

DéacOL - Désacidification de l'huile de noix par extraction liquide-liquide avec de l'éthanol aqueux dans un processus à flux croisé à un et plusieurs étages

Bou Orm R.¹, Citeau M.², Comitis A.², Savoie R.³, Harscoat-Schiavo C.³, Subra-Paternault P.³, Léao J.D.⁴, Joffre F.⁴, Carré P.²

¹ CNRS GEPEA UMR 6144 ONIRIS, rue de Géraudière - CS 8225, F-44332 Nantes

² OLEAD, 11 rue Gaspard Monge, F-33610 Canéjan

³ Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, CBMN UMR 5248, Bat 14, Allée Geoffroy Saint Hilaire, F-33600 Pessac

⁴ ITERG, 11 rue Gaspard Monge, F-33610 Canéjan

Correspondance : p.carre@terresinovia.fr

Résumé

L'extraction liquide-liquide d'une huile végétale avec de l'éthanol permet d'éliminer principalement les composants ayant la plus grande affinité avec l'éthanol, tels que les acides gras libres responsables de l'acidité de l'huile, mais aussi certains contaminants comme les phtalates. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de plusieurs paramètres opératoires sur le processus de désacidification : la teneur initiale en acides gras libres dans l'huile (3,1, 5,8, 7,6 et 11,7 % d'acidité oléique (AO)), la teneur en éthanol/eau dans le solvant (70,0/30,0, 80,0/20,0, 87,8/12,2 et 95,6/4,4 g/g), et le rapport huile/solvant (0,50, 0,75 et 1,00 g/g). L'évaluation économique de la désacidification basée sur les coûts du solvant de distillation et la perte d'huile neutre a montré que les solvants contenant 82 à 90 % en poids d'éthanol étaient un bon compromis entre l'efficacité de l'extraction de l'acide gras libre et les pertes d'huile neutre. Une extraction à courant croisé en trois étapes utilisant un solvant à 88,6 % en masse d'éthanol (rapport global solvant/huile : 8,0 g/g) a réduit la teneur en acides gras libres de 5,8 % AO (dans l'huile de noix brute) à 0,3-0,4% OA avec une perte de 4,0% de la masse d'huile neutre. Nos résultats ont montré que plus la teneur en eau du solvant hydro-éthanolique est faible, plus l'extraction du phtalate de benzyle et de butyle (BBP) est efficace. De plus, l'extraction avec de l'éthanol a réussi à réduire la teneur en BBP en dessous de la limite réglementaire actuelle.

Mots-clés : neutralisation, noix, extraction liquide-liquide, optimisation, phtalates.

Abstract : Walnut oil deacidification by liquid-liquid extraction with aqueous ethanol in a single- and multistage crossflow process

Liquid-liquid extraction of vegetable oil with ethanol predominantly removes the components having the greatest affinity for ethanol, such as free fatty acids responsible for the acidity of oil, but also some contaminants such as phthalates. The aim of this work is to study the effect of several operating parameters on the deacidification process: the initial free fatty acid content in oil (3.1, 5.8, 7.6 and 11.7% OA eq.), the ethanol-water content in solvent (70.0/30.0, 80.0/20.0, 87.8/12.2 and 95.6/4.4 g/g), and the oil/solvent ratio (0.50, 0.75 and 1.00 g/g). The economic assessment of the deacidification based on the costs of distilling solvent and neutral oil loss showed that solvents containing 82 to 90 wt % of ethanol would promote a good trade-off between efficiency of the extraction of free fatty acid and the neutral oil losses. A three-stage crosscurrent extraction using a solvent at 88.6 wt.% of ethanol (global solvent/oil ratio: 8.0 g/g) reduced the free fatty acid content by 5.8% OA eq. (in crude walnut oil) to 0.3-0.4% OA eq. with a loss of 4.0% of neutral oil mass. Results showed that the lower the water content in the hydroethanolic solvent, the more efficient the extraction of butyl benzyl phthalate (BBP). Moreover, extraction with ethanol successfully reduced the BBP content below the current regulatory limit.

Keywords: neutralization, walnut, liquid-liquid extraction, optimization, phthalates.

Introduction

L'huile de noix est sensible à l'oxydation, notamment en raison de sa forte teneur en acides gras insaturés. Les acides gras libres (AGL) agissent comme des pro-oxydants dans l'huile (Frega *et al.*, 1999). La plage d'acidité de l'huile de noix brute est d'environ 0,5-10,0% (Prasad, 2003), tandis que le niveau accepté de la teneur en acides gras libres dans l'huile comestible est inférieur à 0,3% pour l'huile raffinée (Codex Alimentarius, 2009).

La désacidification de l'huile est réalisée industriellement par des méthodes chimiques ou physiques en fonction de son acidité initiale. La méthode physique est recommandée pour la désacidification des huiles à forte teneur en AGL. La désacidification chimique est associée à une perte élevée d'huile, une consommation excessive d'eau ainsi que la production de déchets, mais le raffinage physique est lié à une dégradation thermique (Rodrigues *et al.*, 2014 ; Bhosle et Subramanian, 2005). Par conséquent, trouver une méthode économique et moins dommageable pour éliminer l'acidité reste souhaitable.

Actuellement, la désacidification des huiles par extraction liquide/liquide (notamment par l'éthanol) représente une technique alternative prometteuse. Cette méthode est basée sur la différence de solubilité des acides gras libres (AGL). Dans les huiles brutes, ces derniers se présentent sous forme de pseudo-dimères, deux carboxyles se couplant par liaisons hydrogène. Les alcools ont la capacité de dissocier ces dimères alors qu'en présence d'eau ils restent associés. Cette méthode a été testée sur diverses huiles végétales très acides, telles que l'huile de son de riz (Rodrigues *et al.*, 2014), l'huile de maïs (Pina et Meirelles, 2000) ou encore l'huile d'arachide (Shah et Venkatesan, 1989). Cette technique établit des conditions plus douces lors du raffinage et permet de récupérer les AGL avec d'autres composés polaires par simple distillation.

Tout au long de la chaîne d'approvisionnement, les huiles végétales peuvent être contaminées par divers composants, dont les phtalates (Lacoste, 2014). Une étude de 2009 a rapporté une concentration de 43 ppm de di-2-(éthylhexyl) phtalate (DEHP) dans un échantillon d'huile de noix (Lacoste, 2014). Cette étude a également visé la réduction des contaminations par extraction liquide /liquide.

Ce travail rend compte de la mise en œuvre d'un procédé de désacidification de l'huile de noix par lavages à l'éthanol. L'objectif était d'étudier l'effet de plusieurs paramètres sur l'efficacité de la désacidification : l'acidité initiale de l'huile, la concentration en eau du solvant et le rapport huile/solvant. La deuxième série d'expériences a testé une extraction à flux croisé en plusieurs étapes pour éliminer les AGL et étudier l'effet de l'éthanol (composition du solvant et quantité de solvant) sur l'extraction d'un phtalate modèle le phtalate de benzyle et de butyle (BBP).

1. Matériel et méthodes

1.1 Matériel et méthodes

Matières : Des solvants hydro-éthanoliques avec différentes teneurs en éthanol (80,0, 87,8 et 95,6 % en masse) ont été préparés par l'addition d'eau déminéralisée à de l'éthanol anhydre d'une pureté > 99,5 % (Quaron. France). L'huile de noix brute provenant d'un pressage mécanique et l'huile de noix raffinée ayant des acidités de respectivement 5,8 % et 0,4 % (exprimée en équivalent acide oléique (AO)) ont été fournies par des partenaires industriels du projet.

Pour augmenter la teneur en AGL de l'huile de noix, une hydrolyse partielle a été réalisée en ajoutant d'abord un volume connu d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium 3,2 M à l'huile, dans la proportion de 2,7 L par kg d'huile. Après 30 min d'agitation à 25°C, une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 38 % en poids a été ajoutée de façon stœchiométrique pour arrêter l'hydrolyse en neutralisant l'hydroxyde de potassium. Du cyclohexane a été ajouté pour récupérer l'huile par extraction liquide-liquide. Le mélange huile-cyclohexane a ensuite été lavé à l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage décantée atteigne un pH de 7. Enfin, le mélange huile-cyclohexane a été distillé dans un évaporateur

rotatif à 60°C et 10 mbar. L'acidité finale de l'huile de noix hydrolysée était de 18,0 %. Ensuite, des huiles de noix ayant une teneur en FFA de 3,1, 7,6 et 11,7% ont été préparées en mélangeant les huiles initiales avec cette huile à haute teneur en acides gras libres.

Méthode d'extraction liquide-liquide : des expériences préliminaires (non présentées) ont permis d'étudier les paramètres des étapes d'extraction et de décantation qui permettaient de maintenir l'équilibre du transfert de masse. L'extraction liquide-liquide a été réalisée dans une ampoule à décanter en mélangeant de l'huile de noix (30-50 g d'huile) avec un solvant dans différents rapports huile/solvant. Chaque composant (huile et solvant) a été pesé. Les mélanges ont ensuite été agités pendant 30 min dans un dispositif mécanique à 27°C et dans un mouvement planétaire à 60 rpm. On a ensuite laissé les mélanges décanter pendant 18 heures à 7°C. La température basse a permis de réduire la perte d'huile neutre comme démontré dans Citeau *et al.* (2018). Après démixtion, les deux phases sont devenues claires avec une interface bien définie. Le surnageant de la phase riche en alcool (AP), et le fluide décanté de la phase riche en huile (OP) ont ensuite été séparés et analysés. Pour éviter tout mélange, la phase riche en alcool a été échantillonnée à l'aide d'une pipette, après quoi la phase riche en huile a été prélevée gravitairement.

Un plan d'expérience (Box-Behnken) a été mis en œuvre pour étudier l'effet de la teneur initiale en AGL de l'huile, du rapport huile/solvant (H/S), de la teneur en eau du solvant et de leurs interactions, sur la qualité de l'huile et sur le rendement de l'extraction. Le Tableau 1 présente les paramètres choisis. Les niveaux d'acidité ont été choisis pour correspondre à la gamme susceptible d'être rencontrée par les industriels.

Tableau 1 : Paramètres du plan d'expérience

Variable codée	(-1)	0	(+1)
Acidité initiale (%AO)	3.1	7.6	11.7
Ratio Huile/Solvant (g/g)	0.50	0.75	1.00
(Ratio Solvant/huile (g/g))	(2.00)	(1.33)	(1.00)
Teneur en éthanol (massique.%)	80.0	87.8	95.6

Analyse statistique et modèle : la procédure GLM du logiciel SAS (SAS Institute, Caroline du Nord) a été utilisée pour traiter les données, analyser la régression et modéliser la surface de réponse. Cette procédure utilise la méthode des moindres carrés pour déterminer la corrélation entre les modèles linéaires multivariés. La méthodologie de la surface de réponse a modélisé les effets des différents facteurs et leurs interactions sur la réponse sous la forme d'un polynôme du second ordre (Eq. 1). Les réponses étudiées étaient le rendement d'extraction des AGL et les pertes d'huile neutre. Les facteurs statistiquement non significatifs ($p < 0,05$) ont été progressivement supprimés du modèle complet selon la méthode de sélection à rebours afin d'améliorer l'ajustement de l'équation aux données expérimentales et de simplifier le modèle (Confais et Le Guen, 2006).

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ii} x_i^2 + \sum a_{ij} x_i x_j + \Delta + e \quad (1)$$

Dans l'eq. 1, y est la réponse : rendement d'extraction des AGL ou pertes d'huile neutre, a_0 est le coefficient constant, a_i et a_j sont respectivement les coefficients des facteurs i et j , x_i et x_j sont les niveaux codés des facteurs i et j , Δ est le défaut d'ajustement et e est l'erreur expérimentale.

1.2 Extraction multi-étagée à flux croisé

Matériel : L'expérience a été réalisée sur de l'huile de noix brute à 5,8 % d'AO. (Identique à celle utilisée dans la première expérience) et en utilisant de l'éthanol aqueux à 70,0, 82,8, 88,6 et 95,6 % en masse d'alcool préparé à partir d'eau déminéralisée et d'éthanol anhydre (tous deux de qualité HPLC, Fisher). La composition de l'huile de noix était de 5,8 % de AGL, 4,7 % de diglycérides et 90,4 % de triglycérides (mesurée selon une version adaptée de l'IUPAC 6.002).

Du phtalate de butyle et de benzyle à 98% (BBP ; acquis auprès de Sigma-Aldrich) a été ajouté à l'huile brute. La concentration initiale de BBP était de $116,5 \pm 0,5$ ppm.

Méthode : La méthode d'extraction liquide-liquide était similaire à celle utilisée dans la première expérience mais les étapes d'extraction ont été répétées 3 à 4 fois pour minimiser la teneur résiduelle en acides gras libres. 100 g d'huile ont d'abord été mélangés à 27°C avec 200 g d'éthanol aqueux dans une ampoule à décanter (agitation mécanique pendant 30 min). Ensuite, le mélange a été décanté pendant 18 h à 7 °C. Après démixtion, les deux phases ont été pesées et échantillonnées. Les échantillons ont été utilisés pour déterminer la teneur en solvant des deux phases et l'acidité de l'huile. La phase huileuse a été versée à nouveau dans une ampoule à décanter propre et mélangée avec de l'éthanol frais dans les mêmes conditions que lors de la première étape de mélange (S/H 2:1 m/m). Les étapes d'extraction ont été répétées 3 à 4 fois. Les expériences ont été réalisées en double. Pour éviter toute contamination par les phtalates pendant l'extraction, la séparation et l'échantillonnage, on a utilisé uniquement des équipements en verre (ampoule à décanter, bécher, pipettes, laquelle était rincée trois fois avec de l'hexane de qualité HPLC, puis séchée à l'étuve. Les valeurs moyennes et les écarts types (sous forme de barres d'erreur) sont présentés dans la Figure 3.

1.3 Méthodes d'analyse et calculs

Détermination de la teneur en solvant : La teneur en solvant de chaque phase, c'est-à-dire la phase riche en solvant et la phase riche en huile (W_3 , % en masse), a été déterminée par perte de masse de l'échantillon dans une étuve à vide (Mettler, Suisse) à 103°C pendant 13 heures :

$$W_3 = 100 \cdot \frac{m_{spl} - m_{DM}}{m_{spl}} \quad (2)$$

où m_{spl} est la masse de l'échantillon (phase riche en huile ou en alcool) avant évaporation (g) et m_{DM} est la masse de l'échantillon après dessiccation (g).

Détermination de la teneur en acides gras libres dans l'huile initiale et l'huile traitée : La teneur en acides gras libres a été déterminée pour l'huile brute et l'huile distillée par titrage avec une solution alcaline standardisée (KOH) selon la norme ISO 660 : 2009. La teneur en acides gras libres dans l'huile (W_{FFA}^{oil}) a été exprimée en g d'équivalent acide oléique/100 g d'huile :

$$W_{FFA}^{oil} = \frac{V_{KOH} \times C_{KOH} \times 282}{m_{oil}} \times 100 \quad (3)$$

Avec : V_{KOH} , volume de titration (L) ; C_{KOH} , normalité de la solution de KOH (mol/L) et m_{oil} , la masse de l'échantillon d'huile (g). Le coefficient 282 est la masse molaire de l'acide oléique (g/mol).

Composition glycéridique : la composition des glycérides a été mesurée selon la norme IUPAC 6.002 adaptée.

Composition des phases : les compositions des phases séparées ont été calculées selon les équations suivantes :

$$W_2 = \frac{W_{FFA}^{oil}}{100} * (100 - W_3) \quad (4)$$

$$W_1 = 100 - W_2 - W_3 \quad (5)$$

Avec : W_1 , teneur en huile neutre de la fraction (g/100g) ; W_2 , teneur en AGL de la fraction (g/100g) ; W_3 , teneur en solvant issue de l'équation (2) (g/100g).

Rendement d'extraction des acides gras libres et pertes d'huile neutre : Le rendement d'extraction des acides gras libres ou les pertes d'huile neutre dans les phases alcooliques ont été déterminés selon l'équation 6 :

$$t_i = 100. \frac{(m_i^{IM} - m_i^{OP})}{m_i^{IM}} = 100. \frac{(m^{IM} \times W_i^{IM}) - (m^{OP} \times W_i^{OP})}{m^{IM} \times W_i^{IM}} \quad (6)$$

Avec : t_i , rendement d'extraction du composant i (AGL ou huile neutre) (g/100g) ; m_i^{IM} , m_i^{OP} , masse du composant i dans le mélange initial (IM) ou la phase huileuse (OP) (g/100g) ; m^{IM} , masse de mélange initial (g), m^{OP} , masse de phase huileuse (g).

La concentration de phtalate de butyle et de benzyle a été mesurée par la méthode de chromatographie en phase gazeuse et de spectrométrie de masse (GC-MS). En bref, 1 g d'huile a été extrait avec de l'acétonitrile et l'extrait a été purifié par SPE dispersif avant l'analyse par GC-MS (en utilisant m/z 149). La quantification est faite avec une calibration externe après correction par des standards internes deutérés. Toutes les analyses ont été réalisées dans le laboratoire ITERG qui est accrédité selon la norme ISO/CEI 17025 : 2017 pour cette détermination.

2. Résultats et discussion

2.1 Effets combinés de la teneur initiale en AGF, de la teneur en éthanol et du rapport H/S

Les conditions opératoires du plan d'expérience, l'acidité finale de l'huile et les rendements d'extraction calculés selon l'équation 6 (Tableau 2). Le tableau présente également les compositions des phases avant et après démixtion, en fonction de la composition du mélange initial.

L'analyse statistique de la conception a permis de formuler des modèles simplifiés représentant le rendement d'extraction des AGL (Eq. 7) et les pertes d'huile neutre (NO) (Eq. 8) en fonction du rapport H/S, de la teneur initiale en AGL de l'huile et de la teneur en éthanol du solvant.

$$t_{FFA} = 49.803 + 11.863 * X_{EtOH} - 6.848 * X_{O/S} + 3.468 * X_{OAI} \quad (7)$$

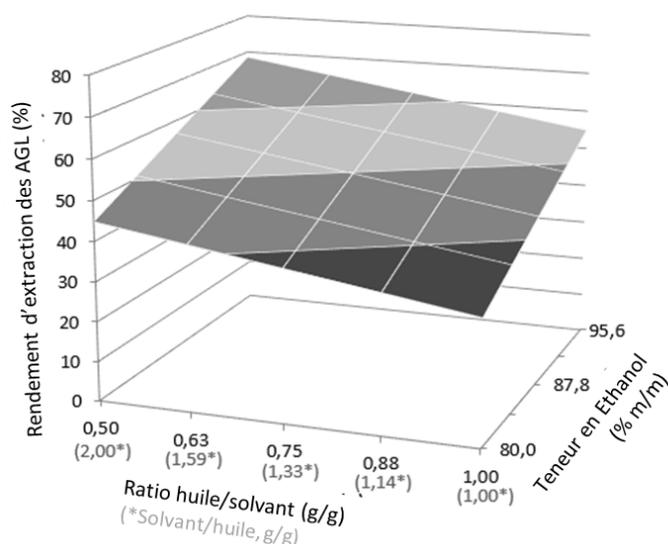
$$t_{NO} = 1.280 + 1.337 * X_{EtOH} - 0.651 * X_{O/S} + 0.638 * (X_{EtOH})^2 - 0.374 * X_{EtOH} * X_{O/S} \quad (8)$$

Avec : t_{FFA} , rendement d'extraction des AGL (g/100g d'AGL) ; t_{NO} , taux de pertes d'huile neutre (g/100g d'huile neutre) ; X_{OAI} , X_{EtOH} et $X_{O/S}$ sont les teneurs initiales en acidité (OAI), éthanol (EtOH) et rapport huile /solvant (H/S) codés -1, 0 et +1.

Tableau 2 : Conditions opératoires et résultats du plan d'expériences et compositions des phases dans le plan d'expériences (w1 : huile neutre, w2 : teneur en acides gras libres, w3 : teneur en solvant (eau + éthanol)).

Test N°	Conditions expérimentales			Mesures	Extractions		Composition de départ			Phase huileuse			Phase alcoolique		
	Ethanol in solvant (%)	Acidité initiale (% AO)	Ration H/S (g/g)	Acidité post-traitement (%AO) ($W_{FFA}^{oil\ OP}$)	AGL (%) t_{FFA}	Huile neutre (%) t_{NO}	w1	w2	w3	w1	w2	w3	w1	w2	w3
1	80.0	7.6	0.50	4.1	48.4	0.9	30.82	2.52	66.67	89.85	3.82	6.33	0.44	1.85	97.72
2bis	80.0	11.7	0.75	7.5	39.3	0.3	37.83	5.01	57.16	85.23	6.87	7.90	0.17	3.54	96.29
2	80.0	11.7	1.00	7.9	35.2	0.2	44.19	5.86	49.96	84.17	7.24	8.59	0.22	4.33	95.44
3	80.0	7.6	1.00	5.2	33.1	0.4	46.19	3.77	50.03	89.16	4.89	5.95	0.40	2.58	97.02
4	80.0	3.1	0.75	2.3	26.2	0.8	41.48	1.32	57.20	92.90	2.20	4.91	0.58	0.62	98.80
5	87.8	3.1	0.50	1.3	58.5	1.5	32.31	1.03	66.66	92.81	1.24	5.95	0.73	0.91	98.36
6	87.8	11.7	0.50	5.4	58.2	2.3	29.43	3.90	66.67	85.97	4.87	9.16	1.00	3.41	95.59
7	87.8	11.7	1.00	6.5	48.0	0.4	44.19	5.86	49.96	84.65	5.86	9.50	0.40	5.85	93.75
8	87.8	3.1	1.00	1.9	40.5	0.7	48.45	1.54	50.01	92.21	1.76	6.04	0.75	1.30	97.95
9	95.6	7.6	0.50	2.8	66.5	4.6	30.83	2.52	66.66	88.76	2.55	8.69	2.12	2.50	95.38
10	95.6	11.7	0.75	4.7	64.1	3.2	37.84	5.01	57.15	84.75	4.16	11.09	2.14	5.66	92.20
11	95.6	7.6	1.00	3.7	54.5	2.5	46.23	3.78	50.00	87.38	3.33	9.29	2.41	4.25	93.34
12	95.6	3.1	0.75	1.4	57.5	2.7	41.51	1.32	57.17	90.69	1.26	8.05	2.00	1.37	96.63
13	87.8	7.6	0.75	4.0	49.7	1.4	39.62	3.24	57.15	88.80	3.70	7.50	1.01	2.87	96.12
14	87.8	7.6	0.75	3.9	50.8	1.3	39.65	3.24	57.11	88.78	3.61	7.61	0.92	2.94	96.14
15	87.8	7.6	0.75	3.9	51.0	1.3	39.62	3.24	57.14	88.85	3.61	7.55	0.94	2.94	96.12

Rendement d'extraction des AGL : selon l'analyse statistique, le modèle représenté par l'équation 7 explique 93% de la variabilité du rendement d'extraction des AGL. La Figure 1 montre la variation du rendement d'extraction des AGL prédit par l'équation 7 pour une teneur initiale en AGL dans l'huile de 7,5%.

**Figure 1 :** Surface de réponse du rendement d'extraction des AGL prédit par l'équation 7 pour une acidité initiale de 7.5%.

Le rendement d'extraction des AGL augmente avec la teneur en éthanol dans le solvant et avec la diminution du rapport H/S. L'effet de la composition du solvant et de la composition de l'huile sur le rendement d'extraction des AGL est important. L'effet de la composition du solvant et du rapport S/H sur le rendement d'extraction des AGL est en accord avec les résultats rapportés par Rodrigues *et al.* (2006) et Gonçalves *et al.* (2016). Selon l'équation, le rendement d'extraction des AGL a également augmenté avec la teneur initiale en AGL dans l'huile. L'augmentation de la teneur initiale en AGL dans l'huile déplace la surface de réponse vers le haut.

Pertes en huile neutre : Selon l'analyse statistique, les variables (X_{EtOH} , $X_{O/S}$) dans le modèle représenté par l'éq. 8 expliquent 95% de la variabilité des pertes d'huile neutre. La Figure 2 montre la variation des pertes d'huile neutre prédites par l'équation 8.

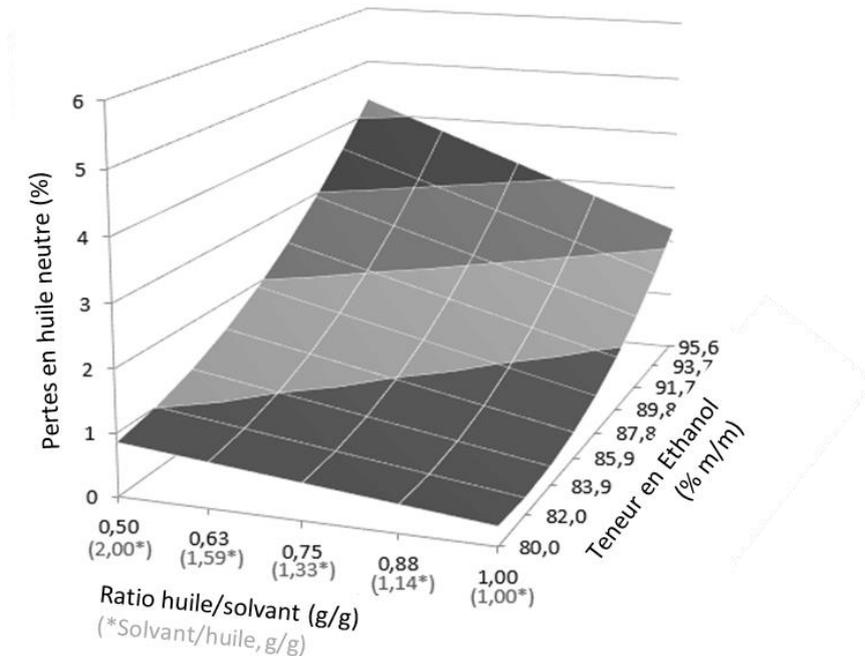


Figure 2 : Surface de réponse des pertes d'huile neutre prédites par l'équation 8.

Les pertes d'huile neutre varient de 0,3 à 4,6% de la masse initiale d'huile neutre dans ces conditions expérimentales mais sans atteindre une désacidification complète (Tableau 2). Les pertes ont augmenté en fonction de la teneur en éthanol dans le solvant et avec la quantité de solvant. Il est intéressant de noter que ces pertes ne varient pas linéairement avec la teneur en éthanol et sont notamment fortement augmentées au-delà de 88-90 % en masse d'EtOH dans le solvant. En outre, comme l'ont observé Gonçalves *et al.* (2016), l'augmentation du rapport H/O a eu un effet plus significatif sur les pertes d'huile neutre lorsque des solvants à plus forte teneur en éthanol étaient utilisés.

2.2 Extraction à courant transversal en plusieurs étapes

2.2.1 Efficacité de la désacidification

Les conditions opératoires testées dans le plan expérimental n'ont pas permis de réduire suffisamment la teneur finale en acides gras libres dans l'huile (le niveau accepté de la teneur en acides gras libres dans l'huile alimentaire est de 0,3% ou moins selon le Codex Alimentarius, 2009). L'influence de la quantité de solvant et de sa teneur en eau a ensuite été étudiée dans le cadre d'une extraction à flux croisé en plusieurs étapes. Le Tableau 3 résume les conditions opératoires, la teneur en acides gras libres de l'huile après le processus, et les compositions des phases avant et après démixtion.

Tableau 3 : Compositions des phases dans le processus d'extraction à flux croisé

Paramètres expérimentaux				Mesures	Mélange de départ			Phase huileuse			Phase alcoolique		
Ethanol dans le solvant (g/100g)	Etage	Ratio H/S par étage (g/g)	Ratio S/H cumulé (g/g)	Acidité résiduelle (% AO) (W_{FFA}^{oilOP})	w1	w2	w3	w1	w2	w3	w1	w2	w3
2	0.49	4.03 ±0.03	0.70 ±0.10	32.39	0.64	66.97	92.18	0.65	7.17	1.55	0.63	97.82	
3	0.50	6.02 ±0.03	0.37 ±0.10	33.14	0.23	66.63	92.81	0.34	6.85	1.37	0.17	98.45	
88.6%	1	0.50	1.99 ±0.01	2.42 ±0.10	31.50	1.94	66.56	91.73	2.28	6.00	0.92	1.77	97.32
	2	0.50	4.01 ±0.01	1.28 ±0.10	32.31	0.80	66.89	93.06	1.20	5.73	0.57	0.59	98.83
	3	0.50	6.00 ±0.03	0.49 ±0.10	33.00	0.43	66.57	93.73	0.46	5.81	0.21	0.41	99.38
	4	0.50	8.01 ±0.03	0.28 ±0.10	33.13	0.16	66.71	94.48	0.27	5.25	0.27	0.10	99.63
82.8%	1	0.49	2.00 ±0.00	2.97 ±0.10	31.40	1.93	66.66	91.80	2.81	5.39	0.66	1.49	97.85
	2	0.59	3.70 ±0.04	1.54 ±0.10	35.96	1.10	62.94	93.63	1.46	4.91	0.28	0.88	98.84
	3	0.49	5.73 ±0.06	0.86 ±0.10	32.44	0.51	67.05	94.57	0.82	4.61	0.26	0.35	99.39
70.0%	1	0.50	2.00 ±0.00	4.52 ±0.10	31.40	1.93	66.67	91.08	4.31	4.61	0.32	0.69	98.99
	2	0.35	4.89 ±0.04	3.43 ±0.10	24.52	1.16	74.32	92.72	3.30	3.98	0.19	0.40	99.42
	3	0.51	6.86 ±0.06	2.80 ±0.10	32.57	1.16	66.27	92.85	2.67	4.48	0.12	0.34	99.53
	4	0.50	8.87 ±0.06	2.40 ±0.10	32.27	0.93	66.80	91.77	2.26	5.97	0.05	0.21	99.74

Teneur initiale en FFA dans l'huile : 5,8 % ; extraction : 27°C. Rapport H/S : 0,5 g/g ; démixtion : 7°C. 1 nuit ; w1 : huile neutre, w2 : teneur en acides gras libres, w3 : teneur en solvant (eau + éthanol)

Les Figures 3a et 3b montrent l'évolution du rendement global d'extraction des AGL et des pertes d'huile neutre en fonction du type de solvant et de la quantité de solvant utilisée (le rapport S/H cumulé dépend du nombre d'étapes de mélange, (Tableau 3)).

Dans la Figure 3a, comme précédemment présenté dans la Figure 1, plus l'éthanol contient d'eau, plus le rendement d'extraction des AGL est faible car la solubilité des AGL dans un mélange eau-éthanol diminue avec l'augmentation de la teneur en eau (Gonçalves *et al.*, 2016), probablement en raison de l'augmentation de la polarité du mélange. Par conséquent, des quantités plus importantes de solvant doivent être utilisées pour compenser cette perte d'efficacité d'extraction. Par exemple, l'utilisation de 6,0 et 8,0 g de solvant/g d'huile ayant une teneur en éthanol de 95,6 et 88,6 % en poids respectivement, a permis de réduire l'acidité dans l'huile de noix de 5,8 % (dans l'huile brute) à 0,3-0,4 % AO (Tableau 4). Cela correspond à un rendement final d'extraction des AGL de 95-96% (Figure 3a).

En même temps, la Figure 3b montre que les pertes d'huile neutre augmentent avec la quantité de solvant utilisée et avec la teneur en éthanol du solvant. Cependant, ces pertes étaient plus faibles pour le solvant ayant une teneur en eau plus élevée. Ainsi, pour une teneur finale en AGL dans l'huile de noix de 0,3-0,4%, et malgré l'utilisation d'une plus grande quantité de solvant, l'éthanol à 88,6% a conduit à une perte totale d'huile neutre de 4,0 % contre 10,6% avec l'éthanol à 95,6%. On observe un écart assez important entre les valeurs prédites par le modèle au niveau des pertes pour les concentrations d'éthanol supérieures à 88 % (Figure 3b), probablement du fait de la non-linéarité du phénomène. Pour réaliser ces modélisations, le rapport H/S a été fixé à chaque étape d'extraction, comme indiqué dans le Tableau 3 (c'est-à-dire le rapport H/S non cumulé), et la valeur de la teneur initiale en AGL dans l'huile a été déterminée à partir des résultats des équations 7 et 8 à l'étape de lavage précédente et des bilans massiques. Le rendement global d'extraction ou les pertes ont été calculés à partir des bilans massiques. Alors que pour les rendements d'extraction des acides gras libres le modèle correspondait aux résultats

expérimentaux (sauf pour le solvant à 70%), on a de plus grands écarts entre modèle et observations pour les pertes. On explique cela par un effet améliorant de la solubilité de l'huile neutre lié à la présence des AGL (Shiozawa *et al.*, 2015). Ces composants sont plus miscibles que les triglycérides dans l'éthanol. Comme l'équation 8 ne tient pas compte de la composition lipidique, elle peut surestimer les pertes d'huile neutre dès la 2^{ème} étape.

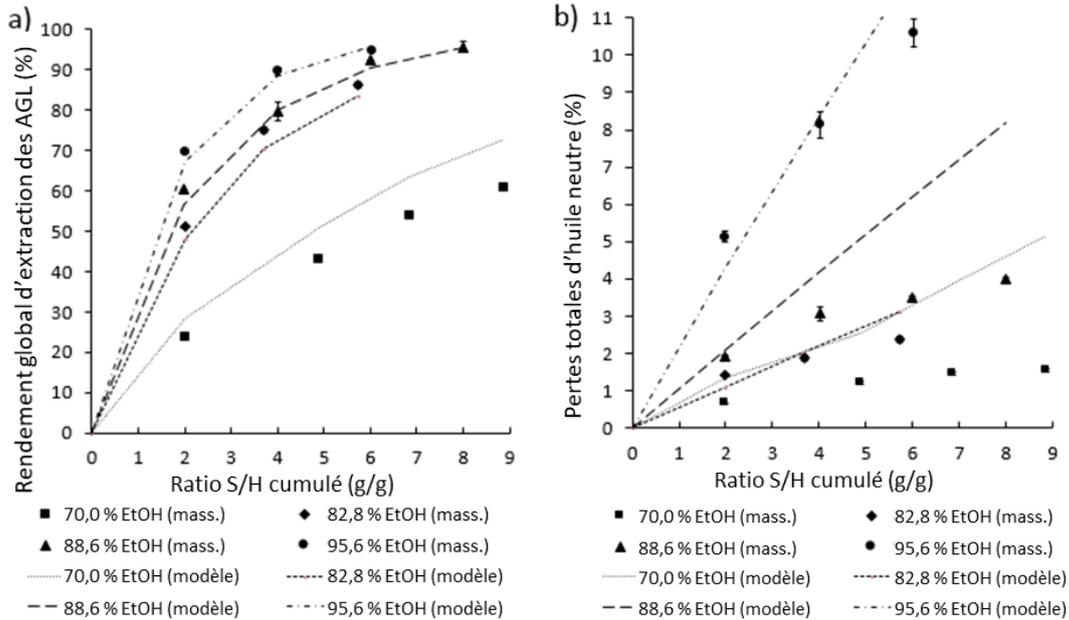


Figure 3 : Influence du solvant hydro-éthanolique sur a) l'efficacité de l'extraction des AGL et b) les pertes d'huile neutre dans une extraction à flux croisé en plusieurs étapes.

La Figure 4 présente les pertes globales en triglycérides (TAG) et en diglycérides (DAG) avec le solvant pendant les extractions à flux croisés. Comme l'ont observé précédemment Shiozawa *et al.* (2015), les AGL (illustrés à la Figure 3a) et les DAG (illustrés à la Figure 4) ont été plus facilement transférés dans le solvant éthanolique que les TAG. Leur plus grande solubilité dans l'éthanol peut s'expliquer par l'établissement d'une liaison hydrogène entre le groupe hydroxyle de l'éthanol et celui du DAG ou l'hydrogène du groupe carboxyle des AGL. Tout comme pour les AGL, l'efficacité de l'extraction des DAG et des TAG diminue avec la concentration en eau du solvant.

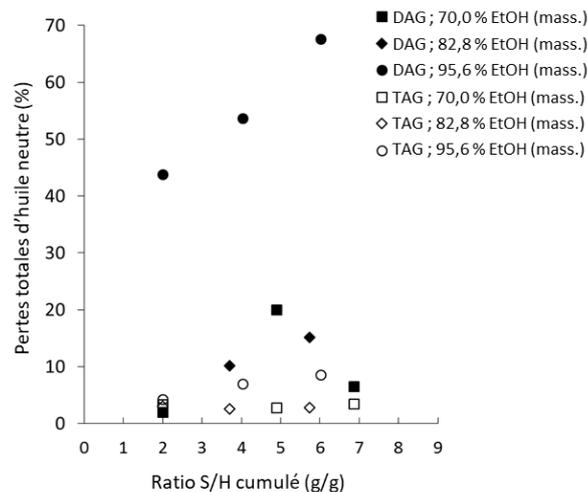


Figure 4 : Rendement d'extraction des triglycérides (TAG) et des diglycérides (DAG) en fonction de la teneur en éthanol-eau dans le solvant.

2.2.2 Efficacité de la décontamination

L'huile brute était contaminée par $116,5 \pm 0,5$ ppm de phtalate de butyle et de benzyle (BBP). À titre de comparaison, la teneur en BBP de l'ordre de 22-252·10⁻³ ppm a été mesurée par Bi *et al.* (2013) dans différents types d'huiles comestibles achetées sur un marché de détail américain. Le phtalate de di-2-(éthylhexyle) (DEHP) est le principal phtalate utilisé comme plastifiant et on le trouve généralement en plus forte concentration que le BBP dans l'huile (Bi *et al.*, 2013). Il devrait donc être un marqueur pertinent pour l'étude de décontamination. Cependant, pour éviter une contamination des échantillons d'huile par des traces de DEHP dans le matériel nettoyé lors de nos expériences et donc pour éviter un biais dans les résultats, le BBP plutôt que le DEHP a été préférentiellement choisi comme marqueur. La figure 5a montre l'évolution du rendement cumulé d'extraction du BBP en fonction de la teneur en éthanol du solvant. L'utilisation de 70,0, 82,8, 95,6 % en poids d'éthanol dans les trois étapes d'extraction d'un flux croisé a permis d'éliminer 73 %, 88 % et 94 % de la masse de BBP de l'huile, respectivement. Ainsi, moins l'éthanol contient d'eau, plus l'extraction du BBP est efficace. Selon le règlement de la commission européenne (ECR n°10/2011), la limite de migration spécifique du BBP dans les aliments est de 30 ppm (Lacoste *et al.*, 2014). Les extractions avec 82,8 % et 95,6 % en poids d'éthanol ont réussi à réduire la teneur en BBP en dessous de cette limite dès la seconde étape d'extraction, tandis que l'extraction avec 70,0 % en poids d'éthanol a nécessité plus de solvant (Figure 5b).

Le coefficient de distribution du BBP entre la phase riche en alcool et la phase riche en huile (k_{BBP}) a été calculé à partir de la teneur en BBP dans la phase riche en alcool (W_{BBP}^{AP}) et dans la phase riche en huile (W_{BBP}^{OP}), comme suit :

$$k_{BBP} = \frac{W_{BBP}^{AP}}{W_{BBP}^{OP}} \quad (9)$$

La Figure 5b présente l'évolution du coefficient de distribution du BBP en fonction de la teneur en BBP dans l'huile à chaque étape d'extraction du courant croisé et pour des solvants à différentes teneurs en éthanol. Comme observé, la proportion de BBP solubilisée dans la phase riche en alcool par rapport à celle de la phase riche en huile à l'état stable diminue avec la diminution de la teneur en BBP dans l'huile. On peut donc en conclure que l'efficacité de l'extraction diminue lorsque le BBP est à l'état de traces. Des travaux supplémentaires seront nécessaires pour prouver et optimiser l'efficacité de l'extraction des traces de BBP (et des phtalates en général) à partir d'huiles de qualité initiale différente.

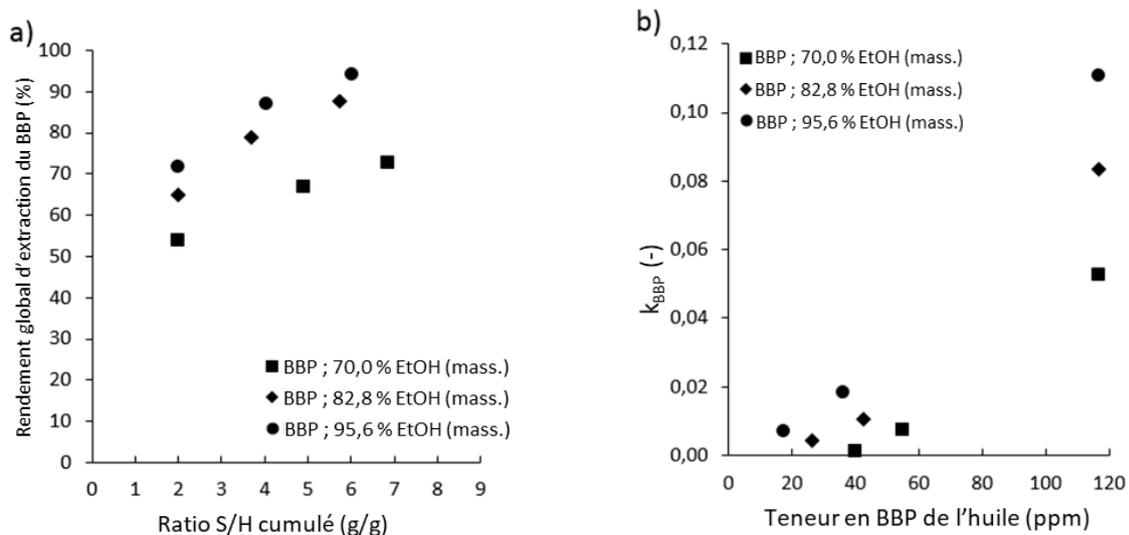


Figure 5 : a) Rendement d'extraction du phtalate de butyle et de benzyle (BBP) en fonction de la quantité de solvant utilisée et b) coefficient de distribution (eq. 9) du BBP entre la phase riche en alcool et la phase riche en huile en fonction de la composition du solvant.

2.2.3 Évaluation économique de la méthode de désacidification

L'optimisation du procédé de désacidification dépend en fin de compte d'un compromis entre l'acidité finale cible de l'huile et les coûts d'exploitation requis pour l'atteindre. Nous avons utilisé une méthode simplifiée d'évaluation des coûts pour nous guider dans le choix du paramètre opérationnel optimal. Cette méthode prend en compte les coûts énergétiques de l'évaporation du solvant et les pertes dans l'huile neutre. Pour le coût énergétique, on a fait le produit de la chaleur latente de vaporisation du solvant par la masse de solvant traité, pour estimer la quantité d'énergie puis le produit par 0,058 €/kWh pour le coût. Pour les pertes d'huile neutre, nous avons considéré une valeur de 1 €/kg d'huile perdue.

Les résultats (Figure 6) montrent qu'il est plus économique d'atteindre 0,3 % d'AO en utilisant un éthanol à 88,6 ou 82,8 % qu'en utilisant du 96,6 ou du 70,0 %. Pour une huile de grande valeur comme l'huile de noix, un prix de l'huile supérieur à 1 €/kg rendrait l'utilisation d'un solvant à teneur en eau élevée plus intéressante que l'éthanol à 95,6 %, comme le montre la Figure 7. Ainsi, nos résultats suggèrent que la teneur optimale en éthanol dans le solvant se situerait autour de 82-90% ; conduisant à une consommation plus faible de solvant par rapport aux solvants plus aqueux (tels que 70,0%) tout en minimisant les pertes d'huile neutre (en comparaison avec le solvant à 95,6%).

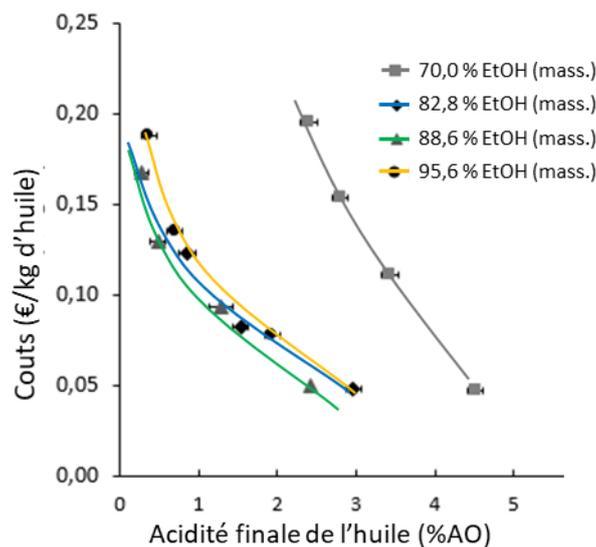


Figure 6 : Coût d'exploitation de l'extraction liquide-liquide incluant le coût des pertes d'huile neutre et de la distillation au solvant pour un prix de l'huile neutre estimé à 1 €/kg d'huile.

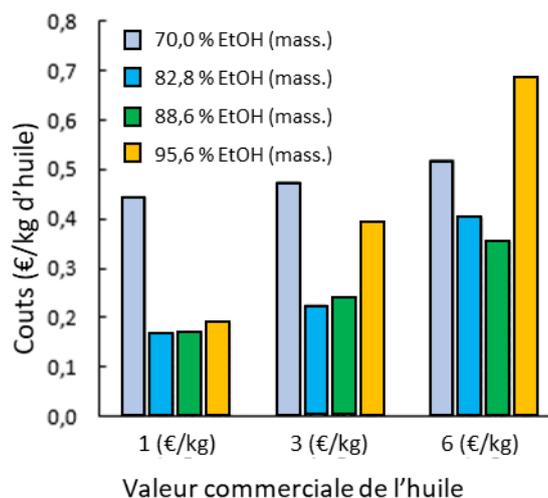


Figure 7 : Influence du prix de l'huile neutre sur le coût d'exploitation de l'extraction liquide-liquide.

Conclusion

Selon les résultats du plan d'expérience, le rendement d'extraction de l'acidité varie linéairement avec la teneur en éthanol dans le solvant, le rapport huile/solvant et l'acidité initiale de l'huile, tandis que les pertes d'huile neutre suivent une relation plus complexe avec ces paramètres incluant une interaction entre la teneur en éthanol et le rapport H/S. La diminution du rendement d'extraction des AGL avec la diminution de la teneur en éthanol dans le solvant pourrait alors être compensée par l'utilisation d'une plus grande quantité de solvant ; la variation de ce dernier paramètre a un effet significativement plus faible sur les pertes d'huile neutre que sur le rendement d'extraction des AGL lorsque la teneur en éthanol dans le solvant diminue. L'étude démontre qu'il est possible de trouver un compromis entre les pertes d'huile, la désacidification et les coûts d'exploitation. En résumé, l'extraction réalisée sur une huile brute contenant 5,8 % d'acidité oléique par un éthanol à 88,6 % a permis d'éliminer 95-96 % de l'acidité au prix d'une perte de 4,0 % de la masse d'huile neutre.

En ce qui concerne l'extraction des phtalates, l'éthanol a également réduit la teneur en BBP à moins de 30 ppm. Cependant, son efficacité d'extraction a diminué avec la teneur en éthanol du solvant et également lorsque le BBP était à l'état de traces.

Afin de rendre ce procédé alternatif plus attractif économiquement que les procédés de désacidification actuels, des recherches supplémentaires devraient être menées sur le développement de la technologie des membranes pour la régénération du solvant.

Remerciements

Ce travail a été soutenu financièrement par le ministère français de l'agriculture dans le cadre du programme CASDAR (AAP " recherche technologique " 2016, projet DEACOL 2017-2019).

Références bibliographiques

- Bhosle B.M., Subramanian R., 2005. New approaches in deacidification of edible oils—a review. *J Food Eng* 69(4): 481-494.
- Bi X., Pan X., Yuan S., Wang Q., 2013. Plasticizer Contamination in Edible Vegetable Oil in a U.S. Retail Market. *J Agric Food Chem* 61: 9502–9509
- Citeau M., Albe Slabi S., Joffre F., Carré P., 2018. Improved rapeseed oil extraction yield and quality via cold separation of ethanol miscella. *OCL*, 25(2), D207.
- Codex Alimentarius. 2009. Norme pour les huiles végétales portant un nom spécifique. Codex-Stan 210-1999. Available from <http://www.fao.org/3/y2774e/y2774e04.htm> (last consult: 2020/02/01)
- Confais J., Le Guen M., 2006. Premiers pas en régression linéaire avec SAS®. *Revue MODULAD* 35.
- Frega N., Mozzon M., Lercker G., 1999. Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. *J Am Oil Chem Soc* 76(3): 325-329.
- Gonçalves C.B., Rodrigues C.E.C., Marcon E.C., Meirelles A.J.A., 2016. Deacidification of palm oil by solvent extraction. *Sep Purif Technol* 160(29): 106-111.
- Lacoste F., 2014. Undesirable substances in vegetable oils: anything to declare? *OCL* 21(1) A103
- Pina C.G., Meirelles A.J.A., 2000. Deacidification of corn oil by solvent extraction in a perforated rotating disc column. *J Am Oil Chem Soc* 77: 553–559.
- Rodrigues C.E.C., Onoyama M.M., Meirelles A.J.A., 2006. Optimization of the rice bran oil deacidification process by liquid–liquid extraction. *J Food Eng* 73(4): 370-378
- Rodrigues C.E.C., Gonçalves C.B., Marcon E.C., Batista E.A.C., Meirelles A.J.A., 2014. Deacidification of rice bran oil by liquid–liquid extraction using a renewable solvent. *Sep Purif Technol* 132: 84-92.

Shah K.J., Venkatesan T.K., 1989. Aqueous isopropyl alcohol for extraction of free fatty acids from oils. J Am Oil Chem Soc 66: 783–787.

Shiozawa S., Bessa L.C.B.A., Ferreira M.C., Meirelles A.J.A., Batista E.A.C., 2015. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Fatty Systems Containing Monoacylglycerols and Diacylglycerols. J Chem Eng Data 60: 2371–2379.

Cet article est publié sous la licence Creative Commons (CC BY-NC-ND 3.0)



<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>

Pour la citation et la reproduction de cet article, mentionner obligatoirement le titre de l'article, le nom de tous les auteurs, la mention de sa publication dans la revue « Innovations Agronomiques », la date de sa publication, et son URL)