

Le 90e congrès de l'AOCS : les sessions lipochimie, usages industriels des protéines et technologie

[Oléagineux, Corps Gras, Lipides. Volume 6, Numéro 4, 297-300, Juillet - Août 1999, La filière, aujourd'hui, demain](#)

Auteur(s) : Sylvain CLAUDE, Coralie PHILIPPE, Xavier PAGES, ONIDOL, 12, avenue George V, 75008 Paris.

ARTICLE

Lipochimie

Six séances d'une demi-journée ont été consacrées aux utilisations industrielles des huiles, regroupées en quatre thèmes :

- Nouvelles cultures - Nouvelles applications.
- Encres, peintures et revêtements.
- Lubrifiants et fluides biodégradables.
- Usages et produits divers.

Cette année, l'accent a été mis sur le thème des lubrifiants (2 séances) et sur celui des encres-peintures-revêtements (1 séance).

Nouvelles cultures - Nouvelles applications

Ce thème est abordé tous les ans, que ce soit sous la bannière « nouvelles cultures » ou bien « nouveaux acides gras, la « diversification » des oléagineux préoccupant autant les Européens que les Américains, comme réponse aux contraintes technico-économiques qui s'imposent aux lipochimistes et aux producteurs d'oléagineux.

Dans le but de proposer un développement durable, des espèces plus ou moins nouvelles sont donc évaluées tant sur le plan agronomique qu'au niveau de leur débouché possible. C'est ainsi que le potentiel agronomique de *Salicornia bigelovii* (67 % - C18:2) a été évalué sur des sols salins impropres aux cultures traditionnelles et s'est révélé encourageant (Monsanto / University Green, Middleton). La domestication du *cuphea* (chaînes courtes), connu pour ses rendements agronomiques déplorables, est toujours à l'étude (Oregon State University). *Limnanthes alba* (Meadofoam, ac. gadoléique 62 % = C20 :1 (n-11)) a suscité quatre interventions, traitant de l'obtention de l'huile, des dérivés lipochimiques et de leurs débouchés potentiels en cosmétique. Enfin, la domestication de *Calendula* (C18 :3, n-6, conj) et l'obtention d'estolides à partir du *Crambe* ont complété le tableau.

Encres, peintures et revêtements

Nous avons retrouvé ici les mêmes recherches qui mobilisent actuellement les Européens :

Prévention du jaunissement, alkydes hydro-solubles, hauts extraits secs.

L'effet d'une vingtaine de complexes de métaux de transition sur le jaunissement de l'huile de lin a montré que, si la plupart d'entre eux l'accélèrent, le 1.1-bis (diphénylphosphino) ferrocène le ralentit d'environ 50 %. Cependant, les essais ont été menés sur de l'huile de lin dissoute dans un solvant et tout reste à faire pour l'application aux peintures (Santa Clara University).

Les peintures à l'eau intègrent traditionnellement des latex. Contribuant significativement à la diminution des COV, elles sont nées en Europe et leur technologie a été importée aux États-Unis, où elles commencent à prendre quelques parts de marché. La diminution des émissions de COV étant aussi à l'ordre du jour outre-Atlantique, une équipe de la « Southern Mississippi University » tente même de mettre au point une formule supprimant totalement la fraction résiduelle de solvant pétrolier qui, jusqu'à maintenant, s'avère incontournable.

L'Easter Michigan University aborde les peintures à l'eau par la voie des alkydes hydrosolubles, soit intrinsèquement, en incorporant des motifs phtaliques portant une fonction hydrophile (i.e. carboxylate), soit au moyen de tensioactifs spécialement conçus pour disperser tous les constituants d'une peinture.

La mort des résines alkydes a été annoncée dans les années 70 et réitérée dans les années 80, puis 90. Leur marché se révèle en fait beaucoup plus persistant que prévu grâce à leur rapport performances/coût, et décroît seulement d'environ 3 % par an. Les nouvelles générations sont aujourd'hui conçues pour éviter le principal handicap, à savoir la forte teneur en composés organiques volatils (COV). On rencontre désormais les alkydes à haut extrait sec (100 grammes de COV par litre contre 370 g / l pour les alkydes traditionnelles). On assiste par ailleurs au développement des diluants réactifs (corps gras conjugués fluides ou bien dérivatisés par le dicyclopentadiène ou le norbornadiène) : l'Eastern Michigan University préconise aussi l'emploi d'huile de soja époxydée comme diluant réactif, en présence d'un cocktail d'additifs - photo-initiateurs et siccatifs métalliques - permettant d'accéder à des alkydes contenant moins de 200 g COV / l.

Il faut signaler que l'ensemble de travaux présentés lors de cette session « Encres, peintures et revêtements » sont d'origine purement universitaire (sans partenaires industriels), ce qui n'est pas sans laisser dubitatif quant à l'applicabilité éventuelle des résultats.

Lubrifiants et fluides biodégradables

Peu d'éléments nouveaux cette année du côté des lubrifiants. La majorité des présentations a porté sur les études de base que tout candidat à la lubrification se doit de subir au laboratoire (comportement à froid, stabilités, tribologie), les secteurs concernés étant ceux des fluides hydrauliques et du travail des métaux. Le manque de stabilité du soja est constaté et en fait un candidat à risque, même pour les fluides hydrauliques. Ce qui n'est d'ailleurs pas une surprise. Que faut-il penser à ce sujet de son utilisation dans les moteurs quatre-temps, annoncée au printemps dernier ? Deux ou trois présentations auraient pu néanmoins être intéressantes si les intervenants avaient laissé entrevoir la composition de leurs formulations et additifs (qu'importe autrement à l'auditoire que « l'huile végétale présente d'excellentes performances en application hydraulique grâce au package d'additifs XYZ » ?).

En revanche, la Park University et la St. Peoria University ont présenté un travail de fond sur la dégradation thermique et oxydative comparée de lubrifiants d'origine végétale, synthétique et minérale. La grande différence entre les dépôts d'origine végétale, d'une part, et d'origine synthétique ou minérale, d'autre part, est que les premiers forment des gels grâce aux fonctions polaires que portent les triglycérides (carboxyles) alors que les autres, dépourvus de toute fonction solubilisante, forment des insolubles qui précipitent. La nature chimique des gels et dépôts est analysée par spectrométries infrarouge et de masse, les distributions moléculaires approchées par chromatographie de perméation sur gel. Il s'avère que les hautes teneurs en acide oléique n'évitent pas la formation des gels d'oxypolymères en conditions forcées.

Usages et produits divers

Ce thème était principalement centré sur les applications industrielles de l'huile de soja et ses dérivés, notamment les polyuréthanes et les biodiesels avec en particulier des présentations sur les fuels-nitrates (explosifs liquides) et l'emploi des lécithines pour émulsifier les aquazoles, qui sont deux sujets à suivre.

Usage industriel des protéines

Les présentations du thème « Protein and co-products » étaient divisées en 5 sessions dont deux étaient

principalement axées sur les applications industrielles des tourteaux d'oléagineux.

La première journée, dont le thème était « Industrial uses of plant proteins and co-products », a démarré par les travaux du Dr Mungara (Iowa State University, Ames, États-Unis) sur la formation de biopolymères par extrusion à base d'un mélange de protéines de soja et de polymères synthétiques. L'amélioration des propriétés mécaniques et de résistance à l'eau due à l'incorporation de certains des polymères synthétiques, permet ainsi la fabrication d'ustensiles de cuisine à usage unique. Cette communication a été suivie par celle du Dr Willet (USDA-ARS, Peoria, États-Unis) qui a, quant à lui, extrudé du gluten de maïs (*corn gluten meal*, CGM) en présence de différents plastifiants. Par exemple, pour une température d'extrusion de 160 °C, il obtient des structures fibreuses quand le CGM est mélangé à du propylène glycol.

Les conférences suivantes ont présenté de nouvelles technologies pour valoriser des sous-produits générés en grandes quantités et largement sous-utilisés au niveau industriel (coques de soja et enveloppes de riz). Le Dr Sessa a proposé une extraction des protéines de coques de soja (*soybean hulls*) par de l'alcool à 60 %, permettant ainsi d'extraire 3 protéines principales, dont une ayant une migration électrophorétique SDS-PAGE similaire à l'inhibiteur de Bowman-Birk (BBI) de soja (agent chémopréventif du cancer). La valorisation des enveloppes de riz (*rice bran*) pour produire des concentrats ou des isolats de protéines de riz a été présentée par le Dr Shih (Southern Regional Research Center, New Orleans, États-Unis). L'hydrolyse enzymatique des *rice bran* par une alpha-amylase permet d'obtenir un sirop d'amidon (*starch syrup*) et une farine riche en protéine (50-55 % de protéines) qui, traitée par une cellulase et une hemicellulase, donne un concentrat de riz (80-90 % de protéines). Les différents produits ainsi obtenus (*rice bran*, *rice rich flour*, *starch*, *rice protein concentrate*) sont utilisés pour former des films comestibles ayant des propriétés filmogènes intéressantes. Néanmoins, l'augmentation du pourcentage de protéines dans chaque film provoque une hausse de la perméabilité à la vapeur d'eau et une diminution de la force d'élongation des films. Pour remédier au problème de la forte perméabilité à l'eau de la plupart des films réalisés à partir de protéines, le Dr Narayan propose de fabriquer des films composés de 70 % de polyesters (poly epsilon-caprolactone et poly acide lactique) et seulement 30 % d'une solution de protéines de soja concentrées et de glycérol. En général, le mélange de ces deux composés est difficile et forme un composé biphasique (micelles de protéines dans le polyester). L'auteur propose un nouveau procédé d'extrusion de ces matériaux, en utilisant pour cela deux extrudeuses ayant une configuration en T. Le mélange du diol et de l'acide d'un côté de l'extrudeur permet la formation des polyesters et les protéines sont plastifiées par le glycérol de l'autre côté. Ainsi, à la sortie de l'extrudeuse, une résine de polyester-protéine (échantillons présentés pendant la communication) est produite en une seule étape avec des propriétés mécaniques et de résistance à l'eau excellentes.

La journée a continué par une série de communications (4) sur la production de charbon activé à partir de coques de soja, d'amandes, de noix de pécan, de noix de macadamia et de noisettes. Leur objectif est d'étudier leur capacité d'adsorption des métaux contenus dans les eaux de lavage industrielles, mais aussi des composés polaires et apolaires (AGL et PL). La structure des charbons (pH, diamètres de pore, nature des groupements fonctionnels à leur surface et interactions moléculaires) et leur activité d'adsorption en fonction de la nature des acides utilisés pour les activer ont été largement étudiées et comparées à des adsorbants commerciaux. Deux de ces communications font partie d'un programme de recherche commun entre l'USDA-ARS et le Southern Regional Research Center (New Orleans, États-Unis).

L'utilisation des protéines de soja modifiées en tant qu'adhésifs du bois a fait l'objet d'une autre série de communications (5) très intéressantes. On retiendra plus particulièrement la première présentation (Dr Hojilla-Evangelista, USDA-ARS, Peoria, États-Unis) sur l'extrusion des farines et des concentrats de soja pour former des mousses qui sont utilisées en tant que colle à bois. Cette équipe a comme objectif de remplacer les protéines de sang par des protéines végétales. Les autres communications proposent l'utilisation d'hydrolysats de protéines de soja (concentrat ou isolat) pour réagir avec du formaldéhyde phénol résorcinol (PRF) ou du formaldéhyde-urée (UF). Les hydrolysats et le formaldéhyde réagissent pour former une résine qui permet de coller du bois de charpente ou des contreplaqués grâce à la capacité de ces résines de pénétrer les cellules du bois ; les conditions d'hydrolyse des farines, isolats et/ou mélange de protéines de soja (nature et concentration des protéines, temps d'hydrolyse, température) permettent d'obtenir des résines de différentes natures. Leurs performances sont analysées par le comportement rhéologique, la viscosité et la gélification des résines à différentes températures et humidité relative et par l'analyse de la force nécessaire pour casser les éprouvettes de bois collé (ASTM D-3535-

79). Les résines qui se gélifient le plus rapidement (et dont la viscosité augmente le plus vite) à une humidité relative élevée sont réalisées à partir d'hydrolysats de farine de soja et de PRF.

La seconde journée avait pour thème « Proteins and functional foods » et a commencé par la communication du Dr Wu. Ce dernier a étudié l'activité biologique des peptides obtenus après l'hydrolyse enzymatique des protéines de lait (composées de 80 % de caséines : α_{s1} , α_{s2} , β et κ et 20% des protéines de petit lait (*whey proteins*) : immunoglobuline, β -lactoglobuline, α -lactalbumine, lactoférine, etc.). En utilisant diverses protéases à différents degrés d'hydrolyse, de nombreux peptides sont produits avec des activités biologiques variées (liants de Ca, provoque la synthèse de lactose, activité antibactérienne, etc.). Cette présentation nous a montré l'importance des protéines de lait : elles ne doivent pas seulement être considérées comme des nutriments mais aussi comme des composés à fonctions biologiques variées.

Les 4 communications suivantes se sont axées sur la fonctionnalité des flavonoïdes de soja. Le Pr Wang (South Dakota State University, Brookings, États-Unis) a traité de la classification des flavonoïdes tels que les flavones, flavonols, flavanones, flavanols, isoflavones et anthocyanidines. Ce sont des polyphénols en C_{15} hétérogènes ayant de nombreuses activités biologiques : les isoflavones ont pour propriété de diminuer la quantité de cholestérol dans le sang et sont utilisés en prévention des maladies cardio-vasculaires, de l'athérosclérose et de l'oxydation des LDL. Ils ont un effet œstrogénique dû à la similarité de leur structure chimique et sont souvent nommés phyto-œstrogènes grâce à leur activité : 1/100 de l'activité œstrogénique. Ce sont aussi des inhibiteurs d'enzymes clés (tyrosine kinase et topo-isomérase), et ont un potentiel antioxydant élevé. Le soja est constitué de 0,1 à 0,3 % d'isoflavones. C'est pourquoi le Dr Leduc (Schouten USA Inc., Minneapolis, États-Unis), a exposé en détail toute la publicité faite sur les isoflavones présents dans le soja, et les exemples de produits alimentaires enrichis en concentrats d'isoflavones de soja. Grâce à cette publicité, la perception du soja comme aliment sur la société américaine d'aujourd'hui est très bonne, surtout au point de vue de la santé. Le Dr Mohamed (ARS, Virginia State University, Petersburg, États-Unis) au cours de sa communication a fait état des résultats obtenus après avoir alimenté des lapins hypercholestérolémiques par des protéines de soja purifiées et des extraits d'isoflavones. L'auteur a montré que cette alimentation permet une diminution significative du cholestérol sanguin avec une réduction des lésions des parois artérielles. La communication suivante présente les propriétés du lait de soja (extrait aqueux de graines de soja). Le lait de soja est très apprécié en tant que boisson à valeur diététique grâce à sa composition en protéines pures de soja et à la proportion non négligeable d'isoflavones (0,32 % en masse). De plus, ce lait de soja peut être une alternative du lait de vache surtout pour les enfants allergiques au lait humain et bovin. Le Dr Liu (Monsanto, AR, États-Unis) a montré le rôle préventif et thérapeutique du soja et affirme que les industries productrices du lait de soja ont un bel avenir devant elles.

La dernière demi-journée sur le thème « New protein products : production, structure and modification » a été passionnante. Elle a commencé par une communication du Dr Nnanna (Monsanto, St Louis, États-Unis) intitulée « Xylan-degrading enzymes : molecular properties and application prospects ». Ce dernier a démontré l'importance des enzymes permettant de dégrader les hemicelluloses, polysaccharides hétérogènes, qui constituent 20 à 30 % des tourteaux végétaux. Les xylanes sont des hémicelluloses composés principalement de xyloses, mais aussi de résidus acétylés, glucuronosylés et arabinosylés ; les enzymes qui dégradent totalement le xylane (XDE), agissent sur la chaîne principale (endoxylanases, xylosidases) et les chaînes latérales (glucuronidases, *acetyl xylan esterase*, *ferulic acid esterase*) de l'hétéro-polysaccharide. Les XDE sont utilisées dans de nombreuses applications industrielles telles que l'industrie alimentaire (clarification des jus de fruits, libération des saveurs et des arômes), l'industrie du papier, la nutrition animale (amélioration de la digestibilité des fibres) et l'exploitation des coproduits et tourteaux. L'utilisation des XDE pour l'hydrolyse enzymatique des parois cellulaires pose un problème d'accessibilité de l'enzyme aux polysaccharides : les pores des parois cellulaires ont un diamètre de l'ordre de 0,1 nm et les XDE doivent avoir une masse moléculaire inférieure à 15 kDa. De nombreuses XDE ont été testées sur différents substrats; les enzymes commerciales ayant une très bonne activité hydrolytique sont nommées Pectinase 162, Sumizyme X, Liquecell 2500, Xylanase 250 et Fermizyme. Une autre communication a eu pour thème l'hydrolyse enzymatique des protéines. Le Dr Kilara (Monsanto, Mt Prospect, États-Unis) a comparé l'activité protéasique de nombreuses enzymes commerciales (Pronase E, Alcalase, Esperase, Trypsine, etc...) sur des protéines connues. Les facteurs tels que le type de protéine, le type d'enzyme et les conditions opératoires influencent les propriétés fonctionnelles des hydrolysats. Par exemple, la caséine hydrolysée à un DH de 5% donne, pour chaque protéase utilisée, divers fragments ayant des propriétés fonctionnelles différentes. Pour un faible DH et quelles que soient les protéases utilisées, les

fragments hydrophobes ont une activité émulsifiante excellente. L'étude de l'activité des protéases a aussi été réalisée sur les protéines de soja. Cette société a eu une idée intéressante par rapport à toutes les données accumulées tout au long de leurs recherches. Ils proposent d'intégrer toutes les données expérimentales (séquences en acides aminés, propriétés fonctionnelles, point isoélectrique, structure secondaire et hydrophobicité) obtenues sur les protéines et leurs hydrolysats sur un logiciel. Ce logiciel pourrait aider à connaître et approfondir l'étude des relations structure-fonction des protéines et des peptides.

Le Dr Bilian (Iowa State University, Ames, États-Unis) a exposé toutes les propriétés fonctionnelles de la fraction 11S des protéines de soja et de ses 3 sous-unités : sous-unités acides à poids moléculaire bas et élevé (LW, HW) et sous-unités basiques. Elles sont obtenues par séparation de la fraction 11S par du mercaptoéthanol (ME) ou du bisulfite de sodium (SB). L'auteur a pu remarquer que la fonctionnalité des sous-unités peuvent être différentes en fonction de l'agent réducteur utilisé pour les obtenir. La solubilité des sous-unités basiques s'effectue à partir d'un pH supérieur à 12. La solubilité des LW est plus élevée que celle des autres sous-unités, et les LW obtenus par séparation au ME atteignent la solubilité la plus élevée, 100 %, pour un pH compris entre 6 et 12. L'activité émulsifiante est plus importante pour les sous-unités que pour la fraction 11S. De plus, les sous-unités obtenues par séparation au SB ont une activité émulsifiante et une viscosité plus élevées que celles obtenues par séparation au ME. Parmi toutes les sous-unités, s'est la LW qui présente les meilleures propriétés fonctionnelles. Cette session c'est terminée sur une série de communications ayant pour thème la fabrication de protéines transgéniques. Cette nouvelle ingénierie a pour but de créer de nouvelles protéines ou dérivés de protéines avec des propriétés fonctionnelles largement améliorées. Leur production s'effectue par manipulation génétique ou intégration de gènes dans le génome des plantes. Le Dr Rao (Pioneer Hi-Bred Int., Johnston, États-Unis) nous a présenté toutes les techniques nécessaires à la fabrication de ces protéines transgéniques et le choix des gènes par rapport aux fonctions/propriétés désirées. La société ProdiGene nous a exposé leurs produits basés sur du maïs transgénique avec des « valeurs ajoutées », telles que les maïs transgéniques qui synthétisent de l'avidine de blanc d'œuf ou la glucuronidase de *E. coli*. Le Dr Nikolov (Iowa State University, Ames, États-Unis) présente aussi la fabrication de glucuronidase à partir de grains de maïs et de canola. Les propriétés fonctionnelles des glucuronidases sont comparées (activité et stabilité après extraction des huiles). Cette dernière communication aborde le coût de la fabrication et de la production de protéines transgéniques : au point de vue économique, le coût du traitement est pour le moment trop élevé pour une production à grande échelle.

Technologies

La technologie tient toujours une place notable dans les congrès de l'AOCs avec en particulier une exposition qui rassemble au fil des années de plus en plus d'industriels de divers horizons.

Mais aussi bien au long des stands qu'au niveau des conférences, les présentations des équipementiers ou fournisseurs offraient cette année peu de réelles innovations. Et finalement, c'est l'acuité des aspects liée à la qualité des produits qui a le plus attiré l'attention, avec, en particulier, les présentations portant sur les relations process et acides gras *trans*.

Ainsi une demi-journée complète a été consacrée à la question de la formation des acides gras *trans* au cours du raffinage. Cette question est devenue très sensible, comme le rappelait Robert M. Reeves (Institute of Shortening and Edible Oils), en raison du projet de la FDA de modifier l'étiquetage nutritionnel des produits alimentaires et d'ajouter aux « *nutrition facts* » contenant déjà de nombreuses informations - dont les teneurs en matière grasse totale, en matière grasse saturée et en cholestérol - celle de la teneur en graisses *trans* (sans toutefois indiquer de recommandation sur les apports maximum journaliers).

D'après une enquête réalisée par différents organismes dont l'ASA (American Soybean Association) auprès des médias et des consommateurs afin de mieux connaître leur perception des « graisses *trans* », il apparaît nettement que celles-ci n'ont pas « bonne presse ». Dans les médias (enquête de décembre 1997 à décembre 1998 portant sur divers articles et émissions de télévision), ont été relevés notamment les qualificatifs de « *phantom fat* », « *secret killer* », « *nutrition nightmare* », « *diet demon* », « *killer fat* » ! Le consommateur, comme l'a prouvé une autre enquête, connaît assez peu les produits contenant des graisses *trans* mais les considère, à 82 %, comme mauvaises pour la santé.

Deux conférences faisant suite à cette éloquente introduction ont porté sur l'influence des conditions de désodorisation sur la formation d'acides gras *trans* de la part de deux équipementiers importants -- Tony Harper pour Desmet Rosedowns Ltd, et Klaus Alexandersen pour Crown Iron Works Co. L'objectif du raffineur est au niveau de la désodorisation, d'une part de minimiser la formation de *trans*, et, d'autre part, d'atteindre un compromis satisfaisant entre les tocophérols éliminés (et valorisés à un prix intéressant) et les tocophérols restant dans l'huile (et assurant sa protection). La conception des équipements est ici essentielle surtout quand il s'agit, comme aux États-Unis, de traiter de l'huile de soja : les températures de désodorisation de cette huile sont en effet élevées (250 / 260 °C), ce qui favorise la formation des isomères *trans* et nécessite, en contrepartie, des temps de séjour courts, autrement dit des équipements efficaces.

Desmet annonce avec ses équipements une teneur en *trans* de 1 % de dans l'huile de soja et déconseille l'emploi des désodoriseurs à colonne remplie, ce dernier avis n'étant pas partagé par la société Crown Iron.

Par ailleurs plusieurs conférences traitant des techniques d'interestérisation (chimique et enzymatique) et de fractionnement ont permis de faire le point sur ces techniques désormais bien connues et permettant l'obtention de graisses solides à faible taux de *trans* ou sans.

[Copyright © 2007 John Libbey Eurotext - Tous droits réservés](#)