

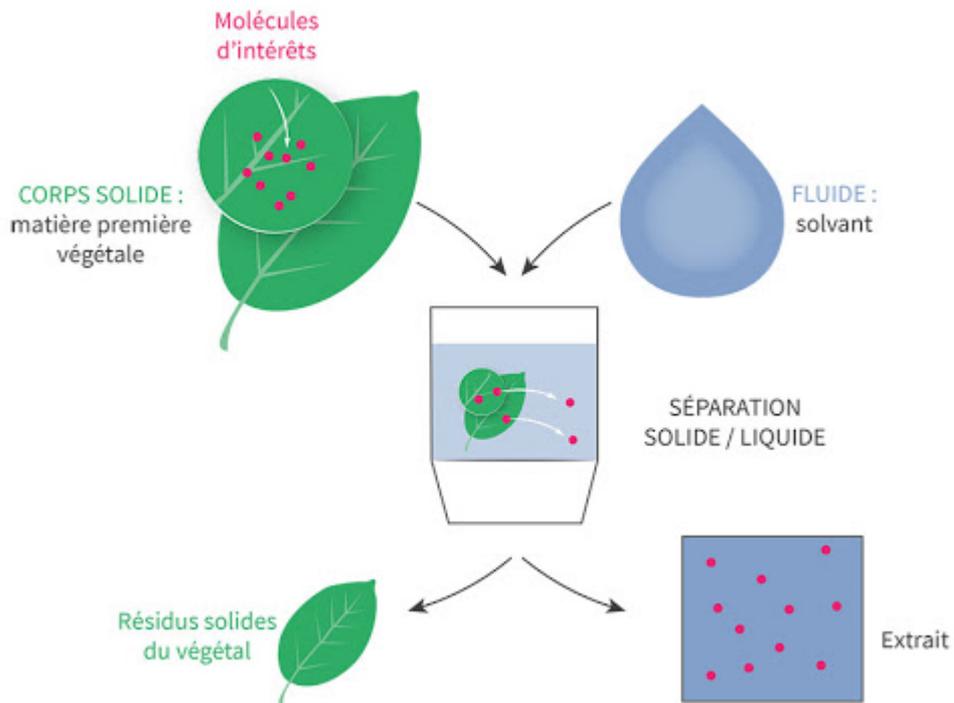
## **1. L'extraction solide- liquide**

L'extraction solide- liquide est la technique la plus utilisée pour la récupération de molécules bioactives à partir de sources végétales. Elle est largement appliquée en industries agro-alimentaire et pharmaceutique pour extraire des composés d'intérêt à partir des plantes pour la production de boissons et de médicaments.

### **1.1. Principe et mécanisme de l'extraction solide-liquide**

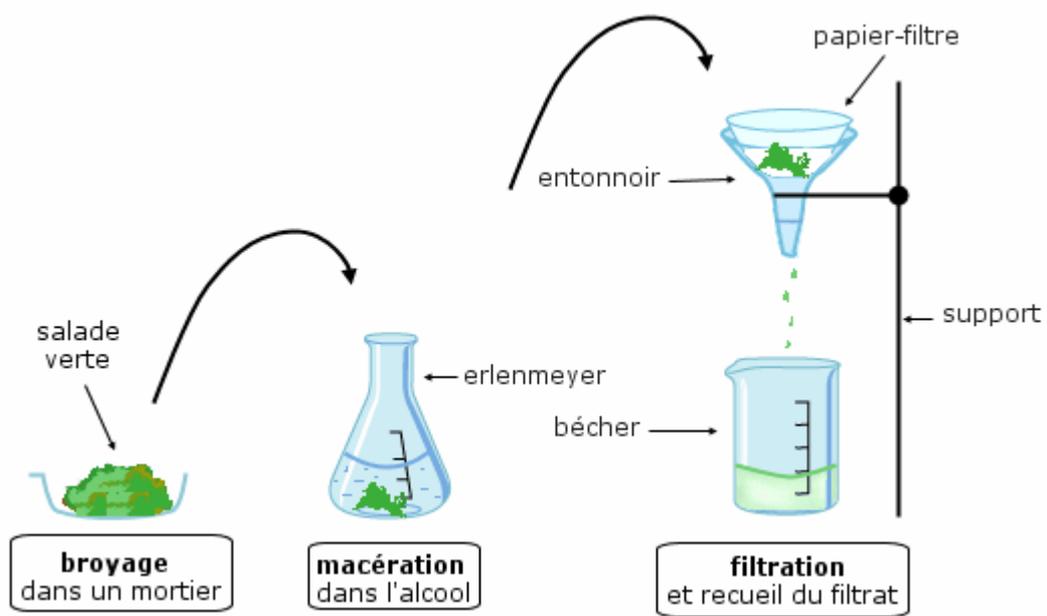
L'extraction solide-liquide est une opération physique de transfert de matière entre une phase solide, qui contient **la substance à extraire** et une phase liquid (le solvant d'extraction) . Suite au contact entre le solvant et le solide hétérogène, les substances ayant **une affinité** pour le **solvant** sont solubilisées et **passent de la phase solide dans la phase liquide**. Au cours de l'extraction, leurs teneurs (fractions) dans la phase solide diminuent et leurs concentrations dans la phase liquide augmentent. **Le transfert de** matière se réalise par **diffusion moléculaire** et par **convection**. L'extraction est un processus non stationnaire qui s'arrête au moment où s'établit un équilibre entre les deux phases. Cependant si le solvant est continuellement renouvelé, la diffusion se poursuit jusqu'à épuisement de la phase solide.

Généralement, l'extraction n'est pas très sélective. En plus des molécules d'intérêt, d'autres substances sont également co-extraites à partir de la phase solide vers le solvant. La solution obtenue est appelée **extrait**. La matière solide obtenue après évaporation du solvant est aussi appelée extrait ou **extrait sec**. La source solide épuisée après l'extraction contient très peu ou pas de soluté. Elle est appelée **raffinat ou résidu(Fig.1)**.



**Figure 1:** Représentation schématique de L'extraction solide-liquide

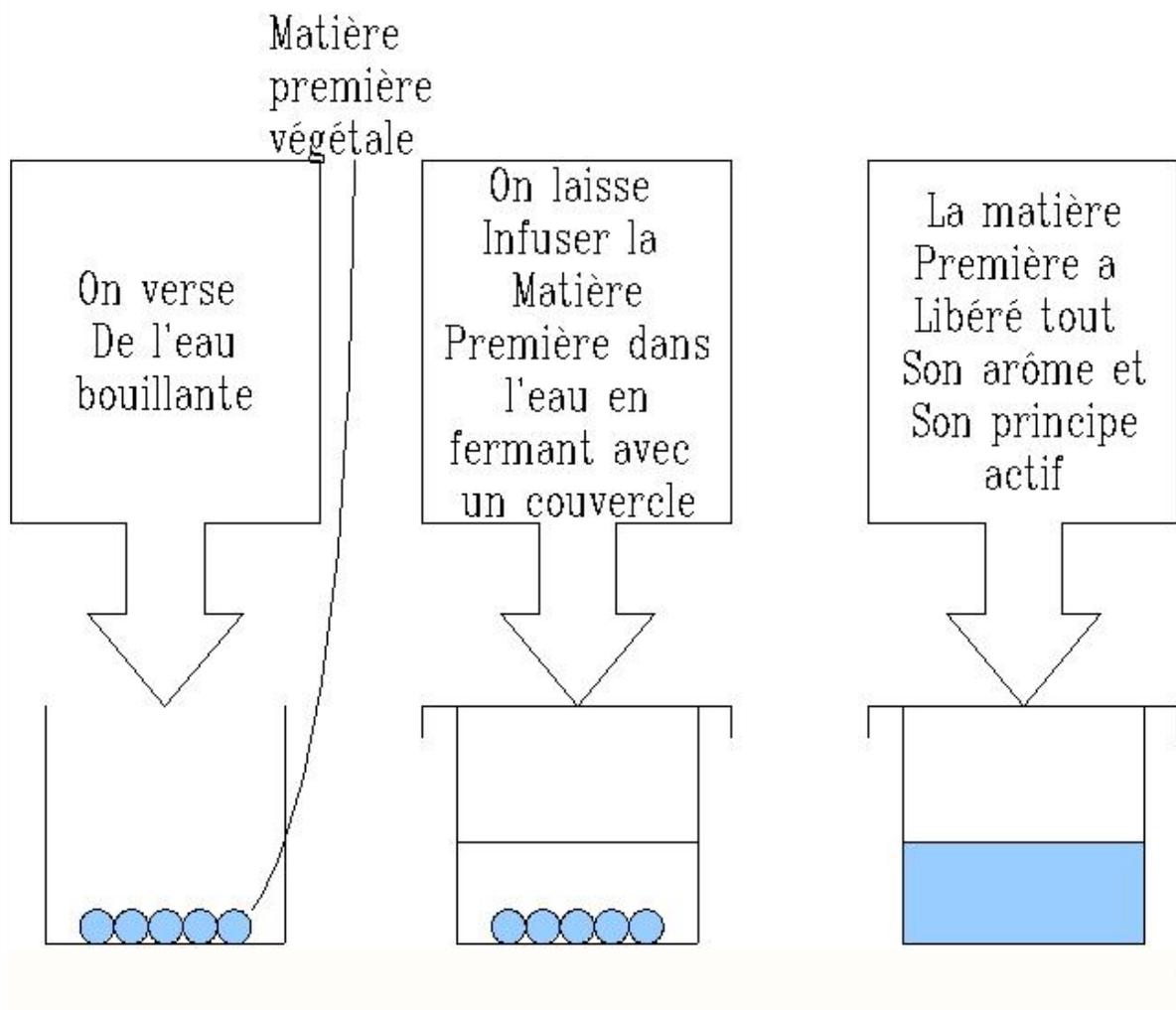
**1 .2. La macération :** On laisse séjourner à froid une matière végétale dans un solvant organique (éthanol, cyclohexane, huile, éther, ...) ou bien l' eau. Les espèces chimiques contenues dans la substance solide et solubles dans le solvant choisi sont alors extraites (Fig.2)



**Figure2** : Représentation schématique de **La macération**

**1.3.. La décoction** : On place des racines (ou des écorces ou des feuilles) dans de l'eau froide que l'on porte à ébullition. Les espèces chimiques contenues dans les racines (ou écorces ou feuilles) et solubles dans l'eau chaude sont alors extraites.

**1.4. L'infusion** : On place des feuilles finement hachées dans de l'eau bouillante. Les espèces chimiques contenues dans les feuilles et solubles dans l'eau bouillante sont alors extraites (Fig.3).



**Figure 3:** Représentation schématique de L'infusion

**1.5. L'extraction par Soxhlet :** L'extraction Soxhlet, utilisée pendant des décennies, depuis 1879, le chimiste allemand Franz Ritter Von Soxhlet invente l'appareil portant son nom. Il lui a permis d'être pionnier dans le dosage des lipides contenus dans les aliments en outre, Extraction de molécules odorantes telles que des terpènes dans les végétaux.

**1.5.1. Principe :** L'appareil de Soxhlet est également qualifié « d'extracteur » car il est utilisé pour la réalisation des extractions solide-liquide, lors desquelles une molécule d'intérêt présente dans un solide est extraite par un solvant. Dans le cas de substances naturelles contenues dans les plantes, les feuilles ou les fleurs réduites en poudre. Ces

derniers sont placées dans la cartouche et du solvant constamment distillé assure la solubilisation et le passage des molécules recherchées dans le ballon inférieur (ex : extraction de la caféine des feuilles de thé).

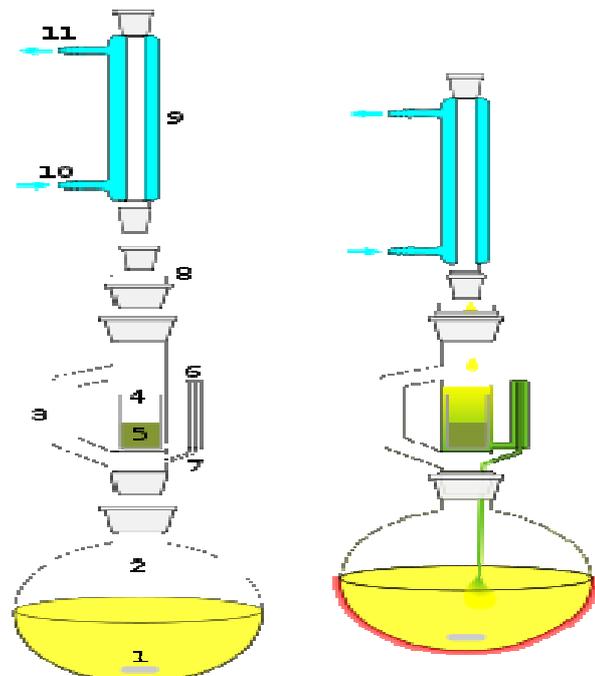
## Description

Le Soxhlet est constitué (Fig4):

- ✓ du solvant d'extraction (1).
- ✓ D'un ballon (2)
- ✓ D'un corps en verre (4)
- ✓ D'une cartouche en papier-filtre épais (5),
- ✓ d'un tube siphon (6-7) et d'un tube d'adduction (3).
- ✓ D'un réfrigérant (9-10-11)

**Figure 4:** Système d'extraction au Soxhlet

**1.5.2. Déroulement :** L'extracteur Soxhlet permet le traitement de solides (matériel végétal) avec des solvants en phase liquide ou partiellement vaporisés. Le corps de l'extracteur, contient une cartouche remplie de matériel végétal. il est fixée sur un réservoir de solvant (ballon) est surmonté d'un réfrigérant. Les vapeurs



de solvant se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps de l'extracteur,

faisant ainsi macérer le matériel végétal dans le solvant. Il est toujours en contact avec le solvant pur (solvant fraîchement distillé) grâce au remplissage régulier de la cartouche, ce qui présente les meilleures capacités de solubilisation des composés à extraire. Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube-siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon inférieur. La solution collectée dans le ballon s'enrichit de plus en plus en soluté à chaque cycle d'extraction. Il est également souhaitable d'utiliser un chauffe-ballon avec agitation magnétique intégrée, afin d'éviter des à-coups d'ébullition qui provoquent une remontée du liquide contenu dans le ballon. À défaut on peut placer des billes de verre dans le ballon. Le système de chauffage est mis en marche et réglé de façon à ce que les cycles remplissage/vidange de la cartouche se fassent de façon rapprochée.

Le système peut être laissé sans surveillance particulière si la vidange est régulière.

L'extraction est arrêtée lorsque le liquide entourant la cartouche devient clair. Le temps de traitement est différent selon le solvant, souvent plus de 30 heures. Le contenu du ballon (solvant plus matières solubilisées) est ensuite traité à l'aide du Rotavapor pour éliminer le solvant et le résidu est pesé pour quantifier la masse d'extrait total sec.

### **1.5.3. Avantage et inconvénients de l'extraction au Soxhlet :**

L'extraction Soxhlet présente les avantages suivants :

- ✓ Son utilisation permet d'utiliser des petites quantités de solvants ce qui est rentable.
- ✓ Aucune filtration n'est nécessaire après l'extraction
- ✓ L'échantillon est en contact de manière répétée avec du solvant frais, la solubilisation de substance est donc favorisée grâce à des meilleurs coefficients de partage.

Il présente cependant quelques inconvénients :

- ✓ Les extractions sont assez longues (d'où l'existence de matériel multi-postes)

- ✓ Les échantillons étant portés à haute température pendant une période relativement longue, peut dégrader certaines substances chimiques.

- **Le coefficient de partage** Une substance B mise au contact de deux solvants partiellement miscibles ou immiscibles S et A se répartit de façon inégale entre les deux phases qui se forment lorsque l'équilibre physico-chimique est atteint. Le rapport des concentrations de B dans ces deux phases est le coefficient de partage  $m$

## 1.6. Extraction des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont obtenues selon plusieurs techniques.

### 1.6.1 Expression à froid

Ce mode d'obtention particulier est réalisé uniquement pour les agrumes, dont l'écorce des fruits comporte des poches sécrétrices d'essences. Ce procédé consiste à broyer (à l'aide / de presses) les zestes frais, de manière à faire éclater les cellules contenant l'huile essentielle,



**Figure 5:**Expression à froid

### 1.6.2. Distillation en présence d'eau

● **Hydrodistillation simple** : Elle consiste à immerger directement le **matériel végétal** à traiter (entier, coupé ou éventuellement broyé) **dans un alambic rempli** d'eau qui est ensuite portée à ébullition. **Les vapeurs** hétérogènes sont **condensées** sur une surface froide (réfrigérant). Le condensat est récupéré dans un erlenmeyer où **l'HE se sépare de la phase aqueuse par différence de densité**. L'hydrodistillation peut s'effectuer sans ou avec retour d'eau dans le ballon. Ce recyclage est dit **cohobage** et le système conçu pour l'opération est appelé **Clevenger**. Son intérêt majeur réside dans l'utilisation du système de cohobation permettant une distillation en continu sans modifier la quantité en eau du ballon L'eau en excès retourne dans l'alambic

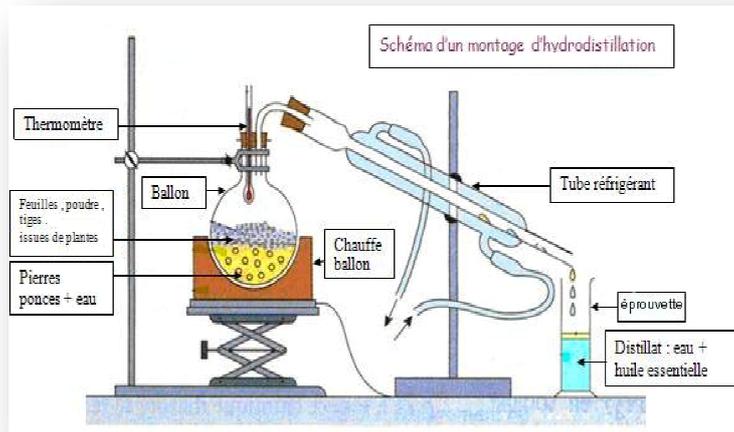


Figure6 : Hydrodistillation

● **Distillation à vapeur saturée** : le végétal n'est pas en contact avec l'eau ; la vapeur d'eau est **injectée au travers** de la masse végétale disposée **sur des plaques perforées**. La vapeur endommage la structure des cellules végétales et libère ainsi les molécules volatiles qui sont ensuite entraînées vers le réfrigérant. Cette méthode apporte une amélioration de la qualité de l'huile essentielle en minimisant les altérations hydrolytiques, et l'huile essentielle se sépare de l'hydrolat par simple différence de densité. L'huile essentielle étant plus légère que l'eau surnage au-dessus de l'hydrolat.

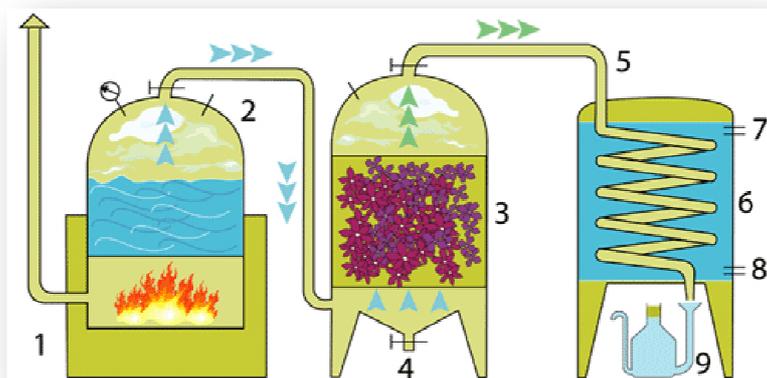
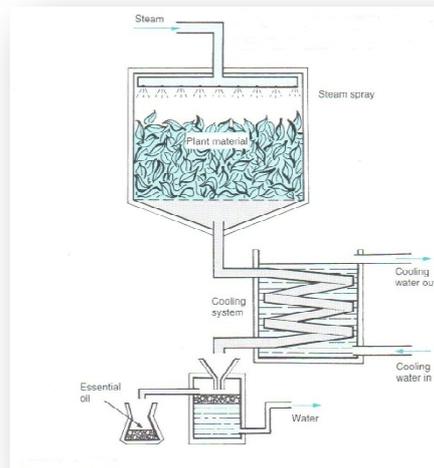


Figure 7: Distillation à vapeur saturée

• **Hydrodiffusion** : cette technique a été développée par la firme Suisse Schmidt S.A. qui consiste à pulser de la vapeur d'eau à très faible pression à travers la masse végétale, du haut vers le bas. La matière végétale est disposée sur une grille à l'intérieur d'un parallélépipède métallique, ce qui permet une meilleure répartition de la charge.

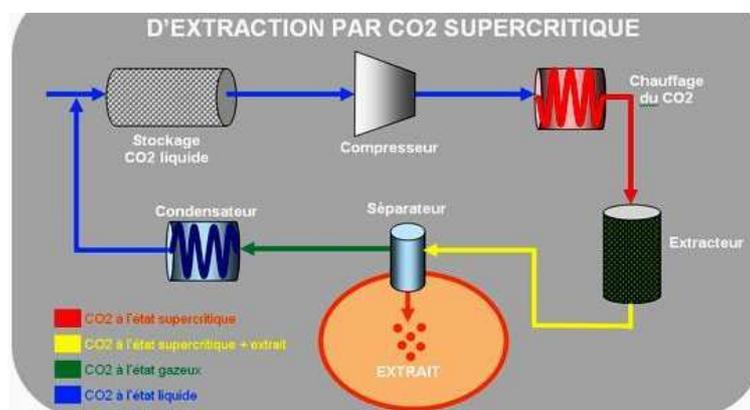


**Figure8: Hydrodiffusion**

### 1.6.3. Autres procédés

- **Extraction au CO<sub>2</sub> supercritique**

À l'état supercritique, le CO<sub>2</sub> présente la particularité de dissoudre de nombreux composés organiques exactement comme un solvant organique classique. Dans cette technique, un courant de CO<sub>2</sub> à forte pression fait éclater les poches à essence, et entraîne les HEs qui seront ensuite récupérées. Cette technique est très prometteuse car le produit obtenu est proche du naturel sans aucune trace de solvant.



**Figure 9: Extraction par CO<sub>2</sub>supercritique**

- **Extraction par les solvants organiques**

On épuise les plantes fraîches par des solvants volatiles (par exemple l'essence de jasmin), dont l'évaporation laisse un résidu cireux, très colorés, très aromatique la concrète<sup>3</sup>. Cette concrète purifiée par l'alcool absolu, donne l'absolue<sup>5</sup>, sa composition se rapproche de celle d'une huile essentielle. On appelle résinoïde<sup>6</sup> l'homologue de la concrète obtenue à partir de plante sèche.

- **Extraction par enfleurage :**

Elle consiste à mettre en contact la fleur avec un corps gras qui se sature d'essence.

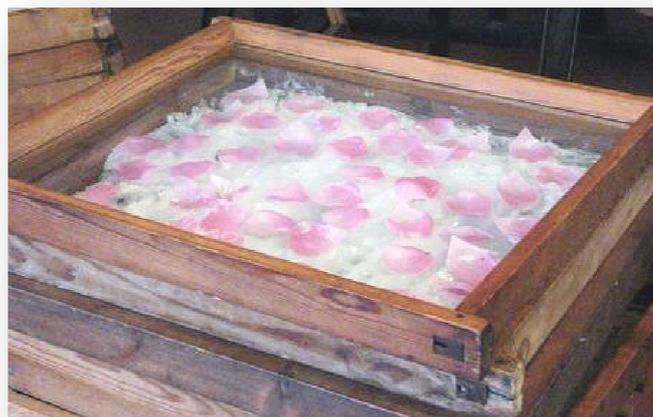
Puis ce corps gras est épuisé par un solvant qui est évaporé sous vide. Cette méthode délicate et coûteuse est remplacée par l'extraction par les solvants. Il y a deux types l'enfleurage.

L'enfleurage à froid : Quand la technique se pratique à froid

L'enfleurage à chaud (digestion): Quand la technique se pratique à chaud.

Le produit obtenu est une pommade florale<sup>4</sup> puis épuisée par l'alcool absolu (dans lequel les corps gras sont très peu solubles). L'alcool est ensuite évaporé sous vide.

Les différentes méthodes utilisées pour extraire les HEs des plantes, conduisent à des produits présentant des compositions différentes. Les pharmacopées n'admettent comme procédés d'extraction que l'entraînement à la vapeur ou l'expression .



**Figure 10: l'enfleurage**

---

**Concrète<sup>3</sup>** : La concrète est un extrait végétal solide ou semi-solide, à odeur caractéristique, obtenu à partir de la matière première fraîche par extraction au moyen de solvant non aqueux (par exemple, l'hexane), suivie de l'élimination du solvant par un procédé physique, le plus souvent par volatilisation. Elle a l'aspect d'une cire opaque ou d'une pâte à modeler parfumée.

**Pommade florale<sup>4</sup>** : C'est un corps gras parfumé, obtenu à partir des fleurs, soit par enfleurage à froid (diffusion des constituants odorants des fleurs dans les corps gras), soit par enfleurage à chaud (immersion des fleurs dans le corps gras fondu). À chaud, l'extraction est plus rapide, mais certains constituants thermolabiles peuvent se dégrader et des constituants non souhaités peuvent être extraits.

**Absolue<sup>5</sup>** : L'absolue est le produit obtenu à partir d'une concrète, d'une pommade florale ou d'un résinoïde par extraction à l'éthanol, à température ambiante. L'alcool est éliminé par distillation.

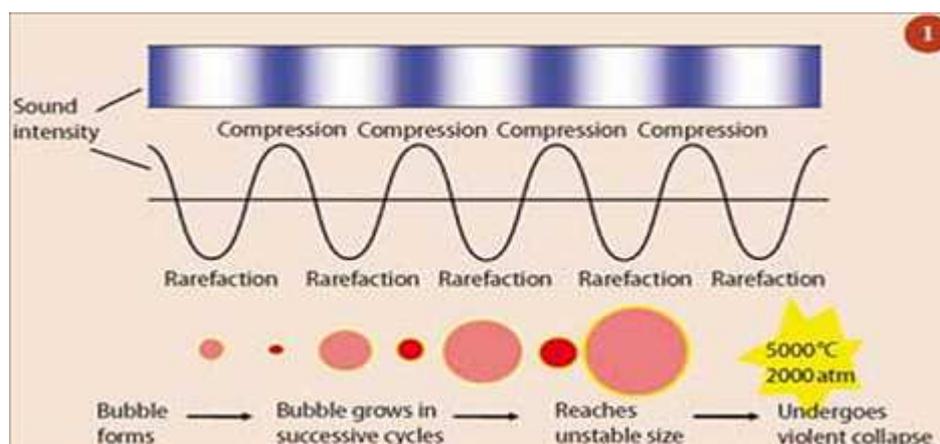
**Résinoïde<sup>6</sup>** : C'est un extrait à odeur caractéristique, obtenu à partir de la matière sèche végétale (baumes, gommes...), par extraction au moyen de solvant non aqueux, suivie de l'élimination du solvant par un procédé physique. L'aspect physique est semblable à la concrète, il contient aussi bien des composés volatils que des composés peu ou pas volatils (cires, résines).

## 1.7. Les méthodes alternatives de l'extraction solide- liquide

Actuellement il ya une demande croissante concernant la mise au point des nouvelles techniques d'extraction permettant des temps d'extraction plus courts, une réduction de la consommation d'énergie et de solvants organiques et une réduction de la pollution. Ces opérations sont considérées comme des **eco-extractions (green extraction)**, ces procédés sont appelé également procédés durables ou procédés propres comme Extractions Assisté par Ultrasons (EAU), Extractions Assisté par Micro-ondes (EAM), l'extraction accélérée par solvant

### 1.7.1. Extractions par méthode ultrasons

Les ultrasons sont des ondes vibrationnelles mécaniques (ondes sonores) de fréquence allant de 16 KHz à 1 GHz pouvant se propager dans les solides, les liquides et les gaz. Dans un milieu liquide, la propagation des ondes va générer des cycles successifs de compression (haute pression) et de décompression (basse pression). Cette différence de pression va générer des mouvements moléculaires au sein du milieu provoquant la formation des bulles de cavitations. Ces bulles vont croître pendant les phases de décompression et diminuer pendant les phases de compression. La répétition de ces cycles va conduire à l'implosion des bulles de cavitation, ces derniers au contact de cellules végétale permet de déstructurer les cellules végétales libérant ainsi les substances.



**Figure11** : Représentation schématique de la croissance et de l'implosion d'une bulle de cavitation.

### **Avantages**

- Une méthode simple, efficace et peu coûteuse.
- Elle augmente le rendement d'extraction. Un paramétrage adapté (température, puissance, cavitation, agitation..) conduit à des durées d'extraction sous ultrasons de quelques dizaines de minutes et à des rendements plus importants que ceux obtenus par des protocoles conventionnels. En effet ; Le temps moyen utilisé en extraction des substances naturelles est compris entre 5 et 30 minutes, mais peut être plus long > 70 min. ces rendements obtenus sont comparables à une extraction par soxhlet d'une douzaine d'heures (à la même température).
- Par ailleurs sa mise en œuvre courte préserve les composés les plus thermolabiles (acides gras polyinsaturés, caroténoïdes, polyphénols...) des réactions de dégradations. Parmi les molécules d'intérêt pouvant être extraites sous ultrasons, on peut citer les arômes, les antioxydants (polyphénols, anthocyanes..) ou encore les colorants.

### **Appareillage :**

L'extraction peut être réalisée de manière très simple en utilisant un bain à ultra-sons - ce qui par-ailleurs permet d'effectuer plusieurs extractions simultanément - ou via une sonde ultrasonore combinée à un agitateur (Figure12), (l'échantillon broyé est mélangé avec un solvant approprié dans un récipient. Il existe également des extracteurs pilotes et industriels équipés d'un émetteur à ultrasons.



Figure12 : Extraction par Ultrasons

### 1.7.2 Extraction assisté par micro-onde (EAM)

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques, possédant un champ électrique et magnétique perpendiculaires l'un par rapport à l'autre, qui se propagent dans le vide avec des fréquences situées entre 300 MHz et 300 GHz. Néanmoins, dans le but d'éviter des interférences avec les radiocommunications et les radars, les micro-ondes domestiques et industrielles sont généralement utilisées à une fréquence de 2.45 GHz. Les micro-ondes sont positionnées sur le spectre électromagnétique entre les infra-rouges et les radiofréquences, avec des valeurs de longueurs d'ondes comprises entre 1 m et 1 cm (Fig2).

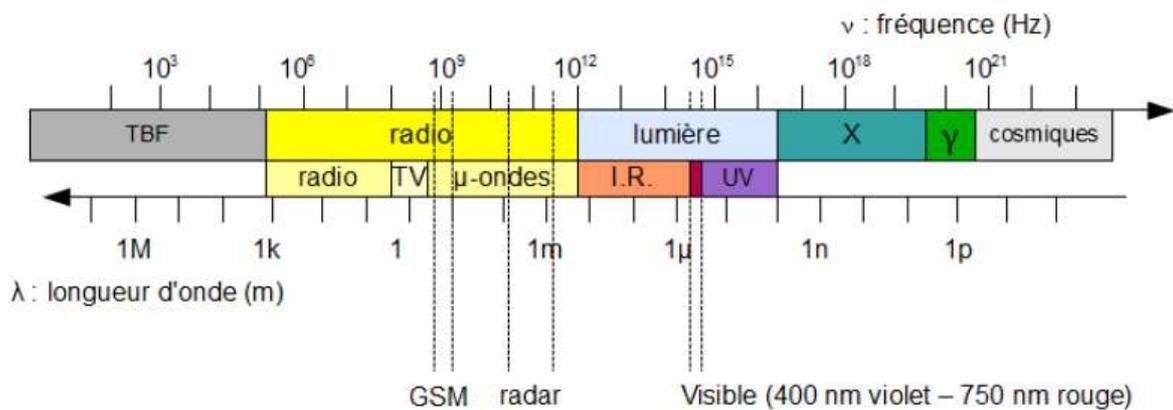


Figure13 :Représentation du spectre électromagnétique et positionnement des micro-ondes domestiques.

#### Principe

Le micro-onde agit sur certaines molécules, telles que l'eau (ou autres molécules dipolaires), qui absorbent l'onde, et convertissent son énergie en chaleur. Il en résulte une

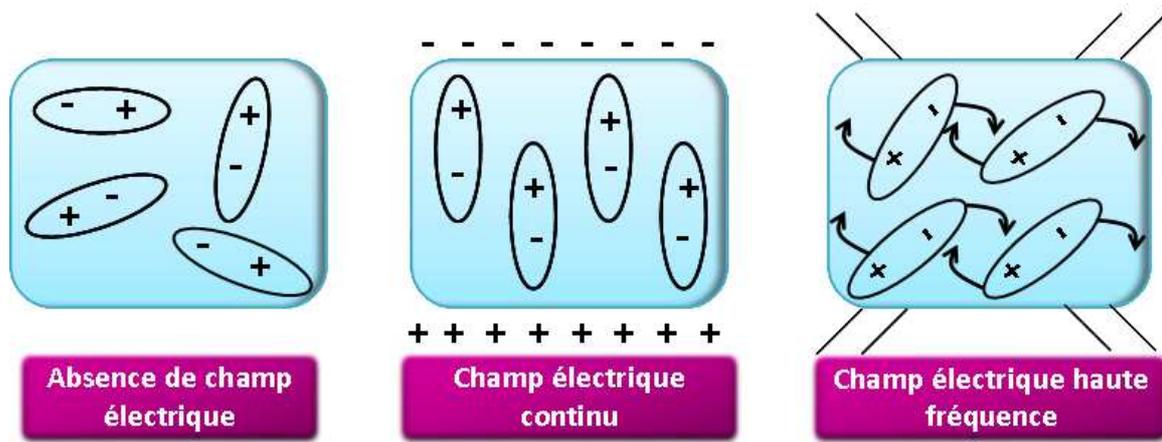
soudaine augmentation de la température à l'intérieur du matériel, jusqu'à ce que la pression interne dépasse la capacité d'expansion des parois cellulaires.

L'extraction assistée par Micro-ondes (EAM) offre un transfert rapide d'énergie et un chauffage simultané de l'ensemble « solvant et matrice végétale solide ». En absorbant l'énergie des micro-ondes, l'eau présente dans la matrice végétale favorise la rupture des cellules facilitant ainsi la libération des molécules à extraire dans le solvant et améliorant leur extraction. Dans ce cas, le solvant environnant peut avoir une faible constante diélectrique et reste alors froid pendant l'extraction.

Le mécanisme du chauffage diélectrique repose sur le fait que les molécules polaires, telles que l'eau, ont des extrémités négatives et positives : ce sont des dipôles. En l'absence de champ électrique, les dipôles d'un milieu diélectrique se trouvent orientés au hasard sous l'effet de l'agitation thermique du milieu. Sous l'effet d'un champ électrique continu, les molécules tendent à s'orienter dans la direction du champ électrique. Plus le champ électrique est intense, moins l'agitation thermique qui tend à désorganiser l'alignement a d'importance.

L'énergie électrique est convertie en énergie cinétique par la rotation des dipôles.

L'énergie cinétique est transformée partiellement en chaleur : l'alignement des dipôles par rapport au champ électrique est contrarié par les forces d'interactions entre molécules (les forces de liaison par pont hydrogène et les forces de liaisons de Van der Waals). Ces forces peuvent être assimilées à des forces de frottement internes qui existent dans les contacts solide-solide. Elles s'opposent ainsi à la libre rotation des molécules. De la friction produite, naît le dégagement de chaleur. La dissipation d'énergie par le produit peut être maximale si la fréquence du champ électrique est égale à la fréquence de relaxation. Le phénomène de relaxation correspond à l'apparition d'un déphasage entre l'oscillation du champ électrique et celui des dipôles. Les fréquences micro-ondes étant imposées, l'échauffement d'un produit avec une efficacité maximale est exceptionnel. Dans ce cas, une grande partie des molécules soumises à l'action du champ micro-ondes ne tourne pas avec le changement alternatif du champ mais frissonne comme le montre la figure ci-dessous



**Figure 15 : Représentation de Molécules dipolaires dans un champ électrique**

- **Avantages**

L'EAM a été considérée en tant qu'alternative à l'extraction solide-liquide traditionnelle des métabolites pour plusieurs raisons :

- ✚ La réduction du temps d'extraction,
- ✚ La réduction de la quantité de solvant utilisée,
- ✚ L'amélioration du rendement d'extraction. Par comparaison avec d'autres techniques modernes d'extraction telles que l'extraction par fluide supercritique, l'EAM présente les avantages de la simplicité d'utilisation et du faible coût. L'EAM (méthanol) ; Pour l'extraction des polyphénols et de la caféine des feuilles de thé vert, un plus grand rendement d'extraction a été obtenu avec 4 minutes pour l'EAM comparé à 20 h avec une extraction à température ambiante, 90 minutes avec l'extraction assistée par ultrason et 45 minutes pour l'extraction à reflux .

- **Applications**

Cette méthode peut être employée pour extraire les composés thermosensibles tels que les huiles essentielles.

- **Appareillages**

Il existe deux types de systèmes disponibles d'EAM dans le commerce : les enceintes d'extraction fermées sous pression et température contrôlées, et les fours à micro-ondes à pression atmosphérique. Les enceintes fermées sont généralement utilisées pour

l'extraction dans des conditions spécifiques telles que des températures élevées d'extraction. La pression dans l'enceinte dépend essentiellement du volume et du point d'ébullition du solvant. Le four à micro ondes peut être actionné à une température maximale déterminée par le point d'ébullition du solvant à la pression atmosphérique ont introduit un système dynamique d'EAM qu'ils ont testé sur un matériel standard et qui a permis de donner un rendement équivalent que par Soxhlet mais en un temps beaucoup plus réduit.



**Figure 14 :** Un four à micro-ondes

Un four à micro-ondes est constitué de trois éléments principaux :

- le générateur micro-ondes,
- le guide d'onde,
- la cavité micro-ondes.

Les micro-ondes de forte puissance sont produites par des tubes à vide dont le plus habituel est le magnétron : il s'agit d'une diode thermoïonique composée d'une cathode chauffée qui émet des électrons et d'une anode polarisée positivement par rapport à la cathode pour attirer les électrons par le champ électrique continu  $E_0$ . Ce champ à haute tension est produit par une alimentation électrique à 50 Hz à partir du secteur redressé

- **L'extraction par solvant**

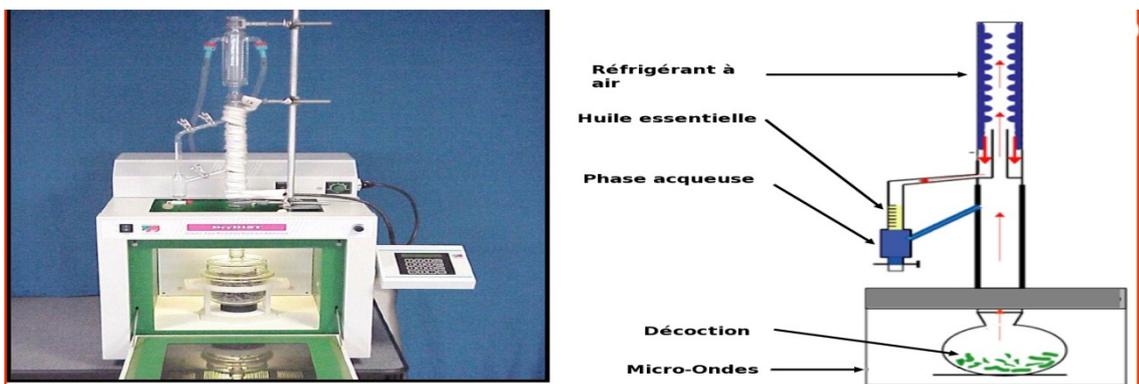
Ce procédé consistait à irradier par micro-ondes de la matière, végétale ou non, broyée au préalable en présence d'un solvant absorbant fortement les micro-ondes (le méthanol) pour l'extraction de composés polaires ou bien en présence d'un solvant n'absorbant pas les micro-ondes (hexane) pour l'extraction de composés apolaires. L'ensemble était chauffé sans jamais atteindre l'ébullition durant de courtes périodes entrecoupées par des étapes de refroidissement.

- **L'entraînement à l'air**

Craveiro et al. proposaient une technique originale d'extraction de l'huile essentielle de *Lippiasidoides* par chauffage micro-ondes sans solvant en utilisant un compresseur à air. L'huile essentielle extraite en 5 minutes sous chauffage micro ondes était présentée comme qualitativement identique à celle obtenue par entraînement à la vapeur en 90 minutes. Le système proposé est inspiré du procédé l'entraînement à la vapeur classique. Il se compose en fait de trois parties : un compresseur envoyant de l'air dans le ballon où se trouve la matière végétale placé dans un four micro-ondes domestique (Figure I.11). Ce ballon est soumis aux radiations micro-ondes. La vapeur d'eau saturée en molécules volatiles est ensuite entraînée vers un second ballon de récupération plongé dans de la glace et situé à l'extérieur du four à micro-ondes. L'eau ainsi que les molécules aromatiques constituant l'huile essentielle sont donc condensées dans ce ballon extérieur. L'extraction de l'huile essentielle se fait à l'aide du dichlorométhane.

- **L'hydrodistillation**

Récemment, Stashenko et *al.*, utilisent un procédé d'hydrodistillation par microondes. Ce procédé basé entièrement sur le principe de l'hydrodistillation classique consiste à placer une partie du montage d'hydrodistillation dans le four à micro-ondes. Le matériel végétal est donc placé en présence d'une quantité d'eau suffisante dans un ballon disposé dans l'enceinte du four à micro-ondes. Le système de réfrigération ainsi que la partie prévue pour la récupération des essences sont situés à l'extérieur du four. Les avantages cités sont la rapidité et la similitude de la composition de l'huile par rapport à une hydrodistillation classique.



### Figure 16/. Hydrodistillation par microondes

#### 1.7.3. Extraction avec du CO<sub>2</sub> supercritique

Il s'agit du procédé le plus récent d'extraction à froid des matières premières végétales utilisant le gaz carbonique ou CO<sub>2</sub>.

Sous pression et à température supérieure à 31°C, le gaz carbonique se trouve dans un état dit « supercritique », intermédiaire entre le gaz et le liquide. Dans cet état, le CO<sub>2</sub> présente la particularité de dissoudre de nombreux composés organiques.

Cette propriété a été mise à profit pour extraire des matières premières végétales intéressantes pour la parfumerie. Pour cette application, l'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique présente de nombreux avantages par rapport aux procédés d'extraction traditionnels.

Les matières premières ainsi obtenues sont proches du produit naturel d'origine.

le CO<sub>2</sub> est le fluide supercritique présentant les propriétés les plus satisfaisantes : il est peu coûteux et disponible à une pureté élevée, sa pression (74 bar) et sa température (31°C) les points critiques sont relativement faciles à atteindre, il est inerte, non inflammable et non-toxique, et en dehors des applications radioactives il est chimiquement stable. Cependant, le CO<sub>2</sub> n'a pas de moment dipolaire permanent et sa polarité est comparable celles du pentane ou de l'hexane liquides. Cela en fait un bon solvant pour les composés apolaires mais pas pour les composés polaires. Un fluide alternatif est le monoxyde d'azote, N<sub>2</sub>O,. Les inconvénients du N<sub>2</sub>O sont le risque d'oxydation et d'explosion en présence de composés organiques. L'utilisation d'autres fluides supercritiques est également limitée en raison des risques vis-à-vis de l'environ

1/ La matière végétale est chargée dans l'extracteur, puis le CO<sub>2</sub> introduit sous pression et réfrigéré.

2/ Le mélange est recueilli dans un vase d'expansion. La pression y étant réduite, le CO<sub>2</sub> reprend sa forme gazeuse et est complètement éliminé. L'extrait végétal est isolé.

3/ Les matières premières ainsi obtenues sont proches du produit naturel d'origine et sans solvant (voir figure)

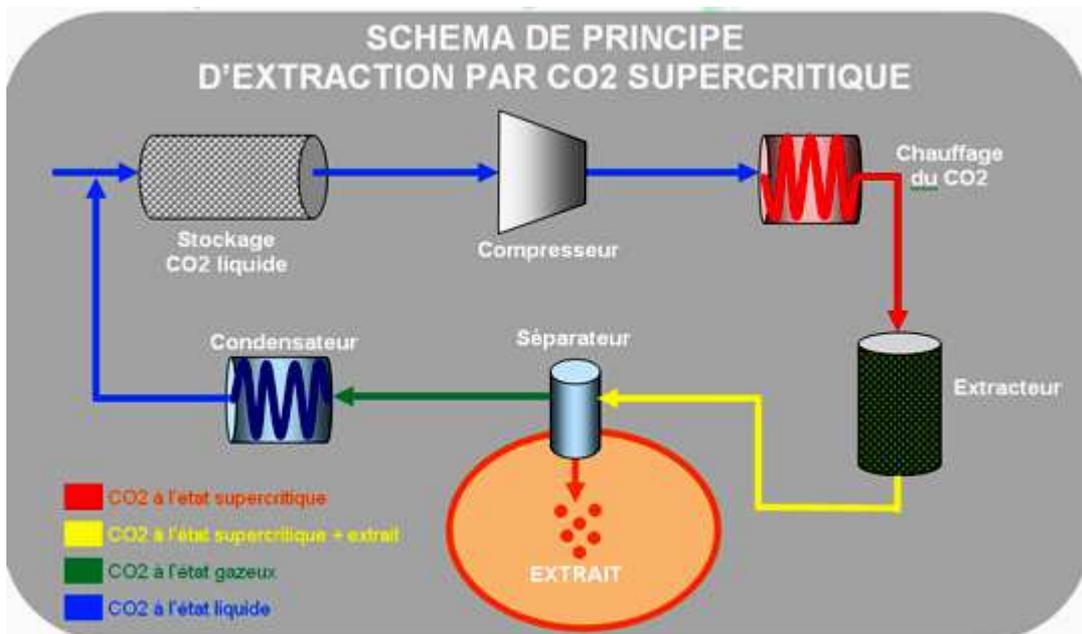
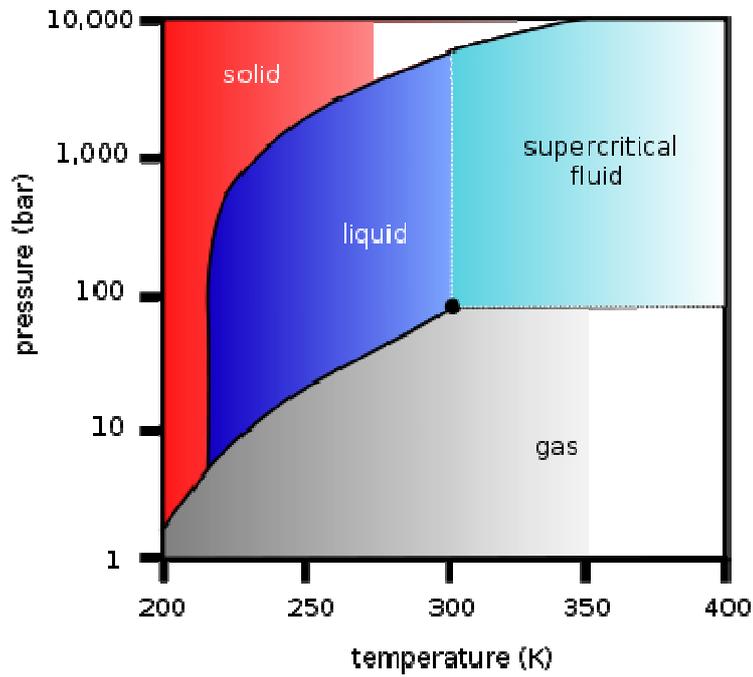


Figure 17 : Principe d'extraction par CO<sub>2</sub> supercritique

## 2. L'extraction liquide/liquide

L'extraction liquide/liquide est une technique largement utilisée en phytochimie. Le but de la manipulation est d'isoler le produit d'intérêt en le faisant passer dans une phase liquide organique ou aqueuse. On utilise pour cela une pièce de verrerie particulière : **l'ampoule à décanter** (voir Fig.18)

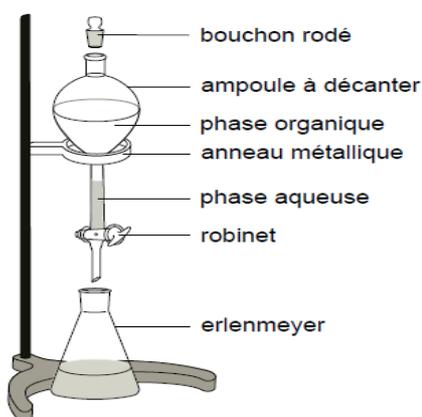


Figure 18 : Schéma montage extraction liquide/liquide

### 2.1. Principe

L'extraction liquide/liquide repose sur la différence d'affinité d'un produit d'intérêt A entre deux phases liquides **non miscibles** de densité différente : une **phase organique** et une **phase aqueuse**.

La répartition du produit entre ces deux phases est décrite par un équilibre de partage



caractérisé par une constante thermodynamique, le **coefficient de partage** :

$$K = \frac{[A_{\text{org}}]_{\text{éq}}}{[A_{\text{aq}}]_{\text{éq}}}$$

La position relative des phases dans l'ampoule dépend de la **densité relative** des solvants :  
– dans la majorité des cas, les solvants organiques sont **moins denses que l'eau** ( $d < 1$ ) : la phase organique est située **au-dessus** de la phase aqueuse ;

– dans le cas des solvants organiques chlorés, **plus denses que l'eau** ( $d > 1$ ) : la phase organique est située **en-dessous** de la phase aqueuse

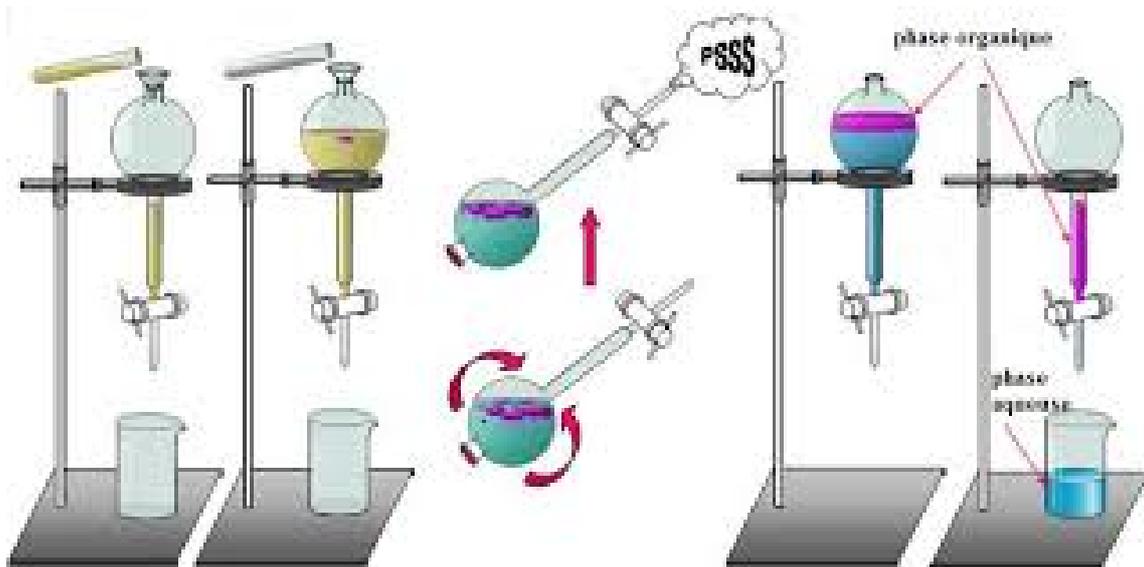
## 2.2. Mise en œuvre

L'extraction liquide-liquide est la succession de plusieurs étapes. La première étape est la mise en contact des deux phases. Pour augmenter la surface d'échange, la phase à extraire et la phase d'extraction sont mélangées. La seconde étape consiste à obtenir l'équilibre du système (saturation de la phase d'extraction) qui est régi par les lois de la diffusion et de la solubilité (coefficient de partage). La dernière étape est la séparation des phases (**décantation**).

- L'ampoule à décanter est posée sur un anneau métallique fermement fixé, en position assez haute pour placer et retirer facilement un erlenmeyer en dessous du robinet.
- On introduit la solution à extraire et le solvant d'extraction dans l'ampoule à l'aide d'un entonnoir à liquide. (Ne pas remplir l'ampoule **au-delà des deux tiers** de son volume).
- Après avoir bouché l'ampoule, la retirer de son support et la tenir par une main au niveau du bouchon, l'autre main étant placée au niveau du robinet, et on agite énergiquement. Pour extraire le soluté de façon optimale, il faut atteindre l'équilibre de partage précédent. Or si on laisse le contenu de l'ampoule sans agitation, l'interface entre les deux phases est très faible et la diffusion du soluté d'une phase vers l'autre est lente. L'agitation énergique de l'ampoule permet d'augmenter cette interface et d'atteindre l'équilibre plus rapidement.
- Retourner l'ampoule lentement et **ouvrir le robinet** pour effectuer un premier **dégazage**. **Sécurité** : le robinet doit être dirigé vers une **zone inoccupée** comme le fond d'une hotte, car le dégazage peut être violent et provoquer des projections de liquide.
- Fermer ensuite le robinet, agiter **vigoureusement** l'ampoule et dégazer de nouveau. Cette opération est renouvelée plusieurs fois jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de gaz libéré.
- Replacer l'ampoule sur l'anneau et **retirer le bouchon**.
- Attendre que les deux phases se séparent par **décantation**. Ne pas jeter le contenu
- Lorsque la limite entre les phases est nette, ouvrir le robinet et collecter

la première phase dans un erlenmeyer étiqueté.

- Collecter la seconde phase dans un autre erlenmeyer **étiqueté**.



**Figure 19 : Les étapes de l'extraction liquide /liquide**

### 2.3. Applications

- Séparations de composés
- Purification des principes actifs
- L'obtention de produits de haute pureté comme les sels d'uranium de qualité nucléaire ou les sels de terres rares pour l'électronique et l'optique.

### 2.4. Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide

Elle présente de nombreux avantages parmi lesquels :

- Méthode simple et peu coûteuse : ce sont des techniques qui ne demandent pas d'investissement de gros matériel ou de réactifs.
- La possibilité de travailler sur des matrices très variées
- L'utilisation de solvants organiques volatiles permet la concentration du soluté par évaporation du solvant.
- L'utilisation d'un solvant organique judicieusement choisi permet de solubiliser la substance d'intérêt (Purification).

Elle présente de nombreux inconvénients parmi lesquels :

- La consommation de volumes importants de solvants

- La toxicité des solvants
- Difficultés d'extraire les molécules très polaires de part les caractéristiques chimiques des solvants organiques (apolaire et aprotiques)
- Ce sont des techniques manuelles, consommatrices de temps et de personnel car peu automatisables

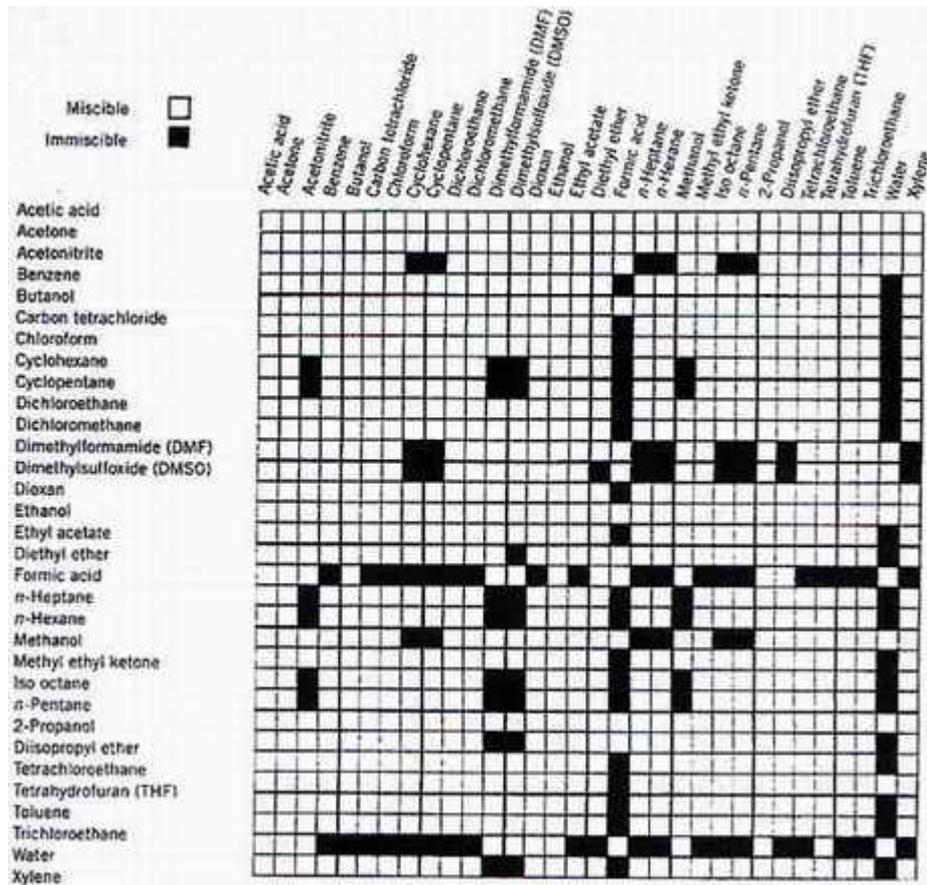


Figure 20 : Tableau de miscibilité des solvants

### **3. Facteurs influençant les performances de l'extraction**

#### **3.1. Taille des particules**

Tous les auteurs s'accordent sur l'effet généralement positif du broyage sur les opérations d'extraction. Le broyage du solide permet d'intensifier les phénomènes de transfert du solvant à travers l'augmentation de la surface spécifique (surface d'échange entre le solvant et le solide) mais ++ également la réduction de la distance de pénétration dans le matériel. En effet, à taux de solide donné.

D'autre part, dans les opérations de transfert de matière par diffusion, le gradient de concentration augmente directement avec la diminution de la taille de la particule et le temps de traversée nécessaire intervient généralement proportionnellement au carré de la distance traversée (vitesse d'extraction). L'opération doit donc être nettement mieux intensifiée à la suite d'un bon broyage.

Nous pouvons ainsi citer à titre d'exemples que de plus grands rendements d'extraction de composés phénoliques et d'anthocyanes ont été observés avec la diminution de la taille des particules de tournesol ou des résidus de pression de jus de cassis.

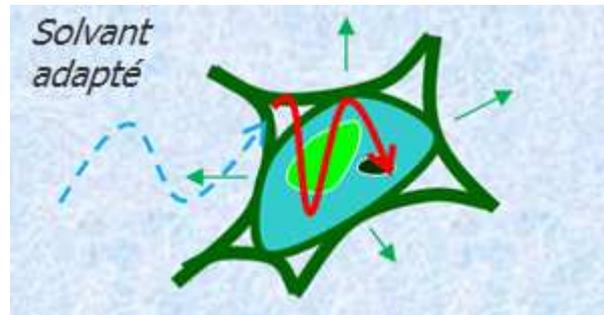
On est cependant limité dans la finesse des particules : la présence de fines induit une exagération dans ce sens et implique une réduction notable de la perméabilité du lit de solides au solvant, ce qui entraîne l'établissement de courants préférentiels bloquant ainsi le processus d'extraction dans certains endroits où le solvant ne peut plus circuler.

#### **3.2. La nature du solvant**

Un solvant est, par définition, une substance qui a le pouvoir de former avec d'autres substances une solution homogène. Un solvant d'extraction est choisi en fonction de :

- Ses propriétés physiques : densité, viscosité, point d'ébullition, chaleur spécifique, etc. déterminant les conditions de l'épuisement, vitesse d'écoulement et de filtration, conditions de distillation et de concentration, pertes par volatilisation, ... (Vigneron 1954).
- La nature des principes à dissoudre, Ses caractéristiques économiques et son prix de revient.

*Le solvant doit être sélectif, posséder une grande capacité de dissolution, une température d'ébullition peu élevée, une faible viscosité et être, si possible, non toxique, ininflammable, et non explosif.*



### 3.3. La température

La température est l'un des paramètres les plus importants car il contribue à améliorer les rendements d'extraction. Il est difficile de cerner de façon simple l'influence de la température sur l'extraction. Dans la plupart des cas, les gammes élevées de température sont favorables au rendement d'extraction :

La chaleur facilite l'extraction en perméabilisant les parois cellulaires par dénaturation,

Une augmentation de la température induit une diminution de la viscosité des solvants et par conséquent une meilleure diffusion de celui-ci dans les parties internes de la matrice. Ce qui facilite non seulement le passage du solvant à travers la masse de substrat solide, mais aussi les opérations ultérieures de séparation.

La limite supérieure de la température est imposée par le point d'ébullition du solvant, par les risques de dégradation thermique des solutés à extraire des composés nuisibles.

### 3.4. Temps d'extraction

Les quantités de substances extraites sont en fonction du temps de séjour du matériel au sein du solvant (temps nécessaire à la pénétration du solvant à l'intérieur des vacuoles, dissolution du composé etc.)

Généralement, une élévation de la température traduisant l'agitation moléculaire permet de diminuer les temps de contact et ce, sans diminution notable du rendement.

A titre indicatif, une méthode comme la macération dure environ 8 à 10 jours, par contre des méthodes comme la décoction ne nécessitent que des temps de contact rapides de l'ordre d'une dizaine de minutes. De plus, il a pu être démontré que des temps plus longs d'extraction n'amélioraient pas forcément le rendement d'extraction et qu'ils induisaient des risques de dégradation de molécules.

### **3.5. Degré d'agitation**

L'agitation mécanique des particules dans le solvant, qui permet leur maintien en suspension et l'homogénéisation du milieu, a un effet toujours favorable sur l'opération.

Dans le cas de l'extraction aqueuse, l'agitation permet de réduire la résistance au transfert de solutés au niveau de l'interface solide liquide (couche limite) et d'augmenter le coefficient de transfert.

Si l'agitation est maintenue durant une longue période, elle va favoriser les chocs entre les différentes particules et permettre ainsi l'éclatement de certaines cellules qui vont libérer leur contenu cellulaire dans le milieu