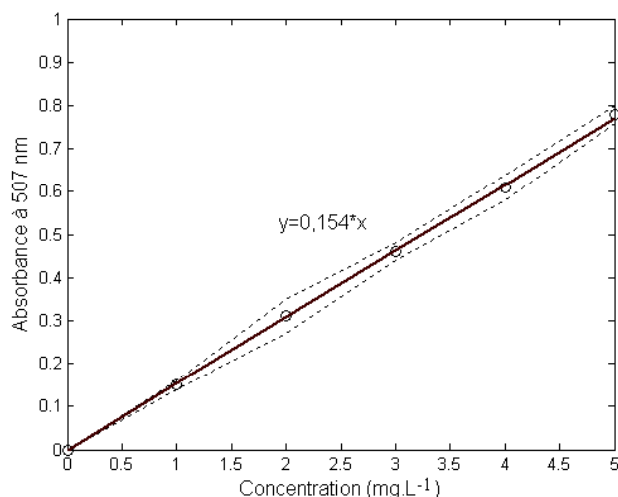


Figure 67. Courbe d'étalonnage pour le dosage du colorant rouge E124 par spectrophotométrie. Les traits pointillés correspondent aux intervalles de confiance à 95% et le trait plein correspond à la régression linéaire dont le résultat est indiqué sur le graphe.

2.5.1.2. Récupération du colorant et interaction colorant-mélange réactionnel

Afin de vérifier que le protocole de traitement des échantillons permet de récupérer la quasi-totalité du colorant, des essais de carbonatation ont été menés en batch en présence de colorant. Pour chaque essai, 50 g d'algues acidifiées ont été plongés dans 1 L de Na_2CO_3 à 4% avec 1 mL de colorant à 2 g.L^{-1} . La carbonatation a été conduite sous agitation (500 rpm) jusqu'à atteindre le rendement maximum (durée d'environ 60 min). Le mélange a été dilué dans 1 L d'eau puis centrifugé à 10 000 g pendant 10 min. Le volume de surnageant récupéré a été mesuré puis un échantillon a été prélevé pour une mesure d'absorbance à 507 nm. La courbe d'étalonnage a permis de déduire la concentration en colorant correspondante (Figure 67). Ainsi la quantité de colorant récupérée dans le surnageant a pu être déterminée. Cet essai a été réalisé en triplicat. Les résultats sont présentés dans le Tableau 21.

On constate une légère perte de colorant de 3,2% en moyenne par rapport à la masse initiale introduite. La quantité perdue étant minime, il apparaît qu'il n'existe pas d'interaction entre le colorant et le mélange réactionnel. Cette constatation n'est valable qu'en batch mais on fera l'hypothèse qu'elle peut être transposée en extrusion.

Finalement, le protocole de détection du colorant testé a donc été retenu pour l'ensemble des mesures de DTS.

Tableau 21. Résultats des essais de validation du protocole de détection du colorant pour les DTS.

N° essai	1	2	3	Moyenne
Masse initiale de colorant introduite (mg)	2	2	2	
Volume de surnageant récupéré (L)	1,61	1,75	1,69	
Concentration en colorant du surnageant (mg.L^{-1})	1,19	1,12	1,14	
Masse de colorant récupérée dans le surnageant (mg)	1,92	1,96	1,93	
% perte	4,0	2,0	3,5	3,2

2.5.2. Mode opératoire

Plusieurs essais ont été nécessaires pour définir le mode opératoire pour la mesure des DTS. Le protocole finalement adopté est le suivant :

- à $t=0$, 1 mL de solution de colorant E124 à 2 g.L^{-1} est injecté au niveau de la zone d'alimentation de l'extrudeur à l'aide d'une seringue et d'une aiguille,
- entre $t=20 \text{ s}$ et $t=500 \text{ s}$, l'extrudat est récupéré en totalité en sortie d'extrudeur en plusieurs échantillons, chaque échantillon correspondant à une durée de 10 s,
- la masse m_i de chaque échantillon i est mesurée puis une masse m'_i est prélevée après homogénéisation et diluée dans un volume d'eau V_i ,
- les solutions sont laissées sous agitation quelques minutes puis centrifugées à $10\,000 \text{ g}$ pendant 10 min (centrifugeuse Jouan KR22i),
- les surnageants sont récupérés et leur absorbance à 507 nm est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre (UV/visible Unicam UV2).

La courbe d'étalonnage (Figure 67) permet de déterminer la concentration en colorant C_i de chaque surnageant. La masse M_i de colorant contenue dans chaque échantillon i de départ est ensuite calculée suivant l'Equation 39.

$$M_i = C_i \cdot V_i \cdot \frac{m_i}{m'_i} \quad \text{Equation 39}$$

La courbe de DTS est tracée sous la forme $M_i=f(t)$. La borne supérieure de chaque intervalle de temps de 10 s a été choisi comme abscisse correspondant à l'ordonnée M_i .

A noter que les contraintes pratiques n'ont pas permis de réaliser une injection parfaitement instantanée. Cependant, le temps nécessaire à l'injection du colorant ayant été estimé à environ deux secondes, on fera l'approximation d'un signal de type Dirac.

3. Pré-optimisation de l'étape de carbonatation par extrusion réactive

Dans cette partie, un travail d'optimisation du procédé est présenté. Les objectifs ont été de définir le domaine de fonctionnement et de déterminer, à l'intérieur de ce domaine, la zone ou les points de fonctionnement optimaux.

La première approche adoptée pour ce travail a été d'utiliser la méthodologie des plans d'expérience. Cet outil n'a pas permis d'obtenir un modèle descriptif très performant mais ces essais qui représentent un travail conséquent ont apporté une bonne connaissance du procédé et de ses limites de fonctionnement. Cette première démarche est exposée dans le paragraphe qui suit.

Dans le second paragraphe est proposée une synthèse des observations qui ont été faites lors de l'ensemble des expérimentations, qui constitue une connaissance importante acquise sur le procédé de carbonatation par extrusion réactive. Des essais complémentaires sont également présentés pour mieux cerner l'influence des facteurs influents identifiés suite à l'analyse du plan d'expérience.

3.1. Plan d'expérience

La première partie du travail a consisté à définir les réponses à prendre en compte, les facteurs présentant des effets significatifs et définir au mieux les bornes du domaine expérimental.

3.1.1. Facteurs influents et réponses

La concentration en Na_2CO_3 de la solution réactive et la vitesse de rotation des vis se sont naturellement imposés comme des facteurs à considérer. Suite à quelques essais préliminaires, l'importance du ratio entre les débits d'algue et de solution réactive a été mise en évidence. C'est donc sous forme de ratio que les débits ont été insérés dans le plan d'expérience. Le débit global a également été retenu afin de pouvoir étudier l'influence du remplissage de l'extrudeur. Concernant le profil des vis, il s'agit d'étudier l'influence d'un profil plus ou moins restrictif. La température du fourreau n'a pas été retenue comme facteur puisqu'elle a été réglée à 20°C pour l'ensemble des essais. De même, une seule géométrie de filière ayant été utilisée, ce facteur n'a pas été intégré au plan d'expérience. Finalement, les facteurs retenus ont été les suivants :

- la concentration en réactif (Na_2CO_3) C ,
- la vitesse de rotation des vis N ,
- le rapport des débits d'algue et de solution réactive $r=Q_a/Q_s$,
- le débit global $Q=Q_a+Q_s$,
- le profil des vis p .

Les expressions des débits d'algue Q_a et de solution réactive Q_s en fonction de Q et r sont données Equations 40 et 41 respectivement.

$$Q_a = \frac{r \cdot Q}{1+r} \quad \text{Equation 40}$$

$$Q_s = \frac{Q}{1+r} \quad \text{Equation 41}$$

Les réponses prises en compte sont basées sur les critères industriels d'efficacité du procédé : le rendement d'extraction (rendement PHMB) et la qualité de l'alginate obtenu, plus précisément sa viscosité intrinsèque, sa pureté et sa blancheur.

3.1.2. Bornes du domaine expérimental

Une fois les facteurs et les réponses du plan d'expérience déterminés, il a fallu définir les bornes du domaine expérimental. Ce travail s'est avéré complexe. En effet, lorsque les conditions nécessaires ne sont pas réunies pour que la réaction se mette en place correctement, les morceaux d'algues ne sont pas suffisamment déstructurés et la filière est rapidement bouchée. Dans ce cas, l'extrudat ne peut pas être recueilli et la réponse du système ne peut pas être déterminée. C'est la possibilité de recueillir un extrudat de façon continue qui a été retenue comme critère de définition des limites de fonctionnement du procédé. Ainsi, de nombreux essais ont été menés pour déterminer ces limites de fonctionnement, qui ont permis de déterminer les bornes du domaine expérimental du plan d'expérience. Une synthèse des observations expérimentales qui ont été faites lors de ces essais est exposée dans la suite du document (§3.2). A noter qu'au cours de ces essais préliminaires, la filière de diamètre 3 mm s'est avérée trop restrictive. Même lorsque l'extrusion se déroule correctement, il arrive qu'un morceaux d'algue se présente au niveau de la filière sans avoir été totalement déstructuré. Si la filière de diamètre 4 mm laisse facilement passer le morceau, un bouchon se forme avec la filière de diamètre 3 mm. En conséquence, seule la filière de diamètre 4 mm a été retenue aussi bien pour le plan d'expérience que pour l'ensemble des essais d'extrusion présentés dans ce document.

Les bornes finalement retenues sont présentées dans le Tableau 22. Concernant le profil des vis, le niveau -1 correspond au profil le moins restrictif à savoir le profil p_1 , et le niveau +1 correspond au profil de vis le plus restrictif, à savoir le profil p_5 . Ces deux profils ont été détaillés précédemment (§2.2.2.3).

Tableau 22. Définition du plan d'expérience pour l'optimisation de la carbonatation par extrusion réactive.

		Notation	Unité	Niveau -	Niveau +
Facteurs	Vitesse de rotation des vis	N	tr.min ⁻¹	200	500
	Concentration en réactif	C	%	2	20
	Rapport Q_a/Q_s	r		1	3
	Débit global	Q	kg.h ⁻¹	2	5
	Profil des vis	p		-1 (p_1)	1 (p_5)
Réponses	Rendement d'extraction		%		
	Pureté		%		
	Viscosité intrinsèque		L.g ⁻¹		
	Blancheur		%		

3.1.3. Mise en oeuvre du plan d'expérience

Finalement, les multiples travaux préliminaires nécessaire à la définition des bornes du domaine ont amené une très bonne connaissance du procédé. Un plan factoriel réduit à deux niveaux a été choisi : plan 2^{5-1} . Cela correspond à seize expériences auxquelles ont été

ajoutées deux répétitions du point central. Le Tableau 23 présente l'ensemble des expériences planifiées ainsi que les réponses obtenues pour le rendement d'extraction, la pureté, la viscosité intrinsèque et la blancheur.

Tableau 23. Plan d'expériences et réponses obtenues.

N°essai	N (rpm)	C (%)	r	Q (kg.h ⁻¹)	p	Rendement (%)	Pureté (%)	Viscosité intrinsèque (L.g ⁻¹)	Blancheur (%)
1	500	20	1	2	1	33.8	93	0.85	84
2	500	20	1	5	-1	34.2	96	0.91	82
3	200	20	1	5	1	35.3	95	0.79	79
4	500	2	1	5	1	8	94	0.82	85
5	200	20	3	2	1	12	95	0.87	81
6	500	20	3	2	-1	11.7	96	0.89	78
7	500	20	3	5	1	11.9	93	0.82	83
8	350	11	2	3.5	-1	34.1	95	0.90	85
9	500	2	3	2	1	4.7	92	0.85	80
10	200	2	3	2	-1	4.8	93	0.84	82
11	350	11	2	3.5	1	33.6	95	0.88	78
12	200	2	1	2	1	8.3	94	0.86	84
13	200	2	1	5	-1	7.3	92	0.89	79
14	200	20	3	5	-1	12.2	95	0.84	81
15	500	2	3	5	-1	5.1	93	0.83	84
16	200	20	1	2	-1	35.1	91	0.86	82
17	200	2	3	5	1	4.8	94	0.85	80
18	500	2	1	2	-1	8.7	93	0.88	83

3.1.4. Analyse des résultats

En observant les réponses obtenues pour le plan d'expériences (Tableau 25), il apparaît tout d'abord que les réponses en pureté, viscosité intrinsèque et blancheur sont quasi-constantes sur le domaine expérimental exploré. L'analyse du plan pour ces réponses a confirmé cette constatation. Tous les indicateurs statistiques ont montré que le modèle estimé n'explique pas la variabilité de ces trois réponses, en particulier aucun effet n'a une probabilité inférieure à 0.05 et le R² ajusté vaut 0%, quelles que soient les exclusions de facteurs opérées.

Seule le rendement varie significativement en fonction des paramètres d'extrusion. Ainsi, l'analyse des résultats est présentée uniquement pour la réponse en rendement d'extraction. Le Tableau 24 présente les effets estimés et les interactions avec les intervalles de confiance à 95%. Les résultats d'analyse de variance et le graphique de Pareto sont présentés dans le Tableau 25 et la Figure 68 respectivement. La variabilité de la variable rendement est décomposée pour chacun des effets. La signification statistique de chacun des effets est testée en comparant la moyenne quadratique par rapport à une estimation de l'erreur expérimentale. Tous les indicateurs montrent que le modèle estimé n'explique pas la variabilité de rendement, en particulier aucun effet n'a une probabilité inférieure à 0.05 et le R² ajusté vaut 0%. On peut cependant observer que les effets estimés de la concentration C, du rapport des débits R et leur interaction CR sont un peu plus importants que tous les autres.

Tableau 24. Effets estimés pour le rendement.

Source	Effet (intervalle de confiance à 95%)
Moyenne	25.311 (± 121.303)
<i>N</i>	18.538 (± 269.883)
<i>C</i>	35.563 (± 269.883)
<i>r</i>	-31.688 (± 269.883)
<i>Q</i>	-18.788 (± 269.883)
<i>p</i>	16.578 (± 242.606)
<i>NC</i>	18.213 (± 269.883)
<i>Nr</i>	-18.638 (± 269.883)
<i>NQ</i>	-18.638 (± 269.883)
<i>Np</i>	18.463 (± 269.883)
<i>Cr</i>	-28.463 (± 269.883)
<i>CQ</i>	-18.463 (± 269.883)
<i>Cp</i>	18.738 (± 269.883)
<i>rQ</i>	18.988 (± 269.883)
<i>rp</i>	-18.813 (± 269.883)
<i>Qp</i>	-18.413 (± 269.883)

Tableau 25. Analyse de la variance pour le rendement.

Source	Somme des carrés	DDL	Moyenne quadratique	Ratio F	Probabilité
<i>N</i>	249.919	1	249.919	0.76	0.5432
<i>C</i>	919.776	1	919.776	2.80	0.3428
<i>r</i>	730.253	1	730.253	2.23	0.3759
<i>Q</i>	256.706	1	256.706	0.78	0.5390
<i>p</i>	247.340	1	247.340	0.75	0.5448
<i>NC</i>	241.233	1	241.233	0.74	0.5488
<i>Nr</i>	252.623	1	252.623	0.77	0.5415
<i>NQ</i>	252.623	1	252.623	0.77	0.5415
<i>Np</i>	247.901	1	247.901	0.76	0.5445
<i>Cr</i>	589.174	1	589.174	1.80	0.4081
<i>CQ</i>	247.901	1	247.901	0.76	0.5445
<i>Cp</i>	255.341	1	255.341	0.78	0.5398
<i>rQ</i>	262.200	1	262.200	0.80	0.5356
<i>rp</i>	257.389	1	257.389	0.78	0.5385
<i>Qp</i>	246.560	1	246.560	0.75	0.5453
Erreur totale	328.107	1	328.107		
Total	252.300	16			
R ²			86.9866%		
R ² ajusté (pour les DDL)			0%		
Erreur-type d'estimation			18.1137		
Erreur absolue moyenne			2.0092		

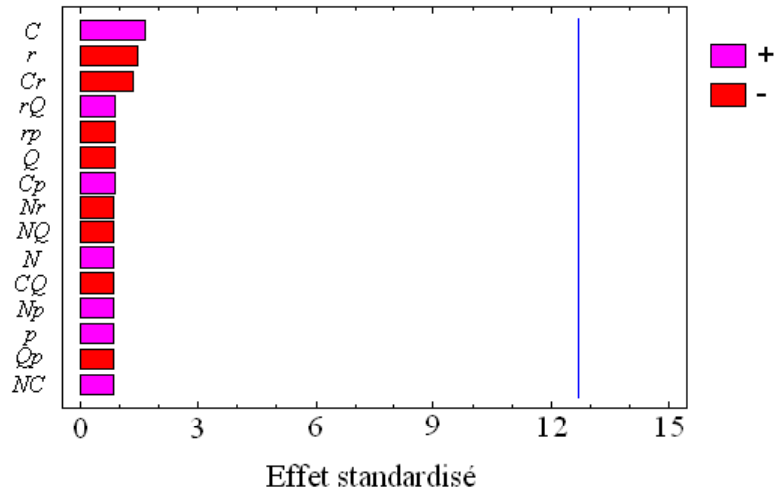


Figure 68. Graphique de Pareto standardisé pour le rendement.

L'analyse a donc été relancée après avoir exclu les trois facteurs ayant les effets estimés les plus faibles, à savoir le profil des vis p , le débit global Q et la vitesse de rotation des vis N , ainsi que les interactions associées (rp , Cp , Qp , Nr , NQ , NC , Np , CQ et rQ). Les Tableaux 26 et 27 regroupent les résultats des effets estimés et l'analyse de variance. Le graphique de Pareto est présenté Figure 69. Les trois effets restants ont des probabilités inférieures à 0.05, la concentration C , le rapport des débits r et leur interaction Cr , ce qui indique qu'ils sont significativement différents de zéro au niveau de confiance de 95%. Le R^2 ajusté indique que le modèle ajusté explique 69.14% de la variance du rendement. La concentration et le rapport entre les débits d'algue et de réactifs apparaissent comme les facteurs les plus influents. La vitesse de rotation des vis, le débit global et le profil ne sont pas influents dans le domaine exploré. La surface de réponse estimée pour le rendement en fonction de la concentration C et du rapport des débits r est présentée Figure 70. Il ressort que le rendement estimé maximum est obtenu pour la valeur la plus élevée de concentration ($C=20\%$) et la valeur la plus faible de rapport de débits ($r=1$). Ainsi, les résultats en terme de facteurs influents sont en accord avec les observations expérimentales, mais la surface de réponse pour le rendement estimé ne reflète pas tout à fait ce qui a été observé expérimentalement. Il ne s'agit cependant que d'estimations issues d'un modèle qui n'explique que partiellement la variance du rendement. Le graphe présenté Figure 71 montre d'ailleurs que les résidus ne sont pas répartis uniformément autour de 0. Cela illustre un problème de structure du modèle, avec une probable non-linéarité. Le modèle polynomial du 1^{er} degré avec interaction apparaît donc peu adapté. Ainsi, dans le paragraphe suivant est présentée une étude du procédé facteur par facteur afin de mieux cerner leur influence et les éventuelles non-linéarités.

Tableau 26. Effets estimés pour le rendement après exclusion de p , Q et N .

Source	Effet (intervalle de confiance à 95%)
Moyenne	17.1913 (± 1.7030)
C	17.2929 (± 3.6281)
r	-13.4179 (± 3.6281)
Cr	-10.1929 (± 3.6281)

Tableau 27. Analyse de la variance pour le rendement après exclusion de p , Q et N .

Source	Somme des carrés	DDL	Moyenne quadratique	Ratio F	Probabilité
C	1104.940	1	1104.940	22.72	0.0004
r	665.232	1	665.232	13.68	0.0027
Cr	383.883	1	383.883	7.89	0.0148
Erreur totale	632.264	13	48.6357		
Total	2521.300	16			
R^2		74.9331%			
R^2 ajusté (pour les DDL)		69.1361%			
Erreur-type d'estimation		6.9739			
Erreur absolue moyenne		3.9197			

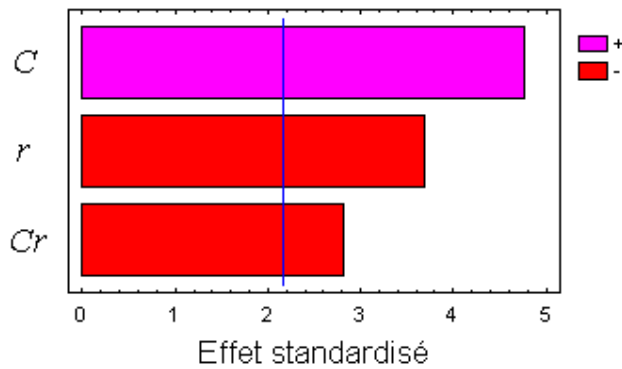


Figure 69. Graphique de Pareto standardisé pour le rendement après exclusion de p , Q et N .

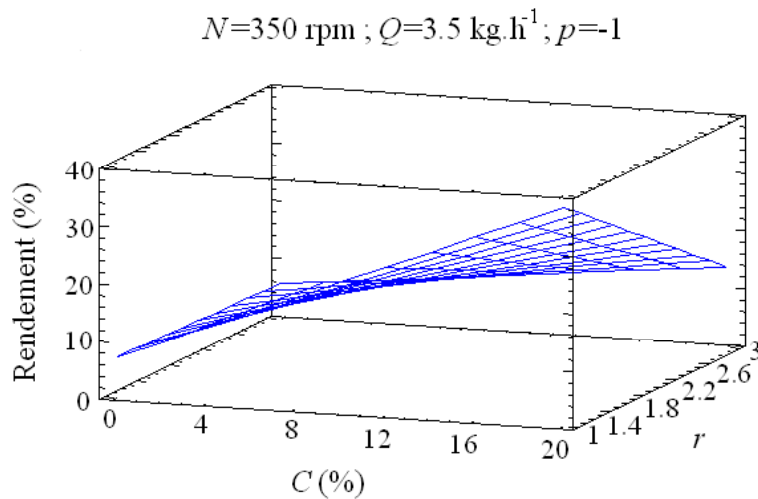


Figure 70. Surface de réponse estimée pour le rendement en fonction de C et de r .

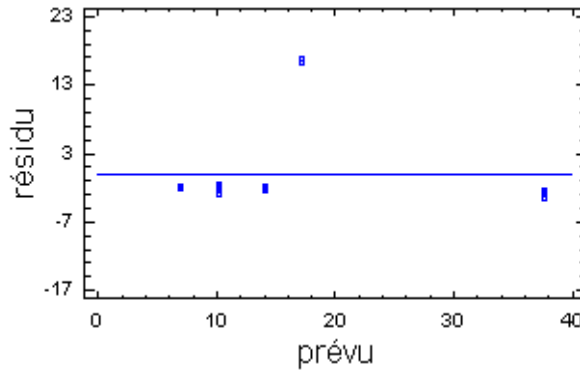


Figure 71. Graphe des résidus pour le rendement.

3.2. Etude facteur par facteur du procédé de carbonatation des algues par extrusion réactive

Au cours des nombreuses expérimentations réalisées pour définir le plan d'expérience puis le mettre en oeuvre, beaucoup d'informations ont été collectées sur le procédé de carbonatation des algues par extrusion réactive. Quelques éléments ont déjà été exposés dans la partie précédente. Dans cette partie, nous nous proposons de faire une synthèse de ces observations expérimentales qui constituent une connaissance acquise sur le procédé.

Des essais complémentaires ont également été menés suite à l'analyse du plan d'expérience pour obtenir des informations supplémentaires quand à l'impact des deux facteurs identifiés comme influents sur le rendement d'extraction, la concentration C et le rapport des débits r , et d'éventuelles non-linéarités.

Cette partie est organisée autour des différents critères d'efficacité pour l'extraction des alginates : le rendement d'extraction, la qualité rhéologique, la pureté et la blancheur du produit.

3.2.1. Propriétés rhéologiques, pureté et blancheur

Les résultats du plan d'expérience ont montré que la viscosité intrinsèque, la pureté et la blancheur des alginates extraits par extrusion réactive sont uniformes sur l'ensemble du domaine de fonctionnement du procédé. La viscosité intrinsèque a une valeur moyenne de 0.8572 L.g^{-1} ($\pm 0.0314 \text{ L.g}^{-1}$) ce qui correspond à une masse moléculaire moyenne de 106624 Da ($\pm 3457 \text{ Da}$). La pureté est toujours supérieure à 90% quelles que soient les conditions d'extrusion (valeur moyenne : $93.8\% \pm 1.4\%$) et la blancheur a une valeur moyenne de 81.7% ($\pm 2.3\%$). L'étude comparative des propriétés des alginates issus du procédé batch, du procédé d'extrusion réactive et des produits commerciaux présentée dans la suite du document (§4) montre que ces valeurs moyennes de viscosité intrinsèque, de pureté et de blancheur caractérisent un alginate de haute qualité. A noter que le gain de qualité par rapport aux alginates commerciaux est à relativiser. En effet, les alginates commerciaux sont produits à partir d'un mélange de plusieurs espèces d'algue alors que dans cette thèse les essais en batch et en extrusion réactive ont été menés uniquement sur l'espèce *Laminaria digitata*.

3.2.2. Rendement d'extraction

Contrairement à la viscosité intrinsèque, à la pureté et à la blancheur, le rendement d'extraction varie en fonction des conditions d'extrusion. La synthèse des observations pour le rendement d'extraction est donc organisée autour des différents paramètres qui ont été étudiés : la concentration en réactif, les débits d'algue et de solution réactive, le débit global, la vitesse de rotation des vis, le profil des vis et la géométrie de la filière.

3.2.2.1. Concentration en réactif

La concentration en Na_2CO_3 de la solution réactive est évidemment un facteur limitant. La surface de réponse estimée pour le rendement obtenue suite au plan d'expérience (Figure 70) montrait une augmentation continue du rendement avec la concentration. Or, ce n'est pas ce que l'on peut observer expérimentalement. Il existe en réalité une concentration minimale à fournir pour que la réaction ait lieu dans des conditions optimales et que le rendement soit maximum.

La Figure 72 présente l'évolution du rendement d'extraction obtenu lors de différents essais d'extrusion en fonction de la concentration en Na_2CO_3 et du rapport entre les débits d'algue et de solution. Ces essais ont été menés avec une vitesse de rotation des vis $N=300$ rpm, un débit global $Q=2 \text{ kg.h}^{-1}$ et le profil de vis p_1 . A noter que le lot d'algue utilisé pour ces essais n'est pas le même que celui utilisé dans le plan d'expérience, pouvant conduire à des différences de rendement d'extraction moyen.

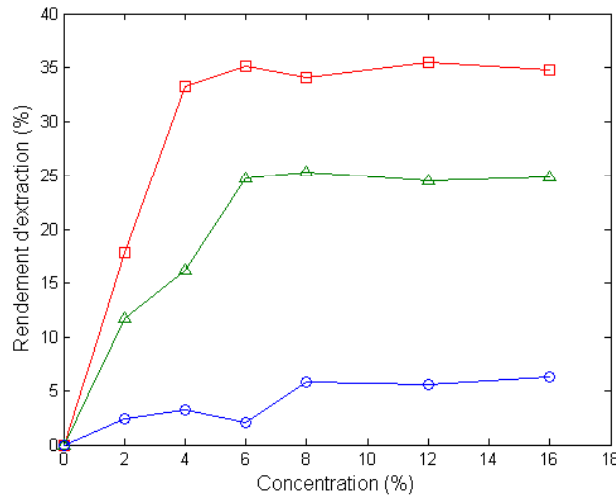


Figure 72. Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration en Na_2CO_3 de la solution réactive pour des essais de carbonatation par extrusion avec différents ratios $r=Q_a/Q_s$: () $r=1$; (Δ) $r=2$; (\circ) $r=3$.

On constate tout d'abord l'importance de la valeur du ratio $r=Q_a/Q_s$ pour l'efficacité de l'opération d'extrusion. Le rendement maximum est obtenu pour $r=1$, avec une valeur proche de 35%. Nous reviendrons plus précisément sur l'influence du ratio r ultérieurement. On remarque également que pour un ratio r donné, il existe une concentration seuil au-delà de laquelle le rendement maximum est atteint. Ces concentrations seuil sont proches de 4, 6 et 8% respectivement pour $r=1$, $r=2$ et $r=3$. Les concentrations seuil sont effectivement dépendantes des débits d'algue et de solution réactive et les fourchettes de valeur obtenues correspondent aux quantités de réactif nécessaires selon la stœchiométrie. Si l'on considère un

rendement d'extraction de 40%, la stœchiométrie prévoit une consommation de Na_2CO_3 d'environ 25 g par kilogramme d'algue fraîche. Cela correspond à des solutions de Na_2CO_3 à 2.4%, 4.8% et 7.2% pour les cas $r=1$, $r=2$ et $r=3$ respectivement. Ainsi, la quantité de carbonate de sodium nécessaire pour réaliser la carbonatation par extrusion est proche des conditions stœchiométriques. Il s'agit d'un gain important par rapport au procédé batch qui consomme presque 10 fois les quantités stœchiométriques pour obtenir un rendement maximum et presque 40 fois les quantités stœchiométriques pour obtenir ce rendement maximum dans un temps minimum (pour éviter la dégradation des alginates) (cf. Chapitre 2 §4.1).

On constate également que le rendement d'extraction évolue de manière non linéaire en fonction de la concentration en réactif. Ces essais complémentaires confirment donc l'hypothèse de non-linéarité qui a été formulée suite à l'analyse du plan d'expérience.

Remarque : Les réponses en rendement des essais du plan d'expérience ont été repris et insérés dans le graphe présenté Figure 72. Pour les essais présentés sur ce graphe, on a $N=300$ rpm, $Q=2$ kg.h⁻¹ et $p=p_1$. Ces valeurs de N et Q ne sont pas disponibles parmi les essais du plan d'expérience. Cependant, d'après l'analyse de ce dernier, les facteurs N , Q et p n'ont pas d'influence significative sur le rendement d'extraction et l'ensemble des points du plan a donc pu être inséré dans le graphe qui est présenté Figure 73.

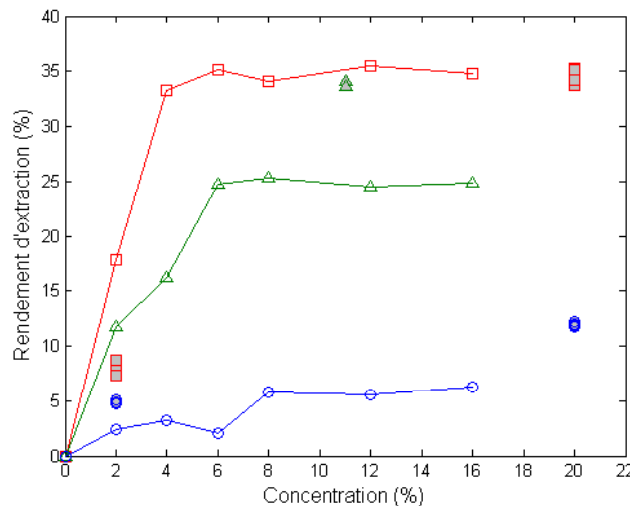


Figure 73. Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration en Na_2CO_3 de la solution réactive pour les essais complémentaires (symboles non grisés) et pour les essais du plan d'expérience (symboles grisés) avec différents ratios $r=Qa/Qs$: () $r=1$; (Δ) $r=2$; (O) $r=3$.

L'ensemble des points correspondant au plan d'expérience ne se superposent pas aux courbes obtenues lors des essais complémentaires. Pour $r=1$, les points ajoutés à $C=20\%$ sont en accord avec la courbe mais ceux placés à $C=2\%$ sont largement sous la courbe qui présente un rendement presque double. Pour $r=2$, les deux points centraux du plan d'expérience ont été ajoutés sur le graphe. Le rendement pour ces deux points est quasiment au niveau de celui de la courbe $r=1$ des essais complémentaires. Enfin, pour $r=3$, la courbe des essais complémentaires est bien en-dessous des points du plan d'expérience. Le rapport de rendement est d'environ 2 entre les deux séries de données, que ce soit pour $C=2\%$ ou $C=20\%$. Ces observations montrent qu'il existe des écarts sensibles entre les différentes séries d'essais d'extrusion. Sachant qu'elles ont été réalisées avec deux lots d'algue différents, la

variabilité entre lots peut expliquer en partie ces écarts. Cependant, il apparaît que pour les deux lots, le rendement maximum moyen est à peu près équivalent (autour de 35%). Il ne s'agit donc pas d'un simple décalage général des courbes en fonction de la teneur en alginate des différents lots. Un autre paramètre, qui n'a pas été identifié dans ce travail, pourrait avoir une influence sur la réaction de carbonatation. Outre la variation d'une caractéristique biologique, il pourrait s'agir d'un paramètre relatif à l'étape de carbonatation, ou à une autre étape du procédé. Des travaux supplémentaires, n'ayant pas pu être menés lors de ce travail de thèse, sont nécessaires pour éclaircir ce point.

3.2.2.2. Débits d'algue et de solution réactive

Comme indiqué précédemment, le ratio des débits d'alimentation en algue et en solution réactive a rapidement été identifié comme un paramètre important pour la bonne conduite de l'opération de carbonatation par extrusion. Les nombreuses expérimentations menées ont en effet mis en évidence les limites de fonctionnement du procédé : la réaction ne se met pas en place correctement lorsque le ratio r est trop faible ($r < 1$) ou à l'inverse lorsqu'il est trop important ($r > 3$). Les observations faites lors des expérimentations peuvent apporter un début d'explication.

Lorsque le milieu est trop dilué ($r < 1$), le mélange réactionnel semble trop peu visqueux pour que le cisaillement soit efficace. Le mélange en extrusion est en effet plus efficace pour les milieux visqueux. Le cisaillement fourni par les vis n'est efficace que si le matériau est suffisamment visqueux. La solution franchit rapidement la filière, tandis que les morceaux d'algue, pas suffisamment déstructurés, s'accumulent au niveau de la filière qui finit par se boucher.

Lorsque le milieu n'est pas assez dilué ($r > 3$), les morceaux d'algue s'accumulent au niveau de la filière en attendant d'être suffisamment cisailés pour pouvoir la franchir. Cela crée un bouchon. Sous la pression, le liquide s'écoule à travers le bouchon de matière qui s'assèche de plus en plus (phénomène de pressage). Comme dans le cas précédent, la filière finit par se boucher et l'opération doit être arrêtée.

Finalement, il s'agit de trouver un bon équilibre : la proportion d'algue dans le mélange doit être suffisamment élevée pour assurer un cisaillement efficace, mais pas trop élevée pour éviter le phénomène de pressage.

Dans la fourchette de fonctionnement du procédé, à savoir $1 < r < 3$, il existe des conditions optimales permettant de maximiser le rendement d'extraction. Les résultats présentés au paragraphe précédent montrent que pour une concentration en réactif donnée, le rendement maximum est obtenu pour un ratio $r = 1$. Cependant seulement trois valeurs de r ont été testées, et des essais supplémentaires ont été menés pour affiner les résultats dans le domaine $1 < r < 2$. Pour ces essais, la concentration en réactif de la solution a été fixée à 5% (concentration requise pour $r = 2$), la vitesse de rotation des vis à 300 rpm et le profil de vis simple p_1 a été choisi. Les résultats sont présentés dans le Tableau 28. On constate que le rendement est maximum pour $1 < r < 1.4$ avec une valeur d'environ 35%. Au-delà de $r = 1.6$, le rendement commence à décroître.

Tableau 28. Evolution du rendement en fonction du ratio r .

Ratio r	Rendement d'extraction moyen (%) (écart-type)
1	35.2 ($\pm 1,5$)
1.2	36.9 ($\pm 1,7$)
1.4	35.1 ($\pm 1,6$)
1.6	30.4 ($\pm 1,3$)
1.8	27.5 ($\pm 1,2$)
2	25.8 ($\pm 1,4$)

3.2.2.3. Débit global

Comme indiqué précédemment, le domaine de fonctionnement du procédé d'extrusion des algues concernant le débit global est de 1 à 5 kg.h⁻¹. Cela correspond à une gamme basse de débit par rapport aux capacités de l'extrudeur BC21, qui peut traiter jusqu'à plusieurs dizaines de kg.h⁻¹ en fonction des produits extrudés. Cela s'explique en partie par le caractère particulier de la matière première que sont les algues, qui ont tendance à glisser sur les vis, notamment au niveau de la zone d'alimentation. Ainsi les morceaux d'algues ne sont pas tous immédiatement entraînés pas les vis lorsqu'il tombent dans la zone d'alimentation, et un trop fort débit d'alimentation provoque une accumulation. L'expérimentation a montré que la limite de débit global pour éviter ce problème était de 5 kg.h⁻¹. Ce problème pourrait probablement être réglé en concevant un système d'alimentation adapté aux algues, par exemple un système de poussoir qui pourrait favoriser leur entraînement. Quant à la limite inférieure de 1 kg.h⁻¹, elle a également été fixée suite aux essais : un minimum de remplissage de l'extrudeur est nécessaire pour assurer un fonctionnement normal (continuité du débit de sortie à la filière).

A l'intérieur de ce domaine de fonctionnement, le facteur débit global n'a pas d'influence marquée sur le rendement d'extraction. Cela a été constaté expérimentalement et confirmé par les résultats du plan d'expérience.

3.2.2.4. Vitesse de rotation des vis

L'analyse du plan d'expériences a montré que la vitesse de rotation des vis n'a pas d'influence sur la valeur de rendement d'extraction dans le domaine de fonctionnement exploré. Les observations expérimentales concordent avec ce résultat : le Tableau 29 présente les rendements d'extraction obtenus lors d'essais d'extrusion à différentes vitesse de rotation des vis, les autres paramètres étant fixes ($Q_a=1$ kg.h⁻¹, $Q_s=1$ kg.h⁻¹, $C=4\%$, profil de vis p_1). Aucune tendance significative n'est observable sur le rendement lorsque la vitesse de rotation des vis augmente. Ces résultats confirment que la vitesse de rotation des vis n'a pas d'influence sur le rendement d'extraction dans le domaine de fonctionnement du procédé d'extrusion des algues.

Tableau 29. Evolution du rendement en fonction de la vitesse de rotation des vis N .

N (rpm)	Rendement d'extraction moyen (%) (écart-type)
200	33.8 (1.6)
300	35.9 (1.8)
400	34.1 (1.5)
500	37.4 (1.7)

3.2.2.5. Profil des vis et filière

Le plan d'expérience a montré que les variations de rendement n'étaient pas expliquées par le changement de profil de vis. Dans ce plan, seulement deux profils de vis ont pu être intégrés, puisqu'il s'agissait d'un plan factoriel à deux niveaux. Ainsi les deux profils les plus extrêmes ont été choisis : le profil p_1 et le profil p_5 . Cependant, d'autres profils de vis ont été testés hors du plan d'expériences. Dans le Tableau 30 sont présentés les résultats en rendement pour l'ensemble des profils de vis testés. Tous les essais ont été menés avec les mêmes conditions opératoires : $Q_a=1 \text{ kg.h}^{-1}$; $Q_s=1 \text{ kg.h}^{-1}$; $C=4\%$; $N=300 \text{ rpm}$. Il n'y a pas d'écart significatif de rendement entre les différents profils. Ces résultats confirment que le profil des vis n'a pas d'influence sur le rendement d'extraction dans le domaine de fonctionnement.

Tableau 301. Influence du profil des vis sur le rendement d'extraction par extrusion.

Profil de vis	Rendement d'extraction (%) (écart-type)
p_1	35.3 (1.8)
p_2	36.6 (1.5)
p_3	34.2 (1.7)
p_4	33.8 (1.4)
p_5	35.7 (1.9)

Comme indiqué précédemment, une seule des deux filières disponibles (diamètre 3 et 4 mm) a été utilisée pour le plan d'expérience. Les essais d'extrusion préliminaires ont en effet montré que la filière de diamètre 3 mm était trop restrictive. Même lorsque l'extrusion se déroule dans de bonnes conditions, il arrive qu'un morceaux d'algue arrive au niveau de la filière sans avoir été totalement déstructuré. Avec la filière de diamètre 4 mm, le morceaux passe facilement alors qu'avec la filière de diamètre 3 mm, le passage est bouché et l'écoulement stoppé le temps que la pression augmente suffisamment pour évacuer le bouchon. Cela crée des perturbations de l'écoulement et du volume de remplissage dans l'extrudeur : le régime n'est pas stationnaire. Ainsi, seule la filière de diamètre 4 mm a été utilisée pour l'ensemble des travaux exposés dans ce document.

3.2.3. Conclusion

Dans le domaine de fonctionnement du procédé de carbonatation des algues par extrusion réactive (avec un extrudeur BC21), seul la concentration en réactif C et le ratio des débits d'algue et de solution réactive r ont une influence sur le rendement d'extraction. La valeur optimale de rendement est obtenue pour $1 < r < 1,4$ avec une concentration en Na_2CO_3 au moins égale à celle nécessaire selon la stœchiométrie.

Concernant les autres critères d'efficacité du procédé, à savoir la pureté du produit, sa viscosité intrinsèque et sa blancheur, la qualité est constante sur l'ensemble du domaine de fonctionnement.

4. Comparaison du procédé batch et du procédé d'extrusion réactive pour l'étape de carbonatation

Dans cette partie, nous proposons une étude comparative du procédé batch et du procédé d'extrusion réactive pour réaliser l'étape de carbonatation sur l'algue *Laminaria digitata*. L'objectif est de mettre en évidence les gains apportés par ce nouveau procédé. La pré-optimisation du procédé présentée dans la partie précédente (§3) a montré que le domaine de fonctionnement est relativement limité. Ainsi, dans cette étude comparative un point de fonctionnement optimal a été choisi pour le procédé d'extrusion réactive. Pour le procédé batch, les conditions les plus favorables ont été choisies, notamment en terme de niveau d'agitation pour minimiser la durée de réaction et préserver au maximum les propriétés rhéologiques des alginates. Les conditions opératoires adoptées pour l'extrusion réactive et pour le batch sont détaillées dans le Tableau 31. Pour l'ensemble des essais (batch et extrusion réactive), des morceaux d'algue prédécoupés avec la séparatrice ont été utilisés.

Tableau 31. Conditions opératoires des essais en batch et en extrusion réactive.

Batch	Extrusion réactive
Masse d'algue : $m_a=50$ g	Rapport des débits d'algue et de solution : $r=1$
Volume de solution de Na_2CO_3 : $V_s=1$ L	Débit d'algue : $Q_a=1$ kg.h ⁻¹
Concentration de la solution de Na_2CO_3 : $C=4\%$	Débit de solution de Na_2CO_3 : $Q_s=1$ kg.h ⁻¹
Niveau d'agitation : $S=800$ rpm	Concentration de la solution de Na_2CO_3 : $C=4\%$
Durée de réaction : $t=60$ min	Vitesse de rotation des vis : $N=400$ rpm
	Profil des vis : $p=p_1$

Pour mener à bien cette comparaison, des critères d'évaluation ont été définis : le rendement d'extraction, la consommation d'eau, la consommation de réactif et la qualité du produit, plus précisément sa pureté, sa blancheur et ses propriétés rhéologiques. Les essais ont été menés dans l'optique de maximiser le rendement d'extraction, que ce soit en batch ou en extrusion réactive. Ainsi, les résultats présentés dans le Tableau 32 correspondent à des valeurs de consommation d'eau et de réactifs minimum permettant d'obtenir le rendement d'extraction maximum.

Tableau 32. Comparaison du procédé batch et du procédé d'extrusion réactive pour l'extraction alcaline des alginates de *Laminaria digitata* (valeurs moyennes de triplicat).

Procédé	Batch	Extrusion réactive
Rendement d'extraction "PHMB" (%)	40.1 (±1.7)	40.2 (±1.8)
Rendement d'extraction "gravimétrique" (%)	33.3 (±1.8)	38.5 (±1.9)
Consommation de Na_2CO_3 (kg.kg ⁻¹ d'algue sèche)	0.5	0.2
Consommation d'eau (L.kg ⁻¹ d'algue sèche)	25	10
Durée d'extraction (min)	60	5
Pureté de la poudre d'acide alginique (%)	97 (±1.2)	96 (±1.4)
Blancheur de la poudre d'acide alginique (%)	82 (±1.3)	84 (±1.5)

Un des avantages essentiel fourni par le procédé d'extrusion réactive est un important gain de temps : la durée d'extraction est passée d'environ une heure en batch à seulement quelques minutes par extrusion réactive. A noter que cette durée d'une heure en batch correspond à des essais en laboratoire sur des petites quantités d'algue. Dans l'industrie, le temps de réaction en batch est plutôt de l'ordre de 4 heures. Cette réduction de la durée d'extraction permet probablement de minimiser les phénomènes de dépolymérisation des alginates et donc de préserver leurs propriétés rhéologiques. Ce point sera vérifié ci-après. Les consommations d'eau et de réactif ont également été réduites de façon significative, toutes deux étant divisées par un facteur supérieur à deux. La pureté de la poudre d'acide alginique est quasi équivalente pour les deux procédés, les valeurs étant toujours supérieures ou égales à 95%. De même, les valeurs de blancheur sont similaires avec un peu plus de 80% dans les deux cas.

Le rendement d'extraction "PHMB" est équivalent pour les deux procédés, avec un peu plus de 40% dans les deux cas. Mais on constate un écart important entre les rendements d'extraction "gravimétriques". Ce dernier chute de presque 7 points par rapport au rendement d'extraction "PHMB" pour le procédé batch. En revanche, pour l'extrusion réactive, la perte de rendement est de seulement 1.7 points. La quantité d'alginate disponible en solution en fin de carbonatation est équivalente pour les deux procédés, mais la quantité réellement récupérée après précipitation est plus importante avec l'extrusion réactive. Finalement, le rendement d'extraction (gravimétrique) est augmenté de plus de 5 points par rapport au procédé batch, ce qui correspond à une augmentation relative de plus de 15%.

L'étude des propriétés rhéologiques des alginates commercial et issus des deux procédés a débuté avec le tracé des rhéogrammes contrainte de cisaillement - vitesse de cisaillement qui sont présentés Figure 74. On constate clairement que la viscosité d'une solution à 1% d'alginate de sodium issu de l'extrusion réactive est supérieure à celle de l'alginate issu du batch, elle-même supérieure à celle de l'alginate commercial, les viscosité dynamiques étant respectivement d'environ 116, 75 et 34 mPa.s. Le rhéogramme du produit commercial n'est toutefois présenté qu'à titre indicatif puisqu'il n'est pas vraiment comparable aux deux autres. Il s'agit en effet d'un alginate de sodium extrait de *Macrocystis pyrifera*, alors que les extractions en batch et en extrusion réactive ont été réalisées avec *Laminaria digitata*. En revanche, les alginates issu du batch et de l'extrusion réactive sont bien comparables et on constate que la viscosité dynamique est nettement supérieure avec l'extrusion réactive.

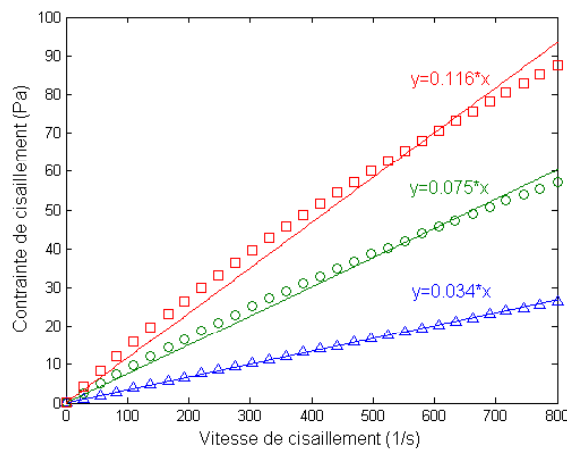


Figure 74. Rhéogrammes de solutions à 1% d'alginate de sodium commercial (Δ), d'alginate de sodium issu de l'extraction en batch (O) et d'alginate de sodium issu de l'extraction par extrusion réactive (□). Les traits pleins correspondent aux régressions linéaires.

La caractérisation rhéologique des trois alginates a été poursuivie en déterminant leur viscosité intrinsèque, qui est directement liée à la masse moléculaire moyenne. Les courbes d'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration des alginates issus des deux procédés ainsi que d'un alginate commercial sont présentées Figure 75. L'alginate extrait par extrusion réactive montre clairement des propriétés rhéologiques plus intéressantes, puisque des solutions aqueuses à haute viscosité peuvent être obtenues avec une faible concentration en alginate de sodium. Ces résultats sont confirmés par les valeurs de viscosité intrinsèque et de masse moléculaire moyenne (Tableau 32) : l'extrusion réactive fournit un alginate dont la chaîne est presque trois fois plus longue. Cela explique le gain en rendement par rapport au procédé batch. La précipitation est plus efficace avec des molécules à longue chaîne : elles s'enchevêtrent plus, sont plus facilement entraînées en surface grâce au dégagement de CO₂, et forment une mousse plus compacte et plus facilement récupérable. Ces gains en rendement sont donc potentiellement transposables à l'échelle industrielle.

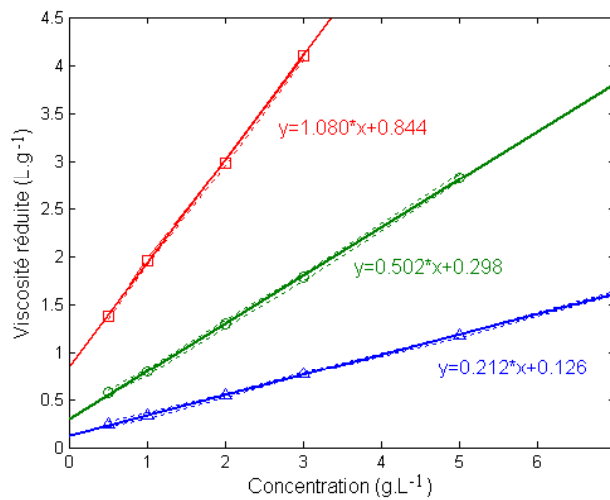


Figure 75. Courbes d'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour l'alginate de sodium commercial (Δ), l'alginate de sodium issu de l'extraction en batch (\circ) et l'alginate de sodium issu de l'extraction par extrusion réactive (\square). Les traits pointillés correspondent aux intervalles de confiance à 95% et les traits pleins correspondent aux régressions linéaires dont les résultats sont indiqués sur le graphe.

Tableau 32. Viscosité intrinsèque et masse moléculaire moyenne de l' alginate de sodium commercial et des alginates de sodium issus de l'extraction en batch et de l'extraction par extrusion réactive.

Origine de l'alginate de sodium	Viscosité intrinsèque (L.g ⁻¹) (intervalle de confiance à 95%)	Masse moléculaire moyenne (Da) (intervalle de confiance à 95%)
Commercial	0.1264 (\pm 0.0248)	14680 (\pm 2706)
Batch	0.2981 (\pm 0.0529)	35781 (\pm 5941)
Extrusion réactive	0.8443 (\pm 0.1204)	105476 (\pm 13957)

Tous ces gains sont probablement liés à l'importante capacité de cisaillement et de mélange de l'extrusion bis-vis : les morceaux d'algue sont rapidement déstructurés et intimement mélangés avec le réactif, réduisant considérablement la durée d'extraction et les consommations d'eau et de réactif. Le gain de temps permet de minimiser les phénomènes de

dépolymérisation et donc d'obtenir des alginates à masse moléculaire élevée, assurant un rendement élevé et des propriétés rhéologiques améliorées par rapport au procédé batch.

Dans cette étude comparative, les aspects de consommation d'énergie et de coût des installations n'ont pas été pris en compte. Il est en effet difficile d'avoir accès à ces informations pour le procédé batch industriel. De plus, les essais d'extrusion ont été menés à l'aide d'un extrudeur de petite taille. L'étude des coûts relatifs aux deux procédés n'a donc pas été réalisée dans cette thèse, mais elle sera nécessaire pour évaluer la rentabilité de l'extrusion par rapport au batch.

5. Eléments de modélisation du procédé de carbonatation des algues par extrusion réactive

L'approche de type boîte noire est insuffisante pour proposer une extrapolation à des extrudeurs de plus grande taille compatible avec une notion de rentabilisation du procédé. C'est pourquoi un travail de modélisation incluant au mieux les éléments de connaissance disponibles est initié dans cette partie. La structure globale envisagée pour le modèle est un couplage entre un modèle de DTS et un modèle cinétique pour la réaction de carbonatation. Le volet concernant le modèle de DTS est développé ci-après.

L'objectif est de proposer un modèle capable de prédire la distribution des temps de séjour dans un extrudeur bi-vis co-rotatives interpénétrées, et incluant tous les paramètres géométriques et de contrôle. Plusieurs auteurs ont étudié la distribution des temps de séjour dans les extrudeurs bi-vis, en modélisant des courbes de DTS avec différents modèles d'écoulement (cf. Chapitre 1 §2.5.1.2). De bonnes corrélations ont été obtenues, spécialement avec les modèles à re-circulation ou le modèle à dispersion axiale. Cependant, ces approches ne prennent généralement pas directement en compte les paramètres géométriques (profil des vis et géométrie de la filière) et les paramètres de contrôle (vitesse de rotation des vis et débits), ce qui limite souvent leur valeur prédictive.

Dans cette partie, un nouveau modèle simple est proposé pour prédire la DTS dans un extrudeur bi-vis co-rotatives interpénétrées. Il est basé sur une extension d'un modèle à dispersion axiale, incluant les paramètres de contrôle (vitesse de rotation des vis et débits) et les paramètres géométriques (profil des vis et géométrie de la filière). La première partie est consacrée à la description de la construction du modèle : les hypothèses prises en compte et, en particulier, les éléments issus d'un modèle précédemment développé par Baron (1995). Les possibilités offertes par ce nouveau modèle sont ensuite illustrées à travers différentes simulations dans des conditions variées. La phase de validation est ensuite présentée dans le cas de l'extrusion des algues, mais également pour une matière première plastique à partir de données de la littérature. Enfin, les possibilités d'améliorations et d'extensions futures du modèle proposé sont discutées.

5.1. Construction du modèle

L'objectif du modèle est de déterminer la courbe de distribution des temps de séjour, à savoir la courbe d'évolution dans le temps de la concentration en traceur en sortie de filière, dans le cas d'un traceur injecté en entrée de l'extrudeur.

L'évolution dans le temps et l'espace de la concentration en traceur est décrite par un modèle piston à dispersion axiale, dans lequel deux grandeurs dépendent du remplissage du chenal des vis : le coefficient de dispersion axiale et la vitesse du fluide. Un modèle permettant de déterminer la longueur de chenal remplie a été associé à celui décrivant l'évolution de la concentration. L'approche adoptée pour déterminer la longueur de chenal remplie reprend les éléments développés par Baron (1995).

Le modèle de DTS proposé est donc basé sur l'association de deux modèles, un modèle pour l'évolution de la concentration en traceur et un modèle pour la longueur de chenal rempli, qui sont tous deux détaillés ci-après.

5.1.1. Modèle pour la longueur de chenal totalement remplie

L'approche proposée par Baron (1995) a été reprise pour déterminer la longueur de chenal de vis remplie. Elle est basée sur une solution simplifiée des équations de Navier-Stokes pour décrire l'écoulement de la matière en régime permanent dans un extrudeur bi-vis co-rotatives interpénétrées. La résolution des équations de Navier-Stokes nécessite plusieurs hypothèses simplificatrices concernant la géométrie de l'extrudeur, les propriétés du fluide et le type d'écoulement.

5.1.1.1. Hypothèses de travail

On considère un extrudeur bi-vis co-rotatives totalement interpénétrées. Ce type d'extrudeur comprend deux vis parallèles composées d'une même séquence d'éléments de vis et entraînées en rotation dans le fourreau. Cette géométrie complexe a été simplifiée suivant des hypothèses classiques afin de résoudre les équations de Navier-Stokes. On suppose que les vis sont fixes et que le fourreau tourne autour des vis (et non l'inverse). On néglige la zone d'interpénétration des vis et l'on considère que la totalité du chenal d'une vis passe continûment sur le chenal de l'autre vis. De plus, la géométrie est déroulée afin de passer d'un problème tridimensionnel à un problème plan, en négligeant la distorsion qui en résulte. Ainsi le fourreau est plan et glisse sur le chenal de vis déroulé à une vitesse V_b (Figure 76). La direction de l'écoulement forme un angle θ avec l'axe z du chenal de vis. La longueur totale du chenal déroulé L est artificiellement divisée en n zones, correspondant au nombre d'itérations utilisés pour les calculs. Les abscisses 0 et 1 sur l'axe z délimitent la zone 1 et les abscisses $n-1$ et n délimitent la zone n (Figure 77).

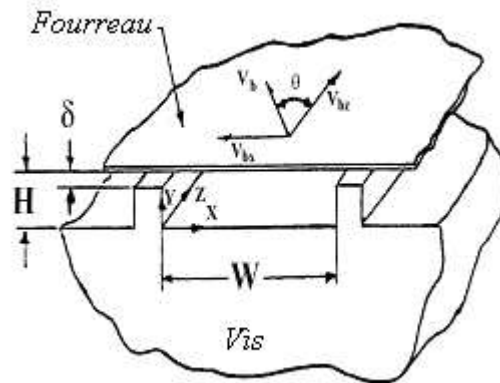


Figure 76. Représentation du chenal de vis déroulé et du fourreau plan mobile (Tadmor *et al.*, 1970).

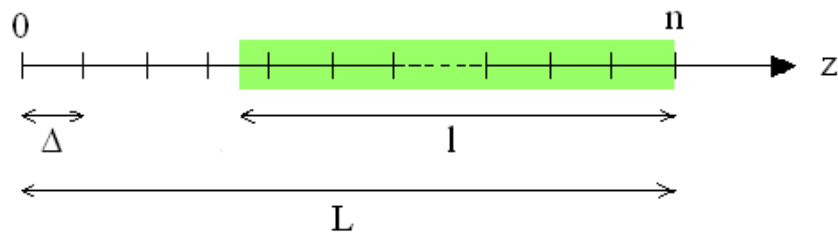


Figure 77. Découpage du chenal de vis en n zones (la longueur remplie est figurée en vert).

Le fluide est considéré comme incompressible et Newtonien. L'écoulement est supposé isotherme, laminaire et uniforme le long du chenal de vis, dont la longueur est considérée comme infinie. Les forces de gravité sont négligées devant les autres forces et les forces inertielles sont négligées devant les forces visqueuses. Enfin, on se place dans des conditions de régime établi.

Toutes ces hypothèses sont très restrictives et s'écartent bien souvent de la réalité, mais elles permettent une résolution analytique des équations d'écoulement. Le modèle obtenu est simple et décrit probablement grossièrement le comportement de la matière au sein de l'extrudeur mais il facilite fortement la compréhension des phénomènes et s'avère, comme nous le verrons par la suite, assez performant ou tout au moins suffisamment performant par rapport à nos objectifs.

5.1.1.2. Ecoulement dans le chenal de vis

Les équations de Navier-Stokes ont été utilisées pour décrire l'écoulement du fluide dans le chenal de vis. En considérant les hypothèses énoncées précédemment, l'écriture linéarisée des équations de Navier-Stokes en coordonnées cartésiennes suivant les composantes x , y et z correspond au système d'Equations 42.

$$\begin{cases} \rho \left(\frac{\partial V_x}{\partial t} + V_x \cdot \frac{\partial V_x}{\partial x} + V_y \cdot \frac{\partial V_x}{\partial y} + V_z \cdot \frac{\partial V_x}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \cdot \left(\frac{\partial^2 V_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V_x}{\partial z^2} \right) + \rho \cdot g_x \\ \rho \left(\frac{\partial V_y}{\partial t} + V_x \cdot \frac{\partial V_y}{\partial x} + V_y \cdot \frac{\partial V_y}{\partial y} + V_z \cdot \frac{\partial V_y}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial y} + \mu \cdot \left(\frac{\partial^2 V_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V_y}{\partial z^2} \right) + \rho \cdot g_y \\ \rho \left(\frac{\partial V_z}{\partial t} + V_x \cdot \frac{\partial V_z}{\partial x} + V_y \cdot \frac{\partial V_z}{\partial y} + V_z \cdot \frac{\partial V_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \cdot \left(\frac{\partial^2 V_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} \right) + \rho \cdot g_z \end{cases} \quad \text{Equation 42}$$

Avec,

ρ : masse volumique du fluide (kg.m^{-3}),

μ : viscosité du fluide (Pa.s),

t : temps (s),

V_x, V_y, V_z : composantes de la vitesse d'une particule de fluide suivant les axes x, y et z (m.s^{-1}),

P : pression (Pa),

g_x, g_y, g_z : composantes de l'accélération de la pesanteur g suivant les axes x, y et z (m.s^{-2}).

D'après les hypothèses énoncées précédemment, les simplifications suivantes peuvent être faites :

- $\rho = \text{constante}$ car le fluide est incompressible,
- $\frac{\partial V}{\partial t} = 0$ car le régime est stationnaire,
- $\rho \cdot g_x = \rho \cdot g_y = \rho \cdot g_z = 0$ car les forces de gravité sont négligeables,
- $V_y = 0$ car l'écoulement est laminaire,
- V_x est une fonction de y car la longueur de chenal est infinie et l'écoulement est uniforme,

- V_z est une fonction de x et y car la longueur du chenal est infinie et l'écoulement est uniforme,
- $\rho \cdot V_x \cdot \frac{\partial V_z}{\partial x} \ll \mu \cdot \frac{\partial^2 V_z}{\partial y^2}$ car les forces inertielles sont négligeables devant les forces visqueuses.

Le système d'Equations 42 peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \frac{\partial P}{\partial x} = \mu \cdot \frac{\partial^2 V_x(y)}{\partial y^2} \\ \frac{\partial P}{\partial y} = 0 \\ \frac{\partial P}{\partial z} = \mu \left(\frac{\partial^2 V_z(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V_z(x,y)}{\partial y^2} \right) \end{cases} \quad \text{Equation 43}$$

On en déduit que les dérivées partielles de $\frac{\partial P}{\partial x}$ et $\frac{\partial P}{\partial z}$ par rapport à x , y et z sont nulles (cf. Equations 44 à 49) et par conséquent que $\frac{\partial P}{\partial x}$ et $\frac{\partial P}{\partial z}$ sont constants.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) = 0 \quad \text{Equation 44}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial P}{\partial y} \right) = 0 \quad \text{Equation 45}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) = 0 \quad \text{Equation 46}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) = 0 \quad \text{Equation 47}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial P}{\partial y} \right) = 0 \quad \text{Equation 48}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right) = 0 \quad \text{Equation 49}$$

Les conditions aux limites pour la résolution du système d'Equation 43 sont définies dans les Equations 50 à 55.

$$V_x(0) = 0 \quad \text{Equation 50}$$

$$V_x(H) = -V_{bx} = -\pi \cdot D_{vis} \cdot N \cdot \sin(\theta) \quad \text{Equation 51}$$

$$V_z(x,y=0) = 0 \quad \text{Equation 52}$$

$$V_z(x=0,y=H) = V_{bz} = \pi \cdot D_{vis} \cdot N \cdot \cos(\theta) \quad \text{Equation 53}$$

$$V_z(x=0,y) = 0 \quad \text{Equation 54}$$

$$V_z(x=W,y) = 0 \quad \text{Equation 55}$$

Avec,

V_{bx} , V_{bz} : composantes de la vitesse du fourreau V_b suivant les axes x et z ($m \cdot s^{-1}$),

H : hauteur du chenal de vis (m),

W : largeur du chenal de vis (m),

θ : angle formé par la direction de l'écoulement avec l'axe z (rad),

D_{vis} : diamètre des vis (m).

La solution du système d'Equation 43 est donnée ci-dessous (système d'équations 56). La démonstration de cette solution a été décrite par Tadmor *et al.* (1970).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{V_x}{V_{bx}} = -\frac{y}{H} + \frac{1}{2 \cdot \mu \cdot V_{bx}} \cdot \frac{\partial P}{\partial x} (y^2 - y \cdot H) \\ \frac{V_z}{V_{bz}} = \frac{2}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \cdot \frac{(-1)^{k+1} + 1}{\sinh\left(\frac{k \cdot \pi \cdot H}{W}\right)} \cdot \sin\left(\frac{k \cdot \pi \cdot x}{W}\right) \cdot \sinh\left(\frac{k \cdot \pi \cdot y}{W}\right) \\ \quad + \frac{1}{\mu \cdot V_{bz}} \cdot \frac{\partial P}{\partial z} \left[\frac{y^2}{2} - \frac{y \cdot H}{2} - \frac{2 \cdot H^2}{\pi^3} \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{(-1)^k - 1}{k^3} \cdot \frac{\cosh\left[\frac{k \cdot \pi}{H} \cdot \left(x - \frac{W}{2}\right)\right]}{\cosh\left(\frac{k \cdot \pi \cdot W}{H}\right)} \cdot \sin\left(\frac{k \cdot \pi \cdot y}{H}\right) \right) \right] \end{array} \right. \quad \text{Equation 56}$$

Avec,

k : entier positif.

Etant donné que le débit transversal est nul, on peut écrire $\int_0^H V_x \cdot dy = 0$. A partir de l'expression de V_x (Equation 56), on peut déduire $\frac{\partial P}{\partial x}$ (Equation 57), et l'on obtient finalement l'expression simplifiée de V_x suivant l'équation 58.

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -6 \cdot \mu \cdot \frac{V_{bx}}{H^2} \quad \text{Equation 57}$$

$$V_x = V_{bx} \cdot \frac{y}{H} \left(2 - \frac{3 \cdot y}{H} \right) \quad \text{Equation 58}$$

Le débit de fluide dans le chenal de vis s'obtient en résolvant la double intégrale donnée par l'Equation 59. L'intégration est longue mais ne présente pas de réelles difficultés car les séries contenues dans l'expression de V_z (Equation 56) sont uniformément convergentes. Le résultat de l'intégration est donné dans l'Equation 60. Les coefficients F_d et F_p (Equations 61 et 62) permettent de prendre en compte l'étrouitesse du chenal en fonction du rapport H/W (effets de bords). Lorsque H/W tend vers 0, les coefficients F_d et F_p tendent vers 1. Cela revient à considérer que V_z ne dépend que de y (influence des parois transversales négligée).

$$Q_c = \int_0^H \int_0^W V_z \cdot dy \cdot dx \quad \text{Equation 59}$$

$$Q_c = \frac{V_{bz} \cdot W \cdot H \cdot F_d}{2} + \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right) \frac{W \cdot H^3 \cdot F_p}{12 \cdot \mu} \quad \text{Equation 60}$$

$$F_d = \frac{8 \cdot W}{\pi^3 \cdot H} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1} + 1}{k^3} \cdot \tanh\left(\frac{k \cdot \pi \cdot H}{2 \cdot W}\right) \quad \text{Equation 61}$$

$$F_p = 1 - \frac{96 \cdot H}{\pi^5 \cdot W} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1} + 1}{k^5} \cdot \tanh\left(\frac{k \cdot \pi \cdot H}{2 \cdot W}\right) \quad \text{Equation 62}$$

Le débit $Q_{c,i}$ dans l'élément de vis i se décompose en un débit d'entraînement proportionnel à la vitesse de rotation des vis N et un débit de refoulement proportionnel au gradient de pression $\frac{\partial P}{\partial z}$. Il peut être réécrit suivant l'Equation 63. Les paramètres α_i et β_i sont uniquement dépendant de la géométrie de l'élément de vis i (Equations 64 et 65).

$$Q_{c,i} = \alpha_i \cdot N - \frac{\beta_i}{\mu L_i} \frac{\partial P_i}{\partial z} \quad \text{Equation 63}$$

$$\alpha_i = \frac{\pi \cdot D_{vis} \cdot \cos(\theta_i) \cdot W_i \cdot H_i \cdot F_{d,i}}{2} \quad \text{Equation 64}$$

$$\beta_i = \frac{(W_i \cdot H_i^2)^2 \cdot F_{p,i}}{12} \quad \text{Equation 65}$$

Avec,

N : vitesse de rotation des vis ($\text{tr} \cdot \text{s}^{-1}$),

μ : viscosité du fluide ($\text{Pa} \cdot \text{s}$),

L_i : longueur de chenal de l'élément de vis i (m),

$\frac{\partial P_i}{\partial z}$: gradient de pression pour l'élément de vis i suivant l'abscisse z ($\text{Pa} \cdot \text{m}^{-1}$) (constant),

α_i et β_i : facteurs dépendants du profil de vis de la zone i (m^3 et m^6 respectivement),

D : diamètre des vis (m),

θ_i : pas angulaire pour la zone i (rad),

W_i : largeur du chenal de vis pour la zone i (m),

H_i : profondeur du chenal de vis pour la zone i (m),

$F_{d,i}$ et $F_{p,i}$: facteurs correctifs permettant de prendre en compte l'étrouitesse du chenal de vis.

Cette expression de $Q_{c,i}$ est vraie pour tout type d'élément de vis. Tayeb (1986) a montré que le comportement d'un contre-filet est proche de celui d'un élément de vis à pas inverse. De même, Noë (1992) a montré que le comportement des disques malaxeurs en série peut être assimilé à celui d'un élément à pas direct ou inverse en fonction du sens de décalage, même si dans ces deux cas, des calculs plus précis ont été proposés par ces auteurs.

5.1.1.3. Ecoulement dans la filière

Le débit de sortie de l'extrudeur Q_s étant restreint par la filière, on peut considérer qu'il est régi, toujours dans l'hypothèse d'un fluide Newtonien, par l'équation de Hagen-Poiseuille (Equation 66).

$$Q_s = \frac{K}{\mu} \cdot P_f \quad \text{Equation 66}$$

Avec,

K : coefficient de restriction de la filière (dépend de la géométrie de la filière) (m^3),

μ : viscosité du fluide (Pa.s),

P_f : pression en tête de filière (Pa).

D'autre part, le débit de sortie à la filière peut être exprimé à l'aide de l'Equation 63 en se plaçant dans la zone n . La pression en sortie de la zone n est supposée égale à la pression en tête de filière, et la pression en sortie de la zone i est supposée égale à la pression en entrée de la zone $i+1$. Par conséquent, les gradients de pression peuvent être éliminés dans l'Equation 63. Finalement, le débit sortant Q_s peut également être exprimé suivant l'Equation 67.

$$Q_s = \left(\frac{a+b \cdot l}{c + \frac{d}{K} + l} \right) \cdot N \quad \text{Equation 67}$$

$$\text{Pour } n \text{ éléments de vis remplis : } a = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\alpha_i \frac{\beta_n}{\beta_i} - \alpha_n \right) \cdot V_i \quad \text{Equation 68}$$

$$b = \alpha_n \quad \text{Equation 69}$$

$$c = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\beta_n}{\beta_i} - 1 \right) \cdot V_i \quad \text{Equation 70}$$

$$d = \beta_n \quad \text{Equation 71}$$

Avec,

l : longueur de chenal totalement remplie (m),

K : coefficient de restriction de la filière (m^3),

V_i : volume de la zone i (m^3),

a, b, c et d : coefficients constants par partie dépendant du profil des vis (Equations 68 à 71).

5.1.1.4. Longueur de chenal remplie

En régime permanent, le débit sortant Q_s est égal au débit global entrant Q . A partir de l'Equation 67, on peut donc obtenir l'expression de la longueur de chenal rempli l (Equation 72).

$$l = \frac{-a + \left(c + \frac{d}{K}\right) \frac{Q}{N}}{b - \frac{Q}{N}} \quad \text{Equation 72}$$

5.1.2. Modèle d'évolution de la concentration

Afin de décrire l'évolution de la concentration en traceur dans l'espace et dans le temps, un modèle d'écoulement de la matière dans l'extrudeur doit être choisi. Un des critères les plus importants pour un modèle d'écoulement en extrusion est sa capacité à décrire avec suffisamment de flexibilité le mélange axial le long des vis. Deux modèles semblent remplir le mieux ces conditions, le modèle piston à dispersion axiale et le modèle de réacteurs parfaitement agités en série avec re-circulation (cf. Chapitre 1 §2.5.1.2).

Dans ce travail, le modèle à dispersion axiale a été choisi, sa signification physique semblant plus adaptée à l'extrusion. Il consiste en une combinaison entre le transport par convection et un mécanisme de diffusion dans la direction axiale. Pour une vitesse de fluide V et un coefficient de dispersion axiale D_{ax} dans la direction de l'écoulement z , l'évolution dans le temps et dans l'espace de la concentration C d'un traceur peut être décrite par l'équation différentielle partielle suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - V \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{Equation 73}$$

Avec,

C : concentration en traceur (mol.m^{-3} ou g.m^{-3}),

D_{ax} : coefficient de dispersion axiale ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$),

V : vitesse du fluide (m.s^{-1}).

Nous avons choisi d'étendre cette équation en considérant le cas où le coefficient de dispersion axiale D_{ax} et la vitesse du fluide V sont constants par partie. Tous deux varient en fonction du remplissage du chenal de vis.

La vitesse dépend de l'effet de pompage (Equation 74) lorsque le chenal est partiellement rempli ($0 < z < L-l$), et du débit sortant global (Equation 75) lorsque le chenal est totalement rempli ($L-l \leq z \leq L$).

$$V = \frac{\alpha \cdot N}{s} \quad \text{Equation 74}$$

$$V = \frac{Q_s}{s} \quad \text{Equation 75}$$

Le coefficient de dispersion axiale dépend de l'écoulement. Le terme $\alpha N-Q$ permet de traduire l'influence du gradient de pression sur la dispersion (cf. Equation 63). Deux constantes différentes, λ_1 et λ_2 sont associées au coefficient de dispersion axiale respectivement dans la zone partiellement remplie (Equation 76) et dans la zone totalement remplie (Equation 77). Ces constantes sont dépendantes du matériau extrudé. Dans cette thèse, un rapport de 10 entre λ_1 et λ_2 a été respecté de façon à ce que la dispersion dans la zone partiellement remplie reste faible par rapport à la zone totalement remplie.

$$D_{ax,1} = \lambda_1 \cdot |\alpha \cdot N - Q| \quad \text{Equation 76}$$

$$D_{ax,2} = \lambda_2 \cdot |\alpha \cdot N - Q| \quad \text{Equation 77}$$

Avec,

s : section du chenal de vis (m^2),

L : longueur totale du chenal de vis (partiellement rempli + totalement rempli)(m),

l : longueur de chenal remplie (m),

λ_1 : constante relative au coefficient $D_{ax,1}$ dans la zone partiellement remplie (m^{-1}),

λ_2 : constante relative au coefficient $D_{ax,2}$ dans la zone remplie (m^{-1}).

L'estimation de la concentration en sortie est réalisée par résolution numérique de l'Equation 73. Les conditions aux limites sont définies par les Equations 78 et 79.

$$\text{pour } z=0, D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} = V \cdot (C - C_e) \quad \text{Equation 78}$$

$$\text{pour } z=L, \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{Equation 79}$$

Avec,

C_e : concentration de traceur injectée en entrée ($mol \cdot m^{-3}$ ou $g \cdot m^{-3}$).

Les dérivées partielles sont calculées de façon approximative par itérations successives ($i=1 \dots n-1$) suivant les Equations 80 et 81 (différences finies).

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_i \approx \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{2\Delta} \quad \text{Equation 80}$$

$$\left. \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right|_i \approx \frac{C_{i+1} - 2 \cdot C_i + C_{i-1}}{\Delta^2} \quad \text{Equation 81}$$

Avec,

Δ : longueur d'une zone (m).

5.2. Simulations

Quelques simulations sont présentées dans ce paragraphe afin d'illustrer les possibilités offertes par le nouveau modèle proposé pour simuler les DTS en fonction des paramètres du procédé (débit, vitesse de rotation des vis) et des paramètres géométriques (profil des vis,

filière). Le logiciel MATLAB (outil Simulink) a été utilisé pour ces simulations. On considère une injection de traceur de 100 unités entre les instants $t=0$ et $t=2$ s au niveau de l'alimentation d'un extrudeur Clextral de type BC21. Pour l'ensemble de ces simulations, on a fixé $\lambda_1=100 \text{ m}^{-1}$ et $\lambda_2=1000 \text{ m}^{-1}$.

Le nombre d'itérations n pour les simulations a dû être fixé. La Figure 78 illustre l'influence du nombre d'itérations sur la résolution numérique. Il apparaît qu'une valeur minimum de 100 itérations est nécessaire pour converger vers une estimation satisfaisante. Cette valeur a donc été retenue et l'ensemble des simulations présentées dans ce document ont été faites avec une centaine d'itérations.

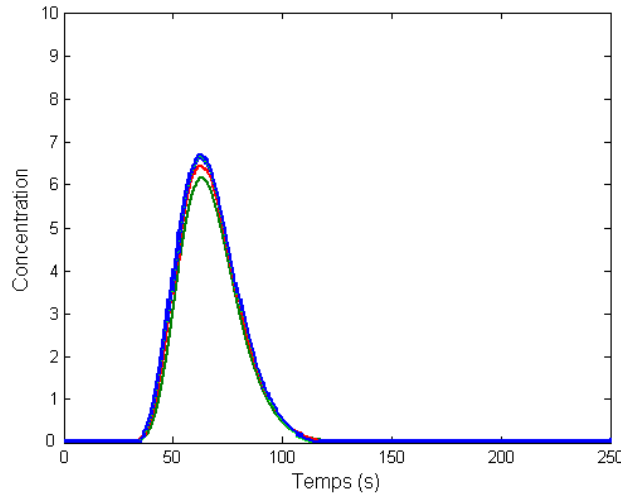


Figure 78. Influence du nombre d'itérations n sur la résolution numérique : (—) $n=10$; (—) $n=20$; (—) $n=50$; (—) $n=100$; (—) $n=150$; (—) $n=200$ ($Q=5 \text{ kg.h}^{-1}$; $N=400 \text{ rpm}$; $p_{vis}=50 \text{ mm}$; $K=7.10^{-11} \text{ m}^3$).

Les Figures 79 et 80 illustrent l'évolution de la DTS en fonction des paramètres de contrôle. Une augmentation de la vitesse de rotation des vis conduit à un décalage de la DTS vers des temps plus courts ce qui correspond aux tendances classiquement observées. De plus, la distribution s'élargit lorsque la vitesse de rotation des vis décroît. Cela est certainement lié à l'accumulation de matière à faible vitesse de rotation des vis qui favorise la dispersion. L'augmentation du débit tend à resserrer la DTS vers des temps courts (diminution de la largeur du pic de DTS), mais le plus petit temps de séjour semble indépendant du débit. Ces tendances correspondent bien à ce qui est généralement décrit dans la littérature.

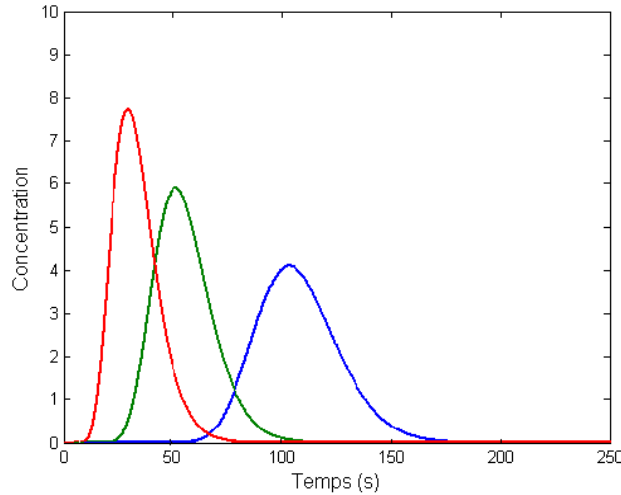


Figure 79. Simulations de DTS pour différentes valeurs de la vitesse de rotation des vis N : (—) $N=200$ rpm ; (—) $N=400$ rpm ; (—) $N=600$ rpm ($Q=5 \text{ kg.h}^{-1}$; $p_{vis}=50 \text{ mm}$; $K=7.10^{-11} \text{ m}^3$).

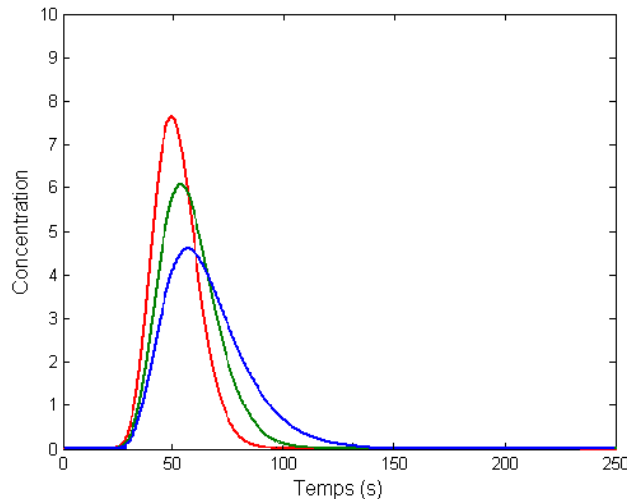


Figure 80. Simulations de DTS pour différentes valeurs de débit d'alimentation Q : (—) $Q=3 \text{ kg.h}^{-1}$; (—) $Q=5 \text{ kg.h}^{-1}$; (—) $Q=7 \text{ kg.h}^{-1}$ ($N=400 \text{ rpm}$; $p_{vis}=50 \text{ mm}$; $K=7.10^{-11} \text{ m}^3$).

Les Figures 81 et 82 illustrent l'évolution de la DTS en fonction des paramètres géométriques. Deux profils de vis très simples à pas direct constant ont été choisis : l'un avec un pas de vis de 25 mm et l'autre avec un pas de vis double de 50 mm. On constate qu'une augmentation du pas de vis entraîne une augmentation du temps de séjour moyen et une distribution plus large des temps de séjour. A faible vitesse de rotation des vis, le retard pur augmente avec le pas, tandis qu'à vitesse de rotation des vis élevée, le retard pur n'est pas influencé par le pas de vis.

L'influence de la restriction de la filière est également illustrée. Deux filières cylindriques de longueur 90mm et de diamètre 4 mm et 5 mm ont été choisies, ce qui correspond à des coefficients de restriction de 7.10^{-11} m^3 et $1,5.10^{-10} \text{ m}^3$ respectivement. L'application d'une restriction plus importante au niveau de la filière conduit à un élargissement de la distribution des temps de séjour, par contre, elle n'a pas d'influence sur le retard pur.

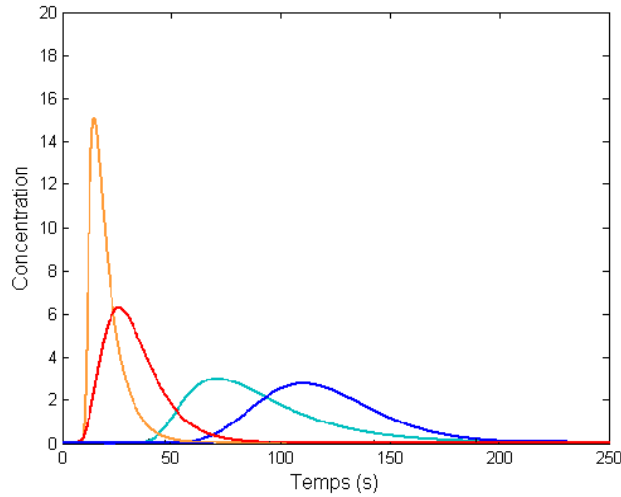


Figure 81. Simulations de DTS pour différentes valeurs de pas de vis p et de vitesse de rotation des vis N : (—) $N=200$ rpm et $p_{vis}=25$ mm ; (—) $N=200$ rpm et $p_{vis}=50$ mm ; (—) $N=600$ rpm et $p_{vis}=25$ mm ; (—) $N=600$ rpm et $p_{vis}=50$ mm ($Q=5$ kg.h⁻¹ ; $K=7.10^{-11}$ m³).

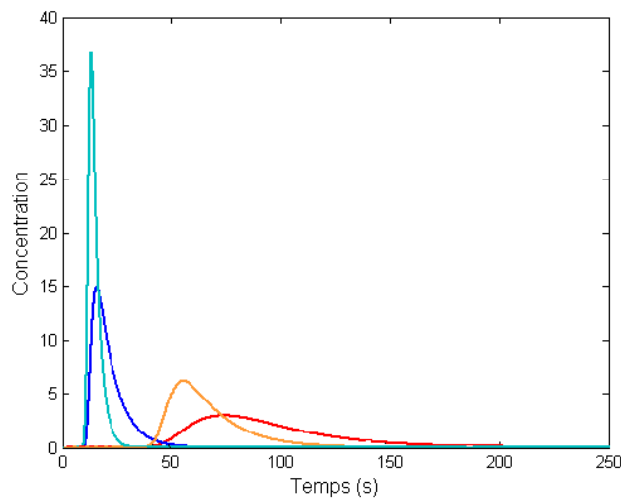


Figure 82. Simulations de DTS pour différentes valeurs de coefficient de restriction de la filière K et de vitesse de rotation des vis N : (—) $N=600$ rpm et $K=1,5.10^{-10}$ m³ ; (—) $N=600$ rpm et $K=7.10^{-11}$ m³ ; (—) $N=200$ rpm et $K=1,5.10^{-10}$ m³ ; (—) $N=200$ rpm et $K=7.10^{-11}$ m³ ($Q=5$ kg.h⁻¹ ; $p_{vis}=25$ mm).

Les simulations présentées ci-dessus montrent que l'influence des paramètres du procédé et des paramètres géométriques peut être simulée à l'aide du nouveau modèle proposé. Ce dernier pourrait par conséquent être un outil utile pour la conception des installations, en particulier pour le choix du profil de vis et de la filière.

5.2. Validation

La validation du modèle de DTS proposé a été effectuée à partir de courbes expérimentales obtenues pour l'application carbonatation des algues dans différentes conditions opératoires. Des données de DTS pour un matériau polymère tirées de la littérature ont également été utilisées pour vérifier la validité du modèle sur un type de matériau différent.

5.2.1. Cas de l'extrusion de l'algue *Laminaria digitata*

La DTS a été mesurée dans quatre configurations expérimentales différentes. Les deux profils de vis extrêmes ont été choisis, le profil le plus simple p_1 et le profil le plus restrictif p_5 (cf. §2.2.2.3 pour le détail des profils). L'étude du procédé de carbonatation des algues par extrusion réactive a montré que seul le ratio $r=Q_a/Q_s$ a une influence sur l'efficacité de l'opération dans le domaine de fonctionnement du procédé. Ainsi, pour chacun de ces deux profils de vis, les deux valeurs extrêmes du ratio r ont été testées, $r=1$ et $r=3$. La concentration en réactif C a été fixée à 5%, le débit global Q à 4 kg.h^{-1} et la vitesse de rotation des vis N à 300 rpm pour l'ensemble des DTS. Les valeurs des constantes λ_1 et λ_2 ont été fixées respectivement à 100 et 1000 m^{-1} pour $r=1$ et à 160 et 1600 m^{-1} pour $r=3$. Le Tableau 33 reprend les conditions expérimentales pour chaque DTS.

Tableau 33. Conditions expérimentales pour les mesures de DTS.

DTS	p	N (rpm)	Q (kg.h ⁻¹)	C_s (%)	r	λ_1 (m ⁻¹)	λ_2 (m ⁻¹)
a	p_1	300	4	5	1	100	1000
b	p_1	300	4	5	3	160	1600
c	p_5	300	4	5	1	100	1000
d	p_5	300	4	5	3	160	1600

Afin de pouvoir juger de la pertinence des simulations obtenues à l'aide du nouveau modèle proposé, les DTS expérimentales ont également été modélisées avec un modèle piston à dispersion axiale. A noter cependant que les performances des deux modèles ne sont pas directement comparables : le PDA nécessite un ajustement pour chaque série de données expérimentales (via le Pe) alors que le NM nécessite une seule série de données pour ajuster les valeurs de λ_1 et λ_2 . Ces deux paramètres sont ensuite fixés et le NM permet alors de prédire les DTS.

5.2.1.1. Modèle piston à dispersion axiale (PDA)

Le modèle piston à dispersion axiale de type ouvert a été choisi pour modéliser les courbes de DTS. Les valeurs du nombre de Péclet Pe s'avérant être élevées, le choix du type ouvert ou fermé a peu d'influence sur la fonction densité $E(t)$ (d'après Nauman *et al.*, 1983 ; Froment *et al.*, 1990) (cf. Chapitre 1 § 2.4.1.3). Ainsi, l'expression de $E(t)$ pour le type ouvert donnée Equation 82 a été choisie en raison de sa simplicité pour faciliter les calculs. Le temps de séjour moyen du modèle a été calé sur le temps de séjour moyen de la courbe expérimentale. Les modèles ont été ajustés grâce au paramètre Pe de façon à minimiser le facteur d'erreur ε défini par l'Equation 83.

$$E(\tau) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Pe}{\pi \cdot \tau}} \cdot \exp\left[-\frac{(1-\tau)^2}{4 \cdot \tau} \cdot Pe\right] \quad \text{Equation 82}$$

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{n_p} [E_{\text{mod}}(t_i) - E_{\text{exp}}(t_i)]^2 \quad \text{Equation 83}$$

Avec,

- τ : temps de séjour adimensionnel,
- Pe : nombre de Péclet (valeur globale pour tout l'extrudeur),
- ε : facteur d'erreur,
- n_p : nombre de points expérimentaux,
- E_{mod} : fonction fréquence pour le modèle,
- E_{exp} : fonction fréquence pour les données expérimentales.

5.2.1.2. Nouveau modèle (NM)

Pour les simulations avec le nouveau modèle, quelques approximations ont dû être faites concernant le profil de vis p_5 . Il comprend en effet des contre-filets et des éléments malaxeurs qui ne sont pas modélisables tels quels. Ces éléments ont donc été assimilés à des éléments de vis à pas inverse : les blocs malaxeurs MAL2 50/-25.7° ont été remplacés par des éléments à pas inverse de longueur 50 mm et de pas 25 mm, et les contre-filets C2FC 25/16.6 par des éléments à pas inverse de longueur 25 mm et de pas 16.6 mm.

5.2.1.3. Résultats des modélisations

La Figure 83 présente les DTS expérimentales ainsi que les courbes modèles pour un modèle piston à dispersion axiale de type ouvert et les courbes simulées avec le nouveau modèle proposé. Les données d'ajustement sont regroupées dans le Tableau 34.

On constate tout d'abord que globalement les courbes de DTS simulées par le NM sont proches des courbes expérimentales et des courbes modélisées par le PDA. Le modèle proposé pour simuler les DTS semble donc être performant.

Les DTS expérimentales montrent clairement l'influence du ratio r des débits d'algue et de solution sur l'écoulement. L'augmentation de r provoque l'augmentation du temps de séjour moyen et un élargissement de la DTS pour les deux profils de vis. Cela est probablement dû à la variation de la viscosité du milieu : la viscosité est plus importante pour $r=3$ que pour $r=1$. Ces tendances sont bien retranscrites par le NM.

Les DTS expérimentales montrent que le changement de profil de vis entraîne également une modification de l'écoulement au sein de l'extrudeur. Pour le profil p_1 , on observe que la forme des courbes du NM est proche de celle des courbes du PDA. Le NM propose donc dans ce cas un modèle proche du piston à dispersion axiale. Lorsqu'on passe au profil restrictif p_5 , on constate que les formes des courbes du NM et du PDA ne sont plus les mêmes. Le NM s'éloigne du PDA et propose une courbe plus asymétrique : la distribution est resserrée vers le temps de séjour le plus court et présente une traînée. La DTS du NM a une allure plus proche des données expérimentales que le PDA. Ainsi, il apparaît que la prise en compte des paramètres géométriques (profil des vis) permette de simuler plus précisément les DTS.

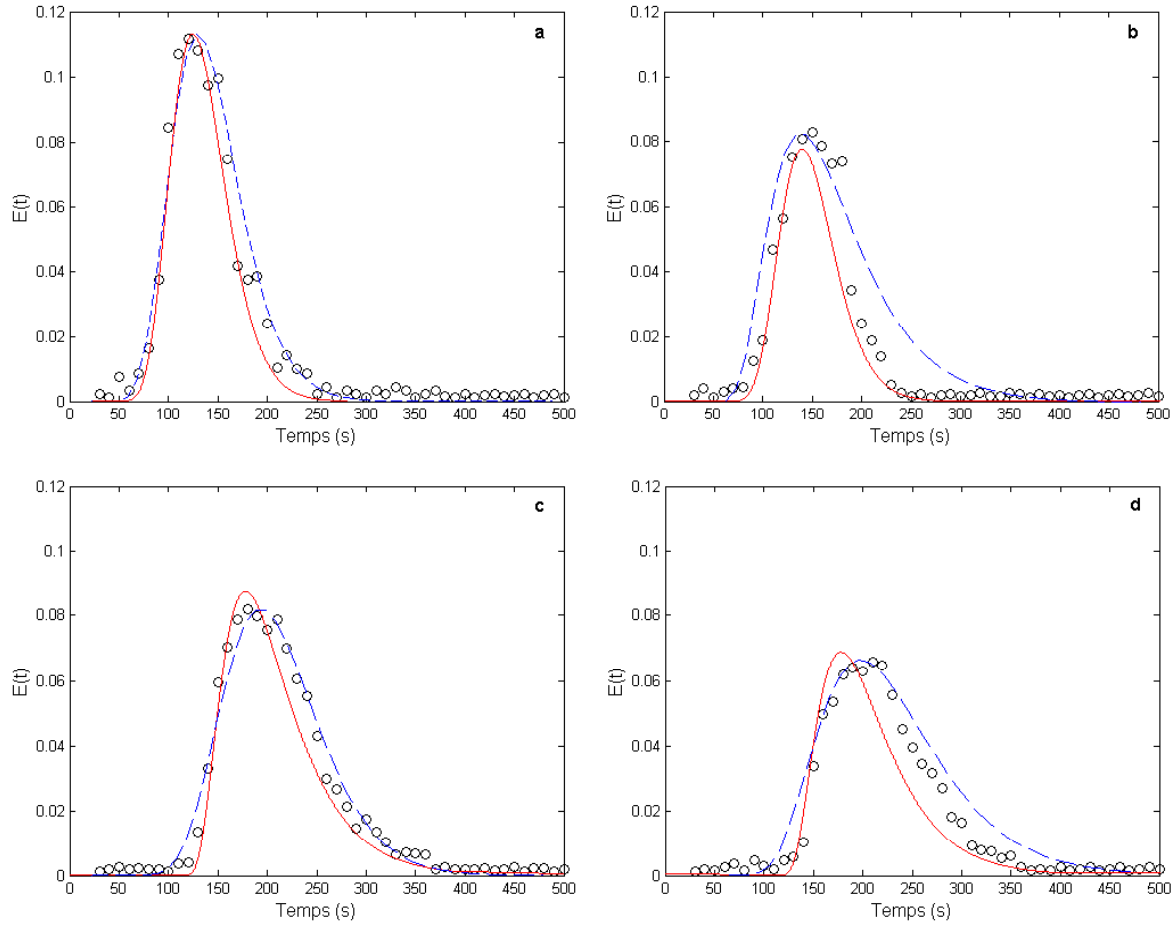


Figure 83. Courbes de DTS expérimentales (O), modèle piston à dispersion axiale (---) et modèle proposé (—) pour les configurations expérimentales *a*, *b*, *c* et *d*.

Tableau 34. Données de modélisation pour le modèle piston à dispersion axiale (PDA) et le nouveau modèle (NM) dans les configurations *a*, *b*, *c* et *d*.

Configuration	Modèle	\bar{t} (s)	ϵ	Pe
<i>a</i>	PDA	150.4	0.0161	34
	NM	137.7		
<i>b</i>	PDA	156.0	0.0171	11
	NM	161.2		
<i>c</i>	PDA	216.2	0.0084	37
	NM	197.3		
<i>d</i>	PDA	231.9	0.0102	16
	NM	209.9		

Remarque : Les données expérimentales de DTS ont été obtenues alors que la réaction de carbonatation était en cours dans l'extrudeur. Les DTS conservent malgré cela une structure classique, visiblement peu perturbée par la réaction chimique et par les modifications probables de viscosité engendrées.

5.2.1. Cas de l'extrusion d'un polymère

Un second exemple d'application a été choisi pour compléter la validation avec un autre type de matériau. L'étude de Puaux *et al.* (2000) a été choisie car l'ensemble des données géométriques et des propriétés du matériau nécessaires pour la simulation sont disponibles. Puaux *et al.* (2000) ont étudié la DTS dans un extrudeur BC21 d'un matériau polymère, le LDPE (Low Density Polyethylene).

S'agissant d'un matériau différent par rapport aux simulations précédentes, les valeurs des constantes λ_1 et λ_2 ont été modifiées. L'ajustement a été réalisé à l'aide d'une des quatre courbes de DTS expérimentales ($N=150$ rpm). Le rapport de 10 entre les deux constantes a été conservé. Les valeurs finalement utilisées sont $\lambda_1=160 \text{ m}^{-1}$ et $\lambda_2=1600 \text{ m}^{-1}$. Le profil de vis utilisé par Puaux *et al.* (2000) est décrit Figure 84.

Les DTS expérimentales et simulées à l'aide du nouveau modèle sont présentées Figure 85.

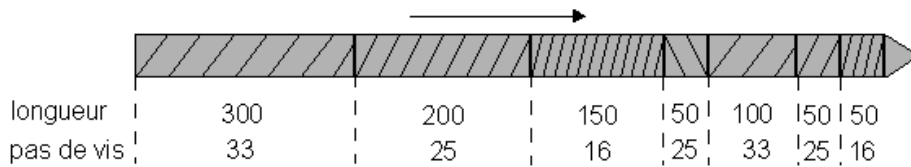


Figure 84. Description du profil de vis utilisé par Puaux *et al.* (2000).

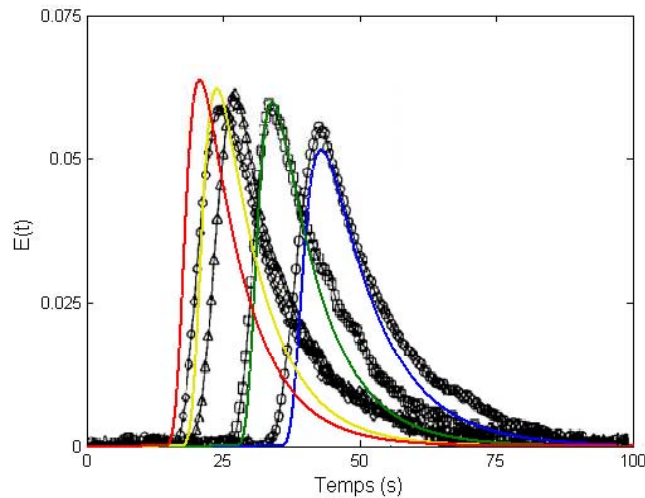


Figure 85. Courbes de DTS expérimentales et simulées pour différentes vitesses de rotation de vis N .

Courbes expérimentales : (\diamond) $N=400$ rpm ; (Δ) $N=300$ rpm ; (\square) $N=200$ rpm ; (\circ) $N=150$ rpm .

Courbes simulées : (—) $N=400$ rpm ; (—) $N=300$ rpm ; (—) $N=200$ rpm ; (—) $N=150$ rpm.

Les simulations donnent globalement une bonne estimation des DTS expérimentales et traduisent correctement l'allure des courbes expérimentales. On note cependant quelques imprécisions, notamment pour la largeur de la distribution qui est un peu sous-estimée. On constate également un décalage des courbes de simulations par rapport aux données expérimentales, en particulier pour les vitesses de rotation des vis les plus élevées. Malgré ces quelques imprécisions, ce second exemple confirme la capacité du modèle proposé à simuler et prédire les DTS à partir des données géométriques et opératoires.

5.4. Eléments à développer pour compléter le nouveau modèle

Le modèle proposé constitue une première étape dans le travail de modélisation du procédé de carbonatation par extrusion réactive. Les éléments présentés dans cette thèse permettent de simuler et prédire les DTS à partir des paramètres du procédé et des paramètres géométriques. Deux éléments importants sont encore à apporter : le modèle doit être étendu au cas de l'extrusion réactive et la variation de la viscosité le long des vis doit être prise en compte.

5.4.1. Extension à l'extrusion réactive

Il s'agit de coupler le modèle de DTS au modèle cinétique de la réaction de carbonatation présenté au Chapitre 2 §4.3.4.2. Ce couplage peut être réalisé via l'équation décrivant l'évolution de la concentration dans l'espace et dans le temps (Equation 73 §5.1.2).

A noter que le modèle cinétique pour la réaction de carbonatation a été établi pour une réaction en batch. Cependant il semble que la structure du modèle soit également capable de simuler des cinétiques très rapide, avec une durée de réaction compatible avec le temps de séjour dans l'extrudeur. La Figure 86 présente des simulations réalisées pour un diamètre initial de morceaux d'algue $D_0=10$ mm et différentes valeurs d'agitation S . Il apparaît que le modèle permet de simuler des cinétiques pour lesquelles le rendement final est atteint en moins de 5 minutes (pour $S=3000$ rpm), voire en moins d'1 minute (pour $S=4000$ rpm). L'intensité d'agitation S définie en batch n'a pas de signification en extrusion, mais elle traduit tout de même indirectement une notion d'intensité du cisaillement fourni par les vis. Ainsi, en adaptant les paramètres du modèle établi en batch aux paramètres propres à l'extrusion, il semble possible d'utiliser le modèle cinétique pour l'extrusion et de le coupler au modèle DTS. La structure du couplage envisagée est présentée Equation 84.

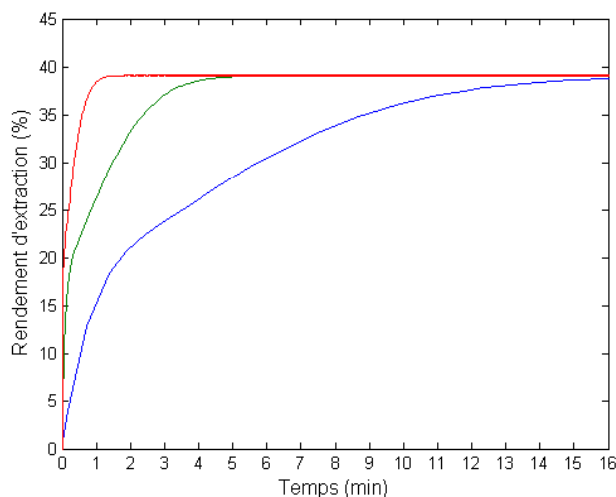


Figure 86. Simulation des cinétiques d'extraction des alginates de *Laminaria digitata* pour $D_0=10$ mm et $S=2000$ rpm (—), 3000 rpm (—) ou 4000 rpm (—).

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{med}}{\partial t} &= D_{ax} \cdot \frac{\partial C_{med}^2}{\partial z^2} - V \cdot \frac{\partial C_{med}}{\partial z} + \frac{K_{med}}{D} \cdot (C_{maxmed} - C_{med}) \\ \frac{\partial C_{cort}}{\partial t} &= D_{ax} \cdot \frac{\partial C_{cort}^2}{\partial z^2} - V \cdot \frac{\partial C_{cort}}{\partial z} + \frac{K_{cort}}{D} \cdot (C_{maxcort} - C_{cort}) \\ R_{med} &= \frac{(1+r)}{\gamma \cdot \rho \cdot r} \cdot C_{med} \\ R_{cort} &= \frac{(1+r)}{\gamma \cdot \rho \cdot r} \cdot C_{cort} \\ R_{maxmed} &= \frac{(1+r)}{\gamma \cdot \rho \cdot r} \cdot C_{maxmed} \\ R_{maxcort} &= \frac{(1+r)}{\gamma \cdot \rho \cdot r} \cdot C_{maxcort} \\ R_{tot} &= R_{med} + R_{cort} \\ R_{maxmed} &= 0.46 \cdot R_{max} \\ R_{maxcort} &= 0.54 \cdot R_{max} \\ R_{max} &= 39.09\% \\ \frac{dD}{dt} &= -K_D \cdot (D - D_{min})^2 \\ K_{med} &= \exp(-2.0854 + 0.0023 \cdot S) \\ K_{cort} &= \exp(-3.8824 + 0.0017 \cdot S) \\ K_D &= \exp(-3.7177 - 0.0344 \cdot D_0 + 0.0006 \cdot S) \\ D_{min} &= 0.47 \text{ mm} \end{aligned}$$

Equation 84

Avec,

- C_{med} : concentration en alginate associé aux alginates présents dans la médulla ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$),
- C_{cort} : concentration en alginate associé aux alginates présents dans le cortex ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$),
- D_{ax} : coefficient de dispersion axiale ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
- V : vitesse du fluide ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$),
- K_{med} : facteur associé à la cinétique de rendement d'extraction de la medulla ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$),
- K_{cort} : facteur associé à la cinétique de rendement d'extraction du cortex ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$),
- D : diamètre moyen des particules d'algue (mm),
- C_{maxmed} : concentration en alginate finale associée aux alginates présents dans la médulla (%),
- $C_{maxcort}$: concentration en alginate finale associée aux alginates présents dans le cortex (%),
- R_{med} : rendement d'extraction associé aux alginates présents dans la médulla (%),
- R_{cort} : rendement d'extraction associé aux alginates présents dans le cortex (%),
- r : ratio des débits d'algue et de solution réactive ($R = Q_a / Q_s$),
- γ : pourcentage de masse sèche des algues,
- ρ : masse volumique du fluide ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$),
- R_{maxmed} : rendement d'extraction final associé aux alginates présents dans la médulla (%),
- $R_{maxcort}$: rendement d'extraction final associé aux alginates présents dans le cortex (%),
- R_{tot} : rendement d'extraction total (%),
- R_{max} : rendement d'extraction final de l'algue entière (somme de R_{maxmed} et $R_{maxcort}$) (%),
- K_D : facteur associé à la cinétique de déstructuration des algues ($\text{mm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),
- D_{min} : diamètre moyen final des particules d'algue (mm),

D_0 : diamètre initial des morceaux d'algue (mm),
 S : niveau d'agitation du mélange réactionnel (rpm).

Remarque : Le modèle a été conçu dans le cas où le rendement maximum est atteint, à savoir pour des valeurs de concentration en réactif C et de ratio entre débit r optimales. Il est toutefois possible d'adapter le modèle au cas d'une extraction incomplète en introduisant une fonction reliant le rendement à ces deux paramètres ($R_{tot}=f(C,r)$).

5.4.2. Variation de la viscosité le long des vis

Dans le nouveau modèle développé, la viscosité est supposée constante le long de l'axe z . Si la viscosité évolue dans le temps, cela peut être pris en compte, mais la même viscosité est appliquée instantanément tout au long des vis. Or, dans notre application, la viscosité évolue au cours de la réaction et donc le long des vis car la concentration en alginate dans le mélange réactionnel a probablement une influence sur la viscosité ($\mu=f(C)$). En supposant que le gradient de pression local $\frac{\partial P}{\partial z}$ peut être estimé par différences finies, il semble possible de calculer une nouvelle expression de Q_s qui inclurait une fonction viscosité dépendante de l'abscisse z . Quelques éléments de cette approche sont développés ci-dessous.

Dans une zone remplie, l'expression du débit dans le chenal de vis s'écrit suivant l'Equation 85. D'autre part, la pression en tête de filière (à l'abscisse z_f) s'écrit suivant l'Equation 86. Le gradient de pression est approximé par linéarisation. On peut alors déduire l'expression de la pression à l'abscisse $z_f - \Delta$ (Equation 87). Cette expression peut être généralisée pour toute zone remplie i (Equation 88). Dans le cas limite entre zone remplie et zone non-remplie d'indice j , on peut faire une interpolation linéaire pour la viscosité (cf. Figure 87). Finalement, on peut exprimer le débit suivant l'Equation 89.

$$Q = \alpha(z) \cdot N \frac{\beta(z)}{\mu(z)} \frac{\partial P}{\partial z} \quad \text{Equation 85}$$

$$P(z_f) = \mu(z_f) \cdot \frac{Q}{K} \quad \text{Equation 86}$$

$$P(z_f - \Delta) = \left[\frac{\mu(z_f)}{K} + \frac{\Delta \cdot \mu(z_f - \Delta)}{\beta(z_f - \Delta)} \right] \cdot Q - \left[\frac{\Delta \cdot \mu(z_f - \Delta)}{\beta(z_f - \Delta)} \cdot \alpha(z_f - \Delta) \right] \cdot N \quad \text{Equation 87}$$

$$P(z_f - i \cdot \Delta) = \left[\frac{\mu(z_f)}{K} + \frac{\Delta \cdot \mu(z_f - \Delta)}{\beta(z_f - \Delta)} + \frac{\Delta \cdot \mu(z_f - 2 \cdot \Delta)}{\beta(z_f - 2 \cdot \Delta)} + \dots + \frac{\Delta \cdot \mu(z_f - i \cdot \Delta)}{\beta(z_f - i \cdot \Delta)} \right] \cdot Q - \left[\frac{\Delta \cdot \mu(z_f - \Delta)}{\beta(z_f - \Delta)} \cdot \alpha(z_f - \Delta) + \frac{\Delta \cdot \mu(z_f - 2 \cdot \Delta)}{\beta(z_f - 2 \cdot \Delta)} \cdot \alpha(z_f - 2 \Delta) + \dots + \frac{\Delta \cdot \mu(z_f - i \cdot \Delta)}{\beta(z_f - i \cdot \Delta)} \cdot \alpha(z_f - i \Delta) \right] \cdot N \quad \text{Equation 88}$$

$$Q = \frac{\left[\frac{\Delta \cdot \mu(z_f - \Delta)}{\beta(z_f - \Delta)} \alpha(z_f - \Delta) + \dots + \frac{\Delta \cdot \mu(z_f - i \cdot \Delta)}{\beta(z_f - i \cdot \Delta)} \alpha(z_f - i \Delta) \right] \cdot N}{\left[\frac{\mu(z_f)}{K} + \frac{\Delta \cdot \mu(z_f - \Delta)}{\beta(z_f - \Delta)} + \dots + \frac{\Delta \cdot \mu(z_f - i \cdot \Delta)}{\beta(z_f - i \cdot \Delta)} \right]} \quad \text{Equation 89}$$

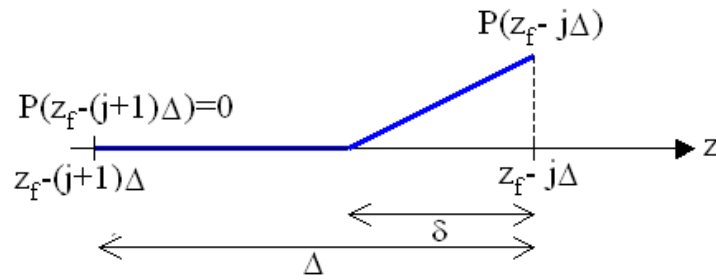


Figure 87. Cas limite entre zone remplie et zone non remplie.

6. Conclusion

L'objectif central de ce chapitre était d'étudier l'étape de carbonatation de l'algue *Laminaria digitata* par extrusion réactive à travers deux grands axes de travail :

- le premier axe de travail a porté sur l'étude expérimentale du procédé afin de l'optimiser et de mettre en avant les gains apportés par l'extrusion réactive par rapport au procédé batch,
- le second axe de travail a été consacré à l'étude théorique du procédé qui a conduit à la proposition d'un outil de simulation de la DTS et qui s'inscrit dans un travail de modélisation plus complet du procédé en vue notamment de son extrapolation lors du changement d'échelle.

Les travaux d'optimisation ont vite mis en évidence que le domaine de fonctionnement de l'opération est relativement limité en raison du caractère spécifique de la matière extrudée. En effet, dès lors que les conditions opératoires ne sont pas réunies pour que la réaction entre le réactif et les algues se déroule correctement, des morceaux d'algue non déstructurés arrivent au niveau de la filière qui se bouche. La définition des bornes du plan d'expérience a nécessité de nombreuses expérimentations qui ont permis d'acquérir une bonne connaissance du procédé. Cela a en particulier permis de mettre en évidence l'importance du ratio entre les débits d'algue et de solution réactive. L'analyse du plan d'expérience a montré que quelles que soient les conditions d'extrusion adoptées dans le domaine de fonctionnement, l'extrusion fournit un alginat de qualité constante en ce qui concerne les propriétés rhéologiques, la pureté et la blancheur. La pureté est toujours supérieure ou égale à 95%, la blancheur est au moins équivalente à celle des produits commerciaux, et les propriétés rhéologiques sont significativement améliorées par rapport au batch. Le rendement d'extraction quant à lui est dépendant des conditions opératoires. Plus précisément, il varie en fonction de la concentration en réactif et du ratio des débits d'algue et de solution réactive dans le domaine de fonctionnement identifié.

Des expériences supplémentaires ont été réalisées pour compléter les informations fournies par le plan d'expérience et ont permis de mettre en évidence des non-linéarités dans la relation entre le rendement, la concentration en réactif et le ratio des débits. Ces essais complémentaires ont également montré que l'extrusion réactive permet d'avoir une consommation en réactif proche des conditions stœchiométriques. D'autre part, la valeur optimale du ratio entre les débits a été déterminée : elle doit être comprise entre 1 et 1,4 pour obtenir un rendement maximum (dans les conditions d'extrusion utilisées).

L'étude comparative du procédé d'extrusion réactive et du procédé batch a montré que l'extrusion réactive est plus efficace que le procédé batch pour l'extraction alcaline des alginates de *Laminaria digitata* sur plusieurs points clés. Le gain de temps apporté par l'extrusion est très important : la durée d'extraction est passée d'une heure en batch à seulement quelques minutes par extrusion réactive. Les consommations d'eau et de réactif ont été réduites significativement, toutes deux étant divisées par plus de deux. La pureté de la poudre d'acide alginique est équivalente pour les deux procédés, les valeurs étant toujours supérieures ou égales à 95%. De même, les valeurs de blancheur sont similaires avec un peu plus de 80% dans les deux cas. En ce qui concerne les propriétés rhéologiques, l'extrusion réactive fournit un alginat dont la chaîne est presque trois fois plus longue que celui issu du

batch. Cela explique le gain en rendement par rapport au procédé batch car la précipitation est plus efficace.

Tous ces gains sont probablement dus à l'importante capacité de cisaillement et de mélange de l'extrusion bis-vis : les morceaux d'algue sont rapidement déstructurés et intimement mélangés avec le réactif, réduisant considérablement la durée d'extraction et les consommations d'eau et de réactif. Le gain de temps permet de minimiser les phénomènes de dépolymérisation et donc d'obtenir des alginates à masse moléculaire élevée, assurant un rendement élevé et une haute qualité rhéologique. A noter cependant que les aspects relatifs au coût de l'installation et de la consommation énergétique n'ont pas été pris en compte.

Dans le cadre de l'étude théorique du procédé, un nouveau modèle simple a été proposé pour prédire la DTS dans un extrudeur bi-vis co-rotatives interpénétrées. Ce modèle est basé sur une extension d'un modèle à dispersion axiale, incluant les paramètres du procédé (vitesse de rotation des vis et débits) et les paramètres géométriques (profil des vis et géométrie de la filière). Les possibilités offertes par ce nouveau modèle ont été illustrées à travers différentes simulations dans des conditions opératoires et géométriques variées. La capacité du modèle proposé à simuler et prédire les DTS a été validée à travers deux exemples d'applications différents : la carbonatation des algues et l'extrusion d'un matériau polymère.

L'état d'avancement du travail de modélisation ne permet pour l'instant pas de simuler le procédé de carbonatation des algues : le volet réactif est manquant. Le modèle pourra être étendu à l'extrusion réactive en couplant une loi de cinétique de réaction avec le modèle décrivant l'évolution de la concentration dans l'espace et dans le temps. Dans le cadre de notre application, le modèle cinétique de la réaction de carbonatation proposé Chapitre 2 pourra être utilisé. Une extension du modèle avec une viscosité évoluant le long du chenal de vis est également envisagée.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

1. Conclusion

Ce travail de thèse a globalement été structuré en deux grandes parties. Le procédé d'extraction des alginates existant a tout d'abord été étudié afin de mettre en évidence les éventuels points pouvant être améliorés. La possibilité de réaliser l'étape de carbonatation à l'aide d'un nouveau procédé, l'extrusion réactive, a ensuite été étudiée.

La première partie de ce travail a porté sur l'étude du procédé batch d'extraction des alginates de l'algue *Laminaria digitata*. La majeure partie des travaux a été concentrée sur l'étape de carbonatation. Une étude de l'évolution des propriétés rhéologiques des alginates au cours de la réaction de carbonatation a permis de mettre en évidence une perte de viscosité intrinsèque et donc une diminution de la masse moléculaire moyenne (phénomène de dépolymérisation). L'intérêt de minimiser le temps de carbonatation pour préserver la qualité rhéologique des alginates a donc été montré. Une étude de la cinétique de la réaction de carbonatation a été menée afin de déterminer les possibilités de réduire le temps d'extraction. Les cinétiques des réactions de carbonatation ont été suivies pour des morceaux d'algue entiers et pour les tissus des zones médullaire et corticale séparément. Ces travaux ont mis en évidence l'influence de l'intensité d'agitation et de la taille initiale des morceaux d'algue sur les cinétiques d'extraction. Le travail sur les tissus des zones médullaire et corticale a permis d'estimer les rendements relatifs à chaque partie et a mis en évidence des cinétiques d'extraction différentes. Un modèle pour la cinétique d'extraction a été proposé. Il est basé sur le principe d'une réaction fluide-particule avec une taille de particule décroissante et prend en compte les deux types de tissus de *Laminaria digitata* (medulla et cortex). Ce modèle permet de prédire avec une bonne approximation la cinétique d'extraction des alginates pour une vitesse d'agitation et une taille initiale de morceaux d'algue données. Globalement, les travaux menés dans ce chapitre peuvent être synthétisés de la manière suivante : pour prévenir la dégradation des alginates au cours de la réaction de carbonatation, il faut réduire le temps d'extraction, et pour cela, il faut une agitation intense et des morceaux d'algue de taille réduite. L'utilisation du procédé d'extrusion réactive est donc apparu comme potentiellement intéressante pour mener l'étape de carbonatation.

La seconde partie de ce travail de thèse a été consacrée à l'étude du procédé d'extrusion réactive pour réaliser l'étape de carbonatation. Elle est divisée en deux grands axes : une étude expérimentale et une étude théorique.

L'étude expérimentale a eu pour objectifs d'optimiser le procédé et de mettre en avant les gains apportés par l'extrusion réactive par rapport au procédé batch. Les essais de pré-optimisation ont mis en évidence les limites de fonctionnement du procédé en raison du caractère spécifique de la matière première. Après avoir déterminé les bornes du domaine de fonctionnement du procédé, la méthodologie des plans d'expérience a été utilisée pour déterminer les conditions optimales d'extrusion afin d'obtenir le meilleur compromis entre le rendement d'extraction, la pureté et la blancheur du produit et ses propriétés rhéologiques. Il est apparu que la pureté, la blancheur et les propriétés rhéologiques sont satisfaisantes quelles que soient les conditions opératoires. Seul le rendement est dépendant de ces dernières, et plus précisément de la concentration en réactif et du ratio entre débit d'algue et de solution réactive. La relation entre le rendement et ces deux paramètres s'est avérée non linéaire. Des essais complémentaires ont donc été nécessaires. Ils ont montré que l'extrusion permet d'avoir une consommation en réactif proche des conditions stœchiométriques et que la

fourchette de ratio entre débits permettant d'obtenir un rendement maximum est limitée (entre 1 et 1.4 pour les conditions d'extrusion testées).

Une étude comparative des procédés batch et d'extrusion réactive a ensuite été menée, montrant une plus grande efficacité de l'extrusion réactive sur plusieurs critères. La durée nécessaire à l'extraction est fortement diminuée, passant d'une heure en batch à seulement quelques minutes en extrusion. Les consommations d'eau et de réactif sont réduites significativement (divisées par un facteur supérieur à 2). La pureté et la blancheur sont équivalentes pour les deux procédés (autour de 95% et 80% respectivement). En ce qui concerne les propriétés rhéologiques, les résultats se révèlent meilleurs avec l'extrusion qui fournit un alginat dont la chaîne est presque trois fois plus longue qu'en batch. Cela explique également un léger gain en rendement (précipitation plus efficace).

Au final, une étude théorique du procédé a été entreprise. Un nouveau modèle est proposé permettant de prédire la distribution des temps de séjour (DTS) dans les systèmes d'extrusion. Ce modèle est basé sur une extension d'un modèle piston à dispersion axiale, incluant les paramètres du procédé et les paramètres géométriques de l'extrudeur. Les possibilités offertes par ce modèle sont illustrées à travers différentes simulations dans des conditions variées. La capacité du modèle à simuler et prédire les DTS a été validée pour deux applications différentes : la carbonatation des algues et l'extrusion d'un polymère. Des compléments pour ce modèle sont proposés, en particulier pour l'étendre à l'extrusion réactive en le couplant à une loi cinétique. La structure du couplage avec le modèle cinétique établi pour la carbonatation des algues est proposée.

2. Perspectives

Certains points à étudier ou à compléter ont déjà été évoqués dans le document. Lors de l'étude expérimentale de la carbonatation des algues par extrusion réactive, l'existence probable d'un paramètre non-identifié ayant une influence sur le rendement d'extraction a été évoquée. Il pourrait s'agir d'une variabilité liée à la matière première biologique, ou à la mise en oeuvre des autres étapes du procédé d'extraction des alginates. Quoi qu'il en soit, des études complémentaires sont nécessaires pour identifier ce ou ces paramètre(s).

L'étude du procédé a été centré dans ce travail de thèse sur l'étape de carbonatation. Un travail d'optimisation plus global doit être réalisé. Le procédé doit être étudié dans sa totalité afin d'adapter au mieux les autres étapes, et d'exploiter au maximum les gains apportés par l'extrusion réactive. Certaines étapes autres que la carbonatation sont susceptibles d'être réalisées par extrusion, par exemple l'acidification ou la séparation solide – liquide.

Les travaux réalisés ont mis en évidence les nombreux avantages apportés par l'extrusion réactive par rapport au procédé batch pour réaliser l'étape de carbonatation : gain de temps, économie d'eau et de réactif, gain en rendement et amélioration des propriétés rhéologiques, procédé continu. Le procédé d'extrusion réactive pourrait en conséquence constituer une alternative intéressante au procédé batch pour la production d'alginates de haute qualité. Une étude des coûts relatifs à l'installation et à la consommation énergétique est nécessaire pour évaluer la rentabilité du procédé d'extrusion réactive à l'échelle industrielle.

Le passage à une échelle industrielle nécessite également de mener des essais sur des extrudeurs de plus grande taille et d'optimiser le procédé à cette nouvelle échelle. L'outil de modélisation initié dans cette thèse pourrait constituer une aide à ce passage à l'échelle industrielle. Il s'agit donc de le finaliser en développant les extensions évoquées précédemment : développement du volet réactif par couplage avec le modèle cinétique de la réaction de carbonatation et prise en compte d'une viscosité évoluant le long des vis.

L'efficacité de l'extrusion réactive doit également être testée pour l'extraction d'alginate à partir d'autres espèces d'algues. En effet, dans ce travail de thèse, les essais ont été réalisés uniquement avec l'espèce *Laminaria digitata*. Or dans l'industrie, les extractions d'alginate sont réalisées à partir de mélanges de différentes espèces d'algue. L'efficacité du procédé doit donc être vérifiée pour des mélanges d'algue. La possibilité de traiter des algues sèches voire en mélange avec des algues fraîches ouvre également des possibilités intéressantes, notamment pour des installations nouvelles. Des essais sur des espèces d'algues ne présentant pas les mêmes caractéristiques structurales que *Laminaria digitata* sont également indispensables pour vérifier la pertinence du modèle cinétique basé sur des vitesses d'extractions différentes pour les tissus des zones médullaire et corticale (ex : *Fucus serratus*, *Ascophyllum nodosum*, *Macrocystis pyrifera*...).

Enfin, l'utilisation du procédé d'extrusion réactive est envisageable pour réaliser l'extraction des autres phycocolloïdes, les agars et les carraghénanes. Des essais doivent être réalisés pour tester cette possibilité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- Adeline A.** 1978. Procédé de fabrication de fibres d'alginate de calcium. Brevet n°7806142, Institut National de la Propriété Industrielle, Paris, République Française.
- Altomare R.E.** & P; Ghossi. 1986. An analysis of residence time distribution patterns in a twin screw cooking extruder. *Biotechnology Progress*, 2, 157-163.
- Andresen I.L.** & O. Smidsrød. 1977. Temperature dependence of the elastic properties of alginate gels. *Carbohydrate Research*, 58, 271-279.
- Arhaliass A.,** J.M. Bouvier & J. Legrand. 2003. Melt growth and shrinkage at the exit of the die in the extrusion-cooking process. *Journal of Food Engineering*, 60, 185-192.
- Auder A.** 1996. Etude des écoulements et réactions chimiques en extrudeuse bivis. Approche expérimentale : utilisation de la distribution des temps de séjours. Thèse de doctorat, Université de Saint-Etienne.

B

- Barrès C.** 1990. Transformation des produits céréaliers par cuisson extrusion – Approche expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris.
- Baron R.** 1995. Modélisation et commande d'un procédé d'extrusion de pulpe de poisson. Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay.
- Bashford L.A.,** R.S. Thomas & F.N. Woodman. 1950. Manufacture from brown marine algae. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 69, 337-343.
- Belhabri M.,** J. Legrand, Le Sauze N. & A. Arhaliass. 2004. On-line determination of particle size distributions in flowing dispersions. *Particle and Particle Systems Characterization*, 21, 365-371.
- Berzin F.** & B. Vergnes. 1998. Transesterification of ethylene acetate copolymer in a twin-screw extruder : experimental and theoretical approaches. *International Polymer Processing*, 13, 13-22.
- Berzin F.,** B. Vergnes, P. Dufossé & L. Delamare. 2000. Modeling of peroxide initiated controlled degradation of polypropylene in a twin-screw extruder. *Polymer engineering and Science*, 40, 344-356.
- Berzin F.** & G.H. Hu. 2004. Procédés d'extrusion réactive. *Techniques de l'Ingénieur*, AM3654.
- Bescond P.** 1948. Procédé de traitement des tiges de laminaire verte ou sèche afin d'obtenir des alginates de soude. Brevet n°940.035, Service de la Propriété Industrielle, Ministère de l'Industrie et du Commerce, République Française.
- Bitter T.** & H.M. Muir. 1962. A modified uronic acid carbazole reaction. *Analytical Biochemistry*, 4, 330-334.
- Blumenkrantz N.** & G. Asboe-Hansen. 1973. New method for quantitative determination of uronic acids. *Analytical Biochemistry*, 54, 484-489.
- Bounie D.** 1988. Modeling of the flow pattern in a twin-screw extruder through residence time distribution experiments. *Journal of Food Engineering*, 7, 223-246.
- Bur A.J.** & F.M. Gallant. 1991. Fluorescence monitoring of twin screw extrusion. *Polymer Engineering and Science*, 31, 1365-1371.

C

- Carturan G.**, Campostrini R., Tognana L., Boninsegna S., Dal Toso R. & Dal Monte R. 2006. Gas-phase silicon alkoxide reactivity vs. Na-alginate droplets for conjugation of alginate and sol-gel technologies. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 37, 69-77.
- Cho S.Y.**, H.J. Kang, D.S. Joo, J.S. Lee & S.M. Kim. 1999a. A comparative study on physical properties and gel formation abilities of hot-water extractable material, water-soluble alginate and alkali-soluble alginate extracted from *Laminaria japonica* in East Sea, Korea. *Journal of the Korean Fisheries Society*, 32, 774-778.
- Cho S.Y.**, D.S. Joo O.S. Kim, I.H. Jeong & S.M. Kim. 1999b. Preparation of water soluble alginic acid prepared from sea mustard and sea tangle by microwave and hot water. *Journal of the Korean Fisheries Society*, 32, 779-783.
- Chu L.L.** & K. Min. 1994a. Non-newtonian and isothermal analysis of flow of poly(methyl methacrylate) in a model twin screw extruder : Part I. *Polymer Engineering and Science*, 34, 986-994.
- Chu L.L.** & K. Min. 1994b. Non-newtonian and isothermal analysis of flow of poly(methyl methacrylate) in a model twin screw extruder : Part II. *Polymer Engineering and Science*, 34, 995-1004.
- Clark D.E.** & A.B. Steiner. 1949. Production of fibrous water-soluble alginates. Brevet n°2.477.861, United States Patent Office, USA.
- Cohen G.H.** & D.B. Johnstone. 1964. Extracellular polysaccharides of *Azobacter vinelandii*. *Journal of Bacteriology*, 88, 329-338.
- Colonna P.**, J.P. Melcion, B. Vergnes & C. Mercier. 1983. Flow, mixing and residence time distribution of maize starch in a twin-screw extruder with an horizontally split barrel. *Journal of Cereal Science*, 1, 115.
- Colonna P.** & G. Della Valle. 1994. La Cuisson-Extrusion. Editions Lavoisier Tec&Doc, Paris, 495p.

D

- Davis T.A.**, M. Ramirez, A. Mucci & B. Larsen. 2004. extraction, isolation and cadmium binding of alginate from *Sargassum spp.* *Journal of Applied Phycology*, 16, 275-284.
- De Choudens C.**, R. Angelier, B. Brochier & F. Labalette. 1996. Manufacture of unbleached high-yield pulps for packaging papers by the bavis process from sorghum fiber. In : Proceedings of the Conference on the 'First European seminar on sorghum for energy and industry', Toulouse, France, 1-3 April 1996.
- De Graff R.A.**, M. Rhode & L.P.B.M. Janssen. 1997. A novel model predicting the residence time distribution during reactive extrusion. *Chemical Engineering and Science*, 52, 4345-4356.
- De Ruyck H.** 1997. Modelling of the residence time distribution in a twin screw extruder. *Journal of Food Engineering*, 32, 375-390.
- Doi S.**, T. Saito & S. Tozaki. 1975. Process for the production of agar from a red alga. Brevet n°3.901.873, United States Patent Office, USA.
- Donnan F.G.** & R.C. Rose. 1950. Osmotic pressure, molecular weight, and viscosity of sodium alginate. *Canadian Journal of Research*, 28, 105-113.
- Draget K.I.**, O. Smidsrød & G. Skjåk-Bræk. 2005. Polysaccharides and polyamides in the food industry. Properties, production and patents. Wiley-VCH, New-York.
- Dubois M.**, K.A. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers & F. Smith. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 28, 350-356.

Ducatel H. & T. Stadler. 2006. L'extrusion réactive : un nouveau procédé adapté à la chimie « verte ». Proceedings du Congrès « 50 ans d'innovation et de service - Groupe Cleextral », Firminy, France, 191-205.

Dufaure C., Z. Mouloungui & L. Rigal. 1999. A twin-screw extruder for oil extraction : II. Alcohol extraction of oleic sunflower seeds. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76, 1081-1086.

E

Evans L.R. & A. Linker. 1973. Production and characterisation of the slime polysaccharide of *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of Bacteriology*, 116, 915-924.

F

Ferdjallah A. 2004. Obtention de l'acide alginique des algues *Laminaria digitata* par extrusion réactive. Rapport de DEA, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes.

Filisetti-Cozzi T.M.C.C. & N.C. Carpita. 1991. Measurements of uronic acids without interference from neutral sugars. *Analytical Biochemistry*, 197, 157-162.

Fleury N. & M. Lahaye. 1992. Studies on the by-products from the industrial extraction of alginate. *Journal of Applied Phycology*, 5, 63-69.

Fleury N. et M. Lahaye. 1993. Studies on by-products from the industrial extraction of alginate 2. Chemical structure analysis of fucans from the leach-water. *Journal of Applied Phycology*, 5, 605-614.

Fodil-Pacha F. 2007. Contribution à l'identification et à la commande de l'extrudeuse BC21 Cleextral. Thèse de Doctorat, Université de Nantes.

Food Chemical Codex. 2004. Institute of Medicine of the National Academies, 5^{ème} édition, 876-877.

Fukukoa T. 2000. Numerical analysis of reactive extrusion process. Part II : Simulations and verifications for the twin screw extrusion. *Polymer Engineering and Science*, 40, 2524-2538.

G

Gao J., G.C. Walsh & D. Bigio. 1999. Residence-time distribution model for twin-screw extruders. *AIChE Journal*, 45, 2541-2549.

Ganzeveld K.J. & L.P.B.M. Janssen. 1993. Twin screw extruders as polymerization reactors for a free radical homo polymerization. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71, 411-418.

Gayral P. & J. Cosson. 1973. Exposé synoptique des données biologiques sur la laminaire digitée *Laminaria digitata*. Synopsis FAO sur les pêches, 89.

Gómez-Díaz D. & J.M. Navaza. 2003. Rheology of aqueous solutions of food additives. Effect of concentration, temperature and blending. *Journal of Food Engineering*, 56, 387-392.

Gorin P.A. & J.F.T. Spencer. 1966. Exocellular alginic acid from *Azobacter vinelandii*. *Canadian Journal of Chemistry*, 44, 993-998.

Green H.C. 1936. Process for making alginic acid and product. Brevet n°2.036.934, United States Patent Office, USA.

H

- Hasebe N.** 1978. Method for treating seaweed with hydrogen peroxide or hydrogen peroxide compound. Brevet n°4.104.460, United state Patent Office, USA.
- Haug A.** & A. Jensen. 1954. Seasonal variations on the chemical composition of *Alaria esculenta*, *Laminaria saccharina*, *Laminaria hyperborea* and *Laminaria digitata* from Northern Norway. *Reports of the Norwegian Institute of Seaweed Research*, 4.
- Haug A.** 1964. Composition and properties of alginates, *Reports of the Norwegian Institute of Seaweed Research*, 30.
- Haug A.**, B. Larsen & O. Smidsrod. 1974. Uronic acid sequence in alginate from different sources. *Carbohydrate Research*, 32, 217-225.
- Hernández-Carmona G.**, M. Aguirre-Vilchis & Y.E. Rodriguez-Montesinos. 1992. Recirculation of residual acid from the pre-extraction stage in the process of obtaining sodium alginate. *Ciencias Marinas*, 18, 125-137.
- Hernández-Carmona G.**, D.J. McHugh, D.L. Arvizu-Higuera & Y.E. Rodriguez-Montesinos. 1999a. Pilot plant scale extraction of alginates from *Macrocystis pyrifera* 1. Effect of pre-extraction treatments on yield and quality of alginate. *Journal of Applied Phycology*, 10, 507-513.
- Hernández-Carmona G.**, D.J. McHugh & F. Lopez-Gutierrez. 1999b. Pilot plant scale extraction of alginates from *Macrocystis pyrifera* 2. Studies on extraction conditions and methods of separating the alkaline-insoluble residue. *Journal of Applied Phycology*, 11, 493-502.
- Hernández-Carmona G.**, D.J. McHugh, D.L. Arvizu-Higuera & Y.E. Rodriguez-Montesinos. 2002. Pilot plant scale extraction of alginates from *Macrocystis pyrifera* 4. Conversion of alginic acid to sodium alginate, drying and milling. *Journal of Applied Phycology*, 14, 445-451.
- Horn S.J.**, E. Moen & K. Ostgaard. 1999. Direct determination of alginate content in brown algae by near-infrared (NIR) spectroscopy. *Journal of Applied Phycology*, 11, 9-13.
- Husaini S.M.** 1969. Tumbling process for the production of readily soluble algin. Brevet n°3.423.397, United States Patent Office, USA.

J

- Janssen L.P.B.M.** 1978. Twin-screw extrusion. Elsevier, Amsterdam.
- Janssen L.P.B.M.**, R.W. Hollander, M.W. Spoor & J.M. Smith. 1979. Residence time distribution in a plasticating twin screw extruder. *AIChE Journal*, 25, 345.
- Jensen A.** 1956a. Component sugars of some common brown algae. *Reports of the Norwegian Institute of Seaweed Research*, 9.
- Jensen A.** 1956b. Preliminary investigations of the carbohydrates of *Laminaria digitata* and *Fucus serratus*. *Reports of the Norwegian Institute of Seaweed Research*, 10.
- Jensen A.**, M. Indergaard & T.J. Holt. 1985. Seasonal variation in the chemical composition of *Saccorhiza polyscides* (*Laminariales*, *Phaeophyceae*). *Botanica Marina*, 28, 375-381.
- Jork A.**, F. Thuermer, H. Cramer, G. Zimmermann, P. Gessner, K. Haemel, G. Hofmann, B. Kuttler, H.J. Hahn, O. Josimovic Alasevic, K.G. Fritsch & U. Zimmermann. 2000. Biocompatible alginate from freshly collected *Laminaria pallida* for implantation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53, 224-229.

K

- Kao S.V.** & G.R. Allison. 1984. Residence time distribution in a twin screw extruder. *Polymer Engineering and Science*, 24, 645-651.
- Kennedy J.F.** & I.J. Bradshaw. 1984. A rapid method for the assay of alginates in solution using polyhexamethylbiguanidium chloride. *British Polymer Journal*, 16, 95-101.
- Kim P.J.** & J.L. White. 1994. Flow visualization and residence time distributions in a modular co-rotating twin screw extruder. *International Polymer Processing*, 2, 108-118.
- Kloareg B.**, M. Demarty & S. Mabeau. 1986. Polyanionic characteristics of purified sulphated homofucans from brown algae. *International Journal of Biological Macromolecules*, 8, 380-386.
- Kloareg B.** & R.S. Quatrano. 1988. Structure of the cell walls of marine algae and ecophysiological functions of the matrix polysaccharides. *Oceanography and Marine Biology. An Annual Review*, 26, 259-315.
- Kye H.** & J.L. White. 1996. Continuous polymerization of caprolactam-polyether sulfone solutions in a twin screw extruder to form reactive polyamide-6/polyether sulfone blends and their melt spun fibers. *International Polymer Processing*, 11, 310-319.

L

- Lai-Fook R.A.**, Y. Li & A.C. Smith. 1991. A 2D numerical study of intermeshing self-wiping screws in biopolymer extrusion. *Polymer Engineering and Science*, 31, 1157-1163.
- Le Gloahec V.C.E.** & J.R. Herter. 1938. Method of treatment of seaweeds. Brevet n°2.128.551, United States Patent Office, USA.
- Lieto J.** 2006. Intensification des procédés. Extrusion réactive. Proceedings du Congrès « 50 ans d'innovation et de service - Goupe Clextal », Firminy, France, 143-161.
- Linker A.** & R.S. Jones. 1964. A polysaccharide resembling alginic acid from a *Pseudomonas* micro-organism. *Nature*, 204, 188-197.

M

- Mancini M.**, M. Moresi & F. Sappino. 1996. Rheological behaviour of aqueous dispersions of algal sodium alginates. *Journal of Food Engineering*, 28, 283-295.
- Markessini E.**, E. Roffael & L. Rigal. 1997. Panels from annual plant fibers bounded with urea formaldehyde resins. In: Proceedings of the Conference on the '31st International Particle Board/Composite Material Symposium', W.S.U. Pallman, 8-10 April 1997.
- McHugh D.J.**, G. Hernandez-Carmona, D.L. Arvizu-Higuera & Y.E. Rodriguez-Montesinos. 2001. Pilot plant scale extraction of alginates from *Macrocystis pyrifera* 3. Precipitation, bleaching and conversion of calcium alginate to alginic acid. *Journal of Applied Phycology*, 13, 471-479.
- McHugh D.J.** 2003. A guide to the seaweed industry. FAO Fisheries Technical Paper n°441, FAO, Rome.
- Meuser F.** & B. Van Lengerich. 1984. Possibilities of quality optimization of industrially extruded flat breads. In: Thermal processing and quality of food, Editions P Zeuthen et al. Elsevier, London, 180-184.
- Mével Y.**, M. Mastail & R. Baron. 1998. Measurement of acoustic impedance to estimate the fish sol density. In: Proceedings of the Conference 'From sensors to decision support system in agriculture, food industry and environment', Montpellier-Narbonne, France, 23-27 February 1998.

- Michaeli W.** & A Grefenstein. 1995. Engineering analysis and design of twin-screw extruders for reactive extrusion. *Advances in Polymer Technology*, 14, 263-276.
- Michaeli W.** & A Grefenstein. 1996. An analytical model of the conveying behaviour of closely intermeshing co-rotating twin screw extruders. *International Polymer Proceedings*, 11, 121-128.
- Miyamoto H.** & K. Yasui. 1973. Calcium alginate foams. Brevet n°49.11996, Japon.
- Mizuno H.**, I. Naomichi, T. Saito & T. Nozawa. 1982. Decoloration of alginic acid products by organic solvent. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 48, 1675.
- Moen E.**, B. Larsen & K. Østgaard. 1997a. Aerobic microbial degradation of alginate in *Laminaria hyperborea* stipes containing different levels of polyphenols. *Journal of Applied Phycology*, 9, 45-54.
- Moen E.**, S. Horn & K. Østgaard. 1997b. Alginate degradation during anaerobic digestion of *Laminaria hyperborea* stipes. *Journal of Applied Phycology*, 9, 157-166.
- Moen E.**, B. Larsen, K. Østgaard & A. Jensen. 1999. Alginate stability during high salt preservation of *Ascophyllum nodosum*. *Journal of Applied Phycology*, 11, 21-25.
- Myklestad S.** 1968a. Ion-exchange properties of brown algae. I. Determination of rate mechanism for calcium-hydrogen ion exchange for particles from *Laminaria hyperborea* and *Laminaria digitata*. *Journal of Applied Chemistry*, 18, 30-36.
- Myklestad S.** 1968b. Ion-exchange properties of brown algae. II. Rate mechanism for calcium-hydrogen ion exchange for particles from *Ascophyllum nodosum*. *Journal of Applied Chemistry*, 18, 222-227.

N

- N'Diaye S.**, L. Rigal, P. Larocque & P.F. Vidal. 1996. Extraction of hemicelluloses from poplar, *Populus tremuloides*, using an extruder-type twin-screw reactor : a feasibility study. *Bioresource Technology*, 57, 61-67.
- N'Diaye S.** & L. Rigal. 2000. Factors influencing the alkaline extraction of poplar hemicelluloses in a twin-screw reactor : correlation with specific mechanical energy and residence time distribution of the liquid phase. *Bioresource Technology*, 75, 13-18.
- Nishide E.**, N. Oide, H. Anzai & N. Uchida. 1989. Extraction of alginic acid from a Brazilian brown alga, *Laminaria abyssalis*. *Bulletin of the College of Agriculture and Veterinary Medicine, Nihon University*, 46, 171-174.
- Noé I.** 1992. Etude des écoulements de polymères dans une extrudeuse bi-vis co-rotative. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris.

O

- Okazaki M.**, K. Furuya, K. Tsukayama & K. Nisizawa. 1982. Isolation and identification of alginic acid from a calcareous red alga *Serraticardia maxima*. *Botanica Marina*, 25, 123-131.
- Olkku J.**, H. Hassinen, J. Antila, H. Pohjanpalo & P. Linko. 1980. Automation of HTST-extrusion cooker. In : Food process engineering vol. 1 Food processin systems. Applied Science Publishing Company, London.

P

- Pérez R.** 1967. Teneur en acide alginique d'une population de *Laminaria digitata* Lamouroux du plateau du Calvados. *Revue des Travaux de l'Institut des Pêches maritimes*, 31.

- Pérez R.** 1970. Teneur en acide alginique et degré de polymérisation de ce produit au cours de la vie de *Laminaria digitata* (L.) Lamour. *Revue des Travaux de l'Institut des Pêches maritimes*, 34.
- Pérez R.,** R. Kaas, F. Campello, S. Arbault & O. Barbaroux. 1992. La culture des algues marine dans le monde. Editions IFREMER.
- Pérez R.** 1997. Ces algues qui nous entourent. Conception actuelle, rôle dans la biosphère, utilisations, culture. Editions IFREMER.
- Perrin J.L.** & C. De Choudens. 1996. Extrusion technology in paper pulp processing. In: Proceedings of the Conference on '40 years of twin-screw extrusion at Clextral', Firminy, France, 8–10 October 1996.
- Potente H.** 1984. An analysis of residence time distribution in plasticating extruders. *Advances in Polymer Technology*, 4, 147-154.
- Poulesquen A.** & B. Vergnes. 2004a. A study of residence time distribution in co-rotating twin screw extruders. Part I: Theoretical modelling. *Polymer Engineering and Science*, 43, 1841-1848.
- Poulesquen A.,** B. Vergnes, P. Cassagnau, A. Michel & O.S. Carneiro. 2004b. A study of residence time distribution in co-rotating twin screw extruders. Part II: Experimental validation. *Polymer Engineering and Science*, 43, 1849-1862.
- Prat L.,** P. Guiraud, L. Rigal & C. Gourdon. 1999. Two phase residence time distribution in a modified twin screw extruder. *Chemical Engineering and Processing*, 38, 73-83.
- Prat L.,** P. Guiraud, L. Rigal & C. Gourdon. 2002. A one dimensional model for the prediction of extraction yields in a two phases modified twin-screw extruder. *Chemical Engineering and Processing*, 41, 743-751.
- Primatesta G.** 1977. Additives for the food industry from algae. *Industries Alimentaires*, 16, 102-104.

R

- Rauwendal C.** 1981. Analysis and experimental evaluation of twin screw extruders. *Polymer Engineering and Science*, 21, 1092-1100.
- Reyes-Tisnado R.,** G. Hernandez-Carmona et R. Hernandez-Valenzuela. 1992. Reducing the consumption of fresh water in the process of alginate extraction using *Macrocystis pyrifera* (Phaeophyta, Laminariales), by recirculating the residual liquids from the pre-extraction and precipitation. *Ciencias Marinas*, 18, 105-124.
- Rouilly A.,** J. Jorda & L. Rigal. 2006. Thermo_machanical processing of sugar beet pulp. I. Twin-screw extrusion process. *Carbohydrate Polymers*, 66, 81-87.

S

- Saude N.,** H. Chèze-Lange, D. Beunard, P. Dhulster, D. Guillochon, A.M. Cazé, M. Morcellet & G.A. Junter. 2002. Alginate production by *Azobacter vinelandii* in a membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, 38, 273-278.
- Secconi M.G.** 1967. Procédé de fabrication d'alginate pariant des cystoseires ou algues similaires, et produit industriel obtenu. Brevet de la République Française 1.464.840.
- Shin-Ichi S.** 1949. Sodium alginate. Brevet n°181.229, Japon.
- Stanford E.C.C.** 1883. On algin : a new substance obtained from some of the commoner species of marine algae. *Chemical News*, 47, 254 & 267.
- Szydlowsky W.** & J.L. White. 1988a. A non newtonian model of flow in a kneading disc region of a modular intermeshing corotating twin-screw extruder. *Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics*, 28, 29-46.

Szydlowsky W. & J.L. White. 1988b. Improved model of flow in the kneading disc region of an intermeshing co-rotating twin screw extruder. *International Polymer Proceedings*, 2, 142-150.

Strutt D., C. Tzoganakis & T.A. Duever. 2000. Mixing analysis of reactive polymer flow in conveying elements of a co-rotating twin screw extruder. *Advances in Polymer Technology*, 19, 22-33.

T

Tayeb J. 1986. Approche théorique et expérimentale de la cuisson-extrusion de l'amidon. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris.

Tadmor A. & I. Klein. 1970. Engineering principles of plasticating extrusion. Van Nostrand Reinhold Company, New York.

Todd D.B. & H.F. Irving. 1969. Axial mixing in a self-wiping reactor. *Chemical Engineering Progress*, 65, 84-89.

Todd D.B. 1975. Residence time distribution in twin-screw extruders. *Polymer Engineering and Science*, 15, 437-443.

U

Usov A.I., M.I. Bilan & N.G. Klochkova. 1995. Polysaccharides of algae. 48. Polysaccharide composition of several calcareous red algae : isolation of alginate from *Corallina pilulifera* P. et R. (*Rhodophyta*, *Corallinaceae*). *Botanica Marina*, 38, 43-51.

V

Van der Wal D.J., D. Goffart, E.M. Klomp, H.W. Hoogstraten & L.P.B.M. Janssen. 1996. Three-dimensional flow modeling of a self-wiping corotating twin-screw extruder. Part II : The kneading section. *Polymer Engineering and Science*, 36, 912-924.

Vergnes B. & J.P. Villemaire. 1987. Rheological behaviour of low moisture molten maize starch. *Rheologica Acta*, 26, 570-576.

Vergnes B., G. Della Valle & L. Delamare. 1998. A global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders. *Polymer Engineering and Science*, 38, 1791-1792.

Vergnes B. & M. Chapet. 2000. Extrusion : Procédés d'extrusion bisis. *Techniques de l'Ingénieur*, AM3653.

W

Wagner W. 1963. Studien über die naphthoresorcin-reaktion von tollens. Zur bestimmung von freier uronsaure neben uronosiden, polyuronosiden und neben anderen kohlenhydraten. *Analytica Chimica Acta*, 29, 227-239.

Wang Y. & J.L. White. 1989a. Non-newtonian flow modelling in the screw regions of an intermeshing corotating twin-screw extruder. *Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics*, 32, 19-38.

Wang Y. & J.L. White. 1989b. Flow in modular intermeshing co-rotating twin-screw extruder. *International Polymer Proceedings*, 4, 262-269.

Wedlock D.J. & B.A. Fasihuddin. 1990. Effect of formaldehyde pre-treatment on the intrinsic viscosity of alginate from various brown seaweeds. *Food hydrocolloids*, 4, 41-47.

Weiss R.A. & H. Stomato. 1989. Development of an ionomer tracer for extruder residence time distribution experiments. *Polymer Engineering and Science*, 29, 134.

Werner A. & K. Eise. 1979. An analysis of conveying characteristics of twin-screw. co-rotating extruder. SPE ANTEC Tech Pap, 25, 181-187.

Wolf D. & J.L. White. 1976. Experimental study of the residence time distribution in plasticating screw extruders. *AIChE Journal*, 22, 122-131.

Wolf D., N. Holin & D.H. White. 1986. Residence time distribution in a commercial twin-screw extruder. *Polymer Engineering and Science*, 26, 640-646.

X

Xanthos M. 1992. Reactive extrusion : principles and practice. Hanser, Munich.

Y

Yang H.H & I. Manas-Zloczower. 1992. Flow field analysis of the kneading disc region in a co-rotating twin screw extruder. *Polymer Engineering and Science*, 31, 1411-1417.

Yeh A.I., S.J. Hwang & J.J. Guo. 1992. Effects of screw speed and feed rate on residence time distribution and axial mixing of wheat flour in a twin-screw extruder. *Journal of Food Engineering*, 17, 1-13.

OPTIMISATION DE PROCÉDES INNOVANTS POUR L'OBTENTION DE PHYCOCOLOIDES

Résumé

Les alginates sont des polysaccharides naturellement présents dans les parois cellulaires des algues brunes et sont extraits pour leur propriétés rhéologiques. L'industrie des alginates utilise un protocole d'extraction dont l'étape centrale, la carbonatation, est réalisée en batch. Elle requiert une grande quantité de réactif et d'eau, et peut nécessiter plusieurs heures. L'objectif global de cette thèse est d'optimiser le procédé d'extraction des alginates.

L'étude du procédé existant, centrée sur l'étape de carbonatation, a permis de mettre en évidence les points susceptibles d'être améliorés dans l'optique d'optimiser le rendement et la qualité des alginates extraits. L'intensité d'agitation et la taille des morceaux d'algue ont été identifiés comme des facteurs influents sur la cinétique de la réaction de carbonatation. Un travail sur les tissus médullaire et cortical de *Laminaria digitata* a mis en évidence des cinétiques d'extraction spécifiques à chacun. Ces éléments ont été pris en compte dans la construction d'un modèle cinétique de la réaction de carbonatation.

La possibilité de réaliser l'étape de carbonatation par extrusion réactive a ensuite été étudiée. L'étude expérimentale a permis d'optimiser le procédé et de mettre en avant les gains apportés par rapport au procédé batch existant : procédé continu, gains en temps, en rendement et amélioration des propriétés rhéologiques. La qualité (pureté, blancheur, propriétés rhéologiques) de l'alginate extrait est constante quelles que soient les conditions d'extrusion. Seul le rendement est dépendant, de manière non linéaire, de certains paramètres opératoires : la concentration en réactif et le ratio des débits d'algue et de solution réactive. Un modèle pour le procédé de carbonatation par extrusion réactive est ensuite proposé. Il consiste en l'association d'un modèle de distribution des temps de séjour prenant en compte les paramètres du procédé et géométriques, et du modèle cinétique de la réaction de carbonatation.

Mots clés : alginate, extraction, *Laminaria digitata*, extrusion réactive, optimisation, modélisation, distribution des temps de séjour, cinétique, rendement, propriétés rhéologiques.

OPTIMIZATION OF INNOVATIVE PROCESSES TO OBTAIN PHYCOCOLLOIDES

Abstract

Alginates are polysaccharides which are naturally present in the cell wall of brown algae and extracted because of their rheological properties. The alginate industry uses an extraction protocol, which central step, the carbonatation, is conducted in batch reactors. It is a high water, reagent and time demanding process. The main objective of this thesis is to optimize the alginate extraction process.

A study of the existing process, focused on carbonatation step, enabled to highlight points which could be enhanced to optimize the extraction yield and the quality of extracted alginates. Stirring intensity and algae pieces size have been identified as parameters having an influence on the carbonatation reaction kinetics. A specific analysis on medullar and cortical tissues of *Laminaria digitata* highlighted specific extraction kinetics for each cell zone. These elements have been taken into account while building a model for carbonatation reaction kinetics.

The opportunity of conducting the carbonatation step thanks to reactive extrusion process has been investigated. An experimental study enabled to optimize the process and to highlight its advantages compared to the existing batch process : continuous process, gain in time and in extraction yield, enhancement of rheological properties. Extracted alginates quality (purity, whiteness and rheological properties) was constant whatever extrusion conditions were. Only extraction yield showed a non linear dependence with regards to some process parameters : reagent concentration and ratio of algae and reactive solution feed rates. A carbonatation by reactive extrusion model for this process has been proposed. It combines a residence time distribution model, taking into account process and geometrical parameters, and the carbonatation reaction kinetics model.

Keywords : alginate, extraction, *Laminaria digitata*, reactive extrusion, optimization, modeling, residence time distribution, kinetics, extraction yield, rheological properties.