

Éco-extraction du végétal intensifiée par ultrasons

Anne-Sylvie Fabiano-Tixier, Natacha Rombaut, Magali Jacotet-Navarro, Antoine Bily et Farid Chemat

Résumé La cavitation ultrasonore est connue pour avoir un effet significatif sur de nombreux procédés en industrie agroalimentaire. Cette technique est rapide, de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes, avec une reproductibilité élevée. Plusieurs procédés tels que le séchage, la stérilisation, la cuisson et l'extraction ont été appliqués de manière efficace dans l'industrie agroalimentaire. Cet article présente une vue d'ensemble des connaissances actuelles sur l'utilisation des ultrasons dans l'extraction du végétal. Il fournit les bases théoriques nécessaires sur la technique d'extraction ultrasonore, et permet également d'avoir une vision complète d'un point de vue réglementation et durabilité du procédé d'extraction par ultrasons.

Mots-clés **Extraction, ultrasons, intensification, durabilité, produits naturels.**

Abstract **Green sono extraction of natural products**
This article presents current knowledge on ultrasound-assisted extraction in food, nutraceuticals, cosmetic, pharmaceutical and bioenergy applications. It provides the necessary theoretical background and some details about extraction by ultrasound, the techniques, the mechanism, and applications from laboratory to industry. All the reported applications have shown that ultrasound-assisted extraction is a green and economically viable alternative to conventional techniques for food and natural products. The main benefits are decrease of extraction and processing time, the amount of energy and solvents used, unit operations, and CO₂ emissions.

Keywords **Extraction, ultrasound, intensification, sustainability, natural products.**

Éco-extraction : définition et principes

Lixiviation, percolation, décoction, infusion, macération, digestion, élution sont autant de termes très anciens qui recouvrent la même opération unitaire : l'extraction solide-liquide. Il s'agit de mettre en contact un solide et un liquide afin de récupérer un ou plusieurs composés solubles contenus dans le solide.

De nos jours, il est devenu difficile de trouver un procédé de fabrication dans l'industrie cosmétique, pharmaceutique, agroalimentaire, de la parfumerie ou bien du textile qui, directement ou indirectement, n'utilise pas l'extraction.

L'éco-extraction est basée sur la découverte et la conception de processus d'extraction qui permettent de réduire la consommation en énergie, tout en utilisant des solvants et des produits renouvelables afin d'assurer une sécurité et une qualité de l'extrait/du produit obtenu [1].

Les six principes de l'éco-extraction (*figure 1*), ou extraction verte de produits naturels, doivent être considérés par l'industrie et les scientifiques comme un guide permettant de développer de nouveaux produits, mais également comme une voie pour créer une ouverture vers le monde de l'innovation non seulement au niveau processus, mais également à tous les niveaux de l'extraction (solide-liquide, liquide-liquide...) [2].

Dans le domaine de l'extraction à l'échelle industrielle, les procédés conventionnels présentent des inconvénients majeurs, comme la récupération insuffisante des extraits, la durée très longue des extractions, accompagnées d'un

chauffage intensif entraînant des consommations énergétiques élevées. Par exemple, les méthodes d'extractions traditionnelles sont connues pour leur forte consommation énergétique. En outre, en raison de la toxicité et du prix de plus en plus élevés des ressources fossiles, le remplacement des solvants d'origine pétrochimique est souhaitable.

Les procédés d'extraction verts visent à se concentrer essentiellement sur l'intensification avec pour objectif des extractions plus rapides, une gestion plus maîtrisée et réfléchie de l'énergie utilisée, une augmentation du transfert de masse et de chaleur, une taille d'équipement plus adaptée ainsi que la réduction des étapes unitaires. L'extraction est particulièrement concernée par les enjeux environnementaux et économiques et le secteur tente aujourd'hui de trouver des solutions afin de réduire les dépenses énergétiques et les rejets tout au long de la chaîne de procédé. En prenant en compte ces considérations, les ultrasons apparaissent comme une alternative prometteuse dans le domaine de l'extraction du végétal [3].

Applications industrielles de l'extraction assistée par ultrasons

Dans l'industrie agroalimentaire, l'extraction assistée par ultrasons est de plus en plus répandue. Les matrices végétales, comme les graines et les herbes, sont le plus couramment extraites par ce procédé physique. Les composés extraits peuvent être directement utilisés comme des liqueurs ou bien servir d'additifs alimentaires ou cosmétiques (huile

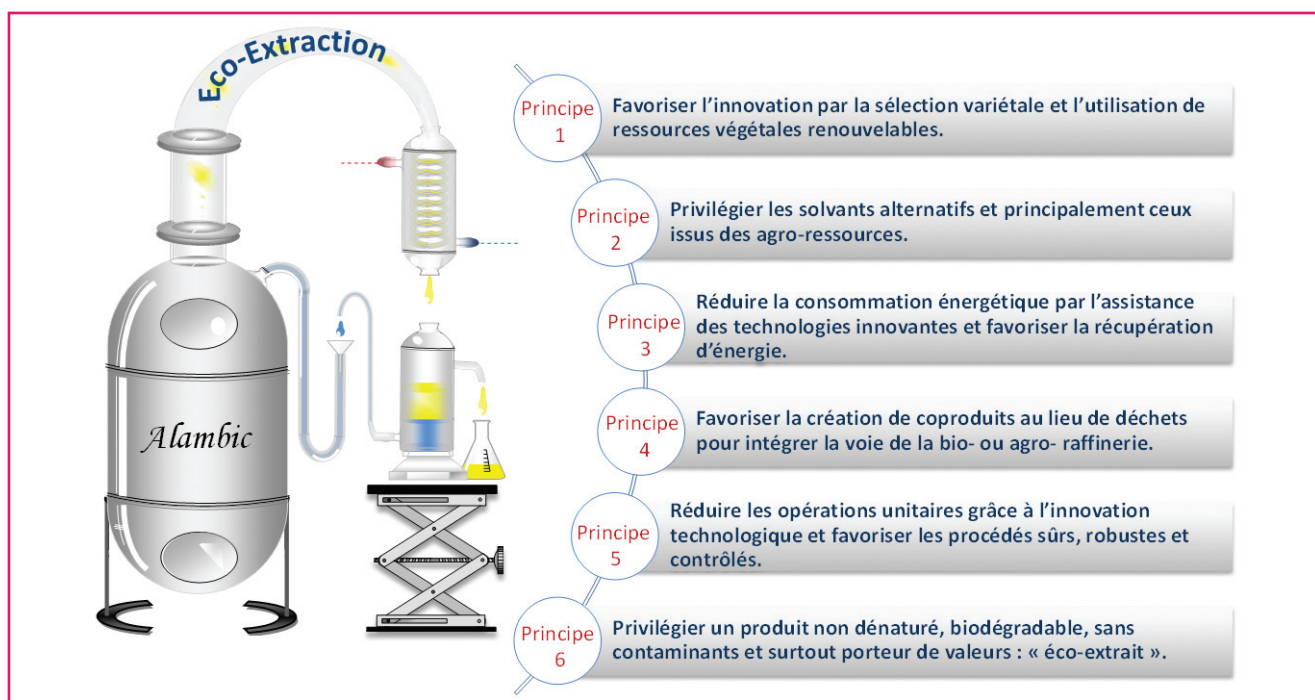


Figure 1 - Les six principes de l'éco-extraction [2].

essentielle ou molécules ayant une activité particulière). À titre indicatif, les applications potentielles des extraits naturels sont présentées dans la *figure 2*.

Les avantages de l'extraction assistée par ultrasons pour l'industrie sont nombreux, en particulier : l'amélioration des taux d'extraction globaux et du rendement, la possibilité d'utiliser moins de solvants, l'utilisation de sources de produits bruts moins coûteuses, l'amélioration de l'extraction de composés sensibles à la chaleur.

Comme exemple d'entreprise utilisant les ultrasons, nous pouvons citer la société italienne GMC (Mariani & Spa), spécialisée dans l'extraction de plantes aromatiques, ou encore la société également italienne Giotti qui utilise les ultrasons

pour l'extraction de produits alimentaires et additifs pharmaceutiques. Ils produisent également des boissons alcoolisées à l'aide d'ultrasons. Il existe bien d'autres exemples et ce qu'il faut retenir, c'est que les applications de la technologie des ultrasons dans l'industrie sont très variées : extraction d'huiles essentielles et d'arômes, d'antioxydants, extraction des huiles et des graisses, mais également des colorants (*figure 3*).

Les huiles essentielles et arômes

Les arômes et huiles essentielles sont des mélanges complexes de substances volatiles généralement présentes en faibles concentrations dans les matières végétales. Les composés aromatiques sont produits par les plantes comme sous-produits ou encore sous forme de métabolites finaux et stockés dans certains organes de la plante. Ainsi, une grande diversité de plantes peut être utilisée pour produire des complexes aromatiques.

Les techniques d'extraction conventionnelles des huiles essentielles et des arômes présentent d'importants inconvénients, comme de faibles rendements et la formation de coproduits en raison de la faible stabilité des composés ciblés. En ce qui concerne les méthodes de distillation à la vapeur et l'hydrodistillation, la vapeur est percolée à travers un flacon contenant les plantes aromatiques et les senteurs s'évaporent. Les températures élevées et les temps d'extraction prolongés sont susceptibles d'entraîner des modifications chimiques des composés aromatiques et induisent souvent une perte de la plupart des molécules volatiles. En vue d'obtenir des extraits de haute qualité, un grand nombre d'études ont porté sur les avantages de l'extraction assistée par ultrasons, qui offre de meilleurs rendements, réduit le temps et les coûts du procédé et ne détruit pas les composés volatiles. Le tableau de la *figure 4* regroupe quelques exemples de matrices extraites par ultrasons ainsi que les conditions opératoires associées.

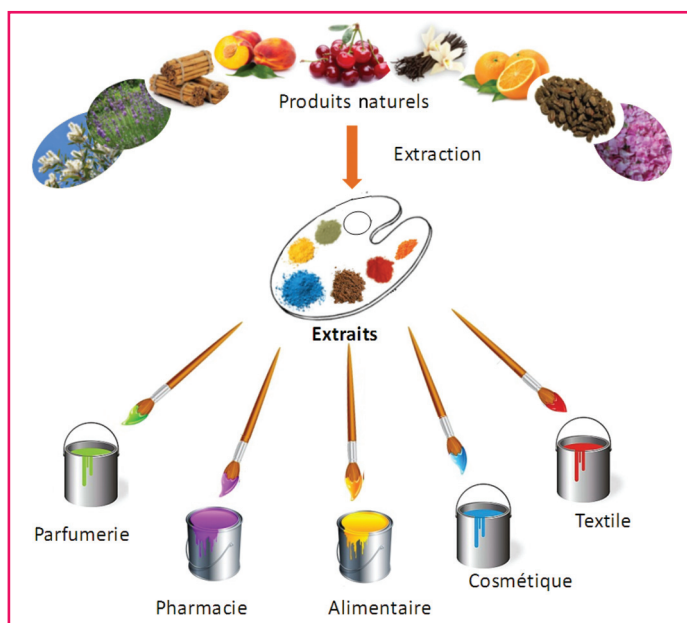


Figure 2 - Domaines d'application des extraits naturels.

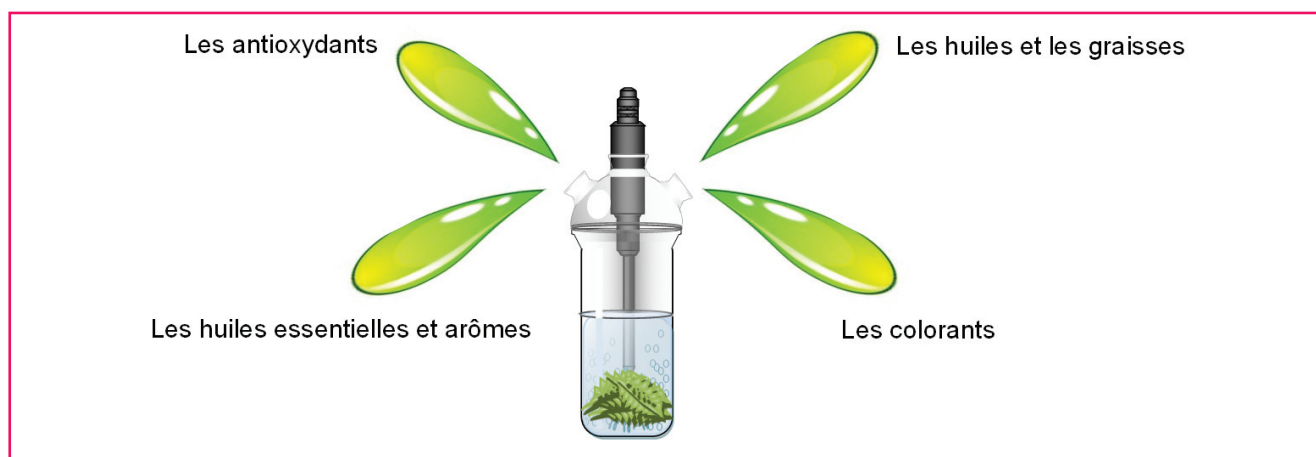


Figure 3 - Applications des ultrasons pour l'extraction d'antioxydants, de composés aromatiques, d'huiles essentielles, de corps gras, ou bien encore de colorant naturel.

	Matrice	Analyte	Conditions d'extraction	Références
Les huiles essentielles et arômes	Graines de carvi	carvone et limonène	US, 20 kHz, 150 W, 20 °C, <i>n</i> -hexane, 60 min	[3]
	Vanille	vaniline	US, 20 kHz, 750 W, 25 °C, Et ₂ O, 1 à 2 min	[4]
Les antioxydants	Pommes	polyphénols	US, 20 kHz, 400 W, <i>n</i> -hexane, flux 2,4 mL/min	[5]
	Feuilles de romarin	acide carnosique	US, 40 kHz, 47 °C, EtOH, agitation 45 min	[6-7]
Les huiles et graisses	Graines oléagineuses	graisse	US, 20 kHz, 100 W, 75 °C, <i>n</i> -hexane, longueur de pulsation : 0,5 s	[8]
	Soja	huile	US, 20 kHz, 20-50 W/cm, 25 °C, hexane/isopropanol, agitation : 3 h	[9]
Les colorants	Carottes	caroténoïdes	UAE, 100 W, 20 °C, 180 s, N-N'-diméthylformamide	[10]
	Jus de raisin	anthocyane	UAE, 20 kHz, 45 °C, 120 à 600 s, jus de raisin	[11]

Figure 4 - Exemples d'extractions assistées par ultrasons.

Les antioxydants

Les antioxydants, très répandus dans le règne végétal, regroupent les vitamines, les oligoéléments et certains micronutriments. Ils ont pour effets communs d'éliminer rapidement les radicaux libres, ce qui inhibe les processus oxydatifs néfastes, tels que les peroxydations de lipides. Ces réactions sont responsables de la dégradation des matrices alimentaires, de l'accumulation de produits toxiques et de composés ayant un arrière-goût. Ainsi, la connaissance des propriétés

et des concentrations des antioxydants dans les produits alimentaires est réellement souhaitable.

Les méthodes d'extraction traditionnelles comme la macération, l'extraction par agitation du mélange, ou le reflux, nécessitent d'importants volumes de solvant et prennent souvent du temps. De plus, ces méthodes nécessitent souvent des conditions drastiques (hautes températures et fortes pressions), ce qui n'est pas pleinement compatible avec l'instabilité chimique générale des puissants antioxydants. Par conséquent, une attention particulière (en termes d'exposition à la lumière, température, pH, etc.) est nécessaire durant

la manipulation afin de prévenir l'oxydation des extraits riches en antioxydants. L'extraction assistée par ultrasons est utilisée en particulier pour l'analyse directe de polyphénols et d'autres antioxydants. La *figure 4* regroupe ces expériences sur diverses matrices. On remarque que dans la grande majorité des cas, les rendements et les temps de manipulation sont améliorés avec l'utilisation de cette technologie.

Les huiles et graisses

Les lipides sont des composés organiques présents chez les êtres vivants. Ils représentent une source d'énergie pour les cellules animales et végétales. Les lipides des plantes sont constitués d'un mélange complexe de mono-, di- et triglycérides et d'acides gras libres associés avec des constituants mineurs. Différentes études ont été menées sur l'extraction assistée par ultrasons sur plusieurs échantillons alimentaires d'huiles et de graisses.

L'extraction de l'huile contenue dans les graines oléagineuses est difficile. En effet, seuls 75 à 85 % de l'huile présente dans les graines est solubilisée dans le solvant. Le reste de l'huile est lié à la matrice et ne peut être extrait sans traitements additionnels tels que les ultrasons. Une extraction assistée par ultrasons permet d'obtenir des rendements améliorés et des temps d'opération réduits comparativement à la macération conventionnelle (*figure 4*).

Les colorants

Les couleurs naturelles présentes dans une grande variété de sources végétales, comme les racines, graines, feuilles, fruits et fleurs, sont principalement dues à la présence d'un ou de plusieurs des groupes de composés de couleur (caroténoïdes, bétacyanines, anthocyanes...). L'association de couleurs à certains arômes est répandue, ce qui signifie que la couleur des aliments peut influencer sur la saveur perçue. La demande croissante en colorants alimentaires naturels a conduit les industries agroalimentaires à trouver de nouvelles sources naturelles et de synthèse. L'extraction des couleurs naturelles devient une part importante de la recherche. Ceci atteint aussi, en dehors des industries agroalimentaires, les industries pharmaceutiques et cosmétiques. Là encore, l'utilisation des ultrasons permet de réduire les temps d'extraction tout en augmentant les rendements (*figure 4*).

Mécanisme d'extraction par ultrasons

À température ambiante, des bulles de vapeur se forment dans le milieu irradié par les ultrasons. La taille de ces bulles augmente jusqu'à atteindre une taille critique puis elles implosent spontanément en créant une zone d'énergie intense. À cet endroit, plusieurs chercheurs ont mesuré des températures de 5 000 °C et des pressions supérieures à 2 000 bar. L'éclatement des bulles de cavitation provoque l'apparition de microjets de solvant dirigés vers la cellule, entraînant une diffusion plus rapide de ce dernier.

L'entrée du solvant dans la cellule provoque le gonflement de cette dernière, ce qui induit un élargissement des pores de la paroi cellulaire et contribue ainsi aux taux de diffusion élevés. Parfois l'augmentation du volume de la cellule provoque l'éclatement de la paroi cellulaire, ce qui contribue à l'enrichissement du solvant en composés. Par conséquent, des rendements plus importants ont été observés pour les extractions assistées par ultrasons

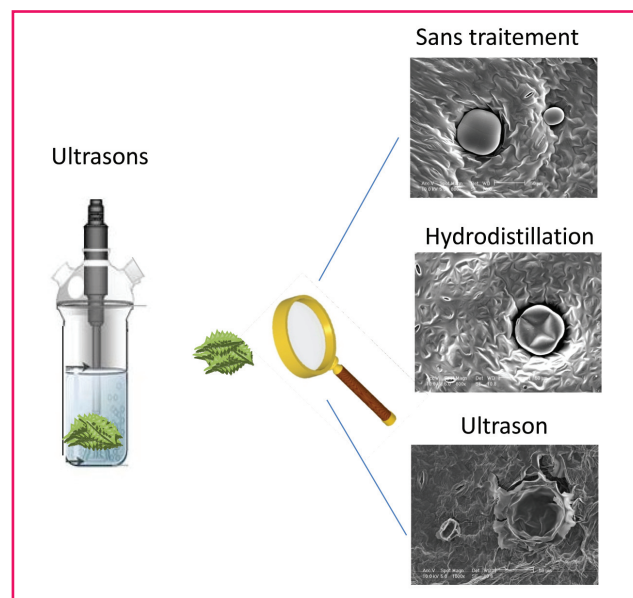


Figure 5 - Extraction des huiles essentielles de feuilles de menthe.

Coût, investissement et impact environnemental

Alors que l'extraction conventionnelle est réalisée à la température d'ébullition du solvant pendant plusieurs heures, un procédé d'extraction assisté par ultrasons est achevé en 15 à 30 minutes de traitement à température ambiante. Pour un réacteur d'un litre, la consommation énergétique de l'extraction conventionnelle est de 5 kWh alors que l'extraction assistée par ultrasons ne nécessite que 0,25 kWh. Les essais ont été réalisés à l'aide d'un wattmètre à l'entrée du système de chauffage pour l'extraction conventionnelle et à l'entrée du générateur à ultrasons pour l'extraction assistée par ultrasons. Ceci se répercute directement sur l'impact environnemental du procédé. Alors que le procédé d'extraction par ultrasons ne dégage que 200 g de CO₂ dans l'atmosphère, le procédé conventionnel en rejette plus de 4 000 g. Ceci a été calculé en utilisant la règle qui stipule que pour obtenir 1 kWh d'électricité, il faut brûler du gaz naturel, du pétrole ou du charbon, et il en résulte un dégagement de 800 g de CO₂. On s'aperçoit de plus que les rendements d'extraction par ultrasons sont supérieurs de 25 à 50 % par rapport aux procédés conventionnels, ce qui réduit de moitié l'impact environnemental (énergie, solvant, rejets) en se référant au rapport du kilogramme d'extrait.

En gardant à l'esprit les six principes de l'éco-extraction, nous pouvons définir l'empreinte d'un procédé utilisant les ultrasons comme technologie innovante et comparer ce dernier à une méthode conventionnelle de macération ; les résultats sont généralement en faveur des ultrasons, quel que soit le principe considéré (*figure 6*).

Les prix des réacteurs à ultrasons industriels varient de 10 000 € (5 L en batch ou 5 L/h en continu) à 200 000 € (1 000 L en batch ou 1 000 L/h en continu). Le choix d'un réacteur à ultrasons n'induit que 25 % d'investissement en plus par rapport à un réacteur conventionnel. Mais si on prend en compte les temps du procédé qui sont divisés par un facteur allant de 10 à 100, et une diminution énergétique et de pollution d'un facteur de 10, les procédés assistés par ultrasons ont un coût de production et de fonctionnement bien inférieurs à ceux des procédés conventionnels.

- **Matière première** (principe 1): % de la matière première valorisée de l'industrie
- **Solvant** (principe 2): $\frac{\text{masse de solvant}}{\text{masse totale de solvant utilisé pour l'obtention de l'extrait}} (\%)$
- **Énergie** (principe 3): consommation d'énergie pour l'extraction de 1 kg de matière première (étapes d'extraction et d'évaporation) en kWh
- **Déchets** (principe 4): $\frac{\text{masse de déchet}}{\text{masse totale de solvant et de matières premières utilisés dans le processus}} (\%)$
- **Procédé** (principe 5): durée d'extraction pour la bioraffinerie (min)
- **Extrait** (principe 6): $\frac{\text{masse de produit final récupéré}}{\text{masse de produit disponible dans le matériel végétal}}$

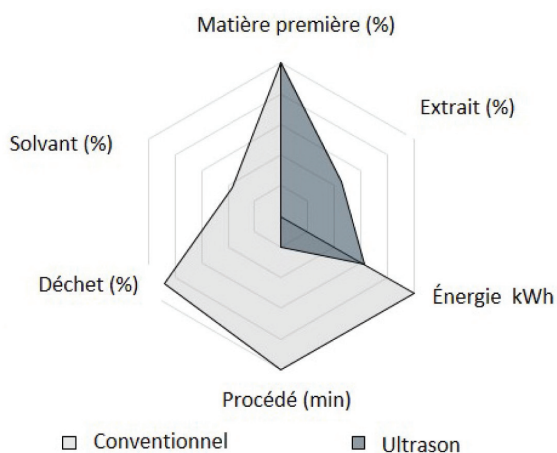


Figure 6 - Évaluation selon les six principes de l'éco-extraction.



ORTESA

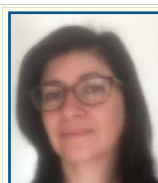
Première génération de laboratoire de recherche commun entre l'UAPV (UMR 408 INRA) et la société Naturex, ayant pour objectif d'améliorer la maîtrise et les connaissances sur l'éco-extraction, ORTESA (Optimisation et Recherche de Technologies d'Extraction et de Solvants Alternatifs) est conjointement dirigé par Antoine Bily, directeur R & D chez Naturex, et Farid Chemat, responsable de l'équipe GREEN à l'Université d'Avignon.

L'équipe de recherche qui compose le laboratoire GREEN étudie les technologies innovantes portant sur l'extraction végétale. Leaders dans leurs domaines respectifs, Naturex et GREEN ont décidé de mettre en commun leurs compétences et leurs expériences. Le nouveau laboratoire est opérationnel depuis janvier 2014 et accueille au sein des locaux de Naturex une équipe dédiée composée de chercheurs de l'Université d'Avignon et d'ingénieurs du groupe. Il dispose des derniers équipements en matière d'extraction pilote ainsi que des outils analytiques de haute performance.

Références

- [1] Chemat F., *Éco-extraction du végétal : procédés innovants et solvants alternatifs*, Dunod, 2014.
- [2] Chemat F., Abert-Vian M., Cravotto G., Green extraction of natural products: concept and principles, *Int. J. Molecular Sciences*, 2012, 13, p. 8615.
- [3] Chemat F., Huma Z., Kamran Khan M., Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction: a review, *Ultrason. Sonochem.*, 2011, 18, p. 813.
- [4] Hardcastle J.L. et al., Biphasic sonoelectroanalysis: simultaneous extraction from, and determination of vanillin in food flavoring, *Electroanalysis*, 2001, 13, p. 899.
- [5] Pingret D., Fabiano-Tixier A.S., Le Bourvellec C., Renard C., Chemat F., Lab and pilot-scale ultrasound-assisted water extraction of polyphenols from apple pomace, *J. Food Eng.*, 2012, 111, p. 73.
- [6] Albu S., Joyce E., Paniwnyk L., Lorimer J.P., Mason T.J., Potential for the use of ultrasound in the extraction of antioxidants from *Rosmarinus officinalis* for the food and pharmaceutical industry, *Ultrason. Sonochem.*, 2004, 11, p. 261.
- [7] Virost M., Tomao V., Le Bourvellec C., Renard C., Chemat F., Towards the industrial production of antioxidants from food processing by-products with ultrasound-assisted extraction, *Ultrason. Sonochem.*, 2010, 17, p. 1066.

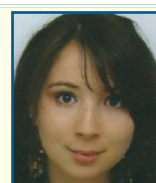
- [8] Luque-Garcia J.L., Luque de Castro M.D., Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: an expedite approach for solid sample treatment. Application to the extraction of total fat from oleaginous seeds, *J. Chromatogr. A*, 2004, 1034, p. 237.
- [9] Li H., Pordesimo L., Weiss J., High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans, *Food Research Int.*, 2004, 37, p. 731.
- [10] Li Y., Fabiano-Tixier A.S., Tomao V., Cravotto G., Chemat F., Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids based on the bio-refinery concept using sunflower oil as an alternative solvent, *Ultrason. Sonochem.*, 2013, 20, p. 12.
- [11] Tiwari B.K., Patras A., Brunton N., Cullen P.J., O'Donnell C.P., Effect of ultrasound processing on anthocyanins and color of red grape juice, *Ultrason. Sonochem.*, 2010, 17, p. 598.



A.-S. Fabiano-Tixier



N. Rombaut



M. Jacotet-Navarro



A. Bily



F. Chemat

Anne-Sylvie Fabiano-Tixier (auteur correspondant) est maître de conférences, Équipe GREEN, INRA/ Université d'Avignon, et animatrice scientifique du Labcom ORTESA¹⁻².

Natacha Rombaut est postdoctorante ORTESA².

Magali Jacotet-Navarro est doctorante CIFRE-Naturex²⁻³.

Antoine Bily est responsable R & D chez Naturex et co-directeur du Labcom ORTESA²⁻³.

Farid Chemat est professeur des universités, Équipe GREEN, et co-directeur du Labcom ORTESA¹⁻².

¹ Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, INRA, UMR 408, GREEN Team Extraction, F-84000 Avignon.

Courriel : anne-sylvie.fabiano@univ-avignon.fr

² ORTESA, LabCom Naturex, Université d'Avignon, F-84000 Avignon Cedex.

³ Naturex, 250 rue Pierre Bayle, BP 81218, F-84911 Avignon Cedex 9.