

## Modélisation cinétique de l'extraction de l'huile de la pulpe de safou (*Dacryodes edulis* (G. Don) H.J. Lam) avec l'hexane et le bromo-1-naphtalène

Thomas SILOU<sup>1,2\*</sup>, Christian F. BOPOUNZA<sup>1</sup>, Bob Wilfrid LOUMOUAMOU<sup>1</sup>, Anicet BINAKI<sup>1</sup>, Alain Serges ONDO-AZI<sup>3</sup> et Kalulu TABA<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Ecole Doctorale T2A, Faculté des Sciences et Techniques (UMNG), Laboratoire de Chimie et Technologie Alimentaires, BP 69 Brazzaville, Congo

<sup>2</sup> CR2IE, Plateforme Chimie et Technologie, Ecole Supérieure de Technologie des Cataractes (EPrES), BP 389, Brazzaville, Congo

<sup>3</sup> Université des Sciences et Techniques de Masuku, Laboratoire Sciences des Aliments, BP 901, Franceville, Gabon

<sup>4</sup> Université de Kinshasa, Faculté des Sciences, Département de Chimie, BP 117 Kinshasa, RD Congo

(Reçu le 08 Juin 2020 ; Accepté le 25 Novembre 2020)

\* Correspondance, courriel : [thsilou@yahoo.fr](mailto:thsilou@yahoo.fr)

### Résumé

Le safou (*Dacryodes edulis*), fruit oléagineux originaire du bassin du Congo joue un rôle économique important dans les pays de la sous-région. C'est un fruit très fragile qui se ramollit trois jours après sa cueillette. Les travaux de recherche sur le safoutier, qui sont très abondants, concernent essentiellement : (i) la biologie et la culture, (ii) la caractérisation physicochimique du fruit en vue de sa valorisation. La conservation et surtout la transformation du fruit sont beaucoup moins étudiées. L'extraction d'huile semble être un des axes majeurs de cette valorisation. La modélisation cinétique de l'extraction est un préalable à l'optimisation quantitative et qualitative de tout procédé de production d'huile. Les résultats obtenus au soxhlet et en réfractométrie valident le modèle de Peleg de la désorption de principe actif en deux étapes : lavage et diffusion. On observe une cinétique de second ordre avec respectivement des constantes cinétiques  $k_1 = 4,7484 \text{ min.}\%^{-1}$  ( $R^2 = 0,9994$ ) et  $k_1 = 2,1666 \text{ min.}\%^{-1}$  ( $R^2 = 0,9942$ ) et des constantes de capacité d'extraction  $K_2 = 0,9964 \text{ }\%^{-1}$  et  $K_2 = 0,9966 \text{ }\%^{-1}$ . L'extraction au soxhlet valide également le modèle du pseudo premier ordre, avec une constante de vitesse  $k = 0,015 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9489$ ) et un temps de demi processus  $t_{1/2} = 46,2 \text{ min.}$  suggérant ainsi l'existence d'une étape limitante : la diffusion de l'huile dans la matrice végétale. Ces données de cinétique à l'échelle macroscopique qui permettent de comprendre les mécanismes élémentaires mis en jeu dans le processus d'extraction, constituent le fondement du dimensionnement et de l'optimisation du procédé de production à l'échelle pilote, voire industrielle.

**Mots-clés :** *Dacryodes edulis*, oil, extraction, cinétique, Basin du Congo.

## Abstract

### Kinetic modeling of oil extraction from safou pulp (*Dacryodes edulis* (G. Don) H.J. Lam) with hexane and bromo-1-naphthalene

The safou (*Dacryodes edulis*), oily fruit from the Congo basin plays an important economic role in the countries of the sub-region. It is a very fragile fruit that softens three days after picked. The research works on the safou tree which is very abundant mainly concerns (i) biology and culture, (ii) physicochemical characterization of the fruit for its valorization. The conservation and the transformation of the fruit are much less studied. Oil extraction seems to be one of the major axes of this valorization. Kinetic modeling of extraction is a pre-requisite for the quantitative and qualitative optimization of any oil production process. The results obtained at the soxhlet and in refractometry validate the Peleg model of the desorption of active compounds in two steps: washing and diffusion. We observe a second order kinetics with kinetic constants, respectively  $k_1 = 4.7484 \text{ min.}\%^{-1}$  ( $R^2 = 0.9994$ ) and  $k_1 = 2.1666 \text{ min.}\%^{-1}$  ( $R^2 = 0.9942$ ) and extraction capacity constants  $K_2 = 0.9964.\%^{-1}$  and  $K_2 = 0.9966.\%^{-1}$ . Soxhlet extraction also validates the pseudo first order model, with a rate constant  $k = 0.015 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0.9489$ ) and a half process time  $t_{1/2} = 46.2 \text{ min.}$ , thus suggesting the existence of a limiting step: diffusion in the plant matrix. These kinetic data on a macroscopic scale which make it possible to understand the elementary mechanisms in the extraction process, constitute the basis in the dimensioning and the optimization of production process on pilot, even industrial scales.

**Keywords :** *Dacryodes edulis*, oil, extraction, kinetics, Basin du Congo.

## 1. Introduction

Le safou, fruit de *Dacryodes edulis* (G. Don) H.J. Lam appartient à la famille des *Burseraceae*. L'espèce, endémique du bassin du Congo, est l'une des spéculations à fort potentiel de développement dans le golfe de Guinée. Son aire naturelle qui va de la Sierra Léone à l'Angola, inclut le Nigéria (203 millions d'habitants) et la République Démocratique du Congo (85 millions d'habitants). Le Nigéria, le Cameroun, le Congo et le Gabon développent des programmes très ambitieux pour sa valorisation [1, 2] La recherche sur le safou est très actives avec de publication de synthèse qui font périodiquement le point de connaissance soit par pays [3 - 6] soit de manière transversale : biologie et culture [7], composition chimique et propriétés biologiques [8 - 12] aspects technologiques [13]. L'optimisation du rendement de l'extraction de l'huile n'a été abordée de façon marginale [14], la modélisation de la cinétique d'extraction n'a jamais été étudiée, alors que ce sont deux étapes préalables incontournables dans la mise à l'échelle réelle de la production au niveau pilote ou industriel. En effet, sur la base d'une bibliographie importante relative à l'extraction des huiles végétales [15] et des huiles essentielles [16], il est établi que la connaissance du mécanisme de l'extraction d'un principe actif d'une matrice végétale est un préalable à la modélisation cinétique et l'optimisation des rendements dans la mise au point des procédés de production, au moins à l'échelle pilote. Cet article procède à un examen préliminaire de l'extraction de l'huile de la pulpe de safou, avec deux solvants organiques à l'échelle du laboratoire, par macération à froid (méthode réfractométrique) ou par épuisement à chaud (méthode au soxhlet (norme)) pour comprendre le mécanisme cinétique intime de l'extraction dans ces situations couramment rencontrées dans la littérature [14, 17]. Les résultats préliminaires attendus de ce travail ouvrira la voie à une approche plus technologie incluant l'extraction à l'eau et à la presse aussi bien à l'échelle du laboratoire que du pilote.

## 2. Matériel et méthodes

### 2-1. Matériel végétal et préparation des échantillons

Le matériel végétal étudié est constitué de *safou*, " tout venant" récoltés en pleine maturité sur le verger du Service National du Reboisement à Pointe—Noire (4° 46' 8.983" S 11° 51' 58.903" E) au Congo Brazzaville. Les pulpes ont été séchées à l'étuve à 105°C pendant 24 heures et broyées pour donner des particules d'environ un millimètre de diamètre, avant extraction, comme précédemment décrit [14].

### 2-2. Dosage réfractométrique de l'huile de la pube de safou

On sait que l'indice de réfraction  $n$  d'une solution varie linéairement avec sa concentration  $C$  suivant la loi :

$$n = n_0 + KC \quad (1)$$

ou,  $n_0$  est l'indice de réfraction du solvant et  $K$  la constante de proportionnalité dépendant de la température.

Cette loi étant suivie par les huiles en solution dans les solvants organiques, il est possible de déterminer, à partir d'une courbe d'étalonnage, la teneur en huile d'une solution inconnue résultant de l'extraction d'huile dans un fruit ou une graine avec un solvant organique approprié. Dans la pratique, pour des raisons de commodité [18, 19], on utilise la relation suivante :

$$C = an + b \quad (2)$$

où,  $a$  et  $b$  sont les constantes empiriques et  $C$  la teneur exprimée en % (m/m).

### 2-3. Extraction à froid de l'huile de la pulpe de safou

Pour une évaluation rapide de la teneur en huile, on malaxe de 2,0 g de pulpe séchée et broyée avec 4,0 g de bromo-1 naphthalène ( $n = 1,6535$  à  $25,0^\circ\text{C}$ ) on laisse macérer une heure et on détermine l'indice de réfraction ( $n$ ) à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe thermostaté au dixième de degré près et permettant une lecture d'indice à  $10^{-4}$  unités. On déduit la teneur en huile dans la solution à l'aide la courbe d'étalonnage établie préalablement [19, 20]. Le suivi cinétique se fait dans 4 erlenmeyers correspondant à de temps de contact croissants : 5h, 24h, 48 h et 72 h. On laisse macérer à  $25,0^\circ\text{C}$ , sans agitation 2 g de poudre de la pulpe de safou dans 4mL de bromo-1-naphthalène pour chaque temps de contact. On prélève une goutte et on détermine l'indice de réfraction. La teneur en huile est déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage préalablement établie [20].

### 2-4. Extraction à chaud au soxhlet de l'huile de la pulpe de safou

L'extraction à chaud à l'aide d'un soxhlet s'est faite selon la norme AFNOR [17]. L'huile est extraite de 40,0 g de pulpe séchée et broyée de safou pendant 6 h dans un soxhlet, avec 350 mL de l'hexane (densité 0,66 ; température d'ébullition :  $78^\circ\text{C}$ ). Le solvant est ensuite évaporé sous vide. L'expérience a été réalisée avec 3 répétitions. On pèse l'extrait ( $m_2$  g) obtenue à partir de  $m_1 = 40$  g de pulpe de départ. La teneur en huile, également appelé rendement de l'extraction est donnée par la relation :

$$Yt(\%) = (m_2/m_1)100 \quad (3)$$

Pour le suivi cinétique, on refait l'expérience avec des temps d'extraction croissants (43, 114, 221, 343 et 437 minutes) et on détermine, avec 3 répétitions, la teneur en huile pour chaque temps d'extraction. On dresse le tableau de la variation du rendement  $Y_t$  en fonction du temps d'extraction  $t$ .

## 2-5. Analyses chromatographiques

La composition en acides gras a été déterminée par chromatographie en phases gazeuse et les triacylglycérols ont été analysés par chromatographie liquide haute performance (HPLC) comme indiqué précédemment [14].

## 2-6. Modélisation cinétique de l'extraction des principes actifs à partir d'une matrice végétale

So et Macdonald ont formalisé, de la façon la plus explicite ce que l'on convient d'appeler actuellement l'approche phénoménologique de l'extraction d'un principe actif à partir d'une matrice végétale [15]. Dans cette approche, le principe actif, ici l'huile végétale, est considérée comme un pseudo-composé unique pour lequel on va calculer le rendement et sur lequel vont s'appliquer les équations de la cinétique chimique formelle. La concentration, exprimée en quantité produit dissout dans le solvant d'extraction à l'instant  $t$  ( $q_t$ ), va être utilisée dans ces équations cinétiques. Ces auteurs postulent, par ailleurs, que l'extraction passe par deux phases : (i) l'huile qui se retrouve à la surface de matrice végétale à la suite d'un pressage ou d'une cuisson est rapidement dissoute dans le solvant au début de l'extraction par simple lavage ; (ii) l'huile venant de l'intérieur de la matrice végétale est extraite plus lentement par une diffusion. La phase de diffusion opère à deux vitesses : (i) une diffusion lente et sans résistance pour l'huile des cellules brisées de la matrice végétale et (ii) une diffusion très lente soumise à une certaine résistance pour l'huile contenue dans des cellules non brisées. Dans le cas de la plupart des végétaux, c'est l'étape du transfert du solvant à travers la matrice solide, c'est à dire la diffusion très lente à partir des cellules non brisées, qui constitue l'étape limitante du processus. Cette relation étroite entre la vitesse d'extraction et la structure de la matrice implique un recours aux notions théoriques de cinétique formelle d'une part et de transfert de masse d'autre part. Toutefois, moyennant certaines approximations, vérifiées *a posteriori*, le problème peut être ramené formellement à une cinétique d'ordre 1 qui postule une variation directement proportionnelle de la concentration  $C$  par rapport au temps  $t$  :

$$\frac{dC}{dt} = kt \quad (4)$$

avec,  $k$ , la constante cinétique qui s'exprime en  $t^{-1}$ ; le temps de demi-vie correspondant au mi-parcours du processus qui est donnée par :  $t_{1/2} = (\ln 2)/k = 0,693/k$  ; le taux d'avancement du processus qui se note :  $(C_0 - C)/C_0$ , avec  $C_0$  la concentration initiale ( $t = 0$ ) qui est sans unité.

Après intégration, on obtient la forme logarithmique de l'Équation :

$$\ln \left( \frac{1}{1-y} \right) = kt \quad (5)$$

avec,  $y = (C_0 - C)/C_0$

Lorsque l'extraction suit cette loi de variation, sa courbe représentative est une droite passant par l'origine et de pente  $k$ , la constante cinétique et paramètre du modèle. D'autres auteurs expriment cette cinétique comme la variation de la masse ( $m$ ) de l'huile ou plus généralement de la quantité de matière ( $q$ ) dans le temps :  $(dm_t/dt) = (dq_t/dt) = kt$ , pour aboutir à des expressions exponentielles après intégration de type :  $(m_t/m_\infty) = (q_t/q_\infty) = f(t)$ , avec d'une part  $m_t$  = masse d'huile soit extraite, soit dans la matrice végétale, à un instant  $t$ ,  $m_\infty$  = masse d'huile essentielle à  $t_\infty$  et d'autre part  $q_t$  et  $q_\infty$  les quantités de matière à l'instant  $t$  et l'instant  $t_\infty$ . So et Macdonald [15], ont proposé pour l'extraction de l'huile de Colza (*Brassica napus* L.) au Soxhlet avec l'hexane, un mécanisme en deux étapes exponentielles simultanées d'ordre partiel 1, chacune. Ce mécanisme est traduit mathématiquement par l'expression-somme (6) (Tableau 1).

$$C_L = C_L^{*w}(1 - e^{(-K_c^w t)}) + C_L^{*w} (1 - e^{(-K_c^d t)}) \quad (6)$$

qui peut être ré-écrite de manière plus générale en remplaçant la concentration  $C$  par la quantité d'huile  $q_t$  présente à tout instant  $t$  dans la matrice végétale.

$$\frac{q_t}{q_\infty} = f e^{(-k_1 t)} + (1 - f) e^{(-k_2 t)} \quad (7)$$

avec,  $q_\infty$  : la quantité d'huile à  $t = \infty$ ,  $f$  : la fraction de l'extraction réalisée par élution et  $1-f$  : la fraction extraite par diffusion,  $k_1$  et  $k_2$  des constantes cinétiques, paramètres du modèle.

La plupart des auteurs partent de cette **Équation** générale (2) pour faire des approximations qui conduisent à deux cas limites importants (8) et (9):

- (i) lorsque l'élution à partir des cellules brisées est très rapide par rapport à la diffusion à l'intérieur de la particule dans les cellules restées intactes,  $k_1$  tend vers  $\infty$ .

$$\frac{q_p}{q_\infty} = (1 - f) e^{k_2 t} \quad (8)$$

(ii) lorsque l'extraction par élution devient instantanée  $f=0$ , l'**Équation** devient :

$$\frac{q_p}{q_\infty} = 1 - e^{k_2 t} \quad (9)$$

Ce modèle, proposé par [21] pour l'étude de l'huile de tournesol à été appliquée ultérieurement par [15] à l'huile de colza (*Brassica napus* L.) et par [22] pour l'huile de chanvre.

**Tableau 1 : Quelques modèles utilisés dans l'étude de l'extraction des huiles végétales, huiles essentielles et polyphénols**

Auteurs [Références]	Expressions (courbes de validation)	Objet d'étude et Signification des termes
<b>Modèles validés par une cinétique d'ordre 1</b>		
<b>Noix de coco (<i>Cocos nucifera</i> L.)</b>		
Sulaiman <i>et al.</i> , [27]	$Y_A = Y_{Ai} (1 - e^{-kt})$	$Y_A$ : teneur en huile dans l'extrait à temps $t$ ; $Y_{Ai}$ : teneur en huile dans l'extrait à la fin du processus ( $t = \infty$ ); $k$ : pente, constante cinétique
<b>Graines de mangue (<i>Mangifera indica</i>)</b>		
Osagiede <i>et al.</i> , [28]	$\ln\left(\frac{dY_t}{dt}\right) = n \ln Y_t + \ln k$	$Y_t$ : teneur en huile dans l'extrait à l'instant $t$ ; $k$ : pente, constante cinétique; $b$ : ordonnée à l'origine
<b>Modèles validés par une cinétique d'ordre 2</b>		
<b>Huile de pourghère (<i>Jatropha curcas</i>)</b>		
Sepidar <i>et al.</i> [26]	$\frac{dC_t}{dt} = k (C_s - C_t)^2$ $C_t = C_s^2 kt / (1 + C_s kt)$ $\frac{t}{C_t} = \frac{1}{k C_s^2} + \frac{1}{C_s} t$	$k$ : constante cinétique d'ordre 2 en $L.g^{-1}.min^{-1}$ $C_s$ : constante de capacité d'extraction (concentration de saturation de la solution); $C_t$ : concentration de l'huile en $g.L^{-1}$ à tout instant $t$ (min).
<b>Modèles empiriques complexes validés par des cinétiques d'ordre 1 ou 2</b>		
<b>Lavage (élution)</b>		
<b>Diffusion</b>		
So <i>et al.</i> , [15]	$C_L^w = C_L^{*w} (1 - e^{-K_c^w t})$	<b>Huile de Colza</b> $C_L$ : concentration de l'huile dans l'extrait l'issue de de l'extraction; $C_L^w$ : concentration de l'huile dans l'extrait l'issue de l'étape de lavage (élution); $C_L^d$ : concentration de l'huile dans l'extrait l'issue de l'étape de diffusion $K_c^w$ : Constante cinétique de l'étape de lavage (élution) $K_c^d$ : Constante cinétique de l'étape de diffusion
	$C_L^d = C_L^{*d} (1 - e^{-K_c^d t})$	
	<b>Lavage/diffusion simultanés</b> $C_L = C_L^w + C_L^d$ $C_L = C_L^{*w} (1 - e^{-(K_c^w + t)}) + C_L^{*w} (1 - e^{-K_c^d t})$	
<b>Sorption humidité (Peleg) adaptée à l'extraction (Bucic-K) 2 Etapes simultanées ordre global 2</b>		
Peleg [23] Bucic-Kojic <i>et al.</i> [24] Shafaei <i>et al.</i> [29]	$C_t = C_0 \pm \frac{t}{k_1 + k_2 t}$ $y = (C_t - C_0) / (C_\infty - C_0)$ $y = C_t / C_\infty = m_t / m_\infty$ $t/y = k_1 + K_2 t$	<b>Prise d'humidité/extraction polyphénols</b> $\pm$ : sorption; adsorption (+); désorption, (-); $C(t)$ : la masse HE extraite à l'instant $t$ ; $C_0 = 0$ : la masse HE extraite à $t = 0$ ; $C_\infty =$ masse de HE extraite à $t_\infty$ ; $K_1$ : constante cinétique d'extraction ordre 1, $K_2$ constante capacité d'extraction reliée à l'équilibre en fin de processus $t/y = f(t)$ : pente = $K_2$ constante de capacité de Peleg en concentration <sup>-1</sup> , par exemple % <sup>-1</sup> , ordonnée à l'origine = $k_1$ constante cinétique en temps.Concentration <sup>-1</sup> .

Un autre modèle inspiré de la sorption (adsorption et/ ou désorption) de l'humidité par les farine de Peleg [23] a été adapté à la désorption d'un métabolite à partir d'une matrice végétale. Partant de la similitude des courbes entre ces deux phénomènes certains chercheurs ont adapté à l'extraction des différents métabolites aux équations de sorption de l'humidité de Peleg : les polyphénols par [24] et des huiles essentielles par [25] Par ailleurs, [26] obtiennent la même forme linéarisée que dans modèle de Peleg en partant du modèle cinétique simple d'ordre 2 lors de l'extraction de l'huile de jatropha. Nous avons testé ces deux modèles simples et à très faibles prérequis mathématiques dans l'extraction aux solvants, utilisée dans les techniques courantes au laboratoire.

### 3. Résultats

#### 3-1. Caractérisation de l'huile de la pulpe de safou

Le **Tableau 2** donne la teneur en huile et la composition en acides gras et en triacylglycérols de l'huile de la pulpe de safou étudiée.

**Tableau 2 : Teneur en huile et composition en acides gras et en triacylglycérols de l'huile de la pulpe de safou**

Paramètres	Valeurs
Teneur en huile (%)	51,10
<b>Composition en acide gras (%)</b>	
Acide palmitique (P, C16 : 0)	50,25
Acide stéarique (S, C18 : 0)	2,61
Acide oléique (O, C18 : 1 n-9)	32,13
Acide linoléique (L, C18 : 2 n- 6)	13,74
Σ acides gras saturés	52,86
Σ acides gras insaturés	45,86
<b>Composition en triacylglycérols (%)</b>	
Dipalmito oleyl glycérol (PPO)	58,30
Palmito dioleyl glycérol (POO)	14,80
Dipalmito linoleyl glycérol (PPL)	15,00
Palmito dilinoleyl glycérol (PLL)	4,50

L'échantillon étudié contient  $51,1 \pm 2,8$  % d'huile par rapport à la matière sèche, ce qui est la teneur courante pour les safous cultivés de la sous-région, teneur probablement standardisée par la demande locale en fruits de bouche. L'huile étudiée est constituée à parties presque égales d'acides gras saturés (52,86 %) et d'acides gras insaturés (45,86 %). Trois AG représentent plus de 95 % de la composition totale en acides gras : acide palmitique, l'acide oléique et l'acide linoléique L'acide stéarique vient compléter la liste avec une teneur beaucoup plus faible. On retrouve ici, pour les majeurs, le profil caractéristique de l'huile de la pulpe de safou tel qu'il émerge de la littérature à savoir % P > % O > % L > % S [3-6]. L'analyse des triacylglycérols (TAG) conduit également à un chromatogramme très simple, présentant 4 TAG majeurs avec une teneur cumulée de plus de 95 % des TAG totaux et le profil suivant : % PPO > % POO > % PPL > % PLL. Si du point de vue qualitatif, cette composition se rencontre dans la presque totalité de safous cultivés dans la sous-région, des inversions de place ont été rencontrées du point de vue quantitatif ; elles restent néanmoins très largement minoritaires [4]. Pour nous rapprocher des conditions réelles de production de l'huile de la pulpe de safou, le **Tableau 3** donne les caractéristiques physico-chimiques moyennes d'une huile que nous avons obtenue en mélangeant les huiles d'une trentaine d'arbres [30]. C'est cette « huile moyenne » qui est censée être considérée comme pseudo-composé unique dans l'approche phénoménologique.

**Tableau 3 : Caractéristiques physicochimiques de l'huile de la pulpe de safou [30]**

Paramètres	Valeurs
Densité relative (20°C)	0,91 (0,006)
Indice de réfraction (20°C)	1,4693 (0,001)
Viscosité (mPa.s)	31,08 (2,71)
Induce d'acide (mg KOH/g)	6,17 (0,407)
Acide gra libre (%)	3,10 (0,407)
Indice de peroxyde (meq O2/kg)	31,46 (3,76)
Indice de saponification (mg KOH/g)	201,49 (8,08)
Indice d'iode (mgI/100g)	68,48 (2,66)
Insaponifiables	0.72 (0.07)

### 3-2. Extraction à froid de l'huile de la pulpe de safou

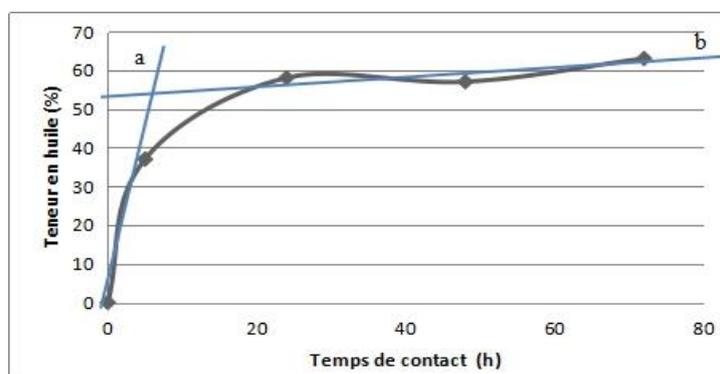
Les dosages ont été réalisés à l'aide des courbes d'étalonnages obtenues en mesurant la variation de l'indice de réfraction de l'huile de la pulpe de safou en fonction de sa composition dans du bromo-1-naphtalène [20]. Les résultats obtenus sont reportés dans le **Tableau 4**. Ils permettent, entre autre, de tracer la courbe de variation de la teneur de l'huile extraite en fonction de temps de contact :  $Y_t = f(t)$ , (**Figure 1**) et d'esquisser une évaluation sommaire de la cinétique de l'extraction à froid de l'huile de la pulpe de safou.

**Tableau 4** : Variation de la teneur en huile extraite en fonction du temps de contact de la pulpe de safou et du bromo-1-naphtalène. Calcul des données nécessaires au test des modèles cinétiques d'ordre 1\*, de Peleg (ordre 2)\*\*

t(min)	0	5	24	48	72
1/t	-	0,2	0,041	0,021	0,014
$Y_t$ (%)	0	$36,7 \pm 2,2$	$59,1 \pm 1,7$	$55,4 \pm 1,9$	$63,4 \pm 1,7$
$y = Y_t/Y_{max}$	0	0,58	0,93	0,90	1,00
$\ln [1/(1-y)]^*$	0	0,867	2,660	2,303	-
t/y**	0	8,6	25,8	53,3	72

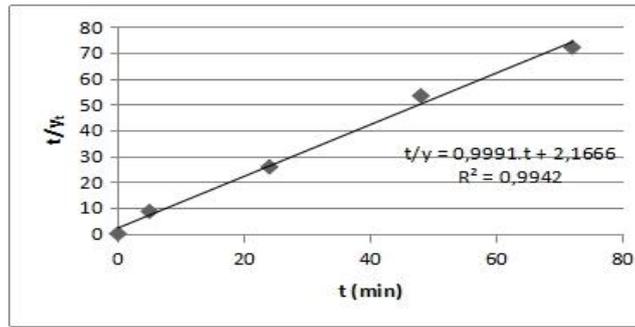
\* Droite de validation de la cinétique d'ordre ; \*\* Droite de validation du modèle de Peleg

La courbe obtenue est caractéristique du processus d'extraction d'un principe bioactif à partir d'une matrice végétale avec (i) une étape rapide correspondant à une extraction de près de 2/3 de l'huile attendue, en très peu de temps représentée par la droite a de la **Figure 1** et (ii) une étape lente pour l'extraction du tiers restant avec une teneur huile tendant asymptotiquement vers une valeur maximale qui correspond à la teneur maximale extractible de la matrice végétale considérée représentée par la droite b de la **Figure 1**.



**Figure 1** : Variation de la teneur de l'huile de la pulpe de safou extraite en fonction de temps de contact avec le bromo-1 naphtalène

Cette teneur est également considérée par certains auteurs comme la teneur d'équilibre solide/liquide à l'interface extrait - matrice végétale, à la fin de l'extraction. Pour l'extraction de l'huile de la pulpe de safou par contact avec du bromo-1-naphtalène, la courbe  $\ln [1/(1-y_t)] = f(t)$  n'est pas une droite, les résultats expérimentaux ne valident donc pas le modèle cinétique du 1<sup>er</sup> ordre. Par contre, nous avons mis en évidence un processus formellement d'ordre 2 validé par une courbe  $t/y_t = f(t)$  qui est une droite d'équation droite :  $t/y = 0,9991 t + 2,1666$  avec  $R^2 = 0,9942$  (**Figure 2**), avec une constante cinétique de  $k_1 = 2,1666 \text{ min.}\%^{-1}$  et une constante de capacité d'extraction ;  $K_2 = 0,9991 \%$ .



**Figure 2 :** Droite de validation du modèle de Peleg pour l'extraction à froid de l'huile de la pulpe de safou avec du bromo-1 naphthalène

Ce premier aperçu du mécanisme d'extraction de l'huile de la pulpe de safou validant le modèle de Peleg est-elle corroborée par les résultats de l'extraction au soxhlet, qui est la méthode normalisée d'extraction d'huile végétale ?

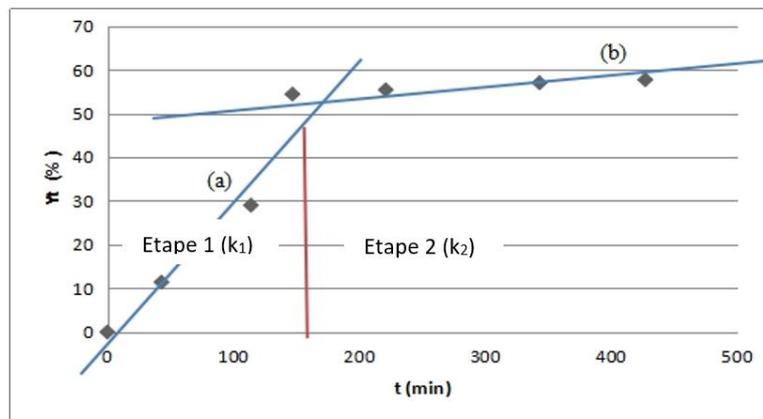
### 3-3. Extraction à chaud au soxhlet de l'huile de la pulpe de safou

Les résultats obtenus sont reportés dans le **Tableau 5**.

**Tableau 5 :** Rendement (g/100 g) de l'extraction de l'huile de la pulpe de safou et calcul des données nécessaires au test des modèles cinétique d'ordre 1\* et de Peleg (ordre 2)\*\*

t (min)	0	43	114	147	221	343	427
Y <sub>t</sub> (%)	0,0	11,4	29,0	54,4	55,4	57,0	57,7
y = Y <sub>t</sub> /Y <sub>max</sub>	0	0,20	0,51	0,94	0,97	0,99	1,00
ln (1/(1-y))*	0	0,22	0,713	2,814	3,506	4,605	-
t/y **	0	215	223,5	156,38	227,8	346.46	427,0

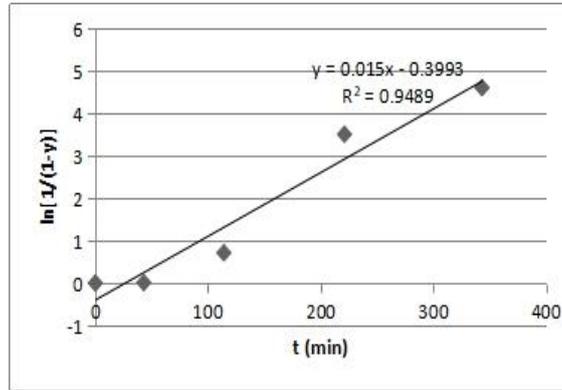
La **Figure 3** représente la variation de la quantité d'huile extraite en fonction de la durée de l'extraction :  $Y = f(t)$ . Elle ressemble globalement à celle d'extraction de l'huile de la pulpe de safou par le bromo-1-naphthalène (**Figure 2**). On y retrouve : (i) une première période ( $t < 150$  min., droite a) qui correspond à une forte augmentation du rendement avec la durée de l'extraction, suivie (ii) d'une période plus longue avec une augmentation plus faible du rendement de l'extraction  $150 \text{ min} < t < 400$  min et une fin de processus asymptotique ( $t > 400$  min, droite b).



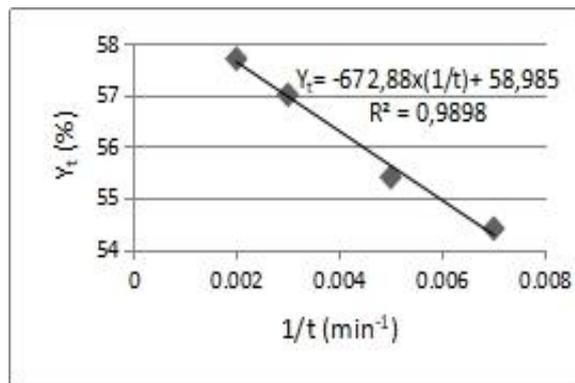
**Figure 3 :** Variation du rendement de l'extraction de l'huile de la pulpe de safou en fonction de la durée d'extraction :  $Y_t = f(t)$

**3-3-1. Test du modèle cinétique du 1<sup>er</sup> ordre**

On vérifie la validité de ce modèle à en utilisant **l'Équation (5)**:  $\ln[1/(1-y_t)] = f(t)$ . En supposant en première approximation que  $Y_{max} = 57,7 \%$ , teneur en huile obtenue après 427 minutes d'extraction et en posant  $y = Y_t/Y_{max}$ , la courbe  $\ln[1/(1-y_t)] = f(t)$  donne une droite d'équation :  $\ln[1/(1-y_t)] = 0,015.t - 0,3993$  avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0,9489$  (**Figure 4**), une constante cinétique du premier ordre  $k = 0,015 \text{ min}^{-1}$  et un temps de mi-processus  $t_{1/2} = 0,693/k = 46,2 \text{ min}$ .



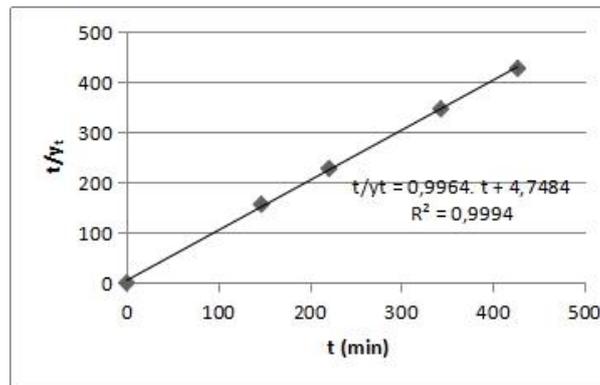
**Figure 4 :** Test du modèle du 1<sup>er</sup> ordre par  $\ln[1/(1-y_t)] = kt$  pour l'extraction de l'huile de la pulpe de safou



**Figure 5 :** Évaluation graphique de  $Y_{max}$ , la teneur maximale en huile de la pulpa de safou

Par ailleurs on constate qu'en portant  $Y_t = f(1/t)$  sans les 2 points initiaux mal représentés [31] on obtient, une droite avec un bon coefficient de détermination ( $R^2 = 0,9898$ ) avec une teneur en huile maximale  $Y_{max} = 58,99 \%$  obtenue par extrapolation à  $1/t = 0$ , c'est à dire à  $t = \infty$  (**Figure 5**). On valide ainsi *a posteriori* l'approximation faite sur  $Y_{max}$ , à moins de 5 % d'erreur. Contrairement à l'extraction à froid avec le bromo-1-naphtalène, l'extraction au soxhlet avec de l'hexane valide le modèle cinétique de pseudo 1<sup>er</sup> ordre.

### 3-3-2. Test du modèle de Peleg



**Figure 6 :** Validation du modèle de Peleg pour l'extraction de l'huile de la pulpe de safou à chaud à l'aide d'un soxhlet

Il a été proposé pour expliquer le comportement asymptotique de l'évolution des plusieurs phénomènes naturelles notamment la sorption ou la désorption des certains constituants par des matrices végétales avec comme expression mathématique empirique :  $C_1 = C_0 \pm t/(k_1 + K_2t)$  conduisant à la forme linéarisée :  $t/y = k_1 + K_2t$ , en posant :  $y = (C_1 - C_0)/C_\infty - C_0$ . Lorsque l'on trace  $t/y = f(t)$ , sans les 2 mesures initiales, c'est à dire qu'on se place franchement dans l'étape de diffusion, on obtient une droite d'équation  $t/y_t = 0,9964.t + 4,7484$  avec  $R^2 = 0,9994$ , la pente  $K_2 = 0,9964$ , constante de capacité d'extraction et d'ordonnée à l'origine  $k_1 = 4,7484 \text{ min.}\%^{-1}$ , la constante cinétique d'extraction d'ordre 2.

## 4. Discussion

### 4-1. Relation : grandeurs cinétiques macroscopiques et mécanisme élémentaires

L'extraction solide/liquide est réalisée par contact intime entre le solide et le solvant. Au cours de cette extraction, la concentration du soluté dans le solide varie sans interruption, ce qui explique un état non stationnaire de transfert de matière. Une série de processus élémentaires successifs a lieu traduisant l'interaction entre le solide contenant initialement le soluté et le solvant effectuant l'extraction ; ces processus concernent : (i) la diffusion du solvant au sein de la matrice solide, (ii) la dissolution du soluté dans le solvant, (iii) la diffusion du soluté dissous dans le solvant de la matrice solide vers la surface, (iv) le transfert par convection ou diffusion du soluté contenu dans la solution près du solide vers la masse restant du solvant. Ces mécanismes situés au niveau moléculaire se manifestent par quelques phénomènes macroscopiques conduisant à des grandeurs mesurables dont la connaissance est nécessaire pour la prévision du déroulement du processus macroscopique et à des fins d'optimisation du rendement de l'extraction. L'approche phénoménologique rend compte à l'échelle macroscopique de la cinétique formelle des mécanismes intimes se déroulant au niveau moléculaire au cours de l'extraction.

### 4-2. Approche phénoménologique de l'extraction d'un métabolite

Selon cette approche, on distingue : (i) une étape rapide liée à lavage de l'huile se trouvant à l'interface solide/liquide à l'image l'élution en chromatographie, (ii) une deuxième étape qui prend en compte de la diffusion du soluté, du solide vers le liquide [15]. L'étape de diffusion se déroule à deux vitesses différentes : une lente, comparée à celle de l'élution, qui est due la diffusion du soluté dans les cellules brisées au cours de l'extraction et une très lente due à la diffusion du soluté du solide vers l'extrait à partir des cellules restées intactes au cours de l'extraction [29].

#### 4-3. Validation du modèle cinétique du pseudo premier ordre

Les résultats obtenus pour l'extraction de l'huile de la pulpe de safou au soxhlet avec l'hexane valident le modèle cinétique d'ordre 1 et conduisent à une constante de vitesse  $k = 0,015 \text{ min}^{-1}$  et un temps de demi-processus  $t_{1/2} = 0,693/k = 46,2 \text{ min}$ . Cette valeur est en accord avec celles obtenues par So and Macdonald [15], notamment dans l'hypothèse d'une diffusion avec deux vitesses ( $k_1 = 0,005 \text{ min}^{-1}$  et  $k_2 = 0,010 \text{ min}^{-1}$ ) pour l'extraction de l'huile de colza à l'hexane. L'huile de la pulpe de safou est extraite avec une vitesse similaire à celle d'extraction de l'huile de pourghère :  $0,009 \text{ min}^{-1}$  [26] et celle de neem :  $0,007 \text{ min}^{-1}$  [31]; elle est intermédiaire entre celle de l'extraction de l'huile de colza :  $0,003 \text{ min}^{-1}$  [26] et celle de l'extraction de la grasse de graine de mangue :  $0,846 \text{ min}^{-1}$  [28]. L'explication par le modèle phénoménologique validée par le biais de la cinétique de pseudo ordre 1 peut être retenue comme mécanisme plausible de l'extraction de huile de pulpe de safou au soxhlet avec de l'hexane. L'extraction à froid avec le bromo-1-naphtalène ne semble pas se dérouler exactement par ce mécanisme.

#### 4-4. Validation du modèle de Peleg

Le modèle de Peleg, également utilisé dans la littérature pour décrire l'extraction de différents métabolites a été validé pour l'extraction de l'huile de la pulpe de safou au soxhlet avec une droite d'équation :  $t/y_t = 0,9964.t + 4,7484$  ( $R^2 = 0,9994$ ;  $K_2 = 0,9964 \text{ \%}^{-1}$ ;  $k_1 = 4,7484 \text{ min. \%}^{-1}$ ). L'extraction à froid avec le bromo-1-naphtalène valide également ce modèle :  $t/y_t = 0,9991.t + 2,1666$  ( $R^2 = 0,9942$ ;  $K_2 = 0,9991 \text{ \%}^{-1}$ ;  $k_1 = 2,1666 \text{ min. \%}^{-1}$ ). Les deux méthodes d'extraction confirment le déroulement en deux étapes du processus de l'extraction, ce qui conduit à une cinétique formelle d'ordre 2 validant le modèle de Peleg. Comme dans ce dernier modèle, la désorption de l'huile de la pulpe de safou peut être analysée comme un processus se déroulant en 2 opérations simultanées d'élution-diffusion de l'huile végétale à travers une matrice solide baignant dans un solvant d'extraction. Lorsque l'élution est négligeable devant la diffusion on observe macroscopiquement une cinétique de pseudo ordre 1, dans le cas contraire on a une cinétique d'ordre 2. Ce résultat renvoie à celui que nous obtenu précédemment et qui est relatif à la désorption de l'eau au cours du séchage de la pulpe de safou qui valide, le modèle de Peleg ( $R^2 = 0,96$ ), même si la meilleure corrélation est obtenue par le modèle de Avrami ( $R^2 = 0,99$ ). Y aurait-il une similitude de mécanisme entre l'extraction de l'eau au cours du séchage au four à microondes et l'extraction de l'huile à l'aide de solvant en oléotechnie ? [32].

### 5. Conclusion

La modélisation cinétique permet d'acquérir au niveau macroscopique des informations traduisant les mécanismes élémentaires qui se déroulent au niveau moléculaire au cours d'une extraction. Elle conduit à des grandeurs observables et mesurables. L'approche phénoménologique fournit la méthodologie nécessaire à ces mesures. Des tests de modèles permettent de valider ou non les différentes hypothèses de cette approche. L'extraction de l'huile de la pulpe broyée de safou, aussi bien par macération dans la méthode réfractométrique que par épuisement à chaud par la méthode au soxhlet valide le modèle de Peleg. Dans ce modèle, l'extraction se fait en deux étapes et conduit à une cinétique d'ordre 2 : l'élution rapide de l'huile à partir des cellules brisées et la diffusion plus lente de l'huile à partir des cellules restées intactes. On obtient ainsi des données macroscopiques telles que l'ordre cinétique du processus, le temps de demi-processus et les énergies nécessaires à la modélisation au niveau pilote et même industrielle. Nous avons obtenu pour l'extraction de l'huile de la pulpe de safou un ordre de 2, une constante cinétique  $k_1 = 2,1666 \text{ min. \%}^{-1}$ , une constante de capacité d'extraction  $K_2 = 0,9966 \text{ \%}^{-1}$ . Les résultats obtenus valident également une cinétique de pseudo ordre 1 pour l'extraction au soxhlet mais pas pour la macération en réfractométrie. Il est légitime de penser qu'on est dans la zone d'extraction dans laquelle l'élution peut être négligée par rapport à la

diffusion. On obtient, par approximation, une cinétique d'ordre 1 avec une constante de vitesse  $k = 0,015 \text{ min}^{-1}$  et un temps de demi-processus,  $t_{1/2} = 46,2 \text{ min}$  utilisables dans la modélisation macroscopique du processus. Il est donc possible, en se basant sur ces deux modèles d'accéder à la constante cinétique de premier ordre lorsque l'étape d'élution est négligeable devant celle de diffusion ou la constante cinétique d'ordre 2 et la capacité d'extraction selon le modèle de Peleg, lorsque l'on doit prendre en compte le couple élution-diffusion.

### Remerciements

Les auteurs remercient l'Ecole Supérieure de Technologie des Cataractes (EPrES) et la Faculté des Sciences et Techniques (UMNG) pour la mise à disposition de la logistique nécessaire à la réalisation de ce travail.

### Références

- [1] - D. O. LADIPO, H. G. ADEWUSI, C. P. E. OMALIKO, M. B. SARUMI, A. A. ADEBISI, L. M. GBADAMOSI, A. I. OKEKE and J. E. ASIEGBU, *Dacryodes edulis* germplasm collection from southern Nigeria, in "Third international seminar on valorization of safou tree and non conventional oleaginous", J. KENGUE, C. KAPSEU, G. J. KAYEM (Eds). Yaoundé, (2002) 93 - 105
- [2] - R. N. POLIGUI, I. MAOUARAGADJA, E. HAUBRUDGE et F. FRANCIS, La culture du safoutier (*Dacryodes edulis* [G. Don] HJ LAM Burseraceae)), enjeux et perspectives de valorisation au Gabon [synthèse bibliographique], *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 17 (1) (2013) 131 - 147
- [3] - T. SILOU, "Oil and fats for the future. Case study Safou, *Dacryodes edulis* from Congo basin countries", *Nova Edition Publisher NY, USA*, (2012) 120 p.
- [4] - S. A. ONDO-AZI, E. C. MISSANG, S. NSIKABAKA, T. SILOU and J. C. CHALCHAT, Variation in physicochemical and morphological characteristics of safou (*Dacryodes edulis* (G. Don) H. J. Lam) fruits : Classification and identification of elite trees for industrial exploitation, *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 12 (2) (2014) 212 - 217
- [5] - D. MAYELE, « Le safou, fruit d'avenir. Biodiversité morphologique et de la fraction lipidique de la pulpe des fruits du safoutier (*Dacryodes edulis*) du sud-ouest de la RD Congo », Editions Universitaires Européennes, Sarrebruck, Allemagne, (2011)
- [6] - V. TSIOMBE, Characterization of safou of Kinshasa by multivariate statistics Editions Universitaires Européennes, Sarrebruck, Germany, (2011)
- [7] - J. M. ONANA, A synoptic revision of *Dacryodes* (Burseraceae) in Africa, with a new species from Central Africa, *Kew Bull.*, 63 (2008) 385 - 400
- [8] - E. D. OKWU and B. U. IGHODARO, GC-MS Evaluation of the bioactive compounds and antibacterial activity of the oil fraction from the stem barks of *Dacryodes edulis* G. Don. Lam, *Int. J. Drug Dev. Res.*, 1 (1) (2009) 117 - 125
- [9] - T. SILOU, A. N. LOUMOUAMOU, S. GOTÉNI, C. BOPOUNDZA, A. R. MAKANY, G. FIGUÉRÉDO and J. C. CHALCHAT, Variability of Essential Oils from the Leaves of the Safou Tree *Dacryodes edulis* (G. Don) H.J. LAM in Congo-Brazzaville, *J. essent oil bearing plants*, 15 (1) (2012) 108 - 115
- [10] - A. S. ONDO AZI, C. E. MISSANG and T. SILOU, Classification of *Dacryodes edulis* (G. Don) H.J. Lam by using morphological and physical characteristics of fruits : Statistical approach. *Forest, Trees and Livelihoods*, 19 (2014) 99 - 109

- [11] - L. C. OBAME ENGONGA, J. KOUDOU, B. S. KUMULUNGUI, I. H. N. BASSOLÉ, P. EDOU, A. S. OUATTARA and A. TRAORÉ, Volatile components, antioxydant and anti microbial properties of essential oil of *Dacryodes edulis* G. Don from Gabon, *Journal of applied Sciences*, 8 (19) (2008) 3532 - 3535
- [12] - H. ENE-OBONG, G. IGILE, A. EKPO, E. EGBUNG and M. AGBO, Variations in the nutrients and bioactive compounds of different accessions of the West African pear (*Dacryodes edulis*) : Implications for dietary intake assessment and health Analysis, *Journal of Food Composition and Analysis*, 79 (2019) 80 - 86. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.03.005>
- [13] - B. R. DOSSOU, C. ELLA MISSANG, A. BARON, C. M. G. C. RENARD and T. SILOU, Factors affecting postharvest preservation of safou (*Dacryodes edulis* (G. Don) H.J. Lam) fruits, *Forests, Trees and Livelihoods*, 21 (1) (2012) 44 - 55
- [14] - D. MAMPOUYA, R. KAMA NIAMAYOUA, R. GOTENI, A. N. LOUMOUAMOU, T. KINKELA and T. SILOU, Optimization of the soxhlet extraction of oil from safou pulp (*Dacryodes Edulis*). *Advance Journal of Food Science and Technology*, 5 (3) (2013) 230 - 235
- [15] - G. C. SO and D. G. MACDONALD, Kinetics of oil extraction from canola (rapeseed). *Can. J. Chem. Eng.*, 64 (1986) 80 - 86
- [16] - S. Z. MILOJEVIC, D. B. RADOSAVLJEVIC, V. P. PAVICEVIC, S. PEJANOV, V. B. VELJKOVIC, Modeling the kinetics of essential oils from plant materials. *Hem. Ind.*, (2013) 843 - 850
- [17] - AFNOR, Recueil des normes françaises, corps gras, graines oléagineuses, produits dérivés, AFNOR, Paris (France) 2è édition, (1981)
- [18] - L. E. LEWIS, R. MORIS, K. O'BRIEN, The oil content of avocado mesocarp, *J. Sc. Fd. Agric*, 29 (1978) 943 - 949
- [19] - Y. LOZANO, G. DUVERNEUIL and K. YAMASAKI, Mesure de la teneur en huile de la pulpe d'avocat par réfractométrie : avantage, limites et précision de la méthode, *Fruits*, 37 (9) (1982) 545 - 554
- [20] - D. MAMPOUYA, T. SILOU, R. KAMA-NIAMAYOUA, C. MAKONDZO-MONDAKO and T. KINKELA, Dosage réfractométrique des lipides végétaux locaux d'Afrique Centrale, *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 44 (2007) 20 - 28
- [21] - A. PATRICELLI, A. ASSOGNA, A. CASALAINA, E. EMMI and G. SODINI, Fattori che influenzano l'estrazione dei lipidi da semi decorticati di girasole, *Riv. Ital Sostanze Gr.*, 56 (1979) 151 - 154
- [22] - M. D. KOSTIC, N. M. JOKOVIC, O. S. STAMENKOVIC, K. M. RAJKOVIC, P. S. MILIC and V. B. VELJKOVIC, The kinetics and thermodynamics of hempseed oil extraction byn-hexane, *Industrial Crops and Products*, 52 (2014) 679 - 686
- [23] - M. PELEG, An Empirical model for description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science*, 53 (4) (1988) 1216 - 1219
- [24] - A. BUCIC-KOJIC, P. MIRELA, T. SRECKO, B. MATE and V. DARKO, Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds), *Journal of Food Engineering*, 81 (2007) 236 - 242
- [25] - E. N. FARHANA, N. A. LUTFI, F. M. ATAN, N. A. RAHMAN, S. F. SALLEH and N. A. WAHAB, Study on distillation, *Journal of Applied Sciences & Process Engineering*, 3 (1) (2016) 1 - 16
- [26] - S. SEPIDAR, Z. A. ZURINA, Y. ROBIAH and M. AZHARI, Extraction of Oil from Jatropha Seeds- Optimization and Kinetics, *American Journal of Applied Sciences*, 6 (7) (2009) 1390 - 1395
- [27] - S. SULAIMAN, A. R. A. AZIZ, M. K. AROUA, Optimization and modeling of extraction of solid coconut waste oil, *Journal of Food Engineering*, 114 (2013) 228 - 234
- [28] - C. A. OSAGIEDE, O. O. AKERELE, S. E. OGBEIDE and J. O. ONAIFO, Mango Seeds Oil Extraction : Effects of Operating Variables, Kinetics and Thermodynamics Studies, *Nigerian Research Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 4 (1) (2019) 243 - 250

- [29] - S. M. SHAFAEÏ, A. A. MASOUMI, H. ROSHAN, Analysis of water adsorption of bean etchickpea during soaking using Peleg model. *Journal of the Saudi Society of Agriculture Sciences*, 15 (2016) 135 - 144
- [30] - A. S. ONDO-AZI, C. ELLA MISSANG and T. SILOU, Physicochemical Properties and Antioxidant Activity of Mixed Oil of Safou (*Dacryodes edulis* (G. Don) H.J. Lam) from Several, *Trees Journal of Food Research*, 9 (4) (2020) 50 - 59
- [31] - M. Y. LIAUW, F. A. NATAN, P. WIDIYANTI, D. IKASARI, N. INDRASWATI and F. E. SOETAREDJO, Extraction of neem oil (*Azadirachta indica* A. Juss) using n-hexane and ethanol: studies of oil quality, kinetic and thermodynamic, *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 3 (3) (2008) 49 - 54
- [32] - D. MASSAMBA, E. MATOUBA, G. ELENGA, J. GOMA MANIONGUI and T. SILOU, Mathematical Modelling of Microwave Drying of Safou Pulp, *Pakistan Journal of Nutrition*, 11 (6) (2012) 553 - 560