

FRACTIONNEMENT DES ACIDES GRAS DE COLZA  
PAR EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

M. Naudet, C. Dimitriadès, E. Sambuc  
Laboratoire National des Matières Grasses (ITERG)  
Université d'Aix-Marseille - Pl. V. Hugo  
13331 Marseille Cedex 3

La présence dans les huiles de nouveau colza, d'acide linolé-  
nique dont la concentration peut atteindre 10%, est un facteur  
défavorable. Cet acide est en effet considéré comme responsable de la  
mauvaise stabilité lors de conservation prolongée à température ambi-  
ante, et surtout des odeurs peu agréables dégagées lors de l'uti-  
lisation en friture profonde (room-odor).

En vue de vérifier si les inconvénients rencontrés sont bien  
dus à l'acide linolé-  
nique, il a été décidé de préparer une huile  
renfermant au plus 1% d'acide linolé-  
nique, et de vérifier ses pro-  
priétés.

L'hydrogénation sélective permet d'abaisser jusqu'à 1% et moins  
la teneur en linolé-  
nique, mais est sans effet sur la room-odor en rai-  
son de la formation d'isomères de position de l'acide linolé-  
nique, précurseurs d'autres saveurs désagréables.

Seule reste donc ouverte la voie du fractionnement. Etant donné  
la structure glycéridique des huiles de colza, l'acide linolé-  
nique est  
retrouvé dans au moins 7 triglycérides différents représentant pour  
une huile à 9,8% d'acide linolé-  
nique, 22% de l'huile. Le fractionnement  
direct s'avère difficile, bien que certains brevets revendiquent la  
possibilité de combiner fractionnement et interstérification dirigée(1).  
La voie d'étude retenue fut par suite celle de la préparation des acides  
gras, de leur fractionnement, et de la reconstitution ultérieure des  
triglycérides.

L'expérience acquise dans ce laboratoire dans le domaine de la  
chromatographie préparative de partage à polarité de phases inversée (2),  
permet de montrer que la séparation d'une fraction très enrichie en  
acide linolé-  
nique et donc l'obtention d'une fraction complémentaire  
à faible teneur, était aisée à réaliser en utilisant comme phase sta-  
tionnaire une essence lourde immobilisée par de la poudre de polyéthyl-  
ène, et comme phase mobile un mélange acétonitrile/eau 72,3/27,7  
v/v (Tableau I 1<sup>er</sup> colonne).

Le recours à la chromatographie, même préparative, n'étant pas  
envisageable à l'échelle atelier expérimental pour la production des  
quantités d'acides fractionnés nécessaires à l'étude pratique de l'huile  
reconstituée, des essais d'extraction liquide-liquide à contre-courant  
dans un appareil de Craig à 23 tubes, double circulation de phase,  
furent entrepris en utilisant comme phase inférieure l'acétonitrile  
à 27,7%, et comme phase supérieure l'hexane, les deux solvants ayant été  
mutuellement saturés dans le rapport des volumes où ils seront mis en  
oeuvre.

Dans des conditions analytiques (charge unique introduite en  
début d'expérience), en injection médiane avec transferts alternés des  
deux phases, il est assez aisé d'après les diagrammes de répartition  
des différents acides gras après un nombre de transferts égal au nombre  
de tubes moins un, de calculer les coefficients de distribution (D)

(concentration dans la phase supérieure/concentration dans la phase inférieure) des différents acides, et ensuite de définir les conditions opératoires (volume de chacune des deux phases dans chaque tube, nombre relatif des deux phases par cycle), pour que le tube d'inter-section des courbes de répartition de l'acide linoléique et de l'acide linoléique soit le tube médian, et donc qu'en multipliant les transferts, la majorité de l'acide linoléique migre avec la phase inférieure, tandis que la majorité des autres acides gras se retrouve dans la phase supérieure.

Le résultat fut acquis pour une charge de 1 g, en mettant en oeuvre par tube 12,5 ml de phase supérieure et 25 ml de phase inférieure, et en faisant 2 transferts de phase supérieure pour trois transferts de phase inférieure. Les compositions du raffinat et de l'extrait après 66 transferts sont données dans le tableau I (colonne 2).

Il est possible de passer des conditions analytiques (charge unique) à des conditions préparatives (charge continue introduite à chaque transfert). Il est bien évident toutefois que cette charge fractionnaire doit être beaucoup plus faible que la charge unique.

Les essais effectués ont montré qu'elle devait être réduite à 25 mg par transfert.

En raison de l'accumulation progressive de matière dans le système, un état d'équilibre n'est atteint qu'après un nombre suffisant de transferts. 200 transferts (40 cycles) furent effectués, et les raffinats et extraits obtenus à partir des phases recueillies au cours des 10 derniers cycles, analysés. Les résultats reportés dans le tableau I (colonne 3) sont très satisfaisants; malheureusement les quantités de solvant devant être mises en jeu (200 ml d'hexane et 600 ml d'acétonitrile par gramme d'acides gras) sont prohibitives pour des fractionnements en atelier pilote, et il convenait de rechercher le moyen d'augmenter la charge unitaire.

Cela nous a amenés à étudier l'influence de divers paramètres sur les coefficients de distribution des différents acides gras, et en particulier sur celui de l'acide linoléique. Précisons que ces coefficients de distribution doivent être mesurés à partir des acides gras totaux, et non sur les acides gras purs pris indépendamment les uns des autres.

Les paramètres examinés sont : la teneur en eau de l'acétonitrile, la quantité d'acides gras mis en oeuvre, et le rapport des volumes des deux solvants mutuellement saturés mis en oeuvre. Il faut d'ailleurs tenir compte également de la teneur en acide linoléique des acides gras totaux, ou plus exactement de la composition de ces acides gras.

Il est à remarquer que les rapports entre les coefficients de distribution des acides gras pris deux à deux (facteurs de sélectivité) peuvent être considérés comme constants, quelle que soit la valeur prise par les différents paramètres. Cette observation a permis l'exploitation mathématique des résultats obtenus avec des acides gras à 9,7% de 18:3, et a conduit à la relation générale :

$$D_{Ch.V_R.t} = D_{1.1.0} \cdot Ch^{0,529} V_R^{-0,184} \cdot 1.100^t$$

dans laquelle  $D_{Ch.V_R.t}$  est le coefficient de distribution pour une charge  $Ch$  ( $g.l^{-1}$  de solvant total), un volume relatif  $V_R$  (volume de phase

supérieure par litre de phase inférieure), et une teneur en eau  $t$  de l'acétonitrile (entre 12,5 et 17,5% d'eau v/v), et  $D_{1.1.0}$  la valeur calculée statistiquement pour ce coefficient  $D$  avec une charge de  $1 \text{ g.l}^{-1}$  de solvant, un  $V_R$  de 1, et de l'acétonitrile pur.

L'exploitation des courbes en fonction de la charge pour des teneurs en eau variables de l'acétonitrile, a permis de remplacer le mélange à 27,7% par le mélange à 15% et de ce fait, de décupler avec succès la charge par transfert (tableau I, colonne 4). On utilise dans ce cas seulement 20 ml d'hexane et 60 ml d'acétonitrile par gramme d'acides gras.

Par ailleurs, l'équation de Bartels-Kleiman (3)  $R = \frac{E^{m+n} - E^n}{E^n - 1}$

qui, dans le cas d'une introduction médiane, se simplifie en  $R = E^m$ , relie, pour un dispositif équivalent à  $m+n-1$  étages théoriques dans lequel la charge est introduite dans le  $m$  ième plateau à partir de l'introduction de la phase supérieure, le rapport de réjection  $R$  (masse de l'acide considéré dans le raffinat/masse de cet acide dans l'extrait homologue) au facteur d'extraction de cet acide ( $E = (D \cdot V_R)$ ).

L'application de cette relation simplifiée de Bartels-Kleiman à nos résultats expérimentaux dans le cas d'extraction continue avec alors  $m = 12$ , permet de calculer les valeurs expérimentales de  $D$  pour les différents acides gras. On constate alors que si les valeurs de

$D_{18:3}$  sont très proches de celles déterminées directement, les autres valeurs expérimentales diffèrent d'autant plus des valeurs directement mesurées que l'acide considéré a un nombre de partition ( $C - 2\Delta$ ) plus élevé. Il en résulte que les facteurs de séparation expérimentaux \* au 18:3 sont plus faibles que les facteurs de séparation directs. Ces facteurs restent néanmoins constants, lorsque les paramètres : charge, volume relatif, teneur en eau, varient.

Ceci indique que chacun des tubes de notre appareil ne correspond pas à un étage théorique. Un calcul approché nous a amenés à estimer que l'ensemble du dispositif est équivalent à 14 étages théoriques environ, fonctionnant soit avec une introduction dans l'étage 6, donc non médiane, ou avec une introduction médiane, mais alors des valeurs de  $E$  différentes de part et d'autre de l'introduction.

La combinaison de la relation simplifiée de Bartels-Kleiman, de la relation de  $D_{18:3}$  en fonction des différents paramètres, et de la constance des facteurs expérimentaux de séparation, nous a servi de fil conducteur pour la recherche de conditions opératoires mettant en oeuvre la quantité de solvants par gramme d'acides gras la plus faible possible.

Au cours de cette recherche, nous avons été amenés à constater expérimentalement que la concentration de la phase raffinée sortante devait être nettement inférieure à  $200 \text{ g.l}^{-1}$ , sous peine de formation d'émulsions stables dans l'appareil. Par sécurité, nous nous sommes imposé comme règle de ne pas dépasser une concentration de  $150 \text{ g.l}^{-1}$  dans la phase raffinée. Ceci nous permit d'aboutir à un essai mettant en oeuvre par tube, 20 ml de phase supérieure, 25 ml de phase inférieure, avec 1 transfert de phase supérieure pour 4 transferts de phase inférieure, et une charge de 750 mg par transfert, qui donna des résultats tout à fait comparables à ceux des essais précédents (Tableau I, colonne 5).

Le rapport solvants/acides gras est dans ce cas de 32 ml

-----  
\* par rapport

(5,3 + 26,7) par gramme d'acides gras.

Les indications tirées de ces expériences de laboratoire et des calculs de prévision de l'influence des différents paramètres basés sur la relation de Bartels-Kleiman, doivent permettre une extension aisée à l'échelle atelier pilote, seul capable de produire les quantités d'acides gras fractionnés nécessaires à la reconstitution des triglycérides, et aux essais pratiques ultérieurs.

Une expérience d'orientation, dans une colonne pulsée équivalente à environ 6 plateaux théoriques, a déjà donné des résultats intéressants puisque en dissolvant les acides gras dans l'hexane (solutions à 100 ou 160 g.l<sup>-1</sup>) et en travaillant avec des débits dans le rapport 1/4, on obtient, bien que l'équilibre stable n'ait pas été complètement atteint, des teneurs en 18:3 dans le raffinat de 0,9 et 1,4% selon le cas.

Toutefois, en raison de l'efficacité réduite de la colonne et de l'introduction en bout, le rendement en raffinat n'est que de l'ordre de 65%. Ce résultat devrait pouvoir être amélioré, en particulier par un meilleur positionnement de l'introduction.

---

#### Bibliographie

- (1) N.R. ARTINAN, R.M. CARTIER et D.D. WHYTE  
Procter et Gamble U.S. Patent 3.376.326 (1968).
- (2) M.NAUDET, A. CHECK EL KAR, S. BIASINI et J. PASERO  
Revue française des Corps gras 12, 455 (1965)
- (3) C.R. BARTELS et G. KLEIMAN  
Chem. Eng. Prog. 45, 589 (1949)

---

Légende de la Figure 1 (voir page suivante)

#### Influence de divers paramètres sur la valeur des coefficients de distribution

(acides linoléique et linoléinique)

- a) Influence de la teneur en eau de l'acétonitrile, à charge et volume relatif constants.
- b) Influence de la charge, à teneur en eau de l'acétonitrile et volume relatif constants.
- c) Influence du volume relatif, à charge et teneur en eau de l'acétonitrile constantes.

TABLEAU I - Résultats de différents essais de fractionnement

Fractionnement chromatographique	Conditions	Fractionnement par extraction liquide-liquide													
		analytique					p r é p a r a t i f								
Colonne Essence E 250 ml Acétonitrile 27,7 200 ml	Phase supér. (hexane) Phase infér. (acétonitrile)	12,5 ml	12,5 ml	12,5 ml	20 ml	27,7%	27,7%	15%	15%	15%	25 ml	25 ml	25 ml	15%	25 ml
		2	2	2	1	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4
Elution 1900 ml acétonitrile 27,7 Déplacement oxyde d'éthyle	Par cycle : .transferts supér. .transferts inf.	unique	unique	unique	unique	unique	unique	unique	unique	unique	unique	unique	unique	unique	unique
		1900 ml	1900 ml	1900 ml	1900 ml	1900 ml	1900 ml	1900 ml	1900 ml	1900 ml	1900 ml	1900 ml	1900 ml	1900 ml	1900 ml
unique 10 g - total	ChARGE Nbre de cycles Prélèvement	13	13	40	60	31 à 40	31 à 40	31 à 40	31 à 40	31 à 40	31 à 40	31 à 40	31 à 40	31 à 40	51 à 60
		total	total	total	total	total	total	total	total	total	total	total	total	total	total
Charge/Raff. 100	Répartition Composition %	79,2	79,2	84,2	86,8	84,2	84,2	85,8	85,8	85,8	84,2	84,2	85,8	86,8	86,8
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
9,7	18:3	0,7	0,7	0,3	0,7	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,7	0,7
		45,5	45,5	54,6	63,7	54,6	54,6	62,4	62,4	62,4	62,4	62,4	62,4	63,7	63,7
23,4	18:2	17,5	17,5	20,0	21,6	20,0	20,0	21,6	21,6	21,6	20,0	20,0	21,6	21,6	21,6
		49,7	49,7	40,1	32,0	40,1	40,1	32,1	32,1	32,1	32,1	32,1	32,1	32,0	32,0
57,5	(18:1 (18:0	70,5	70,5	69,6	66,9	69,6	69,6	67,1	67,1	67,1	69,6	69,6	67,1	66,9	66,9
		4,2	4,2	3,3	2,4	3,3	3,3	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,4	2,4
9,4	autres	11,3	11,3	10,1	10,8	10,1	10,1	0,9	0,9	0,9	2,0	2,0	0,9	10,8	10,8
		0,6	0,6	2,0	1,9	2,0	2,0	2,5	2,5	2,5	2,0	2,0	2,5	1,9	1,9
Charge/Raff. 100	Ext. 13,6	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		9,7	9,7	9,1	9,0	9,1	9,1	9,2	9,2	9,2	9,1	9,1	9,2	9,0	9,0
9,7	68,2	15,9	15,9	15,9	14,2	15,9	15,9	14,2	14,2	14,2	15,9	15,9	14,2	14,2	14,2
		14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2
23,4	29,4	23,4	23,4	23,3	23,0	23,3	23,3	23,1	23,1	23,1	23,3	23,3	23,1	23,0	23,0
		58,8	58,8	58,8	58,8	58,8	58,8	58,0	58,0	58,0	58,8	58,8	58,0	58,4	58,4
57,5	0,6	70,5	70,5	69,6	66,9	69,6	69,6	67,1	67,1	67,1	69,6	69,6	67,1	66,9	66,9
		4,2	4,2	3,3	2,4	3,3	3,3	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,4	2,4
9,4	2,8	11,3	11,3	10,1	10,8	10,1	10,1	0,9	0,9	0,9	2,0	2,0	0,9	10,8	10,8
		0,6	0,6	2,0	1,9	2,0	2,0	2,5	2,5	2,5	2,0	2,0	2,5	1,9	1,9

