



**TOGETHER**  
*for a sustainable future*

## OCCASION

This publication has been made available to the public on the occasion of the 50<sup>th</sup> anniversary of the United Nations Industrial Development Organisation.



**TOGETHER**  
*for a sustainable future*

## DISCLAIMER

This document has been produced without formal United Nations editing. The designations employed and the presentation of the material in this document do not imply the expression of any opinion whatsoever on the part of the Secretariat of the United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) concerning the legal status of any country, territory, city or area or of its authorities, or concerning the delimitation of its frontiers or boundaries, or its economic system or degree of development. Designations such as “developed”, “industrialized” and “developing” are intended for statistical convenience and do not necessarily express a judgment about the stage reached by a particular country or area in the development process. Mention of firm names or commercial products does not constitute an endorsement by UNIDO.

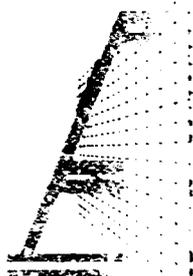
## FAIR USE POLICY

Any part of this publication may be quoted and referenced for educational and research purposes without additional permission from UNIDO. However, those who make use of quoting and referencing this publication are requested to follow the Fair Use Policy of giving due credit to UNIDO.

## CONTACT

Please contact [publications@unido.org](mailto:publications@unido.org) for further information concerning UNIDO publications.

For more information about UNIDO, please visit us at [www.unido.org](http://www.unido.org)



Centre de Recherche et de Formation  
en Chimie d'Extraction

1254  
11  
11  
11

20814

**ARCHIMEX**

**RAPPORT FINAL**

dans le cadre du projet XA/RWA/93.602

Groupe d'activité : J 13426

Contrat n° 93/147/AV

**AMELIORATION D'UN PROCEDE DE PURIFICATION**

**D'EXTRAIT DE PYRETHRINES**

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	p 5
1 HISTORIQUE DES TRAVAUX	p 6
2 METHODES ANALYTIQUES DE CONTROLE	p 7
2.1 TEST PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE	p 7
2.2 DOSAGE PAR COLORIMETRIE	p 9
2.3 DOSAGE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	p 11
2.4 COMPARAISON ET PRECISION DES RESULTATS	p 14
2.4.1 Comparaison des résultats	p 14
2.4.2 Précision des résultats	p 14
2.5 CONCLUSION	p 16
3 ETUDE DU PROCEDE CLASSIQUE D'EXTRACTION	p 17
3.1 ETUDE DU PROCEDE ACTUEL "MITCHELL COTTS" ( MC )	p 17
3.1.1 Bilan global	p 17
3.1.2 Les différentes opérations du procédé	p 18
3.1.3 Description du procédé	p 19
3.1.4 Commentaires sur le procédé	p 21
3.1.5 Vérification de la validation du procédé	p 22
3.2 ETUDE DE LA SIMPLIFICATION DU PROCEDE	p 25

3.2.1 Extraction par le méthanol	p 26
3.2.2 Autres solvants d'extraction	p 29
3.2.3 Elimination des cires	p 29
3.2.4 Décoloration	p 31
3.3 ESSAIS PILOTES AU LABO	p 38
3.3.1 Description du procédé retenu	p 39
3.3.2 Résultats du 1er essai	p 40
3.3.3 Résultats du 2ème essai	p 40
3.3.4 Conclusion de ces essais	p 41
3.4 EXTRAPOLATION AU NIVEAU DE L'USINE	p 49
3.4.1 Description du procédé	p 49
3.4.2 Planning de production	p 55
3.5 BILAN ECONOMIQUE	p 55
3.5.1 Investissements	p 55
3.5.2 Coûts de production	p 56
3.6 CONCLUSION	p 58
4 ETUDE DU PROCEDE PAR CO2 SUPERCRITIQUE	p 59
4.1 INTRODUCTION	p 59
4.2 L'EXTRACTION AU CO2 SUPERCRITIQUE	p 60
4.2.1 L'état supercritique	p 60
4.2.2 L'extraction par fluides supercritiques	p 60

4.2.3 Le CO2 supercritique	p 61
4.2.4 Principe de fonctionnement de l'installation d'Archimex utilisée pour les essais	p 61
4.2.5 Principe de fonctionnement d'une installation industrielle fonctionnant en continu	p 61
4.3 PLAN OPERATOIRE	p 63
4.4 RESULTATS ET COMMENTAIRES	p 65
4.4.1 Bilans de masse des essais d'extraction au CO2	p 65
4.4.2 Post-traitement des extraits CO2	p 69
4.4.3 Tests de qualité des extraits pâles	p 71
4.5 BILAN ECONOMIQUE	p 72
4.5.1 Etape de purification au CO2 supercritique	p 72
4.5.2 Etape de post-traitement	p 73
4.6 CONCLUSION	p 75
5 CONCLUSION GENERALE	p 76
ANNEXES	

## RESUME EN ANGLAIS

The works in Rwanda was designed to refine crude extract of pyrethrins and obtain a pale extract that meets the market requirements.

We examined the Mitchell Cotts' process corresponding to the existing plant and thus stressed the main difficulties : the counter-current extraction with methanol-water (80 : 20), the liquid-liquid extraction with hexane and the decolorization. This lead us to work out a programme to study the different parameters and operating conditions of extractions, in order to recommend a simpler process that can be operated in batches.

Our studies have shown that the refining could be simplified and improved by replacing the solution methanol-water (80 : 20) by pure methanol, the centrifugation by a filtration and the extraction liquid-liquid by an ordinary redissolution.

The parameters of decolorization have been specified to obtain a pale extract that meets the market requirements.

Moreover, we have conducted extraction tests with the liquid and supercritical CO<sub>2</sub> in order to recommend an industrial alternative.

Our experiments show that it is possible to obtain, with a 95% yield of pyrethrins, the quality of which is better than the commercial reference.

The economical study to purify 35 tons of crude extract/year by a continuous process gives the following results :

the production cost of the pale extract is 41-44 \$/Kg of pale extract (without the investment), obtained with a 90-95% yield of pyrethrins, which corresponds to about 40 Tons of 25% pyrethrins pale extract per year.

## INTRODUCTION

L'usine du Rwanda a été conçue pour purifier un extrait brut de pyréthrine et obtenir un extrait pâle répondant aux spécifications du marché.

Le procédé de Mitchell Cotts, auquel correspond l'installation existante, comporte des difficultés que notre étude doit résoudre.

Notre travail a consisté, d'abord à mettre au point une méthode analytique simple de contrôle de la production et de la qualité du produit fini, ensuite à étudier la simplification du procédé M.C. tout en conservant des rendements et des coûts similaires, décrire l'extrapolation de ce nouveau procédé au niveau industriel, en reprenant le matériel existant, et enfin à expérimenter et proposer une autre technique d'extraction, utilisant le CO<sub>2</sub> supercritique, qui présenterait l'avantage d'avoir une mise en œuvre simple.

## I. HISTORIQUE DES TRAVAUX

Notre contrat avec l'ONUDI a débuté le 22 octobre 93 (semaine 43).

L'étude bibliographique, aussitôt démarrée, a porté sur la recherche de brevets et de publications concernant les modes d'extraction et de purification, ainsi que sur les méthodes d'analyse pouvant être utilisées en contrôle de production.

Nous avons reçu le 8.11.93 (semaine 45) un descriptif du procédé de la part de M.Barthélémy, et le 15.11.93 (semaine 46) deux bidons de 5 kg chacun d'extrait brut (E.B.) venant de l'OPYRWA.

Les essais en laboratoire ont donc pu débiter semaine 46.

Le rapport intermédiaire a été expédié le 7.11.93 au siège de l'ONUDI.

Ensuite nous avons reçu les visites de M.Barthélémy les 29 et 30 .11.93 et de M.Sugavanam les 13 et 14 .12.93.

Puis réception d'un échantillon de standard d'extrait de pyrèthrum provenant du Pyrethrum Board du Kenya le 13.12.93, et le 28.12.93 un exemplaire du rapport final de 86 de " Mitchell Cotts ", avec les méthodes de contrôle des spécifications.

Le projet de rapport final a été expédié semaine 51.

Enfin, nous avons reçu un échantillon d'un lot commercial représentatif venant de MGK le 29.1.94.

Le rapport final a été expédié semaine 9.

## 2. METHODES ANALYTIQUES DE CONTROLE :

### 2.1 CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE :

Pour un contrôle rapide et qualitatif de la présence et de l'identification des pyréthrine, nous avons utilisé la chromatographie sur couche mince.

On peut distinguer, sous une lampe UV, sans utiliser de révélateurs, les tâches séparées des pyréthrine I et II.

Cette technique a permis de vérifier la bonne séparation des pyréthrine I et II par élution sur colonne de gel de Si ( voir la GLC ).

## CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE

**MATERIEL :** plaque de gel de silice 60F254 sur feuille d'aluminium - dimension 5 X 7,5 cm - épaisseur 0,2mm ( Ref MERCK 5549.0001 - Ref Prolabo 32 222 606 )  
Lampe U.V ( Ref Prolabo 05 372 042 )

**REACTIFS :** hexane ( qualité HPLC )  
acétate d'éthyle ( qualité HPLC )  
thymol

Préparation du solvant d'élution :

il s'agit d'un mélange d'hexane et d'acétate d'éthyle selon le rapport 9/1.

Préparation de la solution de thymol :

on dilue le thymol dans l'hexane pour obtenir une solution à 1 %

### MODE OPERATOIRE :

Dilution dans l'hexane de la prise d'essai pour obtenir une solution à environ 0,3 % de pyréthrinés.

Appliquer les dépôts ( 5  $\mu$ l ) sur la couche mince, à 1 cm du bord inférieur, en réservant le 1er dépôt pour le thymol. Celui-ci permettra de distinguer les pyréthrinés I et II par rapport aux autres constituants de l'échantillon. Mettre la plaque dans un bécher de 250 ml recouvert d'un verre de montre et dans lequel on aura versé auparavant le mélange d'élution. Faire l'élution sur une hauteur de 5 à 6 cm, puis sécher la plaque à l'air. Pour identifier les pyréthrinés, faire la lecture sous lampe UV, à 254 nm. Les tâches de pyréthrinés se situent en dessous de celle du thymol.

Rf obtenus :

thymol            Rf = 0,43

pyréthrinés I   Rf = 0,36

pyréthrinés II Rf = 0,20

# SCHEMA OPERATOIRE DU DOSAGE DE LA PYRETHRINE PAR SPECTROPHOTOMETRIE.

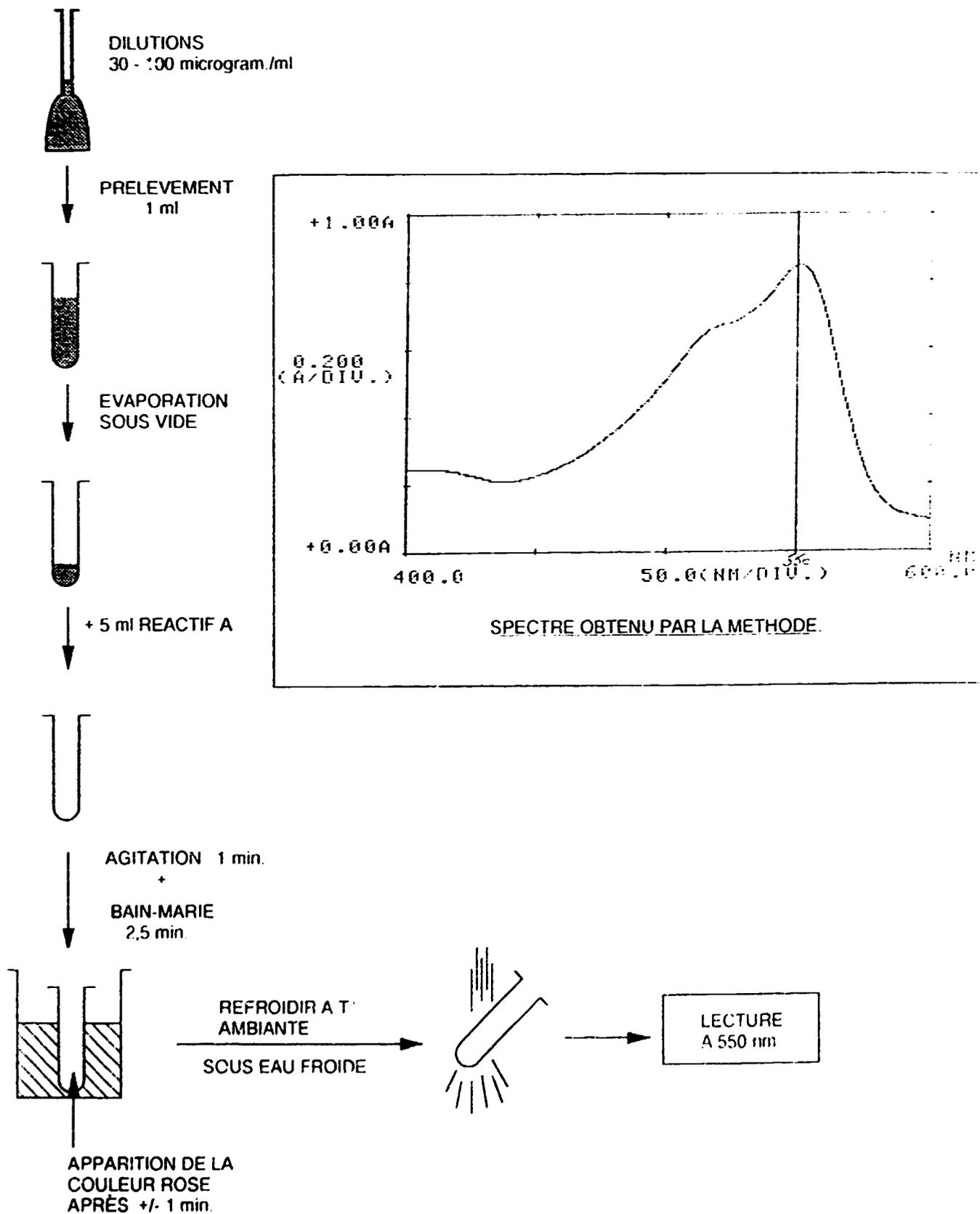


Fig. 2.2.1.

## 2.2 DOSAGE PAR COLORIMETRIE : ( voir Fig 2.2.1 )

En ce qui concerne les dosages quantitatifs, nous avons commencé par utiliser la méthode de Williams, publiée en 1956, et reprise par N. Baba en 1972.

Il s'agit d'une réaction colorée avec l'acide orthophosphorique dans l'acétate d'éthyle.

La réaction est spécifique des pyréthrines I et II et développe une couleur rose mesurée à 550 nm.

Au début de notre étude, nous avons utilisé la courbe d'étalonnage publiée par N. Baba pour calculer les teneurs de nos différentes solutions, en attendant de recevoir un standard d'extrait pâle pour référence. Après réception de celui-ci, nous avons établi une droite d'étalonnage qui coïncide parfaitement avec celle publiée par N.Baba. L'échantillon standard du Pyrèthrum Board, d'après un circuit d'analyse de 1992 ( voir Pyrèthrum Post Vol 18 N°4 Dec 92 p 121-125 ) a la composition suivante : 19,42 % en pyréthrines I + II ( 10,79 % pour les I et 8,63 % pour les II - ratio I / II = 1,25 )

Plus simple et plus rapide à mettre en oeuvre que la méthode titrimétrique de l'AOAC, le dosage par colorimétrie pourra être utilisé en contrôle de production par l'OPYRWA.

## DROITE D'ETALONNAGE

Quantité de Pyrétrines (microgrammes)	Absorbance à 550 nm (réf : réact. A)
7.8	0.018
15.63	0.056
19.54	0.071
39.07	0.155
58.61	0.231
70.33	0.275
78.15	0.31
97.68	0.39
117.22	0.426
156.29	0.6
195.37	0.749

Tab. 2.2.1.

**DROITE D'ETALONNAGE :  $Q(\text{Pyr}) = 0.21 + 260 \text{ ABS}$**

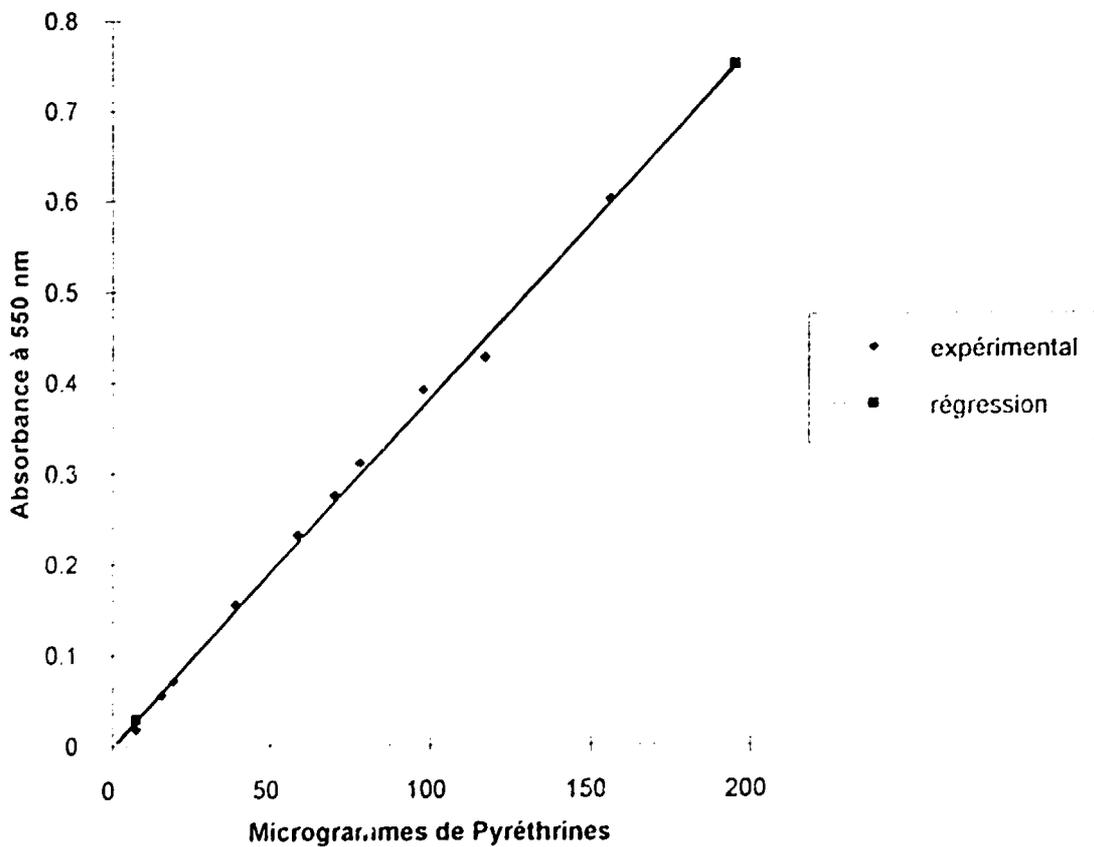


Fig. 2.2.2.

## METHODE DE DOSAGE PAR COLORIMETRIE

**REACTIFS :** solvant d'extraction : hexane ou MeOH ( qualité HPLC )  
acide orthophosphorique à 85 %  
acétate d'éthyle ( qualité technique )

### DROITE D'ETALONNAGE :

Lorsque nous avons reçu le standard d'extrait pâle, nous avons procédé au tracé d'une courbe d'étalonnage. ( voir Tab 2.2.1 et Fig 2.2.2 ) pour des quantités de pyréthrinés allant de 8 à 200 µg. Le calcul de la droite de régression donne un coefficient de corrélation de 99.8 %.

L'équation de cette droite permet de calculer la quantité de pyréthrinés présente :

$$Q. \text{ de pyr. en } \mu\text{g} = ( 0.21 + 260 \times \text{abs} ) \times \text{facteur de dilution}$$

### PREPARATION DES SOLUTIONS :

#### *Réactif A :*

Mettre en solution l'acide orthophosphorique et l'acétate d'éthyle dans le rapport 4/1.

#### *Solutions à doser :*

Diluer les solutions dans le solvant d'extraction pour obtenir des concentrations en pyréthrinés de 20 à 100 µg / ml.

### MODE OPERATOIRE :

Prélever 1 ml de la solution à doser dans un tube à essai et évaporer avec précaution le solvant sous vide. Ajouter au résidu 5 ml du réactif A. Agiter énergiquement pendant 1 mn pour mettre le résidu en solution, et plonger le tube à essai dans un bain-marie bouillant pendant 2,5 mn. Une coloration rose apparaît. Refroidir rapidement la solution sous eau froide et faire la lecture au spectrophotomètre à 550 nm dans une cuve en verre de 1 cm, avec dans la cuve de référence le réactif A.

Vérifier journallement l'étalonnage avec une solution étalon de standard d'extrait pâle à 100 µg/ml de pyréthrinés.

**CHROMATOGRAMMES :**

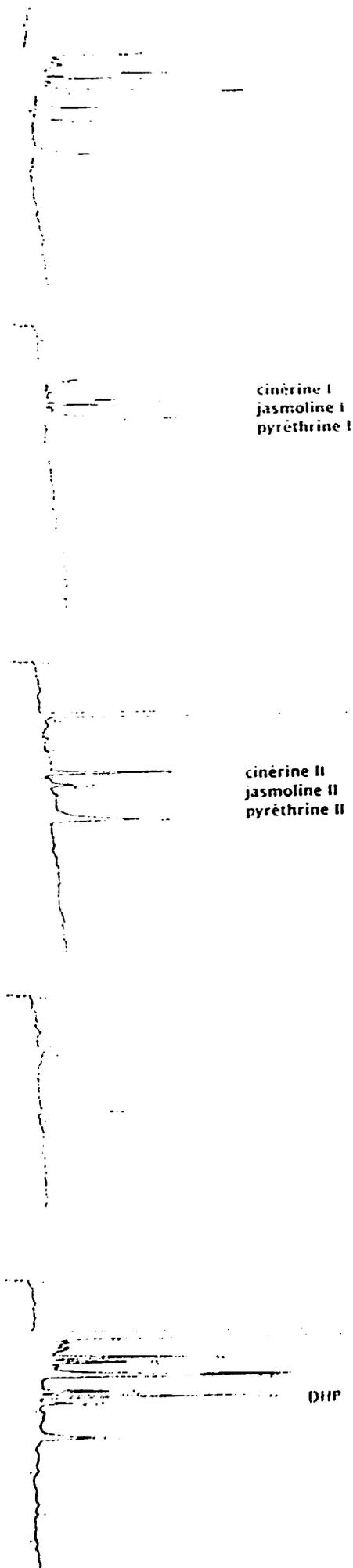
Solution du standard du Pyrèthrum  
Board 1 g / 5 ml hexane

Solution des pyrèthrines I  
isolées sur gel de silice

Solution des pyrèthrines II  
isolées sur gel de silice

Solution de l'étalon interne  
Dicyclohexyl phtalate ( DHP )

Solution du standard Pyr.Board  
+ le DHP



### 2.3 CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE :

Après avoir reçu le standard d'extrait pâte, nous avons pu étudier une deuxième méthode de dosage. Nous avons choisi de travailler par chromatographie en phase gazeuse puisque cette méthode a été acceptée par l'AOAC en 1982.

De cette méthode, nous avons repris l'étalon interne, le dicyclohexyl phtalate (DHP), et le même calcul par mesure des hauteurs de pic ( et non par mesure des surfaces, ceci pour éviter les erreurs dues à la présence éventuelle d'un pic en épaulement de celui de la pyréthrine I d'après V.J.Meinen et D.C.Kassera - J.AOAC Vol 65 N°2, 1982 p249-255 )

Par contre, nous avons du adapter les paramètres opératoires de la GLC à notre appareil qui utilise des colonnes capillaires.

Une fois le chromatogramme obtenu, il a fallu identifier qualitativement les différents pics des pyréthrines et il faut rappeler qu'il y a trois produits différents par groupe de pyréthrines ( voir ci-contre et ANNEXE III ). Pour cela, nous avons procédé à une séparation des deux groupes de pyréthrines par élution sur une colonne de gel de silice avec un suivi par CCM sur chaque éluat. Pour cette séparation, nous avons travaillé sur 1 ml de solution A (voir p 12 ) et un volume de 10 ml de gel de silice ( Ref MERCK : 15111 - Prolabo : 27 607 293 ). L'élution a été faite avec le même éluant utilisé pour la CCM et fractionné par 10 ml. Chaque éluat a été ensuite chromatographié sur couche mince. Nous avons pu ainsi isoler les pyréthrines I dans la 2ème fraction et les pyréthrines II dans la 4ème fraction. Ensuite ces fractions ont été injectées en GLC et nous avons pu ainsi identifier les pics des différentes pyréthrines dans nos chromatogrammes.

## MODE OPERATOIRE DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

### MATERIEL :

Hewlett-Packard : HP 5890A série II

détecteur : ionisation de flamme ( FID )

injecteur avec diviseur ( Split )

intégrateur HP 3394A

Colonne capillaire : HT 5 de chez SGE ( phase non polaire )

diamètre intérieur : 0,22 mm

longueur : 25m

### CONDITIONS OPERATOIRES :

Gaz vecteur : Hélium débit 1,7 ml/mn

températures : injecteur 280°C

détecteur 300°C

colonne 280°C

volume injecté : 1 µl

durée du chromatogramme : 10 mn

### PREPARATION DES SOLUTIONS

-*Solution A* : solution de l'extrait standard du Pyréthrum Board

Peser exactement environ 1 g d'étalon dans 5 ml d'hexane

- *Solution B* : solution de l'étalon interne

Préparer une solution à 0,5 % en DHP dans l'hexane ( DHP : Ref ALDRICH N° 30615-0 )

-*Solution étalon* : mélanger à 50 / 50 les solutions A et B

-*Solution à doser* : préparer une solution à environ 4 % en pyréthrines I + II dans l'hexane. Mélanger à 50 / 50 une partie de cette solution avec la solution B de l'étalon interne

### METHODE DE CALCUL :

Injecter chaque solution avec et sans étalon interne, pour vérifier l'absence ou non d'un pic parasite ; en tenir compte pour la mesure de la hauteur du pic de l'étalon interne. Mesurer la hauteur des pics, des pyréthrines et de l'étalon interne. Additionner celles des pics des pyréthrines.

Soit :

-Rhe = rapport de la somme des hauteurs des pics des pyréthrinés sur la hauteur du pic du DHP dans la solution étalon

-Rhs = rapport de la somme des hauteurs des pics des pyréthrinés sur la hauteur du pic du DHP dans la solution à doser

-Rce = rapport de la concentration des pyréthrinés sur celle du DHP dans la solution étalon

-Cei = concentration du DHP dans la solution à doser en % P/V

Calcul de la concentration des pyréthrinés en % P/V dans la solution à doser :

$$C\% \text{ P/V} = Rhs \times (Rce/Rhe) \times Cei$$

## 2.4 COMPARAISON ET PRECISION DES RESULTATS :

### 2.4.1 COMPARAISON DES RESULTATS :

Après avoir fait la mise au point de la méthode de dosage par chromatographie en phase gazeuse, nous avons comparé les deux méthodes de dosage sur quelques échantillons que nous possédions.

Nous avons pris le standard d'extrait pâle à 19,42 % en pyréthrinés comme étalon.

Résultats obtenus :

Echantillon	Extrait CO <sub>2</sub>	Bombe insecticide	Extrait au MeOH	Extrait brut Opyrwa
GLC	80,8 %	0,50 %	62,3 %	30,6 %
Colorimétrie	77,5 %	0,52 %	63,7 %	30,5 %

Tab 2.4.1.1

Ces résultats nous ont paru suffisamment corrects pour admettre l'équivalence des deux méthodes. Par la suite nous nous efforcerons de continuer à les utiliser toutes les deux, mais en privilégiant la méthode par GLC qui est plus facile à mettre en oeuvre.

### 2.4.2 PRECISION DES RESULTATS :

Il faut rappeler qu'il est très difficile de doser les pyréthrinés du fait que l'on ne trouve, pour étalon, que des mélanges dosés, partiellement purifiés. Par ailleurs, le dosage doit prendre en compte la totalité des 6 pyréthrinés. Or chacune d'elle peut répondre différemment à la méthode utilisée. De plus, leurs proportions relatives peuvent varier d'un échantillon à l'autre et être très différentes du standard utilisé. Enfin, l'instabilité des pyréthrinés à la lumière et à la chaleur contribue également à la difficulté et influe sur la précision de la méthode.

Le titre du standard que nous avons utilisé a été déterminé par un circuit d'analyse publié en 1992 dans le "Pyrethrum Post" ( 18(4)p 121-125). La précision donnée sur le titre en pyréthrine est de 1,18 %.

Voici les résultats qui ont été publiés :

	AOAC titration	PBK red.mercur.	HPLC (dont 1 par GLC )	UV
nbre de labos	15	8	11	4
M : moyenne	19,56 %	20,86	20,28 %	20,88
ET : écart-type	0,23%	0,24%	0,33%	0,03%
ET / M	1,18%	1,15 %	1,63 %	0,14 %
écart max. entre 2 labos	9,5%	5,2 %	17,3 %	0,7 %

Tab 2.4.2.1

Ces résultats montrent très bien la difficulté de doser les pyréthrine et ne permettent pas d'espérer une grande précision.

En ce qui concerne la colorimétrie, Williams, dans un article de l'AOAC ( Vol 39 N° 38 p 872-879 1956 ) annonce une précision de l'ordre de 3 à 6 % relatifs. Nous pouvons reprendre ces chiffres et admettre les résultats par colorimétrie à plus ou moins 5 % relatifs.

En ce qui concerne le dosage par GLC, un circuit d'analyse effectué pour valider la méthode auprès de l'AOAC donne les résultats suivants : ( V.J.Meinen et D.C.Kassera J.AOAC Vol N° 2 1982 p 249-255)

	1er échant.	2ème échant.
nbre de labos	21	21
M : moyenne	84,7 %	82,2 %
ET : écart-type	1,15%	1,35%
ET / M	1,36%	1,64 %
écart max entre 2 labos	6,1 %	7,5 %

Tab 2.4.2.2

En routine, la précision sera moins grande que lors d'un circuit d'analyse, et nous retiendrons également comme précision pour la GLC une valeur de 5 % relative.

## 2.5 CONCLUSION :

Les deux méthodes décrites ci-dessus donnent des résultats équivalents. La méthode colorimétrique peut être utilisée en contrôle de routine de production et en titration du produit fini. La précision des résultats pour ces deux méthodes est de 5 % relatifs. Ce qui donne pour l'extrait brut un résultat de  $31 \% \pm 1,6 \%$ , et pour l'extrait pâle un résultat de  $25 \% \pm 1,3 \%$ .

### 3 ETUDE DU PROCEDE CLASSIQUE D'EXTRACTION

#### 3.1. ETUDE DU PROCEDE ACTUEL "MITCHELL COTTS"

Ce qui va suivre ( 3.1.1 à 3.1.4 ) est l'interprétation de ce que nous avons pu lire dans les documents non datés que l'on nous a remis : "le raffinage de l'extrait de pyréthrinés" ( 3ème édition de Mitchell Cotts Chem.) et décrivant le procédé de l'usine de l'Opyrwa.

En purifiant l'extrait brut de pyréthrinés, le but recherché est double :

- concentrer en pyréthrinés
- décolorer l'extrait

#### 3.1.1 BILAN GLOBAL

L'installation est prévue pour travailler 250 jours par an avec trois équipes par 24 h.

La matière première provient de l'unité d'extraction de pyréthrinés existante ( capacité : 3.000 T de fleurs sèches par an ).

Le produit fini purifié se présente sous forme d'une solution de pyréthrinés à 25 % dans le kérosène, la teneur en pyréthrinés dans la matière sèche étant au moins de 60 % ( voir spécifications en Annexe I ).

Bilan journalier prévu :

- Entrée :

500 kg d'extrait brut à 31 % de pyréthrinés

$500 \text{ kg} \times 0,31 = 155 \text{ kg}$  de pyréthrinés.

- Sortie :

Taux de récupération en pyrethrines : 94 %.

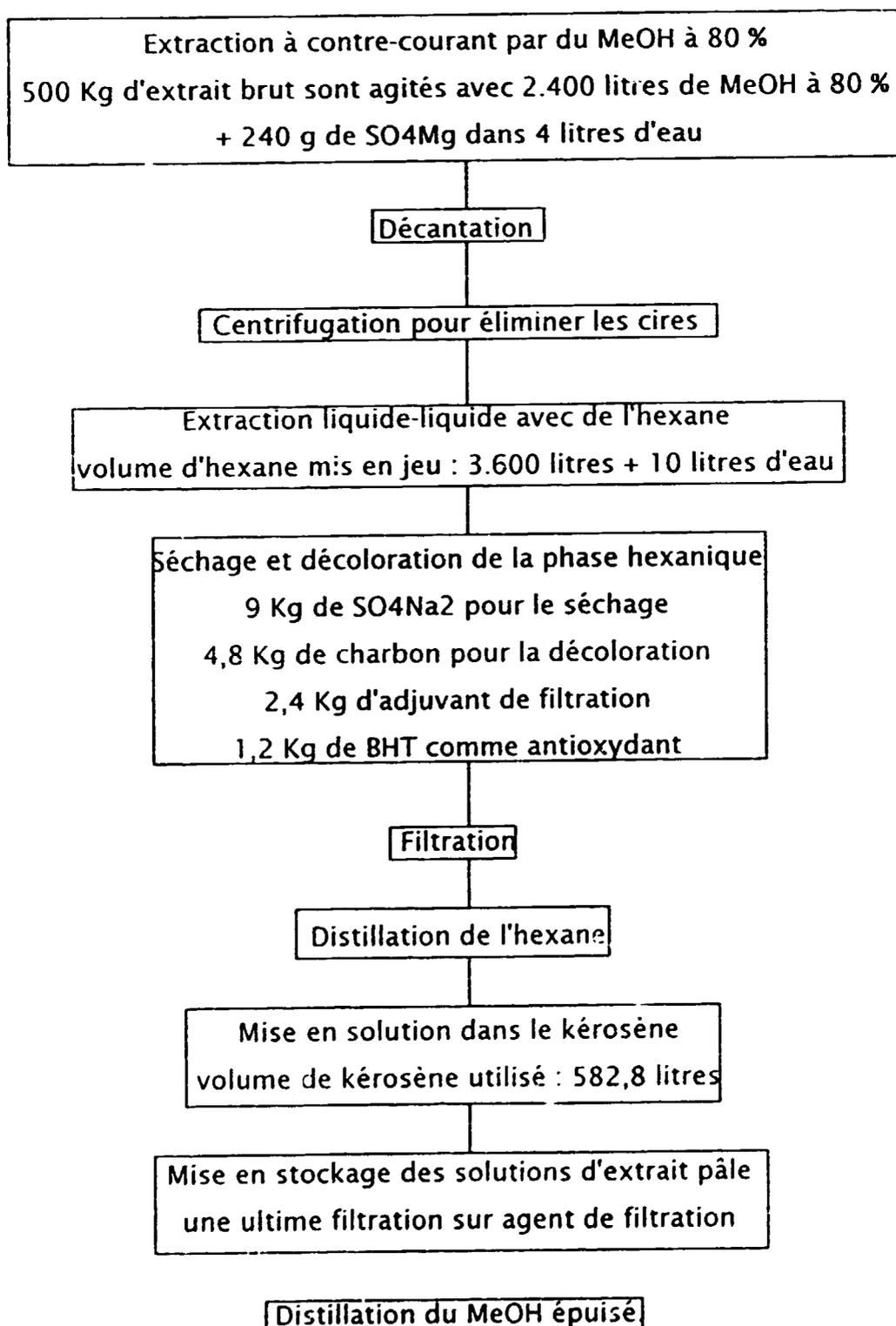
$155 \times 0,94 = 145,7 \text{ kg}$  de pyréthrinés

$145,7 / 0,60 = 242,8 \text{ kg}$  d'extrait pâle, soit 582,8 Kg d'extrait pâle à 25 %.

### 3.1.2 LES DIFFERENTES OPERATIONS DU PROCEDE

#### MITCHELL COTTS

Pour un lot journalier de 500Kg d'EB :



### 3.1.3 DESCRIPTION DU PROCÉDE

#### 3.1.3.1 EXTRACTION PAR LE MEOH A 80 % :

L'extraction se fait à contre-courant dans 4 cuves en série. L'extrait brut s'appauvrit en passant d'une cuve à l'autre, alors que le solvant s'enrichit en suivant le chemin inverse. Un gradient de température existe d'une extraction à l'autre. Les 2 dernières se font en chauffant (50 et 45°C), et en refroidissant pour les deux premières (32 et 25°C). Dans chaque cuve, la durée d'agitation est de 1/2 h, puis la solution est laissée à décanter pendant 2 h avant d'être transférée dans la cuve suivante ou dans la cuve de stockage, par pompage du surnageant.

Une fois l'extrait brut épuisé, il est stocké avant destruction, après récupération du MeOH restant par distillation.

Quant à la solution méthanolique d'extraction, elle est envoyée dans 2 cuves de stockage avant d'être centrifugée.

La clarification de la solution se fait à 1250 l/h max. ( donnée du fournisseur ) dans une centrifugeuse Westfalia (réf. TA 7-02-506). La solution claire est stockée avant l'extraction liquide-liquide, le solide résiduel étant renvoyé, avec le lot suivant d'extrait brut, à l'extraction.

#### 3.1.3.2 EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE PAR L'HEXANE :

L'extraction se fait à contre-courant dans deux extracteurs Graesser montés en série ( 9500 l ). Ils sont alimentés en continu par l'intermédiaire de deux petites cuves maintenues pleines et montées en charge sur les 2 circuits. Les débits sont réglés à l'aide de rotamètres manuels.

Débit de la solution méthanolique : 600 l/h

Débit de l'hexane : 900 l/h

De l'eau est ajoutée dans les extracteurs au débit de 2,5 l/h. A la sortie, la solution méthanolique épuisée est envoyée directement dans une colonne à distiller pour éliminer l'hexane résiduel, puis est stockée.

De son côté, la solution hexanique passe dans une colonne de lavage à l'eau pour enlever le Méthanol restant, puis est stockée.

### 3.1.3.3 SECHAGE-DECOLORATION DE LA SOLUTION HEXANIQUE

L'opération se fait par petit lot d'environ 300 l en deux phases. D'abord, on ajoute le  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , 800 g, pour sécher la solution avec une agitation de 5 mn. Ensuite sont chargés dans la cuve 400 g de charbon actif, 200 g d'agent de filtration, 100 g d'antioxydant. On agite pendant 10 mn pour déccierer la solution, qui passe ensuite à travers un filtre clos pour être stockée.

### 3.1.3.4 DISTILLATION DE L'HEXANE

On cherche à obtenir une teneur résiduelle en hexane de 2 % max. dans l'extrait pâle. Pour cela, on distille l'hexane en continu dans 2 colonnes montées en série. Le débit à l'entrée est de 1.000 l/h. La première travaille avec un vide de 175 torr, la deuxième avec un vide plus poussé de 75 torr.

### 3.1.3.5 MISE EN SOLUTION DE L'EXTRAIT PALE

Les lots d'une semaine sont mélangés et agités avec le kérosène pour atteindre environ 4500 Kg de solution à 25 % en pyréthrine. 5 Kg d'agent de filtration sont ajoutés au mélange. La solution ainsi obtenue passe à travers un filtre-presse avant d'être mise en fût.

### 3.1.3.6 DISTILLATION DU METHANOL

Le Méthanol épuisé est distillé en continu en deux phases. On enlève d'abord les dernières traces d'hexane, puis on distille le méthanol au débit de 600 l/h, pour être recyclé à l'extraction suivante.

### 3.1.4 COMMENTAIRES SUR LE PROCÉDE

Les difficultés rencontrées dans ce procédé viennent des opérations déterminantes que sont, l'extraction par le MeOH à 80 %, l'extraction liquide-liquide à l'hexane, et la décoloration. Le schéma et les paramètres choisis pour ces opérations impliquent une installation trop complexe à maîtriser.

#### 3.1.4.1 EXTRACTION PAR LE MEOH A 80 %

La présence des 20 % d'eau dans le solvant permet de faire une extraction plus sélective des pyréthrine. Mais leur solubilité s'en trouve diminuée et il faut effectuer 4 extractions successives pour obtenir un rendement global intéressant. Pour avoir une productivité suffisante, cela oblige à travailler à contre-courant avec 4 cuves dont l'utilisation interdépendante est difficile à orchestrer.

De même, l'utilisation d'une centrifugeuse pour séparer la solution méthanolique des cires précipitées, permet de travailler en continu, mais demande des réglages précis à surveiller en permanence.

Une première simplification serait de modifier les paramètres de l'extraction pour n'avoir qu'une ou deux extractions dans une seule cuve, et de remplacer la centrifugation par une simple filtration.

#### 3.1.4.2 EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE A L'HEXANE

Ici, la difficulté vient plus de l'installation que du procédé lui-même. En effet, la phase hexanique se sépare facilement de celle du méthanol.

L'installation est prévue pour marcher en continu. L'utilisation de cuves-tampons en charge aux entrées des extracteurs permet un réglage stable des débits. Par contre, la mise en route et la surveillance de l'opération est rendue très difficile par le traitement dans la continuité des deux solutions aux sorties des extracteurs ( la distillation de l'hexane

résiduel dans le méthanol épuisé d'une part, et le lavage à l'eau de l'hexane enrichi d'autre part ).

Une deuxième simplification serait de remplacer l'extraction liquide-liquide par une simple redissolution de l'extrait méthanolique après distillation, si la qualité de celui-ci le permet. Sinon, on pourra toujours passer par une phase de stockage des solutions avant les opérations suivantes aux sorties des extracteurs.

### 3.1.4.3 DECOLORATION DE LA SOLUTION HEXANIQUE

Ce troisième point est important puisqu'il doit permettre à l'extrait pâle de répondre aux spécifications sur la couleur.

La décoloration peut se faire, soit sur la solution méthanolique, soit en deux temps, d'abord sur la solution méthanolique, puis hexanique, ou enfin sur la solution hexanique seule.

Le choix doit se faire par l'étude des paramètres classiques de la décoloration.

### 3.1.4.4 REMARQUE

Nous avons essayé d'établir un diagramme de temps des différentes opérations, bien qu'ayant des informations incomplètes.

Celui-ci nous montre une durée de 30 h environ pour purifier un lot d'extrait brut, en travaillant avec 3 équipes de 8 h, ou de 4 jours pour une seule équipe de 8 h.

Etant donné l'instabilité des pyréthrine, la durée de la purification d'un lot peut influencer sur le rendement, à moins que l'addition d'antioxydant dès le début du procédé permette d'y pallier, ce qui n'apparaît pas dans la description du procédé Mitchell Cotts.

### 3.1.5 VERIFICATION DE LA VALIDATION DU PROCEDE ACTUEL

Comme il est impossible de reproduire en labo l'extraction à contre-courant par le MeOH à 80 %, nous avons choisi de faire simplement 4

## VALIDATION DU PROCÉDÉ.

Extrait brut = 25 g à 26%
Qu. pyréthrinés = 6,5 g

▼

EXTRACTION MeOH 80 %				
Quantité de pyréthrinés extraites (g)				
n°1	n°2	n°3	n°4	résidu
1,68	1,63	0,75	0,73	1,45

▼

EXTRACTION HEXANE				
Quantité de pyréthrinés extraites (g)				
1/4 h	1/2 h	3/4 h	1 h	résidu MeOH
1,13	1,35	1,31	1,26	0

▼

DECOLORATION	
Qu. pyr. (g)	1,19 g
Abs 420 nm	0,067

RENDEMENT :	
EXTRACTION MeOH 80 %	: 73,7 %
EXTRACTION HEXANE (1/2 h)	: 80,4 %
DÉCOLORATION	: 94,4 %
DISTILLATION HEXANE	: 90,8 %
<b>RENDEMENT GLOBAL</b>	<b>: 50,8 %</b>

▼

DISTILLATION DE L'HEXANE	
Qu. Ext.sec	1,4 g
Qu. pyr. (g)	1,08 g

Tab. 3.1.5.2.1.

extractions successives sur une même prise d'essai, avec du solvant neuf à chaque fois. Le rendement de chaque extraction est calculé.

Pour poursuivre la purification, nous n'avons utilisé que la solution méthanolique récupérée à la première extraction. Celle-ci étant la plus concentrée en pyréthrine, elle est la plus proche de la solution obtenue industriellement.

En ce qui concerne l'extraction liquide-liquide à l'hexane, comme nous n'en connaissons pas la durée, nous avons suivi son rendement en fonction du temps. Le reste du procédé de purification ne pose pas de problèmes particuliers.

#### 3.1.5.1 CONDITIONS OPERATOIRES :

Nous avons travaillé à partir d'une prise d'essai de 25 g d'E.B ( titre : 26 % en pyréthrine ).

Les 4 extractions ont été faites par 120 ml de MeOH à 80 %, à 50° C, en présence à chaque fois de 12 mg de SO<sub>4</sub>Mg.

Pour l'extraction liquide-liquide, nous avons utilisé 180 ml d'hexane.

La solution hexanique a été lavée par 2 x 10 ml d'eau pour éliminer le méthanol.

Ensuite, pour le séchage et la décoloration, les quantités de réactifs utilisées sont dans les proportions décrites dans le procédé ( voir en 3.1.2 )

#### 3.1.5.2 RESULTATS OBTENUS : ( voir Tab 3.1.5.2.1 )

Le rendement de l'extraction par le MeOH à 80 % atteint 73,7 % après 4 opérations. Il reste encore plus de 20 % de pyréthrine dans l'E.B. Le titre en eau du méthanol rend donc l'extraction totale plus difficile. Par contre, les pertes par destruction au cours des extractions sont faibles (4 %) malgré une température de 50° C.

L'extraction liquide-liquide à l'hexane possède un rendement maximal au bout d'1/2 h d'agitation (80,4%). Ensuite, il diminue, signe de

destruction des pyréthrinés dans le temps. Cependant, elles passent facilement dans la phase hexanique, puisque la solution méthanolique n'en contient plus après 1 h d'extraction.

Pour la fin du procédé, les rendements sont corrects : 94,4 % pour la décoloration, 90,8 % à la distillation de l'hexane.

Nous arrivons ainsi à obtenir un extrait pâle concentré à 77 % en pyréthrinés, avec un rendement global de 50,8 %, si on accumule les rendements des 4 extractions au méthanol à 80 % et si on arrête l'extraction liquide-liquide au bout d'1/2 h. La couleur de l'E.P. reste très prononcée (absorbance en solution à 25 % : env. 1,4). Les quantités en charbon de la décoloration sont insuffisantes.

De cet essai, nous pouvons tirer les enseignements suivants :

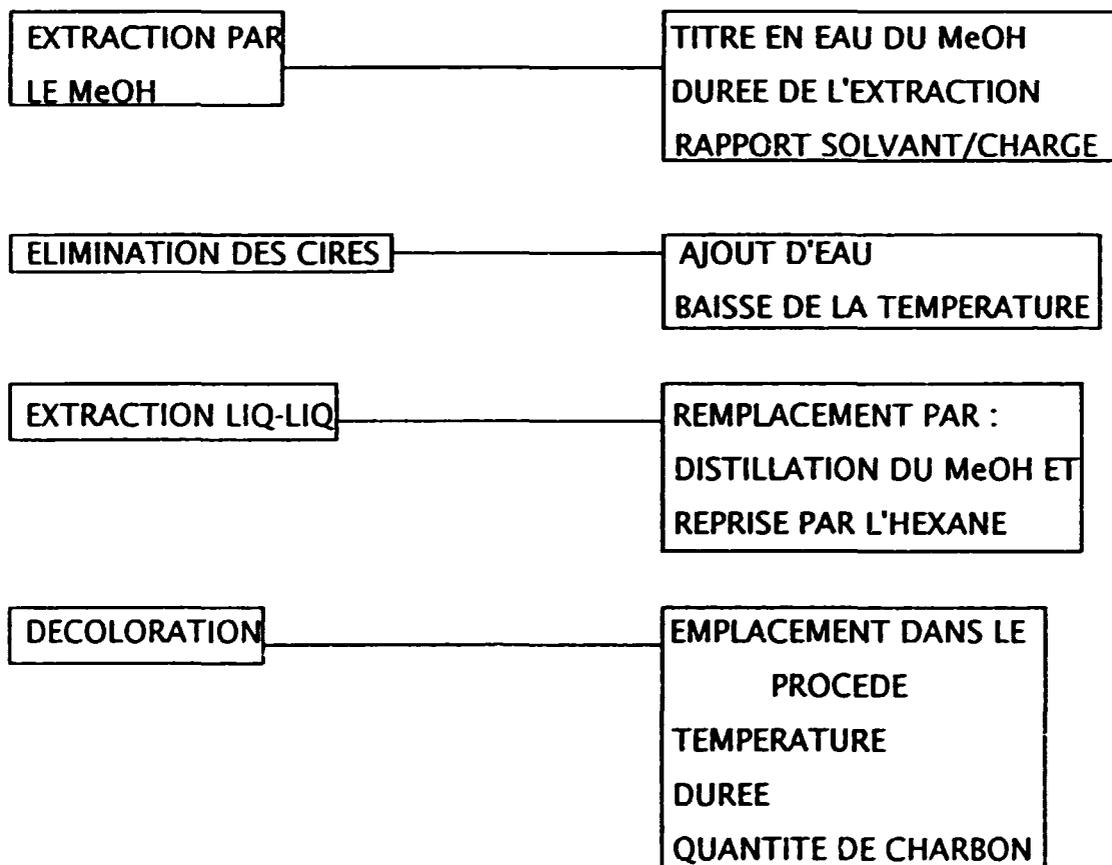
- l'extraction par le MeOH est la phase critique qui détermine le rendement du procédé et c'est principalement sur cette opération que doit porter notre étude.
- les pyréthrinés se détruisent facilement avec le temps. Il faudra prévoir l'introduction d'un antioxydant rapidement dans le procédé.
- la décoloration est incomplète. Une première décoloration de la solution méthanolique peut être nécessaire.

### 3.2 ETUDE DE LA SIMPLIFICATION DU PROCEDE ACTUEL

L'étude du procédé M.C. nous a permis de dégager les points importants de la purification et de définir un programme d'étude résumé ci-dessous.

ETAPES DU PROCEDE :

ETUDES EFFECTUEES :



## INFLUENCE DU TITRE EN EAU.

Numéro de l'extraction	Masse de pyr. extraites (g)	
	0 % eau	20 % eau
1	1,9	1,4
2	1,2	0,6
3	0,2	0,4
4	0,04	0,3
<b>Total</b>	<b>3,34</b>	<b>2,7</b>
<b>Taux de récup.</b>	<b>51%</b>	<b>41,5%</b>

*Résultats pour une prise d'essai de 25 g d'extrait brut à 26 % de pyréthrine*

Tab. 3.2.1.1.2.

### Essai 2

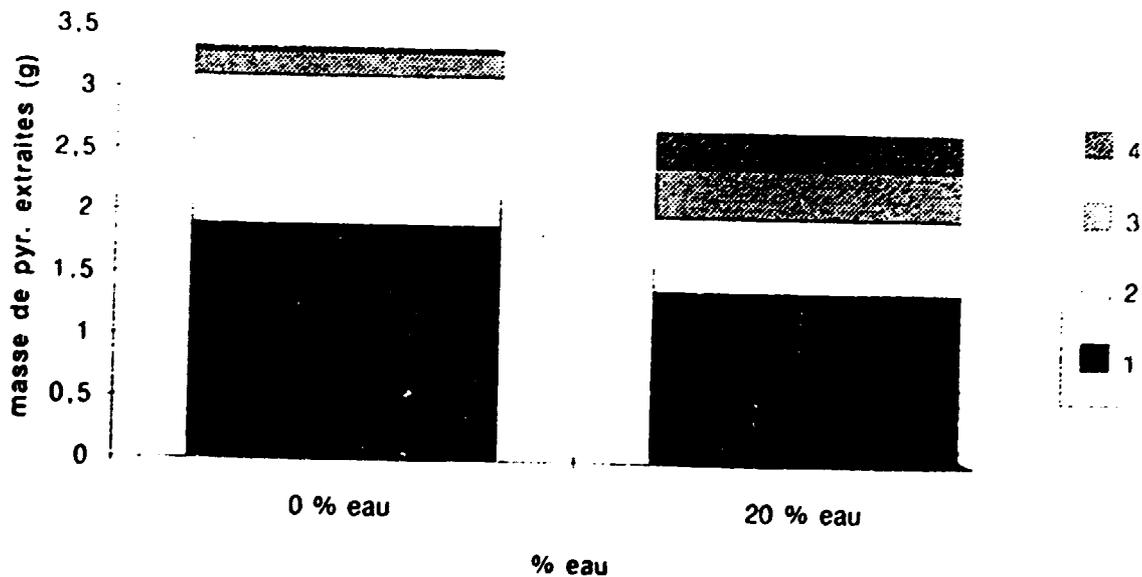
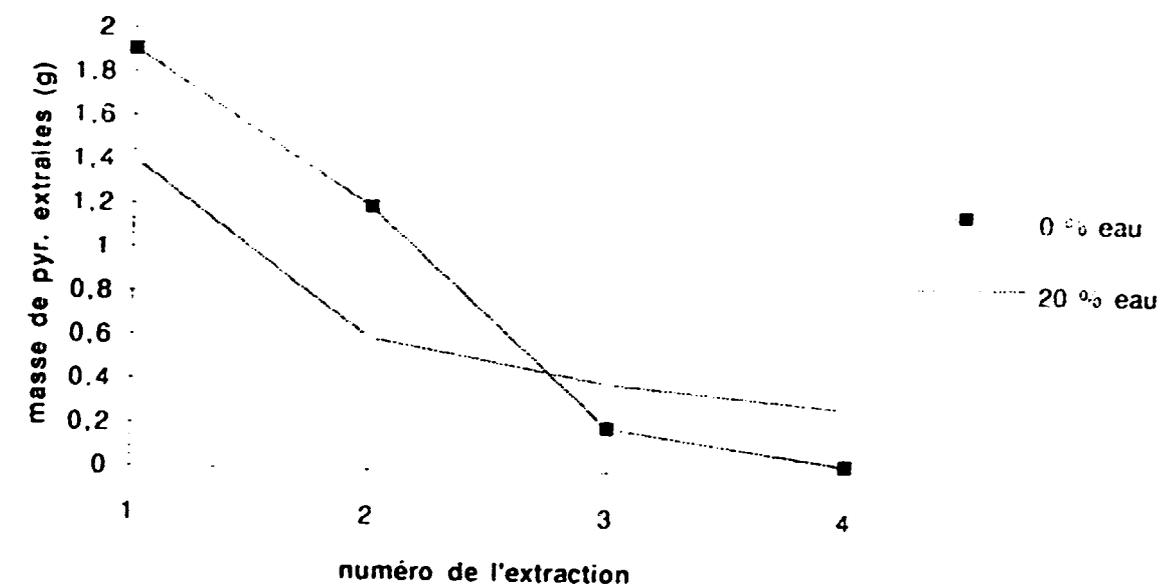


Fig. 3.2.1.1.2

## INFLUENCE DU TITRE EN EAU.

Numéro de l'extraction	Masse de pyréthrinés extraites (g)			
	0% eau	10% eau	20% eau	30% eau
1	2,8	3,2	1,9	0,5
2	2,8	1,5	0,9	0,2
3	0,6	0,4	0,8	0,1
4	0,3	0,2	0,6	0,5
<b>TOTAL</b>	<b>6,5</b>	<b>5,3</b>	<b>4,2</b>	<b>1,3</b>
Taux de récup.	100%	81,5%	65%	20%

Tab. 3.2.1.1.1 Résultats pour une prise d'essai de 25 g d'extrait brut à 26 % de pyréthrinés

### Essai 1

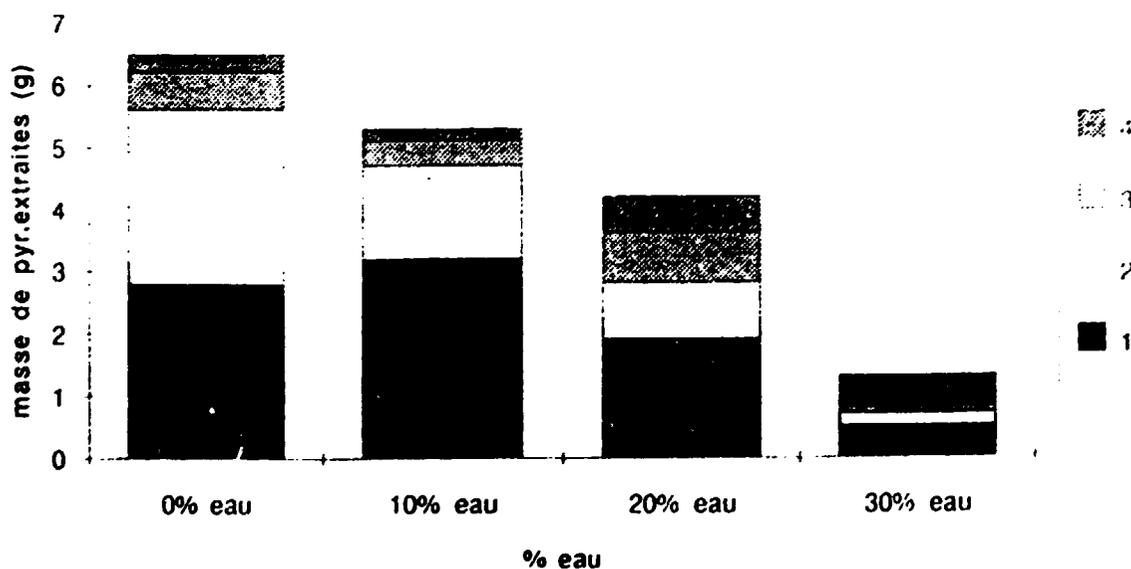
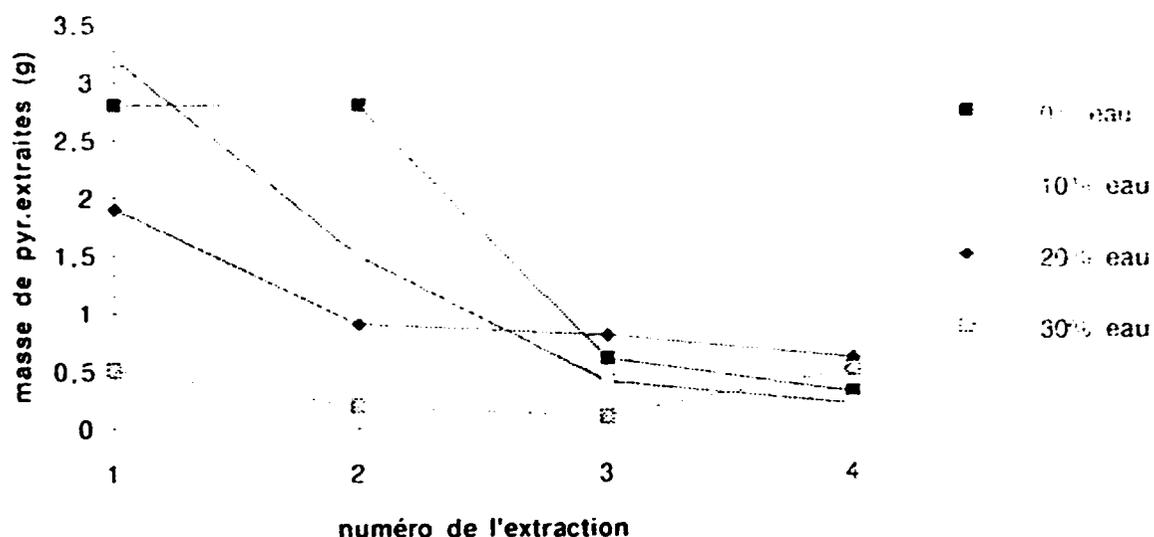


Fig. 3.2.1.1.1

### 3.2.1 EXTRACTION PAR LE MEOH :

#### 3.2.1.1 TITRE EN EAU DU MEOH : ( voir Tab et Fig 3.2.1.1.1 et 3.2.1.1.2 )

Nous avons repris le schéma des 4 extractions successives, et nous avons étudié leur rendement en fonction du titre en eau du MeOH. Une 1ère série d'essais nous a donné des résultats montrant un meilleur rendement d'extraction pour le MeOH pur. Par contre, il nous a semblé curieux que les 2 lères extractions donnent le même rendement. Aussi nous avons fait une 2ème série d'essais dans laquelle nous avons seulement comparé le MeOH pur et le MeOH à 80 %. Cette fois, nous obtenons des courbes dont l'allure est plus logique. Cependant, les rendements sont plus faibles que lors de la 1ère série. Il est vraisemblable que l'échantillon utilisé dans la 2ème série d'essais a été mal conservé et qu'il y a eu destruction partielle de pyréthrinés. Nous avons conservé ces résultats, car l'allure des courbes est significative et la comparaison entre le MeOH pur et à 80 % reste valable.

En conclusion, le méthanol pur donne les meilleurs rendements d'extractions. Par contre, l'extraction est moins sélective et la solution devient très foncée.

Pour la suite des essais, nous avons comparé seulement le MeOH pur et le MeOH à 80 %.

## INFLUENCE DU TEMPS D'EXTRACTION

MeOH (0% H2O)		
TEMPS (min.)	masse de pyr. extraites (g)	
	ESSAI 1	ESSAI 2
30	4.5	4.5
60	4.8	4.9
90	5	5.2
120	5.2	5.2
150	5.2	5.2
180	5.2	5.3
240	5.2	4.9

MeOH (20% H2O)	
TEMPS (min.)	ESSAI 1 Pyr. ext. (g)
30	1.1
90	1.1
150	0.8
210	0.6
270	0.5

Tab. 3.2.1.2.1

*Résultats pour une prise d'essai de 25 g. d'extrait brut à 26 % de pyrethrine*

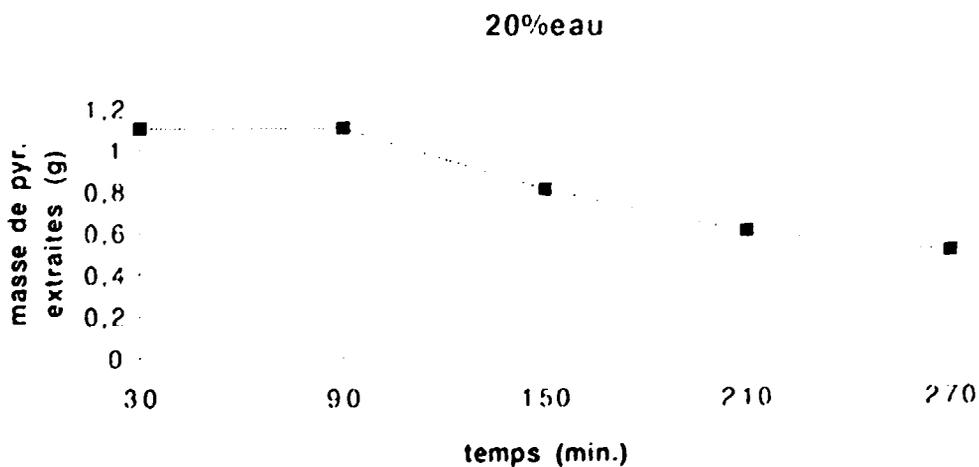
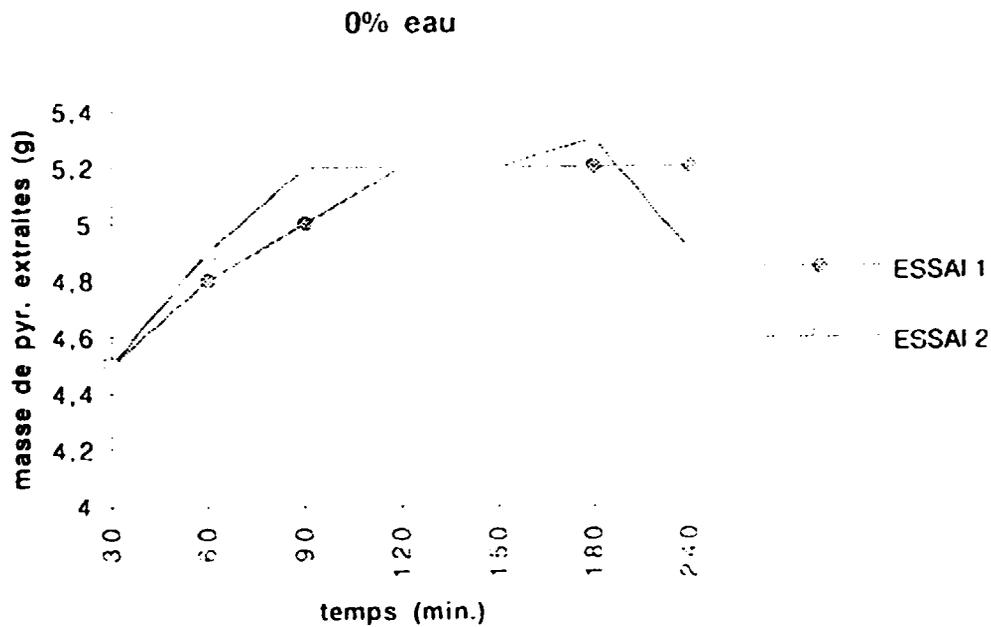


Fig. 3.2.1.2.1

### 3.2.1.2 DUREE DE L'EXTRACTION : ( voir Tab et Fig 3.2.1.2.1)

Pour le méthanol pur, au bout d'1 h 1/2 environ, le taux d'extraction plafonne à 80 %. S'il s'agit d'une saturation du méthanol, cela représente une solubilité de l'ordre de 40 g/l pour les pyréthrinés I + II.

Par contre, pour le méthanol à 80 %, le taux de récupération passe par un maximum au bout d'1/2 h puis diminue régulièrement.

Ce qui pourrait signifier qu'en présence d'eau, les pyréthrinés sont plus fragiles et se détruisent dans le temps. Il est donc préférable d'éviter l'utilisation de l'eau à ce stade.

## INFLUENCE DU RAPPORT SOLVANT/CHARGE.

Rapport (l/Kg) Solvant/charge	Masse de pyrêthr. extraites (g)	
	MeOH 0 % eau	MeOH 20 % eau
4	6,47	2,34
6	6,15	2,63
8	5,95	3,18

Tab. 3.2.1.3.1

Résultats pour une charge d'extrait brut de 25,2 g à 31 % de pyrethrines

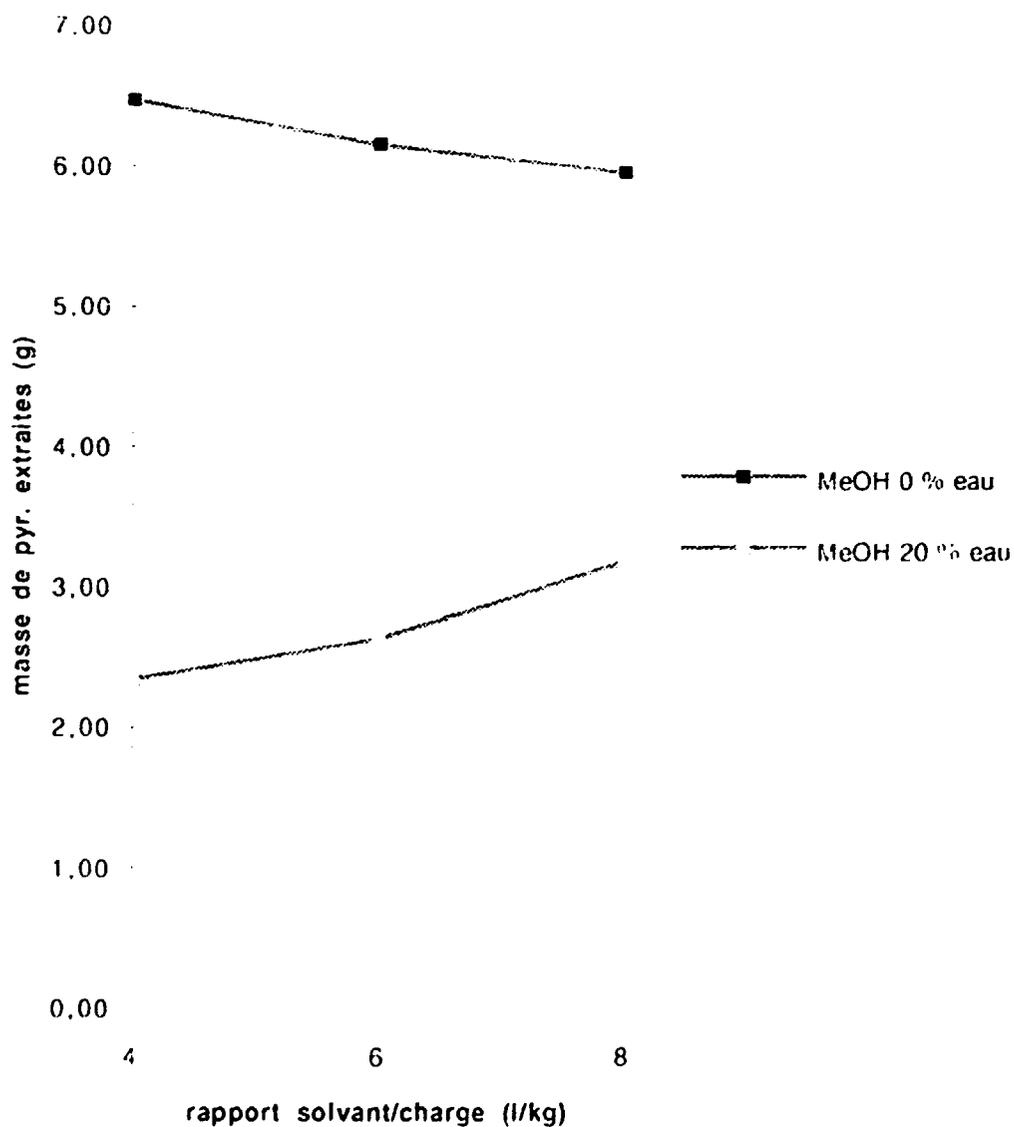


Fig. 3.2.1.3.1

### 3.2.1.3 INFLUENCE DU RAPPORT SOLVANT/CHARGE : ( voir Tab et Fig 3.2.1.3.1 )

Dans le cas du méthanol pur, en augmentant la quantité de solvant utilisée, on diminue légèrement le rendement de l'extraction. Le fait de ne pouvoir extraire davantage de pyréthrine semblerait indiquer que la vitesse de destruction est plus élevée que celle de l'extraction, la dilution étant un facteur favorable à l'oxydation.

Les résultats sont plus logiques avec le méthanol à 80 % pour lequel le rendement augmente avec la quantité de solvant. Cependant, nous n'avons pas atteint une extraction totale même pour un rapport solvant/charge de 8.

### 3.2.1.4 CONCLUSIONS :

De cette étude, nous retenons de travailler avec du MeOH pur, et les paramètres suivants :

- durée 1,5h
- rapport solvant/charge 4
- température 50 °C

Nous n'avons pas étudié la température d'extraction, son choix étant limité. En effet, nous devons être à plus de 35 °C pour diminuer la viscosité de l'EB, et n'être pas trop chaud ( <70°C ) pour éviter la destruction des pyréthrine. Nous avons donc conservé les 50 °C qui permettent une extraction totale et donnent satisfaction.

Quant au nombre d'extractions, 2 extractions doivent suffire avec éventuellement une 3ème moins importante jouant le rôle de lavage du résidu.

### 3.2.2 AUTRES SOLVANTS D'EXTRACTION :

Nous avons essayé d'autres solvants qui pouvaient être plus sélectifs que le MeOH pour l'extraction des pyréthrinés.

Les essais ont été menés dans les mêmes conditions que pour la 1ère extraction avec le MeOH pur.

Voici les résultats trouvés :

SOLVANT	RESULTAT
Hexane	E B totalement soluble
Acétone	E B totalement soluble
Acétonitrile	RDT d'extraction : MS : 41,1 % Pyr. : 45,8 %
Isopropanol	E B totalement soluble
Dichlorométhane	E B totalement soluble
Dichloroéthane	E B totalement soluble

Tab 3.2.2.1

Excepté l'acétonitrile, les solvants essayés solubilisent totalement l'extrait brut. Ce qui, bien entendu, ne permet pas d'extraire sélectivement les pyréthrinés. Quant à l'acétonitrile, le rendement d'extraction est trop faible pour poursuivre l'étude.

### 3.2.3 ELIMINATION DES CIRES :

Dans le procédé M.C. l'élimination des cires se fait par centrifugation de la solution d'extraction, et aussi par l'utilisation d'une extraction liquide-liquide (hexane-MeOH) qui les laisse dans le MeOH. Comme nous voulons supprimer ces deux opérations, la centrifugation et l'extraction liquide-liquide, nous devons étudier un autre moyen pour les éliminer.

Nous avons retenu deux solutions pour précipiter le maximum de cires : soit un refroidissement de la solution, soit l'addition d'eau.

Nous avons travaillé à partir de 40 ml d'une solution d'extraction au MeOH pur contenant 2,65 % P/V de pyréthrine ( 1,06g ) et 6,68 % P/V de matière sèche ( 2,67g ).

Résultats obtenus sur le filtrat :

Type de traitement	Quantité de Pyr(g)	Matière sèche(g)	Taux de récupérat	Titre en Pyr/MS	Abs à 420 nm
0 °C	0,89	2,10	83,8 %	42,5 %	0,29
-10 °C	0,94	2,13	88,5 %	44,2 %	0,25
-20 °C	1,00	2,22	93,5 %	44,8 %	0,38
+ 10 % eau	0,84	1,52	78,6 %	55,0 %	0,07
+ 20 % eau	0,59	1,13	55,8 %	52,6 %	0,05

\* : après dilution

Tab 3.2.3.1

Nous voyons que l'ajout d'eau permet d'éliminer un maximum de M.S. ( cires ), et d'obtenir les solutions les moins colorées. Mais les taux de récupération des pyréthrine sont faibles, et on voit encore que la présence d'eau amène une perte en pyréthrine ( entraînement dans le précipité ou destruction ).

Par ailleurs, le refroidissement de la solution précipite une quantité importante de cires, mais la température influe peu sur celle-ci. Aussi nous retiendrons une température de précipitation des cires de 0 °C, suffisamment basse pour rendre les cires filtrables.

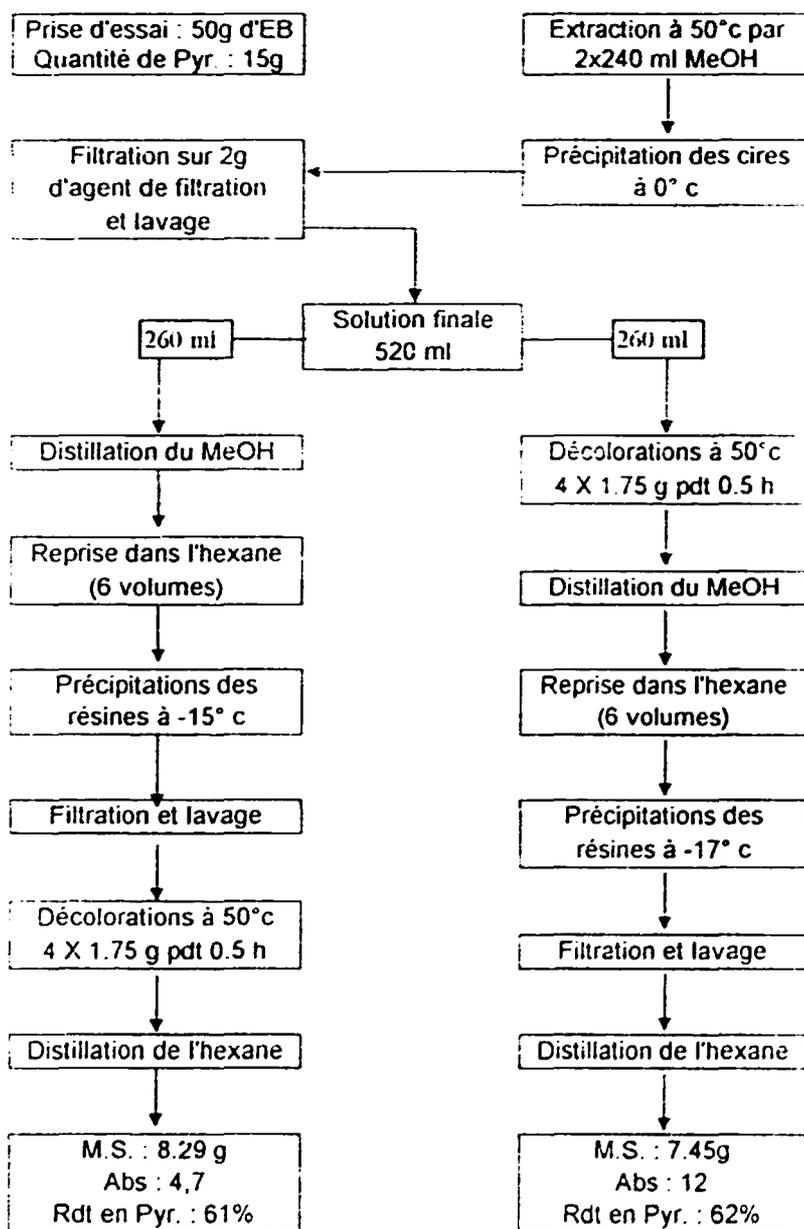
### 3.2.4 DECOLORATION :

Nous avons renoncé à utiliser une extraction liquide-liquide avec l'hexane. Nous devons remplacer cette opération par une simple distillation du MeOH et une reprise par l'hexane. Ce qui veut dire que pratiquement la totalité des impuretés, dont les matières colorantes, vont passer du MeOH à l'hexane. La décoloration devient une étape importante pour la qualité du produit final.

#### 3.2.4.1 EMBLACEMENT DANS LE PROCÉDE :

Nous avons le choix de faire cette décoloration, soit avec la solution méthanolique, après la filtration des cires, soit avec la solution hexanique, après la reprise dans l'hexane de l'extrait méthanolique. Nous avons comparé les deux options dans les essais qui suivent.

Nous avons travaillé en parallèle à partir d'une même solution d'extraction méthanolique de la façon suivante :



Cet essai nous montre la faisabilité du procédé sans faire d'extraction liquide-liquide. Les rendements semblent faibles, mais nous n'avons pas utilisé d'antioxydant à l'extraction.

La décoloration est efficace quelque soit le solvant utilisé, par contre, on a constaté un entraînement de pyréthrine par le charbon, lorsque l'on travaille en milieu hexanique ( analyse qualitative par CCM ).

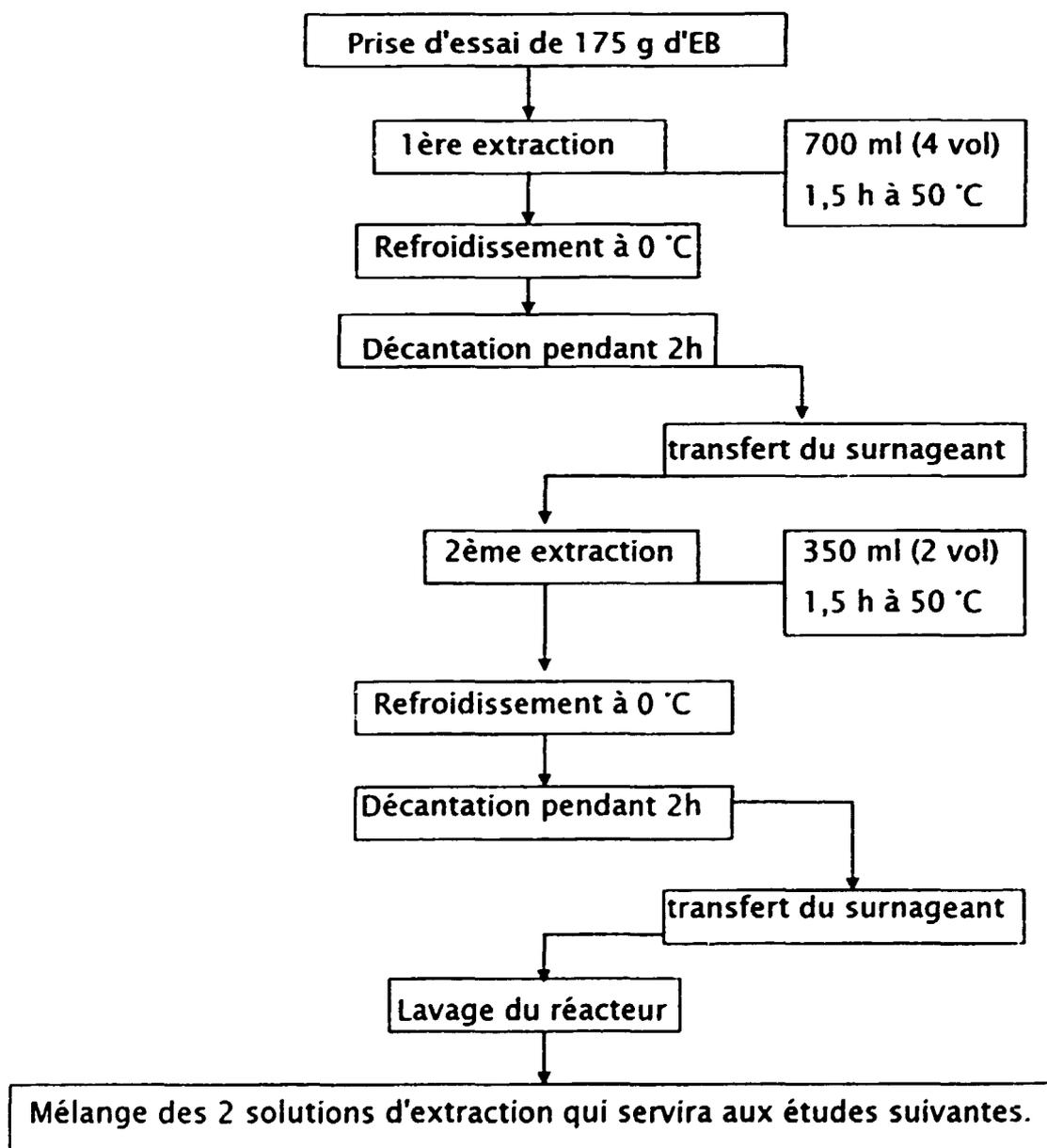
Nous choisissons donc de faire la décoloration dans le milieu méthanolique, après la précipitation des cires.

### 3.2.4.2 PARAMETRES DE LA DECOLORATION :

Sur une solution décirée d'extrait méthanolique, nous allons étudier les paramètres de la décoloration.

Nous allons faire varier d'abord la température, puis la durée et enfin nous tracerons les isothermes de décoloration de 2 charbons.

Nous avons procédé de la façon suivante, en essayant en même temps de tester le procédé d'extraction qui commence à se dessiner :



### Etude de la température de la décoloration :

Dans 20 ml de solution, on ajoute 0,2g de charbon actif, on agite pendant 1h, puis on mesure l'absorbance de la solution à 420 nm, après filtration et une dilution 20.

Résultats obtenus :

Température	Abs. à 420 nm
ambiante	0,212
30 °C	0,175
50 °C	0,188

Tab 3.2.4.2.1

Les résultats ne montrent pas, analytiquement, de différences significatives suivants les températures, aussi nous choisissons de travailler à température ambiante. Ceci évitera, de plus, les pertes en pyréthrine sensibles à la chaleur et facilitera l'exploitation industrielle.

### Etude de la durée de la décoloration :

Toujours en prélevant 20 ml de la précédente solution d'extraction méthanolique, et en travaillant désormais à température ambiante, nous faisons varier la durée d'agitation de 30 mn à 2 h.

Résultats obtenus :

Durée	Abs. à 420 nm
30 mn	0,214
1 h	0,201
1,5 h	0,200
2 h	0,211

Tab 3.2.4.2.2

La durée d'agitation n'influe pas sur la décoloration. Par précaution nous travaillerons avec une durée de 1 h.

# ISOTHERMES D'ADSORPTION.

Type d'échantillon	Masse charbon Ch	Masse Ch / Pyr M	Couleur initiale Co	Couleur résiduelle C	Couleur résiduelle % de Co	Couleur absorbée X % de Co	X/M
CXV	0.101	0.132	15.12	6.22	0.41	0.59	4.47
	0.200	0.262	15.12	3.90	0.26	0.74	2.84
	0.351	0.458	15.12	2.60	0.17	0.83	1.81
	0.501	0.655	15.12	1.60	0.11	0.89	1.37
	1.001	1.308	15.12	0.88	0.06	0.94	0.72
CNB 120	0.102	0.133	15.12	7.58	0.50	0.50	3.74
	0.200	0.262	15.12	4.48	0.30	0.70	2.69
	0.353	0.461	15.12	3.26	0.22	0.78	1.70
	0.501	0.655	15.12	2.02	0.13	0.87	1.32
	1.000	1.308	15.12	1.10	0.07	0.93	0.71
Pilote 1	28.500	0.211	16.50	3.80	0.23	0.77	3.64
Pilote 2	75.000	0.551	16.50	1.70	0.10	0.90	1.63

Tab. 3.2.4.3.1.

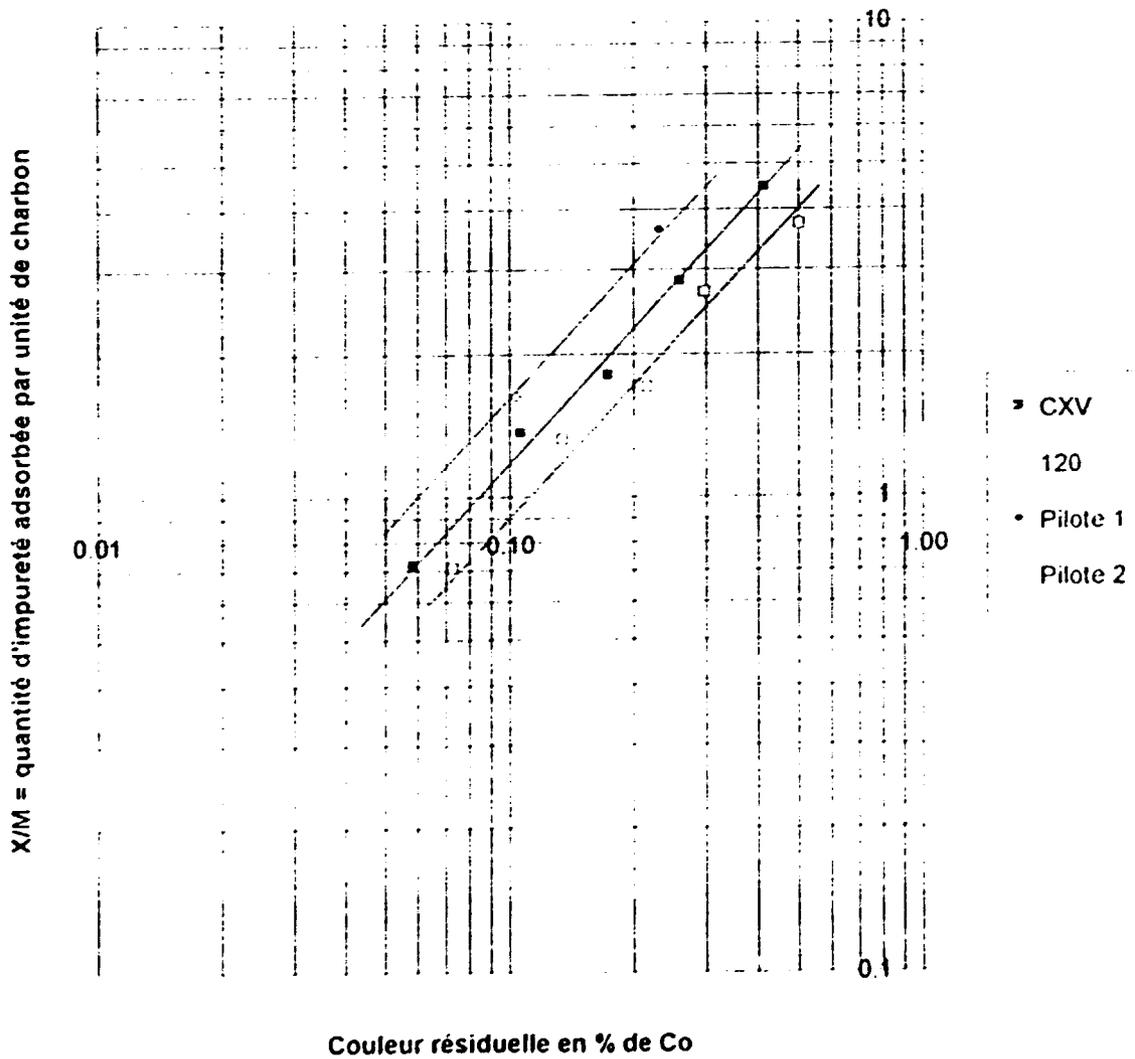


Fig. 3.2.4.3.1.

### 3.2.4.3 ISOTHERME DE DECOLORATION : ( voir Tab et Fig 3.2.4.3.1 )

Pour la décoloration nous avons sélectionné un charbon de chez CECA, le CXV, utilisé en œnologie ( d'origine végétale et activé à l'acide phosphorique - voir annexe ), et un de chez PICA, le CNB 120 ( d'origine végétale ). Nous avons choisi ces charbons , car nous en connaissons l'efficacité.

- Théorie des isothermes d'adsorption :

A une température donnée, un équilibre se crée à la surface du charbon actif entre les molécules qui s'y fixent et celles qui le quittent. L'équation suivante ( appelée équation de Freundlich ) décrit cet équilibre :

$$X/M = K \times (100-X)^{1/n} \qquad X = (C_0 - C)/C_0$$

M = masse de charbon

C<sub>0</sub> = densité optique de la solution avant décoloration

C = densité optique de la solution décolorée

X = taux de décoloration en % de la coloration initiale = (C<sub>0</sub>-C)/C<sub>0</sub>

100 - X = coloration résiduelle en % de la coloration initiale

K = constante relative à l'adsorbant

n = constante relative au couple adsorbat-adsorbant

sous sa forme logarithmique, l'équation s'écrit :

$$\log(X/M) = \log k + 1/n \log(100-X)$$

En utilisant un papier bilogarithmique on doit obtenir une droite, avec 1/n comme pente de la droite et log k comme ordonnée à l'origine

L'intérêt de tracer les isothermes de couples solution-adsorbant est de pouvoir comparer des charbons actifs à n'importe quel degré de décoloration. Ils permettent également d'évaluer la consommation de charbon actif en fonction du degré de décoloration désirée.

Pour tracer les isothermes des deux charbons retenus, nous avons repris la solution d'extraction méthanolique précédemment utilisée pour le début de l'étude de la décoloration. Dans cette solution nous avons ajouté des quantités croissantes de charbon et nous l'avons agitée, à température ambiante, pendant 1h. La densité optique de la solution initiale, ainsi que de chaque solution décolorée, ont été mesurées au spectrophotomètre à 420 nm.

Pour ces deux charbons, les isothermes sont parallèles, si bien que l'efficacité relative est indépendante du degré de décoloration atteint. Par contre, l'isotherme du CXV est situé au dessus de celui du CNB 120, ce qui signifie que le CXV adsorbe plus de matières colorantes / g que le CNB 120, et donc qu'il est plus efficace. Nous retiendrons ce charbon pour la suite de nos essais. L'équation de son isotherme s'écrit :

$$\log(X/M) = 1.002 + 0.932 \log(100-X)$$

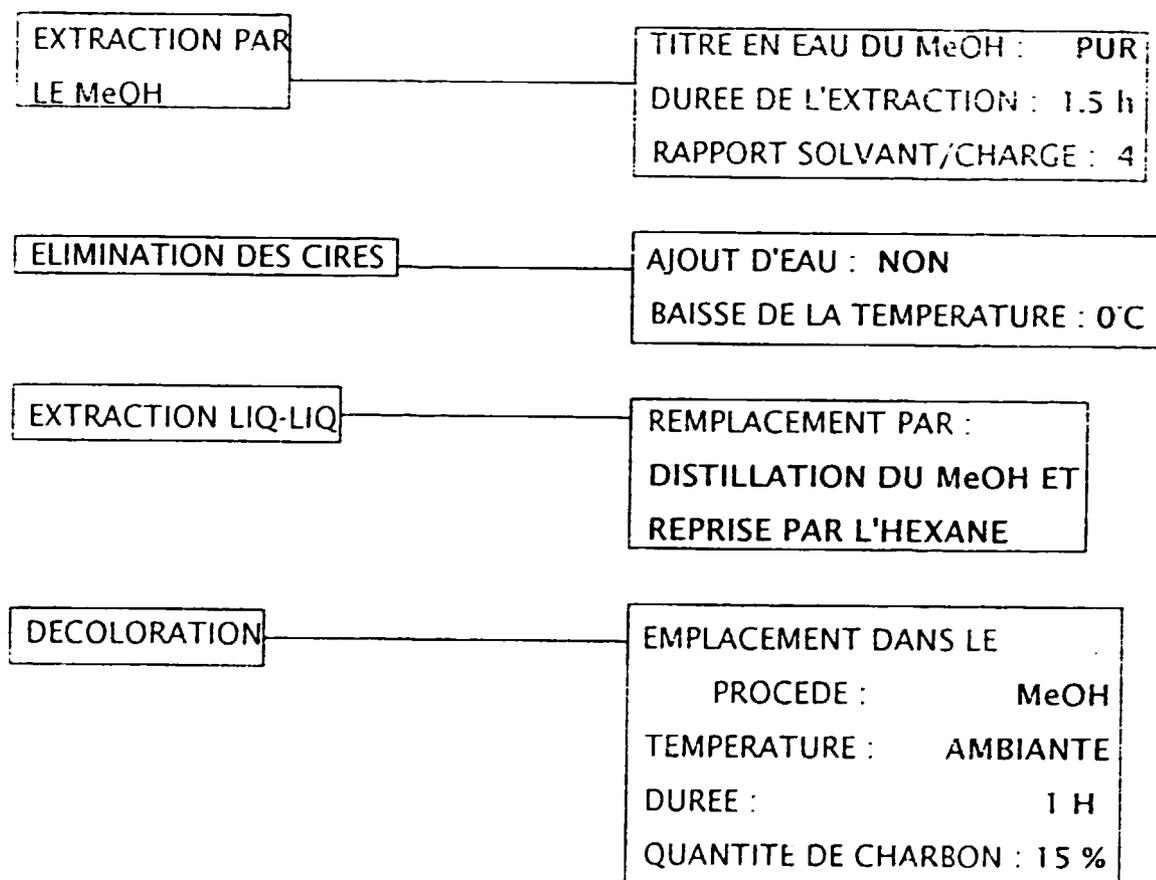
Cette équation peut être utilisée pour calculer la quantité M de charbon nécessaire pour obtenir un taux de décoloration X désiré de la solution.

### 3.3 ESSAIS PILOTES AU LABO :

Les études du paragraphe 3.2 nous ont permis de dessiner un procédé de purification de l'extrait brut. Nous allons maintenant pouvoir tester ce procédé au niveau du labo pour juger de sa faisabilité et mieux cerner les rendements que l'on peut espérer.

#### ETAPES DU PROCEDE :

#### RESULTATS OBTENUS :



Nous avons présenté les résultats sous forme de bilans massiques. Il s'agit de valeurs expérimentales à prendre comme telles, avec leur imprécision, surtout concernant les analyses de pyréthrine effectuées par GLC.

### 3.3.1 DESCRIPTION DU PROCÉDE RETENU :

Les essais pilote vont être menés au niveau du labo, à partir de 500 g d'extrait brut, puisqu'il ne nous reste plus assez d'extrait brut pour effectuer un pilote demi-grand.

-1- Extraction par le MeOH pur :

-1ère extraction :

500 g d'EB dans un réacteur de 4 l avec 4 x volumes de MeOH pur, soit 2 l on ajoute 2,5 g de BHT et 0,6 g de SO<sub>4</sub>Mg - agitation pendant 1,5 h à 50 °C

- refroidissement au dessous de 35 °C - décantation pendant 2 h

- transfert du surnageant

-2ème extraction :

on ajoute 3 volumes de MeOH pur, soit 1,5 l - agitation pendant 1,5 h à 50 °C - refroidissement au dessous de 35 °C - décantation pendant 2 h

- transfert du surnageant

- lavage du résidu et du réacteur par du MeOH pur et mélange des solutions

-2- Précipitation des cires :

refroidissement de la solution à 0 °C - agitation pendant 30 mn -  
décantation pendant 3 h - transfert du surnageant ou filtration sur fritté -

lavage par le MeOH pur

-3- Décoloration :

agitation pendant 1 h à température ambiante avec du charbon CXV

- filtration sur buchner - lavage par du MeOH pur

-4- Distillation du MeOH :

ajout de BHT et de SO<sub>4</sub>Mg puis distillation du MeOH sous vide avec un évaporateur rotatif - température maximum 50 °C

-5- Reprise par l'hexane et précipitation des résines :

remise en solution de l'extrait sec par 6 volumes d'hexane - refroidissement de la solution à - 18 °C - agitation pendant 1 h - décantation pendant 1,5 h -  
filtration sur buchner garni d'agent de filtration - lavage par de l'hexane froid

-6- Distillation de l'hexane :

ajout de BHT, de SO<sub>4</sub>Mg, et de kérosène à raison d'1 volume pour 1 partie de pyréthrinés - distillation de l'hexane sous vide à l'évaporateur rotatif - température maximum 50 °C

-7- Dilution dans le kérosène :

après analyse de l'extrait pâle obtenu, on amène la solution à 25 % en pyréthrinés avec du kérosène.

### 3.3.2 RESULTATS DU 1er ESSAI :

Pour le premier essai, nous avons titré l'EB de départ à 28,6 %, soit 143 g de pyréthrinés, et nous en avons récupéré 131,7 g dans 284,3 g de matière sèche ( soit un titre de 46,3% ), avec un rendement de 56,8 % en matière sèche et de 92 % en pyréthrinés. Ces résultats sont corrects et montrent ainsi l'intérêt de la présence de BHT au début de l'extraction .

Après la précipitation des cires, il est nécessaire de filtrer la solution. La décantation ne suffit pas pour pouvoir pomper le surnageant sans entraîner de cires. Bien entendu, s'il y a filtration, la décantation devient inutile.

Pour effectuer la décoloration nous avons utilisé 28,5 g de charbon pour obtenir une coloration de l'extrait pâle final semblable à la solution de pyréthrinés récupérée dans une bombe insecticide du marché (abs à 420 nm : 31,0 ramenée à une solution à 25 % en pyréthrinés ) L'extrait pâle obtenu a une absorbance à 420 nm de 26,5. Nous avons atteint notre objectif, mais entre temps nous avons pu obtenir un échantillon commercial d'extrait pâle de MGK qui avait une absorbance à 420 nm de 14,5. Nous avons donc effectué un 2ème pilote pour obtenir un extrait pâle de cette qualité.

### 3.3.3 RESULTAT DU 2ème ESSAI PILOTE :

Pour le 2ème pilote, nous avons titré l'extrait brut à 31 %, soit 155 g de pyréthrinés, et nous en avons récupéré 135,6 g dans 249,8 g de matière sèche ( soit un titre de 54,3% ) avec un rendement de 50,0 % en matière sèche et de 87,5 % en pyréthrinés.

## SPECIFICATIONS. (Méthodes : voir ANNEXE II)

ANALYSES	CONCENTRATION EN PYRETHRINES		COULEUR	TENEUR EN EAU	SOLUBILITE DANS LE KEROSENE	TURBIDITE A -1° C	DENSITE	ACIDITE	TENEUR EN FER
NORMES	25 %	25 %	?	< 500 ppm	Pas de précipitation à 0 °C pendant 2H00	Clair à - 1 °C pendant 2H00	0.845 - 0.865 à 20 °C	5 - 20 mg KOH par g extrait	< 60 ppm
PILOTE 1	25,6%	24,3%	26.48	0.0 ppm	Pas de précipitation mais léger trouble	Limpide -> (-20 °C)	0.855	17.9	4.5 ppm
PILOTE 2	23.70%	26.7 %	9.74	0.0 ppm	Pas de précipitation mais léger trouble	Limpide -> (-15 °C)	0.847	16.7	5.5 ppm
EXTRAIT MeOH	23.9 %	26.7 %	9.58	1.04 g/l	Pas de précipitation mais léger trouble	Limpide -> (-15 °C)	0.836	16.2	
MGK Extrait pâte commercial	23.20 %	20.2 %	14.58	500 ppm	Pas de précipitation très léger trouble	Trouble dès 0 °C	0.868	14.1	

Tab. 3.3.4.1

Nous avons effectué l'extraction en trois fois, la 3ème extraction étant plutôt un lavage. Nous n'en avons pas obtenu un meilleur rendement. Nous conserverons quant même cette technique qui devrait assurer d'avantage une récupération complète des pyrèthrines.

La décoloration a été faite avec 75 g de charbon, et nous avons ainsi obtenu un extrait pâle avec une coloration correcte (abs à 420 nm de 9,74)

Après distillation du MeOH, nous avons prélevé un peu d'extrait, qui est donc décoloré, décoloré. Nous avons pu ainsi regarder si, à ce stade, l'extrait obtenu répondait aux spécifications demandées.

### 3.3.4 CONCLUSIONS DE CES ESSAIS :

Ces 2 essais montrent la faisabilité du procédé choisi avec un rendement de purification en pyrèthrines de 90 % minimum.

Quant à la qualité obtenue, la coloration de l'extrait pâle est comparable aux produits du marché, et nous avons vu, par ces 2 pilotes que l'on peut décolorer plus ou moins la solution d'extraction, en jouant facilement sur la quantité de charbon. En prenant les résultats de la décoloration obtenus lors de ces deux essais, on constate qu'ils sont légèrement au dessus de l'isotherme de décoloration du CXV (voir Tab et Fig 3.2.4.3.1). Ceci s'explique, sans doute, par un effet masse, du au passage au ¼ de grand. Cependant on peut calculer la nouvelle droite "isotherme de décoloration", en conservant la même pente :

$$\log(X/M) = 1,15 + 0,932 \log(100-X)$$

Cette droite pourra être utilisée industriellement pour calculer la quantité de charbon M, en fonction de la décoloration souhaitée.

En ce qui concerne les autres paramètres, les résultats des analyses sont corrects. ( Tab 3.3.4.1 )

L'extrait isolé après la distillation du MeOH, répond aux spécifications demandées, sauf pour la teneur résiduelle en eau. Ce problème doit pouvoir se résoudre en augmentant la quantité de SO4Mg utilisée à l'extraction et en effectuant la distillation du MeOH en présence de kérosène pour permettre l'élimination complète du MeOH entraînant l'eau

résiduelle. Il restera, cependant à vérifier auprès des utilisateurs si les qualités de cet extrait sont identiques aux autres.

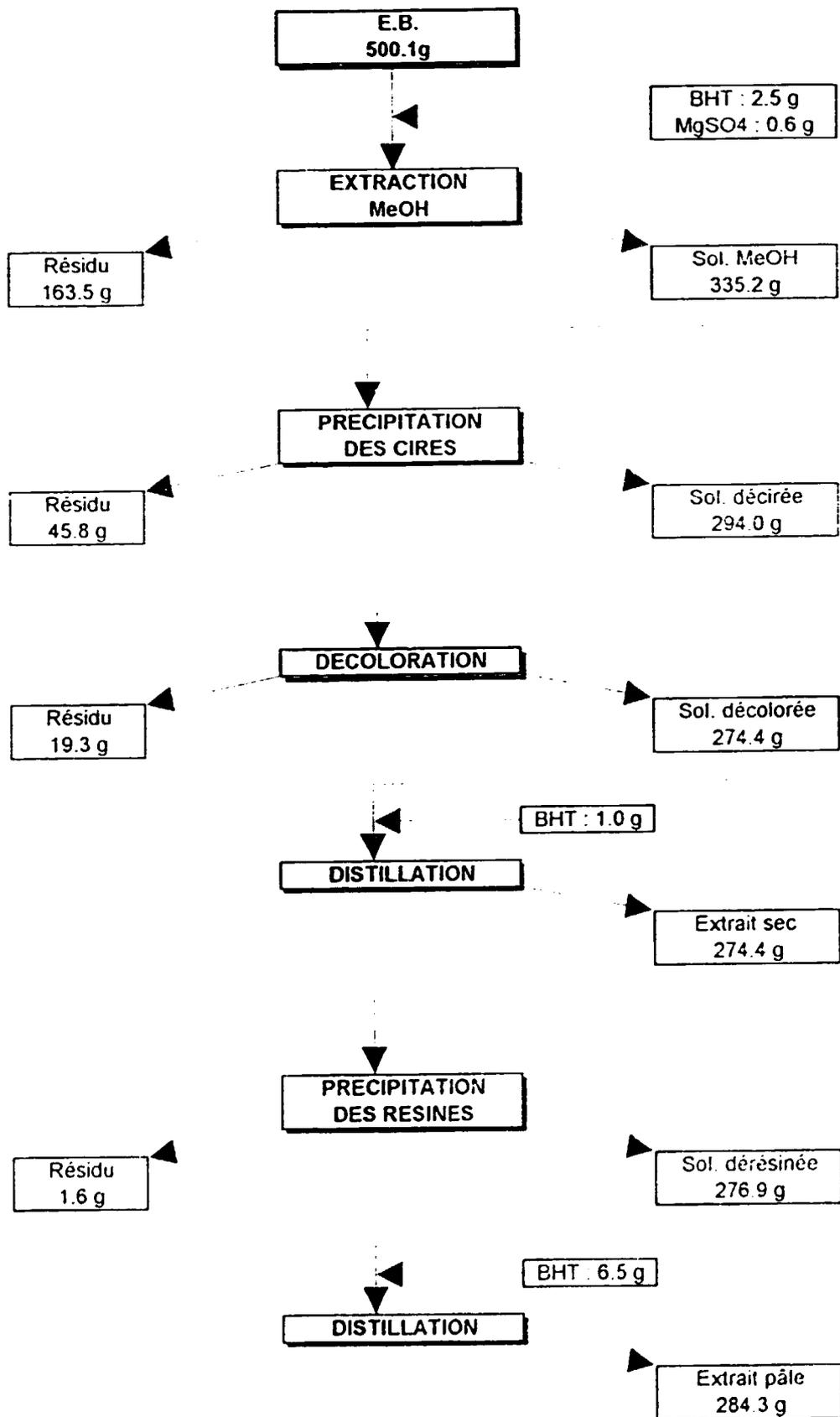
Nous pouvons maintenant faire l'extrapolation de ce procédé au niveau de l'installation de l'Opyrwa.

# BILAN MASSIQUE : PILOTE 1.

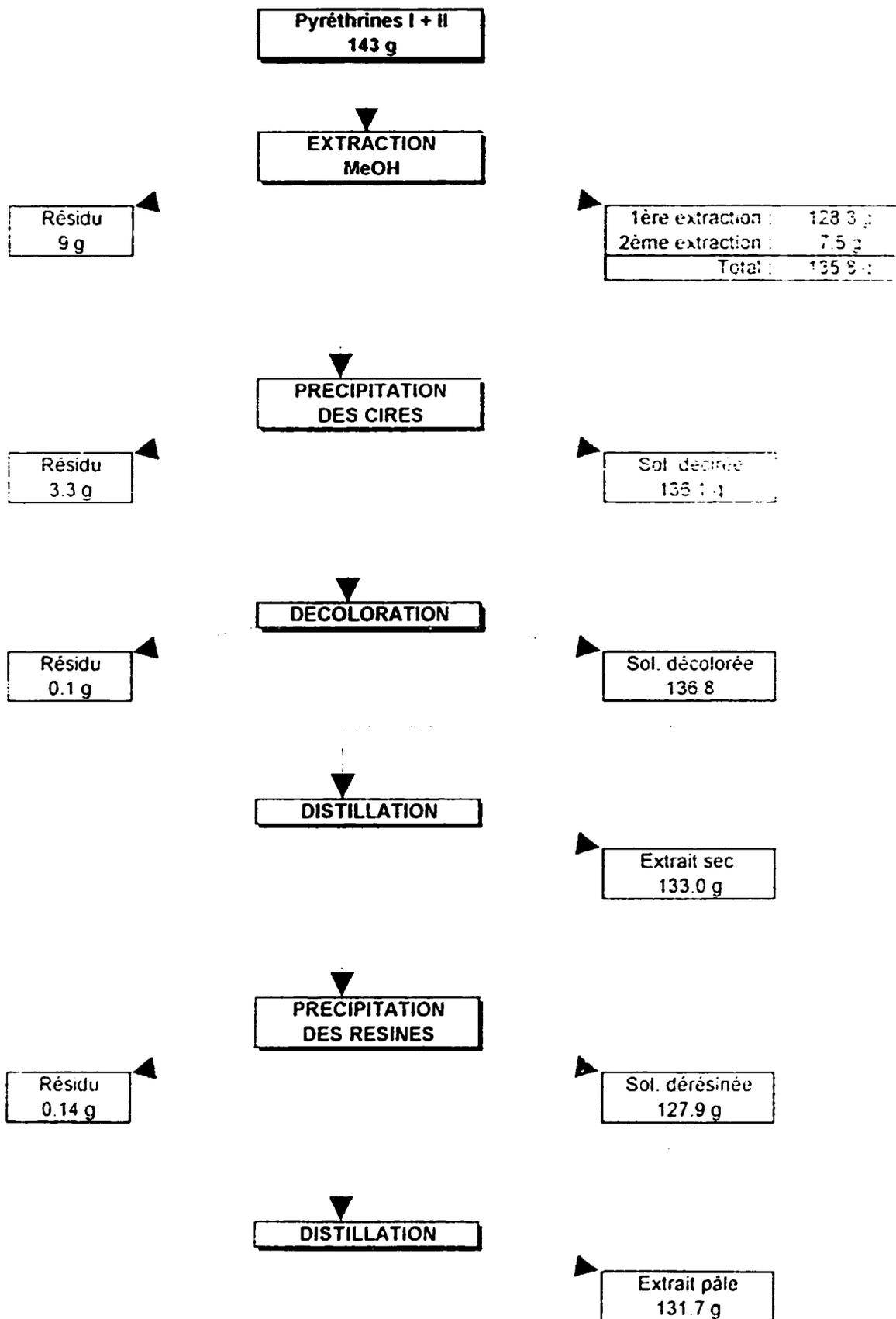
	Quantité E.B. en g *	ENTRÉES en g	SORTIES en g
<b>EXTRACTION MeOH</b>			
Extrait brut	500	500	
BHT		2,5	
MgSO <sub>4</sub>		0,6	
1ère Extract MeOH pur 2l		1582,0	
2ème Extract MeOH pur 1,5l		1263,2	
Lavage par 50 ml MeOH		39,5	
Résidu d'extraction			103,5
Solution 1ère extraction			1619,7
Prélèvement 1ère extraction			17,2
Solution 2ème extraction			1247,5
Prélèvement 2ème extraction			5,7
Pertes en solvant			135,0
		3340,0	3340,0
<b>MELANGE DES EXTRAITS</b>			
Solution 1ère extraction		1619,7	
Solution 2ème extraction		1247,5	
Prélèvement sur mélange			17,2
Mélange des solutions			3045,4
		3045,4	3045,4
<b>PRECIPITATION DES CIRES</b>			
Solution d'extraction du MeOH		3045,4	
Lavage par 200 ml de MeOH		158,4	
Résidu de filtration			45,7
Filtrat décoloré			3127,1
Prélèvement sur filtrat décoloré			17,0
Pertes en solvant			18,6
		3207,8	3207,8
<b>DECOLORATION</b>			
Filtrat décoloré		3127,1	
Charbon		28,5	
Lavage par MeOH		46,5	
Résidu de décoloration (105 ml)			46,8
Filtrat décoloré			3152,5
Pertes en solvant			4,8
		3204,1	3204,1
<b>DISTILLATION du MeOH</b>			
Filtrat décoloré		3152,5	
BHT		1,0	
MeOH distillé (par différence)			2665,0
Extrait décoloré, décoloré et sec			268,5
		3153,5	3153,5
<b>PRECIPITATION des RESINES</b>			
Extrait décoloré, décoloré et sec		268,5	
hexane (5 vol) 1,5 l		1054,0	
Agent de filtration		5,0	
MgSO <sub>4</sub>		5,0	
Lavage par 50 ml d'hexane		33,0	
Résidu de filtration			11,5
Filtrat dérésiné			1331,9
Prélèvement sur le filtrat dérésiné			15,1
Pertes en solvant			7,0
		1468,2	1468,2
<b>DISTILLATION DE L'HEXANE</b>			
Filtrat dérésiné		1468,2	
BHT		6,5	
Kérosène		150,0	
Extrait pâle avec kérosène			414,7
Hexane distillé (par différence)			1053,9
		1468,2	1468,2
<b>MISE EN SOLUTION (KEROZENE)</b>			
Extrait pâle		414,3	
Kérosène		100,0	
Extrait pâle à 20%			515,1
		515,1	515,1

\* La quantité d'extrait brut (E.B.) diminue à cause des prélèvements effectués.

# BILAN MASSIQUE SUR LA MATIERE SECHE (PILOTE 1).



# BILAN MASSIQUE DES PYRETHRINES TOTALES (PILOTE 1).



Rendement global de la purification :  $131.7/143 = 92 \%$

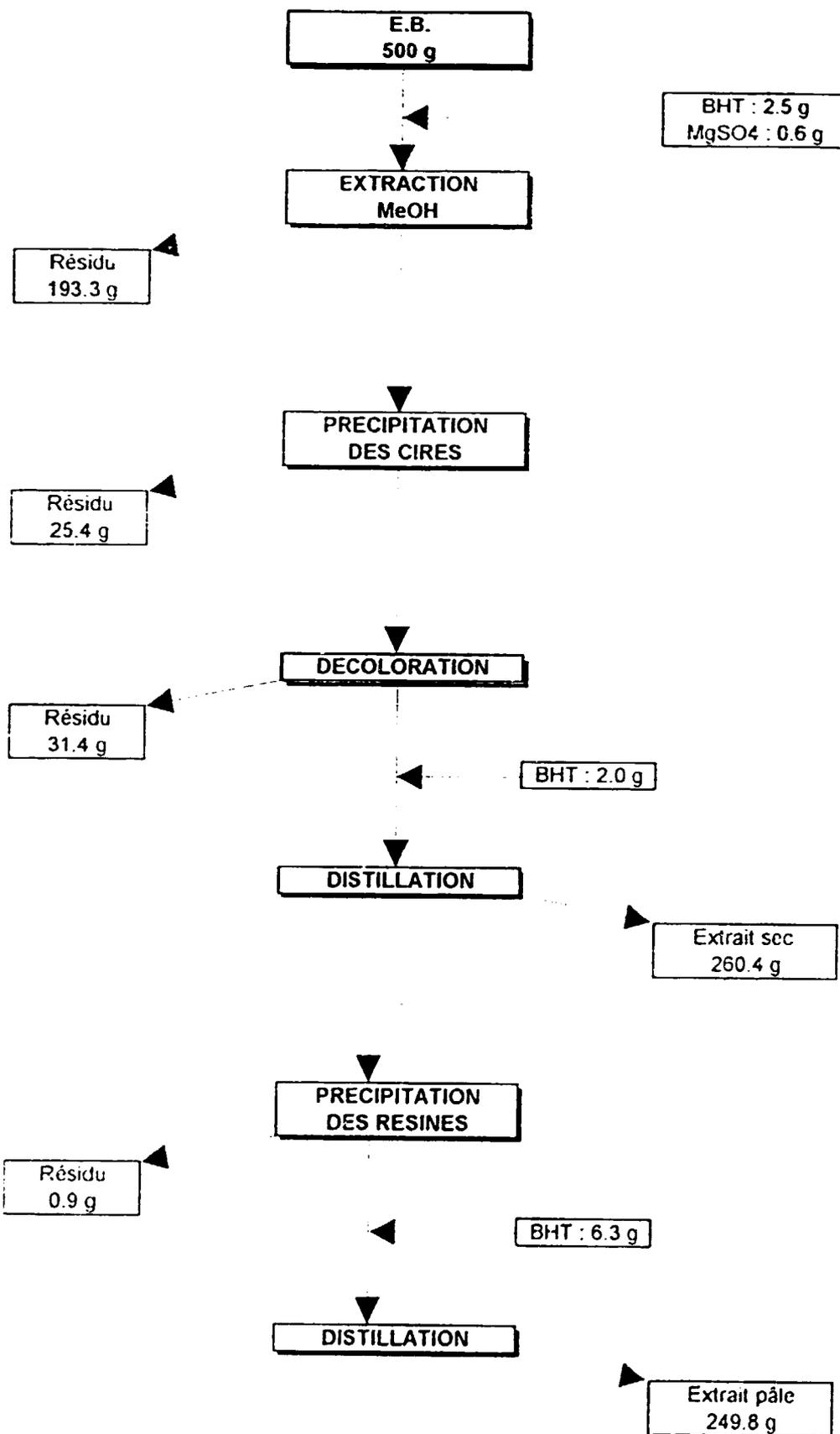
Remarque : ce bilan tient compte des prélèvements effectués.  
Donc, les quantités de Pyréthrine sont rapportées  
aux 500.1 g d'E.B. de départ.

## BILAN MASSIQUE : PILOTE 2.

	Quantité E.B. en g *	ENTREES en g	SORTIES en g
<b>EXTRACTION MeOH</b>			
	5470		
Extrait brut		500 0	
BHT		2 5	
MgSO <sub>4</sub>		0 6	
1ère Extract MeOH pur 1l		1583 3	
2ème Extract MeOH pur 1l		797 2	
3ème Extract MeOH pur 0 5l		411 7	
Lavage par MeOH		91 7	
Résidu (sec) d'extraction			155 3
Solution 1ère extraction			1722 0
E.B. entraîné (sec. 70 2 g)			71 7
Solution 2ème extraction			960 2
Solution 3ème extraction			422 0
Pertes en solvant			35 6
		3367 0	3367 0
<b>PRECIPITATION DES CIRES</b>			
	500 0		
Solution d'extraction du MeOH		3215 9	
Lavage par MeOH		147 0	
Résidu de filtration (sec. 13 5 g)			48 0
Filtrat décéré			3170 0
Prélèvement sur filtrat décéré			5 6
Pertes en solvant			142 3
		3362 9	3362 9
<b>DECOLORATION</b>			
	477 0		
Filtrat décéré		3170 0	
Charbon		75 0	
Lavage par MeOH		333 2	
Résidu de décoloration (sec. 136 4 g)			160 2
Filtrat décoloré			3339 0
Pertes en solvant			59 0
		3578 2	3578 2
<b>DISTILLATION du MeOH</b>			
	477 0		
Filtrat décoloré		3339 0	
BHT		2 0	
MeOH distillé (par différence)			3060 6
Extrait décéré, décoloré et sec			210 2
Prélèvement d'extrait décéré			50 2
		3341 0	3341 0
<b>PRECIPITATION des RESINES</b>			
	385 6		
Extrait décéré, décoloré et sec		210 2	
Hexane (6 vol.) 1263ml		899 6	
Agent de filtration		5 0	
MgSO <sub>4</sub>		5 3	
Lavage par hexane		33 0	
Résidu de filtration			14 6
Filtrat dérésiné			1079 0
Pertes en solvant			59 5
		1153 1	1153 1
<b>DISTILLATION DE L'HEXANE</b>			
	385 6		
Filtrat dérésiné		1079 0	
BHT		5 1	
Kérosène		125 5	
Extrait pâle avec kérosène			319 5
Hexane distillé (par différence)			890 1
		1209 6	1209 6
<b>MISE EN SOLUTION (KERCZENE)</b>			
	385 6		
Extrait pâle		319 5	
Kérosène		349 8	
Extrait pâle à 20%			669 3
		669 3	669 3

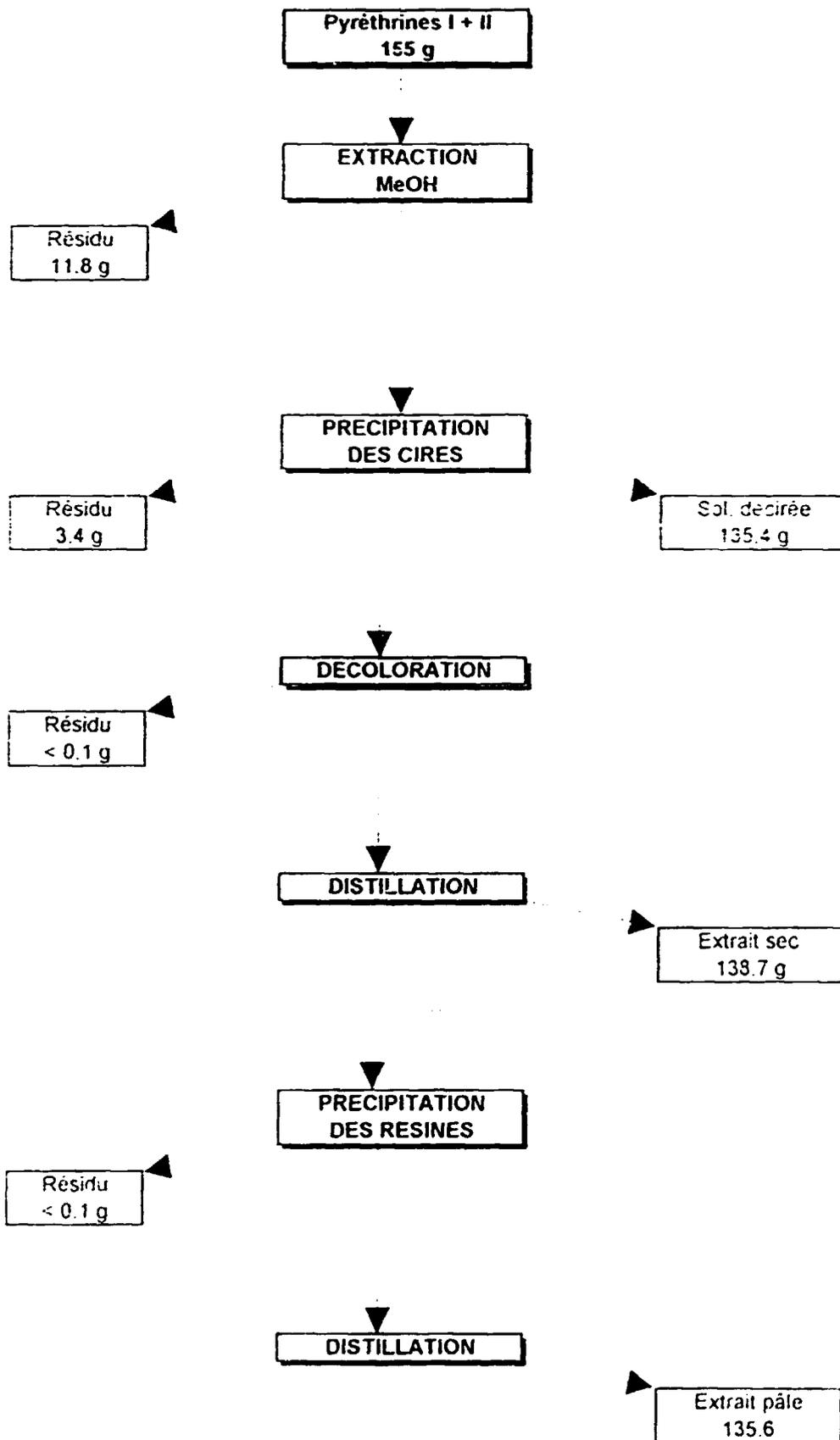
\* La quantité d'extrait brut (E.B.) diminue à cause des prélèvements effectués.

# BILAN MASSIQUE SUR LA MATIERE SECHE (PILOTE 2).



Remarque ce bilan tient compte des prélèvements effectués.  
Donc, toutes les M.S. sont rapportées au 500 g

## BILAN MASSIQUE DES PYRETHRINES TOTALES (PILOTE 2).



Rendement global de la purification :  $135.6 / 155 = 87.5 \%$

Remarque : ce bilan tient compte des prélèvements effectués.  
Donc, les quantités de Pyréthrines sont rapportées  
aux 500 g d'E.B. de départ.

### **3.4 EXTRAPOLATION AU NIVEAU DE L'USINE :**

#### **3.4.1 DESCRIPTION DU PROCEDE**

Pour utiliser pleinement les capacités des cuves disponibles à l'usine, on doit travailler avec 2 lots par semaine de 500 Kg d'extrait brut chacun, réunis après la redissolution dans l'hexane, pour finir la purification. Cette production permet de sortir 1116 Kg d'extrait pâle par semaine à 25 %, soit environ 50 T par an.

Entrée : 500 kg d'EB à 31 % ( 155 Kg de pyréthrinés )

Réactifs utilisés par lot :

3500 l de MeOH

1650 l d'hexane

356 l de kérosène

75 Kg de charbon

5 Kg d'agent de filtration

5 Kg de MgSO<sub>4</sub>

1,5 Kg de BHT

Sortie : 558 Kg d'EP à 25 % ( 140 Kg de pyréthrinés )

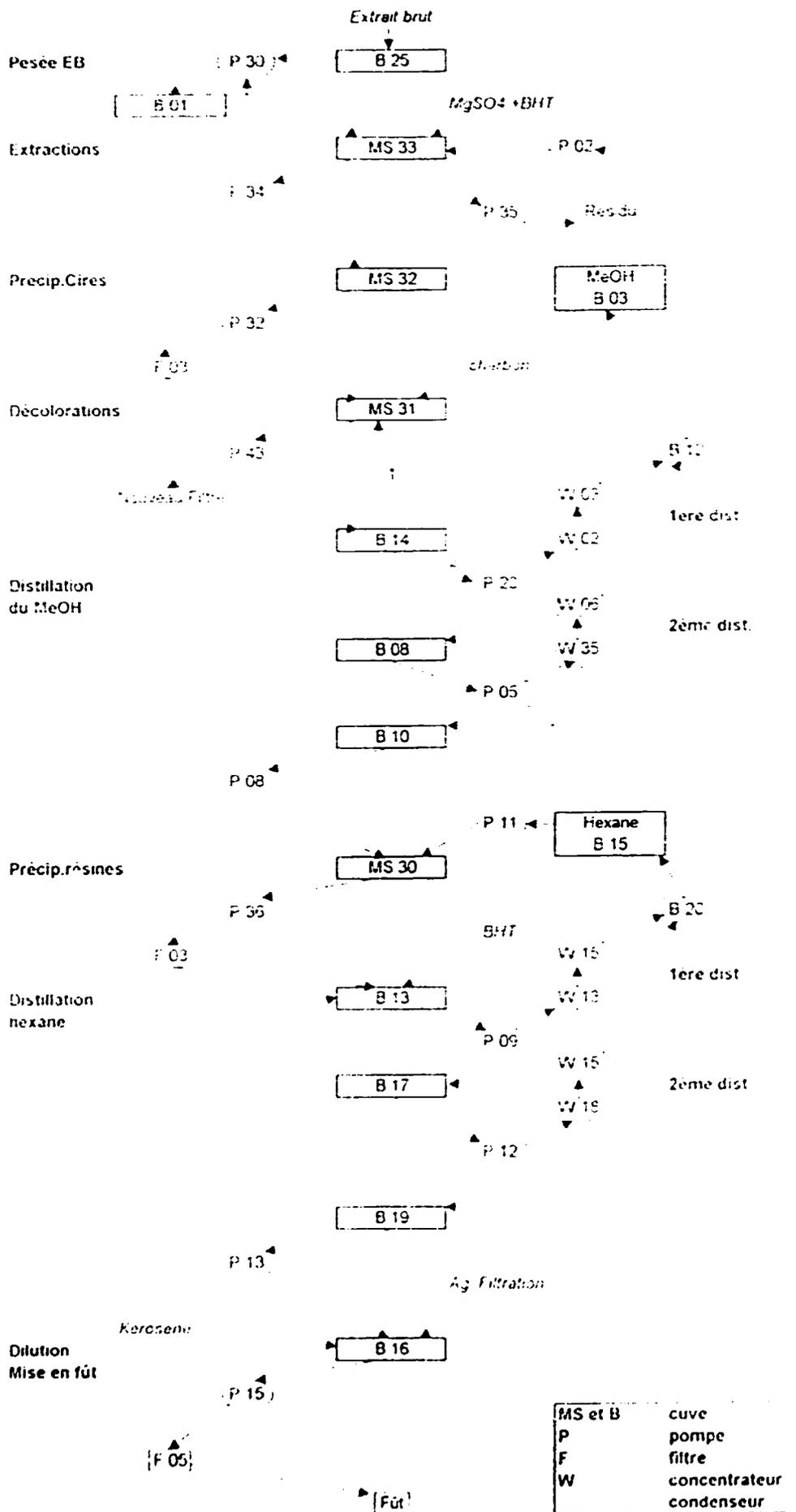
Rendement de la purification : environ 90 % en pyréthrinés.

Le bilan massique qui suit a été extrapolé à partir des essais ¼ de grand, et adapté à l'usine de Kigali d'après les documents fournis par l'Opyrwa, sous réserve de leur actualité.

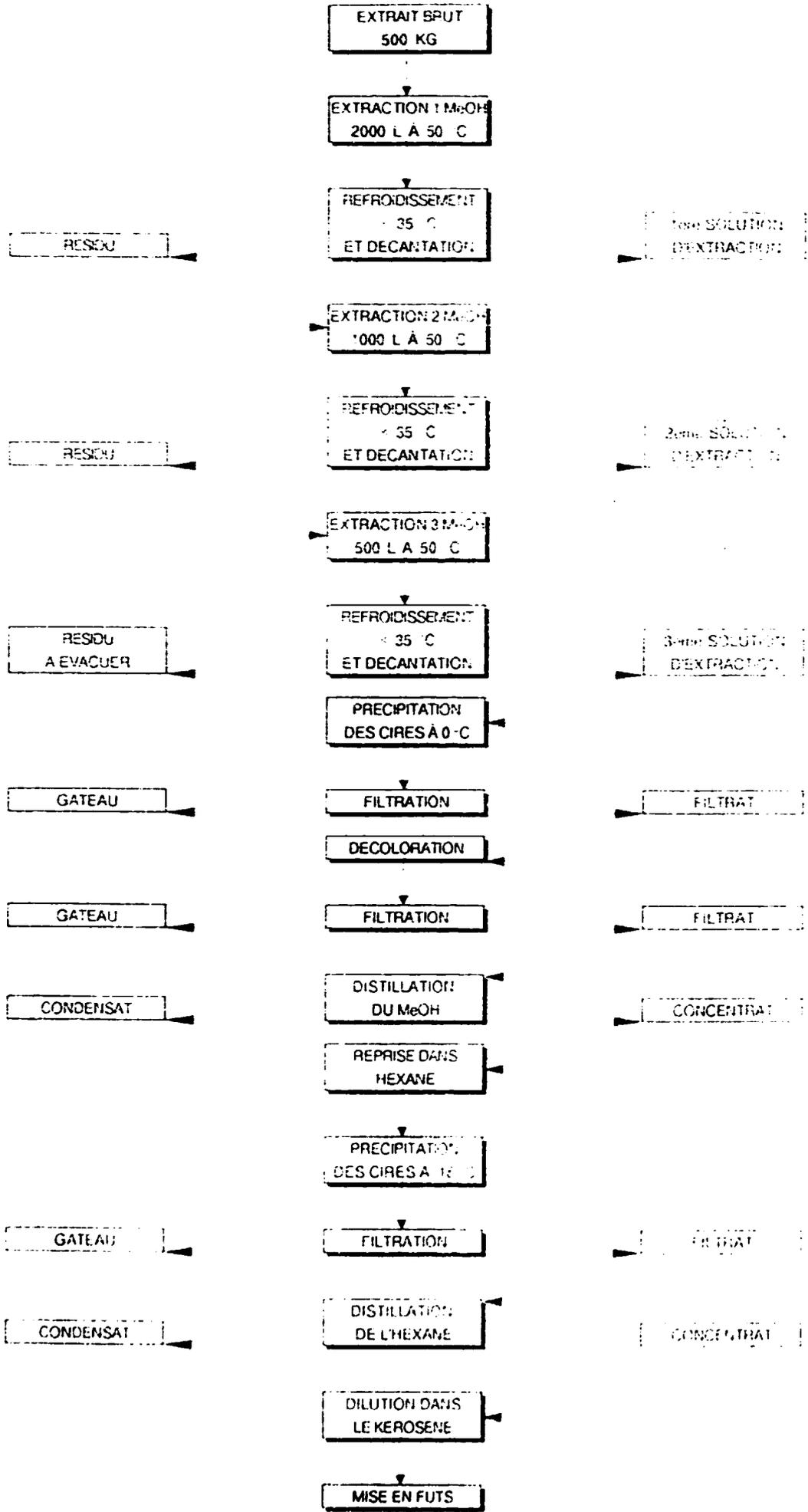
# BILAN MASSIQUE POUR 1 LOT DE 500 Kg D'E.B.

	ENTRÉES en Kg	SORTIES en Kg	PYRET. en Kg
<b>EXTRACTION MeOH</b>			
Extrait brut	500 0		155
BHT	1 0		
MgSO4	0 6		
Tere Extract (4 Vol.)	1584 0		
2eme Extract (2 Vol.)	792 0		
3eme Extract (1 Vol.)	396 0		
Residu d'extraction (sec 160Kg)		163 5	▼
Solution d'extraction		3110 1	146
	3273 6	3273 6	
<b>PRECIPITATION DES CIRES</b>			
Solution d'extraction du MeOH	3110 1		
Lavage par 100 L de MeOH	116 8		
Residu de filtration (sec 34 Kg)		45 8	▼
Filtrat décrié		3183 1	141
	3228 9	3228 9	
<b>DECOLORATION</b>			
Filtrat décrié	3183 1		
Charbon	75 0		
Lavage par 100 L de MeOH	118 8		
Residu de décoloration (sec 136Kg)		180 0	▼
Filtrat décoloré		3196 9	140 5
	3376 9	3376 9	
<b>DISTILLATION DU MeOH</b>			
Filtrat décoloré	3196 9		
MeOH distillé (par différence)		2922 9	▼
Extrait décrié, décoloré et sec		274 0	140 5
	3196 9	3196 9	
<b>PRECIPITATION DES RESINES</b>			
Extrait décrié, décoloré et sec	274 0		
Hexane (6 vol -> 1650L X 0 65g)	1087 3		
Agent de filtration	5 0		
MgSO4	5 0		
Lavage par hexane	66 0		
Residu de filtration sec		11 3	▼
Filtrat dérésiné		1426 0	140
	1437 3	1437 3	
<b>DISTILLATION DE L'HEXANE</b>			
Filtrat dérésiné	1426 0		
BHT	0 5		
Kérosène	137 5		
Extrait pâle avec kérosène		410 7	▼
Hexane distillé (par différence)		1153 3	140
	1564 0	1564 0	
<b>MISE EN SOLUTION (KEROZENE)</b>			
Extrait pâle	410 7		
Kérosène	147 3		
Extrait pâle à 25%		558 0	▼
	558 0	558 0	140

# DIAGRAMME DJJ PROCEDE



MS et B	cuve
P	pompe
F	filtre
W	concentrateur condenseur



## DESCRIPTION DES OPÉRATIONS

DURÉE	OPÉRATIONS	QUANTITÉ
<b>1. CHARGEMENT DU LOT D'EXTRAIT BRUT</b>		
1.5 h	On préchauffe 500 kg d'extrait brut à 35 °C dans le tank B25. On pèse le lot dans B01 par la pompe P30 (2 m <sup>3</sup> /h) On transfère le lot dans la cuve d'extraction MS33 (4700 l) avec la pompe P30 (2000 l/h).	500 kg
<b>2. EXTRACTION PAR LE MeOH PUR</b>		
	Dans la cuve MS 33, on introduit :	
	le méthanol	2000 L
	<i>Chargement du MeOH à partir de B3 (20 m<sup>3</sup>) par la pompe P2 (10 m<sup>3</sup>/h)</i>	
	le BHT	1 kg
	le MGSO <sub>4</sub>	0.5 kg
	On agite et on chauffe à 50 °C	
1.5 h	On extrait à 50 °C avec agitation	
	On refroidit à T < 35 °C par eau froide	
2 h	On décante	
	On transfère le surnageant vers MS32 (4700 l) par la pompe P34 (7 m <sup>3</sup> /h).	
	Le reliquat restant dans MS33, on passe à la 2ème extraction :	
	On ajoute le MeOH	1000 L
	On agite et on chauffe à 50 °C	
1.5 h	On extrait à 50 °C avec agitation	
	On refroidit à T < 35 °C par eau froide	
2 h	On décante	
	On transfère le surnageant vers MS32 (4700 l) par la pompe P34 (7 m <sup>3</sup> /h).	
	Le reliquat restant dans MS33, on passe à la 3ème extraction :	
	On ajoute le MeOH	500 L
	On agite et on chauffe à 50 °C	
1 h	On extrait à 50 °C avec agitation	
	On refroidit à T < 35 °C par eau froide	
2 h	On décante	
	On transfère le surnageant vers MS32 (4700 l) par la pompe P34 (7 m <sup>3</sup> /h)	
	On évacue le reliquat de MS33	
	<i>Durée totale des 3 extractions : environ 15 h</i>	
<b>3. PRECIPITATION DES CIRES</b>		
	Dans la cuve MS32, on refroidit à 0 °C les solutions d'extraction au fur et à mesure de leur arrivée.	
1 h	On agite.	
	On filtre sur le filtre clos FO3 (6/5 l - 2m <sup>2</sup> ) et on envoie le filtrat vers MS31 (4700 l) par la pompe P32 (7000 l/h).	
	On lave le gâteau par du MeOH pur froid que l'on ajoute au filtrat	1.5 L
	<i>Durée totale de la précipitation des cires : environ 4 h</i>	

DURÉE	OPÉRATIONS	QUANTITÉ
	<b>4. DECCOLORATION.</b>	
	<i>N.B. : l'opération se fait en deux fois pour éviter l'investissement d'un filtre trop important. Il faut donc prévoir deux décolorations successives</i>	
2 h	Dans la cuve MS 31 : on ajoute au filtrat le charbon. On agite et on remonte à la température ambiante (25 °C). On filtre sur filtre clos (à prévoir) et on envoie le filtrat vers la cuve B14 (10700 L) par la pompe P43 (10000 l/h). On lave le gâteau par du MeOH pur que l'on ajoute au filtrat. On réenvoie le filtrat dans MS 31 par la pompe P43. On ouvre le filtre clos pour enlever le charbon usé.	375 l
1 h	Dans la cuve MS 31, on ajoute au filtrat le charbon. On agite à la température ambiante (25 °C). On filtre sur filtre clos (à prévoir) et on envoie le filtrat vers la cuve B14 par la pompe P43. On lave le gâteau par du MeOH pur que l'on ajoute au filtrat.	175 l
	<i>Durée des deux décolorations : environ 7 h.</i>	
	<b>5. DISTILLATION DU MeOH.</b>	
4 h	La distillation s'effectue en deux temps : 1. on concentre d'abord dans le concentrateur à couche mince W02 muni du condenseur W03 avec la pompe P20 (750 l/h). On réceptionne le condensat dans la cuve B12 (200 l) et le concentrat dans la cuve B8 (1500 l) qui va alimenter : 2. la deuxième distillation dans la colonne à rectifier W35 munie du condenseur W06 avec la pompe P5 (200 l/h) . On réceptionne le condensat dans la cuve B12 et, quant celle-ci est pleine, on envoie à la cuve de stockage du MeOH (B3). On réceptionne le concentrat dans la cuve B10 (1050 l) et on le transfère dans la cuve MS30 (4700 l) par la pompe P8 (3 m <sup>3</sup> /h).  <i>On récolte ainsi au total</i>  <i>MeOH 3500 l</i> <i>Concentrat : 274 kg</i>	
	<b>6. REPRISE DANS L'HEXANE.</b>	
0.5 h	Dans la cuve MS 30, contenant le concentrat (274 kg) : On ajoute l'hexane. On agite à température ambiante (25 °C) pour la dissolution	1650 l
	<i>A partir de cette opération, on rassemble les deux lots de la semaine dans la cuve MS30. Les descriptions suivantes sont donc pour 2 lots.</i>	

DURÉE	OPÉRATIONS	QUANTITÉ
	<b>7. PRECIPITATION DES RESINES.</b>	
1 h	Dans la cuve MS30, pour deux lots réunis : On ajoute MgSO <sub>4</sub> . On refroidit à -18 °C.	10 kg
1.5 h	On agite. On laisse décanter. On charge sur le filtre clos F03 l'agent de filtration. On filtre et on envoie le filtrat vers B13 (10700 l) par la pompe P36 (7000 l/h) On lave le gâteau par de l'hexane froid (T< -10 °C) que l'on ajoute au filtrat.	10 kg 100 L
	<i>Durée de la précipitation des résines : environ 8 h.</i>	
	<b>8. DISTILLATION DE L'HEXANE.</b>	
3 h	Dans la cuve B13, on ajoute au filtrat : du kérosène BHT La distillation s'effectue en deux temps au débit de 1000 l/h : 1. on concentre d'abord dans le concentrateur à couche mince W13 muni du condenseur W15 avec la pompe P9 (3 m <sup>3</sup> /h). On réceptionne le condensat dans la cuve B20 et on le stocke dans B15 (36m <sup>3</sup> ) On réceptionne le concentrat dans la cuve B17 (1050 l) qui va alimenter : 2. la deuxième distillation dans le concentrateur à couche mince W18 muni du condenseur W15 avec la pompe P12 (0,3 m <sup>3</sup> /h) . On réceptionne le condensat dans la cuve B20 et on le stocke dans B15 (36m <sup>3</sup> ). On réceptionne le concentrat dans la cuve B19 (1050 l) et on le transfert dans la cuve B16 (2150 l) par la pompe P13 (3,6 m <sup>3</sup> /h).  <i>On récolte ainsi au total :</i>  Hexane : 3300 L Solution de Pyrèthrines dans kérosène . environ 821 kg	275 kg 1 kg
	<b>9. DILUTION A 25% DANS LE KEROSENE.</b>	
2 h	Dans la cuve B16, on ajoute : après analyse du titre en Pyrèthrines, une quantité de kérosène pour avoir une concentration en Pyrèthrines de 25%.	294 kg
	<b>10. MISE EN FUTS.</b>	
2 h	On charge sur le filtre F05 l'agent de filtration (cellite). On filtre avec la pompe P15 (1 m <sup>3</sup> /h).	2 kg
<p><i>On obtient ainsi 1116 kg d'extrait pâle à 25% par semaine avec une durée des opérations de 79 h. Bien entendu, les chiffres annoncés supposent des installations en bonne états. Les durées de chauffage, de refroidissement, de filtration et de décantation sont estimées en fonction des documents fournis par l'Opyrwa. ELLES SERONT A VERIFIFR.</i></p>		

### **3.4.2 PLANNING DE PRODUCTION:**

Avec un temps global de 79 h, la production prévue par semaine peut se faire dans la continuité, par deux équipes de 4 ouvriers travaillant en 2x8h par jour. Les capacités des cuves et des concentrateurs nous imposent de travailler au minimum avec un lot de 500 kg d'EB au départ de la purification et de terminer en rassemblant les 2 lots représentant la production de la semaine. Un seul lot de 1116 Kg d'extrait pâle à 25 % sortira par semaine.

Ainsi le personnel serait le suivant :

1 agent comptable

1 ingénieur responsable de production et du contrôle

2 équipes de 4 ouvriers chacune pour assurer la production

### **3.5 BILAN ECONOMIQUE :**

#### **3.5.1 INVESTISSEMENTS :**

Un filtre clos : proposition de SCHENK

modèle 600/28 : surface filtrante 7 m<sup>2</sup> - volume de gâteau 140 l

prix : 250 000 FF, avec le port et l'installation : environ 375 000 FF

Il faut prévoir également des travaux de tuyauteries pour relier les différents appareils entre eux suivant le nouveau procédé et la remise en état de l'ensemble de l'installation, soit environ 225 000 FF estimé.

Total des investissements à prévoir : 600 000 FF, soit 100 000 \$ environ.

### 3.5.2 COUT DE PRODUCTION :

#### 3.5.2.1 COUT DES MATIERES 1ERES :

pour 1 kg d'extrait pâle :

produit	Quantité en Kg	Prix unitaire en FF	Coût en FF
charbon	0,134	17	2,28
agent de filtration	0,009	6	0,05
kérosène	0,502	6	3,01
MeOH	0,18	3	0,54
Hexane	0,06	3,6	0,22
MgSO4	0,01	3	0,03
BHT	0,003	21	0,06

Tab 3.5.2.1.1

coût total des matières 1ères = 6,2 FF

Pour tenir compte des frais de transport nous multiplions par 2 le chiffre obtenu .

$$6,2 \times 2 = 12,4 \text{ FF}$$

#### 3.5.2.3 COUT TOTAL :

Prix de revient par Kg d'extrait pâle à 25 % :

$$C = (k \times P) + MP + (S \times T)$$

k = Q d'EB pour produire 1 Kg d'EP = 500/558 = 0,896 Kg

P = prix du Kg d'EB = 256 FF d'après l'Opyrwa

MP = coût des mat. 1ères = 12,4 FF

S = coût horaire de production = 163 FF d'après l'Opyrwa ( comprenant les salaires, l'entretien, les amortissements actuels, l'énergie )

T = Nbre d'heures pour 1 Kg d'EP = 0,36 h

9 ( 8 ouvriers + 1 comptable ) x 2000 h / an = 18 000 h pour une production annuelle de 50 000 Kg d'extrait pâle à 25 %

$$18\ 000 / 50\ 000 = 0,36 \text{ h / Kg d'EP}$$

$$\text{donc } C = 0,896 \times 256 + 12,4 + 163 \times 0,36 = 300,5 \text{ FF}$$

soit : 50 S par Kg d'extrait pâle à 25 %

### 3.6 CONCLUSION :

Le but de cet étude était de simplifier un procédé de purification existant d'extrait de pyréthrine. Dans un premier temps, nous avons travaillé sur la mise au point d'une méthode de dosage simple par colorimétrie pouvant être utilisée en contrôle de routine. Sa fiabilité a été vérifiée par rapport à la méthode par chromatographie en phase gazeuse acceptée par l'AOAC.

Quant au procédé, l'étude des paramètres d'extraction a permis de trouver les meilleures conditions de travail avec le MeOH pur, en donnant des rendements corrects. Ensuite la simplification a été poursuivie en remplaçant une extraction liq.liq. par la distillation du MeOH et une reprise par l'hexane. Cette simplification a conduit à prévoir une étape de décoloration plus importante. Le procédé se complète par une étape d'élimination des cires, en milieu méthanolique et des résines en milieu hexanique.

Il faut souligner l'importance de la présence d'un antioxydant dès la première étape d'extraction, pour garantir la stabilité des pyréthrine.

Le procédé retenu a été validé par 2 essais  $\frac{1}{4}$  de grand sur 500 g d'EB après de nombreux essais prospectifs au labo. L'extrait pâle a été obtenu avec un rendement de 90 % en moyenne et sa qualité est similaire au produit du marché.

Un descriptif de l'extrapolation du procédé à l'usine a été établi, montrant la possibilité de son application.

On peut en estimer ainsi un prix de revient (hors investissements) de l'ordre de 50 \$.

Cependant, il resterait des choix à faire, des adaptations à poursuivre pour compléter ce travail, au Rwanda en fonction des observations locales.

## 4. Etude du procédé par CO<sub>2</sub> supercritique

### 4.1. Introduction

L'extraction des pyréthrine par le CO<sub>2</sub> supercritique a été décrite dans la littérature. L'analyse des données fait apparaître que en ajustant les conditions opératoires, le CO<sub>2</sub> permet d'extraire les pyréthrine plus sélectivement que l'hexane, notamment par rapport aux résines, aux cires et aux pigments chlorophylliens.

L'extraction directe de la plante (*Pyrethrum cinerariaefolium*) par le CO<sub>2</sub> supercritique est obligatoirement réalisée selon un schéma en continu. Dans le cas présent, notre objectif est d'exploiter les propriétés du CO<sub>2</sub> pour extraire sélectivement et quantitativement les pyréthrine contenues dans l'extrait brut liquide. Cette opération pourrait être mise en oeuvre en continu à l'échelle industrielle, ce qui simplifierait considérablement le schéma de purification de l'extrait brut.

Dans un premier temps nous avons réalisé des essais d'extraction en batch sur l'installation décrite au § 4.2.4. Six combinaisons de conditions opératoires différentes ont été testées. Pour chacune, un bilan de masse précis est établi en collectant les extraits au cours du temps. Le dosage des pyréthrine sur les extraits et les raffinats, permet de suivre la cinétique d'extraction, d'estimer la sélectivité de l'opération et donc d'estimer les potentialité de la technique.

Dans un second temps, d'autres extraits ont été purifiés par cette technique, dans les conditions déterminées au cours des essais précédemment réalisés, afin de disposer d'extraits représentatifs. Ces extraits ont subi ou non un post-traitement, permettant d'aboutir aux extraits pâles à 25% de pyréthrine, sur lequel nous avons effectué les tests de qualité requis par les spécifications commerciales (annexe I).

Enfin, sur la base de ces résultats obtenus selon un schéma en batch, nous avons estimé le coût de production d'un extrait pâle, pour une unité industrielle fonctionnant en continu, et le montant de l'investissement pour une telle unité.

## 4.2. L'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique

### 4.2.1. L'état supercritique

C'est un état particulier de la matière où un corps chimique, sous certaines conditions de pression et de température, échappe à la dualité d'être un liquide ou un gaz. L'état supercritique est caractérisé par une température critique  $T_c$  et une pression critique  $P_c$ , dont les valeurs déterminent pour chaque corps pur les coordonnées du point critique. Sur le diagramme P-T, le point critique correspond à l'extrémité de la courbe d'équilibre liquide-vapeur. Ainsi, sous une pression  $P_c$  et une température inférieure à  $T_c$ , une seule phase coexiste, le fluide est dans l'état supercritique et il est impossible de le condenser par une augmentation de pression.

### 4.2.2. L'extraction par fluides supercritiques

Lorsqu'ils sont mis en oeuvre dans des procédés d'extraction, les fluides supercritiques présentent à la fois les avantages des solvants liquides et des solvants gazeux. En effet ils ont une masse volumique proche de celle des liquides, une diffusivité intermédiaire entre celle des gaz et des liquides et une viscosité proche de celle des gaz. Les fluides supercritiques possèdent de ce fait d'excellentes propriétés de transport qui vont permettre d'obtenir des coefficients de transfert de matière élevés pour des dépenses d'énergie moindre.

Le pouvoir solvant d'un fluide gazeux ou supercritique vis-à-vis d'un soluté plus lourd (liquide ou solide), dépend largement de sa masse volumique. Comme cette masse volumique est directement tributaire des paramètres de pression et de température, on qualifie souvent ces fluides de solvant à "géométrie variable", bon solvant dans l'état supercritique et très mauvais solvant à l'état de gaz comprimé.

Le principe de l'extraction par fluides supercritique repose sur ces propriétés : extraction lorsque le fluide possède un bon pouvoir solvant vis-à-vis du soluté à extraire (état supercritique) et séparation de l'extrait lorsque le fluide possède son pouvoir solvant minimum, c'est-à-dire à l'état de gaz, après une simple détente. Dans le cycle de fonctionnement traditionnel des appareils d'extraction, le gaz est recondensé et totalement recyclé en continu.

Cette caractéristique de solvant à géométrie variable peut en outre être exploitée pour adapter le pouvoir solvant du fluide d'extraction à l'opération dans laquelle on désire le mettre en oeuvre. On choisit alors les paramètres de pression et de température permettant d'obtenir la sélectivité recherchée et de réaliser le fractionnement de mélanges complexes, qu'ils soient liquides ou solides. L'application traitée dans le présent rapport est un

exemple de fractionnement de produit liquide, où l'on cherche à extraire sélectivement les pyréthrinés contenus dans l'extrait brut liquide.

#### **4.2.3. Le CO<sub>2</sub> supercritique**

En plus des intérêts liés à la technologie elle-même (séparation solvant - extrait facile, quasi totale et peu coûteuse, frais de fonctionnement réduits, fractionnement et extraction sélective en ajustant la pression et la température,...), l'extraction par fluides supercritiques présente de nombreux avantages liés au choix du solvant : le CO<sub>2</sub>. En effet le CO<sub>2</sub> permet d'opérer à pression modérée, à des températures proches de l'ambiante ( $P_c = 72,8 \text{ bar}$  -  $T_c = 31,3^\circ\text{C}$ ). Il est bon marché, disponible en quantité industrielle à un niveau de pureté élevé, il est non-toxique, non combustible, inerte chimiquement et "naturel".

#### **4.2.4. Principe de fonctionnement de l'installation d'ARCHIMEX, utilisée pour les essais.**

Le schéma de l'installation d'ARCHIMEX utilisée pour nos travaux est présenté sur le figure n°4.2.4.1. Le CO<sub>2</sub> liquide est aspiré par la pompe à membrane à tête doseur et refoulé à la pression d'extraction  $P_{Ex}$  (ex. :  $40^\circ\text{C}$ ), supérieure à la température critique. Le CO<sub>2</sub> est alors dans l'état supercritique, il traverse la charge contenue dans la colonne (l'extrait brut) et entraîne les composés solubles dans ces conditions (préférentiellement les pyréthrinés et les lipides neutres). Le solvant supercritique est ensuite détendu en trois temps (étages) dans les trois séparateurs, respectivement aux pressions  $P_{s1}$ ,  $P_{s2}$ ,  $P_{s3}$  et aux températures  $T_{s1}$ ,  $T_{s2}$ ,  $T_{s3}$ . A la sortie du troisième séparateur, le CO<sub>2</sub> ne contient normalement plus d'extrait, il peut être recyclé par condensation dans l'échangeur "froid" et stocké dans la réserve de CO<sub>2</sub> liquide. Les extraits sont soutirés en continu et le résidu d'extraction (le raffinat) est récupéré à la pression atmosphérique.

#### **4.2.5. Principe de fonctionnement d'une installation industrielle fonctionnant en continu**

Pour le traitement des liquides en continu, on réalise un contact multiétage à contre-courant entre le CO<sub>2</sub> et le produit traité (l'extrait brut), dans une colonne dont le rapport hauteur/diamètre est de l'ordre de 50 à 100. La figure n°4.2.4.2 présente le schéma simplifié d'une telle installation. Sur une telle installation, la charge et le CO<sub>2</sub> sont alimentés en continu à des débits rigoureusement contrôlés et fixés par l'opérateur. Le raffinat est soutiré à la base de la colonne afin de toujours maintenir l'interface extrait brut/CO<sub>2</sub> à une hauteur fixée par l'opérateur. Le soutirage des extraits est également mis en oeuvre en continu, selon un système de détente progressive régulé, de façon à limiter les pertes de CO<sub>2</sub>. De la même façon que pour le schéma en batch, le CO<sub>2</sub> issu du troisième séparateur est

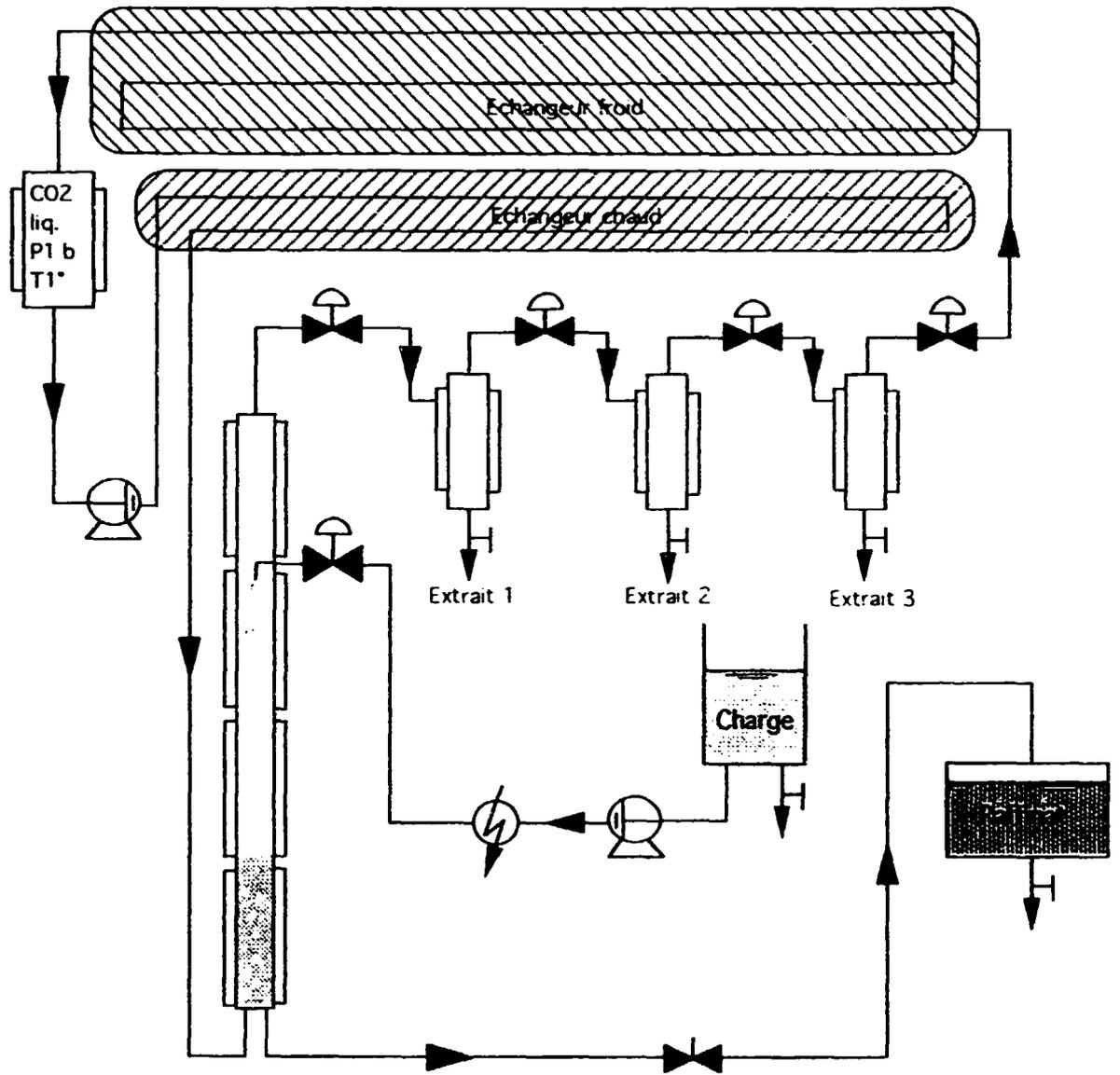


Figure n° 4.2.4.2. : Schéma d'une unité de fractionnement au CO<sub>2</sub> supercritique fonctionnant en continu.

condensé et recyclé dans la réserve de CO<sub>2</sub> liquide. Un exemple d'unité fonctionnant en continu est présenté en annexe VI.

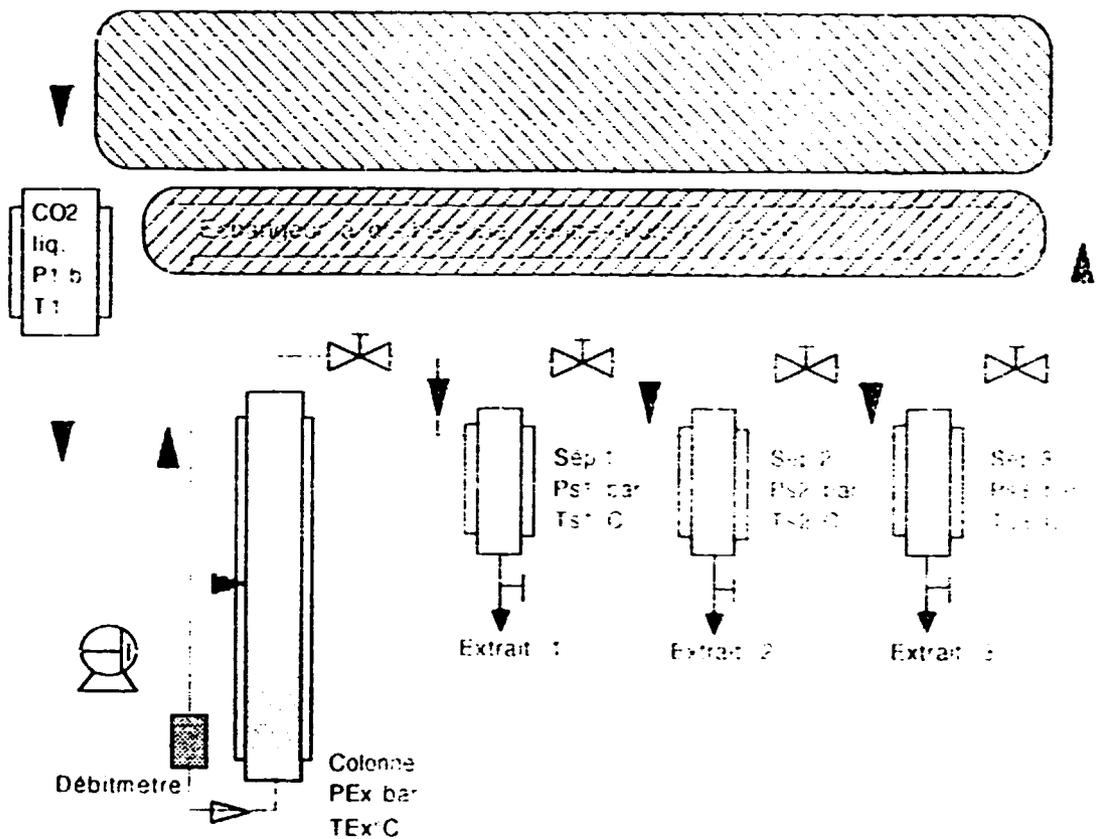


Figure n°4.2.4.1 : schéma de fonctionnement de l'unité pilote d'ARCHIMEX.

### 4.3. Plan opératoire

Dans un premier temps, six essais d'extraction sont réalisés dans différentes conditions de pression et de température d'extraction (tableau n°4.3.1). Pour l'essai n°1, effectué à 20°C, nous avons ajouté de l'hexane à l'extrait brut, afin de le rendre fluide. Cet ajout n'est pas nécessaire pour les essais effectués à une température  $\geq$  30°C.

Essai n°	Charge traitée (*)	Masse traitée (g)	Pression (bar)	Température (°C)
1	E.B./Hex (50:50)	185 X 2	100	20
2	E.B.	400	150	40
3	E.B.	400	250	40
4	E.B.	400	100	30
5	E.B.	400	160	30
6	E.B.	400	275	45

(\*) E.B. = extrait brut. Hex = hexane

Tableau n°4.3.1: conditions opératoires des essais n° 1 à 6.

Au cours de ces essais, le débit de CO<sub>2</sub> est stabilisé à 100g/minute, la mesure étant effectuée par le débitmètre massique. Ce même équipement intègre le masse de CO<sub>2</sub> utilisée au cours du temps, ce qui nous permet d'effectuer la collecte des extraits pour des valeurs précises du taux de solvant (kg CO<sub>2</sub> / kg d'extrait brut traité), sans interrompre l'opération. Au cours des premiers essais, des échantillons de raffinat étaient également prélevés parallèlement aux extraits; par la suite, nous avons abandonné ces prélèvements, car ils se sont montrés non-homogènes, probablement en raison de la forte viscosité du raffinat. Aussi seul le raffinat épuisé, c'est-à-dire celui collecté en fin d'essai, est caractérisé.

Le dosage des pyréthrine, selon la méthode colorimétrique décrite au §2.1., est effectué sur les échantillons collectés : les extraits, l'extrait brut avant traitement et le raffinat épuisé en fin de traitement. En liaison avec les masses extraites, mesurées avec précision, nous pouvons établir les bilans de masse et les cinétiques d'extraction sur les extraits totaux et sur les pyréthrine.

Les résultats de ces premiers essais étant satisfaisant, nous avons réalisé deux essais complémentaires (essais n°7 et 8), afin d'obtenir des extraits "représentatifs", sur lesquels nous avons effectué des post-traitements selon quatre voies aboutissant aux extraits pâles. Le schéma de ces post-traitements pour l'extrait 7 est présenté sur la figure n°4.3.3., le schéma correspondant à l'extrait n°8 est identique.

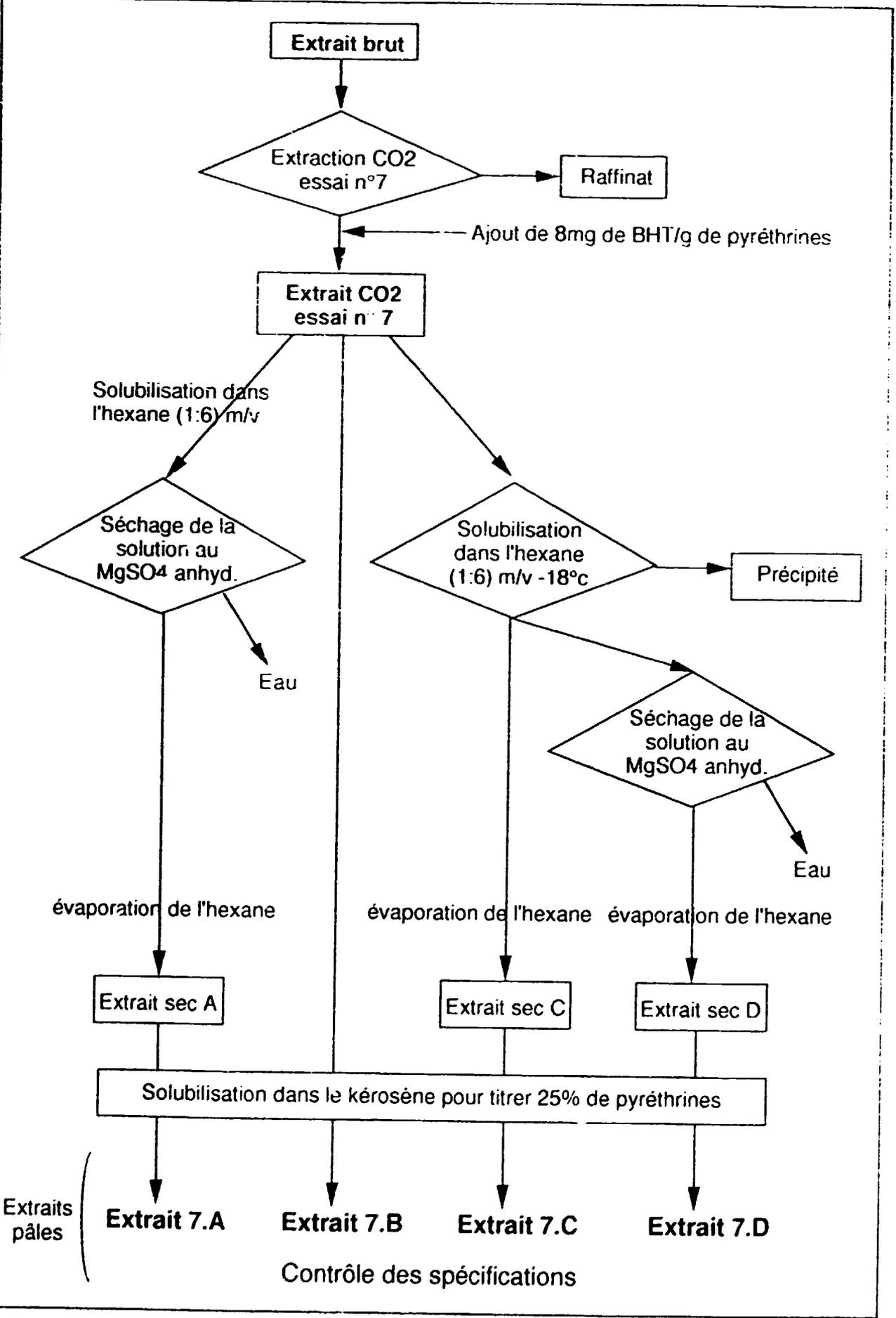


Figure n° 4.3.3. : Schéma du post traitement de l'extrait CO2 n°7.

Dès la collecte de l'extrait, un antioxydant est ajouté : environ 1g de BHT/100g de pyréthrinés. L'extrait total obtenu suit alors quatre voies :

A l'extrait CO<sub>2</sub> est solubilisé dans l'hexane (100g dans 600ml), il est séché au MgSO<sub>4</sub> anhydre, l'hexane est évaporé et l'extrait sec est remis en solution dans le kérosène de façon à atteindre un titre de 25 % de pyréthrinés : **extrait 7.A;**

B l'extrait CO<sub>2</sub> est remis en solution dans le kérosène de façon à atteindre un titre de 25 % de pyréthrinés : **extrait 7.B;**

C l'extrait CO<sub>2</sub> est solubilisé dans l'hexane (100g dans 600ml), il subit ensuite une précipitation à -18°C, suivie d'une filtration (opération identique à celle présentée au §3.4.1, dans le cas de la voie traditionnelle), l'hexane est évaporé et l'extrait sec est remis en solution dans le kérosène de façon à atteindre un titre de 25 % de pyréthrinés : **extrait 7.C;**

D l'extrait CO<sub>2</sub> est solubilisé dans l'hexane (100g dans 600ml), il subit ensuite une précipitation à -18°C, suivie d'une filtration (opération identique à celle présentée au §3.4.1, dans le cas de la voie traditionnelle), le filtrat est séché au MgSO<sub>4</sub>, l'hexane est évaporé et l'extrait sec est remis en solution dans le kérosène de façon à atteindre un titre de 25 % de pyréthrinés : **extrait 7.D.**

Sur les huit extraits pâles ainsi obtenus, soit pour les essais 7 et 8 et les quatre voies A, B, C et D, nous avons effectué les analyses permettant d'estimer si ces extraits correspondent aux spécifications commerciales (annexe I). Ces analyses comprennent notamment le dosage des pyréthrinés mais dans ce cas-ci, nous avons employé la méthode de référence par CPG.

Enfin, l'ensemble des résultats quantitatifs et qualitatifs, ajoutés aux données communiquées par Monsieur Barthélémy, nous ont permis d'estimer le coût de production d'un extrait pâle, pour une unité industrielle fonctionnant en continu et le montant de l'investissement pour une telle unité.

#### 4.4. Résultats et commentaires

##### 4.4.1. Bilans de masse des essais d'extraction au CO<sub>2</sub>

Les tableaux n°4.4.1.2. à 4.4.1.7. présentent les bilans de masse de masse respectivement des essais n° 1 à 6. Ces tableaux indiquent dans l'ordre des colonnes :

- la masse cumulée de CO<sub>2</sub> consommé;
- le taux de solvant cumulé (kgCO<sub>2</sub> / kg d'extrait brut);
- la masse extraite cumulée (g);
- le rendement cumulé en extrait (% par rapport à l'extrait brut);
- la concentration en pyréthrine dans l'extrait correspondant (% par rapport à l'extrait);
- la masse cumulée de pyréthrines extraites (g);
- la concentration en pyréthrines dans le raffinat (% par rapport à la masse de raffinat).

CO <sub>2</sub> cons. (kg)	Taux de solv. (kgCO <sub>2</sub> /kg CE)	Masse extr. cumulée (g)	Rendement cum. (%)
0	0	0	0
0,37	2	18,26	9,89
0,92	5	37,49	20,32
1,85	10	54,98	29,8
3,69	20	65,51	35,51

Tableau n°4.4.1.2. : bilan de masse de l'essai n°1.

CO <sub>2</sub> cons. (kg)	Taux de solv. (kgCO <sub>2</sub> /kg CE)	Masse extr. cumulée (g)	Rendement cum. (%)	Conc. en pyr. ds l'extr. (%)	Masse de pyr. extraite (g)	Conc en pyr. ds le raff. (%)
0	0	0	0	-	-	28
0,8	2	14,61	3,65	42	6	-
2	5	49,96	12,5	55	25,5	-
4	10	118,62	29,66	64	69,4	-
8	20	174,47	43,62	56	100,7	-
12	30	193,9	48,98	26	106,3	< 2

Tableau n°4.4.1.3. : bilan de masse de l'essai n°2, 150 bar/40°C.

CO2 cons. (kg)	Taux de solv. (kgCO2/kg CE)	Masse extr. cumulée (g)	Rendement cum. (%)	Conc. en pyr. ds l'extr. (%)	Masse de pyr. extraite (g)	Conc en pyr. ds le raff (%)
0	0	0	0	-	-	28
0.8	2	9,28	2,32	59	5,5	-
2	5	63,02	15,76	79	47,9	-
4	10	116,06	29,02	71	85,6	-
8	20	149,15	37,29	50	102,1	5

Tableau n° 4.4.1.4. : bilan de masse de l'essai n°3, 250 bar/40°C.

CO2 cons. (kg)	Taux de solv. (kgCO2/kg CE)	Masse extr. cumulée (g)	Rendement cum. (%)	Conc. en pyr. ds l'extr. (%)	Masse de pyr. extraite (g)	Conc en pyr. ds le raff (%)
0	0	0	0	-	-	28
0.8	2	15,88	3,97	38	6	-
2	5	71,11	17,78	70	44,6	-
4	10	124,65	31,16	61	77,3	-
8	20	165,39	41,35	59	101,3	9

Tableau n° 4.4.1.5. : bilan de masse de l'essai n°4, 100 bar/30°C.

CO2 cons. (kg)	Taux de solv. (kgCO2/kg CE)	Masse extr. cumulée (g)	Rendement cum. (%)	Conc. en pyr. ds l'extr. (%)	Masse de pyr. extraite (g)	Conc en pyr. ds le raff (%)
0	0	0	0	-	-	28
4	10	100,54	25,13	68	68,4	-
8	20	144,63	36,16	49	90	-
12	30	187,09	46,83	37	105,7	7

Tableau n° 4.4.1.6. : bilan de masse de l'essai n°5, 160 bar/30°C.

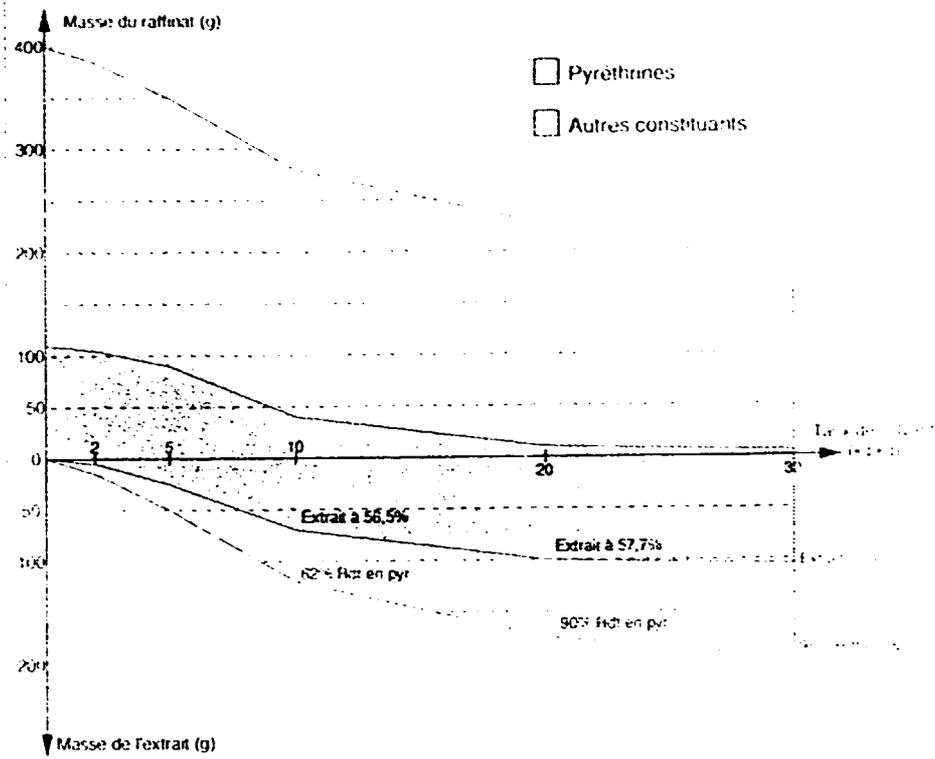


Figure n°4.4.1.4. : évolution des extraits et du raffinat au cours de l'essai n°2

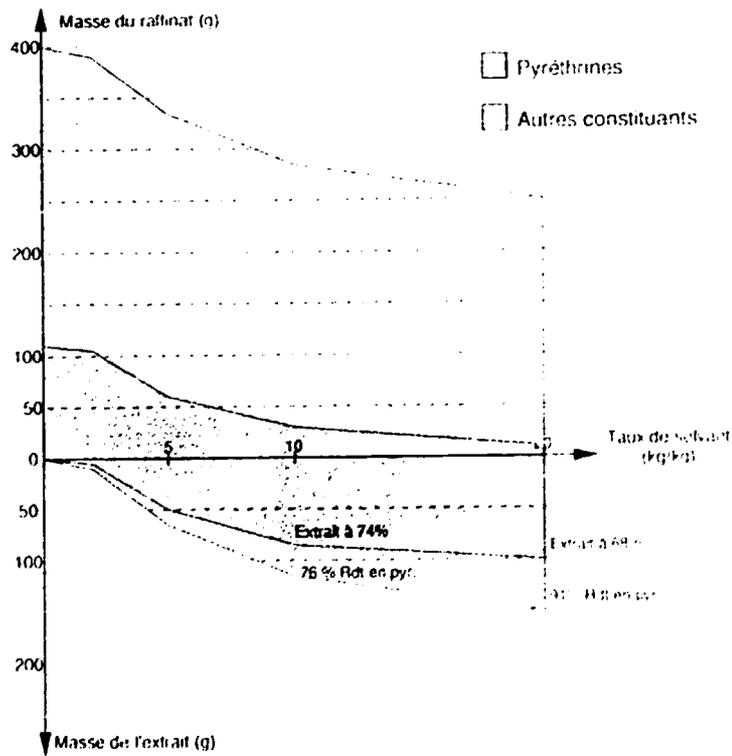


Figure n°4.4.1.5. : évolution des extraits et du raffinat au cours de l'essai n°3.

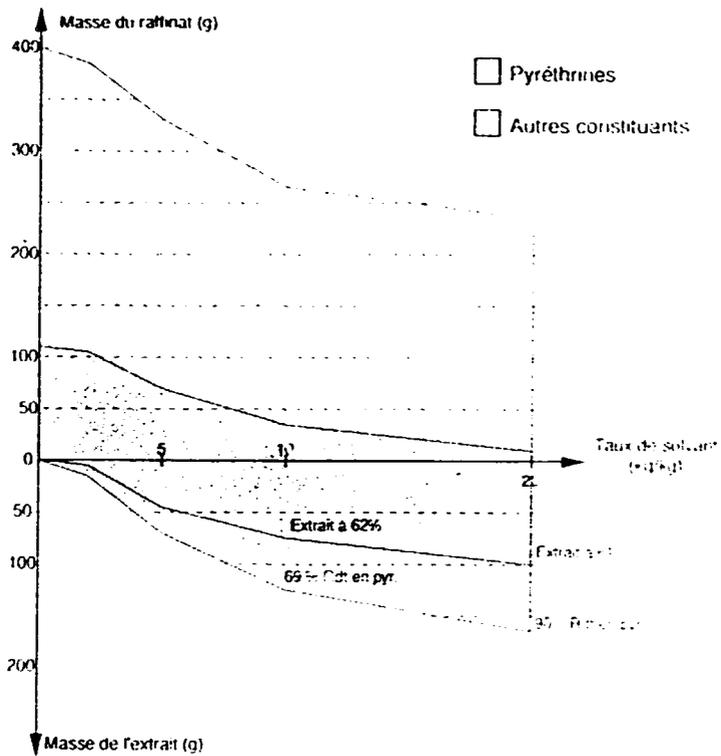


Figure n°4.4.1.6. : évolution des extraits et du raffinat au cours de l'essai n°4.

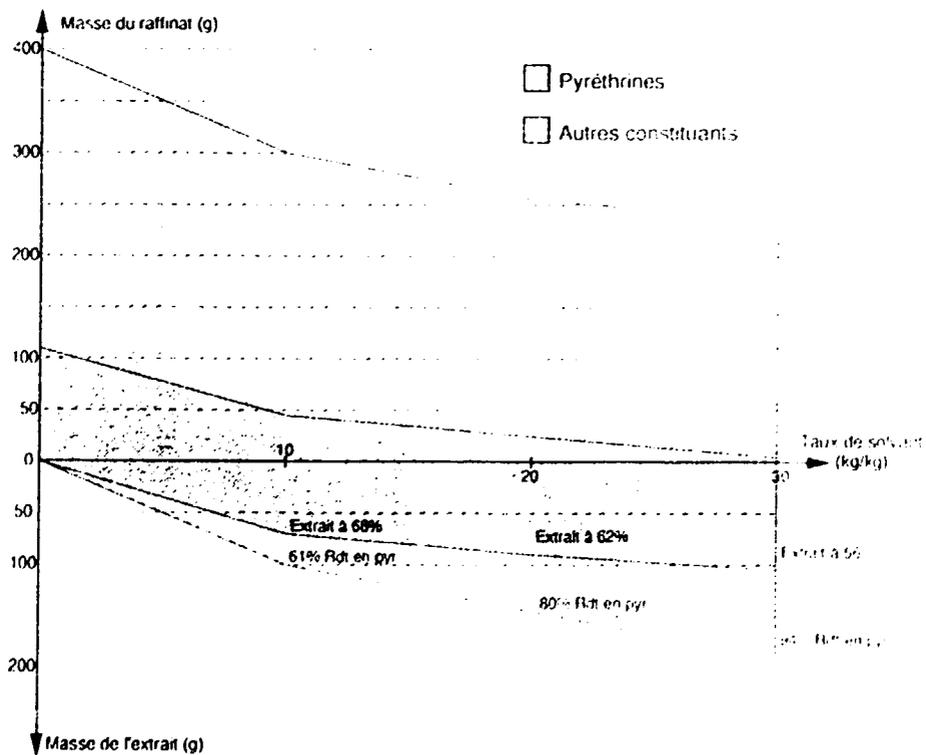


Figure n°4.4.1.7. : évolution des extraits et du raffinat au cours de l'essai n°5.

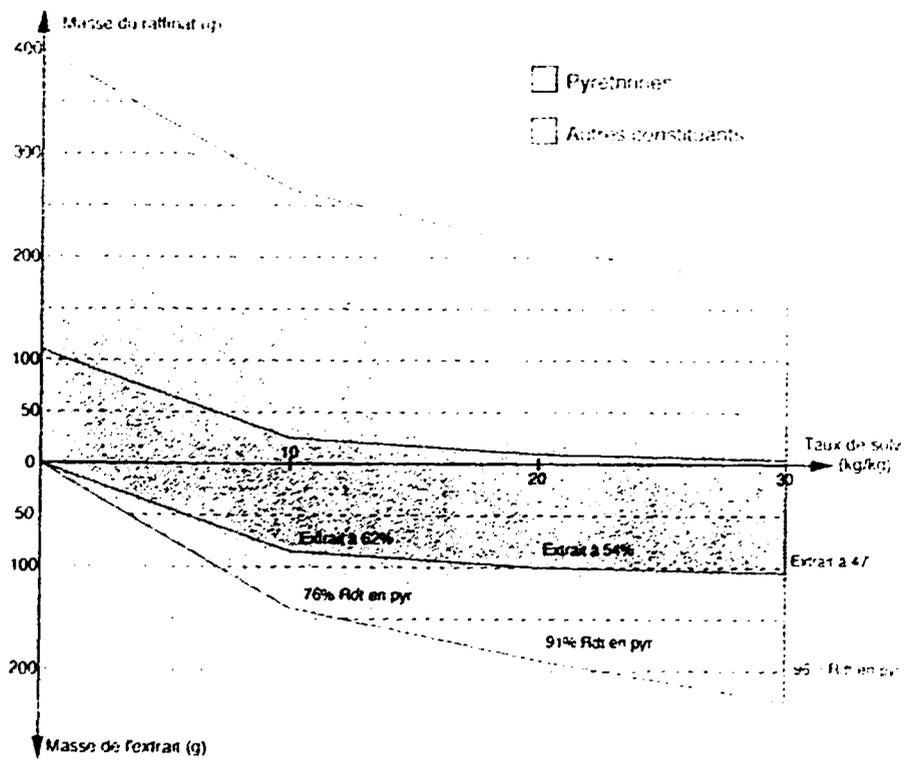


Figure n°4.4.1.8. : évolution des extraits et du raffinat au cours de l'essai n°6.

CO2 cons. (kg)	Taux de solv. (kgCO2/kg CE)	Masse extr. cumulée (g)	Rendement cum. (%)	Conc. en pyr. ds l'extr. (%)	Masse de pyr. extraite (g)	Conc en pyr. ds le raff. (%)
0	0	0	0	-	-	28
4	10	137,41	34,35	62	85,2	-
8	20	188	47	34	102,4	-
12	30	228,1	54,5	13	107,6	7

Tableau n° 4.4.1.7. : bilan de masse de l'essai n°6, 275 bar/45°C.

Les extraits collectés au cours de l'essai n°1 présentent une couleur identique à celle de l'extrait brut de départ, tandis que les autres extraits présentent une coloration jaune - orange. En fait, l'hexane ajouté à l'extrait brut pour le rendre fluide à 20°C a joué le rôle de co-solvant, ce qui modifie considérablement la sélectivité de l'extraction. Aucun dosage n'a donc été effectué sur les échantillons de l'essai n°1 et nous n'en avons pas tenu compte dans la suite de nos travaux.

L'évolution de la composition des extraits et des raffinats au cours de l'extraction est portée en graphique en fonction du taux de solvant, pour les essais n°2 à 6, respectivement sur les figures n° 4.4.1.4. à 4.4.1.8. Sur ces graphiques, la concentration en pyréthrine de l'extrait total (Extrait à x%) et le rendement en pyréthrine atteint (x% Rdt en pyr.) sont indiqués pour les taux de solvant 10, 20 et 30 kg CO2/kg d'extrait brut traité.

Dans tous les cas, il apparaît que le CO2 présente un pouvoir solvant sélectif envers les pyréthrines, ce qui permet de les concentrer tout en obtenant un extrait décoloré. Pour extraire 90 % des pyréthrines il est nécessaire d'utiliser 20 kg de CO2 / kg d'extrait brut traité, et 30 kg/kg pour atteindre 95 % de rendement. Parallèlement à l'augmentation du rendement, on observe dans tous les cas une diminution du titre des pyréthrines dans l'extrait total. Par exemple, pour l'essai n°6, pour 10, 20 et 30 kg/kg, le rendement en pyréthrines est respectivement 76, 91 et 96%, tandis que la concentration en pyréthrines dans l'extrait total est respectivement 62, 54 et 47 %. Le tableau n°4.4.1.8. résume ces résultats pour les taux de solvant 20 et 30 kg/kg.

Par ailleurs, le dosage des pyréthrines donne des résultats avec une précision de l'ordre de 5% de la valeur moyenne des mesures, aussi certains bilan de masse ne sont pas parfaitement équilibrés.

Taux de solvant (kg CO <sub>2</sub> /kg EB)	20	30
Essai n°2 (Rdt en pyr.)	90%	95%
(Conc. en pyr.)	58%	54%
Essai n°3 (Rdt en pyr.)	91%	-
(Conc. en pyr.)	68%	-
Essai n°4 (Rdt en pyr.)	90%	-
(Conc. en pyr.)	61%	-
Essai n°5 (Rdt en pyr.)	80%	94%
(Conc. en pyr.)	62%	56.40%
Essai n°6 (Rdt en pyr.)	91%	96%
(Conc. en pyr.)	54%	47%

Tableau n°4.4.1.8. : résumé des bilans de masse.

Afin de contrôler le bilan global des essais, pour chacun, les extraits sont remélangés et les pyréthrinés sont dosées dans l'extrait total. Les résultats sont les suivants :

- Essai n°2 : 55% de pyréthrinés;
- Essai n°3 : 68% de pyréthrinés;
- Essai n°4 : 63% de pyréthrinés;
- Essai n°5 : 58% de pyréthrinés;
- Essai n°6 : 47% de pyréthrinés.

Ces résultats confirment bien les bilans de masse établis dans les tableaux n°4.4.1.2. à 4.4.1.7.

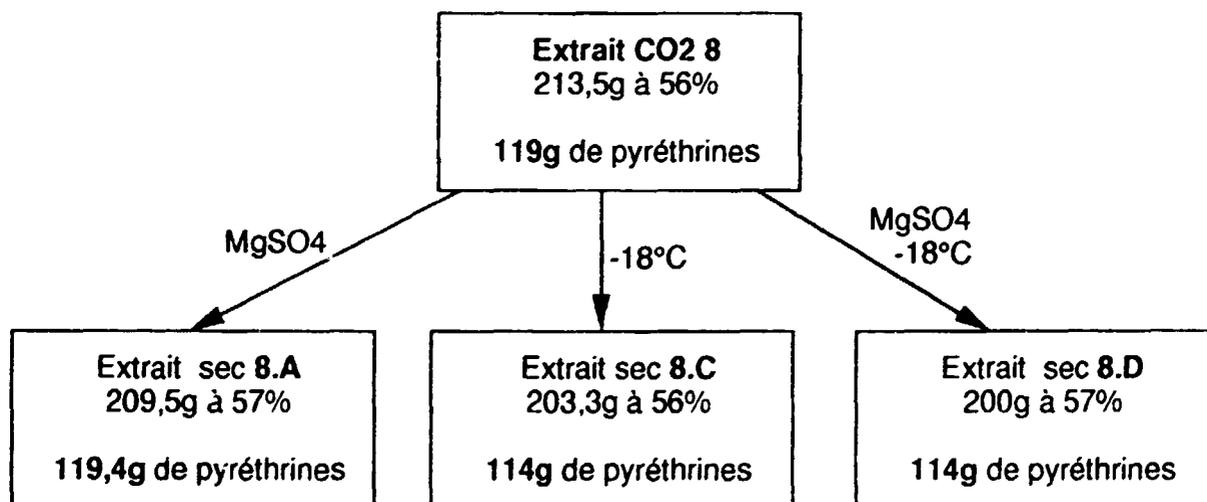
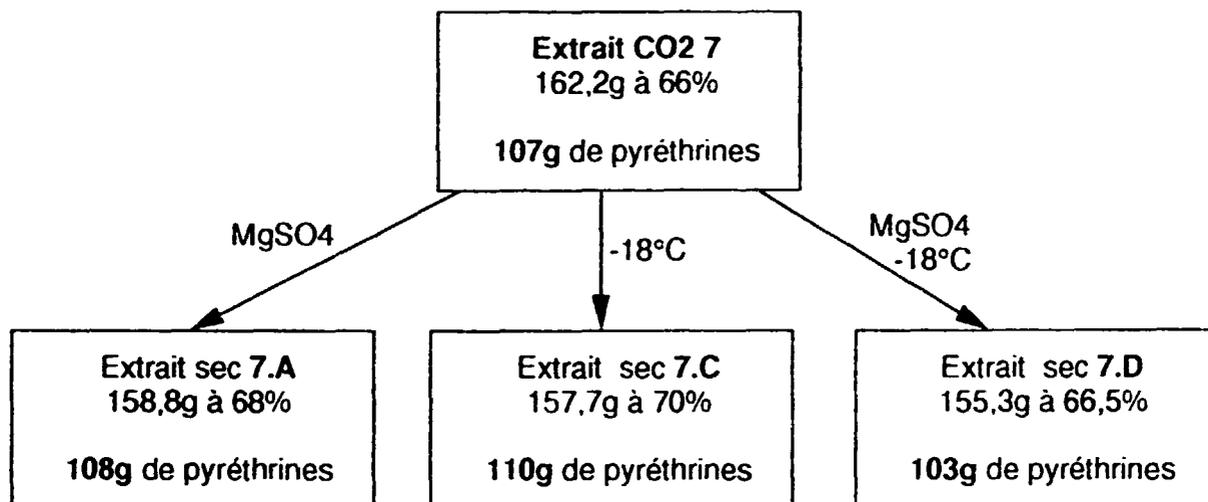


Figure n° 4.4.2.9. : bilans de masse des post-traitements.

#### 4.4.2. Post traitement des extraits CO<sub>2</sub>

Les opérations de post-traitement sont menées sur deux lots d'extrait représentatifs obtenus par deux essais d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique : un essai à rendement en extrait élevé : essai n°8, et un essai à rendement plus faible mais réalisé en condition de sélectivité supérieure : essai n°7. Les extraits collectés ont subi les post-traitements présentés à la figure n°4.3.3., permettant d'aboutir à huit extraits pâles.

Les conditions opératoires et les résultats des deux essais d'extraction sont les suivantes :

**Essai n°7** : 400g d'extrait brut, 150 bar, 38°C, 100g CO<sub>2</sub> / minutes, les extraits sont collectés après un taux de solvant de 20 et 30 kg/kg. Les rendements obtenus sont les suivants : à 20 kg/kg : 132,15g extrait et au total 162,23g à 30 kg/kg. La concentration en pyréthrine dans l'extrait total est 66%, et < 4% dans le raffinat.

**Essai n°8** : 400g d'extrait brut, 250 bar, 40°C, 100g CO<sub>2</sub> / minutes, les extraits sont collectés après un taux de solvant de 20 et 30 kg/kg. Les rendements obtenus sont les suivants : à 20 kg/kg : 165,7g extrait et au total 213,5g à 30 kg/kg. La concentration en pyréthrine dans l'extrait total est 56%, et < 4% dans le raffinat.

La figure n°4.4.2.9 présente le bilan de masse de ces opérations.

**Les post-traitements appliqués à l'extrait n°7** (mélange des extraits collectés après 20 et 30 kg/kg), donnent les bilans de masse suivant pour les quatre voies aboutissant aux extraits 7.A, B, C et D, avec pour chacune une prise d'essai de 20g :

**Voie 7A :**

20,00g d'extrait CO<sub>2</sub> sont solubilisés dans 120 ml d'hexane auxquels on ajoute environ 2g de MgSO<sub>4</sub> anhydre. Après agitation et filtration, le filtrat est évaporé et l'extrait sec A obtenu est pesé : 19,58g. La perte = 0,42g correspond à l'eau et au solvant résiduel de l'extrait brut, extraits au CO<sub>2</sub> supercritique. L'extrait sec A titre 68% de pyréthrine, pour atteindre environ 25% de pyréthrine, il est solubilisé dans 1,7 g de kérosène/g d'extrait : **extrait 7.A.**

**Voie 7B :**

L'extrait CO<sub>2</sub> titre 66% de pyréthrine, pour atteindre environ 25% de pyréthrine, il est solubilisé dans 1,7g de kérosène/g d'extrait : **extrait 7.B.**

#### **Voie 7C :**

**20,00g** d'extrait CO<sub>2</sub> sont solubilisés dans 120 ml d'hexane et placés une nuit à -18°C. La solution est filtrée, le filtrat est évaporé et l'extrait sec C obtenu est pesé : **19,44g**. La masse de précipité récupéré sur le filtre est : **0,32g**. La perte = **0,56g** correspond au précipité et au solvant résiduel de l'extrait brut, extrait au CO<sub>2</sub> supercritique. L'extrait sec C titre **70%** de pyréthrine, pour atteindre environ 25% de pyréthrine, il est solubilisé dans **1,7g** de kérosène/g d'extrait : **extrait 7.C.**

#### **Voie 7D :**

**20,00g** d'extrait CO<sub>2</sub> sont solubilisés dans 120 ml d'hexane, placés une nuit à -18°C et la solution est filtrée une première fois. La masse de précipité récupéré sur le filtre est : **0,35g**. Environ **2g** de MgSO<sub>4</sub> anhydre sont ajoutés au filtrat obtenu. Après agitation et une seconde filtration, le second filtrat collecté est évaporé et l'extrait sec D obtenu est pesé : **19,15g**. La perte = **0,85g** correspond au précipité, à l'eau et au solvant résiduel de l'extrait brut, extraits au CO<sub>2</sub> supercritique. L'extrait sec D titre **66,5%** de pyréthrine, pour atteindre environ 25% de pyréthrine, il est solubilisé dans **1,7g** de kérosène/g d'extrait : **extrait 7.D.**

**Les post-traitements appliqués à l'extrait n°8 (mélange des extraits collectés après 20 et 30 kg/kg) donnent les bilans de masse suivant pour les quatre voies aboutissant aux extraits 8.A, B, C et D, avec pour chacune une prise d'essai de 20g :**

#### **Voie 8A :**

**20,00g** d'extrait CO<sub>2</sub> sont solubilisés dans 120 ml d'hexane auxquels on ajoute environ **2g** de MgSO<sub>4</sub> anhydre. Après agitation et filtration, le filtrat est évaporé et l'extrait sec A obtenu est pesé : **19,59g**. La perte = **0,41g** correspond à l'eau et au solvant résiduel de l'extrait brut, extraits au CO<sub>2</sub> supercritique. L'extrait sec A titre **57%** de pyréthrine, pour atteindre environ 25% de pyréthrine, il est solubilisé dans **1,15g** de kérosène/g d'extrait : **extrait 8.A.**

#### **Voie 8B :**

L'extrait CO<sub>2</sub> titre **56%** de pyréthrine, pour atteindre environ 25% de pyréthrine, il est solubilisé dans **1,2g** de kérosène/g d'extrait : **extrait 8.B.**

#### **Voie 8C :**

**20,00g** d'extrait CO<sub>2</sub> sont solubilisés dans 120 ml d'hexane et placés une nuit à -18°C. La solution est filtrée, le filtrat est évaporé et l'extrait sec C

obtenu est pesé : **19,04 g**. La masse de précipité récupéré sur le filtre est : **0,35g**. La perte = **0,96** correspond au précipité et au solvant résiduel de l'extrait brut, extrait au CO<sub>2</sub> supercritique. L'extrait sec C titre **56%** de pyréthrine, pour atteindre environ 25% de pyréthrine, il est solubilisé dans **1,15g** de kérosène/g d'extrait : **extrait 8.C**.

**Voie 8D :**

**20,00g** d'extrait CO<sub>2</sub> sont solubilisés dans 120 ml d'hexane, placés une nuit à **-18°C** et la solution est filtrée une première fois. La masse de précipité récupéré sur le filtre est : **0,76g**. Environ **2g** de MgSO<sub>4</sub> anhydre sont ajoutés au filtrat obtenu. Après agitation et une seconde filtration, le second filtrat collecté est évaporé et l'extrait sec D obtenu est pesé : **18,74g**. La perte = **1,26g** correspond au précipité, à l'eau et au solvant résiduel de l'extrait brut, extraits au CO<sub>2</sub> supercritique. L'extrait sec D titre **57%** de pyréthrine, pour atteindre environ 25% de pyréthrine, il est solubilisé dans **1,15g** de kérosène/g d'extrait : **extrait 8.D**.

Pour l'obtention de 1 kg d'extrait pâle, dans les conditions opératoires des essais n°7 et 8, les bilans de masse sont les suivants :

Pour obtenir 1 kg d'extrait pâle à 25% de pyréthrine, dans les conditions de l'essai n°7, il faut  $250/(0,29 \times 0,94) = 920g$  d'extrait brut à 29% de pyréthrine, dans ces conditions, l'extrait sec (sans le kérosène) contient **68%** de pyréthrine.

Pour obtenir 1 kg d'extrait pâle à 25% de pyréthrine, dans les conditions de l'essai n°8, il faut  $250/(0,29 \times 0,97) = 890g$  d'extrait brut à 29% de pyréthrine, dans ces conditions, l'extrait sec (sans le kérosène) contient **56%** de pyréthrine.

#### **4.4.3. Tests de qualité des extraits pâles**

Suite à une première observation, nous avons décidé de ne pas effectuer les tests de qualité sur les extraits pâles n°7.B, 8.B et 8.A, car ces extraits présentaient un trouble déjà à 20°C.

Le tableau n°4.8. présente les résultats des tests de qualité effectués sur les cinq autres extraits pâles, afin de vérifier si ils correspondent aux normes de l'annexe I.

Il apparaît que à l'exception du point de trouble, tous les extraits pâles analysés correspondent aux spécifications. Afin de réduire le point de trouble, nous avons prolongé la précipitation à **-18°C** sur un échantillon d'extrait n°8. Après 4 jours, le point de trouble est à **0°C** au lieu de **13°C** en un jour.

Extrait pâle n°	7.A	7.C	7.D	8.C	8.D	MGK
Conc. en pyr. (%CPG)	25,6	27,5	24,7	25,2	27,0	23,2
Couleur	3,8	3,8	3,6	12,8	3,5	14,58
Conc. en eau (ppm)	250	350	380	300	300	500
Acidité	9,2	8,9	7,9	11,6	11,1	14,1
Pt de trouble (°C)	(troubles à 10°C, gelifiés à 5°C) (tr. à 13°C, gel à 7°C)(tr. à 0°C)					
Solub. dans le kérosène	Pratiquement limpide pour tous					léger trouble
Densité	0,845	0,845	0,84	0,86	0,85	0,868
Teneur en Fe (ppm)	Traces pour tous					< 1

Tableau n°4.8 : résultats des tests de qualité

En conclusion, par l'extraction au CO<sub>2</sub>, suivie d'un post-traitement, comprenant au moins une opération de précipitation à -18°C pendant au minimum 4 jours, il est possible d'obtenir un extrait pâle de qualité supérieure au produit MGK de référence, avec un rendement en pyréthrine compris entre 90 et 95%.

#### 4.5. Bilan économique

##### 4.5.1. Etape de purification au CO<sub>2</sub> supercritique

Le calcul du coût de la purification de l'extrait brut au CO<sub>2</sub> supercritique est calculé pour une production annuelle de 35 et 70 tonnes/an. L'extrait brut contient 31 % de pyréthrine et l'extrait pâle doit titrer 25 %.

Le coût est calculé pour une production en 1, 2 ou 3 postes en 250 jours/an. Deux procédés sont envisagés : un procédé avec un taux de solvant de 20 kg/kg, permettant d'atteindre 90 % de rendement en pyréthrine et un procédé à 30 kg/kg, permettant d'atteindre 95 % de rendement en pyréthrine. Le calcul complet est présenté dans le tableau n°4.9.

Afin de faciliter la compréhension du calcul des différents postes, voici quelques éléments supplémentaires :

- le débit de CO<sub>2</sub> à mettre en oeuvre est calculé par le taux de solvant;

Taux de solvant	Calcul		Volume annuel d'extrait brut traité (tonnes/an)	35 tonnes/an			70 tonnes/an		
	a	b		Nombre de postes	1	2	3	1	2
	20 kg/kg soit 90 % de rdt en pyréthrines	$c=a.0.31.0.9/0.25$	Volume annuel d'extrait pâle produit (tonnes/an)		39.1 tonnes/an			78.1 tonnes/an	
$d=a/(250.8.b)$		Débit d'EB à 31% (kg/h)	17,5	8,75	6	35	17,5	12	
$e=c/(250.8.b)$		Débit d'EP à 25% (kg/h)	19,6	9,8	6,7	39,1	19,6	13,5	
$f=20.d$		Débit de CO2 (kg/h)	350	175	120	700	350	240	
<b>g</b>		Investissement (k\$)	1000	750	700	1600	1000	850	
$h=0,03.g/c$		Entretien (\$/kgEP)	0,77	0,58	0,54	0,61	0,38	0,33	
$i=\text{taux horaire}/e$		Main d'oeuvre spécifique (\$/kgEP)	2,29	2,56	2,68	1,15	1,28	1,34	
$j=0,01.d/e$		CO2 consommé (\$/kgEP)	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	
$k=0,02.20.d/e$		Energie (\$/kgEP)	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	
$43.0.25/(0.31.0.9)$		Coût de l'extrait brut (\$/kgEP)	38,53	38,53	38,53	38,53	38,53	38,53	
$l=h+i+j+k$		Total hors amortissement (\$/kgEP)	41,96	42,04	42,12	40,66	40,56	40,57	
30 kg/kg soit 95 % de rdt en pyréthrines	$m=a.0.31.0.95/0.25$	Volume annuel d'extrait pâle produit (tonnes/an)	41,2 tonnes/an			82,5 tonnes/an			
	<b>d</b>	Débit d'EB à 31% (kg/h)	17,5	8,75	6	35	17,5	12	
	$o=m/(250.8.b)$	Débit d'EP à 25% (kg/h)	20,6	10,3	7	41,2	20,6	14,2	
	$p=30.d$	Débit de CO2 (kg/h)	500	260	180	1050	500	360	
	<b>q</b>	Investissement (k\$)	1300	900	750	1800	1300	1000	
	$r=0,03.q/m$	Entretien (\$/kgEP)	0,95	0,65	0,55	0,65	0,48	0,36	
	$s=\text{taux horaire}/o$	Main d'oeuvre spécifique (\$/kgEP)	2,18	2,43	2,56	1,09	1,21	1,28	
	$t=0,01.d/o$	CO2 consommé (\$/kgEP)	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	
	$u=0,02.30.d/o$	Energie (\$/kgEP)	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	
	$43.0.25/(0.31.0.95)$	Coût de l'extrait brut (\$/kgEP)	36,51	36,51	36,51	36,51	36,51	36,51	
	$v=r+s+t+u$	Total hors amortissement (\$/kgEP)	40,19	40,14	40,17	38,8	38,75	38,7	

Coût du CO2 : 1\$/kg

Perte de CO2 : 1% de la masse liquide traitée

\*Taux horaire = 45, 25, 18\$/h pour respectivement 1, 2 ou 3 postes

Consommation d'électricité : 0,1 kW.h/kg de CO2 en cycle,

soit à 0,2\$/kW.h, 0,02\$/kg de CO2 en cycle

Tableau n° 4.5.1.9.: calcul du coût de la purification au CO2 supercritique

- l'investissement est estimé sur la base de ce débit de CO<sub>2</sub>, il comprend l'unité automatisée, équipée de toutes ses utilités (chaud, froid, air comprimé, réserve de CO<sub>2</sub>...) et des pièces de rechange pour environ 4000 heures de fonctionnement. Une unité de ce type est polyvalente en terme de pression, température et taux de solvant, la limitation est liée au débit de CO<sub>2</sub> maximum. Le montant de l'investissement est estimé au départ de la France. Le montant de cet investissement est estimé sur la base de données communiquées par Monsieur Perrut de SEPAREX (annexe VI).

- le coût d'entretien annuel est estimé à 3% de l'investissement;
- le coût de la main d'oeuvre est estimé par rapport au taux horaire de l'usine, calculé pour 1 directeur de site, 1 comptable et (2 ouvriers + 1 chef d'équipe) X nombre de postes;
- la consommation de CO<sub>2</sub> est liée à la perte lors des soutirages, estimée par la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les liquides soutirés;
- le coût énergétique est uniquement lié à la consommation d'électricité, dont la consommation est estimée à 0.1 kW.h/kg de CO<sub>2</sub> en cycle pour un  $\Delta T$  de 40°C.

Le schéma retenu serait celui correspondant à 35 tonnes d'extrait brut traité / an avec un taux de solvant de 30 kg/kg. Dans ces conditions, nos essais montrent que le rendement en pyréthrine serait de 95 %. Si ce rendement n'était pas atteint sur l'unité industrielle fonctionnant en continu, le total hors amortissement serait le suivant :

Rendement :	95%	94%	93%	92%	91%	90%
\$/kg d'EP	40,14	40,57	41,00	41,45	41,90	42,37

soit 40 à 43 \$/kg d'extrait pâle pour un rendement en pyréthrine compris entre 90 et 95 %.

#### 4.5.2. Etape de post-traitement

Cette opération, réalisée une fois par semaine, ne nécessite pas de main d'oeuvre complémentaire. Le matériel à mettre en oeuvre pour les opérations de refroidissement et/ou de filtration, disponible sur le site de Rühengeri est identique à celui décrit au §3.4.1.

Le coût des consommables est estimé en multipliant par deux le coût de ces produits en France :

BHT : 7 \$/kg, quantité consommée : 0,002 kg/kg d'EP, soit 0,014 \$/kg d'EP.

MgSO<sub>4</sub> anhydre : 1 \$/kg, quantité consommée : 0,01 kg/kg d'EP, soit 0,01\$/kg d'EP.

kérosène : 2 \$/kg, quantité consommée : environ 0,5 kg/kg d'EP, soit 1\$/kg d'EP.

hexane : 1,2 \$/kg, quantité consommée : 0,06 kg/kg d'EP, soit 0,072\$/kg d'EP.

Le coût de traitement de 1 kg d'extrait pâle selon les différentes voies (hors investissement), se calcul comme suit :

Coût de la voie A :

Consommables :  $0,014+0,01+1+0,072 = 1,096$ \$/kg d'EP

Energie :  $0,43 \text{ kw.h (vapeur)} \times 0,05 = 0,02$  \$/kg d'EP

Total : 1,12 \$/ kg d'EP

Coût de la voie C :

Consommables :  $0,014+1+0,072 = 1,086$  \$/kg d'EP

Energie :  $0,16 \text{ kw.h (électricité)} \times 0,2 = 0,032$  \$/kg d'EP

Total : 1,12 \$/kg d'EP

Coût de la voie D :

Consommables :  $0,014+1+0,072+0,01 = 1,096$  \$/kg d'EP

Energie : électricité + vapeur = 0,052 \$/kg d'EP

Total : 1,15 \$/kg d'EP

Quel que soit le choix de la voie de post-traitement, le coût de cette opération est estimé à 1 \$/kg d'extrait pâle.

#### **4.6. Conclusion**

Les essais d'extraction menés sur une unité pilote fonctionnant en batch montre que par une extraction au CO<sub>2</sub> suivie d'un post-traitement, il est possible d'obtenir un extrait pâle à 25 % de pyréthrinés, de qualité supérieure à celle d'un produit commercial de référence (MGK) avec un rendement en pyréthrinés de 95%.

Le bilan économique, calculé pour un procédé en continu permettant de traiter 35 tonnes d'extrait brut/an fait apparaître que le prix de revient de l'extrait pâle hors investissement serait compris entre 41 et 44 \$/kg d'extrait pâle, pour un rendement en pyréthrinés compris entre 95 et 90 %, soit une production annuelle d'environ 40 tonnes d'extrait pâle à 25 % de pyréthrine.

## 5 CONCLUSION GENERALE :

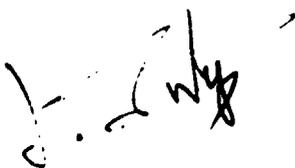
L'usine du Rwanda a été conçue pour purifier un extrait brut de pyréthrinés et obtenir un extrait pâle répondant aux spécifications du marché.

Notre étude a montré la possibilité de simplifier le procédé actuel. De même, elle a prouvé que le CO<sub>2</sub> supercritique peut être utilisé pour purifier l'extrait brut de pyréthrinés. Ces deux voies donnent des extraits pâles de qualité identique et conforme aux spécifications principales du marché.

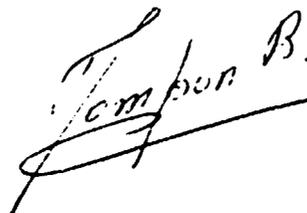
Si l'utilisation du CO<sub>2</sub> supercritique est plus simple, d'un coût moins élevé, elle demande un investissement plus important que pour le procédé classique d'extraction qui s'appuie sur une installation existante.

A Vannes, le 4 Mars 1994,

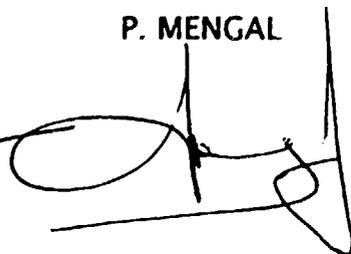
J. ZWEGERS



B. MOMPON



P. MENGAL



**ANNEXE I**  
**SPECIFICATIONS DES PRODUITS**  
**( origine : OPYRWA )**

**Qualité de l'extrait brut :**

Teneur en pyréthrinés :	31 % min
Teneur en hexane résiduelle :	1,5 % max
Teneur en fer :	65 ppm max
Age :	6 mois max

**Spécifications de l'extrait pâle :**

Teneur en pyréthrinés ( méthode colorimétrique ) :	25 %
Absorbance à 420 nm ( méthode Archimex ) :	15
Humidité ( par Karl Fisher ) :	500 ppm max
Teneur en fer :	60 ppm max
Turbidité :	-1 °C max
Solubilité dans le kérosène ( 1 part d'EP pour 99 parts de kérosène ) :	absence de précipité
Point éclair :	82 °C min
Densité spécifique à 20 °C :	0,845 à 0,865
Teneur en acide :	5 à 20
Aspect :	l'extrait raffiné sera une solution claire concentrée à 25 %

**Remarque importante :**

Le point éclair et la densité spécifique mentionnés ci-dessus seront modifiés selon ce qu'il conviendra pour la sécurité du transport aérien et terrestre conformément au règlement international des transports.

**Stockage du produit raffiné :**

A la dilution du concentré raffiné de 25 %, l'extrait peut produire une fine précipitation de cire qui donnera, une fois filtrée, une solution claire et commercialisable.

## ANNEXE II

### METHODES DE CONTROLE POUR LES SPECIFICATIONS INDIQUEES

#### METHODE DE DOSAGE DES PYRETHRINES PAR COLORIMETRIE :

**REACTIFS :** solvant d'extraction : hexane ou MeOH ( qualité HPLC )  
acide orthophosphorique à 85 %  
acétate d'éthyle ( qualité technique )

#### DROITE D'ETALONNAGE :

La droite d'étalonnage ( voir Tab 2.2.1 et Fig 2.2.2 ) est tracée en utilisant un standard d'extrait pâle dosé ( Pyrèthrum Board ) pour des quantités de pyrèthrines allant de 8 à 200 µg / ml, par dilution dans l'hexane. Le mode opératoire est le même que pour les solutions à doser.

L'équation de cette droite permet de calculer la quantité de pyrèthrines présente :

$$Q. \text{ de pyr. en } \mu\text{g} = ( 0.21 + 260 \times \text{abs} ) \times \text{facteur de dilution}$$

#### PREPARATION DES SOLUTIONS :

##### *Réactif A :*

Mettre en solution l'acide orthophosphorique et l'acétate d'éthyle dans le rapport 4/1.

##### *Solutions à doser :*

Diluer les solutions dans le solvant d'extraction pour obtenir des concentrations en pyrèthrines de 20 à 100 µg / ml.

#### MODE OPERATOIRE :

Prélever 1 ml de la solution à doser dans un tube à essai et évaporer avec précaution le solvant sous vide. Ajouter au résidu 5 ml du réactif A. Agiter énergiquement pendant 1 mn pour mettre le résidu en solution, et plonger le tube à essai dans un bain-marie bouillant pendant 2,5 mn. Une coloration rose apparaît. Refroidir rapidement la solution sous eau froide et faire la lecture au spectrophotomètre à 550 nm dans une cuve en verre de 1 cm, avec dans la cuve de référence le réactif A.

Vérifier journallement l'étalonnage avec une solution étalon de standard d'extrait pâle à 100 µg/ml de pyrèthrines.

## ANNEXE II

### METHODE DE CONTROLE POUR LES SPECIFICATIONS INDIQUEES

#### ABSORBANCE DE L'EXTRAIT PALE A 420 nm :

**REACTIF :** solvant de dilution : hexane ( qualité HPLC )

#### **MODE OPERATOIRE :**

Prélever 1 ml de la solution d'extrait pâle à 25 % dans un jaugé de 25 ml. Compléter avec l'hexane. Faire la lecture au spectrophotomètre à 420 nm dans une cuve en verre de 1 cm, avec dans la cuve de référence de l'hexane.

Multiplier l'absorbance lue par 25

## ANNEXE II

### METHODES DE CONTROLE POUR LES SPECIFICATIONS INDIQUEES

#### METHODE DE DOSAGE DU FER : AOAC 15 ème édition (1990)

##### REACTIFS :

- *A - solution d'orthophénanthroline* : dissoudre 0,1g d'orthophénanthroline dans environ 80 ml d'eau à 80°C et amener à 100 ml. Conserver la solution au froid et au noir.
- *B - solution d'étalon de Fer* : 0,01 mg Fe/ml - dissoudre 0,1g de Fe (qualité analytique ) dans 20ml d'HCl et 50ml d'eau, et amener à 1l. Diluer 100ml de cette solution à 1l.
- *C - solution d'hydrochlorure d'hydroxylamine* : dissoudre 10g de  $H_2NOH, HCl$  dans l'eau et amener à 100ml.
- *D- solution d'acétate de Na* : 2M - dissoudre 272g de  $NaOAc, 3H_2O$  dans l'eau et amener à 1l.

##### COURBE D'ETALONNAGE :

Préparer des solutions contenant 0,0-2,0-5,0-10,0-15,0-20,0-25,0-30,0-40,0-45,0 ml, respectivement, de la solution B. plus 2,0ml d'HCl, dans 100ml. En utilisant 10ml de chacune d'elle, suivre le mode opératoire à partir de \*.  
Tracer la courbe des concentrations en fonction des absorbances lues.

##### MODE OPERATOIRE :

- *minéralisation par voie humide* : Peser 10g de prise d'essai dans un ballon Kjeldahl, préalablement rincé avec de l'acide dilué, puis à l'eau. Ajouter 20ml d'eau et mélanger; pipeter 5ml d' $H_2SO_4$  dans le ballon et mélanger; ajouter 25ml d' $HNO_3$  et mélanger. Après quelques minutes, chauffer le ballon très doucement à brefs intervalles ( pour éviter la sortie de fumées du ballon ) jusqu'à ce que les fumées de  $NO_2$  cessent. Continuer de chauffer doucement jusqu'à ce que l'échantillon devienne carbonisé; alors ajouter quelques ml d' $HNO_3$  avec précaution par petites quantités jusqu'à ce que des fumées de  $SO_3$  apparaissent et que la solution devienne

incolore ou jaune pâle (60 à 65ml de HNO<sub>3</sub> doivent être ajoutés sur 2h). Refroidir, ajouter 50 ml d'eau et une bille de verre, puis chauffer jusqu'à apparition de fumées de SO<sub>3</sub>; refroidir, ajouter 25ml d'eau, et filtrer quantitativement sur papier dans une fiole jaugée de 100ml. Refroidir et diluer au volume.

\*- *colorimétrie* : pipeter 10ml de la solution dans une fiole jaugée de 25ml, ajouter 1ml de la solution C, agiter doucement et laisser reposer quelques minutes. Ajouter 9,5ml de solution D, 1ml de solution A, diluer au volume et mélanger. Laisser reposer au moins 5mn et déterminer l'absorbance au spectrophotomètre à 510nm par rapport à un blanc de réactifs.

Pour déterminer exactement la quantité nécessaire de solution D à ajouter, utiliser 10 ml de solution d'échantillon, ajouter la solution D, amener à 25ml et mesurer le pH obtenu. Bien que la colorimétrie se développe de pH 2 à 9, éviter de travailler en dessous de 3, et préférer travailler entre 3,5 et 4,5.

Pour des échantillons riches en Fe, diminuer la quantité prélevée pour faire la colorimétrie.

Toute l'analyse, et surtout la minéralisation doit être conduite en évitant la contamination des solutions par des traces de Fe (la verrerie doit être rincée à l'HCL et à l'eau avant utilisation - l'eau utilisée doit être exempte de Fe)

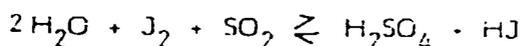
## ANNEXE II

### METHODE DE CONTROLE POUR LES SPECIFICATIONS INDIQUEES

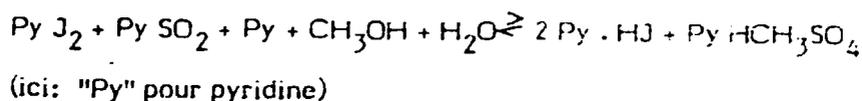
#### Teneur en eau

Méthode disponible: appareil Karl-Fischer avec indicateur dead stop fixé à une burette automatique, modification conformément à A. Johanson

Réaction de base:



Comme solvants il faut de la pyridine et du méthanol et la réaction ne peut avoir lieu que si l'eau est présente. La méthode est largement utilisée bien qu'elle ne soit pas très précise et ne demande pas de précaution de la part des opérateurs pour déterminer de petites quantités en solvants organiques. En effet, la stoechiométrie de la réaction est complexe et les deux solvants méthanol et pyridine prennent part à la réaction:



Du moment que le réactif Karl Fischer - un mélange de  $\text{J}_2 \cdot \text{SO}_4$  - se désactive lui-même, A. Johanson a proposé d'utiliser deux solvants séparés:

solution A:  $\text{SO}_2$  dans un mélange de méthanol et pyridine

solution B:  $\text{J}_2$  en méthanol

d'échantillon sera ajouté à la solution A ensuite titré avec solution B.

L'activité de la solution Karl Fischer qui est formée au moment du titrage sera constante.

(Attention: l'activité sera constante si l'appareil est utilisé continuellement. Si l'appareil est utilisé de temps à autre un peu d'eau peut être entrée dans l'appareil et  $\text{SO}_2$  et  $\text{J}_2$  pourraient s'être diffusés à l'extérieur de la robinetterie de l'appareil de titrage (utilisé à Ruhengeri), il faut donc faire des titrages d'essai de la teneur en eau avant que les extraits soient analysés).

Les solutions en conformité avec A. Johanson sont disponibles du point de vue commercial.

Indication du point d'équivalence

Aussi longtemps que l'eau est en surplus, la couleur de la solution à titrer sera d'un jaune sale qui deviendra rouge, si le point d'équivalence est excédé.

Malheureusement l'indication par couleur n'est pas satisfaisante quant à la précision. Néanmoins cela ne constitue pas de problème puisque des réactions de consommation de  $J_2$  (ou formation) peuvent être bien indiquées par la méthode "dead stop".

Cette méthode est basée sur la capacité de la solution de conduire du courant électrique.

Puisque l'iodine prenant part à la réaction Karl-Fischer constitue une réaction réversible

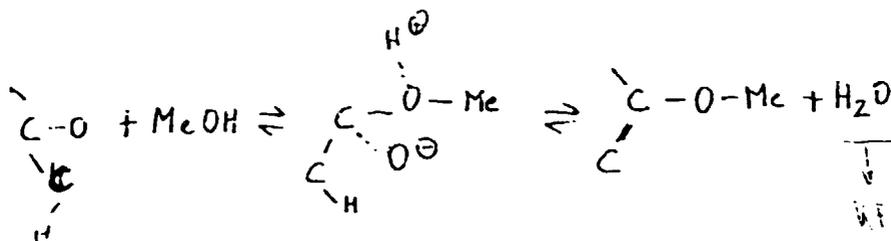


Un courant peut être conduit si l'iodine et les anions de l'iodure sont présents et il n'y aura pas de flux de courant si l'un des deux est absent. En insérant des électrodes de platine l'effet pourra être mesuré grâce à l'électronique moderne et de même en cas d'accouplement à une burette automatique. Aussi longtemps qu'il y a de l'eau dans la solution d'essai,  $J_2$  sera consommé, et pas de courant passera par la solution. Au-delà de l'équivalence,  $J_2$  est présent ( $J^-$  est déjà formé par la réaction Karl-Fischer) un courant coulera et le dispositif électronique arrêtera la burette, qui a ajouté la solution  $J_2^{+++}$ .

Problèmes avec extrait de pyrèthre

Les extraits de pyrèthre consomment  $J_2$  à vitesse raisonnable dans une réaction latérale à la réaction Karl-Fischer.

Les pyrèthrine contiennent des groupes de cétones dans leur molécules qui dans une réaction au méthanol sont transformés en kétales en libérant de l'eau:



Enfin, la molécule d'eau est consommée par la réaction Karl Fischer

\*\*\*

Pour les instruments disponibles à Ruhengeri (Titravite automatique et burette automatique les deux Prolabo) les paramètres suivants sont recommandés:

Titravite: sensibilité 5

indicateur de courant: début - 40 (à ajuster à "zéro"

fin. + 25

Burette automatique:

pour tout le titrage (faible consommation de réactif J<sub>2</sub>)

ou au moins proche du point d'équivalence, "faible" vitesse

La réaction devant consommer tout l'extrait jusqu'à la fin, en pratique n'arrivera jamais à un point d'équivalence.

Heureusement cette réaction kéta est beaucoup plus lente que la consommation en eau libre dans l'échantillon

et l'influence peut être éliminée par des précautions adéquates. Bien que le refroidissement et l'addition de

CCl<sub>3</sub> réduisent la vitesse de la réaction kéta, il faut prendre des mesures ultérieures de précaution. P.ex.

en suivant la consommation de la solution J<sub>2</sub> d'une minute à l'autre en construisant un graphe "ml consommés" contre "temps" et en corrigeant par extrapolation (v. fig. 8.8.).

Tandis que le point d'équivalence d'un échantillon d'eau pur, pesé pour calibrage est détectable en arrêtant la

burette automatique donnée par titravite dead stop relay

(v. fig. 8.8.) la consommation de J<sub>2</sub> consistera de 2 sections si on ajoute un échantillon d'extrait:

une section rapide due à l'eau libre dans l'échantillon et une consommation lente qui ne s'arrêtera pas puisque l'eau est formée lentement, mais de façon continue par la réaction kéta. Une fois déterminée la chute de la consommation de kéta (après 15 - 15 min.) on peut extrapoler jusqu'au point où l'échantillon a été ajouté et déterminer la quantité d'eau qui a été physiquement présente dans l'eau (comparer fig. 8.8., le dispositif de titrage devant ajouter du réactif J<sub>2</sub> à basse vitesse).

Après titrage de 2 - 3 échantillons dans la même solution, la consommation du réactif J<sub>2</sub> sera trop rapide pour donner une extrapolation exacte, ensuite vider le réservoir de titrage et recommencer. Reproductibilité de la teneur en eau Karl-Fischer sera de ± 50 ppm.

Recommandations ultérieures

Il faut prendre le plus grand soin pour tenir l'appareil sec. Vérifier régulièrement Silicagel en vue de la teneur en eau, utiliser Silicagel avec indicateur de couleur. Ouvrir le réservoir de titrage seulement pour vider rapidement le conteneur d'échantillon (pipette ou autres). Utiliser un volume mini pour solution de titrage de 40 ml. La solution de titrage peut rester dans le réservoir jusqu'à ce que le réservoir soit plein, la précision des résultats est compromise par le vidage après chaque titrage. Tenir en balance solution A et B mises en réservoir. La solution A devant présenter toujours un surplus vis-à-vis de la solution B, sinon le point d'équivalence montera toujours une consommation complète de solution A et non d'eau dans l'échantillon.

Calibrage

Pipetter échantillons d'eau pure dans le réservoir de titrage et déterminer poids. Au début il devrait y avoir un minimum d'env. 30 ml solution A dans le réservoir, sinon le calibrage ne sera pas constant.

$$\text{ppm H}_2\text{O} = \left[ \frac{5 \text{ mg H}_2\text{O}}{\text{ml Karl Fischer reagent}} \times \text{ml KF} \right] \times 1000$$

g of extract  
1000 = facteur de mg à µg cad ppm

## ANNEXE II

### METHODE DE CONTROLE POUR LES SPECIFICATIONS INDIQUEES

#### Point de trouble

Valeur de contrat:  $1^{\circ}\text{C}$  maxi (DIN 51583)

Normalement, le point de trouble est inférieur à  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Cela peut être vérifié en mettant un échantillon d'extrait dans un compartement de refroidissement d'un réfrigérateur qui est normalement de  $-10$  à  $12^{\circ}\text{C}$ . Si l'échantillon reste clair, la spécification du point de trouble est atteinte.

2 heures de stockage dans le réfrigérateur sont suffisantes.

Le texte complet de DIN 51581 se trouve en annexe.

Le voici en résumé.

L'échantillon est chauffé à  $50^{\circ}\text{C}$ , puis faire refroidir à  $25^{\circ}\text{C}$ . Remplir dans un flacon de point de trouble, centrer le thermomètre, mettre le réservoir de mercure dans une position conforme à DIN.

Préparer le bain de refroidissement dans le laboratoire, d'abord pour  $0^{\circ}\text{C}$ . (Si nécessaire), ensuite pour  $-7$  à  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Vérifier l'échantillon tous les  $2^{\circ}\text{C}$  en l'enlevant du bain pour 4 sec. maxi. sans l'agiter ou le perturber.

Aussitôt que la précipitation est observée la température est enregistrée.

Si la précipitation augmente de façon distinguée, si l'échantillon est refroidi pour deux degrés additionnels, la température plus élevée constitue le point de trouble. Si les précipitations n'augmentent pas, le procédé de refroidissement est continué jusqu'à l'augmentation de la précipitation, ensuite cette température-là est le point de trouble.

Répéter deux fois, dont une avec des degrés pairs et l'autre avec des degrés impairs. Le résultat doit être reproductible dans le cadre de  $\pm 2$ .

## ANNEXE II

### METHODE DE CONTROLE POUR LES SPECIFICATIONS INDIQUEES

#### Solubilité en kérosène

Spécification: dilutions de 1 : 19 et 1 : 99 en kérosène (Shell Sol T) doivent être claires à 0°C pendant 2 h (pas de précipitation);

Temps requis: (pour précipitation) quelques minutes

#### Point d'éclair

Méthode de contrat: 50°C mini., TAG-Tester

Temps requis: env. 3 h (deux déterminations)

L'appareil d'essai est disponible à Ruhengeri. Le point d'éclair et la teneur en pyrèthre peuvent être mis en corrélation v. fig. 8.10., si la charge SST est pareille. Si du SST frais est introduite dans l'installation, de faibles charges peuvent s'avérer. La méthode est bien décrite dans la publication OMS (spécifications pour pesticides utilisés dans la santé publique" 1973, disponible à Ruhengeri). Prendre garde à cause de l'altitude de Ruhengeri, vérifier donc la pression barométrique pendant les expériences. La correction peut être de quelques degrés.

#### Densité

La densité est en corrélation avec la teneur en pyrèthre comme en fig. 8.6., du moment que la valeur pour pyrèthre pur et SST pur de même que pour le mélange est une constante physique qui ne peut pas être influencée.

Il faut donc s'attendre à une valeur de  $0.85 \pm 5\%$  pour 25 % d'extrait paie.

Vérifier par pesage la densité dans un flacon volumétrique.

## ANNEXE II

### METHODE DE CONTROLE POUR LES SPECIFICATIONS INDIQUEES

#### Acid number (nombre d'acide)

Spécification: 5 - 20 (mg KOH / g échantillon)  
conformément à DIN 51558  
fig. 8.7

Temps requis: 20 min.

Procédure:

Réactifs: No. 1: dissoudre 0.8 g Alkaliblau  
GB indicateur en 1 l d'éthanol (minim.  
96 %), disponible du point de vue commercial,  
éthanol dénaturé peut être utilisé  
après distillation.

Ajouter 1.5 l de benzène.

Filter la solution après 12 h.

No. 2: préparer KOH d'éthanol, en utilisant  
le même éthanol que pour no. 1. Vérifier  
la concentration exacte en titrant contre  
0.1 n HCl ou H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> Titrisol et indicateur  
de phénophtaleine. Déterminer la valeur  
exacte pour "solution no. 2 mg KOH/ml".  
Prendre un minimum de 40 ml de solution  
No. 1, ajouter soigneusement no. 2 jusqu'à  
ce que la couleur de solution change  
de bleu en rouge.

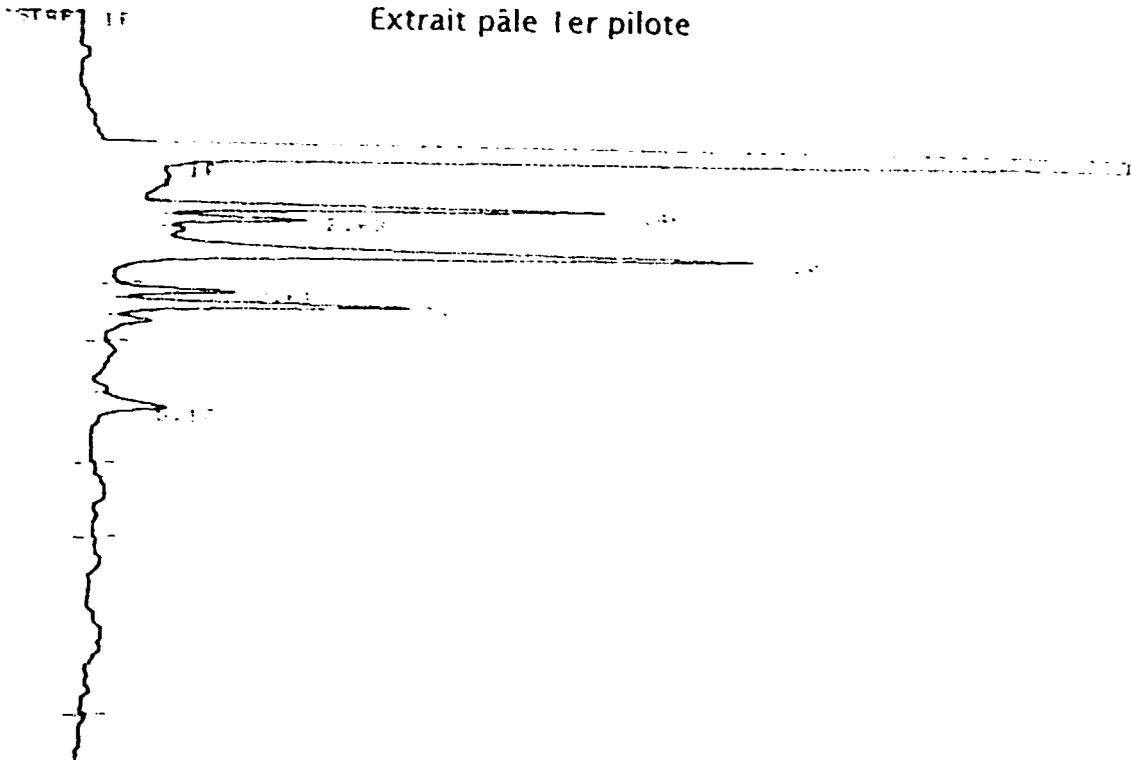
Ajouter 10 g d'extrait, la couleur devient  
verte. Titrer avec no. 2 jusqu'à ce que  
la couleur de solution change en rouge-  
marron. Noter le ml utilisé pour l'extrait  
et calculer:

acid number = (ml No. 2 utilisé x mg  
KOH/ml no. 2) / g d'extrait

ANNEXE III

Chromatogramme :

Extrait pâle 1er pilote



RUN # 1955

HEIGHTS

RT	HEIGHT	TYPE	GR/HT	HEIGHTS
2.46	55	D BV	0.072	26.961
2.63	19	D MV	0.087	9.314
2.88	74	V6	0.137	36.275
3.61	14	D BV	0.091	6.863
3.74	35	D MV	0.028	17.107
5.17	7	PB	0.214	2.431

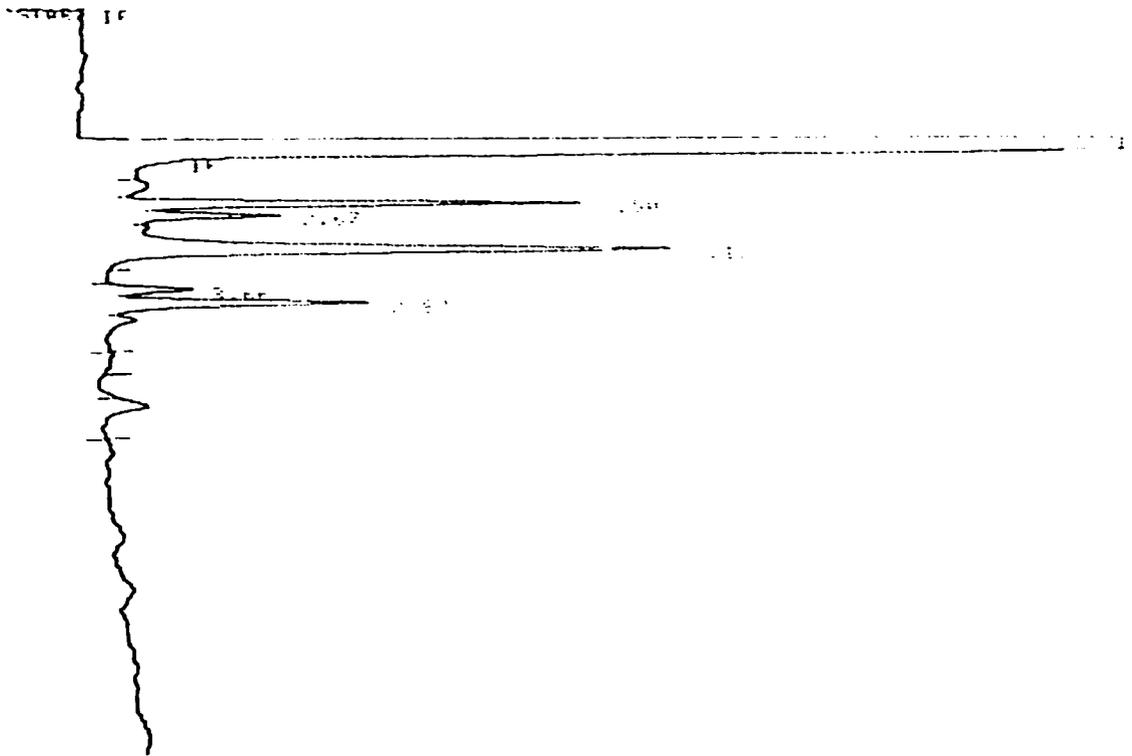
TOTAL HCHT= 204

MUL FACTOR= 1.0000E+00

ANNEXE III

Chromatogramme :

Extrait pâle 2ème pilote



RUN # 1969

HEIGHTS

RT	HEIGHT	AREA	WEIGHT	HEIGHTS
2.50	54.0	0.00	0.027	30.168
2.67	12.0	0.00	0.001	10.056
3.12	66.0	0.00	0.135	36.872
3.66	10.0	0.00	0.002	5.587
3.83	31.0	0.00	0.096	17.218

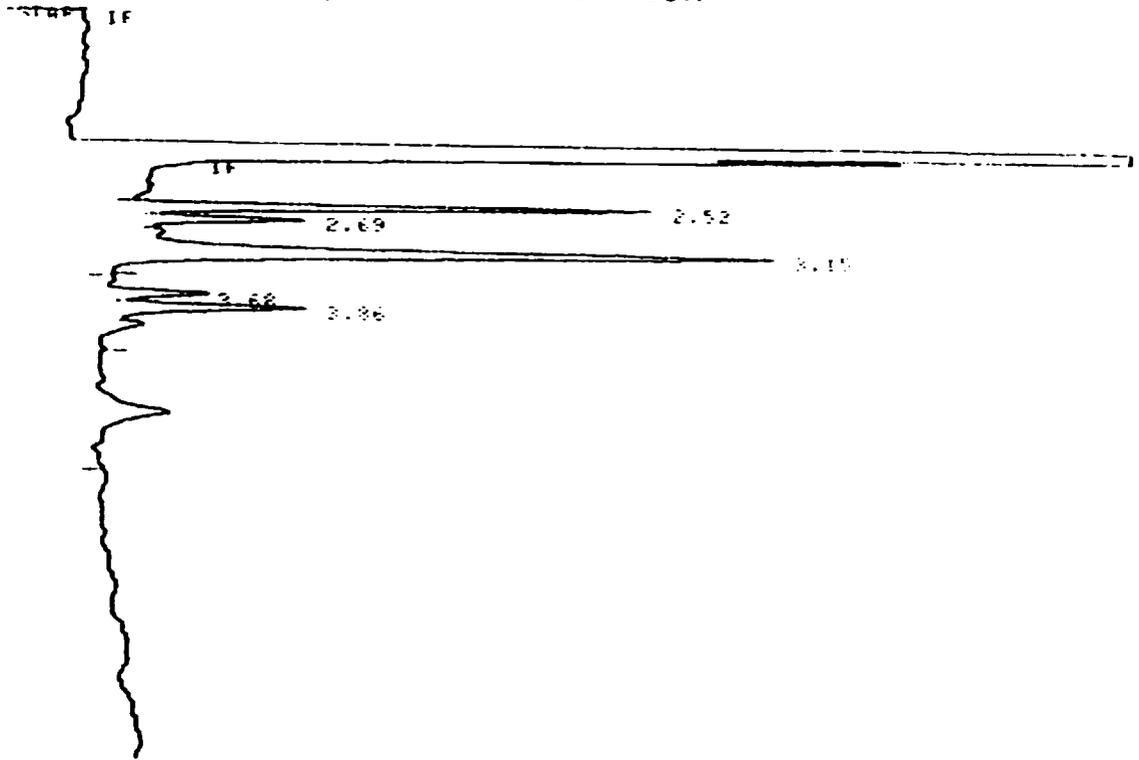
TOTAL HEIGHT= 179

MUL FACTOR= 1.0000E+000

ANNEXE III

Chromatogramme :

Extrait pâle 2ème pilote  
après distillation du MeOH



RUN # 1971

HEIGHTS

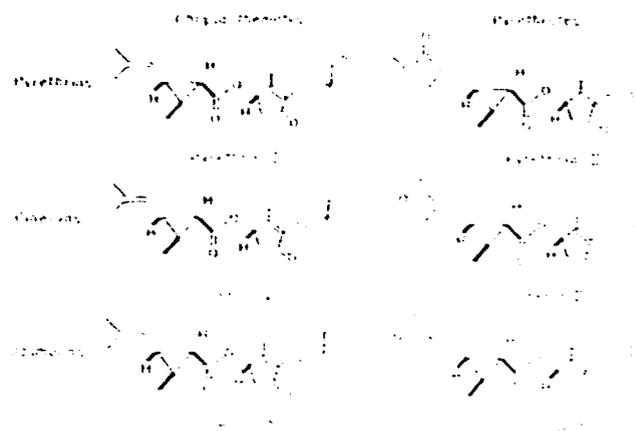
RT	HEIGHT	TYPE	AP. HT	HEIGHTS
2.52	61	D BV	0.075	31.771
2.69	20	D VV	0.068	10.417
3.15	77	VB	0.136	40.104
3.68	11	D BV	0.100	5.729
3.86	23	D VV	0.105	11.979

TOTAL HGHT= 192  
MUL FACTOR= 1.0000E+00

## ANNEXE IV

### DONNEES GENERALES SUR LES PYRETHRINES

Nous avons rassemblé quelques informations sur les propriétés physiques et biologiques des pyrèthrine ( voir ci après ). Ces données proviennent du livre de J.E.CASIDA : " PYRETHRUM - The natural Insecticide " de 1973.



Structures of the six natural constituents of pyrethrin extract.

#### Physical Constants of the Pyrethrins

Name	Formula	Molecular weight	Boiling point (°C) <sup>a</sup>	$n_D^{20}$	$n_D^{25}$	$n_D^{30}$
Pyrethrin I	$C_{27}H_{40}O_2$	328.4	146-148 at $2 \times 10^{-3}$ mm Hg	1.5231	1.5225	1.5217
Pyrethrin II	$C_{27}H_{40}O_2$	372.4	196-198 at $7 \times 10^{-3}$ mm Hg	1.5170	1.5162	1.5154
Cinerin I	$C_{27}H_{42}O_2$	316.4	136-138 at $8 \times 10^{-3}$ mm Hg	1.5061	1.5053	1.5045
Cinerin II	$C_{27}H_{42}O_2$	360.4	182-184 at $1 \times 10^{-3}$ mm Hg	1.5181	1.5173	1.5165
Jasmolin I	$C_{27}H_{44}O_2$	340.4			1.519	1.5182
Jasmolin II	$C_{27}H_{44}O_2$	374.4			1.520	1.5193

<sup>a</sup> Data on reconstituted components (Elliott, 1961).

<sup>b</sup>  $n_D^{20}$  and  $\epsilon$  in *n*-hexane, summarizing data of Ward (1954) and Szwedki and Dyson (1961) carried out on material isolated by column chromatography.

<sup>c</sup>  $n_D^{20}$  and  $\epsilon$  in ethanol (Goslin *et al.*, 1966).

#### Relative Toxicity to Houseflies of Pyrethrins, Cinerins, and Allethrin with or without Synergists

	Relative toxicity <sup>a</sup>								
	Alone			With synergist <sup>b</sup>			Synergist ratio		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Pyrethrin I	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	5.1	16.4	18.0
Pyrethrin II	0.39	0.58	1.61	0.39	0.52	0.69	5.1	18.5	16.0
Cinerin I	0.45	0.24	0.62	0.73	0.93	0.68	14.7	60.7	7.0
Cinerin II	0.26	0.24	0.58	0.34	0.37	0.44	14.5	22.4	14.0
Pyrethrins	0.57		1.17	0.98		0.76	14.4		16.0
Allethrin	1.24			0.30			4.0		

<sup>a</sup> (A) Spray with piperonyl butoxide (1:10). From Incho and Greenberg (1967).  
 (B) Topical application with sesamex (1:10). From Chang and Kearns (1967). (C) Topical application with piperonyl butoxide (1:8). From Szwedki (1967a).

Variation in Pyrethrin I to Pyrethrin II Ratio in Refined Pyrethrum Extract of Kenya Origin

Range py I/py II	Number
0.90-0.95	4
0.95-1.05	26
1.05-1.15	34
1.15-1.25	12
1.25-1.35	3
Mean py I/py II 1.08	104

Composition of the Pyrethrins in a Typical Pyrethrum Oleoresin\*

Cinerin I	2.2%	} pyrethrins I 14.8%	} total pyrethrin 29.6%
Jasmolin I	1.2%		
Pyrethrin I	11.4%		
Cinerin II	3.5%	} pyrethrins II 15.2%	
Jasmolin II	1.2%		
Pyrethrin II	10.5%		

\* Head (1959a).

The Known Components of Pyrethrum Oleoresin and Refined Extract

Component	Approximate percent composition, w/w	
	Oleoresin	Refined
Total pyrethrins	20-25	10-15
Non-hydroxy fatty acids	20	12
Hydroxy fatty acids	20	8
Alkanes	1	1-4
Carotenoids (as free xanthophylls)	0.8	0.6-1
Sterols and triterpenol	1	1
Sesquiterpenes	0.5	unknown
Flavonoids	1.0-2	unknown
Chlorophylls	0.1	10
Ceryl alcohol	unknown	unknown

Effect of Pyrethrum on Acute Toxicity (LD<sub>50</sub>) of Orally Administered Drugs

Drug	Pyrethrum (mg/kg)	LD <sub>50</sub> (mg/kg)	95% confidence limits	Percent of single LD <sub>50</sub> values*
Alcohol	720	11,040 <sup>b</sup>	(9798-12,420)	50 and 80
Aspirin	720	900	(504-1620)	50 and 75
Caffeine	720	211	(132-337)	50 and 64
Nicotine	1440	11 <sup>c</sup>	(6-24)	100 and 12
Phenobarbital	1440	182 <sup>d</sup>	(125-261)	100 and 55
Piperonyl butoxide	720	3000	(1200-7500)	50 and 40
Sulfoxide	720	600 <sup>e</sup>	(360-1020)	50 and 30 <sup>e</sup>
Tropital	360	2520 <sup>f</sup>	(2184-2940)	50 and 60

- \* First value is that for pyrethrum, second value is that for test substance
- <sup>b</sup> Curves are parallel to single curve, LD<sub>50</sub> dose of alcohol not significantly different from single LD<sub>50</sub> (*P* < 0.05)
- <sup>c</sup> Curves deviate from parallelism (*P* < 0.05)
- <sup>d</sup> Significantly different from single value (*P* < 0.05)

LD<sub>50</sub> Values for Orally Administered Drugs

Drug	LD <sub>50</sub> (mg/kg)	95% confidence limits	Comments
Pyrethrum	1440	(1171-1771)	20% solution of pyrethrins in petroleum distillate
Alcohol	13,800	(10,698-17,802)	absolute
Aspirin	1200	(1000-1440)	5% aspirin in 10% sodium citrate
Caffeine	330	(289-376)	10% solution citrated
Nicotine	90	(74-110)	nicotine sulfate solution (40%)
Phenobarbital	330	(244-446)	sodium phenobarbital (40%)
Piperonyl butoxide	7500	(6098-9225)	commercial grade
Sulfoxide	2000	(1000-4000)	commercial grade
Tropital	4200	(3621-4872)	commercial grade

## ANNEXE V

### BIBLIOGRAPHIE

#### Méthodes d'analyse :

##### *Chromatographie en couche mince :*

- Thin layer chromatography - A laboratory Handbook - Ed. E. Stahl - 1969 - pp 645-647
- Thin layer chromatography - Techniques of chemistry - vol XIV Julius G. Kirchner - 2ème Ed. Edmonds. Perry 1990 PP 715-716
- Thin layer and gas chromatography of pyrethrum-based insecticides - E. Stahl and J. Pfeifle - Pyrethrum Post, 1966, Vol 8, N°4

##### *Spectrophotométrie :*

- The spectrophotometric Estimation of the Pyrethrins - V.A.Beckley, Pyrethrum Post 23-24
- Evaluation of Pyrethrum -Soap and Sanitary Chemicalc, Nov, 1951, pp 124-127
- A Study of the Spectrophotometric Determination of the Pyrethrins - J.Ward and G.Newham, Pyrethrum Post, 1962, vol 6, N°3, pp34-38

##### *Colorimétrie :*

- Color reaction of pyrethrins ant eugenol with orthophosphoric, sulfuric and hydrochloric acids - N.Baba, M.Kirihata, T.Takano, M.Ohno Bull.Inst.Chem - Kyoto. Univ. , Vol 50, N°3, 1972 pp 150-159
- A new colorimetric method for pyrethrins - H.L.Williams, W.E.Dale, J.P.Sweeney J.AOAC., 1956, Vol 39, N°3 pp 872-879
- Chromatographic separation and colorimetric determination of pyrethrins and piperonyl butoxide mixtures - P.H. Allen, H.F.Beckman, and J.F. Fudge - Agricultural and Food Chemistry Vol 10, N°3, 1962 pp 248-251
- Colorimetric estimation of pyrethrins in pyrethrum flowers - Ir.H.C.D Prins - Pyrethrum Post, 1973, N°12, pp 33

##### *Chromatographie en phase gazeuse :*

- World Standard Pyrethrum Extract - W.A.Odinga Pyrethrum Post, 1992, 18(4)121

- Gas-Liquid chromatographic Determination of Pyrethrins and Piperonyl Butoxide : Collaborative study - V.J.Meinen and D.C.Kassera, J.AOAC Vol 65, N° 2 ,1982

- Identification of Components of the Extract of Chrysanthemum Cinerariaefolium Separated by Gas Chromatography - H.Beckman, P.T.Allen, and P.Berkenkotter, J of G.C. 1963, August, pp 21-22

- The Quantitative Determination of Pyrethrins by Gas-Liquid Chromatography,Part II : Detection by Hydrogen Flame Ionisation - S.W.Head, Pyrethrum Post, vol9, 1967, pp 12-17

#### *chromatographie HPLC :*

- Preparative scale separation of pyrethrins by liquid-liquid partition chromatography - F.E.Rickett, J. of Chromatography, 66 (1972) 356-360

- Determination of Pyrethrum and Piperonyl Butoxide in Milk by HPLC - H.Nijhuis, W.Heeschen and K.H.Hahne, Pyrethrum Post 16(1) 14-17

- Analysis of pyrethrins in pyrethrum extracts by HPLC - A.M.McEldowney and R.C.Menary , J. of Chromatography, 447(1988) 239-243

#### Extraction - Purification :

##### *Brevet*

- Process of preparing a purified pyrethrin concentrat - F.B. LaForge, H.L.S. Hallet, N° 2.050.974 - 1935

- Procédé de fabrication d'extraits de pyrèthre purifiés - De Bataafsche Petroleum Maatschappij - N° 845.962 -1939

- Improvements relating to the extraction of pyrethrum - J.Ward - N° 941.395 -1961

- Extraction of pyrethrum - Michelle Cotts-Pyrthrum Limited - Kenya - N° 37243.451 - 1961

- Process for purifying pyrethrum extracts - J.B. Haus, E. Paterson, N.J., and R.W. Price - N° 3,042.706 - 1962

- Improvements in and relating to recovery of non-staining pyrethrins - W.O. Israel, H.M. Iwata, D. Pollard - N° 1,007.042 - 1962

- Process for the extraction of pyrethrins from pyrethrum flowers - Gill, Jennings and Every - N° 1,071.557 -1964

- The extraction of pyrethrins from pyrethrum containing materials - D.G. Alexander, A. Forster - N° 1,332.962 - 1971

- Procédé de purification d'extrait brut de pyrèthre - Mac Laughlin Gormley King Company - N° 75,00703 - 1974

##### *Extraction par CO2 liquide et supercritique*

- Extraction labiler Naturstoffe mi überkritischen Gasen - E. Stahl und E. Schütz - Planta medica, 1980, Vol.40, pp 12-21

- Process uses liquid CO2 for botanical extractions - M. Sims - Chemical Engineering, Jv, 25 1982, pp 50-51

##### *Autres*

- Production of concentrated pyrethrum extract - S.Prasad and Rajkumari Jamwal-Chemistry and Industry - June 1969 - p 756-757
- Production of concentrated pyrethrum extract effect : of concentration of pyrethrum oleoresin and water - S.Prasad and Miss Rajkumari Jamwal-Chemistry and Industry-May 1990 - pp 650-651

#### Documents d'ordre général :

- Pyrethrum : the naturel insecticide - J.E. Casida - 1973 Academic Press
- Chrysanthèmes insecticides - L. Bezanger-Beauquesne - Plantes médicinales et phytothérapie -T III N° 4 - 1969 - pp 296-309
- Matière Médicale - T III - 1971 - Ed. Masson-R.R.Paris et H. Moyses pp 435-445
- Les produits naturels en phytothérapie - L. Bézanger- Beauquesne et F. Trotin  
Plantes Médicinales et phytothérapie - 1979 - T XIII - N° 3, pp 213-238
- Factors influencing efficient pyrethrin production in undifferentiated cultures of chrysanthemum cinerariaefolium \_  
Krishna Dhar, Amita Pal-Filoterapia V ; LXIV, N° 4, 1993 - pp 336-340

#### Documents fournis par M. Barthélémy :

- Pyrethrum Flowers - G.B. Gnadinger -1936  
Chapitre IV : Evaluation of pyrethrum by chemicals method - pp 45-87  
Chapitre XI : Manufacture of pyrethrum extracts - pp 187-203  
Supplement to the Second Edition - pp 1-18
- Pyrethrum Post Vol 16 N° 1 - juin 1985 - pp 1-29

#### Stabilité :

- BHT as an antioxydant for refined pyrethrum extract - S.W. Head, and C. Rebello- Pyrethrum Post, 1971, Vol II, N° 1, pp 24-28
- Stabilization of pyrethrins for prolonged residual toxicity  
Part II : Development of nex formulations  
S.M. Ahmed, M. Ravindranath Gupta, and H.M. Bhavanagary  
Pyrethrum Post, 1976, 13(4), pp 119-123

#### Toxicité :

- Mammalian toxicology of pyrethrum - C.S. Griffin - Pyrethrum Post, 1973, pp 50-58

## ANNEXE VI

### ADRESSES DE FOURNISSEURS

**PROLABO** : fournisseur de matériels et de réactifs pour labo

12, rue Pelée BP 369

75526 PARIS Cedex 11 Tél (1) 49 23 17 55 Fax (1) 49 23 17 50

**SGE** : fournisseur de colonnes capillaires et matériels de GLC

4, rue du Chemin de Fer BP 50

94192 VILLENEUVE St GEORGES Cedex

Tél (1) 43 82 29 43 Fax (1) 43 82 42 68

**SCHENK** : fournisseur de filtres clos industriels

M. J. RIVET 60, rue Escudier

92100 BOULOGNE-BILLANCOURT

Tél (1) 46 04 85 53 Fax (1) 46 03 24 33

**CECA** : fournisseur de charbons et d'agents de filtration

12, place de l'Iris La Défense 2 Cedex 54

92062 PARIS LA DEFENSE Tél (1) 47 96 90 90 Fax (1) 47 96 91 91

**PICA** : fournisseur de charbons

16, rue Trézel

92309 LEVALLOIS Cedex Tél (1) 49 68 09 29 Fax (1) 49 68 09 30

**PYRETHRUM BOARD of KENYA** :

P.O. BOX 420, NAKURU-KENYA

Tél (037) 211567 Fax (037) 45274

**KENYA PYRETHRUM INFORMATION CENTRE** :

A-5411 OBERALM 807 SALZBURG / AUSTRIA

Tél (43) 6245 83381 Fax (43) 6245 82356



PRODE TECHNIQUE

ACTICARBONE CXV

INDUSTRIE CHIMIQUE



ACTICARBONE

CHARBON ACTIF EN POWDRE

**NATURE DU PRODUIT:**

Sciure de bois de pin activée à l'acide phosphorique  
(activation chimique)

**APPLICATIONS:**

Industries chimiques, pharmaceutiques et agro-alimentaires.  
Décoloration du vin.

**SPECIFICATIONS:**

- Humidité à l'ensachage %: 20 max
- Teneur en cendres %: 6 max
- Indice de mélasse sur produit tel que (1) : 350 min
- Granulométrie :refus sur tamis  
d'ouverture de maille 40 microns %: 35 max

**CARACTERISTIQUES MOYENNES (2):**

- Indice de mélasse : 370
- Humidité à l'ensachage %: 9
- Teneur en cendres %: 4
- pH (3) : 4-7
- Densité après vibration (1) kg/m3: 340 moyenne
- Densité gâteau (1) kg/m3: 310 ,,
- Densité tel que (1) kg/m3: 245 ,,
- Indice d'iode (1) : 140 ,,
- Indice de bleu de méthylène (3) : 18
- Surface BET (4) m2/g: 1200

**CONDITIONNEMENT:**

Sacs papier multiplis de 20 kg net sur palettes houssées  
de 600 kg net

- (1)-méthode CECA
- (2)-valeurs moyennes des deux dernières années de production.
- (3)-méthode CEFIC
- (4)-méthode AFNOR NF XII-621

jh12

MARS 91



**AGENT FILTRANT DIATOMITIQUE**

**Caractéristiques**

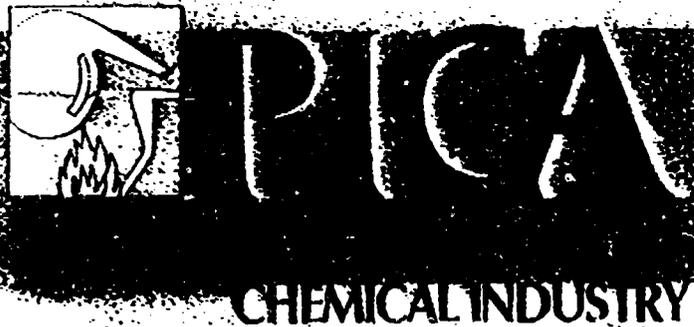
	<u>DIT/R</u>	<u>DIT/2R</u>	<u>DIT/3R</u>
Pays d'origine	France	France	France
Gisement	Collandres	Collandres	Collandres
Usine	Riom-Es-Montagnes	Riom-Es-Montagnes	Riom-Es-Montagnes
Diatomée calcinée activée	-	-	-
Couleur (photovolt)	Blanche > 78	Blanche > 78	Blanche > 78
Perméabilité (Darcy)	5,00-3,00	8,00-12	12 - 15
Refus 80 microns (% en poids)	< 40	< 50	< 70
Densité gâteau (g/cm <sup>3</sup> )	< 0,340	< 0,340	< 0,340
Distribution granulométrique moyenne (% en poids)			
> 50 microns	56,0	64,5	81
50/30 "	13,0	11,0	7
30/20 "	9,5	8,0	4
20/10 "	15,5	11,0	5
10/ 5 "	3,0	3,0	2
< 5 "	3,0	2,5	1

**DIATOMACEOUS FILTER-AID**

**Characteristics**

	<u>DIT/R</u>	<u>DIT/2R</u>	<u>DIT/3R</u>
Origin	France	France	France
Deposit	Collandres	Collandres	Collandres
Factory	Riom-Es-Montagnes	Riom-Es-Montagnes	Riom-Es-Montagnes
Flux-calcined diatomite	-	-	-
Colour (photovolt)	White > 78	White > 78	White > 78
Permeability (Darcy)	5,00-8,00	8,00-12	12 à 15
% (in weight) retained 80 microns	< 40	< 50	< 70
Cake density (g/cm <sup>3</sup> )	< 0,340	< 0,340	< 0,340
Average particle size distribution (% in weight)			
> 50 microns	56,0	64,5	81
50/30 "	13,0	11,0	7
30/20 "	9,5	8,0	4
20/10 "	15,5	11,0	5
10/ 5 "	3,0	3,0	2
< 5 "	3,0	2,5	1





# PICACTIF CNB 120

Création de 1972

INDUSTRIE CHIMIQUE

## CONTROLE DU CHARBON ACTIF CNB 120

Charbon de bois spécialement étudié pour l'adsorption des molécules

CARACTERISTIQUES	SPECIFICATIONS	REFERENCES DES METHODES DE CONTROLE
DENSITE APPARENTE sur sec en...: g/cc	0.32 Mini 0.38 Maxi	SI. II-1 du 02.1976
TENEUR EN HUMIDITE .....: %	7 Maxi	SI. I du 02.1976
TENEUR EN CENDRES.....: %	8 Maxi	SI. IV-1 du 02.1976
INDICE DECOLORANT.....: %	120 Maxi	SI. XI du 06.1978
GRANULATION : Granulomètre à laser		
Diamètre médian en microns.....:	15-30	
pH.....:	2-3	SI. V du 02.1976

PRODUIT/PRODUCT: **KETRUL 211**

CODE : **8700**

**TOTAL SOLVANTS**

**COUPES KEROSINES / KEROSINE TYPE DISTILLATES**

Août 1991

MESURES	UNITES UNITS	METHODES DE MESURES	VALEURS GARANTIES GUARANTEED VALUES		VALEURS MOYENNES TYPICAL VALUES	TEST METHODS ASTM	PROPERTIES
			MINI	MAXI			
MASSA VOLUMIQUE A 15°C	kg/m3	NFT 60172	785	805	795	D 4052	DENSITY at 15°C
COULEUR SAYBOLT		NFM 07003	+30		+30	D 156	SAYBOLT COLOUR
DISTILLATION :		NFM 07002				D 86	BOILING RANGE :
POINT INITIAL	°C		210	220	215		INITIAL POINT
POINT 50 X	°C				220		50 X POINT
SEC	°C			250	240		DRY POINT
POINT D'ECLAIR :							FLASH POINT :
ABEL-PENSKY	°C	NFM 07036				DIN 51755	ABEL-PENSKY
PENSKY-MARTENS	°C	NFM 07019	80		85	D 93	PENSKY-MARTENS closed cup
LECHAIRE	°C	NFT 60103					
TEMP.AUTO-INFLAM.	°C						AUTO-IGNITION TEMPERATURE
INDICE KAURI BUTANOL		ASTM 01133			27	D 1133	KAURI BUTANOL INDEX
POINT D'ANILINE	°C	NFM 07021			78	D 611	ANILINE POINT
PARAMETRE D'HILDEBRAND					7,45		HILDEBRAND SOLUBILITY PARAM.
TENEUR EN AROMATIQUES TOTAUX	%masse	U.V		1	0,8	U.V	TOTAL AROMATIC CONTENT
TENEUR EN N-HEXANE	%masse	GAZ CHROMA				GAZ CHROMA	N-HEXANE CONTENT
TENEUR EN BENZENE	ppm	D 4367		10	< 5	D 4367	BENZENE CONTENT
TENEUR EN SOUFRE	ppm	ASTM 03120		5	1	D 3120	SULPHUR CONTENT
TENEUR EN CHLORE	ppm						CHLORIDE CONTENT
CONSTANTE DIELECTRIQUE A 25°C							DIELECTRIC CONSTANT at 25°C
INDICE DE BROME	mgBr/100	ASTM D2710			20	D 2710	BROMINE INDEX
INDICE DE REFRACTION A 20°C		ASTM 01218			1,438	D 1218	REFRACTIVE INDEX AT 20°C
INDICE D'EVAPORATION	ether=1	DIN 53170			600	DIN 53170	EVAPORATION RATE
TENSION DE VAPEUR A 20°C		NFM 07007			< 0,5	D 323	VAPOR PRESSURE AT 20°C
A 37,8°C		NFM 07007			< 0,5	D 323	AT 37,8°C
CORROSION A LA LAME DE CUIVRE		NFM 07015		1	10	D 130	COPPER STRIP CORROSION TEST
VISCOSITE A 20°C		NFT 60100			2,3	D 445	VISCOSITY AT 20°C
A 25°C							AT 25°C
POINT D'ECOULEMENT	°C	NFT 60105			- 30	D 97	POUR POINT
COMPOSITION :							COMPOSITION :
N-PARAFFINES + ISOPARAFFINES	%masse	spectro			58		N-PARAFFIN + ISOPARAFFIN
AROMATIQUES	%masse	de			1		AROMATICS
CYCLOPARAFFINES	%masse	masse			41		CYCLOPARAFFIN

Visa Qualité

LS

REG. SOCIAL: 39, rue de la Bienfaisance - 75008 PARIS - (1) 44 21 13 50 - Télax 650 480

Télécopie 45 62 55 62

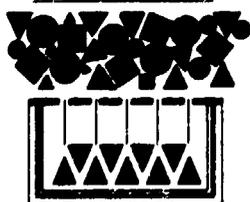
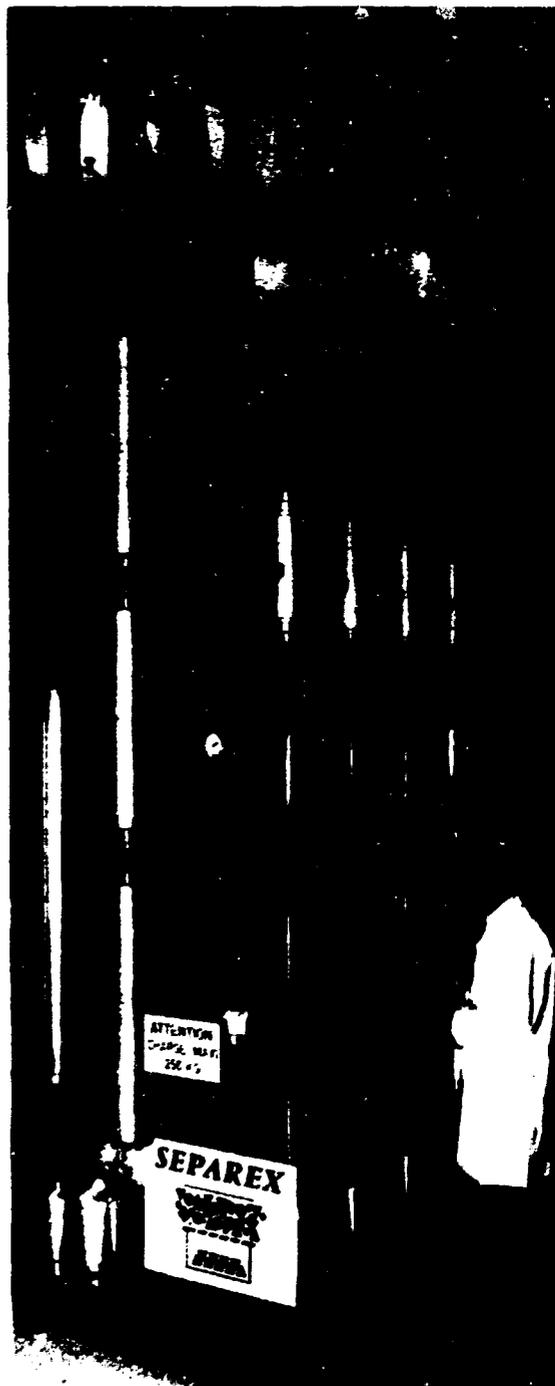
## SUPERCRITICAL FLUID FRACTIONATION PILOT PLANT

SEPAREX proposes a performant and flexible pilot plant for liquid feed fractionation. It is fully automated with a computer allowing overnight operation without survey.

It is the basic pilot plant for supercritical fluid fractionation process development :

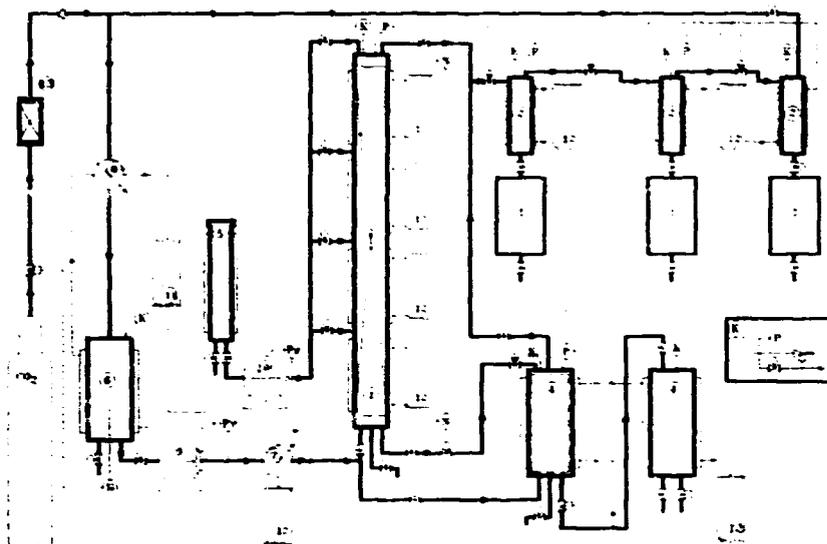
- Multistage counter-current column with internal reflux by temperature variation, continuous operation.
- Solid treatment in batch mode.
- Extract fractionation by three-step decompression through high performance separators.\*
- Automated extract/raffinate withdrawal\* to atmospheric pressure avoiding product losses by solvent entrainment.

\* Patents pending worldwide



**SEPAREX Chimie Fine**  
BP 9 - 54250 CHAMPIGNEULLES  
Tel. : (33) 83 31 24 24  
Fax : (33) 83 31 24 83

## SUPERCRITICAL FLUID FRACTIONATION PILOT PLANT



General flowsheet

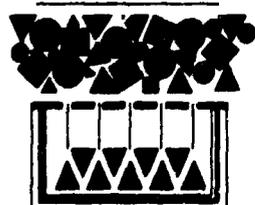
1	Fractionation column ø = 58 mm      L = 4.5 m
2	High performance separators 200 cm <sup>3</sup>
3	Extract withdrawal systems
4	Raffinate autoclaves or Extraction autoclaves 6 L
5	Liquid feed reservoir 10 L
6	Solvent reservoir 6 L
7/8	Heat exchanger-Condensor
9	CO <sub>2</sub> membrane pump 15-60 kg/h
10	Feed membrane pump
11	Cooler
12	Heaters
13	Adsorption cartridge
	Service pressure : 250 bar Temperature : 20-80° C Materials : Stainless steel 316 L and PTFE

### AUTOMATION :

- Fully automated plant for continuous operation without survey. Data logging, process management and control by a system based on a PC Computer.

### OPTIONS :

- Solvent flowrate measurement
- Co-solvent addition module
- Second column for complex mixture fractionation
- Adsorbent beds for trace removal



**SEPAREX Chimie Fine**  
 BP 9 - 54250 CHAMPIGNEULLES  
 Tel. : (33) 83 31 24 24  
 Fax : (33) 83 31 24 83