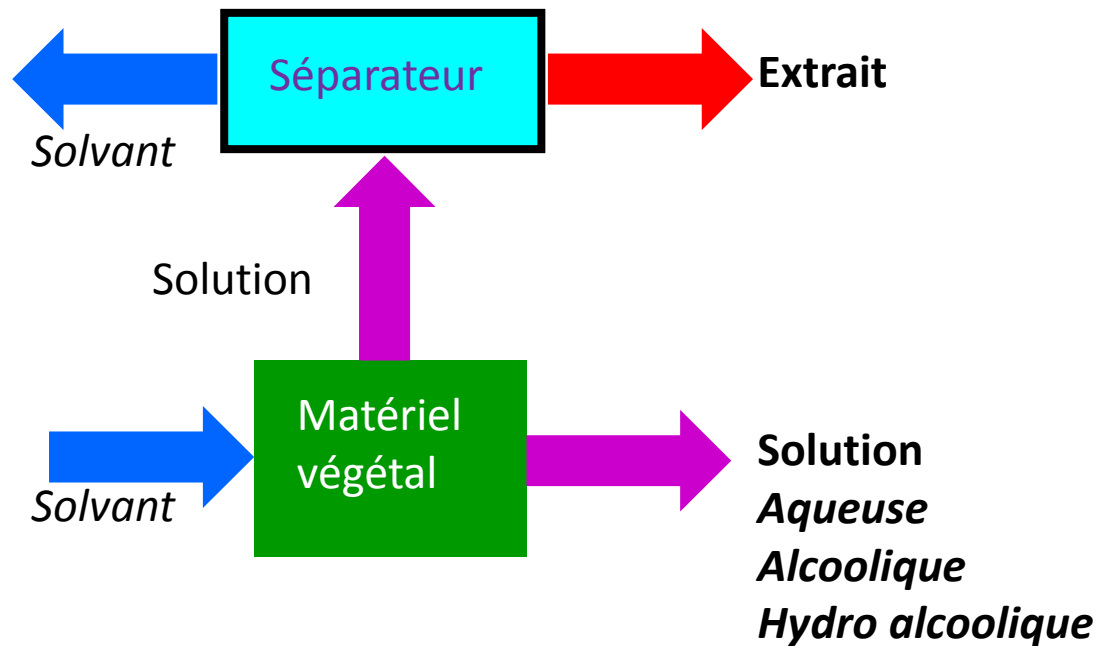


Méthodes d'extraction des produits naturels

Sélectivité modulable selon la nature du solvant, la température, la durée, la technologie



Méthodes d'extraction des produits naturels

Extraire consiste à isoler une espèce chimique d'un produit, d'un milieu solide ou liquide.

L'extraction est utilisée pour extraire sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange initial, sur la base de propriétés chimiques ou physiques.

L'homme utilise des colorants, des parfums, des arômes, et des extraits de produits naturels depuis la haute Antiquité, par différentes techniques:

- • **La filtration:** Depuis les temps préhistoriques, l'homme utilise un lit de sable ou de mousse pour rendre une eau boueuse (pleine de boue) limpide (claire et transparente).

- **Le pressage:** Consiste à exercer une pression sur une orange pour obtenir le jus, ou à écraser des fleurs pour extraire les arômes.
- • **L'enfleurage:** Est une forme d'extraction utilisée en parfumerie. Il repose sur le pouvoir d'absorption d'une huile essentielle par les corps gras. Par exemple, les fleurs fragiles sont posées sur des cadres enduits de graisse animale très pure et inodore qui absorbe le parfum des fleurs au contact; en fin de séchage, les graisses sont imprégnées de substances odorantes.

➤ Décoction :

La décoction est une méthode d'extraction des principes actifs et/ou des arômes d'une préparation généralement végétale par dissolution dans l'eau bouillante.

Pour réaliser une décoction, les parties de plantes sont, si nécessaire, coupées et fractionnées, puis placées dans l'eau froide. Le mélange est porté à ébullition et maintenu à température pendant une durée variable, généralement entre deux et quinze minutes, puis il est refroidit avant d'être filtré.

➤ **Infusion :**

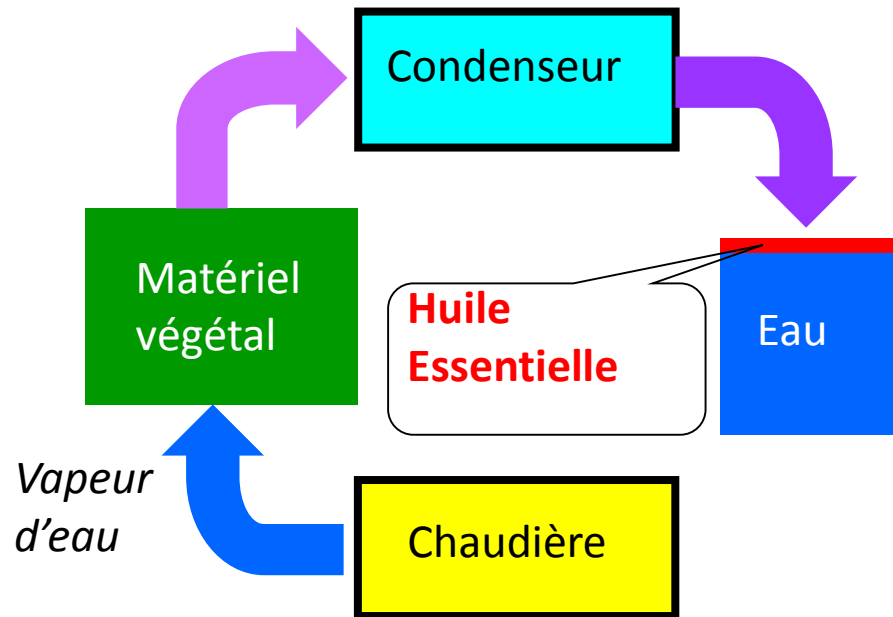
On laisse la drogue végétale en contact avec l'eau chaude. Les espèces chimiques contenues vont se solubiliser. comme pour la préparation du thé . Cette méthode permet d'extraire les principes actifs des plantes ainsi que leurs arômes.

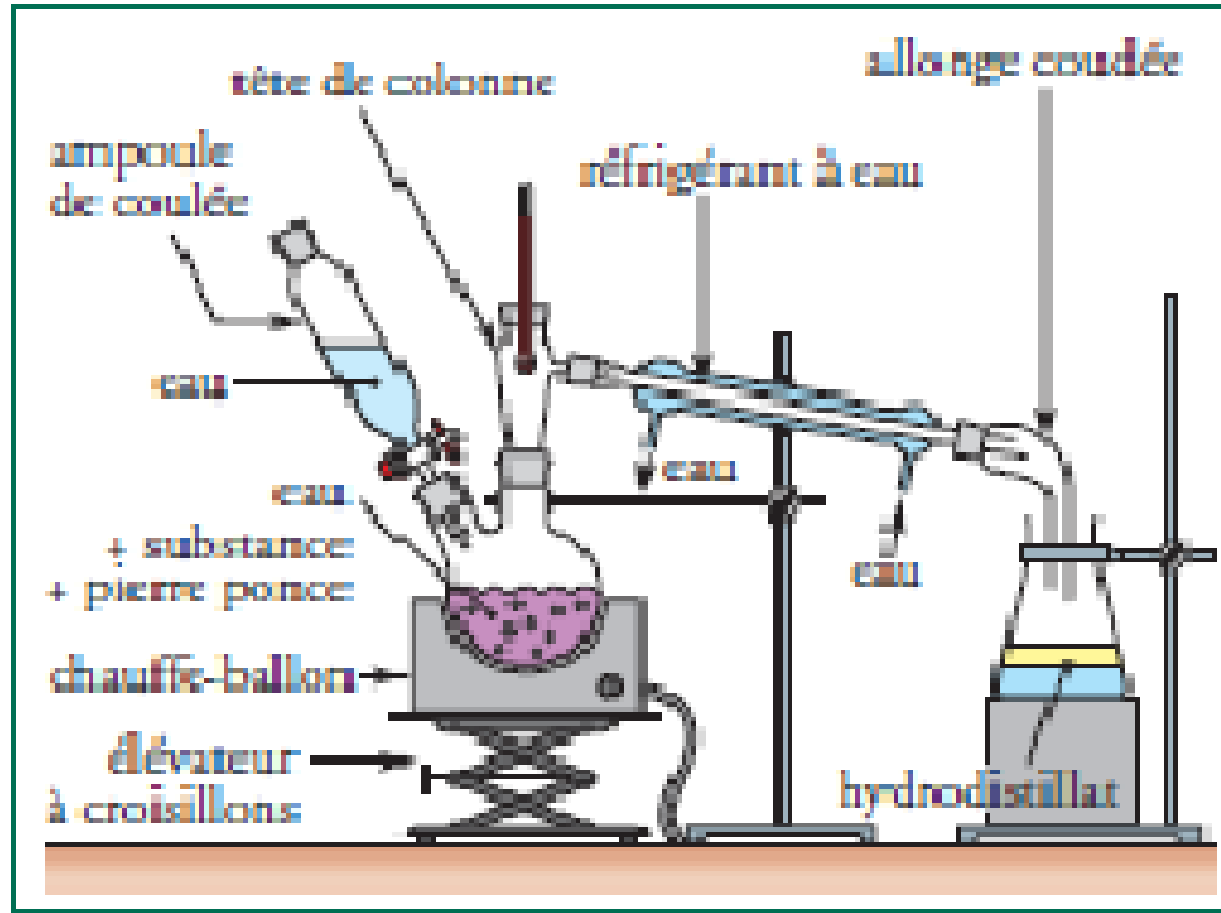
➤ **Macération :**

La macération est une méthode d'extraction très semblable à celle de l'infusion mais celle ci est plus longue. Elle consiste à laisser la drogue végétale dans un liquide, de l'eau, de l'alcool ou même de l'huile afin d'en extraire les principes actifs.

Hydro-distillation

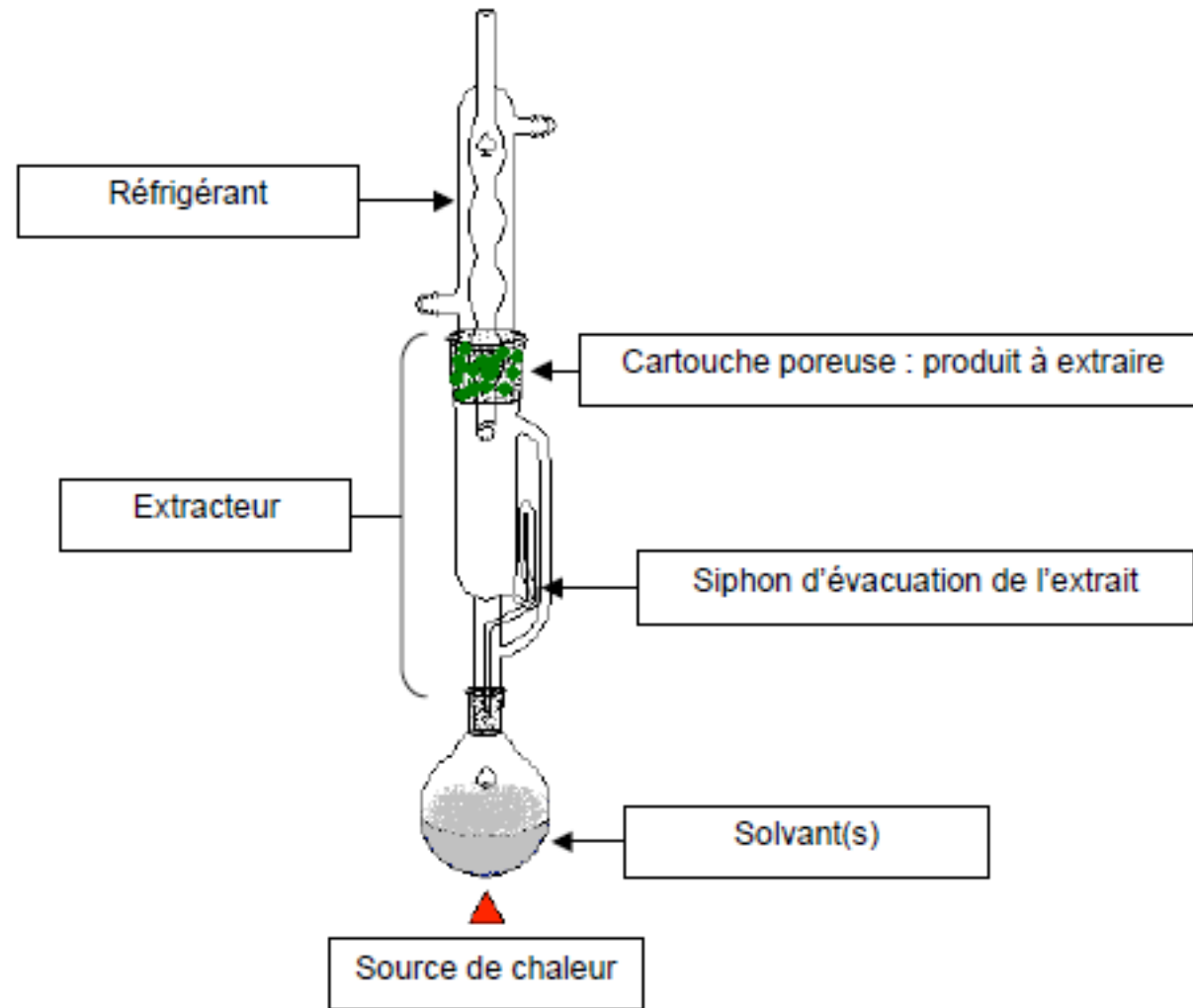
Substances *non miscibles* à l'eau, de volatilité moyenne, thermostables



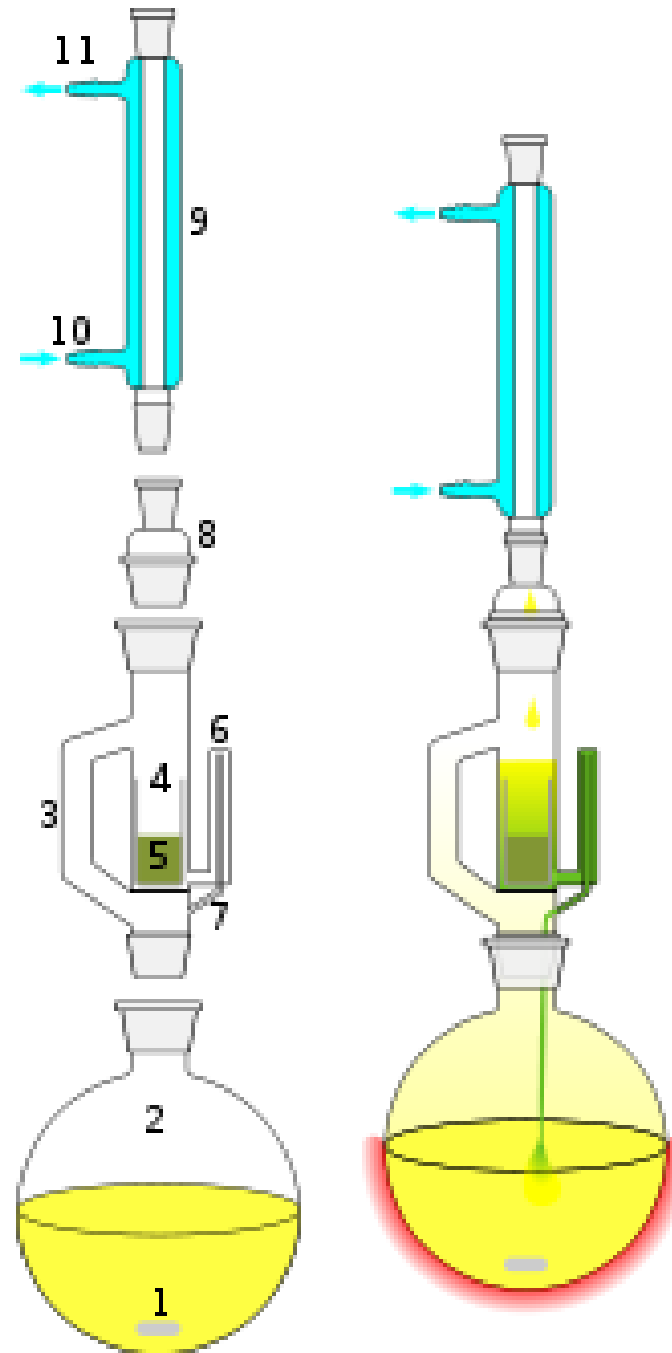


✓ Extraction à l'aide d'un Soxhlet : Extraction en continu avec un solvant en utilisant un soxhlet, le matériel végétal est séché, broyé, mis dans la cartouche.

Section I - Question 1



- 1 Agitateur magnétique
- 2 Ballon à col rodé
- 3 Retour de distillation (tube d'adduction)
- 4 Corps en verre
- 5 Filtre
- 6 Haut du siphon
- 7 Sortie du siphon
- 8 Adaptateur d'expansion
- 9 Condenseur
- 10 Entrée de l'eau de refroidissement
- 11 Sortie de l'eau de refroidissement



Avantages

Le cycle se répète indéfiniment. On peut ainsi épuiser totalement le solide en quelques cycles sans intervention. Le résultat est équivalent à une série de macérations successives.

Ainsi, on a un net gain de temps de manipulation (à condition de laisser l'appareil fonctionner un certain temps) : une fois mis en route, le montage n'a pas besoin d'être manipulé ni même surveillé jusqu'à son démontage. De plus, cette méthode requiert nettement moins de solvant que la méthode des macérations successives pour une même efficacité d'extraction. L'intérêt est par conséquent aussi économique.

Le solvant est constamment distillé, de sorte qu'il ne se sature jamais. Même si la substance extraite est en trop grande quantité comparé au solvant et qu'elle dépasse sa solubilité maximale, c'est toujours du solvant pur qui retombe de l'évaporateur.

Inconvénients

- La taille de la cartouche étant limitée, il peut être indispensable de réaliser plusieurs extractions successives avec plusieurs cartouches, ce qui peut prendre un temps énorme
- L'extraction à chaud peut dégrader certaines substances chimiques



EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

L'extraction liquide-liquide est une méthode de purification basée sur la **différence de solubilité** d'un soluté dans **deux phases non miscibles**.

En chimie organique, on utilise habituellement une **phase aqueuse** et une **phase organique**.



	Acide acétique	Acétone	Acétonitrile	Benzène	<i>n</i> -Butanol	Chloroforme	Cyclohexane	Cyclopentane	Dichloroéthane	Dichlorométhane	Diméthylformamide	Diméthylsulfoxyde	Dioxane	Eau	Ethanol	Acétate d'éthyle	Ether diéthylique	<i>n</i> -Heptane	<i>n</i> -Hexane	Méthanol	Méthyle éthyle cétone	Iso-octane	<i>n</i> -Pentane	2-Propanol	Di-isopropyle éther	Tétrachloroéthane	Tétrachlorure de carbone	Tétrahydrofuranne	Toluène	Trichloroéthane	Xylène					
Acide acétique																																				
Acétone																																				
Acétonitrile																																				
Benzène																																				
<i>n</i> -Butanol																																				
Chloroforme																																				
Cyclohexane																																				
Cyclopentane																																				
Dichloroéthane																																				
Dichlorométhane																																				
Diméthylformamide																																				
Diméthylsulfoxyde																																				
Dioxane																																				
Eau																																				
Ethanol																																				
Acétate d'éthyle																																				
Ether diéthylique																																				
<i>n</i> -Heptane																																				
<i>n</i> -Hexane																																				
Méthanol																																				
Méthyle éthyle cétone																																				
Iso-octane																																				
<i>n</i> -Pentane																																				
2-Propanol																																				
Di-isopropyle éther																																				
Tétrachloroéthane																																				
Tétrachlorure de carbone																																				
Tétrahydrofuranne																																				
Toluène																																				
Trichloroéthane																																				
Xylène																																				

 Solvants non miscibles
 Solvants miscibles

Solvants	T _{éb.} en °C	densité	Avantages	Inconvénients
→ Acétate d'éthyle	77	0.90	Bon pouvoir de solubilisation	Inflammable, modérément difficile à éliminer
Cyclohexane	81	0.78	Peu toxique	Facilement inflammable
Dichloro-1,2-éthane	83	1.26	Peu inflammable	Modérément toxique, vapeurs irritantes
→ Dichlorométhane	40	1.34	Facile à éliminer	Forme des émulsions, nocif
→ Ether éthylique	35	0.71	Facile à éliminer	Très inflammable
Hexane	69	0.66	Facile à éliminer	Très inflammable
Pentane	36	0.63	Facile à éliminer	Très inflammable
Toluène	111	0.87	Peu toxique	Inflammable
Trichloroéthylène	87	1.46	Ininflammable	Modérément toxique



Nom	Formule de l'hydrate prépondérant	Efficacité	Vitesse	Capacité	Domaine d'utilisation
Sulfate de Magnésium	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	++	+++	+++	Général (sauf amines)
Sulfate de Sodium	$Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$	+	++	+++	Général
Chlorure de Calcium	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	+++	+++	+	Hydrocarbures, Halogénures
Sulfate de Calcium	$CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$	+++	+++	+	Général
Carbonate de Sodium	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	++	++	++	Amines, Esters, Amides, Cétones, Alcools
Carbonate de Potassium	$K_2CO_3 \cdot 1/2 H_2O$	++	++	++	Amines, Esters, Amides, Cétones, Alcools

Pour enlever le sel desséchant, la solution est filtrée à travers un entonnoir + papier filtre, directement dans un ballon taré. Le ballon ne doit pas être rempli plus que les 2/3.

Pour récupérer notre produit brut, il ne reste plus qu'à évaporer le solvant.

Technique mise en œuvre	Objectif	Propriétés exploitées	Caractéristiques physicochimiques correspondantes
Hydrodistillation	Extraction d'une espèce liquide présente dans une substance naturelle par distillation du mélange hétérogène formé par ce liquide et l'eau.	Non miscibilité de l'eau et du liquide à extraire.	L'eau est polaire, le liquide à extraire ne l'est pas.
Macération	Extraction d'une espèce solide ou liquide présente dans une substance naturelle par dissolution à froid ou à chaud de cette espèce dans un solvant.	Solubilité de l'espèce extraite dans le solvant de macération.	L'espèce extraite et le solvant sont : – soit tous deux polaires, – soit tous deux peu polaires.
Décantation	Séparation de deux liquides non miscibles à l'aide d'une ampoule à décanter.	Non miscibilité des deux liquides mis en jeu. Différence de densité	L'un des liquides est polaire, l'autre non.
Filtration	Séparation d'un solide et d'un liquide	Différence d'état physique des deux espèces. Non solubilité du solide dans le liquide	L'une des espèces est polaire, l'autre non.
Recristallisation	Purification d'une espèce solide <i>E</i> à l'aide d'un solvant <i>S</i> approprié.	Solubilité de <i>E</i> dans le solvant <i>S</i> faible à froid et très importante à chaud. Solubilité des impuretés <i>I</i> dans le solvant <i>S</i> importante à froid et à chaud.	<i>E</i> et <i>S</i> ont des polarités différentes mais pas trop. <i>I</i> et <i>S</i> sont : – soit tous deux polaires, – soit tous deux peu polaires.

Conclusion

L'extraction est la première étape pour séparer les produits naturels souhaités des matières premières.

L'extraction par solvant est la méthode la plus largement utilisée.

L'extraction des produits naturels progresse par les étapes suivantes :

- (1) le solvant pénètre dans la matrice solide ;
- (2) le soluté se dissout dans les solvants ;
- (3) le soluté est diffusé hors de la matrice solide ;
- (4) les solutés extraits sont recueillis.

Tout facteur améliorant la diffusivité et la solubilité dans les étapes ci-dessus facilitera l'extraction. Les propriétés du solvant d'extraction, la granulométrie des matières premières, le rapport solvant-solide, la température d'extraction et la durée d'extraction affecteront l'efficacité de l'extraction.

Le choix du solvant est crucial pour l'extraction par solvant. Sélectivité, solubilité, coût et sécurité doivent être pris en compte lors du choix des solvants.

Les solvants dont la polarité est proche de la polarité du soluté ont de meilleures performances, et inversement. Les alcools (EtOH et MeOH) sont des solvants universels utilisés dans l'extraction par solvant pour les recherches phytochimiques.

En règle générale, plus la taille des particules est fine, meilleur est le résultat de l'extraction. L'efficacité de l'extraction sera améliorée par la petite taille des particules due à la pénétration accrue des solvants et à la diffusion des solutés. Toutefois, une taille de particules trop fine coûtera l'absorption excessive et la difficulté de la filtration ultérieure.

Les températures élevées augmentent la solubilité et la diffusion. Cependant, des températures trop élevées peuvent entraîner la perte de solvants, ce qui entraînera des extraits d'impuretés indésirables et la décomposition des composants thermolabiles.

L'efficacité d'extraction augmente avec l'augmentation de la durée d'extraction dans une certaine plage de temps. L'augmentation du temps n'aura aucune incidence sur l'extraction une fois que l'équilibre du soluté est atteint à l'intérieur et à l'extérieur du matériau solide.

Plus le rapport solvant / solide est élevé, plus le rendement d'extraction est élevé ; Cependant, un rapport solvant / solide trop élevé entraînera une extraction excessive du solvant et nécessitera une longue période de concentration.

Les méthodes d'extraction conventionnelles, comprenant l'extraction par macération, percolation et reflux, utilisent généralement des solvants organiques et nécessitent un grand volume de solvants et une longue durée d'extraction. Certaines méthodes d'extraction modernes ou plus écologiques, telles que l'extraction de fluide super-critique (SFC), l'extraction de liquide sous pression (PLE), l'extraction assistée par ultrasons (UAE) et l'extraction assistée par micro-ondes (MAE), ont également été appliquées à l'extraction de produits naturels et offrent certains avantages tels qu'une consommation réduite de solvant organique, temps d'extraction plus court et sélectivité plus élevée.

Techniques de prélèvement des échantillons (des végétaux)

- Le ramassage du matériel végétal pose très souvent le problème de la contamination par d'autres espèces végétales, il faut garder aussi en mémoire les périodes de récoltes favorables.
- Le prélèvement ne doit pas être préjudiciable à la vie végétale.

- **A- Les organes souterrains** : racines, rhizomes, tubercules se récoltent en dehors de la période de pleine végétation (à la fin du cycle végétal) de façon qu'ils soient plus riches en constituants actifs.
- **B- Les feuilles** : avant et pendant la floraison, juste avant la fin du cycle végétal c'est à dire avant qu'elles jaunissent.
- **C- Les sommités fleuris et fleurs** : doivent ramassées juste avant l'épanouissement et avant qu'elles tombent sur la terre.
- **D- Les bourgeons** : se fait sur la plante à maturité des graines.

E- Les graines : seront cueillies lorsqu' elles seront arrivées à la maturité, que leur consistance sera ferme et que leur déshydrations sera arrivée à terme.

F- Les tiges : sont rarement récoltées seule.

G- L'écorce : se récolte à la montée de la sève, c'est à dire au printemps et jusqu' au début de l'été mais avant la floraison.

Séchage et conservation

Les plantes sont rarement utilisées à l'état frais, il faut donc les conserver dans des conditions optimales. Après leur récolte, elles fanent rapidement, ce qui est souvent préjudiciable à leur activité Thérapeutique. Ces dégradations sont le plus souvent d'origine Enzymatique. En desséchant la plante, on peut arrêter les processus d'altération.

La dessiccation aura donc pour but d'abaisser la teneur en eau contenue dans la drogue à un Taux (voisin de 10%) tel que les réactions d'altération ne pourront plus se produire.

On utilisera

- ❖ Le séchage en plein air pour les drogues Peu altérables (racine)
- ❖ le séchage sous abris (hangars, greniers...)
- ❖ le séchage en séchoir à bande ou à colonne ou en séchoir (flash)

On peut également arrêter les processus Enzymatiques en stabilisant la plante par différents Procédés :

☒ Vapeur d'alcool sous pression

☒ Vapeur d'eau sous pression

☒ Chaleur sèche à très haute température pendant un temps très bref

Les drogues doivent être conservées à l'abri de la lumière (décoloration), de l'humidité (moisissure, pourrissement), de l'air (oxydation) et des insectes. Pour cela, elles sont conservées dans des récipients Convenables et renouveler si possible chaque fois.