

**Journées « Extraction »
Amiens – le 22 mars 2018
« Nouvelles techniques de séparation »**

Techniques conventionnelles et innovantes pour l'extraction de biomolécules à partir des plantes

**Iness Bettaieb Rebey, Soumaya Bourgou, Pauline Detry, Riadh Ksouri,
Marie-Laure Fauconnier**



Plan

- Introduction
- Comparaison huile essentielle et huile végétale
- Extraction des lipides:
 - ✓ Méthodes conventionnelles
 - ✓ Méthodes alternatives
- Objectifs
- Résultats et discussion
- Conclusion et Perspectives

DIVERSITE

Climatique

Pédologique

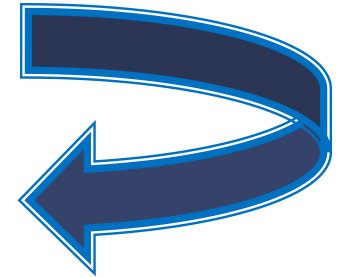
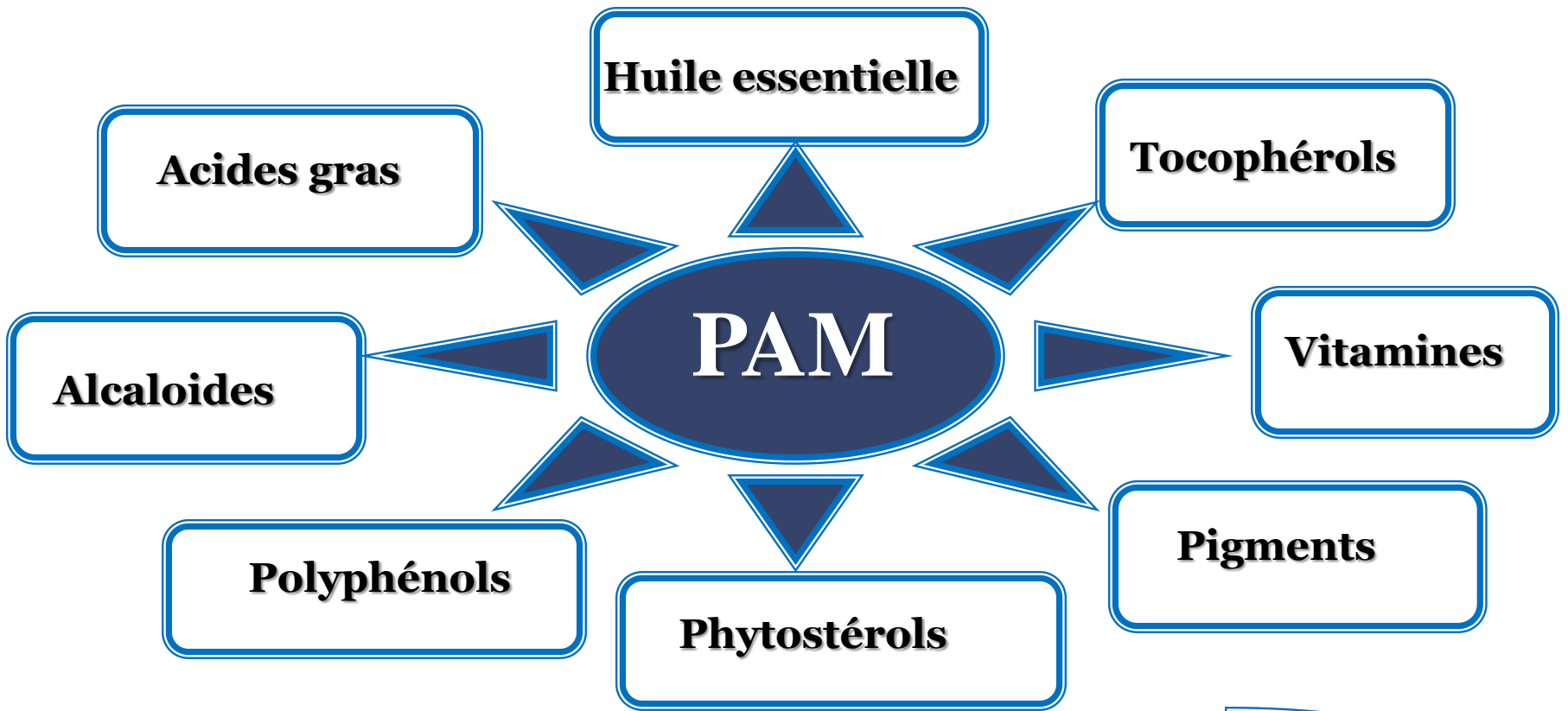
Géologique



Une flore importante

**-149 espèces médicinales,
-38 plantes aromatiques.**





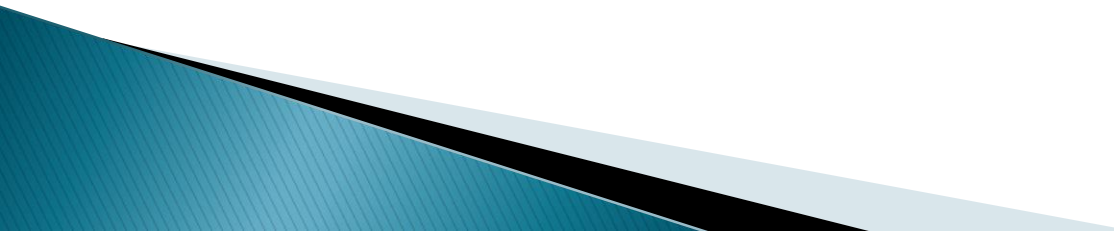
Phytothérapie

Cosmétique

Parfumerie

Agro-alimentaire

-Les extraits naturels bruts sont en général fabriqués sur les lieux de culture des plantes aromatiques selon:

- ✓ L'**origine** des plantes (espèce, variété),
 - ✓ L'**écologie** du milieu
 - ✓ Le **soin** apporté par les pays producteurs (modes de récolte, de collecte, de préparation, de séchage, de stockage, de conditionnement),
- 

Plusieurs types d'extraits sont disponibles sur le marché :

Les huiles essentielles:

Un produit obtenu à partir d'une matière première d'origine végétale, après séparation de la phase aqueuse soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par des procédés mécaniques ou par hydrodistillation. (AFNOR, Edition 2010)

Les huiles végétales:

- ✓ des triglycérides
- ✓ majoritaires dans les huiles (95-99%).
- ✓ Les paramètres qui différencient les huiles et affectent leurs propriétés physiques et chimiques sont le nombre de carbones qui composent les acides gras (AG) et le degré d'insaturation.






Il est indispensable de bien distinguer les huiles végétales extraites de plantes oléagineuses par **expression à froid**, des huiles essentielles qui proviennent des plantes aromatiques **distillées**.

Parce que les huiles essentielles sont, elles aussi, d'origine végétale, il serait plus juste de nommer les huiles végétales « huiles grasses ».

Les huiles végétales:

- ◆ **une denrée alimentaire irremplaçable.**
- ◆ **La demande pour ces huiles oléagineuses est de plus en plus accrue pour des applications tant industrielles qu'alimentaires.**
- ◆ **La réflexion s'est développée auprès des chercheurs visant à optimiser les procédés de production à fin d'améliorer le rendement d'extraction et la qualité des produits obtenus.**



Le développement de nouvelles technologies dites « verte » pour l'extraction des composés bioactifs à partir des extraits végétaux. Ces extractions doivent se faire par des procédés innovants et des solvants plus respectueux de l'environnement.

Extraction des Lipides

Méthodes conventionnelles

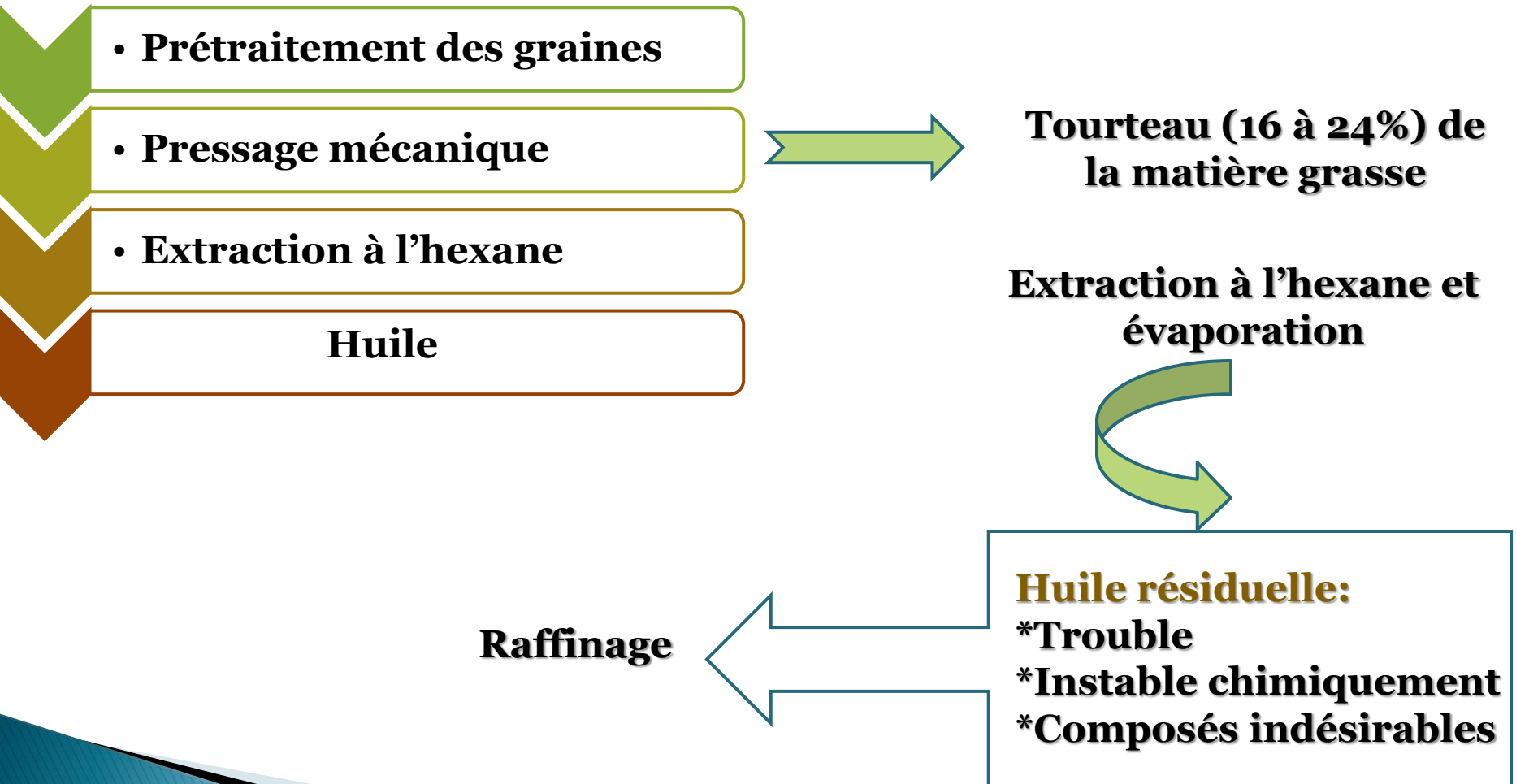
-A l'échelle laboratoire

L'utilisation de solvants organiques tels que l'hexane, le chloroforme, l'éther de pétrole.

- **L'extraction solide-liquide par solvant**
- **La méthode de Soxhlet,**
- **La méthode de Folch,**
- **Le pressage**

-A l'échelle industrielle

-Le procédé industriel n'a pas énormément évolué depuis une cinquantaine d'année.



L'hexane

solvant privilégié pour l'extraction des graines oléagineuses

•**Avantage:** *sélectif

* une chaleur latente de vaporisation assez faible: évaporation facile et un coût énergétique limité.

•**Inconvénients:** L'utilisation de solvants organiques préoccupe de plus en plus les consommateurs en ce qui concerne la santé publique, l'environnement et la sécurité.

*Les solvants coûtent cher et les réglementations environnementales sont de plus en plus strictes et contraignantes.

*L'hexane est un produit dangereux : inflammable.


néfastes pour l'environnement, irritant et nocif,

*Toxique (le système nerveux central)

*Troubles de la fertilité.

L'utilisation de l'hexane pour l'extraction des huiles et corps gras est **réglementée** en termes de quantité d'hexane consommé par tonne de graines triturées .

Teneur résiduelle dans les aliments <(1 mg/kg)



Malgré l'optimisation de ses conditions d'utilisation, la recherche d'alternatives se développe. Les nouvelles voies explorées se situent notamment dans la recherche de solvants de substitution.



« **Eco-extraction** »

Méthodes alternatives

« Eco-extraction »



Nouveaux solvants

- Agro-solvants
- Eau (normale, subcritique et supercritique, émulsions)
- CO₂
- Les dérivés terpéniques (limonene..)
- Co-produits (glycérol...)
- Liquides ioniques

Nouveaux procédés

- Turbo-extraction
- Extraction assistée par Ultrasons
- Extraction avec solvant sous pression
- Extraction assistée par les micro-ondes
- Extraction par fluides supercritiques
- Extraction assistée par Extrusion, induction...

*Le procédé d'éco-extraction:

-Substituer les solvants classiques tels que l'hexane par des agro-solvants d'origine naturelle renouvelables.

*But:

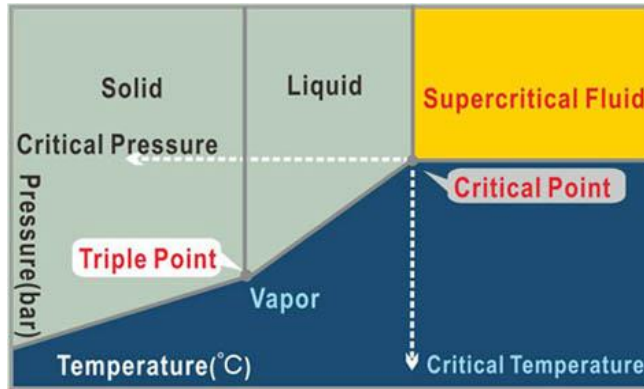
-Eviter les effets secondaires des composés synthétisés, nocifs à la santé humaine et à l'environnement.

*Conséquences:

- Relever de nouveaux challenges technologiques
- Exploiter de nouvelles sources de matières premières qui sont considérés dans certains cas comme des déchets.



CO₂ Supercritique



- ▶ **Principe**: au lieu d'utiliser l'eau ou un solvant organique, on utilise le CO₂ dans des conditions de température et de pression données (P critique: 73,8 bar et T° critique: 31 °C)
- ▶ Le CO₂ se comporte alors comme un liquide (bonne capacités d'extraction) et un gaz (bonne diffusion)
- ▶ **Avantage** pas de résidus de solvant, très doux pour molécules fragiles, haute capacités d'extraction, très sélectif

Le 2-méthyltétrahydrofurane (MeTHF)

Avantages :

- *Une option de substitution aux solvants traditionnels viable.
- *De plus en plus utilisé dans des installations industrielles pilotes.
- *Issu de ressources renouvelables, son impact sur l'environnement est moindre.
- *Fuite de MeTHF: dégradé de façon abiotique par l'air et les rayons du soleil.
- *stable en comparaison aux autres solvants cycliques.
- *Impact sur la santé: des études toxicologiques préliminaires autorisent son utilisation dans des procédés pharmaceutiques.



MeTHF est un bon candidat pour remplacer l'hexane



Extraction de la fraction lipidique



Carvi (*Carum carvi*)



Fenouil (*Foeniculum vulgare*)



Anis (*Pimpinella anisum*)

n-hexane

Folch

CO₂-SC

MeTHF

- Rendement en huile
- Profils en acides gras
- Teneurs en stérols
- Teneurs en polyphenols
- Activité antioxydante



Comparer le potentiel d'un **agro-solvant** et **CO₂-SC** à se **substituer** aux solvants classiques dans l'extraction des huiles végétales

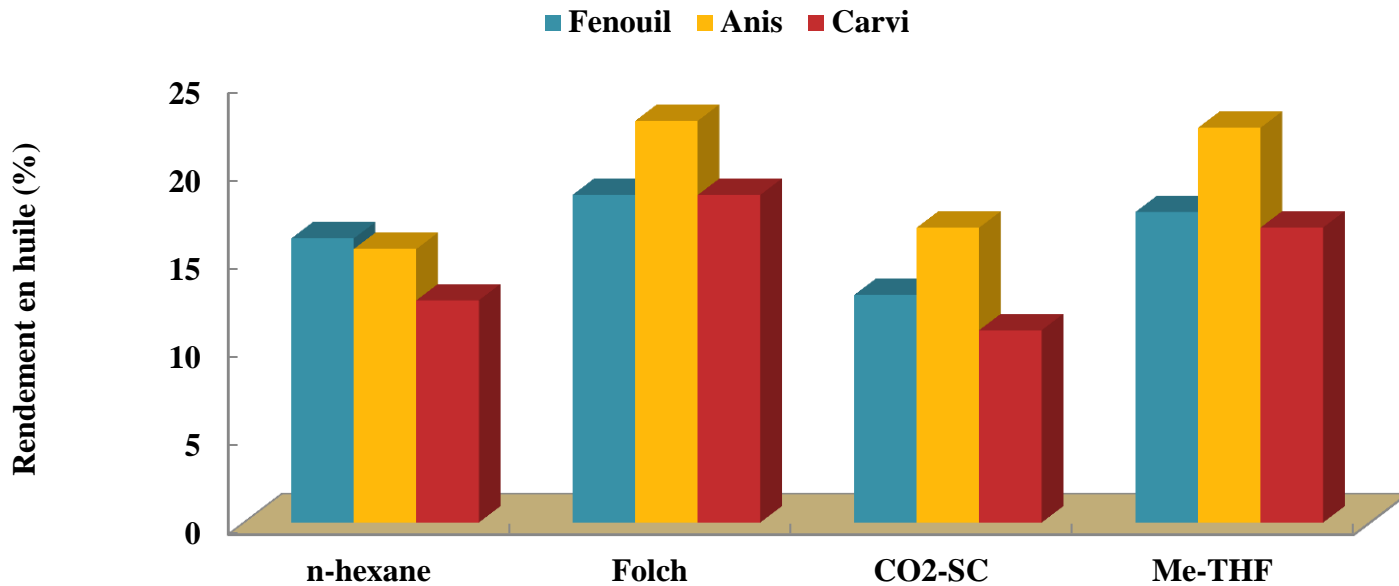


Fig. Rendements massiques d'extraction des huiles des graines par les différentes méthodes d'extraction

*Les graines contenant les plus hautes teneurs en lipides sont celles **d'anis vert**.

*Les méthodes d'extraction les plus rentables sont celles de **Folch** et de Soxhlet au **MeTHF**.

➔ Résultats sont positifs et constituent un argument au **remplacement de l'hexane par MeTHF**, qui permet d'obtenir des quantités d'huile supérieures.

*L'extraction au CO₂ supercritique ne donne pas des quantités d'huiles aussi élevées que les autres méthodes.

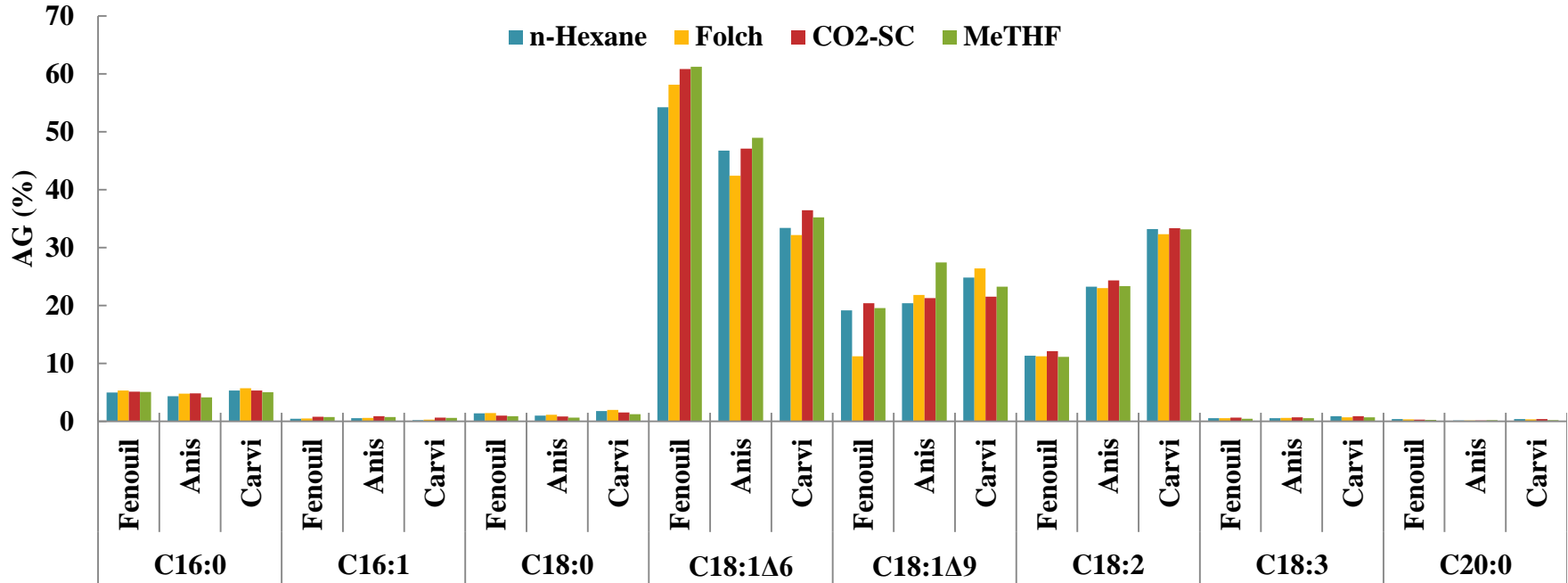


Fig . Composition en acides gras des différents extraits lipidiques des graines de fenouil, anis vert et carvi en fonction des différents méthodes d'extraction.

*La famille botanique étudiée étant les Apiacées, la teneur en **acide pétrosélinique** constitue un critère de comparaison majeur.

*Au niveau des méthodes d'extraction le Soxhlet au MeTHF est celle donnant les huiles aux rapports d'insaturation les plus élevés pour chaque type de graine, et la méthode de Folch les plus faibles.



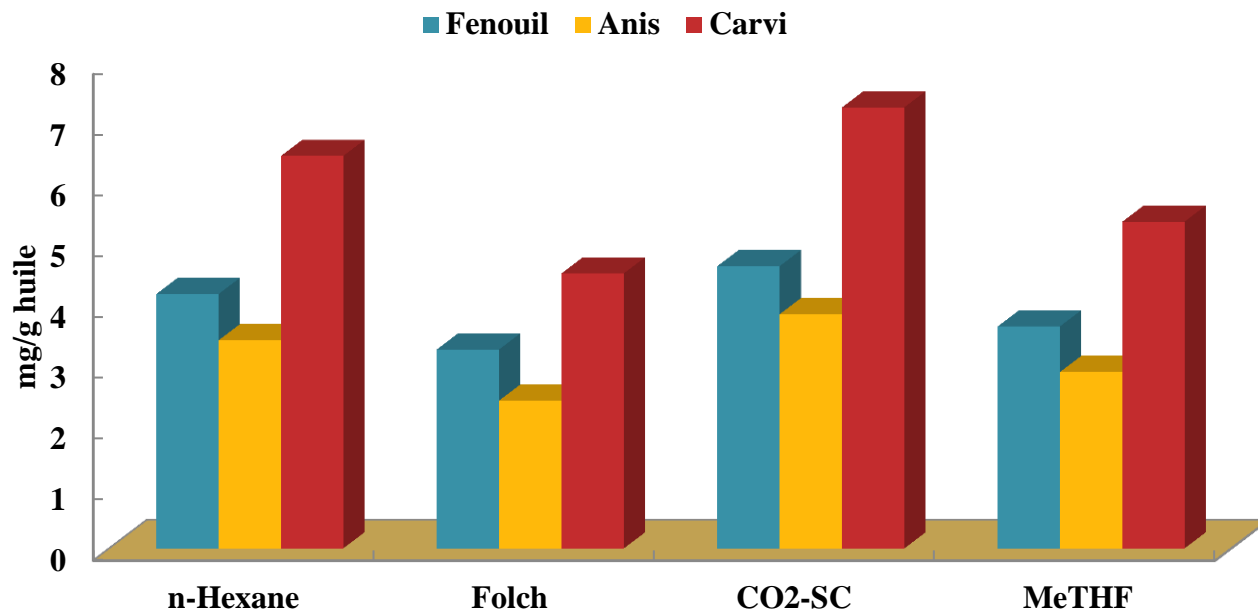


Fig. Rendements en stérols des graines par les différentes méthodes d'extraction



*Pour une huile riche en stérols, la graine de carvi est de loin le choix le plus judicieux car elle en contient une teneur totale plus élevée.

*En terme d'extraction, le CO2 supercritique est la meilleure méthode car c'est celle qui offre les meilleurs recouvrements en stérols.

*L'extraction par Soxhlet à l'hexane permet également l'obtention d'huiles riches en stérols.

■ Cholestérol ■ Campestérol ■ Stigmastérol ■ D7-Campestérol ■ β Sitostérol ■ Sitostanol ■ D5-Avenastérol ■ D7-Avenastérol

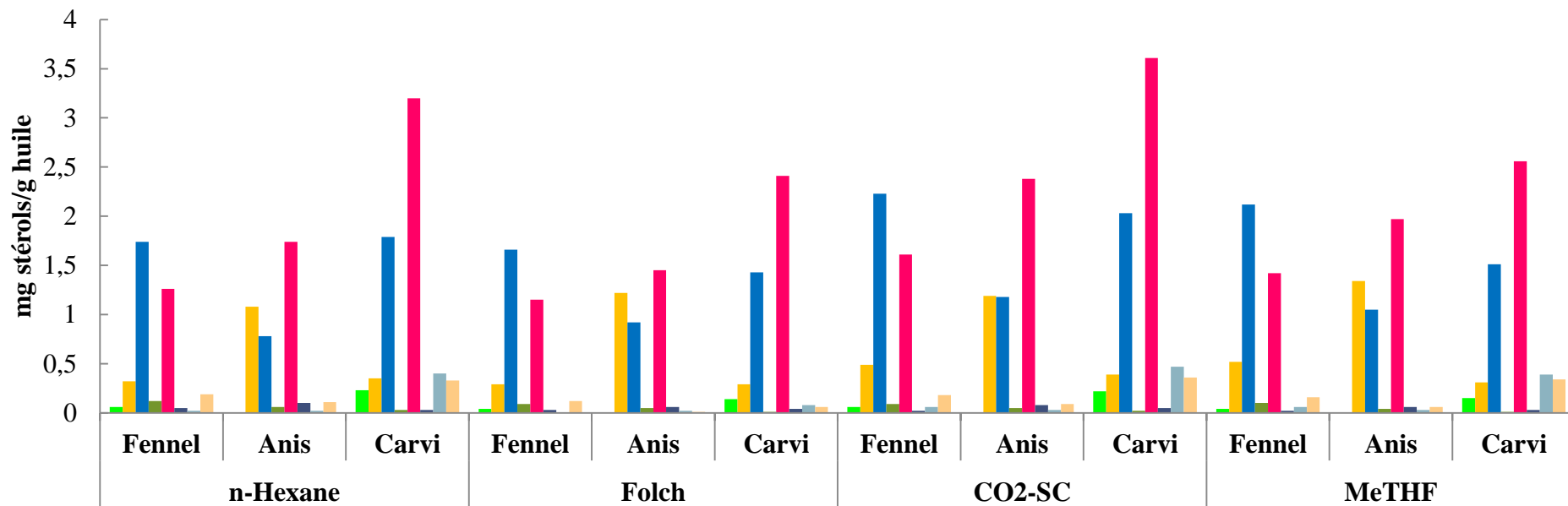


Fig. Teneurs en stérols des différents extraits lipidiques des graines de fenouil, anis vert et carvi en fonction des différents méthodes d'extraction.



*Les stérols majoritaires: le **β -sitostérol** et le **stigmastérol**.

*L'huile de fenouil contient plus de **stigmastérol**, celles d'anis et de carvi contiennent majoritairement du **β -sitostérol**

*L'extraction au **CO2 supercritique** donne les huiles les plus riches en stérols.

*Les huiles obtenues par Soxhlet au MeTHF par contre sont plus pauvres en stérols,

*Les huiles obtenues par CO2 supercritique et à l'hexane sont toujours plus fournies en stérols.

Tableau. Teneur en polyphénols et activité antiradicalaire des huiles obtenues par différentes méthodes d'extraction

	Polyphénols totaux (mg AG/g huile)			DPPH de l'huile ($\mu\text{mol TEAC/g}$ huile)		
	<i>Fenouil</i>	<i>Anis</i>	<i>Carvi</i>	<i>Fenouil</i>	<i>Anis</i>	<i>Carvi</i>
Hexane	0.93	1.74	4.11	14.02	5.32	4.28
Folch	0.67	1.11	1.25	18.56	8.82	12.50
CO ₂ -SC	0.54	0.89	1.48	19.58	9.99	10.47
MeTHF	1.32	2.43	1.93	9.23	5.04	3.85



*Les différences entre les teneurs en polyphénols obtenues par le bio-solvant et le solvant classique pourraient être expliquées par **l'efficacité de l'agro-solvant** pour l'extraction des **polyphénols** qui sont responsables de **l'activité anti-oxydante**.

*Les graines délivrant les huiles **les plus antioxydantes** sont celles **d'anis et de carvi**.

*Au niveau de la méthode d'extraction, il est possible de rendre optimale l'activité antioxydante de l'huile d'une graine **en l'extrayant au CO₂ supercritique** ou par **Soxhlet au MeTHF**

Choix de la méthode d'extraction

*Si des alternatives aux méthodes conventionnelles sont recherchées, c'est parce que les solvants actuellement utilisés posent problème (issus de sources pétrolières, qui s'épuisent chaque jour).

*D'un point de vue écologique, les méthodes alternatives seront donc privilégiées: Les agrosolvants sont issus de ressources renouvelables.

*Le Soxhlet au MeTHF est plus respectueux de l'environnement que celui à l'hexane.

L'extraction au CO₂ supercritique permet de réduire davantage l'impact environnemental du procédé d'extraction. C'est la méthode dont le solvant est le moins néfaste.

L'extraction au CO₂ supercritique est la meilleure option car le CO₂ n'est ni toxique ni inflammable: un produit final exempt de quelconque résidu de solvant.



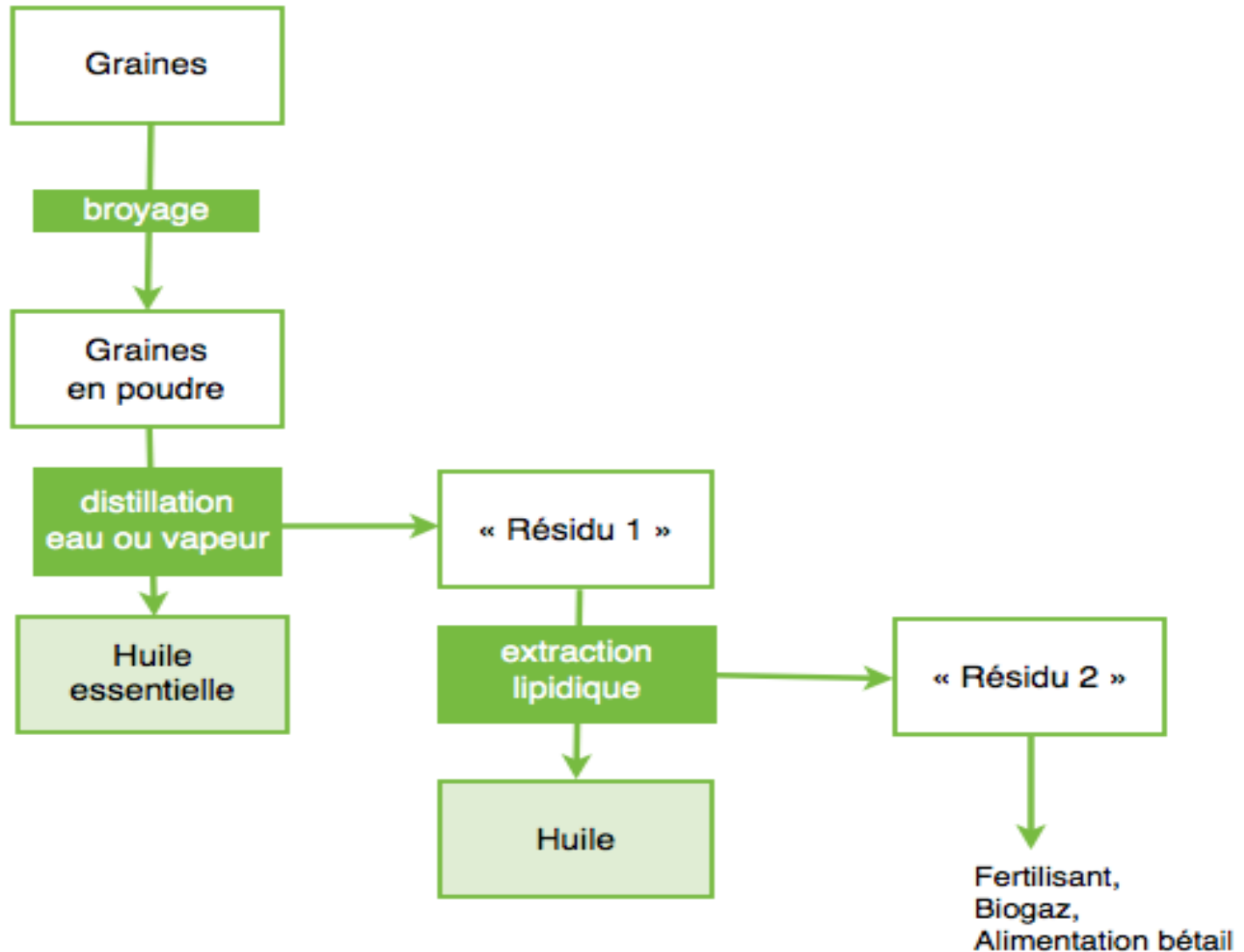
Aspect Economique:



un argument pesant de façon considérable dans un choix

- *Les solvants se situent tous dans la même gamme de prix, mis à part le chloroforme qui est moins cher.
- *L'extraction par la méthode de Folch, du méthanol est également nécessaire, ainsi que de la main d'œuvre. En effet, cette méthode est plus complexe, elle se déroule en différentes étapes et requiert plus d'interventions.
- *L'extraction au CO₂ supercritique, il faut évidemment prendre en compte l'investissement pour l'appareillage d'extraction mais le prix du solvant, les bonbonnes de CO₂ liquide, est beaucoup moins élevé.

Procédé de valorisation des graines



Conclusions et Perspectives

*Possibilité de remplacer les méthodes d'extraction conventionnelles par des **méthodes alternatives** (solutions convaincantes délivrant d'aussi bons, voir de meilleurs résultats).

*Les méthodes conventionnelles d'extraction solide-liquide nécessitent une grande quantité de solvant et beaucoup de temps. La grande quantité de solvant utilisée non seulement augmente les coûts d'exploitation, mais provoque également des problèmes environnementaux supplémentaires.

*Plusieurs nouvelles techniques d'extraction ont été développées comme alternative aux méthodes conventionnelles, offrant des avantages en termes de temps d'extraction, de consommation de solvant, de rendement d'extraction et de reproductibilité.

*Il serait intéressant de poursuivre les recherches afin d'améliorer la compréhension des mécanismes d'extraction et les développer pour leurs applications industrielles.



**Merci pour
votre attention**

