

DETERMINATION DE L'HEXANE RESIDUEL
DANS LES TOURTEAUX D'EXTRACTION

A. PREVOT et J.L. COUSTILLE - ITERG, Rue Monge, Parc Industriel
33600 PESSAC-BORDEAUX.

INTRODUCTION

On sait qu'il est important de pouvoir déterminer avec une bonne exactitude les teneurs en hexane résiduel dans les tourteaux d'extraction pour les deux principales raisons suivantes :

- 1) Pour répondre à des spécifications évidentes de sécurité, la teneur résiduelle maximale admissible est de 500 ppm d'hexane dans le tourteau.
- 2) Pour obtenir un bilan correct des différentes pertes d'hexane en usine.

Les méthodes utilisées jusqu'alors conduisent à des résultats parfois répétables, mais à des reproductibilités d'un laboratoire à un autre mauvaises, comme l'ont montré quatre analyses circulaires organisées dans le cadre de l'AFNOR entre 1978 et 1980 (mars-avril 1978, avril 1979, avril-mai 1980, décembre 1980)

Les méthodes de dosage de l'hexane résiduel dans les tourteaux comportent toujours deux étapes successives [1].

- 1) La première étape, la désorption, consiste à chasser complètement l'hexane du tourteau et à le récupérer quantitativement :
 - . soit dans un solvant, par exemple :
 - par trempage dans un solvant
 - par broyage dans de l'isopropanol ou dans le trichloréthylène
 - . soit dans une phase gazeuse :
 - méthode head space
 - entraînement par un gaz vecteur

- 2) La deuxième étape, le dosage proprement dit, c'est-à-dire la détermination quantitative de l'hexane désorbé lors de la première étape, effectué par chromatographie en phase gazeuse.

Il est évident que l'exactitude du résultat est conditionnée par la qualité de la première étape : la désorption de l'hexane doit être complète.

[1] Rev. Franç. Corps Gras 28, 10, 1981, p. 413.

MISE AU POINT DE LA METHODE DE DESORPTION

Nous avons comparé 4 méthodes de désorption de l'hexane du tourteau parmi les plus satisfaisantes quant à la représentativité de l'échantillon et les plus rapides :

- I - - Broyage avec de l'isopropanol
- II - Broyage avec du trichloréthylène
- III - Head space avec ajout d'eau (espace de tête)
- IV - Entraînement par un courant d'azote et piégeage

Nous avons également étudié l'influence de l'addition d'eau du tourteau sur la désorption de l'hexane (détails et modes opératoires décrits en [1]).

La figure 1 montre que la méthode head space n'est utilisable qu'en désorbant l'hexane par ajout d'eau au tourteau. Comment expliquer l'influence bénéfique de l'eau sur la désorption de l'hexane ? L'eau, beaucoup plus adsorbée que l'hexane, par la surface hydrophile que constitue le tourteau, facilite le passage de l'hexane vers la phase gazeuse. On peut penser que la structure de la surface est complètement transformée par l'hydratation et qu'ainsi l'addition d'eau détruit les sites d'adsorption de l'hexane.

La figure 2 illustre la supériorité de la méthode head space avec ajout d'eau sur les autres méthodes. Bien que les méthodes de broyage avec un solvant soient plus rapides, la méthode head space avec ajout d'eau fournit des teneurs en hexane résiduel plus grandes quels que soient les tourteaux utilisés. La répétabilité est bonne.

On trouvera dans la Revue Française des Corps Gras [1] les avantages et inconvénients des méthodes comparées. Le mode opératoire figure dans la réf. [1]; c'est ce texte qui a servi de base à la méthode AFNOR.

ANALYSES CIRCULAIRES

Afin de confirmer ces résultats et d'étudier la reproductibilité de la méthode proposée, nous avons organisé, en collaboration avec l'AFNOR, 2 analyses interlaboratoires.

Les échantillons de tourteaux ont été conditionnés en boîtes serties, seul moyen d'éviter les pertes en hexane.

- 1981 (5ème analyse circulaire). Comparaison de trois méthodes sur un même échantillon ; résultats : Tableau I.

Les teneurs les plus élevées sont obtenues avec la méthode head space avec ajout d'eau.

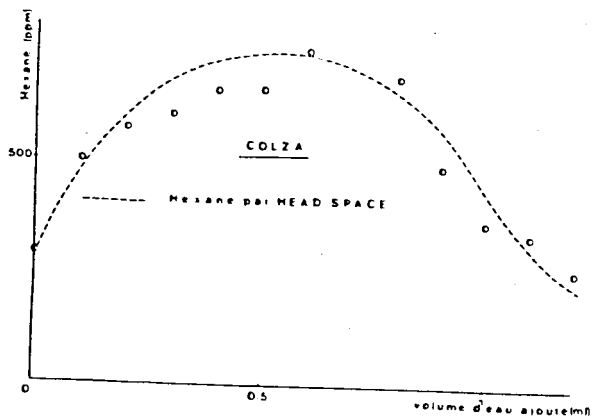


Fig. 1

Recherche de la quantité optimale d'eau à ajouter à des tourteaux pour obtenir une désorption maximale de l'hexane résiduel à 110 °C (méthode head-space automatique sur 1 g).

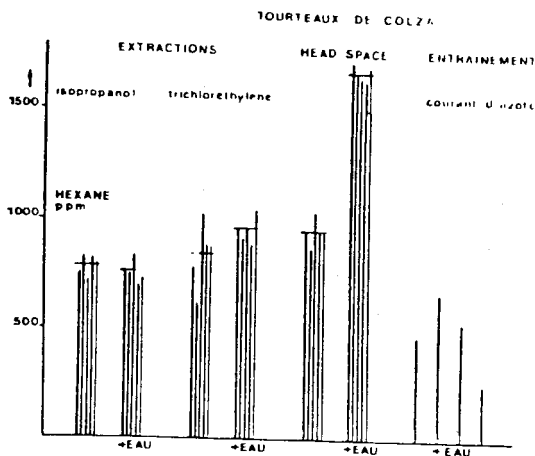


Fig. 2

Comparaisons des teneurs hexane déterminées par les quatre méthodes de désorption de l'hexane : à l'isopropanol, au trichloréthylène, par la méthode Head Space (échantillon 5 g) et par entraînement par un courant d'azote ; 5 mesures ont été faites pour chaque méthode. L'influence de l'addition d'eau a été étudiée pour chacune des méthodes. Pour les quatre tourteaux analysés : colza, soja, tournesol et pépins de raisin, c'est toujours la méthode Head Space avec addition d'eau qui fournit la meilleure désorption de l'hexane

Résultats en mg/kg (ppm)

Laboratoire	Extraction au propanol-2		Extraction au trichloréthylène		Espace de tête	
	Déterminations	Moyenne	Date de l'analyse	Déterminations	Moyenne	Date de l'analyse
1	630 710 645	662	7			
2	788 721 688	732	21.5	809 787 715	770	21.5
3	620 610 550	593	11.5	815 770 865	817	12.5
4	563 530 505 470	non exploitable	22.6			
5	983 885	934	9.6	860 890	875	11.6
6	784 754 631	723	11.5	862 937 825	875	11.5
7	470 500 540	503	29.5	440 520 500	487	29.5
8	590 518 561	556	15.5	559 558 556	558	15.5
9	690 718 696	701	5.6	936 872 928	912	5.6
Moyennes	700 mg/kg laboratoires 4 et 7 exclus			801 mg/kg laboratoire 7 exclu		
						907 mg/kg

TABLEAU : résultats 5ème analyse circulaire 1981 :
teneurs en hexane résiduel.

.1982 (6ème analyse circulaire). Etude de la méthode head space avec ajout d'eau sur trois échantillons (colza, soja, tournesol) échantillons envoyés à 10 laboratoires français et 11 laboratoires étrangers. Les participants avaient la possibilité d'utiliser en plus une méthode de leur choix. Les teneurs obtenues (Fig 3 et 4) sont également plus élevées avec la méthode proposée.

Les coefficients de variation de répétabilité sont satisfaisants 9,2 % à 9,4 %.

Ces résultats ont conduit à la rédaction d'une norme expérimentale V. 03 927 février 1983, et à l'organisation en mars-avril 1983 d'une analyse circulaire internationale dans le cadre de l'IUPAC.

Remerciements : Nous remercions vivement Monsieur NOUAT de l'AFNOR pour nous avoir autorisés à communiquer les résultats des analyses circulaires.

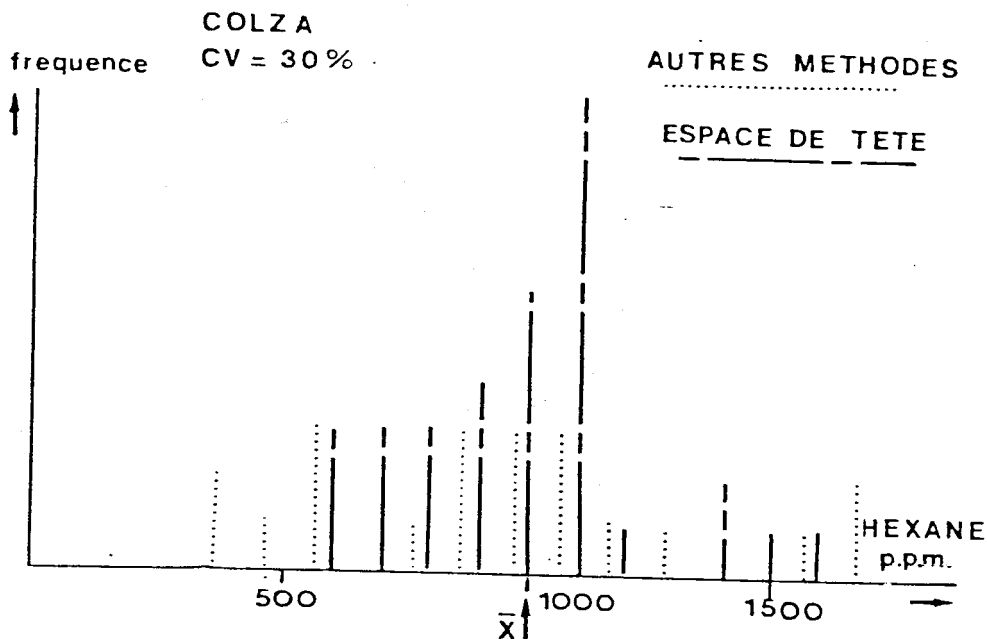


Fig. 3 Pour le tourteau de colza, la teneur moyenne en hexane résiduel est plus élevée (900 ppm) que pour les tourteaux de soja et de tournesol, la dispersion est plus forte (CV = 30 %). Les autres méthodes conduisent comme pour les tourteaux de soja et de tournesol à des valeurs par défaut et à une dispersion plus importante qu'avec la méthode proposée.

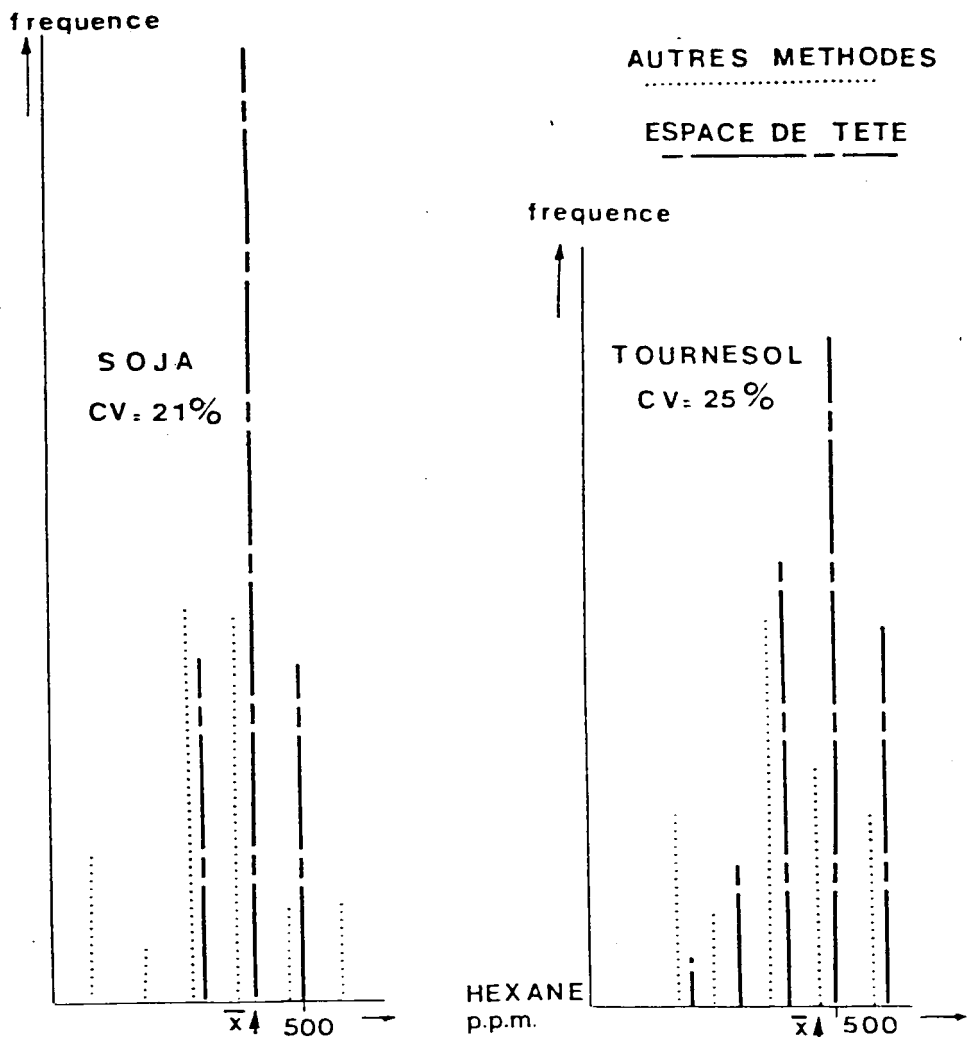


Fig. 4 La méthode de dosage des traces d'hexane proposée conduit à des valeurs moyennes de 400 ppm pour le tourteau de soja et de 480 ppm pour le tourteau de tournesol. La dispersion des résultats est acceptable (CV = 21 % et 25 %). Les autres méthodes conduisent à des valeurs par défaut et à une dispersion plus importante.