

LES PROTEINES DE TOURNESOL EN SOLUTION AQUEUSE RHEOLOGIE ET PROPRIETES ADHESIVES

LEYRIS J., SILVESTRE F., RIGAL L.

INPT – ENSCT

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, UMR-INRA

118, route de Narbonne,

31077 Toulouse Cedex 4, France

Fax : +33 5 62 88 57 30 ; e-mail : lrigal@ensct.fr

RESUME

Les protéines du tourteau issu de la trituration industrielle de la graine de tournesol constituent une matière première abondamment disponible (35 % de la matière sèche du tourteau) dont la valorisation non-alimentaire a été peu étudiée. L'extraction alcaline du tourteau permet de séparer un isolat protéique (pureté > 90 %) avec un excellent rendement (> 60 %). Remise en solution aqueuse, cet isolat développe une viscosité fonction croissante de la concentration, décroissante de la température, et sensible à la concentration en ion Ca^{++} . Pour des concentrations supérieures à 15 %, le comportement de la solution aqueuse est du type rhéofluidifiant avec seuil d'écoulement, et conduit à la formation d'un joint de colle efficace pour l'assemblage de matériaux. Les propriétés adhésives de cette solution d'isolat de protéines de tourteau de tournesol mesurées par des essais de résistance au cisaillement par sollicitation jusqu'à rupture des joints de colle dans le cas d'assemblage bois-bois, s'avèrent supérieures à celles décrites pour les protéines de soja. Elles constituent donc une remarquable base pour la formulation de colles végétales pour l'assemblage.

ABSTRACT

The proteins of oil cake resulting from the industrial trituration of sunflower seed constitute a raw material abundantly available (35 % of the dry matter of the oil cake). Few studies on the non-food valorization were done on this subject. The alkaline extraction of the oil cake allows to separate a proteinic isolate (purity > 90 %) with an excellent yield (> 60 %). This isolate put again in aqueous solution has a viscosity which increase with concentration, decrease with temperature and is sensitive to the concentration of Ca^{++} . For concentrations higher than 15 %, the behavior of the aqueous solution is of the type rheofluidifiant with threshold of flow, and led to the formation of a joint of effective adhesive for the material assembly. The adhesive properties of this solution of protein isolate are measured by resistance tests to shearing by request until rupture of the joints of adhesive in the case of assembly wood-wood. They are higher than those described for proteins of soya. Thus, they constitute a remarkable base for the formulation of vegetable adhesives for the assembly.

INTRODUCTION

Bien qu'elles représentent 35 % de la matière sèche des tourteaux de tournesol, qui constituent une matière première abondamment disponible (plus de 700.103 t/an en France), peu de travaux ont été consacrés à leur valorisation non-alimentaire, à la différence du cas du soja. Utilisées seules ou en mélange, sous forme de farine ou d'isolat solubilisé en milieu alcalin, les protéines de soja ont constitué la matière première de colles à bois industrielles jusqu'aux années 1960 aux Etats-Unis. L'emploi des colles synthétiques du type urée-formol moins coûteuses, étant de plus en plus controversé pour des raisons environnementales et de santé, on assiste aujourd'hui à un regain d'intérêt pour les colles à base de polymères d'origine végétale.

L'objectif de cette étude est d'évaluer les potentialités offertes dans ce domaine par les protéines de tournesol. Les propriétés rhéologiques et adhésives des protéines extraites du tourteau et isolées par précipitation sont étudiées.

MATERIEL ET METHODES

Le tourteau de tournesol est un tourteau pailleux issu de la trituration industrielle. Les protéines sont extraites en conditions alcalines (20 min à 50°C, pH 12 -NaOH- liquide/solide = 20) en contacteur agité, précipitées après séparation du tourteau fibreux, à pH 5, puis séparées par essorage et séchées. Le rendement en isolat protéique est de 61 % du potentiel initial et sa pureté est supérieure à 90 % (tableau 1).

| Matière sèche % | Protéines % M.S. | Matière minérale % M.S. | Lipides % M.S. | Composés phénoliques | |
|--------------------|---------------------|----------------------------|-------------------|----------------------|--------|
| | | | | Liés | Libres |
| | | | | % M.S. | |
| 89 | 90,3 | 2,4 | 1,3 | 4,8 | 0,4 |

Tableau 1 : Composition de l'isolat protéique de tourteau de tournesol

Le comportement rhéologique des solutions de protéines de tourteau de tournesol est étudié sur un rhéomètre à contrainte imposée CARRIMED CSL 100 avec une géométrie cône tronqué-plan ($\phi = 6$ cm ; angle 2°).

Les propriétés adhésives des solutions de protéines de tourteau de tournesol sont caractérisées par la mesure de la résistance au cisaillement de joints collés (Norme NFT 76-107) avec un appareil de traction INSTRON MODEL 1026.

RESULTATS

L'aminogramme de l'isolat présente des similitudes marquées avec celui du tourteau (tableau 2), avec les acides aminés majoritaires de toutes les fractions protéiques. Le précipité sec se présente sous forme de grains de forme générale parallélipédique, dont la remise en solution dans l'eau nécessite un pH de 12 à 13 sous une vigoureuse agitation à 20°C (figure 1). L'électrophorèse des protéines ressolubilisées à pH 13 montre que l'hydrolyse partielle

survenue au cours de l'extraction s'accroît, conduisant à des polypeptides de taille inférieure à 6 kda.

| | Tourteau | Extrait eau déméralisée pH 6,5 | Extrait NaCl 1M | Extrait NaOH pH 11 | Extrait NaOH pH 12 |
|---------|----------|--------------------------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| ASP-ASN | 91 | 119 | 90 | 104 | 80 |
| GLU-GLN | 163 | 92 | 203 | 203 | 121 |
| SER | 54 | 46 | 58 | 50 | 23 |
| HIS | 20 | 18 | 18 | 20 | 24 |
| GLY | 107 | 46 | 118 | 84 | 95 |
| THR | 42 | 37 | 33 | 35 | 33 |
| ALA | 71 | 101 | 58 | 69 | 94 |
| ARG | 61 | 83 | 73 | 69 | 78 |
| TYR | 20 | 18 | 18 | 20 | 26 |
| CYS | 25 | 0 | 20 | 15 | 24 |
| VAL | 57 | 46 | 38 | 40 | 62 |
| MET | 13 | 9 | 15 | 15 | 19 |
| PHE | 42 | 37 | 38 | 40 | 54 |
| ILE | 45 | 46 | 33 | 35 | 56 |
| LEU | 67 | 55 | 55 | 60 | 81 |
| LYS | 26 | 46 | 28 | 35 | 31 |
| PRO | 55 | 100 | 68 | 59 | 92 |
| HYP | 38 | 100 | 40 | 49 | 7 |

Tableau 2 : Aminogramme du tourteau de tournesol et des différents extraits protéiques (en nombre d'acides aminés pour 1 000 acides aminés)

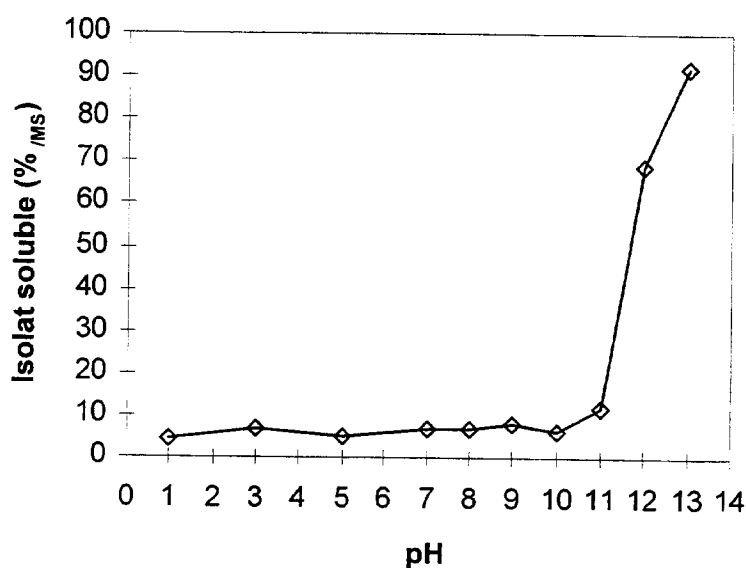


Figure 1 : Courbe de solubilité de l'isolat protéique de tourteau de tournesol

L'effet de la concentration en isolat protéique sur l'écoulement des solutions obtenues (figure 2) fait apparaître deux domaines :

- en deçà d'une teneur de 10 %, le comportement est quasi newtonien et les valeurs de viscosité restent faibles, les molécules protéiques restent relativement individualisées et perturbent peu l'écoulement,
- au delà de 10 %, un caractère rhéofluidifiant des solutions apparaît, avec un seuil d'écoulement de plus en plus marqué et des viscosités croissantes, traduisant l'enchevêtrement des chaînes protéiques.

Mesurée sous un gradient de 50 s^{-1} , la viscosité d'une solution d'isolat de protéine de tourteau à 160 g/l est de 490.10^{-3} Pa.s , du même ordre de grandeur que celles relevées dans la littérature pour des solutions d'isolat protéique de soja (2), et de près du double de celle mesurée pour une solution de caséine commerciale. Cette viscosité diminue avec la température, dans un large domaine (figure 3). Par ailleurs, l'ajout d'ion Ca^{++} conduit à une très forte augmentation de la viscosité (figure 4). Signalons que le chlorure de calcium est ajouté comme additif dans les colles à base de farine de soja dont il améliore les performances.

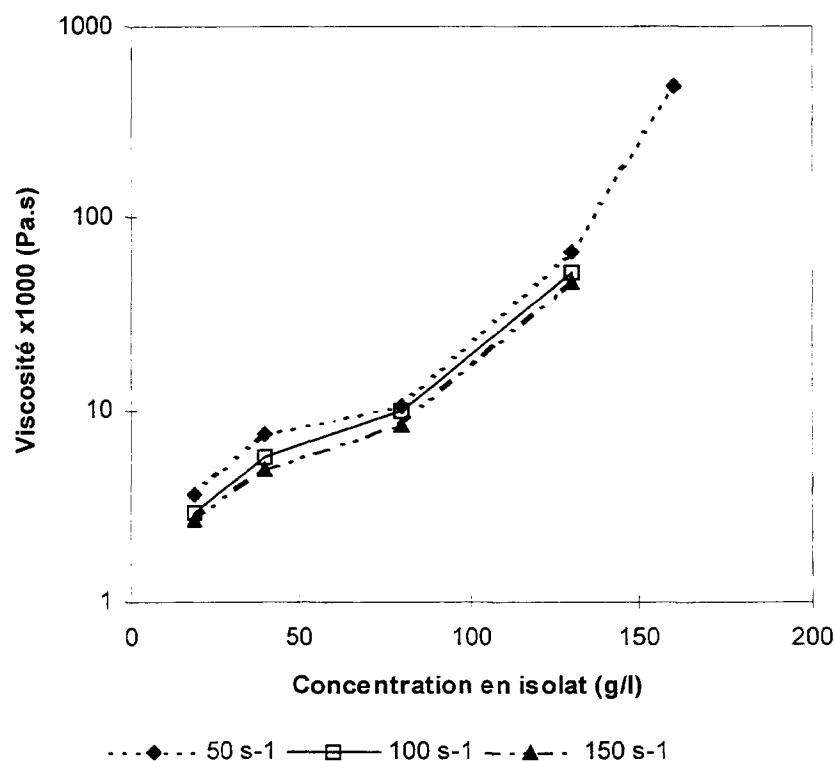
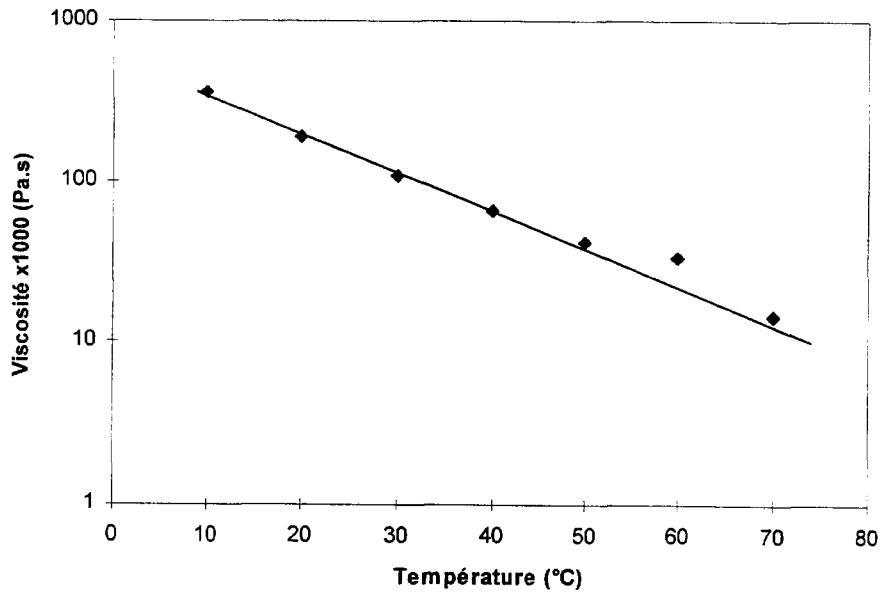


Figure 2 : Influence de la concentration d'une solution aqueuse d'isolat protéique sur la viscosité mesurée à différents gradients de vitesse



$$\text{Log } \eta = 2,78 - 0,023 T$$

Figure 3 : Influence de la température sur la viscosité d'une solution d'isolat protéique à 160 g/l mesurée sous une contrainte de 10 N/M²

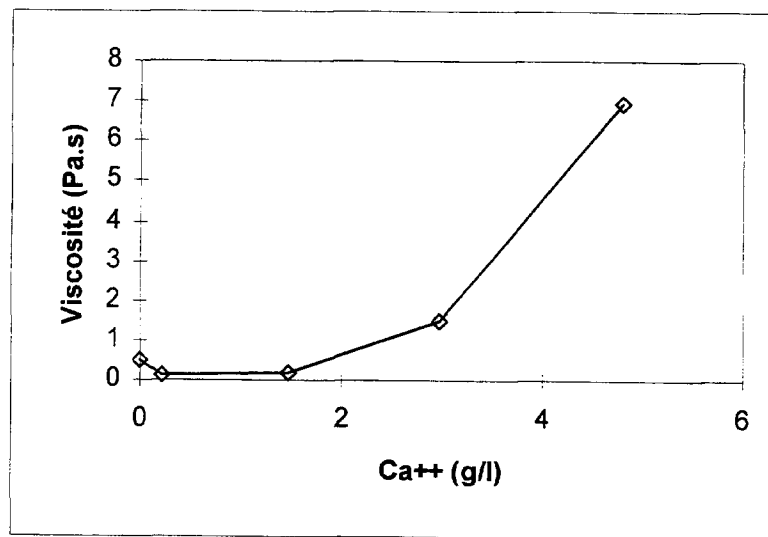


Figure 4 : Influence de la concentration en ion Ca⁺⁺ sur la viscosité d'une solution d'isolat protéique à 160 g/l (contrainte de 20 N/m², 20°C)

Les solutions aqueuses à 160 g/l d'isolat protéique de tourteau de tournesol s'avèrent suffisamment visqueuses pour former un joint de colle homogène par simple enduction de plaquettes de bois. Le collage est effectif rapidement et la résistance de l'assemblage est conservée pendant plus d'un mois en condition ambiante de stockage (tableau 3).

| Temps | 30 minutes | 1 heure | 2 heures | 3 heures | 4 heures | 8 heures | 17 heures | 1 jour | 2 jours | 1 mois |
|------------------------------|------------|---------|----------|----------|----------|----------|-----------|--------|---------|--------|
| Force moyenne de rupture (N) | 651 | 951 | 1 409 | 1 755 | 1 408 | 1 584 | 1 675 | 2 237 | 1 413 | 1 708 |
| Ecart-type | 124 | 323 | 399 | 586 | 166 | 252 | 235 | 235 | 403 | 344 |

Tableau 3 : Evolution au cours du temps de la force à la rupture des assemblages bois-bois réalisés avec une solution de protéines de tourteau de tournesol à 160 g/l

Comparativement, les isolats protéiques de tourteau de tournesol conduisent à des performances adhésives nettement supérieures à celles décrites dans le cas des protéines de soja (tableau 4) (3).

| | Hettiarachchy et al. (1995) | Notre étude |
|--------------------|---|---|
| Base collante | Protéines de soja solubilisées en milieu aqueux basique pH 8-12 | Isolat de protéines de tournesol solubilisé en milieu aqueux basique pH > 12,5 |
| Encollage | Plaquettes d'érable : 2 mg de protéines/cm ² sur 4 cm ² Mise sous pression (5 kg) pendant 2 heures 8 heures de séchage – conditions ambiantes | Plaquettes de contreplaqué : 1,45 mg de protéines/cm ² sur 5 cm ² Mise sous pression (5 kg) pendant 15 min 8 heures de séchage – conditions ambiantes |
| Test de traction | INSTRON 1011. 20 mm/min | INSTRON 1026 5 mm/min |
| Force à la rupture | 300 à 800 N | 1584 N en moyenne ($\sigma_{n-1} = 252$ N) |

Tableau 4 : Comparaison des propriétés collantes de protéines de soja et d'isolat protéique de tournesol

CONCLUSION

Les protéines de tourteau de tournesol, aisément obtenues sous forme d'isolat pur à plus de 90 %, constituent donc une remarquable base pour la formulation de colles végétales pour l'assemblage (4).

Les auteurs remercient la société Toulousaine de Recherche (Toulousaine de Céréales).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) LEYRIS J., Valorisation du tourteau de tournesol : étude, procédé et modélisation de l'extraction des protéines, Thèse de Doctorat de l'INP Toulouse, 2/11/98, n° 1464.
- (2) CIRCLE J.S., MEYER E.W., WHITNEY R.W., Rheology of soy protein dispersion. Effect of heat and others factors on gelation, *Cereal Chem.*, **41**, 157-172, 1964
- (3) HETTIARACHCHY N.S., KALAPATHY U., MYERS D.J., Alkali-modified soy protein with improved adhesive and hydrophobic properties, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**, 1461-64, 1995
- (4) SILVESTRE F., RIGAL L., LEYRIS J., GASET A., Colle à l'eau à base d'extrait protéique végétal et procédé de préparation, Brevet français 98 13573 du 29/10/98.