

EXTRACTION DE L'HUILE À PARTIR DU GRIGNON D'OLIVE AVEC LE MELANGE : ACETONE – TRICHLOROETHYLENE

Reçu le 11/06/2004 – Accepté le 25/04/2005

Résumé

L'amélioration du rendement de l'extraction de l'huile à partir des grignons d'olive passe par la recherche de solvants efficaces et bon marché. Le rendement de l'extraction de l'huile à partir du grignon d'olive augmente en fonction de l'addition de l'acétone au trichloréthylène. Le mélange le plus intéressant semble être celui constitué de 75 % d'acétone et de 25 % de trichloréthylène. Dans ce cas, une augmentation de 37,5 % en matières grasses par rapport au trichloréthylène pur est observée. Les analyses effectuées montrent une augmentation des teneurs en insaponifiables et en phospholipides. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que les huiles extraites sont riches en acides gras insaturés et sont composées principalement d'acide oléique.

Mots – clés : Huile de grignon d'olives, Extraction par solvant, Acides gras, Phospholipides.

Abstract

The improvement of the extraction's yield from olive foot cake passes by the search for effective and good market solvents.

The yield of the extraction of oil from olive foot cake increases according to the addition of the acetone to the trichloroethylene. The acetone -trichloroethylene mixture constituted by 75 % acetone and 25 % trichloroethylene seems to be the most interesting. In this case, an increase of 37,5 % in fat matters by report to the pure trichloroethylene is observed. The analysis carried out show an increase in the contents of insaponifiables and phospholipids. The analysis by Chromatography in gaseous phase of fatty acids shows that extracted oils are rich in unsaturated fatty acids and are composed mainly of oleic acid.

Keywords: Olive foot cake oil – Solvent extraction – Fatty acids - Phospholipids

R. MOUSSAOUI

Laboratoire de chimie appliquée et
génie chimique
Faculté des Sciences, Université
Mouloud Mammeri de Tizi –
Ouzou, Algérie.

A. YOUYOU

Département des Sciences
agronomiques
Faculté des Sciences agronomiques
et biologiques
Université Mouloud Mammeri de
Tizi – Ouzou, Algérie.

ملخص

إن تحسين مردود استخراج الزيت انطلاقاً من كسب الزيتون يقوم على البحث عن المذيبات الفعالة و الرخيصة. و هذا المردود لاستخراج الزيت انطلاقاً من كسب الزيتون يتزايد وفق إضافة الإستون للتريكوريتيلان. و يبدو أحسن مزيج هو ذلك المركب من 75% من الأستون و 25 % من التريكوريتيلان. في هذه الحالة، فإن زيادة 37,5 % من المواد الدسمة بالنسبة للتريكوريتيلان الصافي قد لوحظت. تظهر التحاليل التي أجريت زيادة لمحتويات من حيث مواد غير صابوني و الفوسفوليبيد. أما التحليل عن طريق فصل أجزاء المركب كروماتوغرافي في المرحلة الغازية فتبين أن الزيوت المستخرجة غنية بالحوامض الدسمة غير المشبعة و تتكون أساس من الحامض الزيتي.

الكلمات المفتاحية: زيت كسب الزيتون – الاستخراج بواسطة المذيبات – الحوامض الدسمة – الفوسفوليبيدات

L'industrie oléicole algérienne rejette annuellement de grandes quantités de grignons dans la nature [1]. Ce sous – produit de l'huilerie, mis à part son utilisation comme combustible n'est pas valorisé. L'extraction des huiles de grignon permet de donner une certaine valeur ajoutée à la production d'huile d'olive mais aussi et surtout d'éliminer les importantes quantités de grignons produites qui ne feraient que polluer l'environnement à chaque campagne oléicole.

Le grignon d'olive, considéré comme un déchet contient de l'huile en quantité appréciable pouvant être récupérée par solvant et servir à diverses orientations agro – industrielles. Pour ce faire, on se doit de moderniser l'industrie oléicole et d'étudier les possibilités d'une récupération plus rationnelle des huiles de grignons. En vue d'améliorer le rendement de l'extraction de l'huile à partir du grignon d'olive et graines oléagineuses, divers solvants ont été employés [2], [3], [4].

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail que a pour objectif l'étude de l'influence de la composition du mélange acétone – trichloréthylène sur l'extraction de l'huile à partir du grignon d'olive. Les insaponifiables et les matières grasses (acides gras et phospholipides) des huiles extraites sont dosées. La composition en acides gras des lipides est déterminée par chromatographie en phase gazeuse.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Matériel

L'échantillon de grignon d'olive ayant servi à l'extraction des huiles provient d'une huilerie à système de centrifugation. Les olives triturées sont de la variété "Chemlal". L'humidité du grignon d'olive frais est de 35 %. Celle - ci est ramenée à 5 % par séchage dans une étuve portée à 70 °C. L'échantillon de grignon broyé à l'aide d'un broyeur à couteau de type SMI et de marque RETSCHMÜHLE est composé de 29,1 % de particules dont le diamètre est inférieur à 0,5 mm et 45,5 % de particules dont le diamètre est supérieur à 1 mm.

2. Extraction

Les matières grasses présentes dans le grignon d'olive ont été extraites dans un appareil de Bolton Williams. L'extraction à contre courant est réalisée sur la base des méthodes courantes de la détermination de la teneur en huile dans les matières premières et produits oléagineux [5]. La prise d'essai soumise à l'extraction est de 20 g. Les proportions de l'acétone dans le trichloréthylène sont : 0, 25, 50, 75 et 100 %.

Les résultats des rendements en huile obtenus représentent une moyenne de 10 déterminations sur lesquelles une étude statistique a été réalisée.

3. Méthodes d'analyse

- Acidité

La méthode employée pour la détermination de l'acidité des huiles extraites est celle décrite dans la norme française AFNOR [6]. Cette méthode consiste en la mise en solution d'une prise d'essai dans un mélange éthanol - oxyde diéthylique (1/1, v/v) puis titrage des acides gras libres présents à l'aide d'une solution de soude.

- Absorbance dans l'ultraviolet

La détermination de l'absorbance spécifique au rayonnement ultraviolet a été effectuée conformément à la norme AFNOR en vigueur [7]. Le principe de la méthode consiste en la mesure de l'absorbance à 232 nm et à 270 nm d'un échantillon de corps gras en solution dans l'hexane.

-Substances insaponifiables

La teneur en substances insaponifiables a été déterminée par la méthode dite à l'oxyde diéthylique [8]. Elle consiste d'abord en la saponification du corps gras par traitement à l'ébullition sous reflux avec une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium. Les substances insaponifiables sont extraites ensuite de la solution de savon par l'oxyde diéthylique.

- Teneur en phospholipides

La méthode utilisée pour la détermination de la teneur en phospholipides est celle décrite par la norme Française AFNOR [9]. Celle - ci consiste en la calcination du corps gras avec l'oxyde de magnésium à fin de transformer toutes

les formes du phosphore en complexe phosphovanadomolybdique jaune. L'intensité de la coloration obtenue est mesurée au spectrophotomètre UV - Visible à 630 nm.

- Analyse des acides gras

Les acides gras ont été transformés en esters de méthyle [10] et analysés par chromatographie en phase gazeuse conformément à la norme AFNOR [11] et au règlement de la CEE n° 2568 / 91 [12]. Le chromatographe utilisé est de type Pye Unicam série 204, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne en verre, de 1,5 m de long et de 2 mm de diamètre intérieur, remplie d'une phase stationnaire de diéthylène glycol succinate 10% fixée sur du chromosorb WHP 100- 120 mesh. Les pics ont été identifiés par référence aux temps de rétention des esters de méthyle connus.

Les conditions opératoires de travail sont :

- Débit du gaz vecteur (azote) : 20 ml/mn
- Température de colonne : 180 °C
- Température de l'injecteur : 250 °C
- Température du détecteur : 250 °C

RESULTAS ET DISCUSSION

1. Extraction

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1

Tableau 1 : Extraction des huiles.

| | | % d'Huile extraite ^(a) | Coefficient de variation (%) | Variation du rendement $\Delta\rho$ (%) ^(b) |
|--------------------------------------|-----|-----------------------------------|------------------------------|--|
| % d'acétone dans le trichloréthylène | 00 | 9,17 | 0,31 | 0,00 |
| | 25 | 10,95 | 1,59 | 19,41 |
| | 50 | 11,86 | 0,64 | 29,33 |
| | 75 | 12,61 | 3,24 | 37,51 |
| | 100 | 11,65 | 1,27 | 27,04 |
| Hexane | | 8,10 | 1,62 | |

m'_H : Masse d'huile extraite avec le mélange de solvants

m_H : Masse d'huile extraite avec le solvant pur

(a) Par rapport à la matière sèche

$$(b) \Delta\rho = \frac{m'_H - m_H}{m_H} \times 100\%$$

Les résultats obtenus montrent que l'acétone, solvant moyennement polaire extrait plus de lipides que le trichloroéthylène.

La teneur en lipides augmente avec l'addition de l'acétone au trichloroéthylène. Ce mélange de solvant présente l'effet de synergisme sur l'extraction. Le maximum du rendement (12,61 %) est obtenu avec le mélange acétone – trichloroéthylène (3:1) (tableau1). Dans ce cas, une augmentation de 37,5 % en lipides par rapport au trichloroéthylène pur est observée. Notons que les rendements obtenus sont dans tous les cas supérieurs à celui correspondant à l'hexane pur.

2. Analyse des huiles extraites

- Acidité

Les résultats rapportés dans la figure 1, montrent que l'acidité des huiles extraites augmente en fonction de la composition du mélange. La valeur la plus élevée (15,02) correspond à l'huile extraite avec l'acétone. Celles correspondants respectivement au trichloroéthylène et à l'hexane sont 10,2 et 12,44. Cette augmentation de l'acidité est due à l'hydrolyse des triglycérides influencée par : la température de l'extraction, la durée relativement longue de l'extraction et la nature du solvant.

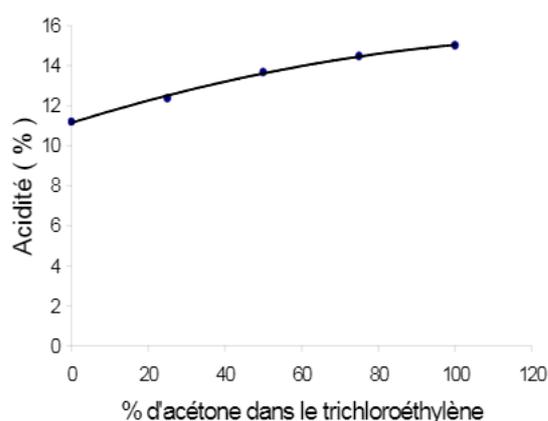


Figure 1 : Acidité des huiles extraites (%).

- Absorbance dans l'ultraviolet

D'après Le tableau 2, on remarque une évolution des extinctions spécifiques à 232 et à 270 nm avec l'addition de l'acétone au trichloroéthylène.

Tableau 2 : Absorbance spécifique des huiles extraites

| % d'acétone dans le trichloroéthylène | E | |
|---------------------------------------|------------------|------------------|
| | E ₂₇₀ | E ₂₃₂ |
| 00 | 0,60 | |
| 25 | 0,72 | |
| 50 | 1,01 | |
| 75 | 1,22 | |
| 100 | 1,39 | |
| Hexane | 0,59 | 3,41 |

L'augmentation de l'extinction spécifique à 232 nm nous renseigne sur l'accumulation de produits primaires d'oxydation, celle à 270 nm nous renseigne sur la présence de produits secondaires d'oxydation.

Les plus faibles valeurs de E₂₇₀ et E₂₃₂ sont obtenues dans le cas de l'huile extraite à l'hexane pur.

- Teneur en substances insaponifiables

Les résultats obtenus (Tableau 3) montrent que la teneur en composés insaponifiables des huiles extraites augmente avec l'addition de l'acétone au trichloroéthylène. La valeur la plus élevée (1,74) qui est supérieure à celle de l'huile extraite avec l'hexane pur correspond au mélange constitué de 75 % d'acétone et de 25 % de trichloroéthylène. Dans ce cas, La variation de la teneur en substances insaponifiables par rapport au trichloroéthylène pur est de 39,2 %.

Tableau 3 : Teneur en substances insaponifiables.

| % d'acétone dans le trichloroéthylène | Teneur en substances insaponifiables (%) | |
|---------------------------------------|--|-------|
| | (a) | (b) |
| 00 | 1,25 | 0,00 |
| 25 | 1,32 | 5,60 |
| 50 | 1,45 | 16,00 |
| 75 | 1,74 | 39,20 |
| 100 | 1,53 | 22,40 |
| Hexane | 1,48 | |

(a) valeur moyenne de trois déterminations.

(b) variation de la teneur en insaponifiables de l'huile extraite avec le mélange acétone – trichloroéthylène par rapport à celle obtenue avec le trichloroéthylène pur.

- Teneur en phospholipides

Les résultats consignés dans le tableau 4 montrent que la teneur en phospholipides augmente avec l'addition de l'acétone au trichloroéthylène. La teneur en phospholipides la plus élevée est obtenue avec le mélange constitué de 75 % d'acétone et de 25 % de trichloroéthylène. Les phospholipides étant des composés polaires, leur extraction est favorisée par l'emploi de solvants polaires ou semi-polaires [13]. Nous remarquons que les teneurs en phospholipides sont supérieures à celle de l'huile obtenue avec l'hexane pur. Pour des compositions égales ou supérieures à 50 % d'acétone dans le trichloroéthylène, toutes les valeurs de la teneur en phospholipides obtenues sont supérieures à celles des huiles de grignon extraites avec l'hexane acidifié [3].

Tableau 4 : Teneur en phospholipides des huiles extraite.

| | | Phosphore (%) | Phospholipides (%) | Variation de la teneur en phospholipides (%) |
|--------------------------------------|-----|---------------|--------------------|--|
| % d'acétone dans le trichloréthylène | 00 | 0,0130 | 0,338 | 0,000 |
| | 25 | 0,0200 | 0,520 | 0,182 |
| | 50 | 0,0254 | 0,660 | 0,322 |
| | 75 | 0,0284 | 0,740 | 0,402 |
| | 100 | 0,0270 | 0,702 | 0,364 |
| Hexane | | 0,0057 | 0,148 | |

*: Différence entre la teneur en phospholipides de l'huile extraite avec le mélange acétone – trichloréthylène et celle extraite avec le trichloréthylène pur.

Nous remarquons que des corrélations existent entre d'une part la teneur en insaponifiables et le rendement de l'extraction en huile et d'autre part la teneur en phospholipides et le rendement de l'extraction. Les équations obtenues sont :

$$y = 0,01 x + 1,19 \quad (r = 0,88) \quad (1)$$

$$y = 0,11 z + 0,34 \quad (r = 0,97) \quad (2)$$

où, y représente la variation du rendement en huile par rapport au rendement de l'extraction au trichloréthylène pur et x et z représentent respectivement la teneur en insaponifiables et celle en phospholipides. R est le coefficient de corrélation. Les deux corrélations sont données dans les figures 2 et 3.

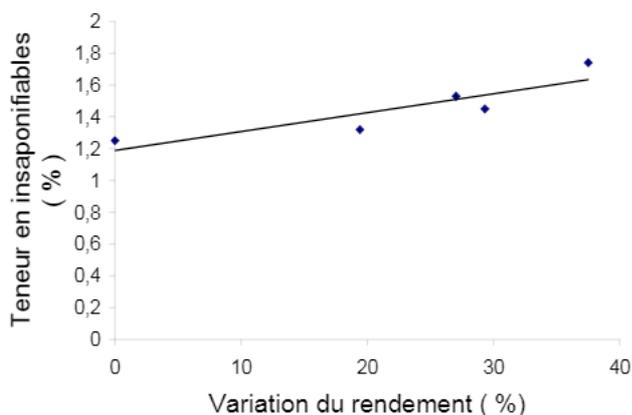


Figure 2 : Corrélation entre le rendement en huile et la teneur en insaponifiables.

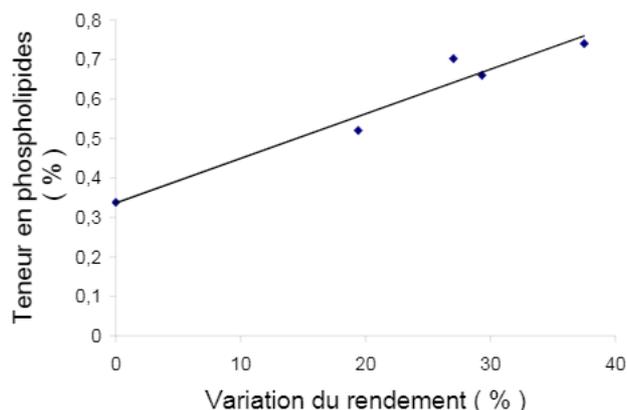


Figure 3 : Corrélation entre le rendement en huile et la teneur en phospholipides.

*Comparé au rendement de l'extraction par le trichloréthylène pur.

Kmiecziak [3], a aussi obtenu une relation linéaire entre la teneur en phospholipides et le rendement d'extraction dans le cas des huiles de grignons d'olive extraites avec l'hexane acidifié.

- Analyse des acides gras

Les résultats de l'analyse qualitative et quantitative des acides gras des huiles extraites sont donnés dans le tableau 5. L'analyse des acides gras des huiles de grignons d'olive extraites montre la prédominance de l'acide oléique suivi de l'acide palmitique.

Tableau 5 : Composition acide des huiles extraites

| | % d'acétone dans le trichloréthylène | | | | | Hexane |
|-----------------------|--------------------------------------|------|------|------|------|--------|
| | 00 | 25 | 50 | 75 | 100 | |
| Palmitique: C16 : 0 | 15,9 | 16,1 | 16,7 | 16,6 | 16,3 | 16,2 |
| Palmitoléique C16 : 1 | 2,1 | 2,2 | 2,3 | 2,2 | 2,2 | 2,1 |
| Stéarique : C18 : 0 | 2,6 | 2,4 | 2,5 | 2,5 | 2,6 | 2,4 |
| Oléique : C18 : 1 | 64,3 | 64,9 | 64,2 | 64,2 | 64,5 | 64,4 |
| Linoléique : C18 : 2 | 13,7 | 13,3 | 12,8 | 13,2 | 13,2 | 13,3 |
| Linoléique: C18 : 3 | 0,9 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,5 | 0,8 |
| Arachidique: C20 : 0 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,3 |
| Gadoléique: C20 : 1 | 0,3 | 0,3 | 0,7 | 0,5 | 0,4 | 0,3 |
| Béhénique: C22 : 0 | 0,1 | Tr. | Tr. | Tr. | 0,1 | 0,2 |

Les acides gras essentiels linoléiques et linoléique sont présents en quantités acceptables. Notons que la teneur en acide gras linoléique est supérieure aux valeurs trouvées dans le cas des huiles d'olive vierges [14, 15]. Les autres composés représentés par les acides : palmitoléique, stéarique, arachidique, gadoléique et béhénique se trouvent en faible quantité. L'analyse de la composition en acides gras des huiles obtenues montre que le profil en acides gras ne varie pas de manière significative avec la nature du solvant. A l'exception de l'acide gadoléique pour lequel deux valeurs s'écartent de la norme, les teneurs en acides gras identifiés s'inscrivent dans les limites normales de référence fixées par le COI [16].

CONCLUSION

L'extraction des huiles à partir du grignon d'olive est favorisée par l'addition de l'acétone au trichloroéthylène. Le solvant constitué d'acétone – trichloroéthylène (3:1) semble être le plus intéressant.

L'amélioration du rendement de l'extraction de l'huile à partir du grignon d'olive serait due en partie à l'augmentation des teneurs en insaponifiables et en phospholipides.

Les valeurs de l'acidité et des coefficients d'extinction à 232 nm et à 270 nm indiquent une détérioration progressive de la qualité de l'huile en fonction du taux d'acétone dans le trichloroéthylène.

Les phospholipides présents en quantité notable dans les huiles extraites peuvent être intéressants à la production de lécithines (industrie agro – alimentaire).

De bonnes corrélations sont obtenues entre d'une part la teneur en insaponifiables et le rendement de l'extraction en huile et d'autre part la teneur en phospholipides et le rendement de l'extraction.

Les huiles de grignon d'olives obtenues sont composées principalement d'acide oléique. Les acides gras polyinsaturés : linoléique et linoléique sont présents en quantités acceptables et ce comparativement aux huiles d'olive vierges. La composition en acides gras s'inscrit dans les limites normales de référence fixées par le COI.

Ces huiles peuvent donc constituer une importante source d'acides gras essentiels. Des orientations telles que l'utilisation en parfumerie et en cosmétique voir même alimentaires après raffinage peuvent être envisagées.

Les recherches devront être poursuivies sur d'autres aspects afin d'approfondir la caractérisation de ces huiles.

REFERENCES

- [1] Séminaire sur la valorisation des sous- produits de l'olive. Conseil Oléicole International, Monastir-Tunisie. Déc. 1981.
- [2] Hensarling T. P., Jacks T. J., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 1983, 59, 516.
- [3] Kmiecik S., Meziane S., Kadi H., Moussaoui R. Oil extraction from olive foot cake with acidic hexane. *Grasas y Aceites*. Vol. 42 (1991). pp. 46 – 50.
- [4] KHOR H. T. and CHAN S. L. Comparative studies of three solvent mixtures for the extraction of soybean lipids. *JAACS*, Vol. 62, N° 1 (1985). pp. 98 – 99.
- [5] Norme française homologuée NF V03-924 (1976). Détermination de l'extrait à l'hexane.
- [6] Norme française homologuée NF T60-204 (1968). Détermination de l'indice d'acide. Méthode au mélange éthanol – oxyde diéthylique.
- [7] Norme française homologuée NF T60-223 (1978). Détermination de l'absorbance spécifique en rayonnement ultraviolet.
- [8] Norme française homologuée NF T60-205 (1975). Détermination de la teneur en matières insaponifiables. Méthode à l'oxyde diéthylique.
- [9] Norme française homologuée NFT 60-227 (1969). Dosage colorimétrique du phosphore. Méthode Vanadomolybdique.
- [10] Norme française homologuée NFT 60 – 233 (1977). Préparation des esters méthyliques d'acides gras.
- [11] Norme française homologuée NFT 60 – 234 (1977). Analyse par chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques d'acides gras.
- [12] Règlement (CEE) n° 2568 / 91 de la commission, du 11 juillet 1991, relatif aux caractéristiques des huiles d'olive et des huiles de grignons d'olive ainsi qu'aux méthodes y afférentes.
- [13] Mazliak P., Le métabolisme des lipides dans les plantes supérieures. Masson et C^{ie}, Paris, (1968).
- [14] Talantikite M., Ait-Amar H. Composition acide des Huiles d'Olives des trois cultivars d'Algérie. *Olivæ*, V Année, N° 23 (1998). pp. 29 – 31.
- [15] Sánchez Casas J.J., De Miguel Gordillo C., Marín Expósito J. La qualité de l'huile d'olive provenant de variétés cultivées en Estrémadure en fonction de la composition et de la maturation de l'olive. *Olivæ*. Vol. 75 (1999). pp. 31 – 39.
- [16] Norme commerciale applicable à l'huile d'olive et à l'huile de grignons d'olive COI / T.15 / NC n°3 (2003).

