

Techniques d'extraction des molécules bioactives

Dr. Benchikh Yassine

V1.0 19/03/2024

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Objectifs | 3 |
| Introduction | 4 |
| I - Extraction par macération | 6 |
| II - Extraction par décoction | 7 |
| III - Extraction par infusion | 8 |
| IV - Hydrodistillation | 9 |
| V - Entraînement à la vapeur | 11 |
| VI - Extraction par Soxhlet | 13 |
| VII - Extraction assistée par sonication | 15 |
| VIII - Extraction assistée par micro-ondes | 17 |
| IX - Extraction par fluide supercritique | 20 |

Objectifs



Le cours sur les « Techniques d'extraction des molécules bioactives » vise à :

- **connaître** quelques *méthodes d'extraction* des espèces naturelles à intérêt fonctionnel;
les *avantages* et les *inconvenients* de ces méthodes;
les *facteurs influençant* l'extraction de ces espèces.
- **comprendre** comment ces espèces sont **recupérées** tout en choisissant la *méthode appropriée*,
mais aussi en faisant attention à **leur dégradation**;
comment certaines facteurs peuvent modifier le *rendement* de l'extraction.

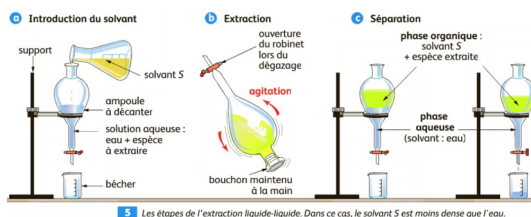
Introduction



Types d'extraction ?

Il existe deux types d'extraction :

- Extraction liquide-liquide;
- Extraction solide-liquide.



Extraction liquide-liquide

Facteurs à prendre en considération avant l'extraction :

Comment peut-on répartir les techniques d'extraction ?

Les techniques d'extraction peuvent être classées en :

- Techniques d'extraction conventionnelles (macération, hydrodistillation, extraction par Soxhlet, extraction assistée par sonication);
- Techniques d'extraction modernes (extraction assistée par micro-ondes, extraction avec des fluides supercritiques, extraction accélérée par solvant).

Quel solvant d'extraction faut-il choisir ?

Le solvant d'extraction est choisi de telle sorte que la molécule à extraire y soit la plus soluble possible.

Généralement, on veut ensuite évaporer le solvant pour récupérer l'extrait seul, il faudra donc aussi que le solvant soit volatil.

Quelle température d'extraction faut-il choisir ?

La température d'extraction est choisie de telle sorte que la molécule à extraire soit protégée de la dégradation.

Quelle est la durée d'extraction faut-il fixer ?

Il se peut que au-delà d'une certaine durée d'extraction les molécules à extraire seront dégradées.

Quel est le milieu d'extraction faut-il choisir ?

Le pH du milieu doit être **approprié** à la molécule que l'on veut extraire.

Exemple : l'acide ascorbique qui doit être extrait dans un milieu acide.

« Quel est le rapport échantillon/solvant faut-il choisir ? »



Si il y a **saturation** du milieu d'extraction par l'excès de l'échantillon ajouté, une extraction optimale ne pourra jamais être obtenue, de même si sa **concentration est faible**.

Après avoir fixé tous les facteurs qui peuvent influencer sur l'extraction, là vous pouvez poser la question suivante :

« Quelle est la technique d'extraction faut-il choisir ? »



Extraction par macération

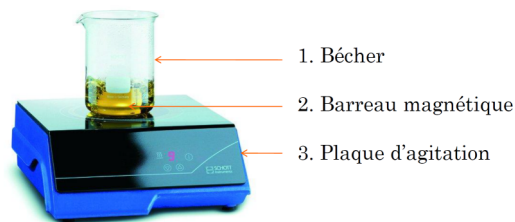


Macération



C'est une technique d'extraction à froid qui permet d'extraire des molécules bioactives.

Dispositif de l'extracteur



Principe de fonctionnement



1. La matrice à extraire est placée dans un **bécher**, puis un **solvant** particulier, où *la molécule bioactive à extraire est soluble dans ce solvant*, est y ajouté ;
2. Pour augmenter le contact entre la molécule à extraire et le solvant d'extraction, une *agitation* est mise en place où un *barreau magnétique* est posé dans le bécher ;
3. Pour que l'opération s'opère, il faut s'assurer que l'agitation est **douce** et **silencieuse**.

Avantages



- Les molécules thermolabiles sont conservées ;
- Méthode économique (pas de perte d'énergie).

Inconvénients



- L'extraction des molécules bioactives n'est pas complète.



A ne pas confondre la macération avec la *décoction* et l'*infusion*.

Extraction par décoction



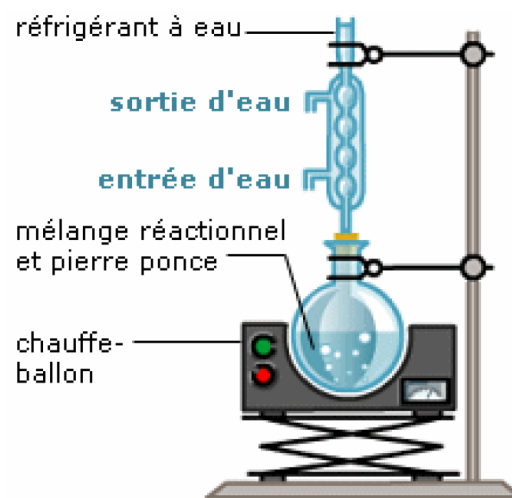
Décoction

C'est une technique d'extraction des molécules bioactives par **dissolution dans l'eau bouillante**.

? Exemple

Elle s'applique généralement aux parties les plus **dures** de la plante (racine, écorce, bois).

Dispositif de l'extracteur



Principe de fonctionnement

🔧 Méthode

1. Dans un ballon, la matrice végétale et l'eau sont mélangées auquel des **pierres ponce** sont ajoutées ;
2. Une fois le mélange est **chauffé**, la température à l'intérieur du ballon favorise l'extraction ;
3. Pour ne pas perdre l'eau par évaporation, un **réfrigérant** est ajouté afin de faire retourner l'eau dans le ballon.

Avantage

🔍 Remarque

- L'extraction par cette technique est plus complète par rapport à la macération.

Inconvénient

⚠ Attention

- Les molécules thermolabiles peuvent être dégradées.

Extraction par infusion



Remarque

A ne pas confondre avec l'infusion, qui est une technique dans laquelle la préparation est plongée dans de l'eau bouillante, mais qu'on ne la maintient pas à l'ébullition.

Exemple

Préparation du thé en sachet dans de l'eau bouillante sans maintenir la température d'ébullition.



Hydrodistillation

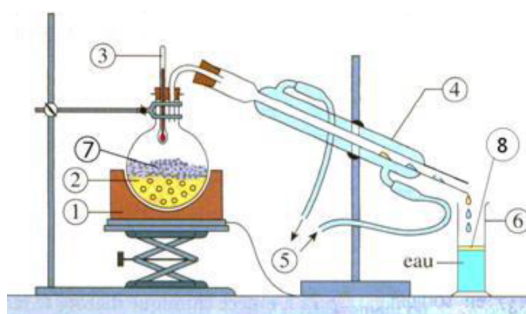


Hydrodistillation



- L'hydrodistillation est une technique d'extraction qui permet d'obtenir des **huiles essentielles**. Il s'agit de la distillation d'un **mélange hétérogène** composé d'eau et d'un liquide organique.
- L'extraction se fait à partir d'arbre, de fruit ou de racine qui contiennent des **molécules odorantes**. Ces molécules sont peu ou pas solubles dans l'eau, mais souvent volatiles.

Dispositif de l'extracteur



- | | |
|-------------------|--|
| 1. Chauffe ballon | 6. Eprouvette graduée |
| 2. Eau | 7. Echantillon contenant les huiles essentielles |
| 3. Thermomètre | |

Principe de fonctionnement



1. Lors du chauffage, les huiles essentielles s'évaporent en même temps que l'eau.
2. Ces huiles sont entraînées en même temps vers le réfrigérant (condenseur) où elles se condensent au contact des parois froides du réfrigérant.
3. Le liquide est ainsi récupéré, le distillat, qui est hétérogène. On obtient deux phases non miscibles :
 - Phase aqueuse : constituée majoritairement d'eau ;
 - Phase organique : constituée d'huiles essentielles.



Le **thermomètre** permet de suivre l'évolution de la température dans le ballon. La température élevée peut dénaturer les molécules que l'on veut extraire. C'est pour cela qu'on a intérêt à mettre dans le **chauffe ballon** des billes en verre ou des grains de pierres ponce pour éviter la sur-ébullition.

On comprends pourquoi il y a la circulation de l'eau froide au tour de ce réfrigérant.



Avantages

- Les composés sont entraînés à des températures beaucoup plus basses que leur température d'ébullition, ce qui évite leur décomposition;
- Extraction de molécules non miscibles avec l'eau (purification)



Inconvénient

L'extraction que **peu** de molécules odorantes volatiles.

Entraînement à la vapeur



Technique d'extaction par l'entraînement à la vapeur

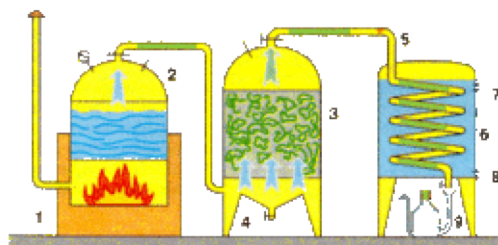


La technique d'extaction par l'entraînement à la vapeur d'eau diffère de celle de l'hydrodistillation par :

- la matière végétale **n'est pas mise en contact direct avec l'eau**.

Donc, dans ce cas, c'est uniquement la **vapeur d'eau** qui entre en contact avec la matière végétale.

Dispositif de l'extracteur



- | | |
|----------------------------|------------------------|
| 1. Foyer | 6. Condenseur |
| 2. Chaudière | 7. Sortie d'eau chaude |
| 3. Vase | 8. Entrée d'eau froide |
| 4. Vidange de condensation | 9. Distillat |
| 5. Col de cygne | |

Principe de fonctionnement



1. Dans une chaudière, l'eau s'évapore et passe à travers le vase où la matière végétale est déposée sur une grille ;
2. Durant le passage de la vapeur, les cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle qui est vaporisée sous l'action de la chaleur ;
3. Après condensation, on aura un distillat constitué de deux phases hétérogènes.

Avantage

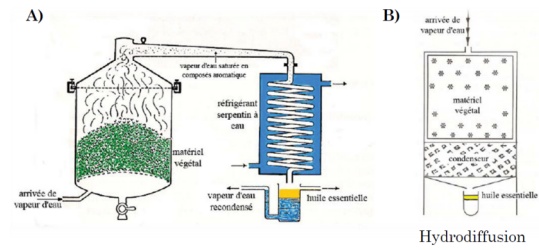


La dégradation ou l'hydrolyse des huiles essentielles sensibles à la chaleur, pouvant nuire à leur qualité, peut être évitée par cette technique d'extraction.



Ce type d'extraction est appelé : l'entraînement à la vapeur d'eau **ascendante** : la vapeur d'eau passe à travers la matière végétale se dirige du bas vers le haut du vase. Si c'est l'inverse, c'est-à-dire la vapeur est introduite du haut et se dirige vers le bas du vase, poussée par pression, pour que la vapeur passe à travers la matière végétale, là on parle de : l'entraînement à la vapeur d'eau **descendante**.

- Entraînement à la vapeur d'eau ascendante (A)
- Entraînement à la vapeur d'eau descendante (B)



Entraînement à la vapeur d'eau **ascendante** (A)
Entraînement à la vapeur d'eau **descendante** (B)

Avantage de l'hydrodiffusion



- Moins de vapeur;
- Temps de traitement plus court;
- Meilleur rendement en huiles.

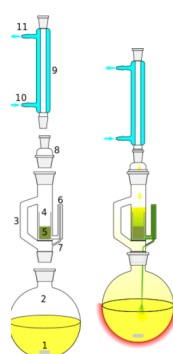
Extraction par Soxhlet



Définition

L'extraction par Soxhlet est une technique qui permet de faire l'extraction par solvant **continue** d'une molécule que l'on veut extraire contenue dans une poudre solide (échantillon). Cet appareil porte le nom de son inventeur : Franz von Soxhlet.

Dispositif de l'extracteur



L'extracteur de Soxhlet est composé de :

1. Agitateur magnétique
2. Ballon à col rodé
3. Tube d'adduction
4. Corps en verre
5. Filtre (cartouche)
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

Principe de fonctionnement

Méthode

1. Lorsque le solvant d'extraction, contenu dans un ballon posé sur une plaque chauffante, atteint son point d'ébullition, les vapeurs de ce solvant passent par le tube adducteur et atteignent le condenseur ;
2. Sous l'effet du froid de réfrigérant, les vapeurs du solvant se condensent et retombent dans la cartouche (filtre). Le solvant entre en contact avec l'échantillon, sous sa forme solide, et la macération est ainsi faite après un moment de contact. Donc, la molécule bioactive contenue dans l'échantillon est ainsi extraite qui se trouve dans le solvant ;
3. Le solvant passe par le filtre en entraînant avec lui le soluté (la molécule bioactive), et lorsqu'il atteint le haut du siphon, il retourne dans le ballon accompagné de la molécule bioactive ;
4. Pour extraire encore la molécule en question, le solvant continue à mainte reprises de s'évaporer et le même cycle est répété, alors que la molécule bioactive déjà extraite reste dans le ballon.

Avantages

Remarque

- Répétition indéfinie de cycle ;
- Résultats équivalents à une série de macérations successives ;
- Une fois le montage est fait, il n'a pas besoin d'être manipulé ni d'être surveillé ;
- Cette technique ne nécessite pas beaucoup d'opération ;
- Elle requiert moins de solvant par rapport à la méthode de macérations successives.



Inconvénient

- L'extraction à chaud peut dégrader certaines molécules bioactives.

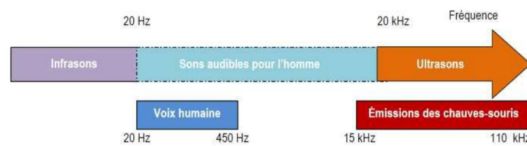
Extraction assistée par sonication



Sonication



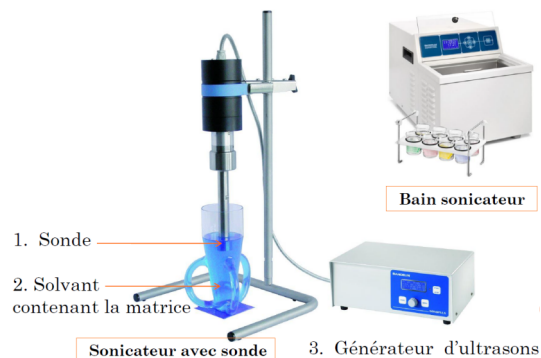
C'est une technique qui permet d'extraire des molécules bioactives en émettant des ondes d'ultrasons. Sous cette pression, des pores dans la membrane cellulaire se forment, ce qui conduit à la libération du contenu de la cellule où les molécules que l'on veut extraire sont libérées.



Ondes ultrasons



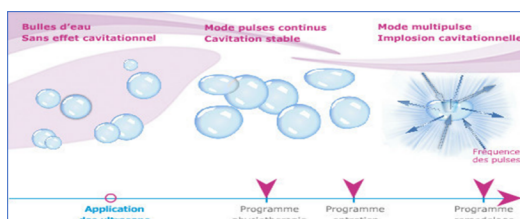
Dispositif de l'extracteur



Principe de fonctionnement



1. Lorsque les ondes d'ultrasons sont émises dans un solvant d'extraction (en présence de la matrice), des bulles de cavitation se forment suite à des compressions et décompressions successives dans le solvant ;
2. Ces bulles gagnent de plus en plus en volume, et jusqu'à une très haute pression, ces bulles s'implosent et provoquent la rupture des parois cellulaires de la matrice (par formation des pores) qui permet de faciliter la pénétration du solvant et, par la suite, la libération des molécules bioactives de la matrice.



Les effets mécaniques des ultrasons induisent une plus grande pénétration du solvant dans les matériaux cellulaires et améliorent le transfert de masse.



Avantages

- Méthode rapide, simple, efficace et peu coûteuse ;
- Améliore le transfert de la matière ;
- Augmentation du rendement d'extraction (le solvant pénètre en grande quantité dans la matrice).



Inconvénients

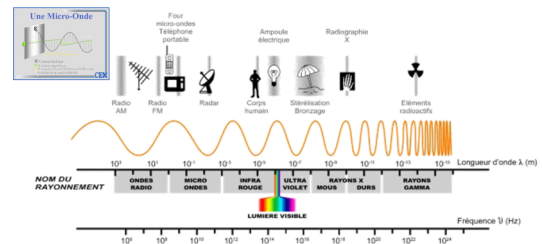
- Cette méthode ne permet pas de renouveler le solvant pendant le processus ;
- Risque d'élévation de la température.

Extraction assistée par micro-ondes



Micro-ondes

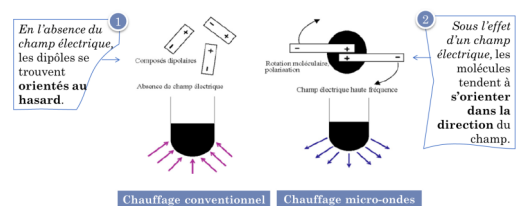
Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui occupent une bande de fréquence de 300 MHz à 300 GHz, ce qui correspond à une longueur d'onde de **12,2 cm** pour une fréquence de **2450 MHz**.



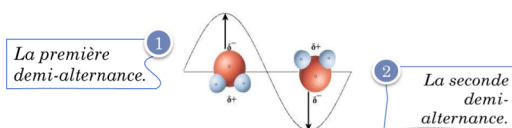
Principe du chauffage par micro-ondes



Le mécanisme du chauffage micro-ondes repose sur le fait que les molécules polaires (ex. H_2O) ont des extrémités négatives et positives, ce sont des dipôles.



Sous l'effet d'un champ électrique alternatif, les dipôles s'orientent dans la direction du champ sur une **demi-alternance**, se désorientent lorsque le champ s'annule et se réorientent dans d'autre sens pendant la seconde demi-alternance : c'est la **rotation dipolaire**.



Sous l'effet de la rotation dipolaire, l'**énergie électrique** est convertie en **énergie cinétique**. Cette dernière est ensuite transformée partiellement en **chaleur**.

Une fois la chaleur est dégagée, donc le transfert de chaleur se fait de l'intérieur vers l'extérieur du récipient. Ce qui est le cas inverse du chauffage conventionnel (plaque chauffante, flammes). Ce qui fait que le solvant est lui-même source de chaleur.

Procédés d'extraction par micro-ondes

L'extraction par micro-ondes regroupe différents procédés, parmi les quels :

- Extraction par solvant assistée par micro-ondes ;
- Entraînement à l'aire assistée par micro-ondes ;
- Hydrodistillation assistée par sous pression réduite.

1. Extraction par solvant assistée par micro-ondes

Ce procédé consiste à irradier la matière végétale contenant dans un solvant.

? Exemple

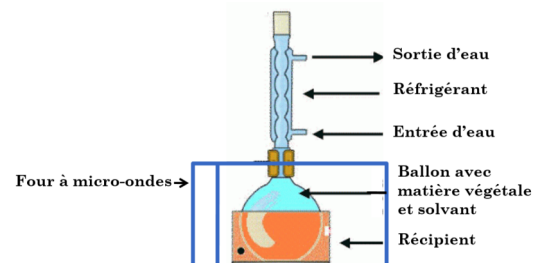
En présence d'un solvant absorbant fortement les micro-ondes (ex. méthanol), les composés polaires sont facilement extraits.

En présence d'un solvant n'absorbant pas les micro-ondes (ex. hexane), les composés apolaires sont facilement extraits.

Q Remarque

L'ensemble était chauffé sans jamais atteindre l'ébullition durant de courtes périodes entrecoupées par des étapes de refroidissement.

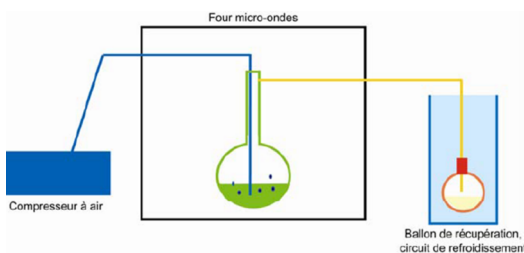
À la fin de l'extraction, on procède à la centrifugation, puis à la filtration.



2. Entraînement à l'air assistée par micro-ondes

Ce procédé consiste à extraire les huiles essentielles par chauffage micro-ondes sans solvant en utilisant un compresseur à air.

1. Le compresseur à air envoie l'air dans le ballon. Le ballon contenant la matière végétale est soumis aux radiations micro-ondes ;
2. La vapeur d'eau saturée en molécules volatiles est ensuite entraînée vers un second ballon de récupération plongé dans de la glace.



L'huile essentielle est extraite en 5min alors que par l'entraînement à la vapeur la process dure 90min.

3. Hydrodistillation assistée par sous pression réduite

Ce procédé consiste à extraire les huiles essentielles par chauffage micro-ondes en appliquant un vide pulsé.

1. Le matériel végétal est soumis **durant une période** au micro-ondes dont le rôle est d'assurer le transfert de matière ;
2. Puis durant une durée, le matériel est soumis à un vide pulsé qui permet l'entraînement des substances volatiles à une température inférieure à 100°C.



Cette opération peut être répétée plusieurs fois selon le rendement souhaité.

Cette extraction est dix fois plus rapide que l'hydrodistillation pour un rendement équivalent et un extrait de composition identique.



Extraction par fluide supercritique

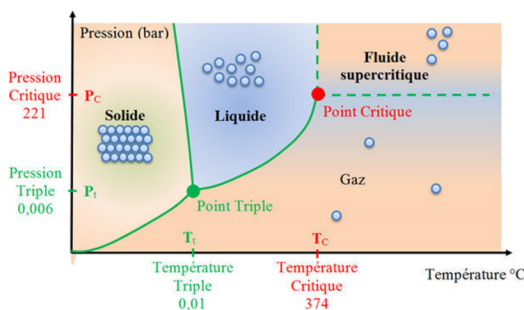
Etat supercritique



L'état supercritique d'un fluide est obtenu en menant un gaz au-dessus de sa **température critique** ou en comprimant un **liquide** au-delà de sa **pression critique**.

La température critique est la température au-delà de laquelle la phase liquide de la substance ne peut pas exister.

Quelle que soit la pression ; la **pression de vapeur** à la température critique est la **pression critique**.



Etat supercritique d'un fluide



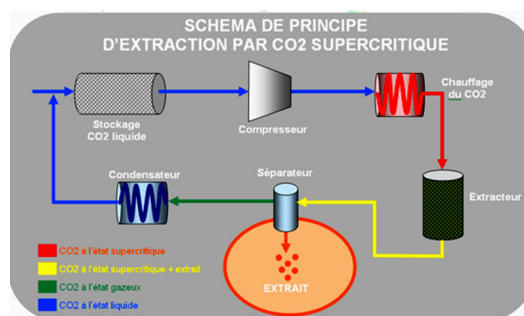
Comparé aux solvants liquides, les fluides supercritiques ont plusieurs avantages principaux :

- le fluide supercritique a un **coefficient de diffusion** plus **élevé** et une **tension superficielle plus faible** ainsi qu'une **viscosité inférieure** à celle d'un solvant liquide, menant à un transfert de masse plus favorable;
- la puissance de dissolution d'un solvant liquide supercritique *dépend* de sa densité, qui est fortement réglable en changeant la pression et/ou la température.

Principe de fonctionnement



1. Pendant l'extraction par fluide supercritique (EFS), la matière végétale est chargée dans un extracteur, équipé de **capteurs de température et de soupapes de pression**, à l'admission et à la sortie de l'extracteur, pour contrôler les paramètres d'extraction ;
2. Le **réacteur d'extraction** est pressurisé avec le fluide par une pompe. Le fluide et les composés extraits sont transportés vers les **séparateurs**, où le pouvoir solvant du fluide est diminué en diminuant sa pression ou en augmentant sa température ;
3. Le produit est alors récupéré par l'intermédiaire d'une **valve** située dans la partie la plus inférieure des séparateurs. Le fluide, quand à lui, est régénéré et recyclé.

Principe d'extraction par CO₂ supercritique

Pour développer une EFS réussie, plusieurs facteurs doivent être pris en compte. Ces facteurs incluent :

1. le choix du fluide,
2. la préparation de la matière végétale
3. la définition des conditions d'extraction.

Le choix des fluides supercritiques est très important pour le développement d'un processus d'EFS. Le dioxyde de carbone supercritique est le plus communément utilisé en raison de :

1. son domaine de **température** et **pression** critiques (31°C - 304 K et 7.3 MPa);
2. ses propriétés **inertes** et ininflammable;
3. sa faible **toxicité** et **réactivité**;
4. sa **haute pureté** à faible coût;
5. et enfin des **restrictions** dans l'utilisation d'autres **solvants** organiques.



Pourtant, le CO₂ supercritique n'est efficace que pour l'extraction des molécules **apolaires** telles que les hydrocarbures.

Pour extraire les composés polaires, certains fluides supercritiques polaires tels que le **Fréon-22**, le **protoxyde d'azote** et l'hexane ont été utilisés. Cependant, leurs applications sont limitées à cause des **risques de sûreté** et des **considérations environnementales**.



Bien que l'**eau supercritique** et l'eau surchauffée aient certains avantages, tels que les grandes capacités d'extraction des composés polaires, elles **ne sont pas appropriées** aux *composés thermolabiles*;

L'EFS est une alternative potentielle aux méthodes conventionnelles d'extraction pour extraire les composants biologiquement actifs à partir des plantes. Il a été employé pour extraire divers métabolites végétaux, particulièrement les **lipides**, les **huiles essentielles** et les **arômes**.