

# L'ASE... en 1815

Josette Fournier

<b>Résumé</b>	Un appareil d'extraction par solvant, à chaud et sous pression, a été conçu et utilisé par Chevreul au début du XIX <sup>e</sup> siècle. Exposé en 1815, son principe a été oublié avant de réapparaître en 1996 sous la dénomination ASE.
<b>Mots-clés</b>	« <b>Accelerated solvent extraction</b> » (ASE), Chevreul, analyse organique immédiate.
<b>Abstract</b>	<b>ASE... in 1815</b> An extractive device, using hot solvent under pressure, was conceived and used by Chevreul at the beginning of XIX <sup>th</sup> century. Its principle has been forgotten until 1996 when it appeared again, called ASE.
<b>Keywords</b>	<b>Accelerated Solvent Extraction (ASE), Chevreul, organic analysis.</b>

L'ASE est une technique d'extraction par solvant à chaud et sous pression, développée par Dionex et apparue dans les laboratoires français vers 1996. On accélère l'extraction de polluants ou de constituants de diverses matrices, grâce à des températures élevées qui peuvent aller jusqu'à 200 °C et des pressions qui peuvent atteindre 200 bars [1-3]. Le principal intérêt de ce dispositif est la réduction des volumes de solvants, jusqu'à 75 %, et la possibilité d'opérer sans dichlorométhane, solvant halogéné dont la toxicité est connue. Les usagers soulignent l'accroissement du pouvoir solvant, le remplacement avantageux dans les matrices grasses du tétrachlorométhane et du disulfure de carbone par l'éther de pétrole, et l'accélération des opérations.

## Une proposition de Chevreul

Le principe de l'ASE n'est pas nouveau. En effet, il avait été proposé par le chimiste Michel Eugène Chevreul dans une communication lue à l'Institut, le 10 janvier 1814 [4]. Né à Angers le 31 août 1786, Chevreul est mort centenaire le 9 avril 1889. Connu des chimistes pour ses travaux pionniers sur les corps gras et les savons et sa méthodologie de l'analyse immédiate organique, il est connu des coloristes pour sa loi du contraste simultané des couleurs et ses cercles chromatiques. On connaît moins ses travaux en histoire des sciences, publiés pour la plupart dans le *Journal des Savants*, de 1821 à 1877. A l'époque de l'invention qui nous intéresse, il a 28 ans et est préparateur de Vauquelin (Louis Nicolas, 1763-1829)\* au Muséum d'Histoire naturelle et professeur au Lycée Charlemagne. Il a lu à l'Institut ses deux premiers mémoires sur les corps gras, les 5 juillet et 2 novembre 1813. Le suivant sera lu le 4 avril 1814 [5]. C'est dire la somme de travail, intellectuel et expérimental, accompli par Chevreul en un temps très court.

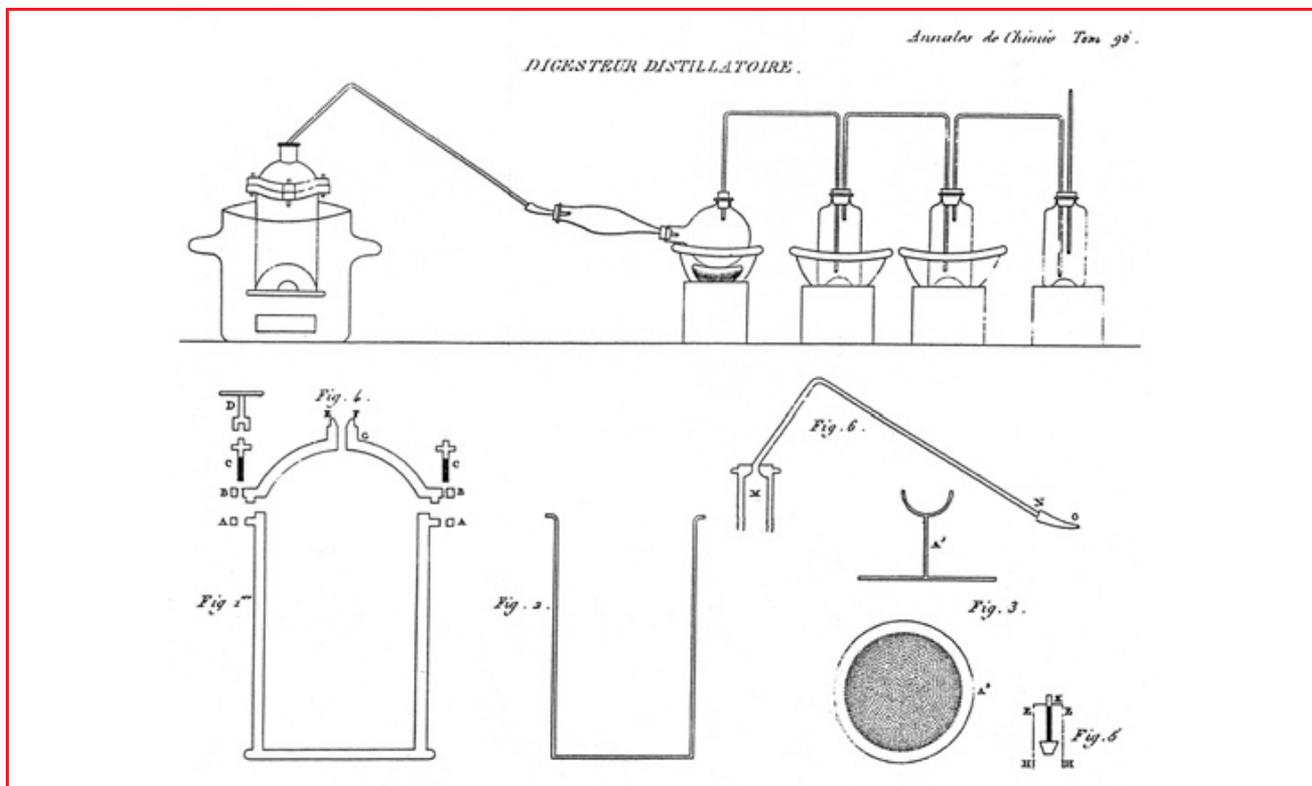
« 1. Les parties des plantes sur lesquelles l'analyse s'exerce, se présentent au chimiste dans deux états : ou ces parties sont pourvues d'une assez grande quantité d'eau pour qu'on puisse en extraire un suc par la pression, ou elles sont dépourvues de ce liquide, soit qu'elles l'aient perdu par la dessiccation, soit que naturellement elles n'en contiennent point. Dans le premier cas, la matière végétale est dans l'état le plus propre à l'analyse ; car en l'écrasant et en l'exprimant,

on obtient dans le suc le plus grand nombre de ses principes immédiats ; et, comme on sait, la première condition pour séparer ces principes les uns des autres, est qu'ils soient à l'état liquide : c'est pour cette raison qu'il faut traiter les matières végétales sèches par les dissolvants, afin de les mettre dans le même état que celles qui contiennent de l'eau de végétation. Mais il arrive presque toujours que les principes immédiats des matières sèches ont contracté ensemble une union si forte, que quelques-uns d'entre eux qui sont dissous par plusieurs réactifs lorsqu'ils sont isolés, ne peuvent plus l'être dans l'état de combinaison.

2. J'ai exposé, dans l'introduction de mon analyse des feuilles du pastel, les difficultés de l'analyse végétale considérée cependant dans la circonstance où les principes immédiats sont en dissolution dans un liquide ; [...] mais lorsque ces mêmes principes ne peuvent être dissous dans les circonstances ordinaires, il se présente de nouvelles difficultés qui nous conduisent à quelques considérations sur les dissolvants. Il est évident que pour opérer une séparation des principes qui sont dans le cas dont nous parlons, il faut commencer par les dissoudre, et pour y parvenir il faut augmenter l'énergie des dissolvants qu'on a coutume d'employer, tels que l'eau, l'alcool et l'éther, ou bien faire usage de réactifs plus puissants que ces liquides, tels que des acides ou des alcalis.

3. On augmente, en général, l'énergie des dissolvants en élevant leur température ; à la vérité, cette énergie est très limitée sous la pression de 76 centimètres de mercure, à cause de la facilité avec laquelle ces agents se réduisent en vapeur, mais on peut les échauffer à un très haut degré, ainsi que Papin l'a démontré par l'appareil qui porte son nom, et qui honorera toujours l'esprit de son inventeur. Mais en voulant augmenter l'énergie des dissolvants par l'élévation de la température, on risque de décomposer les principes que l'on veut séparer ; et alors on peut demander si d'employer des dissolvants énergiques (1) à une basse température, ne serait pas préférable à en employer de faibles à une température élevée ».

A cette époque, on ne dispose que d'un petit nombre de solvants : l'eau, l'éthoxyéthane (éther sulfurique) et l'éthanol, dont les températures d'ébullition sous la pression atmosphérique ne permettent guère d'opérer à des températures



très élevées. Les acides inorganiques, chlorhydrique, sulfurique et nitrique, et les bases connues, chaux, baryte, soude et potasse caustiques, carbonates, opèrent des décompositions : « il est évident, conclut Chevreul, qu'il vaudra mieux employer les dissolvants faibles à une température élevée, que les énergiques à une température basse, parce qu'il est toujours plus facile d'abaisser la température que de diminuer une action qui tient à la nature même des corps qui l'exercent.

5. Ayant une fois donné la préférence aux dissolvants faibles sur les dissolvants énergiques, j'ai été naturellement conduit à employer l'appareil de Papin, dont s'étaient déjà servi l'abbé Collomb pour dissoudre le vernis de la soie, et M. Vauquelin pour faire l'analyse des cheveux ; mais cet appareil, tel qu'il a été conçu par son auteur, et tel qu'il a été exécuté depuis, était peu propre à faire des expériences de recherche, parce qu'une partie des produits se perdait dans l'atmosphère, et qu'il n'était pas toujours facile de manier sans accident un vase pesant de 5 à 9 kilogrammes. [...] l'appareil que j'ai fait exécuter différant principalement de celui de Papin, en ce qu'il peut servir à la distillation, je l'appelle digesteur distillatoire. »

### Le digesteur distillatoire de Chevreul

Chevreul donne alors une description très précise de son digesteur assortie d'un schéma (voir figure). C'est, à notre connaissance, le seul mémoire à caractère technologique de ce savant, ignoré généralement de ses biographes. C'est pourquoi nous en rapportons le détail. Il montre une face inventive de la chimie, peu exploitée dans les formations actuelles, en même temps que l'étendue des compétences de l'auteur.

« 6. La figure 1 représente la coupe d'un vaisseau de cuivre allié de très peu de zinc. Sa cavité est cylindrique. Elle a de 0<sup>m</sup>.090 (9 cm) de diamètre et 0<sup>m</sup>.010 (1 cm) d'épaisseur. A 0<sup>m</sup>.004 (4 mm) du bord il y a un bourrelet épais portant

quatre appendices, qui sont percés d'un trou à vis ; A A sont deux de ces appendices.

Figure 2. Cylindre d'argent fermé par une extrémité ; le bord est rabattu horizontalement, de manière qu'il s'applique exactement sur celui du vaisseau lorsque le cylindre est introduit dans ce dernier. [...]

Figure 3. Diaphragme d'argent percé de petits trous, comme ceux d'une écumoire : dans le milieu, il porte une tige de 0<sup>m</sup>.035 (3,5 cm) de longueur, surmontés d'un croissant, A<sup>1</sup> représente la coupe, et A<sup>2</sup> le plan de ce diaphragme. Il doit avoir un diamètre tel qu'il puisse entrer exactement dans le cylindre fig. 2.

Figure 4. Couvercle de l'appareil. Il est revêtu intérieurement d'une calotte d'argent qui y est maintenue par des vis. Il emboîte le vaisseau (fig. 1) à la manière d'un couvercle de tabatière, et il porte quatre appendices percés de trous qui correspondent à ceux des appendices de ce même vaisseau. B B sont deux de ces appendices. C C sont les vis de fer qui servent à fermer l'appareil ; on les serre au moyen de la clef D.

Figure 5. H H est une boîte cylindrique dans laquelle est renfermée une soupape i destinée à fermer l'ouverture E. Cette boîte se visse en F au couvercle ; elle porte cinq trous, un en K qui donne passage à la tige de la soupape i, et quatre autres qui sont destinés à laisser échapper la vapeur qui se dégage de l'appareil, L L sont deux de ces trous. La soupape est maintenue sur l'ouverture au moyen d'un ressort de laiton en spirale.

Figure 6. Tube qui se visse sur le couvercle au moyen du filet G. La partie M renferme la boîte à la soupape, de manière que quand le digesteur est en expérience, les vapeurs qui sortent par les trous L L de la boîte sont conduites par le tube dans un appareil qui se compose d'une alonge, d'un ballon tubulé et de deux flacons de Wouff : les trois dernières pièces sont placées dans les terrines destinées à recevoir des matières réfrigérantes [...].

Figure 7. Quand on veut faire usage de l'appareil, on applique un cercle de carton fin sur le bord du vaisseau. On met la matière à examiner dans le cylindre d'argent, et on introduit celui-ci dans le vaisseau précédent. On foule la matière avec le diaphragme, puis on verse par-dessus l'eau, l'alcool ou tout autre dissolvant. Le diaphragme sert, pendant le cours de l'opération, à maintenir la matière plongée dans le liquide [...]. Sur le bord rabattu du cylindre on met un cercle de carton humecté d'eau par-dessus ; on applique le couvercle muni de la soupape, et on le ferme au moyen des vis. On place le digesteur dans un fourneau, et on y adapte ensuite le tube (fig. 6) ; au moyen de son ajustage, on le met en communication avec l'alonge et les vaisseaux destinés à condenser les produits volatils [...]. On peut savoir par la quantité de liquide qui passe celle qui reste dans le cylindre, et par là on est averti du moment où l'on doit arrêter l'opération. Quand on a cessé le feu, on attend que l'appareil soit refroidi à quelques degrés au-dessous de la température nécessaire pour vaporiser le liquide du digesteur à la pression ordinaire, on dévisse le couvercle, on tire le cylindre hors du vaisseau de cuivre, on verse le liquide sur un filtre en pressant en même temps la matière avec le diaphragme. [...] on voit que le cylindre d'argent est utile non seulement pour empêcher les substances qu'on examine d'avoir le contact du cuivre, mais encore pour faciliter la manipulation ; car rien n'est plus aisé que de verser sans accident et sans perte le liquide du cylindre sur un filtre ; il n'en serait pas de même si les substances étaient contenues dans le vaisseau de cuivre.

8. [...] il faut pouvoir varier à volonté la température des corps qui y sont renfermés, de manière qu'on produise celle qui est la plus convenable à l'expérience que l'on s'est proposé de faire ; il faut de plus pouvoir donner une indication de cette température assez précise pour qu'on ait la faculté de la reproduire dans des expériences ultérieures [...] ». On obtiendra des températures plus ou moins élevées en faisant varier la pression dans l'appareil par l'usage de ressorts plus ou moins forts. « Quand on aura trouvé, par des essais, le ressort convenable à une expérience, on attachera la tige de la soupape à une romaine, et on en déterminera la force ; de cette manière on reproduira à volonté la température à laquelle on aura opéré, en prenant un ressort égal à celui qui aura servi, et en faisant usage, bien entendu du même liquide ». Si l'on voulait connaître la température elle-même, « on ménagerait dans le couvercle un trou propre à recevoir une vis : celle-ci serait percée de manière à être traversée par la tige d'un thermomètre qui y serait exactement fixée. »

L'avantage du digesteur distillatoire ? 1. Les dissolvants « peuvent agir sur des matières qu'ils ne pourraient attaquer dans des circonstances ordinaires ; 2. l'on peut recueillir les produits volatils [...] ». Il ne se perd pas de solvant, ce qui présente un double intérêt, économique et sanitaire. Le système est polyvalent puisqu'« Il est très facile de varier les degrés de chaleur au moyen des ressorts. »

## Les usages du digesteur

Chevreul l'a utilisé pour faire l'analyse immédiate du liège, avec 20 grammes de liège soumis à 20 extractions successives par, chaque fois, 8 décilitres d'eau (80 cm<sup>3</sup>). « Le ressort pressait la soupape avec une force égale à 2,5 kilogram. » Le résidu est soumis à 50 digestions par l'alcool. Il obtient divers extraits et diverses substances ; l'une lui paraît nouvelle, elle ressemble à la cire, il l'appelle *cérine* et propose d'appeler *subérine* le résidu du liège qui,

traité par l'acide nitrique, se convertit en acide subérique. La *cérine* et la *subérine* demeurent des entrées du dictionnaire de la chimie de Duval [6]. Chevreul expose aussi les résultats d'analyse du succin, d'une substance grise qui se dépose des infusions de noix de galle et de l'épiderme du bouleau.

Les Commissaires chargés par l'Académie du rapport sur ce mémoire sont Vauquelin et Thenard (Louis Jacques, 1777-1857). Thenard a vu arriver Chevreul chez Vauquelin, dont il est aussi l'élève en 1803, avant de lui succéder au Collège de France l'année suivante, quand Vauquelin est nommé au Muséum d'Histoire naturelle dans la chaire de Chimie appliquée aux Arts laissée vacante par le décès d'Antoine-Louis Brongniart. Thenard rend leurs conclusions le 16 mai 1814 [7] : « L'analyse des matières inorganiques est portée à un grand degré de perfection ; celle des matières organiques, du moins en ce qui concerne la séparation de leurs principes immédiats, est au contraire très peu avancée. [...] M. Chevreul ne propose pas l'emploi de nouveaux réactifs, mais il prouve qu'on peut tirer un bien plus grand parti de ceux qui sont connus en les employant d'une manière particulière. Observant que leur action dissolvante est d'autant plus grande que la température est plus élevée, il les met en contact avec les matières à analyser, dans un appareil qui satisfait à toutes les conditions que l'on peut désirer. Cet appareil est une machine de Papin tellement composée qu'on peut porter les liquides qui y sont introduits à un degré de chaleur déterminé et en même temps les distiller à volonté, ce qui fait que l'auteur l'appelle digesteur distillatoire. La chaleur du digesteur est réglée par un ressort plus ou moins fort qui presse sur une soupape ; lorsque cette soupape s'élève pour donner issue à la vapeur, celle-ci, par un tuyau, se rend dans un récipient où elle se condense entièrement. D'ailleurs la matière végétale se trouve maintenue dans le digesteur par un diaphragme. Ce diaphragme qui est en argent, ainsi que la partie inférieure du digesteur, ne se borne pas à empêcher la matière de se soulever ; il donne encore le moyen de pouvoir la comprimer et de décanter la liqueur non distillée sans courir le risque d'en perdre. »

Le digesteur distillatoire de Chevreul figure dans la *Description des appareils du manuel de Thenard* (éd. 1824 à 1836, p. 9).

Cette invention arrive au moment de la découverte des alcaloïdes [8].

En 1806, Sertuerner (Friedrich Wilhelm, 1783-1841), pharmacien allemand, annonçait qu'il avait trouvé dans l'opium une substance organique alcaline. Ses compatriotes ne se laissèrent pas convaincre et ce résultat ne fut pas diffusé à l'étranger. Une seconde publication, en 1817, eut plus de retentissement. C'est Gay-Lussac qui, en France, attire l'attention sur cette nouvelle base que Sertuerner appelle *morphium*. Il engage Robiquet (Pierre Jean, 1780-1840), élève de Vauquelin, à refaire les expériences ; c'est lui encore qui rend compte des premiers travaux faits par Robiquet en chimie et Magendie (François, 1783-1855) en pharmacologie sur le nouvel alcali, à l'Académie des sciences le 23 juin 1817. Une véritable fièvre s'empare des savants français. Robiquet remet son mémoire le 14 juillet, et le rapport sur ce mémoire est lu par Thenard le 28 juillet. Joseph Pelletier (1788-1842) annonce les premiers résultats de Robiquet dans le *Journal de Pharmacie* dès 1817 : « Cette découverte importante est due à M. Sturmer (sic) : elle vient d'être confirmée d'une manière authentique dans une série d'expériences entreprises par notre savant confrère M. Robiquet. Nous nous empresserons de donner une

analyse détaillée de son travail aussitôt qu'il aura paru ». Les chimistes français ne sont pas seuls dans cette course de vitesse ; Vogel, à Munich, refait aussi les expériences de Sertuerner et confirme l'extraction « d'une substance nouvelle, qui a des propriétés alcalines par elle-même, ce qui est sans exemple dans la série nombreuse des êtres organiques. Ce corps est selon M. Sertuerner, le principe narcotique de l'opium tout isolé, corps qui a été cherché en vain depuis longtemps par tant de chimistes ». En peu de temps, plusieurs alcaloïdes d'importance sont isolés : narcotine [(-)noscapine] par Robiquet en 1817, émétine de l'ipécacuanha par Pelletier et Magendie en 1817, vératrine de l'ellébore par Meissner en 1818 (Karl Friedrich Wilhelm, 1792-1853), strychnine de la noix vomique par Pelletier et Caventou en 1818, brucine de la fausse angusture par Pelletier et Caventou en 1819, pipérine du poivre par Oersted (Hans Christian, 1777-1851), cinchonine et quinine par Pelletier et Caventou en 1820. En 1840, dans le discours qu'il prononce en tant que président de l'Académie des sciences aux funérailles de Robiquet, Chevreul rappelle leur amitié de longue date : « Ces sentiments sont anciens, car ils commencent avec l'année 1804, époque où nous nous connûmes dans le laboratoire de notre digne maître, M. Vauquelin [...] ». Dans le numéro d'avril 1818 du *Journal de Pharmacie et des Sciences accessoires* (p. 185-187), la Société de Pharmacie de Paris publie un « Programme des prix » qu'elle propose sous les signatures de son président, Charles-Louis Cadet de Gassicourt, et de son secrétaire général, Robiquet : « La chimie végétale a fait trop de progrès depuis quelques années pour qu'on puisse conserver le nom d'analyse à des ébauches d'expériences qui n'aboutissent tout au plus qu'à grouper des principes immédiats, dans un autre ordre que celui où ils étaient naturellement [...]. Une substance est-elle difficile à attaquer par un véhicule ! et veut-on en enlever jusqu'aux dernières portions solubles dans ce véhicule, on devra alors se servir de la méthode pratiquée avec tant de succès, par M. Chevreul (sic), et qui consiste à élever à volonté le point d'ébullition du liquide, en comprimant ses vapeurs au moyen d'un ajutage fort simple, adapté à la machine de Papin ordinaire ». Il est encore question du digesteur de Chevreul dans ce *Journal* en 1820. Cependant, on constate que les alcaloïdes sont facilement extraits à froid et en quantité par l'éther et l'eau acidulée ; on élimine les matières colorantes par l'alcool chaud, point n'est besoin de recourir à la marmite de Papin. En 1870, il est encore fait référence au distillateur de Chevreul pour extraire au laboratoire l'osséine et la gélatine des os. Nous n'avons trouvé aucune autre mention de son usage.

## Les lumières du passé

Hélène Metzger (1889-1944), historienne de la chimie, a laissé sur les recherches historiennes de Chevreul un avis autorisé et élogieux [9]. La plupart de ces travaux sont publiés dans le *Journal des Savants* sous prétexte de comptes rendus d'ouvrages, C'est ainsi qu'à propos des *Recherches expérimentales sur la végétation* par Georges Ville (1853), Chevreul fait paraître neuf articles entre 1855 et 1859. Le dernier est une histoire de l'analyse organique [10]. Au sujet de Venel (Gabriel François, 1723-1775), l'auteur des articles de Chimie dans l'*Encyclopédie* de Diderot et d'Alembert, il est « le premier » dit Chevreul, « avant Lavoisier », a avoir « distingué nettement », dans son *Essai sur l'analyse des végétaux*, « l'analyse organique immédiate de l'analyse organique élémentaire ». Il donne cette

définition : « L'analyse organique est immédiate lorsqu'il s'agit de séparer des matières organiques leurs principes dits immédiats, parce que ce sont les premiers corps que l'on retire des plantes et des animaux, sans qu'on puisse admettre qu'ils aient subi quelque altération ». Il justifie l'utilité de l'histoire des sciences : « Peut-être, en outre, (mon résumé) montrera-t-il clairement et l'impossibilité d'apprécier d'une manière précise la valeur des travaux scientifiques qui n'ont pas subi l'épreuve du temps, et la nécessité, pour juger les anciens travaux, de s'aider de la science actuelle afin de se rendre un compte exact de l'influence qu'ils recevaient de l'esprit scientifique dominant à l'époque de leur exécution, de sorte qu'en définitive il nous paraît vrai de dire que, si les lumières de la science actuelle sont propres à éclairer l'histoire du passé, celle-ci, à son tour, par la lumière qu'elle nous renvoie, établit entre la science du passé et la science contemporaine des relations pleines d'intérêt. »

Son digesteur distillatoire, oublié et renaissant dans l'ASE n'est-il pas un bon exemple en faveur de cette thèse ?

L'auteur remercie Sacha Tomic, professeur de physique-chimie au lycée et ancien membre du club Histoire de la chimie, pour lui avoir communiqué le premier schéma du digesteur de Chevreul.

Un extrait de cette communication a été présenté à Forum Labo en mars 2004 (p. 86).

## Notes et références

- \* Les lecteurs intéressés par les biographies des savants cités pourront consulter le *Dictionary of Scientific Biography*, sous la direction de C.C. Gillispie, Scribner & Sons, New York, 1970-1980.
- [1] LARA, Toulouse, Comparaison de la méthode d'extraction accélérée par solvant (ASE) avec la méthode d'extraction polyvalente dite de Mestres pour l'extraction des pesticides dans diverses matrices, Colloque européen « Solvent selection for pesticide residue analysis », Angers, 6-10 oct. 1997.
  - [2] Gervaise Y., SGS Laboratoire Crepin, Optimisation des techniques d'extraction de résidus de pesticides dans les matrices grasses, *ibid.*
  - [3] Delaire L., DGCCRF (Service de la répression des fraudes), Extraction par solvant sous pression à haute température : application à la recherche de contaminants dans les denrées alimentaires, Forum Labo 2004, p. 88.
  - [4] Chevreul M.E., Mémoire sur le moyen d'analyser plusieurs matières végétales et le liège en particulier, *Ann. Chim.*, **1815**, 96, p. 141 ; *Mémoires du Muséum d'Histoire naturelle, Première partie*, **1815**, t. 1, p. 375 ; *Seconde partie*, **1815**, t. 1, p. 427 ; *Schweigger Journ.*, **1816**, XVI, p. 323.
  - [5] Chevreul M.E., Sur une substance nouvelle obtenue du savon de graisse de porc et de potasse, *Ann. Chim.*, **1813**, LXXXVIII, p. 225 ; Examen chimique du savon de graisse de porc et de potasse, *Ann. Chim.*, **1815**, XCIV, p. 80 ; De la saponification de la graisse de porc, et de sa composition, *Ann. Chim.*, **1815**, XCIV, p. 113.
  - [6] Duval C., Duval R., *Dictionnaire de la chimie et de ses applications*, 3<sup>e</sup> éd., Technique & Documentation, 1978, p. 224 et 971.
  - [7] *Procès-verbal des séances de l'Académie des sciences*, **1812-1815**, 5, p. 300 et 346-347.
  - [8] Fournier J., Découverte des alcaloïdes, des marqueurs pour l'histoire de la chimie organique, *Revue d'Histoire de la Pharmacie*, **2001**, XLIX, 331, p. 315.
  - [9] Metzger H., *Eugène Chevreul, historien de la chimie*, Archeion, 1932, XIV, p. 6-11.
  - [10] Chevreul M.E., Examen précédé de considérations sur différents ouvrages d'agriculture et sur différentes recherches relatives à l'agriculture et à la végétation des XVIII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles, *Journal des Savants*, **1858**, p. 108, 642, 706 et 764.



**Josette Fournier**

est professeur retraitée de chimie organique\*.

\* 21 parc Germalain, 49080 Bouchemaine.  
Courriel : Josette.FOURNIER3@wanadoo.fr