

Nouvelles technologies en matière d'extraction végétale à l'échelle industrielle.

Didier Fontanel / Société Nat'Inov



natinov
Extraction végétale



Introduction

Points clés et contraintes en matière d'extraction :

Compétitivité

- Energie (température + basse...)
- Durée d'extraction (+ courte)
- Extraction continue / statique
- Solvant (peu et économique)
- Mat. 1^{ère} (co-produit,...)
- Rendement d'extraction (+ élevé)
- Grande échelle
- Procédé flexible

Règlementation

- Solvants
- Résidus
- Moindre rejets
- Hygiène et sécurité
- Labellisation (BPF, AB, ...)

Autres arguments

- Ingrédient naturel
- Expérience
- Tradition

Qualité

- Conservation / Stabilité
- Pureté
- Impuretés
- Microbiologie



Introduction

Un nouveaux concept :

« l'éco-extraction »

Regroupe les procédés d'extraction permettant de :

- **Réduire la consommation énergétique**
- **Limiter l'emploi de solvants organiques** ou bien utiliser des « éco-solvants »
- **Diminuer les rejets**
- **Privilégier des ressources renouvelables**
- **Valoriser des co-produits** de végétaux

Réponses aux attentes actuelles des autorités et des consommateurs,
et aux nouvelles normes en vigueurs.



Introduction

Principales nouvelles techniques d'(éco)extraction

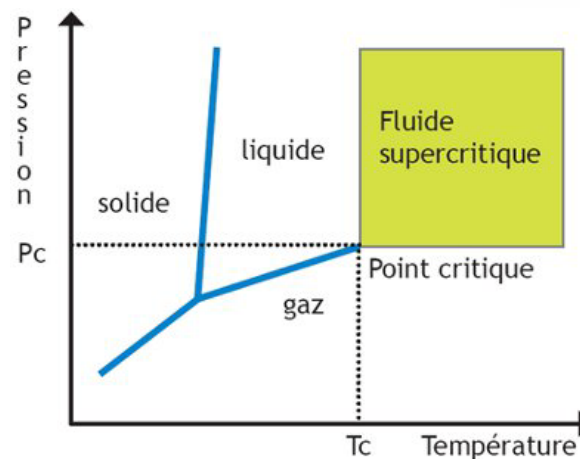
passées à l'échelle industrielle :

1. Par fluides supercritiques
2. Assistée par ultrasons
3. Générée par micro-ondes
4. Accélérée par extrusion (avec solvants polaires)
5. Par l'eau à l'état subcritique
6. Assistée par des enzymes (extraction de matières grasses)
7. Par solvants alternatifs



1. Extraction par fluides supercritiques

Éléments de base et principes



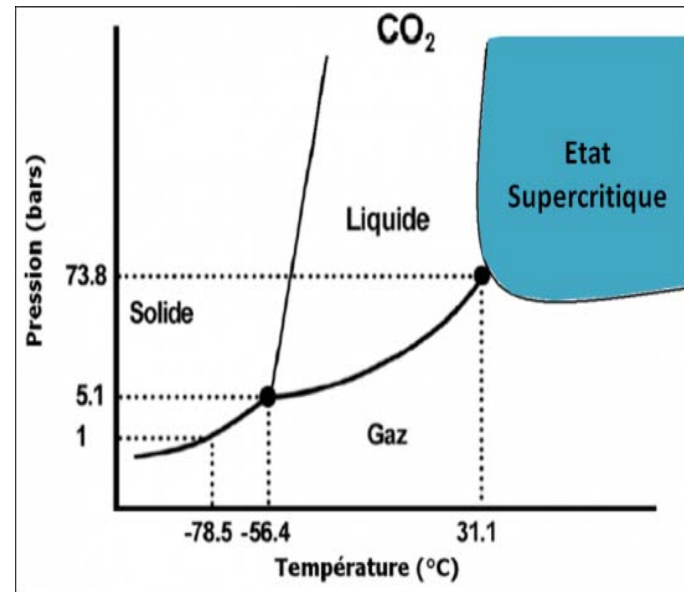
- Un fluide, en conditions de P et $T^{\circ}\text{C} >$ au point critique, entre dans un état dit supercritique.
- Les fluides supercritiques présentent :
 - des propriétés comprises entre gaz et liquide,
 - des coefficients de diffusivité élevés,
 - des viscosités faibles proches de celle d'un gaz,
 - une absence de tension de surface, facilitant la pénétration du fluide.



Extraction par fluides supercritiques

T°C et P critiques de quelques solvants supercritiques

Solvant	Masse moléculaire (g/mole)	T°C critique	P critique (bar)
CO ₂	44,1	31,1	73,8
H ₂ O	18	374	220
CH ₄	16,0	- 82,7	46
C ₂ H ₆	30,1	32,2	48,8



Extraction par fluides supercritiques

Les nombreux avantages du CO₂ à l'état supercritique :

- Absence de solvant résiduel en fin de traitement
- Non toxique
- Chimiquement inerte, pas d'oxydation du produit
- Inodore
- Non inflammable
- Faible température critique ($\geq 31^{\circ}\text{C}$) ne dénaturant pas les qualités organoleptiques et les constituants thermolabiles
- Absence de micro-organisme dans le produit préparé.

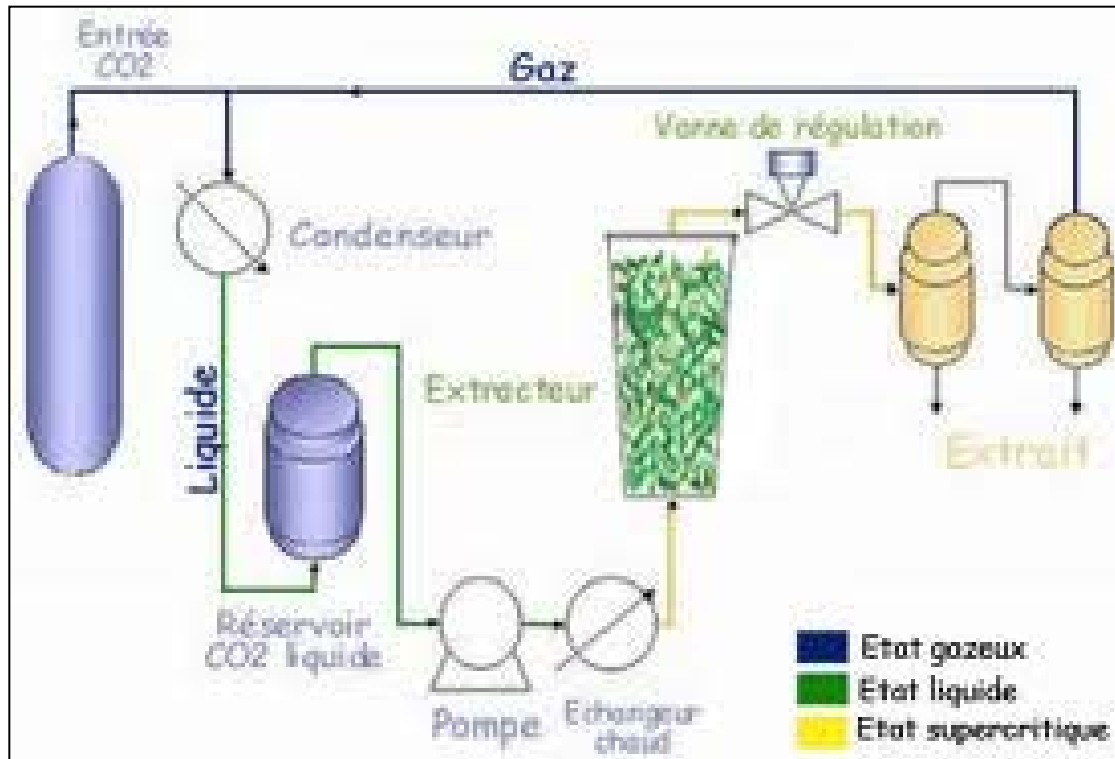
Autre point important :

Le CO₂ supercritique solubilise des composés apolaires et de faibles poids moléculaires.



Extraction par fluides supercritiques

Appareillage



Cliché : Aroma-Zone

Extraction par fluides supercritiques avec le CO₂

Applications majeures (depuis les années 1980)

- **Alimentation**

Décaféination (thé, café)

Extraction de fractions aromatiques (Houblon, cassis, gingembre, vanille, baie rose, ...)

- **Parfumerie**

Pour conserver un **profil olfactif** d'une matière première naturelle en parfumerie (ex. rose)

- **Cosmétique**

Extraction de **lipides natifs ou autres fractions hydrophobes** (ex. lipides de poissons)

- **Pharmacie/Compléments alimentaires**

Extraction de **fractions lipidiques** notamment lorsque le contenu en lipides n'excède pas 15%.
ex. Extrait de *Serenoa repens* (médicament) ; extrait de vitamine E (lors du fractionnement de l'huile de soja).

- **Autres applications**

Dénicotinisation (tabac) ;

Élimination de pesticides organochlorés (racine de ginseng)



Extraction par fluides supercritiques avec le CO₂

Installations industrielles dans le monde : environ 300

Unités de production en France et chez nos voisins

Petite échelle :

- Itex (France, Vannes, 56)
- Pierre Fabre (France, Gaillac, 81)

Grande échelle :

- Firmenich (France, Grasse, 06)
- Flavex (Allemagne)
- Solutex (Mallén, Espagne)
- ...



Cliché : Firmenich

L'Asie a bien plus investi en installations supercritiques que l'Europe ou les Etats-Unis : 100 unités en Chine.

2. Extraction assistée par ultrasons

Éléments de base et principe

Les ultrasons : Ondes sonores inaudibles par l'humain (fréquences : 16 kHz à 10 MHz).

À forte puissance acoustique (10-100 W/cm²) et faible fréquence (20-100 kHz), ils peuvent générer en milieux liquides un **phénomène de cavitation**.

Débuts de production d'extraits assistés par ultrasons :

Au cours des années 1990



Extraction assistée par ultrasons

Appareillage le plus courant :

Sonde placée contre l'enveloppe externe du réacteur



Semi-continu en 2 cuves de 500 L (Reus - www.etsreus.com)

Extraction assistée par ultrasons

Intérêts principaux

- Méthode simple, efficace et peu coûteuse.
- Un paramétrage adapté (température, puissance, cavitation, agitation) => **durées d'extraction de quelques dizaines de minutes** (quelques heures par des protocoles conventionnels).
- **Consommation énergétique moindre** / aux procédés usuels en petit réacteur.
- **La mise en œuvre courte préservant** certains composés thermolabiles.
- Molécules recherchées par cette technique au moyen de solvants polaires :
 - **arômes** (plantes immergées dans des huiles ou des alcools),
 - **antioxydants** (polyphénols, anthocyanes...)
 - **colorants**...

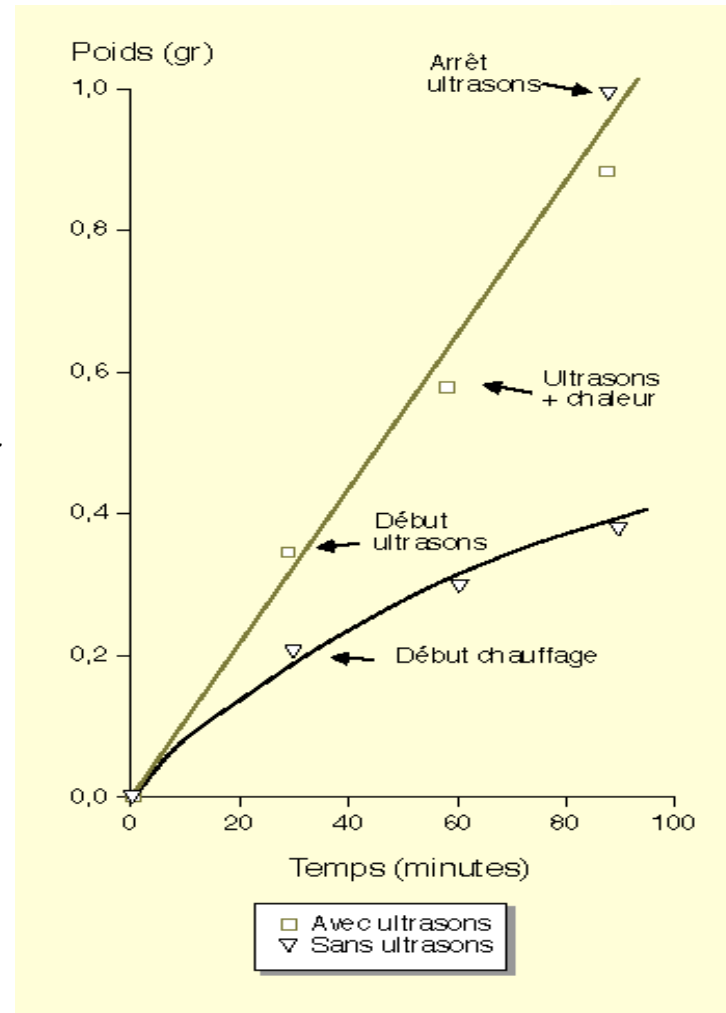


Extraction assistée par ultrasons

Exemple comparatif

- Extraction de l'oléorésine de cannelle en présence et en absence d'ultrasons : effet sur le résidu sec.

Travaux de Vilarem et al., Extraction assistée par ultrasons. *OCL*, 1997, 4 (1): 42-45.



Extraction assistée par ultrasons

Installation dans le monde : environ 50

10 réacteurs d'extractions par ultrasons de 500 litres



Alimentaire (boissons alcoolisées)

Martini - Génépi - Vermouth - Vodka

Italie - Turquie - Roumanie - Russie

3. Extraction générée par micro-ondes

Données de base

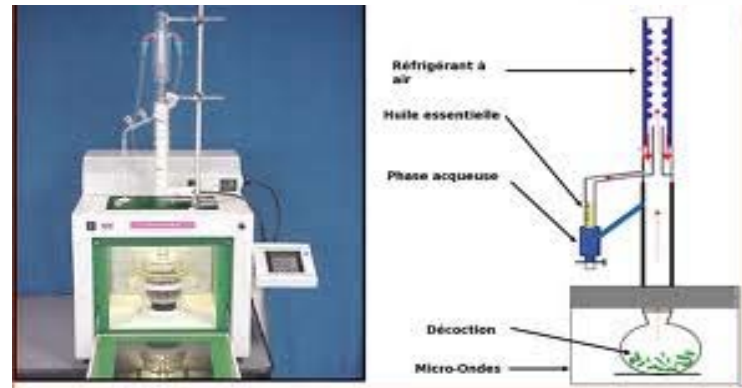
- Les rayonnements micro-ondes électromagnétiques se caractérisent par :
 - Fréquence : 0,3-30 GHz (habituelle en industrie : 450 MHz)
 - Longueur d'onde : 1-100 cm (entre radiofréquence et infrarouge).
- Dans un champ micro-ondes, **des « frictions » entre dipôles* => un échauffement**
 - * Charges opposées dans une molécule polaire
- **Les solvants** dont l'aptitude à s'échauffer + transmettre de la chaleur est la plus intéressante sous micro-ondes sont les suivants :
eau, ingrédients riches en eau, alcools



Extraction générée par micro-ondes

Appareillage

- **Générateur** « magnétron » : transforme l'énergie électrique en énergie μ ondes. Sa puissance μ ondes : 0,6-6 kW. Il est refroidi par l'air ou l'eau. Rendement de transformation d'énergie : environ 60 %.
- Le matériel végétal frais est placé dans un réacteur micro-ondes, avec ou sans ajout de solvant organique ou d'eau.



Débuts de production d'extraits assistés par ultrasons :
Début des années 2000

Marché principal des extraits préparés avec micro-ondes :
Ingrédients cosmétiques



4. Extraction par extrusion

Principe

Procédé de fabrication (thermo)dynamique par lequel un matériau compressé est contraint de traverser une filière.

Conditions selon les applications :

Pressions : 20-200 bar (action mécanique)

Températures : 50-200°C

Temps : 30 s-5 min.

- Un bon profil de **vis sans fin** permet un fractionnement de la matrice végétale sans dégradation, tout en permettant une séparation liquide/solide.
L'extrusion **bi-vis** permet de mieux combiner cette double opération.
- On parle **d'extrusion réactive** dès lors que l'extrudeuse devient le siège de réactions chimiques.

- **Procédé peu énergivore**



Cliché : Celhay C, 2013 (Thèse)



Extraction par extrusion

Appliquée dans l'industrie des oléagineux depuis 1965...

Nouvelles applications

- **Extraction d'alginate de macroalgues (ex. *Laminaria*) par extrusion (2008-2011)***
L'extrusion réactive (comparé au procédé batch) :
 - Réduit les consommations de réactif et d'eau (d'un facteur 2),
 - Ramène la durée d'extraction à quelques minutes /quelques heures.
 - Limite l'hydrolyse des alginates (chaînes moléculaires environ 3 fois plus longues)
 - Améliore propriétés rhéologiques et rendement (+ 15 %).

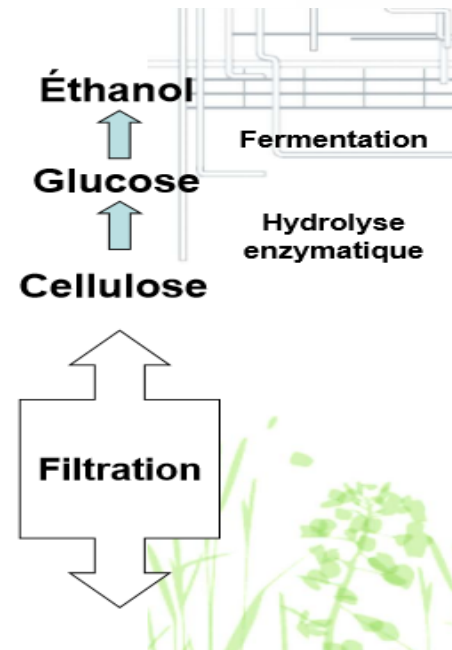
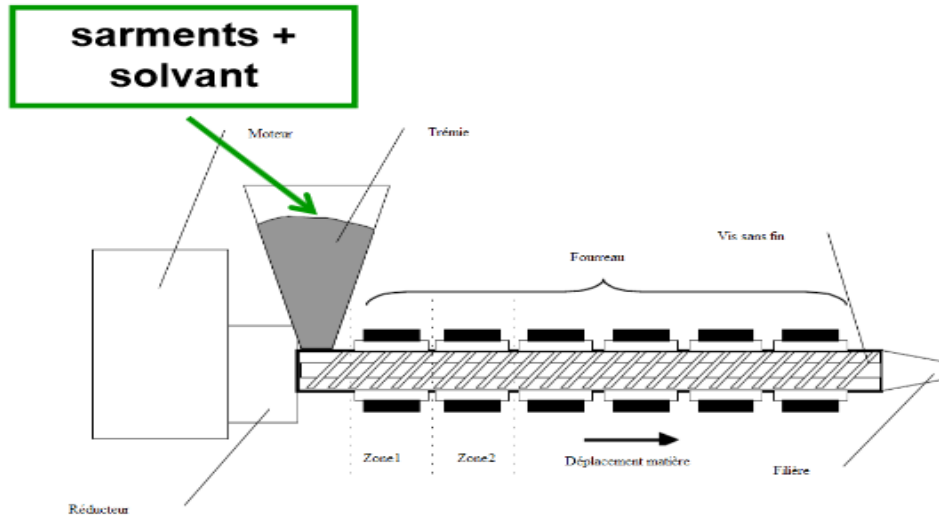
Mais : Technique non concurrentielle pour un industriel déjà installé et produisant des alginates en masse...*(P. Vauchel, Univ. Nantes, 2008).



Extraction par extrusion

Autre exemple : Extraction de sarment de vigne

Solvant = mélange éthanol / eau



Cliché : Valagro

Solvant contenant les polyphénols

	Procédé classique (infusion)	Procédé Extrusion réactive
Trans-Resvératrol, ppm	3 304	2 391
Viniférine, ppm	3 711	4 027



5. Extraction par l'eau subcritique

Éléments de base et principe :

Celui de la marmite à pression

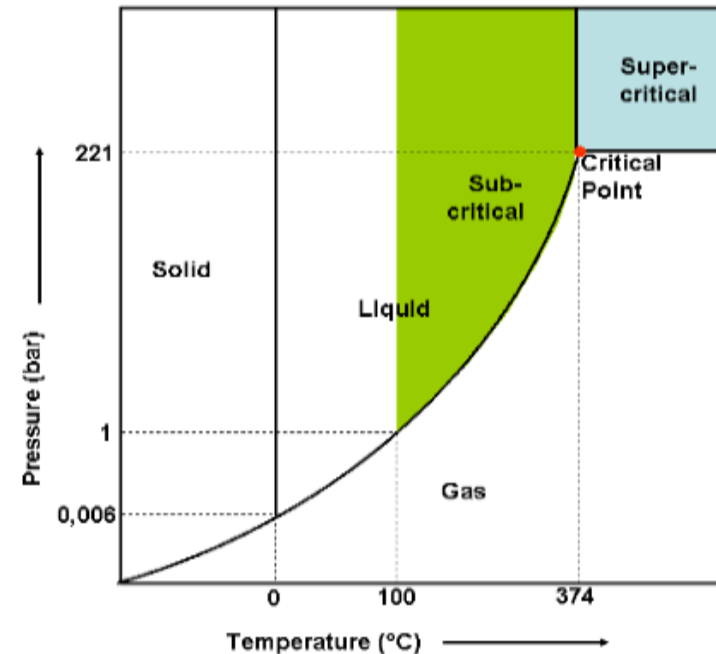


Un solvant (eau, alcool...) peut être maintenu à l'état **liquide**, même chauffé au dessus de sa température d'ébullition, à condition qu'une certaine pression lui soit appliquée.

Pour l'eau : 100-374°C et 1-221 bar

En condition « **subcritique** », des changements de propriétés s'opèrent :

- Diminution de viscosité et de tension superficielle
- Augmentation de diffusion dans la matrice végétale
 - Augmentation de pouvoir solvant
 - Modification de polarité



Extraction par l'eau subcritique

Lorsque la T°C de l'eau augmente, les liaisons hydrogènes s'amenuisent ce qui fait \searrow la constante diélectrique (ϵ') de l'eau.

Solvants	ϵ' (à 25°C, P atm.)	ϵ' (à 250-300°C et 10 bar)
eau	78,3	30-20
méthanol	32,6	
éthanol	24,3	

Application principale :

Alternative aux solvants liquides polaires et semi-polaires

(mélanges d'eau et de méthanol ou d'éthanol ou d'acétone)



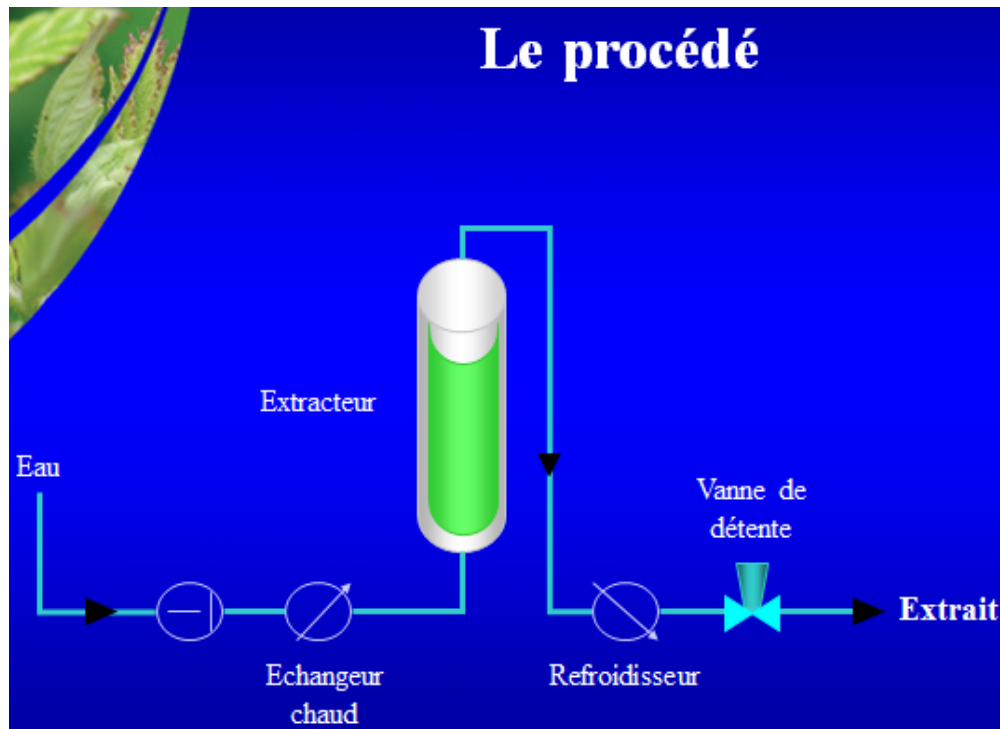
Extraction par l'eau subcritique

- **Intérêts de cette technologie avec l'eau pour solvant :**
 - Absence de toxicité
 - Pas de traces de solvant organique résiduel
 - Non inflammable, non explosif
 - Rendements plus élevés / technologies à pression atmosphérique
 - Réduction de la durée d'extraction
 - A haute température, peut permettre une modification chimique
(ex. hydrolyses, ...)
 - Moindre consommation de solvant / extraction classique



Extraction par l'eau subcritique

Appareillage statique



Extraction par l'eau subcritique

Débuts de production d'extraits :

2013

Seule unité de production actuelle :

Nati-inov (St Lézin, Maine & Loire)
(Prototype conçu par l'entreprise)



6. Extraction assistée par des enzymes

Application traditionnelle pour les jus de fruits depuis > 30 ans

Des enzymes type pectinases permettent d'accroître les rendements en jus de pulpe fraîche des fruits.

Nouvelle application (à l'étude depuis 15 ans)

But : Eviter des solvants hydrophobes toxiques pour extraire les huiles.



Extraction assistée par des enzymes

Extraction aqueuse de matières grasses végétales (ex. colza)

Biolie (Nancy, France, 2012)

Points clés pour de bons rendements en huile et
conserver les propriétés du tourteau :

Enzymes mises en œuvre (pour déstructurer le tissu adipeux végétal)

- **Protéases, pectinases, polysaccharides hydrolases (xylanase, β -glucanase and cellulase).**

Moyens de déstabilisation de l'émulsion formée en vu de la centrifugation

- **addition de talcs,**
- **inversion de phase (addition d'huile exogène en présence de NaCl dans la phase aqueuse),**
- **des cycles de congélation/décongélation**

Mais : Procédé encore peu compétitif/extraction par pression ou solvant



7. Extraction par solvants alternatifs « verts »

« agro-solvants, solvants agro- ou bio-sourcés, ... »

Critères clés pour ce type de solvants :

MP renouvelables, biodégradables, non toxique, synthèse avec économie d'atomes

Solvants issus des filières végétales :



Cliché : Fine F et al., OCL, (2013)

Solvants (obtention)	polarité	T°C éb.
Ethanol (...)	++	78,4°C
2-méthyl-tétrahydrofuranes (Digestion catalytique acide de pentosanes puis hydrogénation)	-	80°C
Lactate d'éthyle (Fermentation du D-glucose puis estérification par l'éthanol)	+	154°C
1,3-propane-diol (conversion du sirop de glucose puis E. coli modifiée)	++	213°C

Solvants	polarité	T°C éb.
α-pinène (fraction)	--	156° C
d-limonène (fraction)	--	176° C

Solvants (obtention)	polarité	T°C éb.
Esters méthyliques (synthèse à partir d'une végétale)	--	200°C
Glycérol (sous produit du précédant)	+/-	290°C (déc.)

1,3-dioxolane (synthèse à partir du 1,3-propane-diol)	++	75,6°C
---	----	--------

Conclusion

Points **forts** et **faibles** de ces nouvelles technologies d'extraction végétale

Critères	Constats
Economies (énergie, solvants, temps)	++ à +
Innocuité des solvants utilisés	+++
Polarité des solvants	++ (car assez variée)
Rendements d'extraction	+++ à ++
Coûts des extraits / technologie courante	plus coûteux dans l'ensemble
Coûts d'investissement (échelle industrielle)	Elevé pour le CO ₂ -SC





Distillerie Combier
(Saumur)

Merci pour
votre attention

