

T00 B7

IMPROVEMENT OF THE SUNFLOWER DEWAXING AT LABORATORY SCALE USING ULTRASOUNDS

Xavier PAGES, Carine ALFOS, ITERG
ITERG, rue Monge, ZI - 33 600 PESSAC
Fax : + 33 5 56 36 57 60 – e.mail: xavier-xatart-pages@wanadoo.fr

SUMMARY:

The sunflower oil contains waxes in variable quantity. Those waxes can be considered as crystallizable on and after 42 carbons atoms. In fact, the presence of these high melting point esters may affect the cold oil behaviour; that is the reason why they have to be eliminated. The ultrasounds may be a solution. Ultrasounds are acoustic vibrations whom the frequency is higher than 16KHz, which causes physical modifications at high power in the middle in which they spread by cavitation phenomena. Thus, thanks to their characteristics, in one hand they allow the crystals to appear and in the other hand to control their size.

The ultrasounds use parameters, which favours towards the sunflower oil dewaxing improvement are the power, the time and the frequency. The efficiency increases with the power, 50W was shown as an optimal value; the using method is a pulsation method (1s/mn); the ultrasounds application time is 15 min and more crystals are obtained with a 40KHz frequency.

The use of the ultrasounds allow to decrease the crystallisable waxes content until 47% during a close industrial dewaxing method. Thus, ultrasounds are able to improve the efficiency of the dewaxing step and so to obtain better cold quality oil. A dewaxing using ultrasounds at 30°C allow to decrease the crystallisable waxes content until 24% compare to a classical dewaxing; nevertheless, the cold test is negative (the oil sample do not stay limp). At 20°C, the cold test is positive on the sunflower oil dewaxed using ultrasounds. Reducing energy consumption is possible through ultrasounds using (dewaxing at 20°C instead of 8°C).

INTRODUCTION

L'huile de tournesol contient naturellement des cires provoquant, à température ambiante, l'apparition d'un trouble, qui, pour des raisons commerciales n'est pas souhaité. Actuellement, ces cires sont éliminées au cours du raffinage de l'huile, lors de l'étape dite de décirage qui consiste à cristalliser les cires et les séparer par filtration ou centrifugation. La qualité des huiles décirées est délicate à maîtriser ; de plus l'opération de décirage est longue et fastidieuse. Dans le but d'améliorer la maîtrise de cette étape, nous avons étudié l'effet de l'application des ultrasons lors du refroidissement de l'huile. Les ultrasons sont des vibrations acoustiques (8, 9, 10, 11) dont la fréquence est supérieure à 16kHz ; à haute puissance, ils provoquent des modifications physiques du milieu dans lequel ils se propagent par le phénomène de cavitation. Lors de la cristallisation en particulier, la cavitation peut engendrer dans un milieu homogène instable la nucléation et l'apparition de cristaux. Les ultrasons sont également susceptibles de fournir un moyen de maîtrise de la taille des cristaux formés (1, 3, 7, 12, 13).

MATERIEL ET METHODE

Matériel

L'huile de tournesol brute et le "gâteau de filtration" sont de provenance industrielle ; l'huile brute a été semi raffinée à l'ITERG (conditionnement acide- neutralisation- lavages – séchage – décoloration).

Composition massique du "gâteau de filtration industriel"

Celui-ci contient des cires, de l'huile, de l'adjuvant de filtration et de l'eau (vapeur utilisée lors du débâtissage des filtres) ; la composition massique du gâteau a été déterminée selon le protocole ci-dessous :

Extraction

Les cires et l'huile sont extraits au soxhlet à l'hexane à chaud. L'huile est séparée des cires par extraction à l'éther de pétrole froid à 0°C.

Carbonisation

Une carbonisation à 800°C permet de quantifier la teneur en composés minéraux, ici l'adjuvant de filtration, c'est à dire la célite.

Teneur en eau : NF T60-201.

Purification des cires

Les cires obtenues par extraction peuvent contenir des traces de triglycérides. Ils sont éliminés sur colonne de silice.

Tableau 1 : Analyses réalisées sur l'huile de Calendula – Méthodes utilisées par l'ITERG

Détermination	Méthodes d'analyse standards
Indice d'iode (g I ₂ /100 g d'huile)	NF ISO 3961
Indice de saponification (mgKOH/100g)	NF ISO 3657
Composition en acides gras (%)	ISO 5508/5509
Acidité (mg KOH/g)	NF ISO 660
Indice de peroxyde (meq/kg)	AFNOR NF T60-220
Teneur et composition en cires (%) ^a	Méthode ITERG

^a teneur et composition en cires : méthode ITERG dérivée de la méthode COI pour les huiles d'olive

Teneur et composition en cires - méthode ITERG : *chromatographie liquide sur colonne de silice* imprégnée de nitrate d'argent de manière à retenir les triglycérides mais également les stérols – *chromatographie en phase gazeuse* de la fraction de cires éluée : mode d'injection "on column", colonne capillaire HT DB1, Øi : 0.32 mm, ef : 0.1m, gaz vecteur : hydrogène 0.8b, programmation de température : 80°C à 370°C à 10°C par min.

Méthode

Sonoréacteur

Le système utilisé est un système à sonde plongeante ; moyen le plus efficace pour transmettre directement l'énergie ultrasonore au milieu. Le mode automatique permet une optimisation du fonctionnement par régulation dynamique de la fréquence de résonance en fonction des variations du milieu : la fréquence est adaptée de manière à obtenir une puissance rendue maximale. L'appareil est doté d'une minuterie permettant le travail par pulsations et le générateur peut être utilisé sur une plage de fréquence allant de 16 à 100 kHz, avec un pas de fréquence de 1 Hz. Sa puissance effective maximale est de 500 W, la puissance de sortie peut être contrôlée de 0 à 100%. Le système est piloté par PC.

Les essais sont effectués à basse fréquence afin de favoriser les effets mécaniques de la cavitation et ne pas fournir une perturbation trop importante qui aurait pour conséquence de casser les cristaux de cires. Nous nous plaçons sur une plage de fréquence de 20 à 40 kHz pour éviter l'apparition de radicaux libres dans le milieu, ceux-ci engendrant la dégradation de l'huile par oxydation. Les modes d'application en pulsations ou en continu sont testés.

Les transducteurs sont piézo-électriques ; les céramiques (titanate de baryum) de ce type de transducteur sont connues pour avoir les meilleurs rendements énergétiques.

Appareillage expérimental de décirage

Le décirage est effectué dans un réacteur double-enveloppe de 100 ou 350ml, un thermomètre est placé dans l'huile afin de contrôler la température du milieu. Lorsqu'on effectue un décirage classique (winterisation), une agitation magnétique est utilisée à la vitesse minimale. Lors d'un décirage assisté par ultrasons, le transducteur est immergé directement dans le milieu à une hauteur d'environ 1cm, l'onde acoustique assure l'agitation.

Matériel de filtration

1% en masse de célite 545 est ajouté à l'huile sous agitation avant de filtrer ce mélange sur büchner sous vide avec deux filtres papier Whatman n°42. Ce protocole de filtration permet d'éliminer la totalité des cires cristallisables.

RESULTATS ET DISCUSSION

Analyse du gâteau de filtration

Composition massique d'un échantillon industriel de terres de filtration industrielles

- 43.5% de Celite
- 44% d'huile
- 3.3% de cires
- 8.1% d'eau

Analyse des cires extraites

Leur composition est déterminée par chromatographie en phase gazeuse (tableau 2) .

Tableau n°2 : Composition des cires extraites du gâteau de filtration

Cires	C42	C44	C46	C48	C50	C52
Teneur ^a	13%	34%	26%	14%	7%	5%

^ateneur et composition en cires : méthode ITERG dérivée de la méthode COI pour les huiles d'olive

Les cires sont dites "non cristallisables" lorsque le nombre de carbones de leur chaîne est inférieur à 42 atomes et "cristallisables" à partir de 42 atomes de carbones.

Analyse de l'huile semi - raffinée

Deux lots d'huile de tournesol brute ont été semi-raffinées à l'ITERG.

Les teneurs en phosphore sont mesurées sur les deux lots par absorption atomique ; elles sont inférieures au seuil de détection (<5ppm). A cette teneur, il est probable que les phospholipides n'ont pas d'influence sur la cristallisation des cires.

La teneur et la composition en cires sont donnés dans le tableau 3.

Tableau n°3 : Teneur et composition en cires de l'huile semi-raffinée

Teneur en cires	Lot n°1 (ppm)	Lot n°2 (ppm)
Total cires non cristallisables	165	130
Total cires "cristallisables"	402	509
Total général	567	639

Les taux de cires obtenus correspondent à des teneurs moyennes pour une huile de tournesol. Une mesure qualitative de la teneur en cires est effectuée par cold test à 10°C ; le cold test se révèle négatif (trouble après 24h à 10°C).

Etude de différents protocoles de descente en température – Influence de divers paramètres de sonication sur le décirage

Divers protocoles de refroidissement de l'huile semi-raffinée ont été testés ; la variation des différents paramètres de sonication nous a permis de décirer plus ou moins efficacement cette huile.

Etude des paramètres de sonication

La fréquence des ultrasons ; si le mode d'application continu est choisi, il s'agit de la fréquence au début de la sonication. Ensuite la régulation automatique de la fréquence est utilisée.

La température du milieu au début de la période d'application des ultrasons.

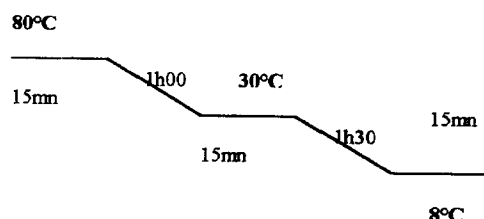
Le mode d'application : pulsations ou continu.

La durée d'application des ultrasons ; lors du travail par pulsations, il s'agit de la durée totale et non pas de la durée effective d'application de l'onde acoustique.

La puissance électrique fournie.

Protocole lent avec palier et maturation

Ce protocole de descente en température a été déterminé en examinant les conditions utilisées en milieu industriel. Il s'agit d'une lente descente de 80°C à 8°C en 6h30 avec maturation de 15 min à 30°C.



Chaque décirage est réalisé sur 100ml d'huile du lot n°1. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.

Les taux de décirage par winterisation de ce protocole sont de 7% de cires "non-cristallisables" et 85% de cires "cristallisables".

Température de sonication : le décirage avec ultrasons en pulsations est plus efficace à une température de sonication de 30°C que de 70°C, en particulier au niveau des cires "cristallisables" (essais n°4 et 5). 70°C est une température trop élevée pour initier la nucléation des cristaux de cires

Temps de sonication : plus la durée d'application croît, c'est à dire plus le nombre de pulsations augmente, plus le taux de cires dans l'huile diminue (essais n°2,3,4). Des essais ont été effectués à 70°C, mais on n'observe pas de différences significatives ; ceci confirme que 70°C est une température trop élevée pour initier la nucléation.

Mode d'application : en continu, les résultats sont moins bons qu'en pulsations, quel que soit le temps de sonication (essais 6 et 7). On fournit trop d'énergie, ce qui a pour conséquence de casser les cristaux formés et/ou de les refondre.

Un cold test à 10°C est effectué sur tous les échantillons ; l'ensemble est positif (pas de trouble après 24h à 10°C).

L'utilisation des ultrasons améliore le décirage comparativement à la winterisation ; dans le meilleur cas (pulsations à 30°C pendant 25mn), *le taux de cires total baisse de 47%*. On peut donc en conclure que les ultrasons sont capables d'améliorer l'opération de décirage des huiles de tournesol, dans ces conditions de refroidissement.

Tableau n°4 : Teneurs en cires, protocole lent (puissance 10W)

Essai n°	Conditions d'application des ultrasons				Teneurs en cires		
	Fréquence (Hz)	T (°C)	Durée (mn)	Mode d'application	Cires non cristallisables (ppm)	Cires cristallisables (ppm)	Total (ppm)
1	Winterisation (sans US)				153	62	215
2	20350	30	5	1s/mn	148	63	211
3	20350	30	15	1s/mn	146	39	185
4	20350	30	25	1s/mn	145	33	178
5	20300	70	25	1s/mn	132	59	191
6	20300	70	10	continu	157	77	234
7	20300	70	30	continu	145	64	209

Protocole rapide haute température (lot n°2)

La descente en température de 70°C à 30°C se fait en 40mn. Ce sont les conditions maximales pour le bain utilisé. Ces analyses permettent de déterminer si les ultrasons peuvent aider à effectuer un décirage à plus haute température (économie d'énergie). Les résultats sont donnés dans le tableau 5.

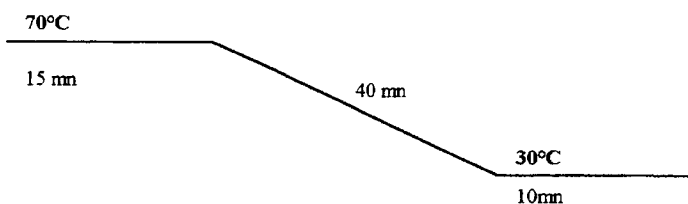


Tableau n°5 : Teneurs en cires, protocole haute température. (pulsations 1s/mn)

Essai n°	Conditions d'application des ultrasons				Teneurs en cires		
	Puissance (W)	Fréquence (Hz)	T (°C)	Durée (mn)	Cires non-cristallisables (ppm)	Cires cristallisables (ppm)	Total (ppm)
1	Winterisation (sans US)				102	86	180
2	50	20312	40	12	99	126	225
3	20	39507	40	12	85	70	155
4	20	39507	40	9	113	108	221

Fréquence : on utilise la sonde de 40kHz à 20W, car plus la fréquence est élevée, plus les puissances maximales autorisées diminuent. Les résultats semblent être meilleurs qu'à 20kHz

(essais n°2 et 3). La hausse de fréquence multiplie le nombre de bulles et donc l'intensité dégagée par la cavitation ; ceci peut expliquer cette différence.

Temps de sonication : les tendances observées à 20kHz sont confirmées à 40kHz : plus la durée d'application des ultra sons est longue, plus le décirage est efficace (essai n°3 et 4).

Mode d'application : 2 essais complémentaires sont réalisés à 50W et 20kHz pendant 10mn, l'un avec une pulsation par minute et l'autre avec une pulsation toutes les 30s. On retrouve exactement les mêmes taux de cires dans l'huile. Il n'est donc pas utile d'augmenter la fréquence des pulsations.

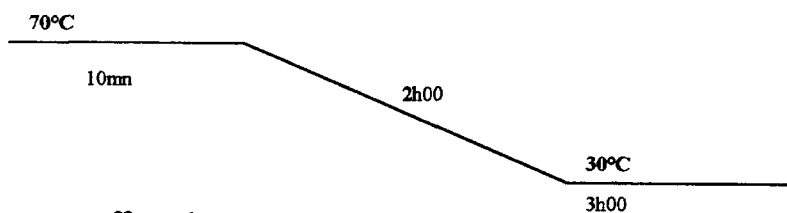
L'analyse par cold test des huiles confirme les différences observées. En effet, L'huile décirée sans ultrasons ainsi que les échantillons soniqués à 50W/12mn et 20W/9mn sont troubles dès la première observation à t=17h, L'huile traitée à 20W/12mn ne se trouble qu'à la 24^{ème} heure à 10°C.

Une observation microscopique des cristaux est faite sur les échantillons décirés à 20 kHz. On remarque que la taille globale des agglomérats diminue quand la durée du traitement augmente. L'onde acoustique fait augmenter le nombre de sites de nucléation et, de plus, casse les cristaux formés en cristaux plus petits.

Cette série d'essais a permis de mettre en évidence une amélioration du décirage due aux ultrasons. **La teneur en cires cristallisables est diminuée de 19%, et celle des cires non cristallisables de 17%.** On remarque également une nette différence de la tenue au froid de l'huile. L'application d'ondes ultrasonores peut permettre un décirage à plus haute température et donc une économie d'énergie certaine.

Protocole haute température avec maturation

L'objectif est ici d'optimiser le protocole haute température (tableau 6). La durée de descente en température est allongée, une phase de maturation est ajoutée. Le programme commence à 70°C et descend à 30°C en 2h00, l'huile est maintenue à 30°C pendant 3h00.



Les décirages sont effectués sur 350ml d'huile du lot n°2

Tableau n°6 : Teneurs en cires, protocole avec maturation. (pulsations 1s/mn)

Essai n°	Conditions d'application des ultrasons				Teneurs en cires		
	Puissance (W)	Fréquence (Hz)	T (°C)	Durée (mn)	Cires non-cristallisables (ppm)	Cires cristallisables (ppm)	Total (ppm)
1	Winterisation (sans US)				103	115	218
2	50	20312	40	15	105	102	207
3	20	39507	40	15	100	103	206
4	20	39507	35	15	97	87	184

Fréquence : on n'observe pas d'amélioration due à l'utilisation du transducteur de 40kHz (essais n°2 et 3). Il est possible que cette sonde produise de plus gros cristaux (puissance moins grande) que la sonde de 20kHz. Lors de la maturation les cristaux grossissent, ceci a pour conséquence de diminuer les écarts de tailles observés avant la maturation.

Température : de meilleurs résultats sont obtenus en appliquant les US à 35°C qu'à 40°C (essais n°3 et 4). La tenue au froid des huiles, cold test à 10°C, est insuffisante. On peut remarquer un trouble dans les échantillons dès 17h.

L'observation des cires au microscope est effectuée avant et après maturation. Dans tous les cas on remarque une nette augmentation de la taille des cristaux durant la maturation. D'autre part, leur taille est supérieure dans les huiles soniquées à 40kHz.

L'emploi des US permet de diminuer la teneur en cires de 24% dans l'huile comparativement à l'huile décirée suivant le même protocole sans US. On observe **une baisse de 16% en cires C44** en seulement 15mn de sonication à 20 kHz, **la maturation est donc une étape nécessaire à l'obtention d'huile convenablement décirée.**

La phase de maturation fait augmenter la taille des cristaux, ainsi que l'utilisation du transducteur 40kHz. Cependant la tenue au froid de l'huile décirée n'est pas meilleure et les taux de cires cristallisables restent élevés.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'intérêt d'utiliser les ultrasons lors du décirage de l'huile de tournesol. En effet, on observe une nette diminution de la teneur en cires cristallisables grâce à l'utilisation des ultrasons en cours de process, ceci comparativement à un décirage sans ultrasons (wintérisation).

La teneur en cires cristallisables de l'huile décirée est diminuée de 47% grâce à l'utilisation des ultrasons lors d'un décirage classique ("protocole lent" avec maturation à 8°C). Le cold test réalisé sur cette huile est positif. Lors d'un décirage rapide à haute température ("protocole rapide sans maturation" à 30°C), la teneur en cires cristallisables est diminuée de 19% et de 24% si l'on ajoute une étape de maturation ; le cold test reste cependant négatif preuve qu'à 30°C la température est trop élevée pour permettre une cristallisation parfaite des cires cristallisables.

Des essais de décirage suivant le "protocole rapide" avec maturation à 20°C ont été réalisés ; il apparaît que **le cold test réalisé sur l'huile décirée à une température de 20°C est positif.** Ces résultats démontrent que les ultrasons permettent d'une part d'améliorer la tenue au froid de l'huile de tournesol et d'autre part d'utiliser un protocole de décirage plus rapide avec une cristallisation à plus haute température.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIE

- (1) PRICE C.J., Take some solid steps to improve crystallization, *Chem. Eng. Progress*, Sept. 1997, p.34-43
- (2) LUCHE J.L., La sonochimie : quelques principes de base et application en chimie des corps gras, *O.C.L.*, vol 1, n°1, p.69-74 (1994)
- (3) ROBERTS R.T., High intensity ultrasonics in food processing, *Chem. Ind.*, n°4, p.119-121 (1993)
- (4) RENAUDIN V., Etude et caractérisation de la zone réactionnelle et de la répartition énergétique dans un réacteur à ultrasons, *Thèse de l'université de Savoie* (1994)
- (5) GONZE E., Contribution au développement industriel de réacteurs à ultrasons de haute fréquence, *Thèse de l'université de Savoie* (1996)
- (6) GONDREXON N., Etude d'un nouveau concept de réacteur ultrasonore continu : application à la décomposition de polluants organiques en milieu aqueux, *Thèse de l'université de Savoie* (1994)
- (7) EINHORN C., EINHORN J., LUCHE J.L., Sonochemistry, the use of ultrasonic waves in synthetic organic chemistry, *Synthesis*, Novembre 1989, p.787-813
- (8) MASON T.J., LORIMER J.P., Sonochemistry : theory, applications and uses of ultrasound in chemistry, ed. Ellis Horwood (1989)
- (9) NEPPIRAS E.A., NOLTINGK B.E., Cavitation produced by ultrasonics, *Proc. Phys. Soc.*, vol.B, n°63, p.674-685 (1950)
- (10) FITZGERALD M.E., GRIFFING V., SULLIVAN J., Chemical effects of ultrasonics, « Hot spot » chemistry, *Jour. Chem. Phys.*, vol 25, n°5, p.926-932 (1956)
- (11) SUSLICK K., Les effets chimiques des ultrasons, *Pour la science*, n°138, Avril 1989, p.88-94
- (12) WO 92/20420, Method and apparatus for the control of solidification in liquids (1992)
- (13) KELLY D.R. et al., Rapid crystallisation using ultrasonics irradiation, Sonocrystallisation, *Tetrahedron letters*, vol 34, n°16, p.2689-2690 (1993)