



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2003/07/28
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2004/02/12
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2005/01/28
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2003/002379
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2004/012496
(30) Priorités/Priorities: 2002/07/29 (10/206,792) US;
2002/07/29 (PCT/FR02/02715) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ A23L 1/30, C07D 307/36, C11B 7/00
(71) Demandeur/Applicant:
LABORATOIRES EXPANSCIENCE, FR
(72) Inventeurs/Inventors:
PICCIRILLI, ANTOINE, FR;
LEGRAND, JACQUES, FR
(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : PROCEDE D'OBTENTION D'UN INSAPONIFIABLE D'AVOCAT RICHE EN LIPIDES FURANQUES
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN AVOCADO UNSAPONIFIABLE RICH IN FURAN LIPIDS

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne un procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques qui comprend les étapes successives (1) de déshydratation contrôlée des avocats frais ou ayant subi des transformations préalables, (2) d'extraction de l'huile de fruits déshydratés, (3) d'un traitement thermique de l'huile extraite et d'une étape de concentration de l'huile en sa fraction insaponifiable ou alternativement, ces deux opérations pouvant être effectuées successivement dans cet ordre ou dans l'ordre inverse et enfin (4) une étape de saponification et d'extraction de l'insaponifiable.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
12 février 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/012496 A3(51) Classification internationale des brevets⁷ : A23L 1/30,
C07D 307/36, C11B 7/00(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002379

(22) Date de dépôt international : 28 juillet 2003 (28.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
PCT/FR02/02715 29 juillet 2002 (29.07.2002) FR
10/206,792 29 juillet 2002 (29.07.2002) US(71) Déposant : LABORATOIRES EXPANSCIENCE
[FR/FR]; 10, avenue de l'Arche, F-92400 Courbevoie
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PICCIR-
ILLI, Antoine [FR/FR]; 39, avenue des Etats-Unis,
F-78000 Versailles (FR). LEGRAND, Jacques [FR/FR];
Les Ferrettes, F-61290 Neuilly sur Eure (FR).(74) Mandataires : MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet
Regimbeau, 20, rue de Chazelles, F-75847 Paris Cedex 17
(FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour toutes les désignations

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 8 avril 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN AVOCADO UNSAPONIFIABLE RICH IN FURAN LIPIDS

(54) Titre : PROCEDE D'OBTENTION D'UN INSAPONIFIABLE D'AVOCAT RICHE EN LIPIDES FURANIQUES

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an avocado unsaponifiable rich in furan lipids. The inventive method successively consists in (1) a controlled dewatering of fresh avocados or pre-transformed avocados, (2) extracting dehydrated fruits oil, (3) heat treating the thus extracted oil and in concentrating it in the unsaponifiable fraction thereof, or alternatively, said two operations can be carried out in said order or in reverse. The stage (4) consists in saponifying and extracting the unsaponifiable.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques qui comprend les étapes successives (1) de déshydratation contrôlée des avocats frais ou ayant subi des transformations préalables, (2) d'extraction de l'huile de fruits déshydratés, (3) d'un traitement thermique de l'huile extraite et d'une étape de concentration de l'huile en sa fraction insaponifiable ou alternativement, ces deux opérations pouvant être effectuées successivement dans cet ordre ou dans l'ordre inverse et enfin (4) une étape de saponification et d'extraction de l'insaponifiable.



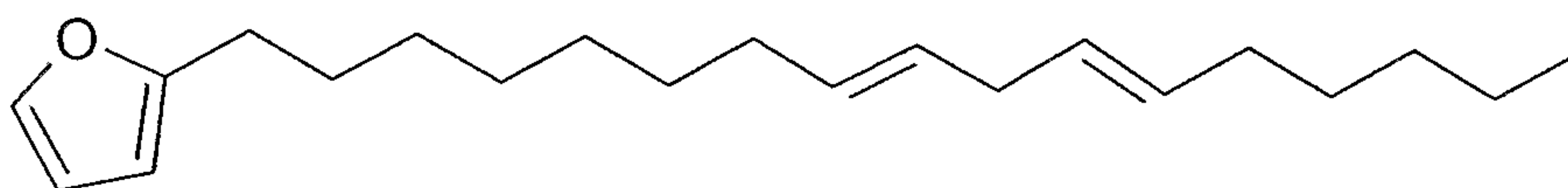
WO 2004/012496 A3

PROCEDE D'OBTENTION D'UN INSAPONIFIABLE D'AVOCAT RICHE EN
LIPIDES FURANIQUES

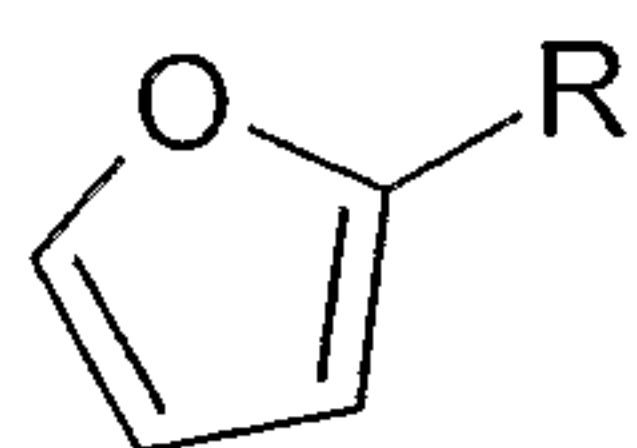
La présente invention concerne un procédé d'obtention
5 d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques.

L'avocat comprend de manière connue des lipides
particuliers de type furanique, dont le principal
composant est un furane linoléique :

10



Ainsi, « Par lipides furaniques d'avocat », on entend
15 selon l'invention les composants répondant à la formule :



dans laquelle R est une chaîne linéaire hydrocarbonée en
20 C₁₁-C₁₉ de préférence C₁₃-C₁₇ saturée ou comprenant une ou
plusieurs insaturations éthyléniques ou acétyléniques.
Ces lipides furaniques d'avocat ont été décrits notamment
dans Farines, M. et al, 1995, *J. of Am. Oil Chem. Soc.*
72, 473.

25

L'insaponifiable est la fraction d'un corps gras qui,
après action prolongée d'une base alcaline, reste
insoluble dans l'eau et peut être extraite par un solvant
organique. Cinq grands groupes de substances sont

présents dans la plupart des insaponifiables d'huiles végétales : hydrocarbures saturés ou insaturés, alcools aliphatiques ou terpéniques, stérols, tocophérols, les pigments caroténoïdes et xanthophiles.

5

Le brevet FR 91 08301 décrit un procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat à partir d'une huile d'avocat enrichie en l'une de ses fractions, dite H, correspondant en fait à ces mêmes lipides furaniques. La préparation d'un tel insaponifiable riche en lipides furaniques, dont la teneur peut varier de 30 à 60 %, est essentiellement conditionnée à un chauffage contrôlé des fruits frais, préalablement tranchés en fines lamelles, à une température comprise entre 80 et 120°C, et pendant une durée préférentiellement choisie entre 24 à 48 heures. Dans ce procédé, le traitement thermique peut être précédé de la déshydratation du fruit, mais de façon préférée, il est réalisé de façon concomitante au séchage du fruit. Ce traitement thermique permet après extraction, d'obtenir une huile d'avocat riche en lipides furaniques. Enfin, à partir de cette huile, l'obtention de la fraction insaponifiable est effectuée selon un procédé classique de saponification, complété d'une étape d'extraction liquide-liquide.

25

Ce procédé présente le premier inconvénient de devoir chauffer à une température relativement élevée, au moins égale à 80°C, pendant des temps assez longs, 1 à 2 jours, des lamelles de fruits riches en lipides aisément oxydables dans ces conditions. En outre, ce type de traitement thermique, entraîne dans les matières végétales alimentaires, des réactions secondaires de

30

dégradation bien connues de l'homme de métier, telles que les réactions de Maillard, à l'origine du brunissement non voulu des produits, et de l'apparition de flaveurs et d'arômes souvent désagréables.

5

Par ailleurs, ce type de traitement thermique, effectué sous air, sans inertage préalable, peut s'accompagner de modifications chimiques importantes, notamment en présence de substrats thermosensibles tels que les lipides (ex. acides gras insaturés) et leur fraction insaponifiable (ex. vitamine E). Ainsi, les processus thermiques vont favoriser la thermo-oxydation des substrats, les réactions radicalaires responsables de l'apparition de peroxydes, mais aussi de réactions de condensation intra ou intermoléculaires à l'origine de la formation de produits lourds.

De fait, la conjonction de ces processus secondaires non maîtrisés, peut conduire à une altération majeure des caractères organoleptiques des produits traités et à une profonde modification de leurs propriétés physico-chimiques. Enfin, ce type de procédé peut être à l'origine d'une baisse drastique du rendement en produit cible, en l'occurrence, les lipides furaniques, et nuire ainsi à la rentabilité globale du procédé.

Compte tenu de l'intérêt thérapeutique de l'insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques pour son action bénéfique et curative sur le tissu conjonctif, notamment dans les pathologies inflammatoires telles que l'arthrose, les parodontites et la sclérodermie, et de son coût élevé en général, il existe

donc un intérêt fort à préparer avec le meilleur rendement possible, des fractions insaponifiables d'huile d'avocat, riches en lipides furaniques et très appauvris en composés d'oxydation et de condensation.

5

La demanderesse a ainsi mis au point un procédé, permettant d'obtenir avec un rendement élevé, un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques, à savoir d'une teneur variant de 50 à 80%, présentant de
10 faibles teneurs en produits lourds et en peroxydes.

Ce procédé comprend les étapes successives suivantes :

- 15 (1) une étape de déshydratation contrôlée des avocats frais ou ayant subi des transformations préalables, réalisée à une température comprise entre -50°C et 75°C,
- (2) une étape d'extraction de l'huile des fruits déshydratés,
- 20 (3) une étape, alternativement,
 - a. de traitement thermique de l'huile extraite à une température pouvant varier de 80 à 150°C, éventuellement sous atmosphère inerte, puis d'une étape de concentration de l'huile en sa fraction
25 insaponifiable ou bien,
 - b. d'une étape de concentration de l'huile en sa fraction insaponifiable, puis d'un traitement thermique à une température pouvant varier de 80 à 150°C, éventuellement sous atmosphère inerte,
30 suivie
- (4) d'une étape de saponification et d'extraction de l'insaponifiable.

Par « avocat ayant subi des transformations préalables » on entend les co-produits issus des procédés d'extraction des huiles d'avocat frais, notamment ceux issus des
5 procédés dits de centrifugation. Ainsi, on peut notamment citer, à titre d' «avocat ayant subi des transformations préalables », i) les laits d'avocat obtenus par pressage des pulpes, ou encore ii) les produits de débourbage des pulpes partiellement déshuilées par centrifugation, sous-
10 produits généralement présents en sortie des passoires centrifuges, ou encore les culots de centrifugeuses produits au cours de la séparation.

D'autres sources d'avocat, que l'on fait entrer dans le terme « avocat ayant subi des transformations
15 préalables » peuvent encore être citées : Ainsi, les tourteaux d'avocat, co-produits lors de la pression à froid des fruits (frais ou séchés) ou de l'extraction liquide-solide de l'huile d'avocat de fruits frais ou séchés, à l'aide d'un solvant organique, peuvent aussi
20 constituer en l'état, une matière première alternative utilisable dans le cadre de la présente invention.

Enfin, bien que pauvres en huile, les noyaux d'avocat peuvent potentiellement constituer une source de lipides et être utilisés dans le cadre de la présente invention.
25

On entend plus généralement par déshydratation, effectuée à l'étape (1) du procédé, l'ensemble des techniques connues de l'homme de métier et qui permettent d'extraire l'eau d'un composé. Parmi ces techniques on peut citer le
30 séchage sous courant d'air chaud ou sous atmosphère contrôlée (ex. azote), à pression atmosphérique ou sous vide, en couche épaisse ou couche mince, mais encore le

séchage par micro-ondes, le séchage par pulvérisation, la lyophilisation et la déshydratation osmotique en solution (osmose directe) ou en phase solide (ex. séchage en sacs osmotiques).

- 5 Dans le cadre du présent procédé, pour des raisons de facilité de mise en œuvre industrielle et pour des raisons de coût, le séchage en séchoirs ventilés, en couche mince et sous courant d'air chaud, à une température comprise entre 70 et 75°C, pendant 8 à 36
- 10 heures est préféré.

L'étape (2) d'extraction peut être mise en œuvre par tout moyen connu de l'homme de métier, de préférence par une simple pression à froid ou grâce à un solvant à basse

15 température.

Selon la procédé de l'invention, l'étape de traitement thermique mise en œuvre à l'étape (3) a. ou b. peut se faire en présence ou non d'un catalyseur acide.

- 20 On entend par catalyseurs acides au sens large les catalyseurs minéraux et organiques dits homogènes tels que les acides chlorhydrique, sulfurique, acétique ou paratoluènesulfonique mais aussi, et de préférence, les catalyseurs solides hétérogènes tels que la silice,
- 25 l'alumine, les silices-alumines, les zircones, les zéolithes, les résines acides. On choisira en particulier les alumines acides de grandes surfaces spécifiques, c'est à dire au moins égales à 200 m²/g.

On préfère pour la mise en œuvre du procédé de

30 l'invention les catalyseurs de type alumines acides.

Avantageusement, on effectue ce traitement thermique sous un courant continu d'azote.

De préférence, la température de traitement thermique est comprise entre 80 et 130°C.

5

L'étape de concentration de l'étape (3)a. ou (3)b. peut être une cristallisation à froid ou une distillation moléculaire.

La distillation moléculaire peut être réalisée à une
10 température comprise entre 180 et 260°C en maintenant une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} mmHg.

Cette étape de distillation moléculaire de l'insaponifiable, est de préférence réalisée en utilisant un dispositif choisi parmi les distillateurs moléculaires
15 de type centrifuge et les dispositifs moléculaires de type à film raclé.

Les distillateurs moléculaires de type centrifuge sont connus de l'homme du métier. Par exemple, la demande EP 493 144 décrit un distillateur moléculaire de ce type.
20 D'une manière générale, le produit à distiller est étalé en couche mince sur la surface chauffée (surface chaude) d'un rotor conique tournant à grande vitesse. L'enceinte de distillation est placée sous vide. Dans ces conditions, il y a évaporation et non pas ébullition,
25 depuis la surface chaude, des constituants de l'insaponifiable, l'avantage étant que l'huile et l'insaponifiable (ces produits étant réputés fragiles) ne sont pas dégradés au cours de l'évaporation.

Les distillateurs moléculaires de type à film raclé, également connus de l'homme du métier, comprennent une
30 chambre de distillation dotée d'un racleur tournant, permettant l'étalement en continu sur la surface

d'évaporation (surface chaude) du produit à distiller. Les vapeurs de produit sont condensées par le biais d'un doigt réfrigéré, placé au centre de la chambre de distillation. Les systèmes périphériques d'alimentation et de vide sont très proches de ceux d'un distillateur centrifuge (pompes d'alimentation, pompes à vide à palette et à diffusion d'huile, etc.). La récupération des résidus et des distillats dans des ballons en verre, se fait par écoulement gravitationnel.

10

L'étape (4) de saponification de l'huile ou de l'extrait huileux peut être mise en œuvre en présence de potasse ou de soude en milieu alcoolique, de préférence éthanolique, suivie d'une ou plusieurs extraction(s). L'extraction par un solvant organique approprié (extraction liquide-liquide) en vue de séparer les savons d'acides gras et les composés insaponifiables, est particulièrement adaptée. Le solvant organique approprié peut être, par exemple choisi dans le groupe des alcanes, des alcanes halogénés, des solvants aromatiques, des éthers tels que le méthyltertiobutyl ether (MTBE) et de l'éther éthylique, ou tout autre solvant approprié non miscible avec la solution hydro-alcoolique. De préférence on choisira un alcane halogéné, en particulier le 1,2-dichloroéthane.

25

La solution d'extraction obtenue est de préférence ensuite centrifugée, filtrée puis lavée à l'eau pour éliminer les traces résiduelles d'alcalinité. Enfin, le solvant d'extraction est évaporé soigneusement pour récupérer l'insaponifiable. On peut également bien

30

entendu prévoir des opérations supplémentaires connues de l'homme du métier, telle qu'une étape de désodorisation.

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent
5 l'invention.

A partir d'un même lot d'avocats frais, d'un poids de net de 1000 kg, de la variété Fuerte et d'origine sud-africaine, on constitue 6 sous-lots de 50 kg chacun.

10

Exemple 1 / Procédé de traitement thermique poussé du fruit :

50 kg d'avocats frais, sont coupés en fines lamelles de 2
15 à 5 mm d'épaisseur, noyau compris, à l'aide d'un trancheur à disque. L'outil de séchage est une étuve thermo-régulée à courant d'air chaud. Les avocats tranchés sont répartis sur une épaisseur de 4 à 5 cm sur des clayettes étagées. La température de séchage est
20 fixée à 85°C, sa durée est quant à elle de 48 heures. Une fois séchés, les fruits sont broyés puis soumis à une pression à froid. Cette opération est réalisée sur une petite presse Komet de laboratoire. L'huile extraite est alors filtrée sur büchner, puis stockée sous azote à
25 l'abri de la lumière et de l'humidité.

L'huile obtenue est ensuite distillée dans un distillateur moléculaire à film râclé, de type Leybold KDL 4, à une température de 230°C et sous un vide de 10^{-3}
30 mm de mercure. Le rendement en distillat de cette opération est de 9,2 %.

Dans un réacteur en verre, équipé d'une agitation mécanique et surmonté d'un réfrigérant, le distillat obtenu est saponifié pendant 4 heures, à reflux, en présence de 175 g de potasse à 50% et 875 g d'éthanol. En 5 fin de réaction, le mélange est refroidi à 30°C, puis dilué par ajout d'eau déminéralisée. La solution hydro-alcoolique (SHA) obtenue est alors extraite à l'ampoule à décanter par le 1,2-dichloro éthane.

10 Les phases organiques sont alors rassemblées et séchées sur sulfate de sodium anhydre. La fraction insaponifiable dissoute est enfin récupérée après évaporation du solvant et séchage sous vide. Cette étape est effectuée dans un évaporateur rotatif, à 70°C, sous une vide de 1 mm de 15 mercure, pendant 2 heures. On récupère ainsi 126 g de fraction insaponifiable d'avocat, qui est alors stockée sous azote pour être analysée.

L'analyse physico-chimique et chromatographique de cette 20 fraction a donné les résultats suivants :

- Indice de peroxyde : 87,2 meq O₂/kg
- Indice de saponification : 12,3 mg KOH/g
- Résidu à l'incinération : 0,3 %

25

- Teneur en lipides furaniques : 49,2 %
- Teneur en alcools gras : 14,7
- Composés lourds : 22,3 %

30 Exemple 2 / Procédé de traitement thermique poussé de l'huile :

50 kg d'avocats frais, sont coupés en fines lamelles de 2 à 5 mm d'épaisseur, noyau compris, à l'aide d'un trancheur à disque. L'outil de séchage est une étuve thermo-régulée à courant d'air chaud. Les avocats
5 tranchés sont répartis sur une épaisseur de 4 à 5 cm sur des clayettes étagées. La température de séchage est fixée à 70°C, sa durée est quant à elle de 48 heures. Une fois séchés, les fruits sont broyés puis soumis à une pression à froid. Cette opération est réalisée sur une
10 petite presse Komet de laboratoire. L'huile extraite est alors filtrée sur Büchner, puis stockée sous azote à l'abri de la lumière et de l'humidité.

Cette huile est ensuite chauffée à 85°C, pendant
15 48 heures, sous un courant continu d'azote, dans un réacteur en verre équipé d'une agitation mécanique.

L'huile obtenue est ensuite distillée dans un distillateur moléculaire à film râclé, de type Leybold
20 KDL 4, à une température de 230°C et sous un vide de 10^{-3} mm de mercure. Le rendement en distillat de cette opération est de 9,4 %.

Dans un réacteur en verre, équipé d'une agitation
25 mécanique et surmonté d'un réfrigérant, 350 g de ce distillat sont saponifiés pendant 4 heures, à reflux, en présence de 175 g de potasse à 50% et 875 g d'éthanol. En fin de réaction, le mélange est refroidi à 30°C, puis dilué par ajout d'eau déminéralisée. La solution hydro-
30 alcoolique (SHA) obtenue est alors extraite à l'ampoule à décanter par le 1,2- dichloro éthane.

Les phases organiques sont alors rassemblées et séchées .

sur sulfate de sodium anhydre. La fraction insaponifiable dissoute est enfin récupérée après évaporation du solvant et séchage sous vide. Cette étape est effectuée dans un évaporateur rotatif, à 70°C, sous un vide de 1 mm de mercure, pendant 2 heures. On récupère ainsi 141 g de fraction insaponifiable d'avocat, qui est alors stockée sous azote pour être analysée.

L'analyse physico-chimique et chromatographique de cette fraction a donné les résultats suivants :

- Indice de peroxyde : 23,2 meq O₂/kg
- Indice de saponification : 11,3 mg KOH/g
- Résidu à l'incinération : 0,2 %

- Teneur en lipides furaniques : 57,6 %
- Teneur en alcools gras : 13,7
- Composés lourds : 14,3 %

Exemple 3 / Procédé de traitement thermique poussé du distillat :

50 kg d'avocats frais, sont coupés en fines lamelles de 2 à 5 mm d'épaisseur, noyau compris, à l'aide d'un trancheur à disque. L'outil de séchage est une étuve thermo-réglée à courant d'air chaud. Les avocats tranchés sont répartis sur une épaisseur de 4 à 5 cm sur des clayettes étagées. La température de séchage est fixée à 70°C, sa durée est quant à elle de 48 heures. Une fois séchés, les fruits sont broyés puis soumis à une pression à froid. Cette opération est réalisée sur une

petite presse Komet de laboratoire. L'huile extraite est alors filtrée sur bûchner, puis stockée sous azote à l'abri de la lumière et de l'humidité.

- 5 L'huile obtenue est ensuite distillée dans un distillateur moléculaire à film râclé, de type Leybold KDL 4, à une température de 230°C et sous un vide de 10^{-3} mm de mercure. Le rendement en distillat de cette opération est de 9,9 %.

10

Ce distillat est ensuite chauffé à 85°C, pendant 48 heures, sous un courant continu d'azote, dans un réacteur en verre équipé d'une agitation mécanique.

- 15 Dans un réacteur en verre, équipé d'une agitation mécanique et surmonté d'un réfrigérant, l'huile obtenue est saponifiée pendant 4 heures, à reflux, en présence de 175 g de potasse à 50% et 875 g d'éthanol. En fin de réaction, le mélange est refroidi à 30°C, puis dilué par
20 ajout d'eau déminéralisée. La solution hydro-alcoolique (SHA) obtenue est alors extraite à l'ampoule à décanter par le 1,2-dichloroéthane.

- Les phases organiques sont alors rassemblées et séchées
25 sur sulfate de sodium anhydre. La fraction insaponifiable dissoute est enfin récupérée après évaporation du solvant et séchage sous vide. Cette étape est effectuée dans un évaporateur rotatif, à 70°C, sous un vide de 1 mm de mercure, pendant 2 heures. On récupère ainsi 163 g de
30 fraction insaponifiable d'avocat, qui est alors stockée sous azote pour être analysée.

L'analyse physico-chimique et chromatographique de cette

fraction a donné les résultats suivants :

- Indice de peroxyde : 26,3 meq O₂/kg
- Indice de saponification : 10,7 mg KOH/g
- 5 - Résidu à l'incinération : 0,3 %
- Teneur en lipides furaniques : 62,2 %
- Teneur en alcools gras : 14,1
- Composés lourds : 13,2 %

10

Conclusions intermédiaires :

Tableau 1 : comparaison des différents procédés
d'obtention de la fraction insaponifiable d'avocat /

15 Influence de la nature du traitement thermique

Exemple	Variante (1)	Gain en Rendement (%) (1)	lipides furaniques (%) (2)	Composés lourds (%)	Indice de peroxyde (meq O ₂ /kg)
1	Chauffage poussé du fruit	-	49,2	22,3	87,2
2	Chauffage poussé de l'huile	+ 12 %	57,6	14,3	23,2
3	Chauffage poussé du distillat	+ 29 %	62,2	13,2	26,3

(1) Gain par rapport à l'exemple 1 choisi comme procédé
de référence

(2) Teneur en lipides furaniques de la fraction

insaponifiable obtenue

- 5 - Le procédé classique de chauffage poussé du fruit (exemple 1) conduit à un produit fortement oxydé ($I_p = 87,2 \text{ meq O}_2/\text{kg}$) et présente une teneur notable en composés lourds (22,3 %), composés issus des processus chimiques de condensation, activés par la température et la durée élevée du processus.
- 10 - Le procédé de chauffage poussé de l'huile, effectué sous atmosphère inerte, permet un gain notable de rendement (+ 12 % par rapport au procédé de référence de chauffage du fruit). Il conduit aussi à un produit moins oxydé (Indice de peroxyde < 30), moins chargé en
15 composés lourds (environ 14 % contre 22 % précédemment) et inversement plus riche en lipides furaniques (57 % contre 49%).
- 20 - Le procédé de chauffage du distillat offre quant à lui un meilleur rendement (+ 29%) et une forte teneur en lipides furaniques dans l'insaponifiable final (62 %). Par conséquent, le rendement global en lipides furaniques est donc fortement accru.

25 **Exemple 4 / Procédé de traitement thermique poussé du distillat en présence d'un catalyseur :**

50 kg d'avocats frais, sont coupés en fines lamelles de 2 à 5 mm d'épaisseur, noyau compris, à l'aide d'un
30 trancheur à disque. L'outil de séchage est une étuve thermo-régulée à courant d'air chaud. Les avocats tranchés sont répartis sur une épaisseur de 4 à 5 cm sur

des clayettes étagées. La température de séchage est fixée à 70°C, sa durée est quant à elle de 48 heures. Une fois séchés, les fruits sont broyés puis soumis à une pression à froid. Cette opération est réalisée sur une
5 petite presse Komet de laboratoire. L'huile extraite est alors filtrée sur bûchner, puis stockée sous azote à l'abri de la lumière et de l'humidité.

L'huile obtenue est ensuite distillée dans un
10 distillateur moléculaire à film râclé, de type Leybold KDL 4, à une température de 230°C et sous un vide de 10^{-3} mm de mercure. Le rendement en distillat de cette opération est de 9,9 %.

15 Ce distillat est ensuite chauffé à 85°C, pendant 2 heures, en présence de 5% d'alumine acide (catalyseur), sous un courant continu d'azote, et dans un réacteur en verre équipé d'une agitation mécanique.

20 Dans un réacteur en verre, équipé d'une agitation mécanique et surmonté d'un réfrigérant, le distillat traité thermiquement est filtré et saponifié pendant 4 heures, à reflux, en présence de 175 g de potasse à 50% et 875 g d'éthanol. En fin de réaction, le mélange est
25 refroidi à 30°C, puis dilué par ajout d'eau déminéralisée. La solution hydro-alcoolique (SHA) obtenue est alors extraite à l'ampoule à décanter par le 1,2-dichloroéthane.

30 Les phases organiques sont alors rassemblées et séchées sur sulfate de sodium anhydre. La fraction insaponifiable dissoute est enfin récupérée après évaporation du solvant

et séchage sous vide. Cette étape est effectuée dans un évaporateur rotatif, à 70°C, sous un vide de 1 mm de mercure, pendant 2 heures. On récupère ainsi 126 g de fraction insaponifiable d'avocat, qui est alors stockée sous azote pour être analysée.

L'analyse physico-chimique et chromatographique de cette fraction a donné les résultats suivants :

10

- Indice de peroxyde : 23,3 meq O₂/kg
- Indice de saponification : 11,3 mg KOH/g
- Résidu à l'incinération : 0,2 %

15

- Teneur en lipides furaniques : 71,5 %
- Teneur en alcools gras : 13,9
- Composés lourds : 5,2 %

20

Exemple 5 / Procédé de traitement thermique poussé du distillat en absence de catalyseur :

50 kg d'avocats frais, sont coupés en fines lamelles de 2 à 5 mm d'épaisseur, noyau compris, à l'aide d'un trancheur à disque. L'outil de séchage est une étuve thermo-réglée à courant d'air chaud. Les avocats tranchés sont répartis sur une épaisseur de 4 à 5 cm sur des clayettes étagées. La température de séchage est fixée à 70°C, sa durée est quant à elle de 48 heures. Une fois séchés, les fruits sont broyés puis soumis à une pression à froid. Cette opération est réalisée sur une petite presse Komet de laboratoire. L'huile extraite est

alors filtrée sur büchner, puis stockée sous azote à l'abri de la lumière et de l'humidité.

L'huile obtenue est ensuite distillée dans un distillateur moléculaire à film râclé, de type Leybold KDL 4, à une température de 230°C et sous un vide de 10⁻³ mm de mercure. Le rendement en distillat de cette opération est de 9,9 %.

10 Ce distillat est ensuite chauffé à 85°C, pendant 2 heures, sous un courant continu d'azote, et dans un réacteur en verre équipé d'une agitation mécanique.

Dans un réacteur en verre, équipé d'une agitation
15 mécanique et surmonté d'un réfrigérant, le distillat traité thermiquement est saponifié pendant 4 heures, à reflux, en présence de 175 g de potasse à 50% et 875 g d'éthanol. En fin de réaction, le mélange est refroidi à 30°C, puis dilué par ajout d'eau déminéralisée. La
20 solution hydro-alcoolique (SHA) obtenue est alors extraite à l'ampoule à décanter par le 1,2-dichloro éthane.

Les phases organiques sont alors rassemblées et séchées
25 sur sulfate de sodium anhydre. La fraction insaponifiable dissoute est enfin récupérée après évaporation du solvant et séchage sous vide. Cette étape est effectuée dans un évaporateur rotatif, à 70°C, sous un vide de 1 mm de mercure, pendant 2 heures. On récupère ainsi 17 g de
30 fraction insaponifiable d'avocat, qui est alors stockée sous azote pour être analysée.

L'analyse physico-chimique et chromatographique de cette fraction a donné les résultats suivants :

- Indice de peroxyde : 21,2 meq O₂/kg
- 5 - Indice de saponification : 10,1 mg KOH/g
- Résidu à l'incinération : 0,1 %

- Teneur en lipides furaniques : 70,1 %
- Teneur en alcools gras : 14,2 %
- 10 - Composés lourds : 3,2 %

Conclusion :

15 L'ajout d'un catalyseur alumine augmente drastiquement la vitesse de la transformation puisque à après 2 heures de traitement thermique on obtient 126 g d'insaponifiable contre à peine 17 g en absence d'alumine.

Contre-exemple / Procédé sans traitement thermique poussé 20 **du fruit ou de son huile optionnellement concentrée :**

50 kg d'avocats frais, sont coupés en fines lamelles de 2 à 5 mm d'épaisseur, noyau compris, à l'aide d'un trancheur à disque. L'outil de séchage est une étuve
25 thermo-régulée à courant d'air chaud. Les avocats tranchés sont répartis sur une épaisseur de 4 à 5 cm sur des clayettes étagées. La température de séchage est fixée à 65°C, sa durée est quant à elle de 72 heures. Une fois séchés, les fruits sont broyés puis soumis à une
30 pression à froid. Cette opération est réalisée sur une petite presse Komet de laboratoire. L'huile extraite est

alors filtrée sur büchner, puis stockée sous azote à l'abri de la lumière et de l'humidité.

5 L'huile obtenue est ensuite distillée dans un distillateur moléculaire à film râclé, de type Leybold KDL 4, à une température de 230°C et sous un vide de 10^{-3} mm de mercure. Le rendement en distillat de cette opération est de 9,1 %.

10

Dans un réacteur en verre, équipé d'une agitation mécanique et surmonté d'un réfrigérant, le distillat obtenu est saponifié pendant 4 heures, à reflux, en présence de 175 g de potasse à 50% et 875 g d'éthanol. En
15 fin de réaction, le mélange est refroidi à 30°C, puis dilué par ajout d'eau déminéralisée. La solution hydro-alcoolique (SHA) obtenue est alors extraite à l'ampoule à décanter par le 1,2-dichloroéthane.

20 Les phases organiques sont alors rassemblées et séchées sur sulfate de sodium anhydre. La fraction insaponifiable dissoute est enfin récupérée après évaporation du solvant sous vide et à basse température. Cette étape est effectuée dans un évaporateur rotatif, à 70°C, sous un
25 vide de 1 mm de mercure, pendant 2 heures. On récupère ainsi 105 g de fraction insaponifiable d'avocat, qui est alors stockée sous azote pour être analysée.

L'analyse physico-chimique et chromatographique de cette
30 fraction a donné les résultats suivants :

- Indice de peroxyde : 5,1 meq O₂/kg
 - Indice de saponification : 11,3 mg KOH/g
 - Résidu à l'incinération : 0,4 %
- 5 - Teneur en lipides furaniques : 5,2 %
- Teneur en alcools gras : 13,7
- Composés lourds : 31,2 %

10 **Conclusion :**

En l'absence d'une étape de chauffage poussé du fruit ou de l'huile qui résulterait de fruits non chauffés, la teneur en lipides furaniques de la fraction

15 insaponifiable d'avocat obtenue est extrêmement faible (largement inférieure à 10%).

20

25

30

Revendications

1. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques, caractérisé en ce qu'il comprend
5 les étapes successives suivantes :

- (1) une étape de déshydratation contrôlée des avocats frais ou ayant subi des transformations préalables, réalisée à une température comprise
10 entre -50°C et 75°C,
- (2) une étape d'extraction de l'huile de fruits déshydratés,
- (3) une étape, alternativement,
 - a. de traitement thermique de l'huile extraite à
15 une température pouvant varier de 80 à 150°C, puis d'une étape de concentration de l'huile en sa fraction insaponifiable ou bien,
 - b. d'une étape de concentration de l'huile en sa fraction insaponifiable, puis d'un traitement
20 thermique à une température pouvant varier de 80 à 150°C,
- (4) suivie d'une étape de saponification et d'extraction de l'insaponifiable.

25 2. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement thermique lors de l'étape (3) a. ou (3) b. est effectué en présence d'un catalyseur.

30

3. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon la revendication 2,

caractérisé en ce que le catalyseur est un catalyseur acide de type catalyseurs minéraux ou organiques homogènes choisis dans le groupe des acides chlorhydrique, sulfurique, acétique ou paratoluènesulfonique ou bien un catalyseur solide hétérogène choisi dans le groupe constitué par la silice, l'alumine, les silices-alumines, les zircons, les zéolithes et les résines acides.

10 4. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon la revendication 3, caractérisé en ce que le catalyseur est de type alumine acide, de surface spécifique au moins égale à 200 m²/g.

15 5. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la déshydratation de l'étape (1) est choisie parmi le groupe constitué par le séchage sous courant d'air chaud ou sous
20 atmosphère contrôlée, le séchage à pression atmosphérique ou sous vide, en couche épaisse ou couche mince, le séchage par micro-ondes, le séchage par pulvérisation, la lyophilisation et la déshydratation osmotique en solution ou en phase solide.

25

6. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon la revendication 5, caractérisé en ce que la déshydratation de l'étape (1) consiste en un séchage en séchoirs ventilés, en couche
30 mince et sous courant d'air chaud, à une température comprise entre 70 et 75°C, pendant 8 à 36 heures.

7. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'extraction de l'étape (2) est effectuée par une simple pression à
5 froid ou grâce à un solvant à basse température.

8. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipide furanique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'étape de
10 concentration de l'étape (3)a. ou (3)b. est une cristallisation à froid ou une distillation moléculaire.

9. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat selon la revendication 8, caractérisé en ce que la l'étape de
15 concentration est une distillation moléculaire qui est réalisée à une température comprise entre 180 et 260°C en maintenant une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} mmHg.

10. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat
20 riche en lipides furaniques selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la distillation moléculaire est mise en œuvre dans un dispositif choisi parmi les distillateurs moléculaires de type centrifuge et les dispositifs moléculaires de type à
25 film raclé.

11. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'étape (4)
30 de saponification de l'huile ou de l'extrait huileux est mise en œuvre en présence de potasse ou de soude en milieu alcoolique suivie d'une ou plusieurs

extraction(s).

12. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon la revendication 11,
5 caractérisé en ce que l'extraction a lieu par extraction liquide-liquide avec un solvant organique choisi dans le groupe des alcanes, des alcanes halogénés, des solvants aromatiques et des éthers.
- 10 13. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon la revendication 10, caractérisé en ce que le solvant organique pour l'extraction est le 1,2-dichloroéthane.
- 15 14. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon l'un quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il est suivi d'une étape de désodorisation.