

وزارة الجامعات

Ministère aux Universités

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

25x

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

L'EXTRACTION PAR FLUIDES

SUPERCRITIQUES: ETUDE, PROCÉDES

ET APPLICATIONS

Proposé par :

Pr R. Belabbes

Etudié par :

Merrouche
Smain

Dirigé par :

Pr R. Belabbes

PROMOTION

JUIN 1991

وزارة الجامعات

Ministère aux Universités

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

L'EXTRACTION PAR FLUIDES

SUPERCRITIQUES : ETUDE , PROCÉDES

ET APPLICATIONS

Proposé par :

Pr R.Belabbes

Etudié par :

Merrouche
Smaïn

Dirigé par :

Pr R.Belabbes

PROMOTION

JUIN 1991

D E D I C A C E

Je dédie ce mémoire

A mes parents

ma soeur Fatima

mes frères et soeurs

toute ma famille

mon cousin ahmed

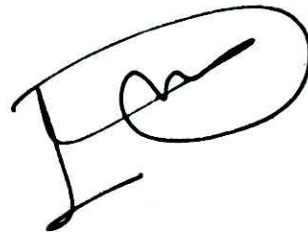
et à la mémoire de notre collègue et

frère Ouahrani Mohamed ainsi qu'à

toute sa famille

Ei-harrach le 01/07/1991

S.Merrouche



(
- (R E M E R C I E M E N T S) -
(-----)

Je tiens à remercier vivement le professeur R.Belabbas pour avoir proposé et dirigé ce travail en y accordant le plus grand soin.

Je remercie également, M.Djeghri, directeur du CERHYD, Mme N.Mesboua, notre chef de département, Melle S.Touahria et M.Y.Boumghar, et ce pour m'avoir aidé à rassembler la documentation nécessaire.

Aussi, je remercie le professeur S.E.Chitour pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que Mme N.Mesboua, M.Bourkiza, chargés de cours et Mme F.Meziani, assistante, et ce pour avoir accepté de faire parti du jury.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT : GENIE-CHIMIQUE
PROMOTEUR : Pr R.BELABBES
ELEVE INGENIEUR : M. S.MERROUCHE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

الموضوع: الاستخلاص بواسطة سوائل في درجة حرارة عالية:دراسة بطرق و تطبيقات

ملخص :في هذه الدراسة نقدم خلاصة حول الاستخلاص بواسطة سوائل في درجة حرارة عالية؛بصفة خاصة ثاني اوكسيد الكربون. هذه الدراسة تتعرض في الاول الى الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لCO2 قبل التعرض الى طريقة الاستخلاص بصفة خاصة؛و دراسة تأثير مختلف العوامل؛دون نسيان الطرق و بعض الاستعمالات في عدة ميادين مختلفة مثل الصناعة الغذائية .

Titre :Extraction par fluides surecritiques:etude , procédés et applications

Resumé:cette étude présente une mise au point relative à l'extraction par fluides supercritiques,et plus particulièrement le dioxyde de carbone. Elle rappelle tout d'abord les propriétés physico-chimiques du CO2 avant d'aborder l'extraction proprement dite et l'étude de l'influence de divers facteurs,sans oublier les procédés et quelques utilisations dans plusieurs domaines divers tels que l'industrie alimentaire.

Title :Supercritical fluid extraction :study,processes and applications

abstract:This study presents a summary concerning the supercritical fluid extraction ,particularly by carbon dioxide. First it remind the chemical and physical properties of CO2 before studying the extraction itself and the influence of different factors ,also processes and some uses in several domains such as food industry.

	Page
I - Introduction	
1_Historique et perspectives	1
+2_Qu'est ce qu'un fluide supercritique	2
II - Propriétés physico-chimiques du dioxyde de carbone CO2	8
1_Isothermes (P,V) du dioxyde de carbone CO2	8
2_Diagramme de phases (P,T) du dioxyde de carbone CO2	10
3_Le dioxyde de carbone CO2 en tant que solvant	11
III - Extraction par fluide supercritique :description du phénomène physique	
1_description qualitative des équilibres de phases	15
2_Quelques aspects thermodynamiques et rhéologiques de l'extraction par fluide supercritique	32
3_Etude de la solubilité	41
1_Solubilité des différentes familles de composés dans le CO2 liquide et supercritique	42
2_Différents paramètres influençant la solubilité et par voie de conséquence l'extraction	43
3_Solubilité rétrograde	48
4_Rôle d'un modificateur de polarité sur la solubilité et l'extraction	50
4_Addition d'un cosolvant	51
1_Modification du comportement (P,V,T) du mélange	52
2_Augmentation de la solubilité	52
3_Création de la sélectivité ou son amélioration	54

IV - Procédés d'extraction par fluides supercritiques: principes et applications	56
1_Introduction	56
2_Les applications de l'extraction par fluides supercritiques	57
3_Principe du procédé d'extraction par CO2 liquide ou supercritique	61
4_Trois cas de procédés différents de par leur cycle "extraction-séparation"	64
5_Procédures de séparation	69
1_Méthode de séparation isobare	71
2_Méthode de séparation isotherme	72
3_Méthode de séparation par adsorption	74
4_Méthode de séparation par fractionnement	75
V - Deux études types d'extraction au CO2 supercritique	80
A_Etude de l'extraction par CO2 supercritique d'huile végétale à partir des graines de colza	81
1_Introduction	81
2_Matériel et méthodes	81
3_Méthodes de prétraitement des graines de colza	82
4_Procédure d'extraction	84
5_Détermination de la solubilité	85
6_Résultats et commentaires	86
a_Solubilité de l'huile	86
b_Implications pratiques des données de solubilité	89
c_Influence du prétraitement des graines	91

B_Etude de l'extraction par CO2 supercritique et mélange CO2-éthanol de la monocrotaline à partir des graines de croton ou "crotalaria spectabilis".	95
1_Introduction	95
2_Experience	96
3_Résultats et commentaires	99
a_Système CO2-"crotalaria spectabilis".	99
b_Système CO2_éthanol-"crotalaria spectabilis".	102
<u>VI</u> - Quelques applications.	106
1_Décaféination de café par CO2 supercritique	107
2_Extraction de la nicotine à partir du tabac	111
3_Extraction des résines mûres de houblon.	114
4_Désodorisation des végétaux, des graisses et des huiles animales.	117
5_Extraction des arômes de matières végétales par le CO2 liquide.	121
6_Régénération du charbon actif	124
7_Extraction de matières organiques à partir de solution aqueuse.	127
8_Extraction supercritique des produits organiques toxiques de terres polluées.	133
<u>VII</u> - Conclusion	139

I - INTRODUCTION /

1 - Historique et perspectives

Mises en évidence dès 1880, les propriétés physico-chimiques des fluides supercritiques ont fait l'objet, dans les années 50, d'investigations plus approfondies qui ont permis leur utilisation comme agents solvants dans de nouveaux procédés d'extraction.

En effet, de fortes modifications du pouvoir solvant et sélectif de ces fluides obtenues pour de faibles variations des paramètres pression/température, assurent non seulement l'extraction du soluté par le fluide supercritique (FSC) mais aussi une récupération aisée du solvant.

Les premières applications industrielles des " F S C " apparaissent en 1936 et durant la période d'après guerre, essentiellement dans les industries chimique et pétrolière.

De véritables travaux de recherche et développement concernant ces procédés seront induits à partir de 1970, par la crise pétrolière, la mise en place de mesures anti-pollution et par l'évolution de la réglementation en matière de sécurité et de toxicité (1).

Les applications s'orientent alors, vers le secteur alimentaire avec des réalisations industrielles d'extraction d'acides de houblon et de caféine de café par CO_2 .

De nos jours, de nombreux procédés d'extraction et de séparation par " F.S.C " sont mis au point à l'échelle pilote et semi industrielle, utilisant les connaissances du génie chimiques:

- * extractions solide/fluide
- * extractions liquide/fluide
- * séparations soluté/solvant

Cependant, certains verrous théoriques et technologiques restent posés : L'amélioration des connaissances thermodynamiques de base (mélanges complexes, cas réels) et l'adaptation de systèmes de mesure - instrumentation haute pression, contribueront dans l'avenir à un développement encore plus large des applications des fluides supercritiques dans l'extraction.

2 - Qu'est ce qu'un fluide supercritique :

Les corps purs peuvent se trouver soit à l'état solide, soit à l'état liquide, soit à l'état gazeux. Dans le diagramme température-pression représenté sur la figure 1 (2), les régions correspondant à ces trois états sont séparées par les courbes de changement d'état concourantes au point triple.

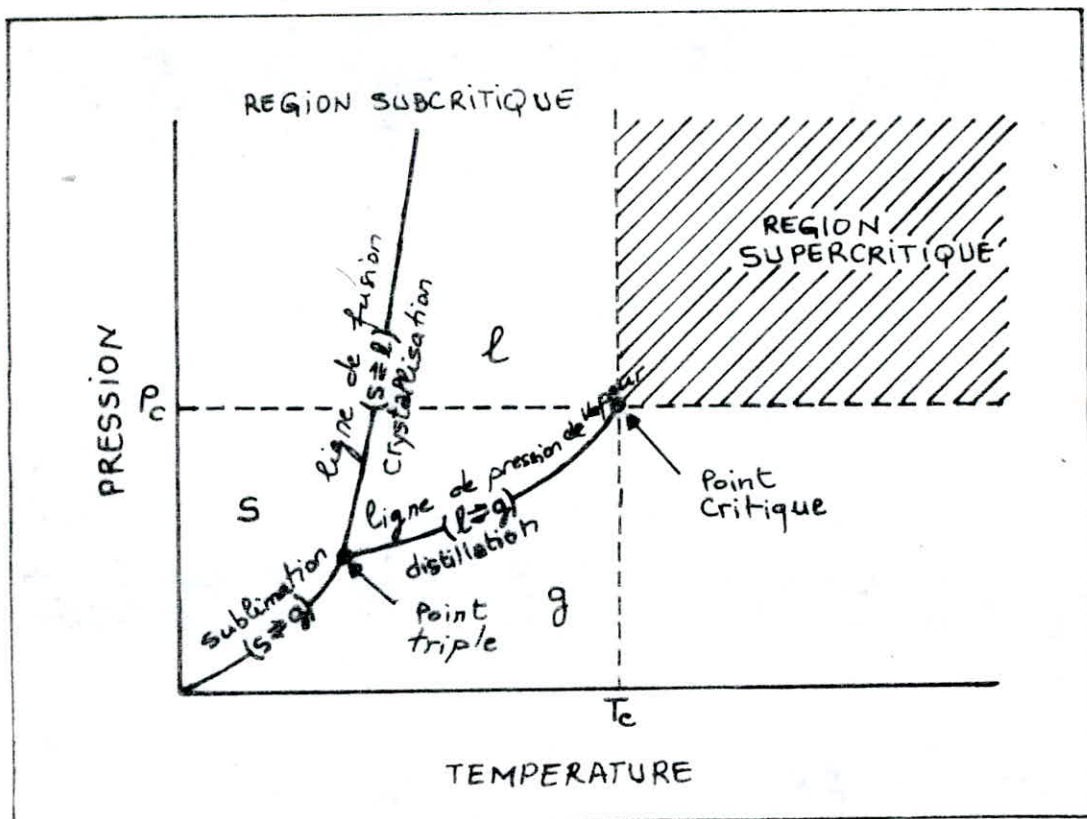


Figure 1 : Diagramme (P - T) pour un composé pur :

Il se trouve que la courbe de vaporisation (liquide - gaz) présente un point d'arrêt, dit point critique, correspondant à un couple de pression - température (P_c , T_c) assez facile à atteindre pour la plupart des composés. Au delà de ce point critique ($P > P_c$ et $T > T_c$) un seul état existe : le fluide est dit supercritique " F S C " et présente des propriétés très particulières sur lesquelles vont reposer les procédés de mise en oeuvre. Ces propriétés ^{sont} rassemblées dans le tableau I (3) suivant :

TABLEAU I : Ordre de grandeur de la masse volumique ρ , de la viscosité η et du coefficient d'autodiffusion D, pour les gaz, les liquides et les FSC.

Etat physique	ρ (g/cm ³)	η (g/cm.s)	D (cm ² /s)
Gaz P = 1 atm, 15 - 30° C	$(0,6 - 2) \times 10^{-3}$	$(1-3) \times 10^{-4}$	0,1 - 0,4
Liquide P = 1 atm, 15 - 30° C	0,6 - 1,6	$(0,2 - 3) \times 10^{-2}$	$(0,2-2) \times 10^{-5}$
Fluide supercritique P = P _c , T = T _c	0,2 - 0,5	$(1-3) \times 10^{-4}$	$0,7 \times 10^{-3}$
P = 4 P _c , T = T _c	0,4 - 0,9	$(3-9) \times 10^{-4}$	$0,2 \times 10^{-3}$

L'examen de ce tableau montre en effet que la densité du " F S C " relativement élevée et voisine de celle des liquides lui confère un bon pouvoir solvant. Par ailleurs, sa viscosité du même ordre de grandeur que celle des gaz, et sa diffusivité intermédiaire entre celle des liquides et des gaz lui permettent de posséder un pouvoir appréciable de pénétration dans les mélanges de solutés.

Ainsi les caractéristiques de transfert de masse se trouvent être plus favorables pour les " F S C " que pour les solvants liquides.

De plus, il est possible de faire varier très fortement la masse volumique du " F S C " ainsi que son pouvoir solvant, par exemple, par une détente isotherme comme il est indiqué sur la figure 2 (4) (D' \longrightarrow A', pour $T_r = 1,1$) représentant la variation de la masse volumique réduite du CO_2 pur en fonction de ses coordonnées réduites ($T_r = T/T_c$; $P_r = P/P_c$).

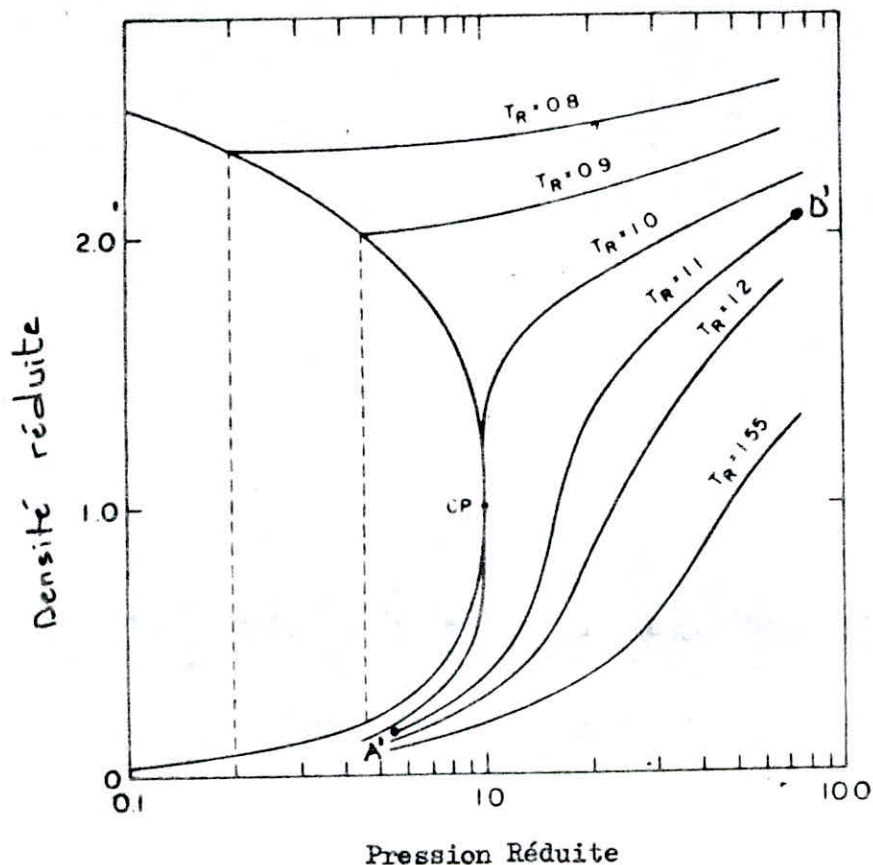


Figure 2 : Variation de la masse volumique réduite du corps pur (ici CO_2) en fonction de ses coordonnées réduites .

Parmi les solvants supercritiques , pouvant intervenir dans les procédés d'extraction, notre choix s'est porté sur le gaz carbonique CO_2 et ce pour diverses raisons. En effet, le CO_2 est abondant, inerte, ininflammable, peu onéreux pour un degré de pureté élevé et présente enfin des caractéristiques critiques et plus particulièrement de température peu élevées.

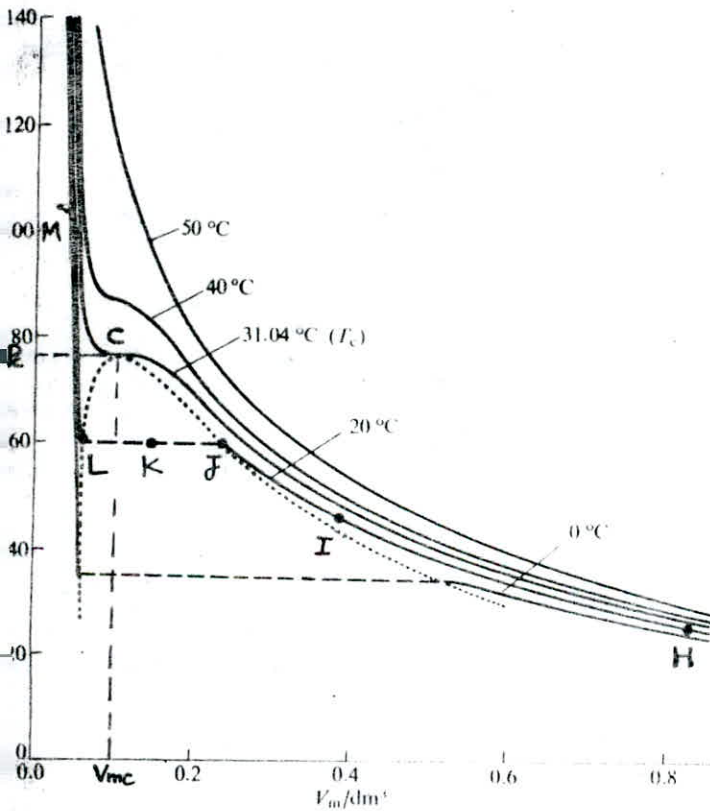
Aussi, présenterons - nous dans un premier temps, les propriétés physico-chimiques du CO_2 avant d'aborder l'étude de l'extraction proprement dite par " F S C " et l'influence de divers paramètres sur le procédé ainsi que des exemples d'application d'extraction par CO_2 super-critique/liquide.

II - PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DU DIOXYDE DE CARBONE CO_2 :

L'existence de forces intermoléculaires dans un gaz réel rend possible sa liquéfaction et son comportement devient imparfait. C'est le cas précisément du dioxyde de carbone CO_2 dont nous présentons les principales propriétés physico-chimiques à savoir, ses isothermes (P, V), son diagramme de phases (P, T) et son pouvoir solvant.

II.1 - Isothermes (P, V) du dioxyde de carbone CO_2

En comprimant le dioxyde de carbone CO_2 et ce, à différentes températures constantes, son volume diminue et suit l'allure de l'une des isothermes portées sur la figure 3 ci-dessous (5).



Sur cette figure 3, nous pouvons distinguer deux types d'isothermes. En effet, au-dessus de $31,04^\circ \text{C}$ (T_c), les courbes sont typiques d'un gaz " permanent ", gaz pour lequel aucune liquéfaction ne semble possible, quelle que soit la pression exercée.

Par contre, aux températures inférieures, chaque courbe comprend une partie horizontale.

Examinons l'isotherme à 20°C .

Lorsqu'on comprime le dioxyde de carbone CO_2 dans la gamme HIJ il se comporte normalement, son volume diminue.

Figure 3 : Isothermes expérimentales du dioxyde de carbone CO_2 .

Au point J il commence à se liquéfier, et le domaine J K L représente les conditions dans lesquelles le gaz et le liquide coexistent à l'équilibre.

La pression correspondant à cette portion J K L est appelée pression de vapeur saturante du liquide à la température de l'expérience. Au point L, la liquéfaction est complète et totale; le liquide étant peu compressible, la courbe P - V devient presque verticale (ligne LM).

L'isotherme à la température T_c joue un rôle très particulier dans la théorie des états de la matière.

En effet, en comprimant le gaz exactement à la température T_c , le point de début de condensation et celui où tout le gaz est transformé en liquide correspondent au même volume molaire V_{mc} ; il n'y a donc pas apparition d'une surface de séparation entre les deux phases. A cette température critique T_c , la phase gazeuse et la phase liquide sont continues et on ne peut point distinguer une partie de l'échantillon qu'on appellerait liquide et une autre partie qu'on appellerait gaz.

L'ensemble des trois valeurs P_c , V_{mc} et T_c constituent les constantes critiques caractéristiques du dioxyde de carbone CO_2 .

$$P_c = 72,8 \text{ atm}; \quad T_c = 304,2 \text{ K} \quad \text{et} \quad V_{mc} = 94,0 \text{ Cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Au delà du point critique ($T > T_c$ et $P > P_c$) un seul état existe, le fluide est dit supercritique.

A présent, examinons le diagramme de phases (P, T) du dioxyde de carbone CO_2 .

II. 2 - Diagramme de phases (P, T) du dioxyde de carbone CO₂

L'examen du diagramme de phases (P, T) du CO₂ porté sur la figure 4, montre quelques caractéristiques physiques intéressantes.

Parmi ces caractéristiques, notons tout d'abord, l'existence du point triple où coexistent simultanément les trois états solide-liquide-gaz, avec pour coordonnées $P = 5,11$ atm et $T = 216,8$ K.

Nous pouvons également relever la pente de la frontière solide-liquide qui indique que le point de fusion augmente quand la pression augmente (6). On remarque aussi que sous une pression de 1 atm, il

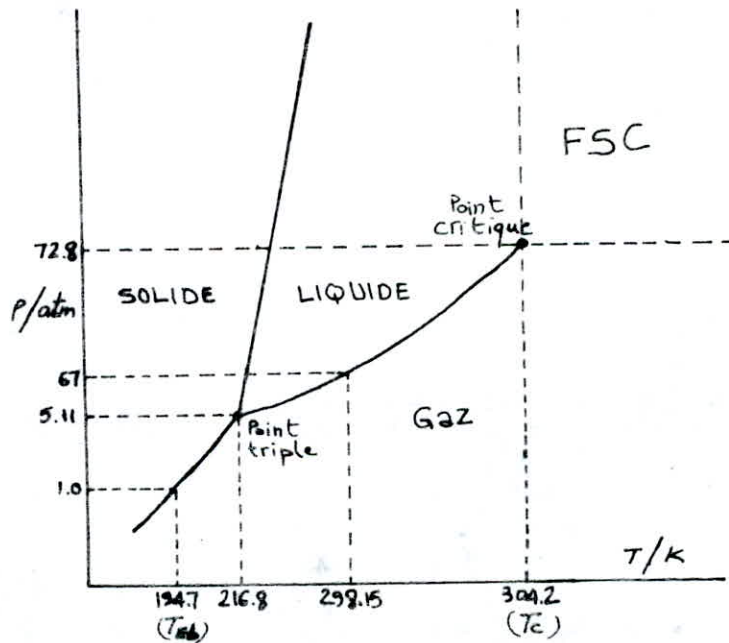


Figure 4: Diagramme de phases (P, T) du CO₂

ne peut y avoir d'équilibre liquide-vapeur et ce, quelle que soit la température; cela signifie que le CO₂ se sublime lorsqu'il est exposé à l'air

libre. Pour obtenir du CO_2 liquide il faudra donc exercer une pression supérieure à 5,11 atm. Notons que les bouteilles de CO_2 contiennent en général du liquide, à la température ambiante cela impliquerait une pression de 67 atm.

Lorsque la vapeur s'échappe en jet, elle se refroidit selon l'effet Joule - Thomson, mais arrivant à une pression de 1 atm, elle se condense en un solide finement divisé, ou neige carbonique.

Remarquons enfin qu'au delà du point critique, le CO_2 devient fluide supercritique (FSC).

II.3 - Le dioxyde de carbone CO_2 en tant que solvant :

Le dioxyde de carbone CO_2 possède certaines caractéristiques qui le rendent convenable pour être utilisé en tant que solvant. Nous avons résumé dans le tableau II (7) suivant ses propriétés solvatantes.

Tableau II : Propriétés solvatantes du CO₂

Equilibre de phases

Bon solvant pour plusieurs matières organiques, solubilité mutuelle avec l'eau relativement faible, volatilité élevée relativement aux matières organiques extraites.

Propriétés rhéologiques

Faible viscosité
coefficients de diffusion élevés

Propriétés thermodynamiques

Point critique accessible
Faible enthalpie de vaporisation

Sécurité

Non toxique
inflammable
Ne cause pas de dégâts à l'environnement.
Ne donne pas de résidus toxiques et ne laisse aucune note dans les extraits.

Economie

Faible coût
Approvisionnement facile.

Le dioxyde de carbone CO_2 est complètement miscible avec les composés oxygénés et les hydrocarbures à faible poids moléculaire. Sa faible solubilité mutuelle avec l'eau le rend utilisable comme solvant pour extraire les matières organiques, tout en produisant un extrait fortement enrichi en matières organiques.

Sa plus grande volatilité vis à vis des matières organiques qu'il extrait facilitera sa séparation et son recyclage. Par ailleurs, ses propriétés rhéologiques, faible viscosité, coefficients de diffusion élevés alliées à sa faible chaleur de vaporisation et à son point critique facilement accessible avec des équipements et des procédés technologiques bien établis lui confèrent la qualité d'un bon solvant (7) (8).

En outre, d'un point de vue pratique, il n'est pas inflammable, pas toxique et de surcoût il est disponible en grande quantité et à bas prix.

A ce stade, il convient peut être de définir la région (PVT) présentant les propriétés solvatantes intéressantes pour chaque fluide en terme de pression réduite P_r , température réduite T_r , et densité réduite ρ_r , comme le montre la figure 5 (7) (9).

En effet, le régime supercritique est celui au dessus de $P_r = 1,0$ et de l'isotherme $T_r = 1,0$.

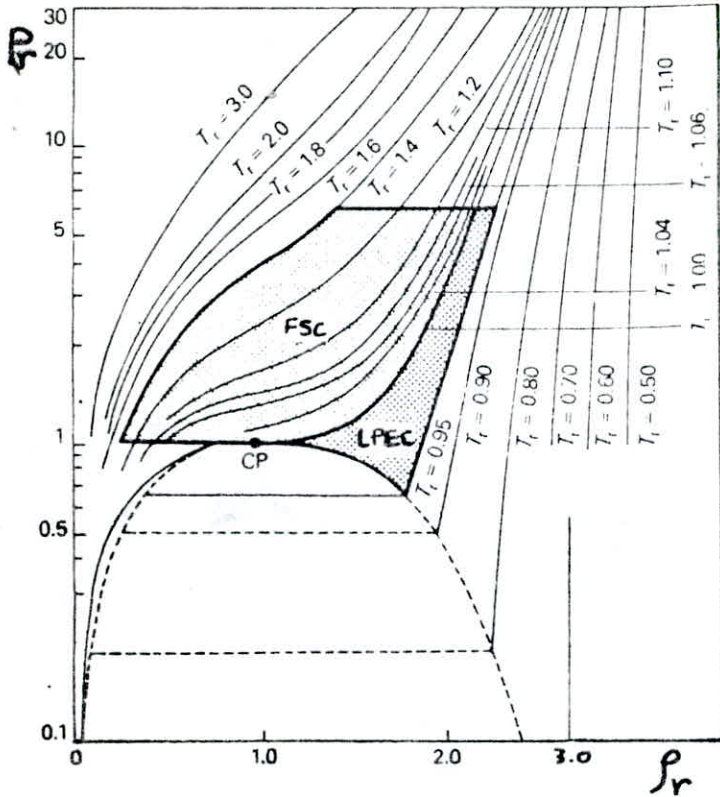


Figure 5 : Diagramme pression réduite
 P_r - densité réduite ρ_r

A des pressions P_r au dessus de 5 ou 6 les procédés deviennent économiquement non rentables vues les valeurs élevées de pressions impliquées. Enfin, à de faibles températures ambiantes T_r , les propriétés solvatantes, du CO_2 donc liquide, peuvent être défavorisées par abaissement de la température.

Ces propriétés physico-chimiques du dioxyde de carbone CO_2 présentées, examinons de manière approfondie l'extraction par fluide supercritique (E.F.S), en décrivant le phénomène physique mis en jeu et les paramètres y intervenant.

Quant à la région située au dessus de $T_r = 0,95$, elle peut être définie comme liquide proche de l'état critique (L. P. E. C). Il est certainement entendu qu'il y a continuité entre ces régions aussi la sélection de températures et de pressions appropriées à l'intérieur de ces domaines pour une extraction donnée, relève souvent de l'empirisme.

A des valeurs élevées de température T_r , la densité du fluide peut être réduite à un point où les propriétés solvatantes ne sont plus favorables.

III - EXTRACTION PAR FLUIDE SUPERCRITIQUE (E.F.S) : DESCRIPTION DU PHENOMENE PHYSIQUE

En premier lieu, nous donnerons une description qualitative des équilibres de phases en précisant les diverses catégories ou types rencontrés de mélanges binaires.

Nous reprendrons également quelques aspects thermodynamiques et rhéologiques de cette extraction par fluide supercritique, ainsi que l'étude de la solubilité et de l'addition d'un co-solvant.

III.1 - Description qualitative des équilibres de phases

L'approche expérimentale de l'extraction de mélanges par fluides supercritiques (E.F.S) est rendue extrêmement difficile par la complexité du comportement thermodynamique au voisinage et au-delà des points critiques de leurs constituants.

Bien que les procédés d'extraction par fluides supercritiques intéressant l'industrie chimique vont surtout concerner des mélanges à plusieurs composés, les caractéristiques essentielles du comportement des équilibres de phases pour de tels systèmes, à des pressions élevées, peuvent être bien illustrées en ne considérant que des mélanges binaires.

Les comportements des équilibres de phases aux pressions élevées, pour des systèmes à deux composés, sont caractérisés par des diagrammes de phases (P.T) obtenus à partir d'observations expérimentales ou de modèles thermodynamiques, tels que les équations d'état.

De tels systèmes binaires montrent cependant une grande variété de comportements. En effet, certains systèmes ont une simple région de coexistence de phases (ex : liquide - vapeur), d'autres présentent des azéotropes et des régions isolées de non miscibilité liquide - liquide. Aussi une classification de ces systèmes s'imposait.

Cette dernière utilise soit les projections (P - T) des courbes critiques des mélanges et celles des équilibres triphasiques, soit l'équation d'état de Van der Waals comme modèle thermodynamique. Cette classification a conduit à établir six catégories générales de projections (P - T) pour les mélanges binaires.

Examinons donc chacune de ces six catégories générales tout en étant par un exemple chacune d'entre elles.

A - Diagrammes de phases (P-T) de mélanges binaires de type I :

Les systèmes binaires les plus simples que l'on peut rencontrer donnent un diagramme de phases (P, T) du type I représenté sur la figure 6 - a (10) et caractéristique de mélanges tels que CO₂ + n-butane donné en figure 6 - b - (4).

Sur cette figure et sur celles qui vont suivre décrivant chacun des six types, nous avons représenté les lieux géométriques des points critiques des mélanges (C₁ et C₂ étant ceux des composés purs), par des lignes en pointillés (- - -); en revanche, les lignes pleines (—) représentent les courbes de pression de vapeur des composés purs 1 et 2, et les lignes discontinues mixtes (— . —) leurs courbes d'équilibres triphasiques (L L G) —.

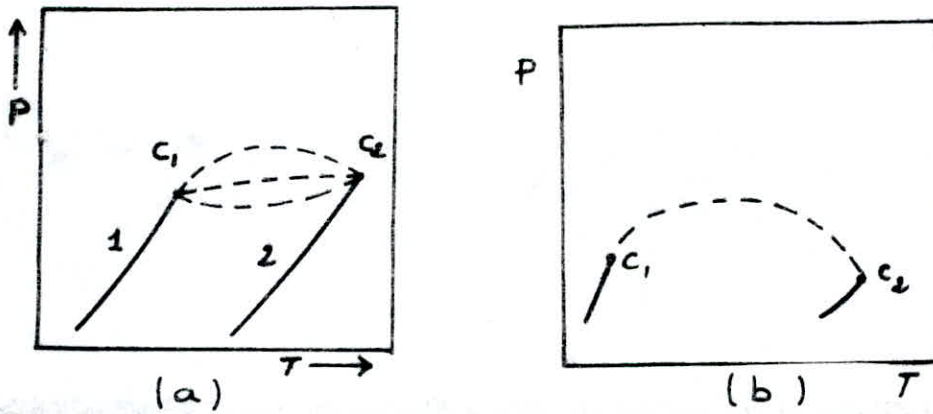


Figure 6 - a - Diagramme général de phases (P - T) du type I

b - Exemple de systèmes binaires du type I : système CO_2 (1) + n - Butane (2)

L'examen de cette figure 6 montre une continuité du lieu des points critiques du mélange entre G_1 et C_2 des composés purs.

Habituellement, les systèmes binaires appartenant à ce type I sont composés de molécules de même polarité ayant approximativement les mêmes dimensions. C'est le cas des mélanges méthane - propane, benzène - toluène et CO_2 - n - butane.

Afin d'expliciter d'avantage ce type I de mélanges binaires nous avons représenté sur la figure 7, le diagramme (P - T - X) correspondant, en trois dimensions.

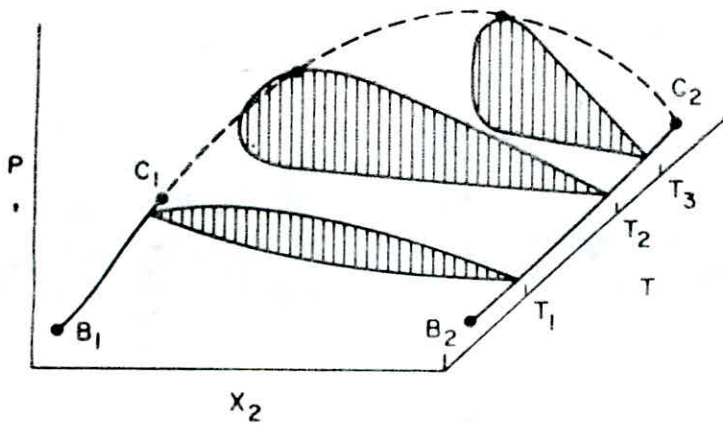


Figure 7 = Diagramme de phases tri-dimensionnel (P-T-x) de mélanges binaires de type I.

Les lignes $B_1 C_1$ et $B_2 C_2$ se trouvant respectivement dans les plans $X_2 = 0$ et $X_1 = 0$, représentent les courbes de pression de vapeur des composés purs 1 et 2, se terminant aux points critiques C_1 et C_2 .

La ligne en pointillés représente le lieu géométrique des points critiques des mélanges de composition variable X_2 .

Quant aux courbes délimitant les régions hachurées, elles correspondent au graphes (P - Composition) de mélanges binaires à températures constantes, et caractéristiques des équilibres de phases liquide - vapeur.

Nous avons à cet effet, représenté sur la figure 8 (2) suivante, les diagrammes (P - composition) à deux températures T_1 (a) et T_2 (b) pour le système binaire de type I.

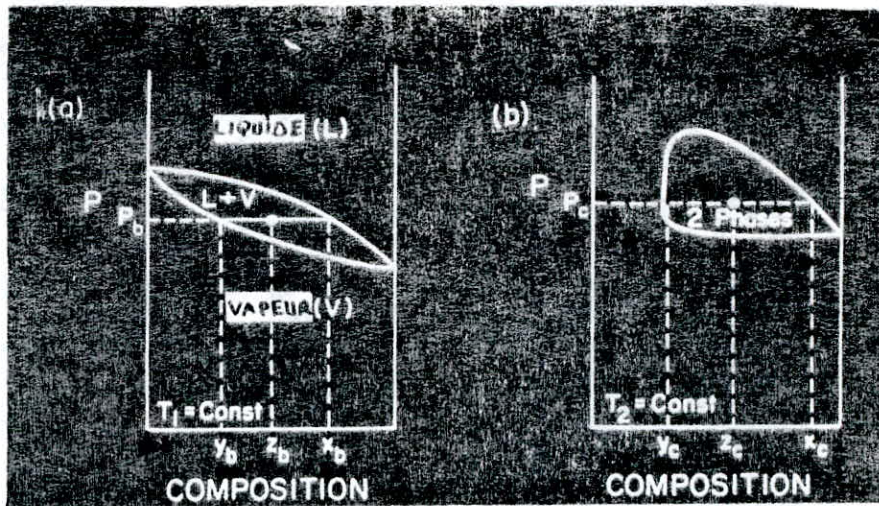


Figure 8 : Diagrammes (P - Composition) de mélanges binaires de type I.

- a - à température T_1 subcritique
- b - à température $T_2 > T_{C1}$

La figure 8 - a montre qu'à une température subcritique T_1 , un mélange de composition totale Z_b , est formé d'une phase liquide de composition X_b et d'une phase vapeur Y_b . En revanche, à une température T_2 supérieure à la température critique (T_{C1}) du composé (1) le plus volatil mais toutefois inférieure à celle du composé (2) le moins volatil (T_{C2}).

La figure 8 - b - montre l'existence d'une région biphasique fluide supercritique liquide sous forme de boucle.

Aussi, un mélange de composition totale Z_c se scinde en deux phases, une phase liquide de composition X_c et une phase supercritique de composition Y_c .

B - Diagramme de phases (P - T) de mélanges binaires de type II :

Quand la différence de polarité des composés 1 et 2 du mélange augmente ou encore, quand les dimensions de leurs molécules sont différentes, le système binaire se classe dans la catégorie du type II. Son diagramme de phases (P - T) est représenté sur les figures 9 - a et 9 - b ci-dessous.

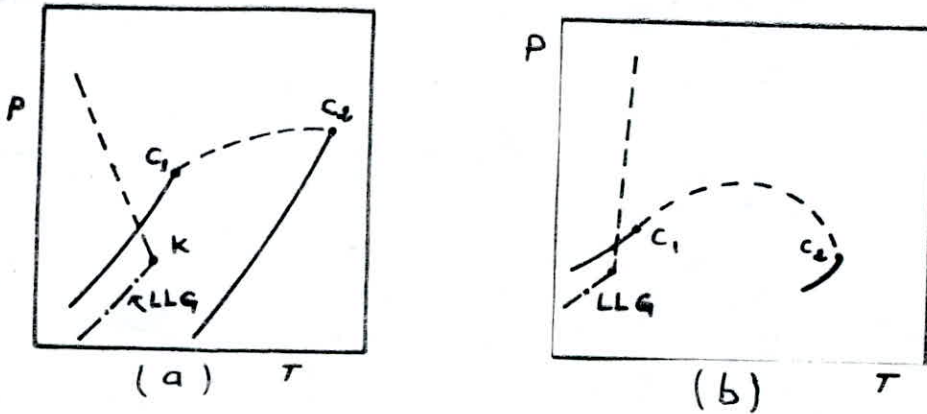
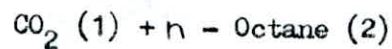


Figure 9 = a - Diagramme général de phases (P - T) du type II

b - Exemple de systèmes binaires de type II :



Nous constatons dans ces figures, la continuité de nouveau du lieu des points critiques de ce mélange entre C1 et C2, mais contrairement au type I, ce système II montre une région de non miscibilité liquide-liquide. Aux basses températures, une seconde courbe critique (également en pointillés), et distincte existe pour les équilibres L - L.

La limite inférieure de cette deuxième courbe critique est l'intersection de la ligne d'équilibre triphasique L L G (ou coexistent deux phases liquides et une phase gazeuse) avec le point critique final supérieur K du mélange.

La limite supérieure non indiquée sur la figure 9, sera l'intersection de la ligne d'équilibre triphasique S L L aux hautes pressions, avec le point critique final inférieur du mélange. Comme exemple de ce type II, on peut citer le mélange ammoniac - Toluène.

C - Diagramme de phases (P - T) de mélanges binaires de type III :

L'accroissement grandissant des différences de polarité et/ou des dimensions moléculaires des constituants 1 et 2 du mélange conduit au système classé type III.

Nous remarquons, comme le montrent les figures 10 - a et 10 - b une discontinuité de la courbe, lieu des points critiques du mélange, entre C1 et C2.

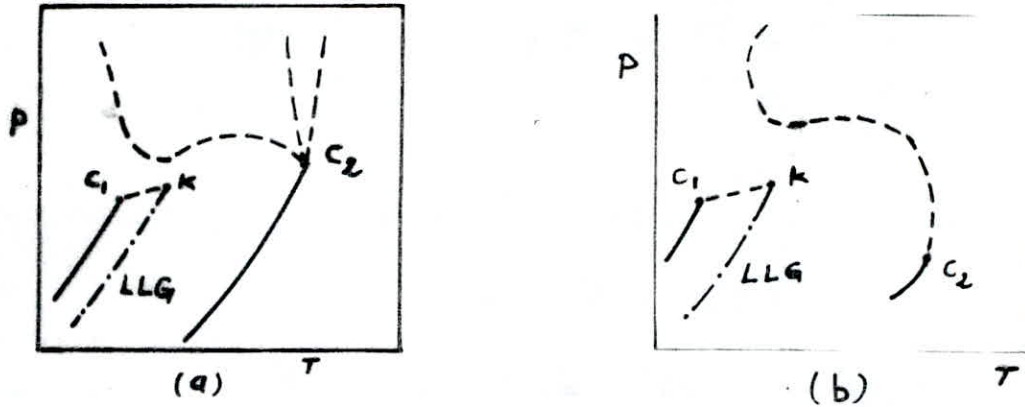
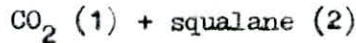


Figure 10 - a - Diagramme général de phases (P - T) du type III

b - exemple de systèmes binaires de TYPE III :



En effet, une branche allant du point critique C_1 du composé le plus volatil rencontre au point K la courbe d'équilibre triphasique $L L G$.

Une autre branche partant du point critique C_2 augmente vers les hautes pressions en passant par une température maximum et une température minimum. Parmi les exemples de ce type III, nous pouvons citer outre le CO_2 -squalane, les mélanges binaires suivants : méthane - H_2S ; CO_2 -hexadécane et CO_2 -eau .

Afin d'explicitier le comportement de tels mélanges de type III, les figures 11 (a, b, c, d) montrent d'une part, le diagramme (P - T - x) tridimensionnel (a) ainsi qu'une projection (P - T) (b) et d'autre part deux projections (P + composition) aux températures respectivement sub-critiques T_1 et T_2 (c et d) . Nous voyons donc sur les figures 11 - a et 11 - b, que le lieu géométrique des points critiques du mélange est formé de deux branches. Une branche partant du point critique C_2 passe par une température minimum, puis augmente vers les hautes températures et pressions.

L'autre branche part du point critique C1 et se termine au point critique final supérieur K du mélange.

Les trois lignes discontinues mixtes passant par les points A1 , A2 et A3 représentent les courbes où coexistent trois phases L L G (liquides - gaz) en équilibre, en fonction de T et P, le point K représentant le point critique final supérieur pour chacune de ces phases liquides ou gazeuse.

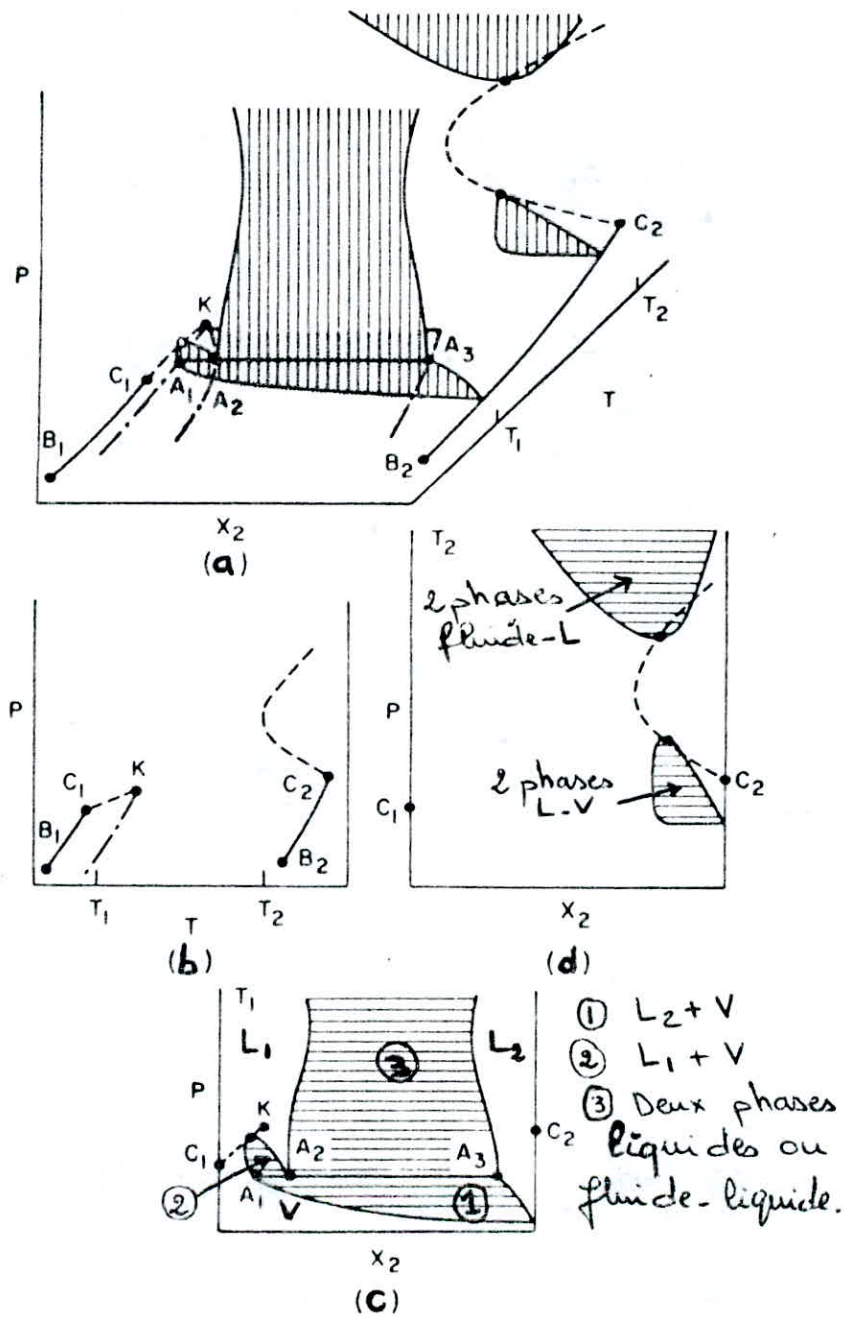


Figure 11 : Mélanges binaires de type III

- a - Diagramme de phases tridimensionnel (P - T - x)
 b - Diagramme de phases (P - T)
 c - Diagramme (P - composition) à température T_1 subcritique
 d - Diagramme (P - Composition) à température $T_2 > T_{c1}$

Quant à la figure 11 - C , le diagramme (P - Composition) à la température subcritique T1 montre trois régions 1, 2 et 3 où^{co} existent deux phases en équilibre aux pressions inférieures à celle de la courbe d'équilibre triphasique L L G (ligne A2 A2 A3), on observe une région ① biphasique liquide - vapeur en équilibre .

Aux pressions plus élevées, deux autres régions où coexistent deux phases en équilibre sont observées : région ② liquide-vapeur et région ③ liquide ou fluide - liquide, selon la composition du mélange.

De la ^{même} manière, la figure 11 - d montre le diagramme (P - composition) caractéristique de ce type III, à une température T2 telle que $TC1 < T2 < TC2$.

Nous remarquons deux zones biphasiques en équilibre, l'une liquide-vapeur aux basses pressions et l'autre fluide-liquide aux hautes pressions.

Ces deux régions sont séparées, aux pressions intermédiaires, par une région où les deux composés sont complètement miscibles, en toutes proportions.

D - DIAGRAMME DE PHASES (P - T) DE MELANGES BINAIRES DE TYPE IV :

Les mélanges binaires de type IV, donnent un diagramme (P - T) tel que représenté sur les figures 12 - a et 12 - b ci-dessous.

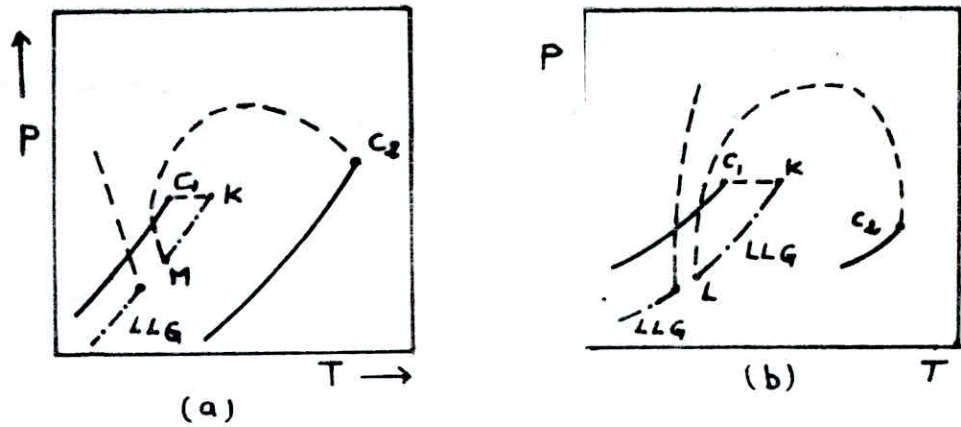


Figure 12 - a - Diagramme général de phases (P-T) du type IV

b - Exemple de systèmes binaires du type IV

CO_2 (1) + nitrobenzène (2).

Ce diagramme (P - Composition) présente trois lieux des points critiques du mélange. La première courbe critique va du point C2 et aboutit au point critique final le plus bas M, la seconde venant de C1 se termine au point critique final le plus élevé K comme dans le type III.

Enfin la courbe critique similaire à celle décrite dans le type II s'observe aux basses températures, démontrant l'existence d'une courbe d'équilibre liquide - liquide.

L'exemple caractérisant ce système binaire de type IV est celui du CO₂ - nitrobenzène.

E - Diagrammes de phases (P - T) de mélanges binaires de type V

Le diagramme (P - T) des figures 13 - a et 13 - b ci-dessous est similaire à celui décrit dans la catégorie précédente type IV. Cependant l'on notera l'absence de la courbe d'équilibre liquide-liquide au dessous de la température du point critique final le plus bas M, c'est à dire qu'au

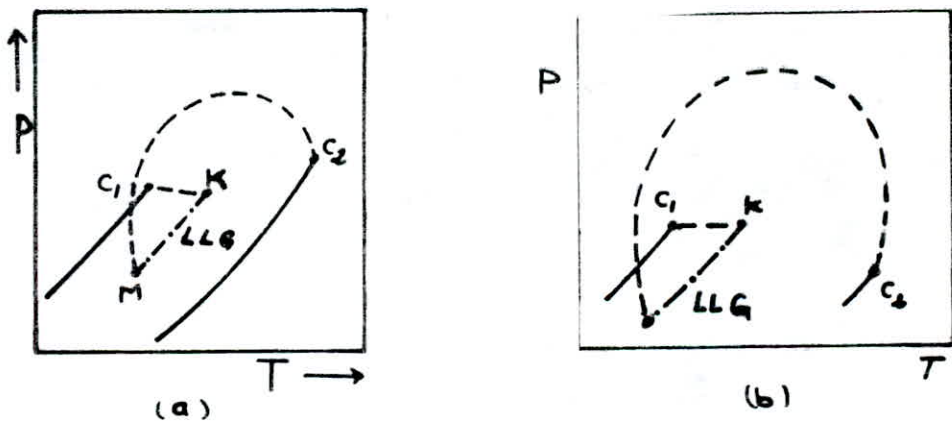


Figure 13 - a - Diagramme général de phases (P-T) du type V
 b - Exemple de systèmes binaires de type V :
 C_2H_6 (1) + Ethanol (2)

dessous de cette température, les liquides sont miscibles en toutes proportions. La courbe d'équilibres triphasiques souvent très courte permet de rapprocher le comportement de phases de celui décrit pour le type I,

Entre autres exemples de systèmes binaires de type V, on peut citer propane - huiles lubrifiantes, méthane - hexane, hydrocarbures - polymères et éthane - éthanol.

F - Diagramme de phases (P - T) de mélanges binaires de type VI.

Nous avons représenté sur la figure 14 le diagramme (P - T) correspondant au type VI.

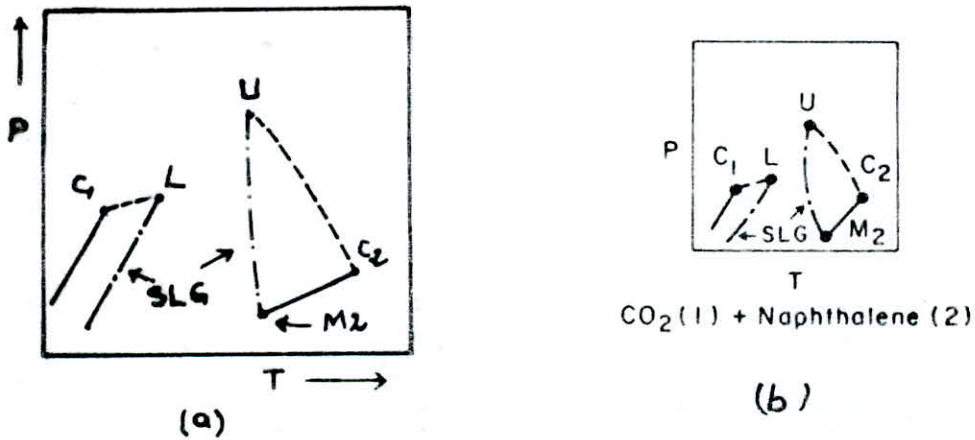


Figure 14 - a - Diagramme général de phases (P - T) du type VI

b - Exemple de systèmes binaires de type VI

CO₂ (1) + Naphtalène (2)

L'examen de cette figure 14 amène les remarques suivantes.

La température M_2 du point triple de l'un des composés purs (2) est nettement supérieure à celle du point critique du second composé (1).

La courbe critique des équilibres liquide-vapeur est interrompue par deux lignes d'équilibre triphasique S L G l'une au point critique final supérieur U et l'autre au point critique final inférieur L. Dans le domaine de températures comprises entre U et L existe un équilibre solide - fluide, allant jusqu'aux très hautes pressions.

L'accroissement des solubilités dans les fluides supercritiques et l'influence des phénomènes critiques sur le comportement de la solubilité peuvent être examinés en considérant le diagramme tridimensionnel (P-T-x), ou mieux encore la projection (P - T) correspondante et les diagrammes isothermes (P - x) tels que représentés sur la figure 15 qui décrivent le comportement des équilibres de phases.

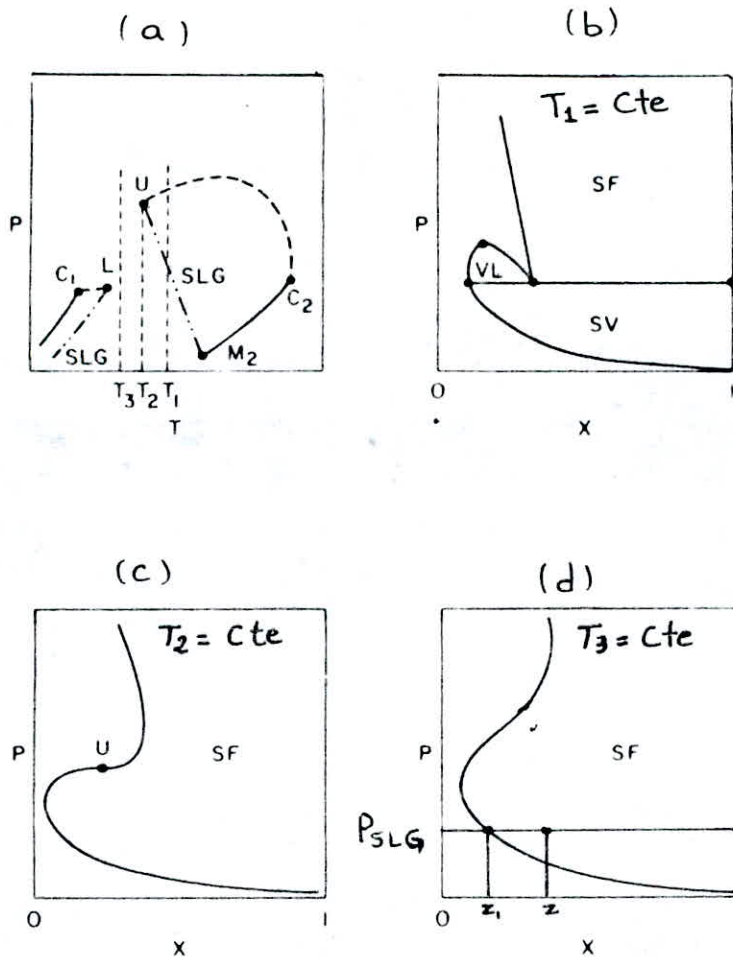


Figure 15 : Diagrammes de phases de mélanges binaires du type VI :

- a - projection (P - T); b - c et d - projections isothermes (P-x) pour un mélange dans lequel la température triple M_2 du composé 2 est supérieure à la température critique du composé (1).

Au voisinage de la température T_2 du point critique final supérieur U et à la température constante T_1 juste au dessus de T_2 , le diagramme (P-x) de la figure 15 - b montre une région d'équilibre solide vapeur (SV) à des pressions inférieures à la pression P_{SLG} de la courbe d'équilibre triphasique S L G .

La solubilité du composé supercritique CO₂ dans le solide est supposée être négligeable pour ce système, et par conséquent la phase solide a une composition de $X = 1$. A des pressions plus grandes que P_{SLG} , des équilibres vapeur - liquide (V L) ou solide - fluide (S F) peuvent exister selon la composition du mélange binaire.

Notons que la région d'équilibre liquide vapeur (L V) n'existe que dans un domaine restreint de pressions, comme indiqué sur la projection (P - X) de la figure 15 - b.

Cette région décroît au fur et à mesure que la température T₁ se rapproche de T₂ et peut éventuellement disparaître à T₂. En effet, la projection (P - X) à T₂ donnée sur la figure 15 - c montre que les phases liquides et gazeuses de la ligne d'équilibre triphasique SLG sont maintenant confondues en un seul et même point U, point critique final supérieur.

L'équilibre solide-fluide existe à toutes les pressions et la courbe de solubilité du solide possède une inflexion horizontale au point U.

La signification physique résulte de l'augmentation rapide de la solubilité du solide dans le fluide supercritique quand la pression augmente au voisinage du point critique final supérieur U;

A la température T₃, légèrement inférieure à T₂, la projection (P - x) donnée sur la figure 15 - d indique que la courbe de solubilité du solide présente encore une appréciable courbure, ceci résultant de l'influence du point critique final supérieur U. Par conséquent, une augmentation significative de la solubilité peut être obtenue en augmentant la pression.

III.2 - QUELQUES ASPECTS THERMODYNAMIQUES ET RHEOLOGIQUES DE L'EXTRACTION PAR FLUIDE SUPERCRITIQUE

Dans ce qui suit nous considérerons quelques aspects théoriques de l'extraction par fluide supercritique dans le but d'améliorer la compréhension du phénomène.

Outre les équilibres de phases déjà décrits, le succès de l'extraction par fluide supercritique dépend généralement des propriétés physiques du mélange solvant/ Soluté (s) au voisinage de son point critique. Du point de vue séparation, sont à considérer les propriétés physiques du solvant pur et du mélange solvant / extrait. En particulier, la densité et les propriétés thermiques du solvant déterminent la capacité de charge et les caractéristiques de régénération de ce dernier, tandis que le potentiel chimique du mélange et ses propriétés rhéologiques fournissent la force motrice et régulent les taux de transfert de masse.

En outre, la nature chimique du solvant affecte considérablement la sélectivité dans le procédé de séparation.

Nous avons déjà vu également, dans le cas d'un solvant supercritique pur, que la densité est comparable, à celle des liquides (figure 5 p4) et que les diffusivités et que les diffusivités sont intermédiaires entre celles des gaz et des liquides.

Ces caractéristiques de diffusivité sont illustrées sur la figure 16 ci après.

Cette figure 16 montre les diffusivités types pouvant être attendues avec un solvant supercritique tel que le dioxyde de carbone CO₂, ainsi que celles des solvants liquides.

Ces courbes sont obtenues en utilisant l'équation de Stokes - Einstein qui permet d'atteindre les coefficients de diffusion de mélanges DAB (10) $D_{AB} = \frac{RT}{\eta_B \cdot r_A}$; ou

η_B est la viscosité du mélange, T la température et r_A le coefficient de résistance à la diffusion.

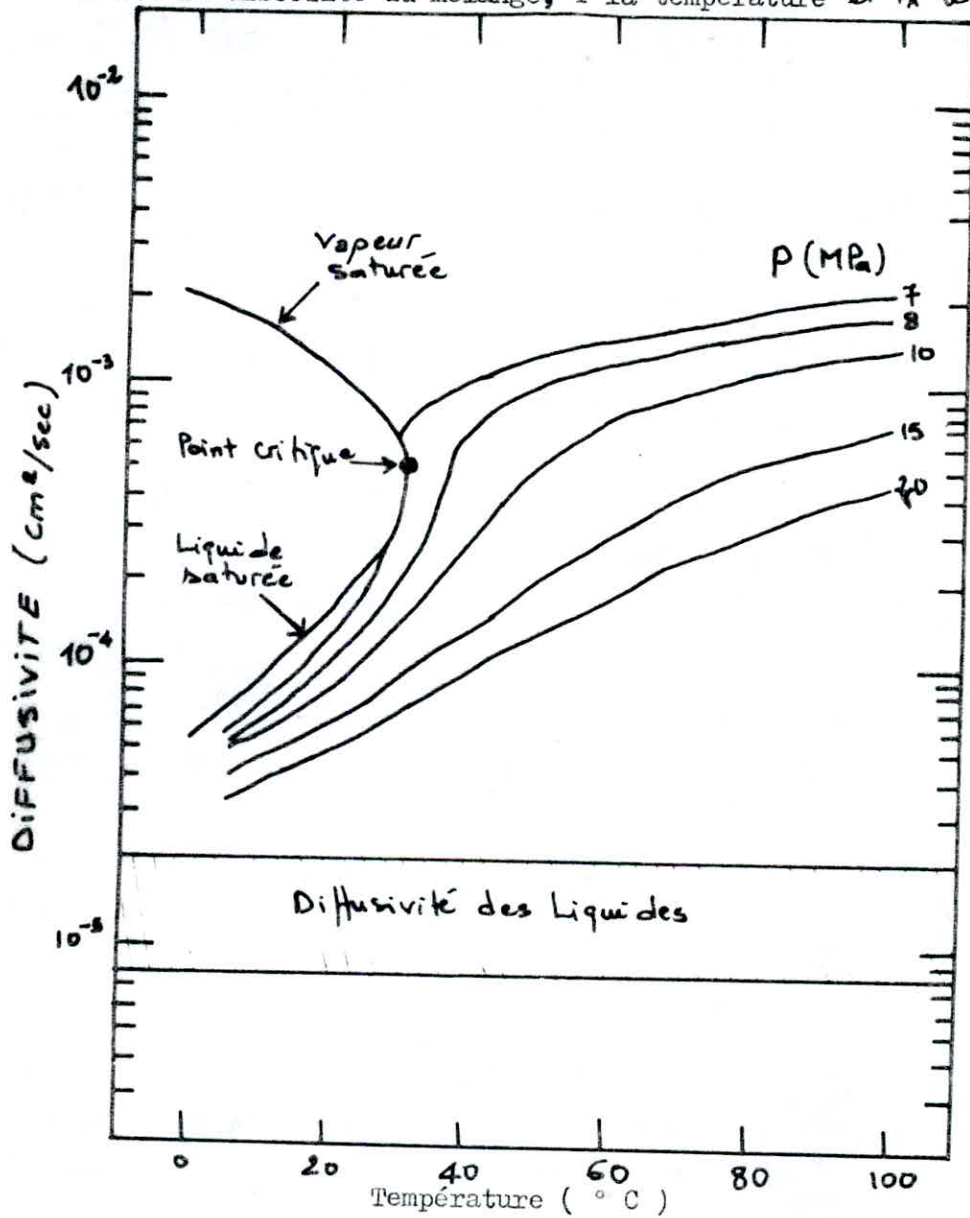


Figure 16 : Diffusivité d'un soluté dans le dioxyde de carbone CO₂ d'après l'équation de Stokes - Einstein.

Peu de données expérimentales relatives aux coefficients de diffusion des solutés existent, celles disponibles sont représentées sur les figures 17 et 18 (4) où sont portés respectivement les coefficients de diffusion et ceux sous forme réduite en fonction de la pression réduite des solvants pour les systèmes:

CO₂ - naphtalène, CO₂ - benzène et éthylène - naphtalène (figure 17).
et d'autres systèmes (figure 18).

Pour les basses pressions les données montrent que DAB est inversement proportionnel à la pression et au voisinage de la pression critique cette linéarité n'est plus observée.

Au dessus de la pression critique, DAB continue à diminuer quand la pression augmente.

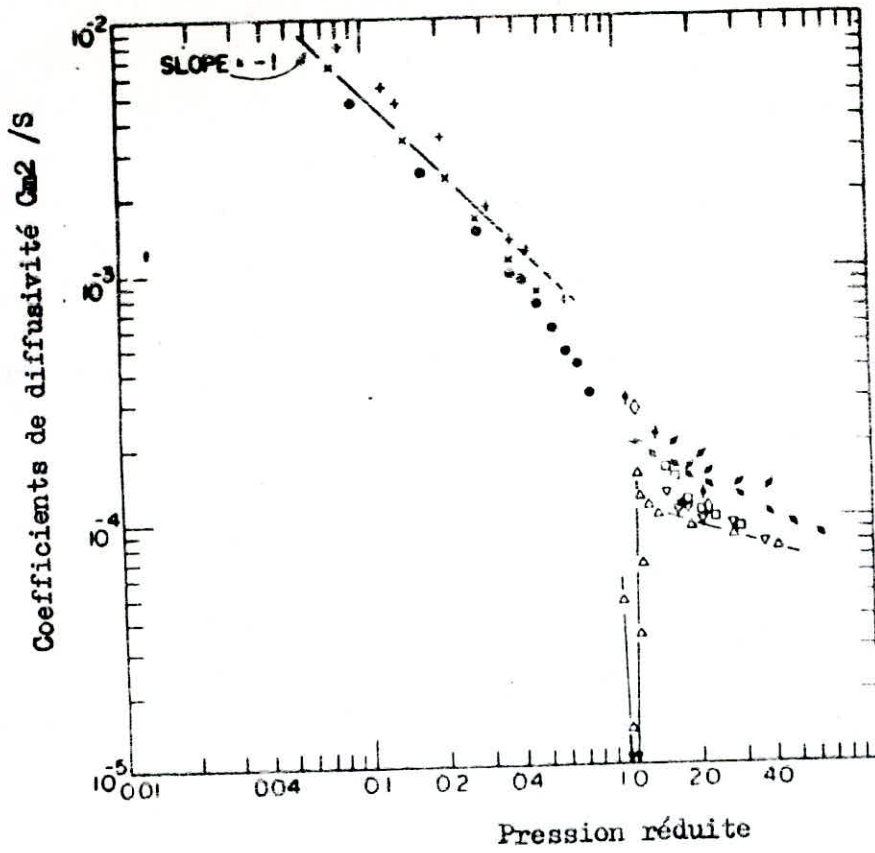


Figure 17 = Coefficients de diffusion dans les F S C

Légende

Symbole	T. °C	Système
•	20	CO ₂ -Naphthalene
x	30	
+	40	
Δ	35	CO ₂ -Naphthalene
▽	55	
/	12	Ethylene-Naphthalene
\\	35	
- - -	40	CO ₂ -Benzene
- - -	40	CO ₂ -Propylbenzene
◊	40	CO ₂ -1,2,3-Trimethylbenzene

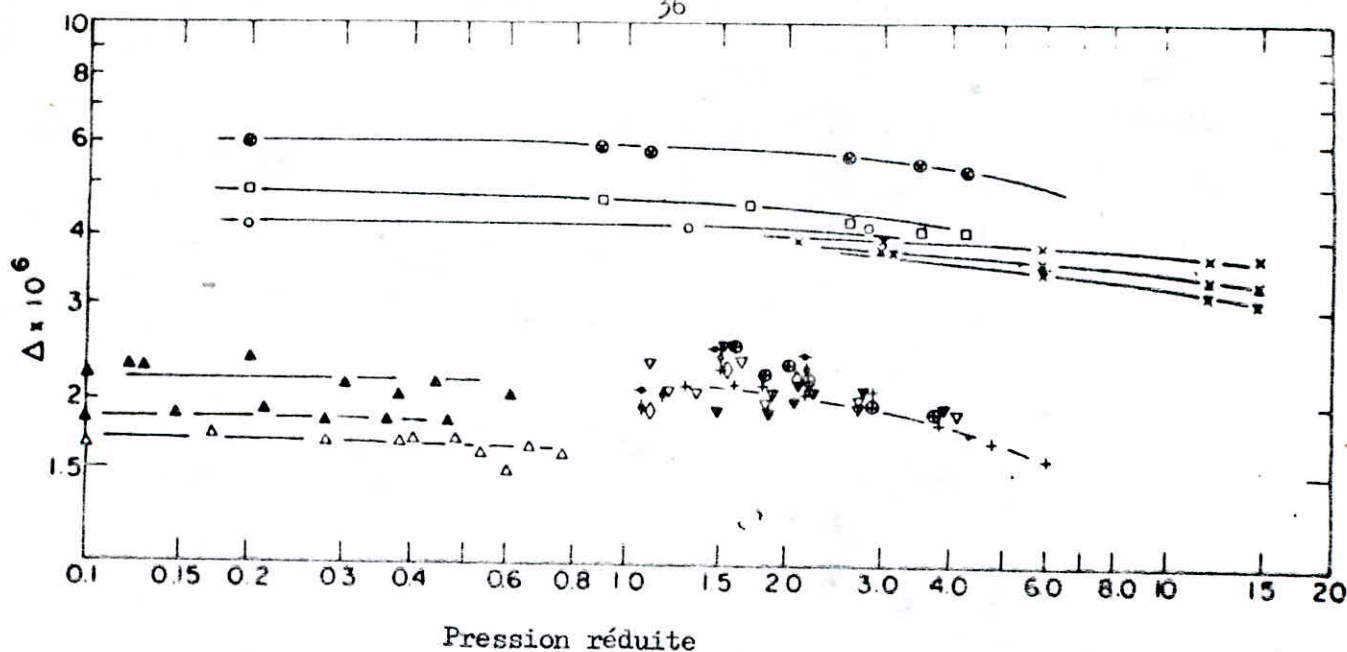


Figure 18 : Effet de la pression sur le coefficient de diffusion réduit.

Légende :

Symbole	Système	T_f
⊗	H ₂ -CH ₄	2.02
□	N ₂ -C ₂ H ₆	1.59
○	CH ₄ -CO ₂	1.34
x	CH ₄ -C ₂ H ₆	1.45
x		1.38
x		1.30
△	CO ₂ -Naphthalene	0.96
▲		1.0
▲		1.03
▼		1.01
▼		1.05
▼		1.08
+	Ethylene-Naphthalene	1.01
●		1.09
!	CO ₂ -Benzene	1.03
- - -	CO ₂ - <i>n</i> -Propylbenzene	1.03
◇	CO ₂ -1,2,3-Trimethylbenzene	1.03

La variation s'écrit approximativement selon la relation $D_{AB} \cdot \alpha \cdot P^{-1/2}$,
 le domaine des températures réduites montré sur la figure 17
 va de $Tr = 0.97$ à $Tr = 1.09$.

Aux plus hautes températures, D_{AB} devrait augmenter. Par ailleurs
 une intéressante discontinuité apparaît sur cette figure 17 pour
 le système CO_2 -naphtalène à $35^\circ C$. En effet, à une pression d'environ
 80 - 81 bar correspondant à une pression réduite Pr de 1.09, le
 point critique final inférieur est atteint, de ce fait, le coefficient
 de diffusion devient nul.

Près des points critiques finaux supérieurs de ces systèmes les coef-
 ficients de diffusion n'ont pas été reportés, mais selon la tendance
 générale des systèmes liquide-liquide près de leurs points critiques,
 il est attendu que ces coefficients de diffusion soient très petits
 dans cette région.

Sur la figure 18, les données de la figure 17 sont représentés cette
 fois avec des coefficients de diffusion binaires sous forme réduite
 à haute pression ainsi que d'autres systèmes.

Cette méthode de corrélation a été proposée par Tee et coll. (12) (13)

La diffusivité D est donnée par la relation :

$$\Delta = \frac{\rho \cdot D_{AB} \cdot (T_{CAB} / P_{CAB})^{2/3}}{[T_{CAB} (1/M_A + 1/M_B)]^{1/2}}$$

ou pour un mélange AB, ρ est la masse volumique en mole/cm³, D_{AB} le coef-
 ficient de diffusion en cm²/s, T_{CAB} la température critique égale à
 $(T_{CA} \cdot T_{CB})^{1/2}$ et P_{CAB} la pression critique;

$$T_{CAB} / P_{CAB} = \left[0.5 (T_{CA} / P_{CA})^{1/3} + 0.5 (T_{CB} / P_{CB})^{1/3} \right]^3$$

Dans les fluides supercritiques, la concentration d'un soluté est habituellement faible, aussi la masse volumique ρ peut être assimilée à la masse volumique du solvant pur.

On peut noter à partir de la figure 18, que le produit $\rho \cdot D_{AB}$ est essentiellement constant pour un système donné, à température donnée exception faite pour les hautes pressions.

La constance de ce produit $\rho \cdot D$ a été démontrée par plusieurs auteurs (14) (15).

En général, bien qu'il n'y ait que peu de données, il apparaît que les coefficients de diffusion D_{AB} de systèmes binaires dans le domaine supercritique se situent autour de 10^{-4} cm²/s pour des valeurs de pression réduite P_r comprise entre 1 et 5 et des températures réduites T_r allant de 1 à 1.2.

Ce coefficient D_{AB} est quelque peu intermédiaire entre celui observé pour des solutions liquides ($\sim 10^{-5}$ cm²/s) et des mélanges de gaz à basse pression ($\sim 10^{-1}$ cm²/s).

Interressons nous à présent à l'autre propriété rhéologique fondamentale, qu'est la viscosité dynamique .

Nous savons qu'aux pressions inférieures à la pression critique P_c , la viscosité η des gaz est essentiellement indépendante de la pression. Par contre, au delà de cette pression critique, ceci n'est plus vrai et la viscosité augmente avec la pression. Ces tendances sont illustrées sur la figure 19 représentant la variation de la viscosité du dioxyde de carbone CO₂ avec la pression.

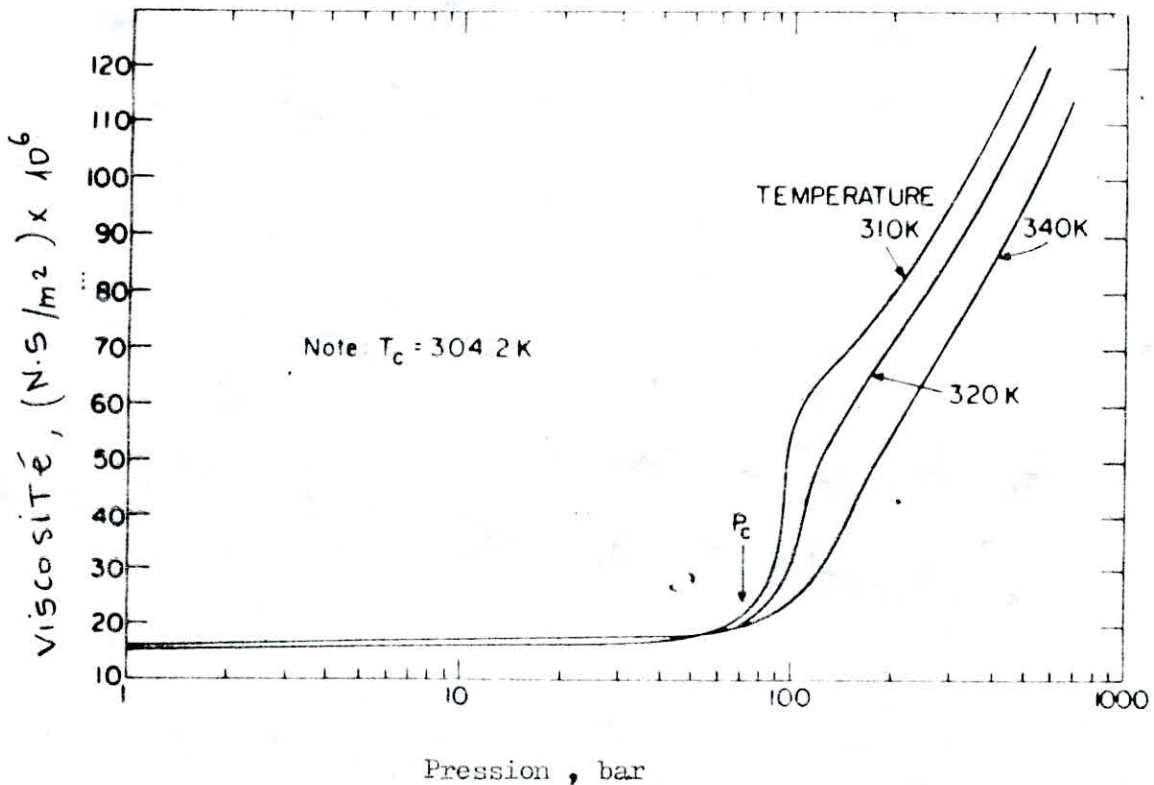


Figure 19 : Variation de la viscosité du CO_2 avec la pression.

Il est d'usage et plus commode, lors de l'étude des transferts de masse dans des fluides immobiles, de faire appel à l'invariant de similitude qu'est le nombre de Schmidt (Sc), afin de comparer les coefficients de transfert de quantité de mouvement (η/ρ) et de masse (D).

Aussi, le nombre de Schmidt Sc qui n'est autre que le rapport $\eta/\rho \cdot D$ est un paramètre important dans la plupart des corrélations de transferts de masse. Pour des solutions liquides aqueuses et organiques, le nombre de Schmidt est généralement de l'ordre de 10^3 , pour des mélanges de gaz à faible pression il avoisine l'unité.

Pour la diffusion de solutés dans les fluides supercritiques les nombres de Schmidt sont intermédiaires entre ces deux extrêmes.

En effet, à partir des figures 17 et 19, pour le CO₂ dans le domaine $1.0 < T_r < 1.3$ et $1.0 < Pr < 4$, les nombres de Schmidt prennent des valeurs de l'ordre de la dizaine (10).

Les propriétés thermodynamiques, et rhéologiques intéressantes du fluide supercritique lui confèrent un pouvoir solvant non des moindres, aussi étudierons nous la solubilité des solutés dans un tel fluide supercritique et plus particulièrement le dioxyde de carbone CO₂.

III.3 - ETUDE DE LA SOLUBILITE DES SOLUTES LORS DE L'EXTRACTION PAR FLUIDE SUPERCRITIQUE

La solubilité dans le fluide supercritique est un paramètre extrême^{d'une} importance. En effet, c'est cette propriété qui est mise à profit pour réaliser l'extraction par fluide supercritique ou liquide et plus particulièrement par le dioxyde de carbone CO₂.

Dans la plupart des cas, le pouvoir solvant d'un gaz, en l'occurrence CO₂ vis à vis de composés liquides ou solides augmente considérablement lorsque sa masse volumique s'accroît.

Aussi, comme souligné précédemment le passage du CO₂ de l'état gazeux à l'état supercritique s'accompagnant d'une variation importante de sa masse volumique conduit à une augmentation accrue de la solubilité d'une autre substance.

L'extraction par CO₂ supercritique ou liquide, comporte deux étapes essentielles. La première étape est l'étape d'extraction proprement dite ou l'on recherche une solubilité maximale du soluté dans le CO₂.

La seconde est l'étape de séparation où au contraire, cette solubilité doit être la plus faible possible afin de récupérer l'extrait dans sa totalité.

En outre, afin de fixer correctement les conditions de fonctionnement du procédé d'extraction par CO₂ supercritique ou liquide, il convient de bien connaître, d'une part, le comportement du soluté dans la phase

supercritique ou liquide, et d'autre part, l'évolution de sa solubilité et son état physique en fonction de la pression et de la température, ainsi que tous les autres paramètres influençant l'extraction, comme l'addition d'un modificateur de polarité.

III.3.1 - SOLUBILITE DES DIFFERENTES FAMILLES DE COMPOSES DANS LE CO₂ LIQUIDE ET SUPERCRITIQUE.

Les données disponibles en littérature sur la solubilité des composés organiques dans le CO₂ supercritique sont très limitées. Aussi, la solubilité des différents types de substances organiques dans le CO₂ liquide est quelques fois utilisée afin de prévoir leurs solubilités dans le CO₂ supercritique.

De telles informations peuvent en effet servir de références, puisque une matière soluble dans le CO₂ liquide est très rarement insoluble dans le CO₂ supercritique. Pour un certain nombre de composés organiques, les données de solubilité dans le CO₂ liquide sont reportées dans le tableau III ci dessous (16).

TABLEAU III : Solubilité de quelques composés organiques dans le dioxyde de carbone CO₂ à 22 - 24°C.

Composé	Solubilité (% pds)
n-heptane	miscible
n-dodecane	miscible
n-hexadecane	8
n-tétracosane	1-2
β -carotène	0.01-0.05
p-xylène	4-25(-46 to -16°C)
pentaméthylbenzène	17
biphényl	2
anthracène	<0.02
benzotrichlorure	2
méthanol	miscible
tert-butyl alcohol	miscible
7-tridécanol	11
p-benzoquinone	7
benzophénone	4
cholestéranone	1.5
méthyl benzoate	miscible
diéthyl phthalate	10
n-butyl hexadécanoate	3
N,N-diméthylaniline	miscible
aniline	3
diphénylamine	1
phénol	3
p-isopropylphénol	6
hydroquinone	<0.01
4-hydroxybiphényl	0.05
α -tocophérol	1
acetic acid	miscible
phenylacetic acid	<0.1
lauric acid	1
2,4-dinitrotoluène	24
2,4-dinitrochlorobenzène	11
dicyclohexyl-18-crown-6	1
glucose	0

Ces données fournissent une base approximative d'évaluation de la solubilité d'un composé donné dans le CO₂ supercritique.

Quelques constatations et remarques relatives à la solubilité des différentes familles de composés dans le CO₂ liquide et par extension dans le CO₂ supercritique peuvent être résumées comme suit (16) (17) (18) :

- . Les substances de poids moléculaires supérieur à 500 ont une solubilité limitée.
- . Les Aldéhydes, cétones, esters, alcools, éthers et halocarbones de faibles poids moléculaires sont solubles.
- . Les matières organiques polaires telles que les acides carboxyliques sont solubles si leur poids moléculaire est très faible. Les amides, urées, uréthanes et colorants manifestent une solubilité très limitée.
- . Les acides gras et leurs triglycérides montrent une faible solubilité, cependant , la mono-estérification augmente considérablement leur solubilité.
- . L'addition de groupements, polaires tels qu'hydroxyles, carboxyles ou azotés diminue généralement la solubilité du composé d'origine.
- . La solubilité a l'intérieur de séries homologues diminue avec l'augmentation du poids moléculaire.
- . Les alcaloïdes, les phénols et la majorité des composés de l'aniline manifestent une solubilité très limitée.
- . La chlorophylle, les caroténoïdes, les acides naturels de fruits et la majorité des sels organiques sont insolubles.

III.3.2 - Différents paramètres influençant la solubilité et par voie de conséquence l'extraction.

Parmi les paramètres influençant l'extraction, on notera particulièrement la pression et la température, sur la masse volumique du CO₂. A l'inverse des liquides incompressibles, la masse volumique du fluide supercritique peut varier considérablement en fonction de la pression et de la température, comme il est montré sur les figures 20.a et 20.b relatives au dioxyde de carbone CO₂. (19)

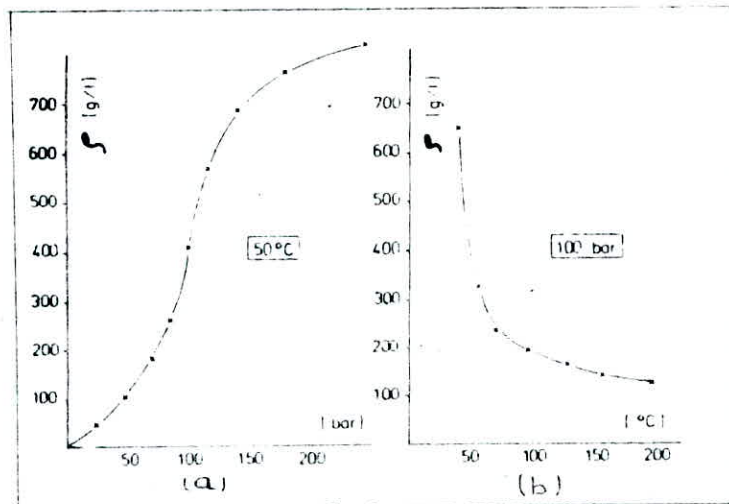


Figure 20 : Influence de la pression et de la température sur la masse volumique (P) du CO₂.

La figure 20 - a montre la variation de la masse volumique du CO₂ en fonction de la pression à une température constante de 50° C supérieure à la température critique (TC = 31° C).

Nous constatons une rapide augmentation de la masse volumique notamment au voisinage de la pression critique (Pc = 72,8 bar) et ce, jusqu'aux environs de 150 bar.

En revanche la figure 20 - b représentant la variation de la masse volumique du CO₂ en fonction de la température à une pression constante de 100 bar, montre que la masse volumique décroît rapidement quand la température augmente, particulièrement de 40 à 100°C.

Afin d'illustrer l'influence de ces deux paramètres, nous avons représenté sur la figure 21., le comportement typique de la solubilité du naphthalène dans le CO₂ en fonction de P et T simultanément (20)

L'examen de cette figure 21 conduit aux remarques suivantes :

* Plus la pression est grande, plus la solubilité augmente.

* La solubilité peut être réduite d'un facteur 10 en procédant soit à une baisse de pression, en isotherme à 35°C, de 80 à 70 atm, soit à une augmentation de la température de 33 à 43°C sous une pression de 80 atm.

* Selon la pression considérée la solubilité est une fonction soit croissante (chemin A) soit décroissante (chemin B) de la température.

Dans ce second cas, la solubilité est dite rétrograde. Celle-ci résulte de l'interaction de deux facteurs, d'une part, la masse volumique du solvant (CO₂) et d'autre part, la pression de vaporisation du composé dissous.

Ces zones de solubilité rétrograde sont fréquemment observées même pour d'autres systèmes.

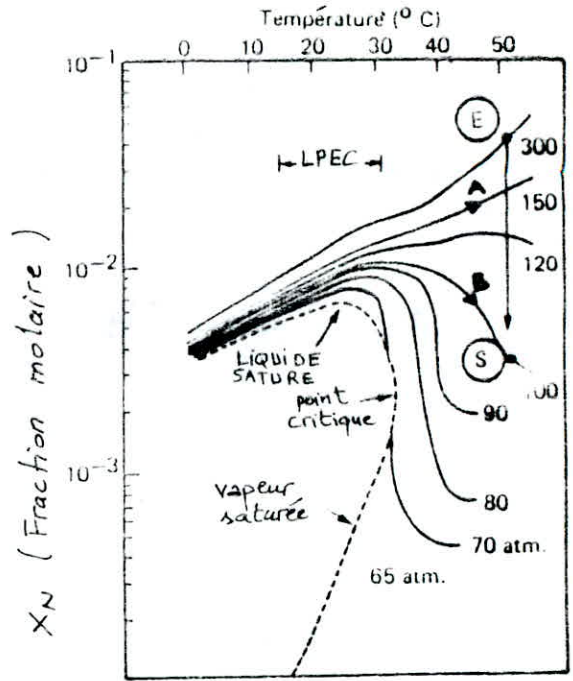
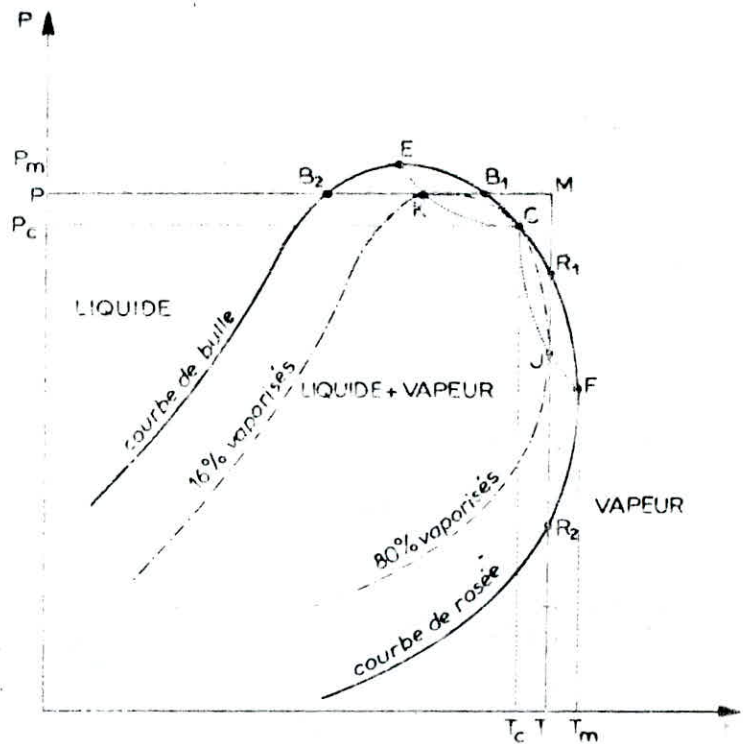


Figure 21 : solubilité du naphthalène dans le dioxyde de carbone CO₂.

III.3.3 - Solubilité rétrograde :

Considérons un mélange de composition donnée, binaire ou d'ordre supérieur. La représentation de son domaine de vaporisation sur le diagramme (P, T) correspond aux courbes de bulle et de rosée se raccordant au point critique C de la figure 22 (21).

Figure 22 :
Condensation
Rétrograde.



Les courbes d'iso-pourcentages vaporisés aboutissent tangentiellement en ce point C de coordonnées Pc et Tc, alors que le domaine de vaporisation admet une pression maximale Pm supérieure à Pc et une température maximale Tm supérieure à Tc. Examinons les deux transformations suivantes envisageables : détente isotherme et abaissement de température isobare.

a) Détente isotherme à la température T telle que ($T_c < T < T_m$)

Le point figuratif M du fluide descendant verticalement rencontre la courbe de rosée au point R_1 . On assiste donc à un phénomène curieux, puisqu'à température constante, un abaissement de pression provoque une condensation au lieu d'une vaporisation.

Si la pression continue à décroître, la phase liquide se développe, passe par un maximum en J , puis diminue jusqu'à s'annuler au point de rosée normal R_2 , où le fluide correspond alors à l'état de vapeur conventionnel.

Ce phénomène connu sous le nom de " condensation rétrograde ", provoque par la même une " solubilité rétrograde ". Dans l'intervalle de température ($T_c - T_m$), le lieu des points J à condensat maximal est la courbe CJF , lieu de tangence verticale aux courbes d'iso-pourcentages vaporisés.

b) Abaissement de température isobare à la pression P telle que ($P_c < P < P_m$).

Le point M sur l'horizontale de pression P franchit deux fois la courbe de bulle aux points B_1 et B_2 entre lesquels la phase vapeur atteint un développement maximal au point K , point où la tangente à la courbe d'iso-pourcentages vaporisés correspondant, est horizontale. Dans ce cas, un abaissement de température à pression constante provoque donc une vaporisation.

La figure 23 (1) montre les enveloppes (P , T) observées pour un mélange à deux compositions différentes (1) et (2).

La composition en constituant supercritique est supérieure dans le cas de la courbe (1) à celle de la courbe (2). Les zones rétrogrades se trouvent situées entre les points E et CM (point critique du mélange). Aussi constatons nous que plus le mélange est riche en constituant supercritique plus grande est la zone rétrograde, car la courbe de rosée s'allonge par rapport à la courbe de bulle; ce qui fournit une zone de fonctionnement du procédé avec une marge de manoeuvre accrue.

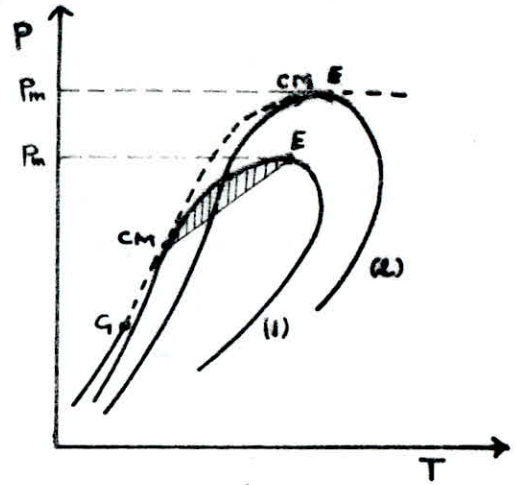


Figure 23 : Enveloppes (P.T) d'un mélange à deux compositions (1) et (2).

III.3.4 : Rôle du modificateur de polarité sur la solubilité et l'extraction

Jusque là , nous n'avons que l'influence ^{examiné} des paramètres physiques (P et T) sur la solubilité de composés dans le CO₂ supercritique.

Il reste que l'addition d'un modificateur de polarité ou co solvant influence également cette solubilité et par la même le taux d'extraction.

Le dioxyde de carbone CO₂, solvant peu polaire tend à extraire préférentiellement les composés apolaires tels qu'hydrocarbures ou peu polaires (esters, lactones) que les composés polaires types alcools et autres.

Il a été remarqué que l'addition d'un solvant polaire tel que l'éthanol avait pour effet d'augmenter le pouvoir solvant du CO₂, améliorant ainsi la solubilité et le taux d'extraction de composés moyennement polaires, et sans pour autant diminuer celui des composés apolaires (22) (23).

Aussi présenterons nous les diverses propriétés caractéristiques d'un co-solvant.

III.4 - Addition d'un co-solvant :

Reprécisons tout d'abord ce que l'on entend par co-solvant ou entraîneur deux termes utilisés indifféremment. La définition en a été donnée par Brunner en 1978, mais ce concept a probablement été suggéré pour la première fois, par Peter et Coll en 1974 (1).

Ainsi , certaines molécules polaires quasiment insolubles dans le fluide supercritique pur CO₂ par exemple - deviennent extractibles en présence d'un co-solvant approprié. De plus, on attend d'un co-solvant de fournir de meilleurs rendements à la séparation car souvent le problème n'est pas tant d'extraire mais de récupérer l'extrait dans sa totalité.

Un co-solvant est donc un composé se trouvant à l'état ^{Sous}-critique dans les conditions opératoires, de volatilité intermédiaire entre celle du solvant et du soluté, et dont la concentration molaire n'excède pas 15 %.

Les propriétés caractéristiques recherchées et attendues du co-solvant seraient donc la modification du comportement physique (P, V, T), l'augmentation du pouvoir solvant et l'introduction de sélectivité ou son amélioration.

III.4.1 - Modification du comportement physique (P, V, T) du mélange

En particulier un co-solvant permet d'ajuster la température critique du mélange. Pour des composés thermolabiles, très courants, on a intérêt à opérer à une température la plus basse possible. Dans ce secteur, le solvant de choix est le CO₂, composé non toxique et peu onéreux mais ne permettant pas toujours d'extraire l'ensemble des composés.

Dans ce, un co-solvant dont la température est supérieure à celle du CO₂ augmentera la température critique du mélange tout en améliorant l'extraction. L'influence du co-solvant sur les propriétés P, V, T impliquera nécessairement la connaissance du diagramme de phases du mélange,* car il est utile de se placer préférentiellement non loin de ce dernier.

Parallèlement à cela, il ne faut pas oublier que ce co solvant doit être également éliminé de l'extrait.

Aussi, les diagrammes ternaires (solvant-co-solvant-soluté) s'avèrent très utiles à la détermination des conditions de séparation et aux modifications éventuelles à apporter au procédé suite à l'addition du co-solvant.

III.4.2 - Augmentation de la solubilité :

En 1986, DOBBS (24) a étudié l'influence de co-solvants polaires et apolaires sur diverses substances dans le CO₂ supercritique.

* et ^{le} ou les lieux du point critique du mélange

Il apparait que les cosolvants apolaires améliorent indistinctement la solubilité des composés polaires et apolaires. Quant aux cosolvants polaires, ils agissent de façon plus sélective. En effet, la solubilité des composés apolaires est peu ou pas affectée comme le montre la figure 24 (1) tandis que celle des composés polaires augmente notablement. L'effet le plus remarquable concerne l'acide 2 - aminobenzoïque de la figure 25 (1), où à densité égale, le rapport des solubilités dans CO₂ additionné de méthanol et dans CO₂ pur atteint 680 %.

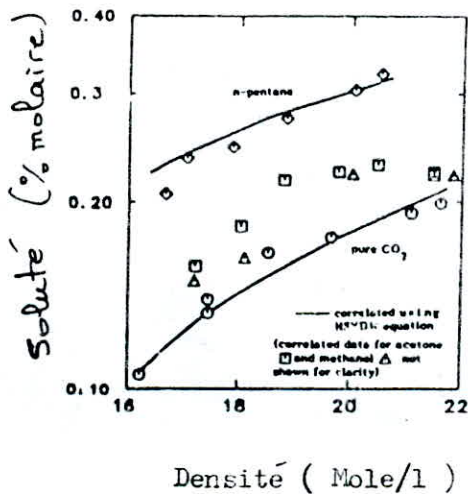


Figure 24 : Solubilité de l'hexaméthylbenzène dans CO₂ + 3.5% mol de co-solvant à 35°C

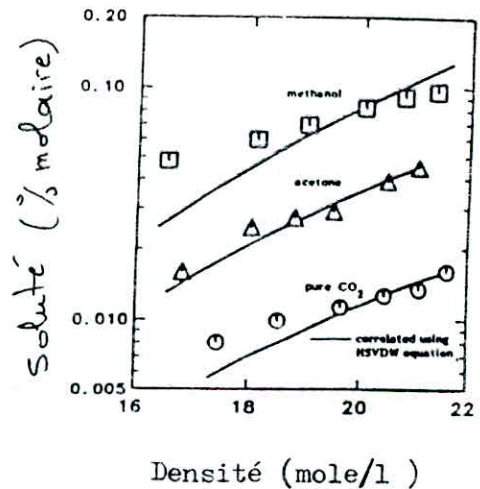


Figure 25 : solubilité de l'acide 2. Aminobenzoïque dans CO₂ + 3.5% mol de co-solvant à 35°C.

Cette augmentation de solubilité engendrée par les co-solvants permet donc de travailler à des pressions beaucoup moins élevées (de 100 à 150 bar), pour une solubilité donnée. Ces implications ne sont pas négligeables quant à l'énergétique du procédé.

III.4.3 - Introduction de sélectivité ou son amélioration :

La sélectivité peut être induite par l'addition d'un cosolvant polaire comme cité précédemment, provoquant ainsi des interactions spécifiques avec les solutés. De telles interactions sont de nature moléculaires, privilégiée (liaison H, formation de couples.....), ou tout simplement dues à des forces de dispersion (co-solvants apolaires).

Elle peut aussi se manifester par la formation d'un complexe. Un exemple en est donné par WONG et Johnston (25) dans le cas du cholestérol et du stigmatérol en présence de CO₂ supercritique. L'addition de méthanol provoque la précipitation du stigmatérol alors que le cholestérol reste en phase supercritique. La sélectivité est fréquemment recherchée dans l'étape séparation.

Le mélange solvant supercritique gaz légers N₂ ou Ar peut entraîner une diminution considérable du pouvoir solvant. En effet, tel que le montre la figure 26, s'agissant d'un mélange CO₂ - 5 % d'azote à 40 bar et 80°C, la solubilité de la caféine est de moitié.

Pouvons nous choisir un co solvant à priori, ou pouvons nous nous limiter à l'étude de du système co-solvant ? Différentes études ont montré que ceci était insuffisant et que plusieurs phénomènes restaient inexpliqués.

Par conséquent, il est nécessaire d'étudier les systèmes dans leur complexité, et de faire appel à des modèles assez élaborés tenant compte de tous les aspects d'interactions moléculaires.

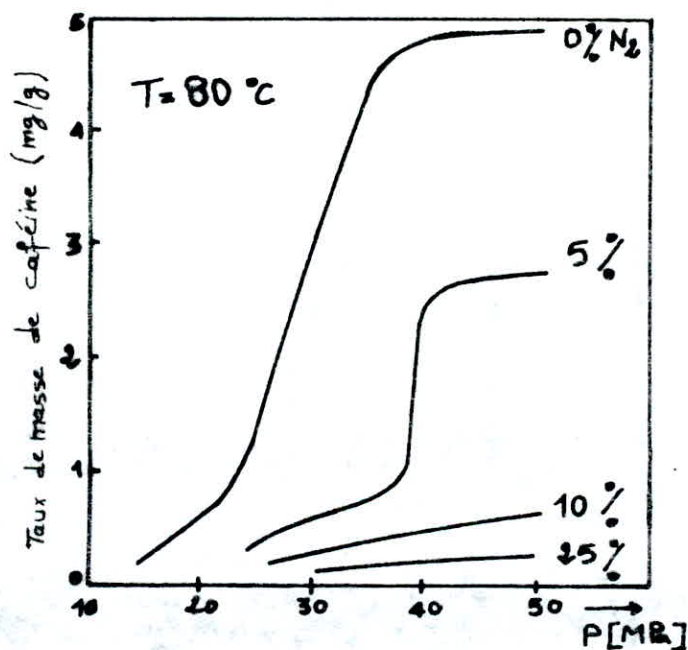


Figure 26 : Solubilité de la caféine dans des mélanges CO₂ - N₂

IV - PROCEDE D'EXTRACTION PAR FLUIDE SUPERCRITIQUE: PRINCIPES ET APPLICATIONS

IV.1 - Introduction

Il faut attirer l'attention sur le fait que l'extraction par fluide supercritique s'accorde bien avec la majorité des procédés conventionnels de séparation, tels la distillation, l'extraction par solvants volatils ou toute autre méthode exploitant des équilibres de phases entre les différents états de la matière et sous différentes conditions opératoires. La figure 27 (10) essaie d'illustrer ce point en montrant une projection (P - T) du diagramme de phases d'un mélange binaire de type IV. Les régions où les différents procédés techniques peuvent être appliqués sont indiquées, seules les

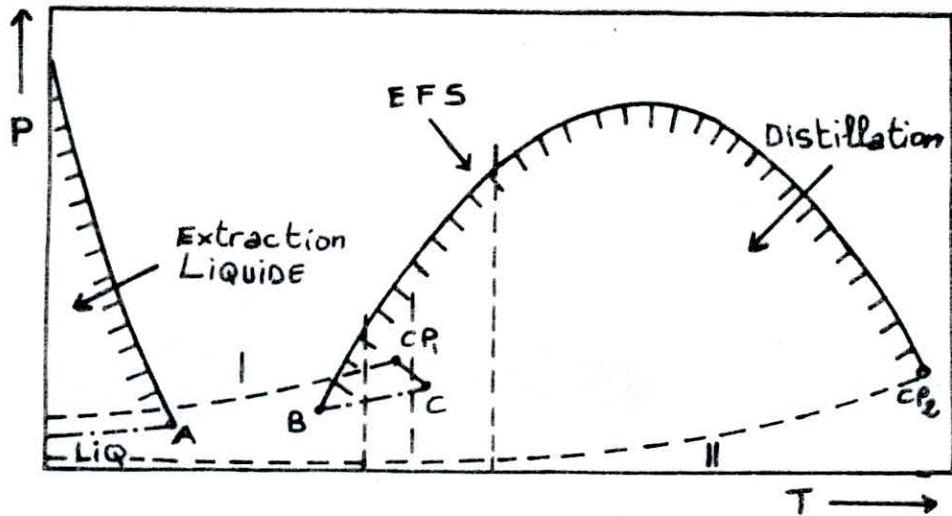


Figure 27 : Diagrammes de phases (P - T) d'un mélange binaire illustrant les différentes régions accessibles aux techniques séparatives et extractives.

régions solide - fluide ne sont pas mentionnées. Cette figure montre qu'à différentes températures, pressions et compositions du mélange, divers types d'équilibre de phases peuvent être exploités pour effectuer la séparation d'un mélange de composés. Parmi toutes les possibilités qui sont illustrées, la distillation est de loin la plus répandue suivie de l'extraction par solvants volatils.

L'extraction par fluides supercritiques n'est seulement qu'une alternative quand l'une ou l'autre de ces méthodes présente une faiblesse marquée ou des imperfections. Citons les cas où dans la distillation une dégradation thermique survient ou lorsque le mélange forme un azéotrope donc énergiquement inefficace (exemple de la séparation de composés organiques à partir de leurs solutions aqueuses).

Ainsi donc, l'extraction par fluides supercritiques apparaît là comme l'alternative possible suppléant l'extraction par solvants volatils. En effet, un fluide supercritique non toxique et de surcroît à bas prix, peut être utilisé pour remplacer les solvants toxiques. L'exemple le plus frappant est celui de la décaféination au CO_2 remplaçant avantageusement l'extraction liquide par le chlorure de méthylène utilisé comme solvant.

En plus des procédés chimiques, mentionnons que les principes physiques associés à l'extraction par fluide supercritique peuvent et sont exploités dans les instruments analytiques, le domaine essentiel étant ici, la chromatographie en phase supercritique (26).

IV.2 - Les applications de l'extraction par fluides supercritiques

Outre l'industrie pétrolière où le solvant est un mélange d'hydrocarbures légers, les applications les plus nombreuses de l'extraction

supercritique ont été recherchées dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et biologiques en utilisant le CO₂ considéré comme " naturel ".

Les tableaux IV et V (27) présentent les listes des applications actuelles et potentielles de l'extraction par fluides supercritiques, dans le tableau IV sont présentés les applications à l'heure actuelle fort nombreuses à l'échelle industrielle de l'extraction fluide _ solide.

Cette extraction a intéressé plus particulièrement certains composés à partir de matières premières végétales, et plus précisément l'industrie alimentaire et celle du tabac. De même que l'on notera un intérêt sans cesse croissant de la part de l'agence pour l'environnement s'agissant de traitements de sols pollués par des produits toxiques peu biodégradables.

Il est vrai que les coûts de telles opérations sont de loin prohibitifs en comparaison à ceux utilisant un solvant organique classique, cependant la qualité organoleptique des produits extraits est nettement différente de celle des produits dits classiques, ou les notes de solvant persistent.

Dans le tableau V, sont présentées les applications du fractionnement fluide-liquide dont la plupart ne sont qu'au stade pilote ou de la recherche et développements.

TABLEAU IV. APPLICATIONS DE L'EXTRACTION FLUIDE-SOLIDE

Application	Solvant	Développement industriel	Commentaires
Décaféination du café	CO ₂	Unités industrielles : - Hag (RFA) - General Foods (USA) Nombreux autres brevets	Fixation de la caféine sur charbon actif Récupération caféine en phase aqueuse
Décaféination du thé	CO ₂	Production industrielle (RFA)	
Résines de houblon	CO ₂	Unités industrielles : Australie, G.B., R.F.A., U.S.A.	CO ₂ liquide ou supercritique
Épices : poivre, muscade, cumin, gingembre, paprika, safran, ...	CO ₂	Unités industrielles : R.F.A., France, Suisse Nombreux laboratoires	Grande activité R&D dans tout ce secteur
Parfums : fruits, viandes, fleurs, ...	CO ₂	Unités industrielles : France, R.F.A., Suisse, ... Nombreux laboratoires	
Huiles essentielles	CO ₂		
Huiles végétales ex. graines	CO ₂	Pilotes - Nombreux brevets	Amélioration par utilisation d'entraîneur dans le fluide supercritique (n _{C6} par ex.)
Extraction du cholestérol : jaune d'œufs (poudre)	CO ₂	Développement industriel en cours	Activité forte aux USA, en Europe, au Japon
Dégraissage produits alimentaires		Pilote	Intérêt important aux USA
Nicotine du tabac	CO ₂	Unité industrielle U.S.A.	/
Érythrine	CO ₂	Pilote - Développement industriel en cours	CO ₂ liquide voisin du point critique
Plantes médicinales	CO ₂ · N ₂ O	Nombreux laboratoires	
Détoxification de sols pollués	CO ₂	Pilote	Extraction sélective des PCB, Polyaromatiques, DDT, pesticides...
Traitement des boues de raffinerie	C ₃ H ₈	Unité industrielle USA	
Extraction du liant de céramiques	CO ₂	Nombreux développements au Japon	Amélioration des propriétés mécaniques des céramiques
Élimination des impuretés des polymères	CO ₂ C ₃ H ₈ ...	Pilote	Élimination de monomères, oligomères, impuretés diverses
Dégraissage, nettoyage de surfaces	CO ₂	Pilote	Composants aérospatiaux, semi-conducteurs...

TABLEAU V APPLICATIONS DU FRACTIONNEMENT FLUIDE-LIQUIDE

Application	Solvant	Développement industriel	Commentaires
Désasphaltage des produits pétroliers lourds et résidus [28]	Hydrocarbures C ₃ à C ₅	Nombreuses unités industrielles de grande capacité : 100 000 - 1 000 000 t/an	Procédé R.O.S.E mis au point par Ker Mac Gee (Residuum oil supercritical extraction) (U.S.A, début de années 1950)
Régénération d'huiles de vidange usagées [29] [30]	Hydrocarbures légers	Pilote	Procédé peu polluant
Déterpénation essences agrumes	CO ₂	Unité industrielle U.S.A. Pilotes	Séparation très difficile
Arômes boissons fermentées (bière, vin, ...) ou distillées	CO ₂	Unité industrielle RFA (vin) Développements en cours en France	Haute sélectivité arômes/éthanol
Corps gras • Lécithine ex. huiles végétales	CO ₂	Pilote	Développement industriel en cours ?
• Acides gras polyinsaturés ex. huile de poisson	CO ₂	Pilote	
• Elimination du cholestérol et fractionnement (beurre, jaune d'œuf)	CO ₂	Très vive activité dans le secteur (U.S.A, Europe, Japon)	Grand impact « marketing »
Détoxification d'eaux résiduaires, boues de forage, ...	CO ₂	Unités industrielles (U.S.A.) Nombreux développements envisagés	Elimination hydrocarbures, chlorés, ...
Elimination de pesticides d'huiles et aliments	CO ₂	Activité naissante	
Purification de produits chimiques :			
• Séparation eau-alcools et autres azéotropes	CO ₂	Pilotes	Peu opérant sur le mélange eau-éthanol
• Produits chimiques et pharmaceutiques	CO ₂	Nombreux développements en cours	
• Sels de titane	CO ₂	Recherche	
Fractionnement de polymères :			
• Polysiloxanes	CO ₂	Pilote et petite production industrielle	Obtention de coupes à faible polydispersité
• Huiles halogénées	N ₂ O		
• Copolymères			

L'examen de ces tableaux IV et V met en évidence la prédominance du dioxyde de carbone CO₂ utilisé comme solvant supercritique notamment dans les industries alimentaires (arômes, épices, huiles végétales et animales, huiles essentielles et essences d'agrumes, boissons, diététique.....) pharmaceutiques et pétrolières, sans oublier son applications dans les problèmes d'environnement.

IV.3 - Principe du procédé d'extraction par CO₂ liquide ou supercritique

Pour illustrer ce principe, nous allons considérer un procédé isotherme d'extraction.

Les industries d'extraction utilisent le CO₂ sous ses deux états, liquides, et supercritique. Leurs installations correspondent au même schéma de fonctionnement que celui de la figure 28 (31), seules les pressions diffèrent : inférieures à 60 bars - liquide - de 100 à 500 bar - supercritique.

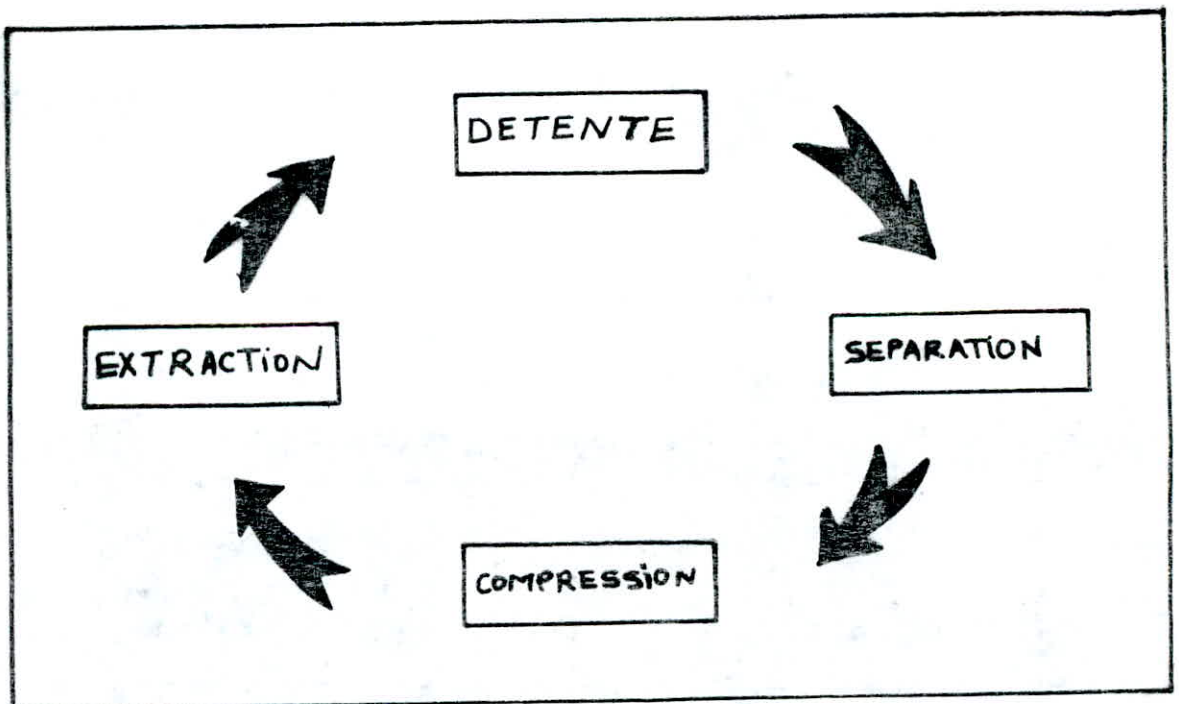


Figure 28 : Diagramme d'extraction au CO₂-procédé isotherme.

L'appareillage est constitué de quatre éléments principaux représentés en figure 29 à savoir le récipient d'extraction, la valve de réduction de pression, le séparateur et le compresseur pour recycler le fluide, auxquels viennent s'ajouter des équipements complémentaires, tels que pompes, vannes, réservoirs, pour ce fluide, échangeurs de chaleur pour le chauffage et le refroidissement du fluide.....

Le principe du procédé, tel que schématisé sous forme de cycle sur la figure 28, repose sur la bonne solubilité des matières à extraire dans le CO₂. Comme nous l'avons déjà souligné, l'extraction par CO₂ supercritique ou liquide comporte deux étapes,

l'étape d'extraction proprement dite où l'on recherche une solubilité maximale du soluté dans le CO₂ et l'étape de séparation où au contraire cette solubilité doit être la plus faible possible afin de récupérer l'extrait dans sa totalité. Considérons le schéma de principe du procédé d'extraction au CO₂ de la figure 29 et celui de la figure 30 (1) ci dessous auquel est associé le diagramme (P - T.)

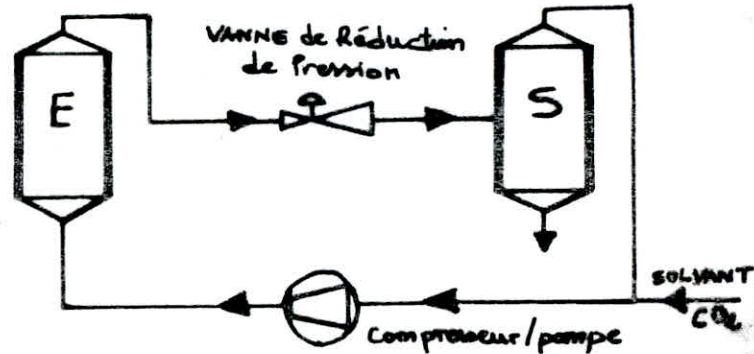


Fig.29 : schéma du procédé d'extraction par CO₂ liquide et supercritique. Séparation par variation de pression.

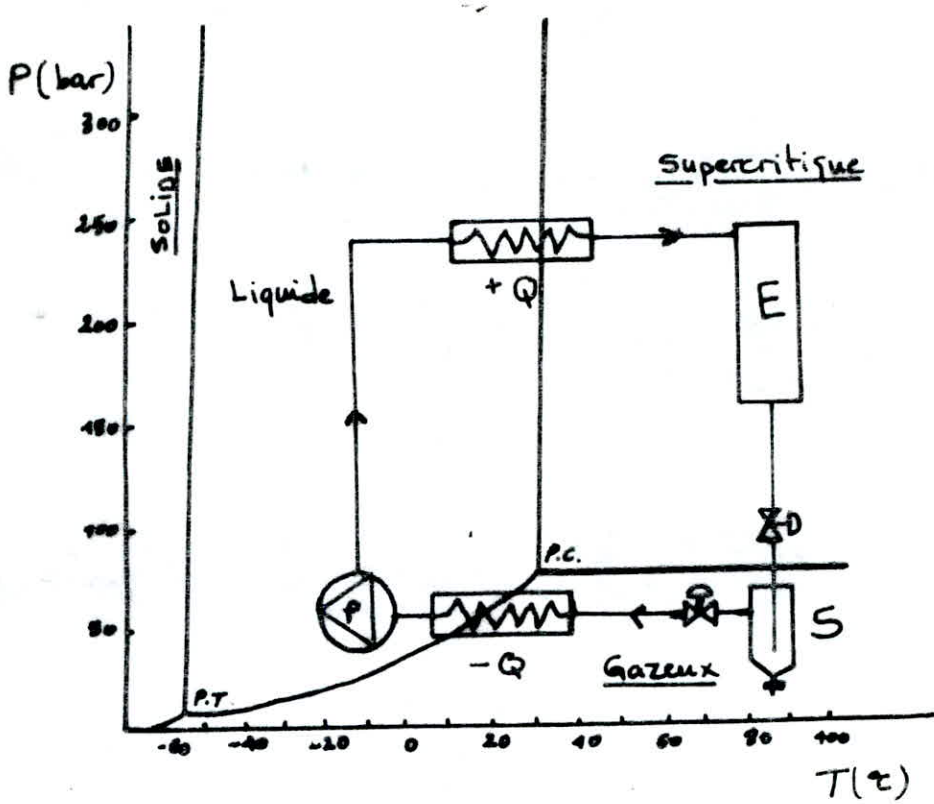


Figure 30 : Schéma de principe d'extraction par CO2 supercritique associé au diagramme (P - T)

Le dioxyde de carbone CO2, solvant liquide ou supercritique selon le cas, est introduit dans l'extracteur E, préalablement rempli de matière première ou de produit semi fini, et où règnent des conditions opératoires optimales de pression et de température.

Après absorption des constituants , la solution de CO2 saturée d'extraît subit alors une détente à l'aide de la vanne de réduction de pression, avant d'être envoyée dans le séparateur (S) afin de condenser les solutés et d'éliminer le CO2 à l'état gazeux. Ce dernier est à son tour recyclé vers le compresseur en vue d'être de nouveau introduit dans l'extracteur.

IV.4 - Trois cas de procédés différents de par leur cycle "Extraction - Séparation"

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que le principe du procédé isotherme d'extraction au CO₂ liquide ou supercritique sans faire mention de l'aspect énergétique mis en jeu tant dans l'étape d'extraction que dans celle importante de séparation. Aussi présenterons nous trois cas de procédés utilisant des cycles "Extraction - Séparation" différents, tout en mettant en relief leurs diagrammes enthalpiques (P - H).

Les schémas de principe de tels procédés font l'objet des figures 31, 32 et 33. (32) les figures indicées - a - représentent les schémas des circuits et celles indicées - b - les cycles correspondants établis sur diagrammes enthalpiques. Considérons chacun de ces trois procédés :

Procédé " 1 " : Figure 31 - a et b

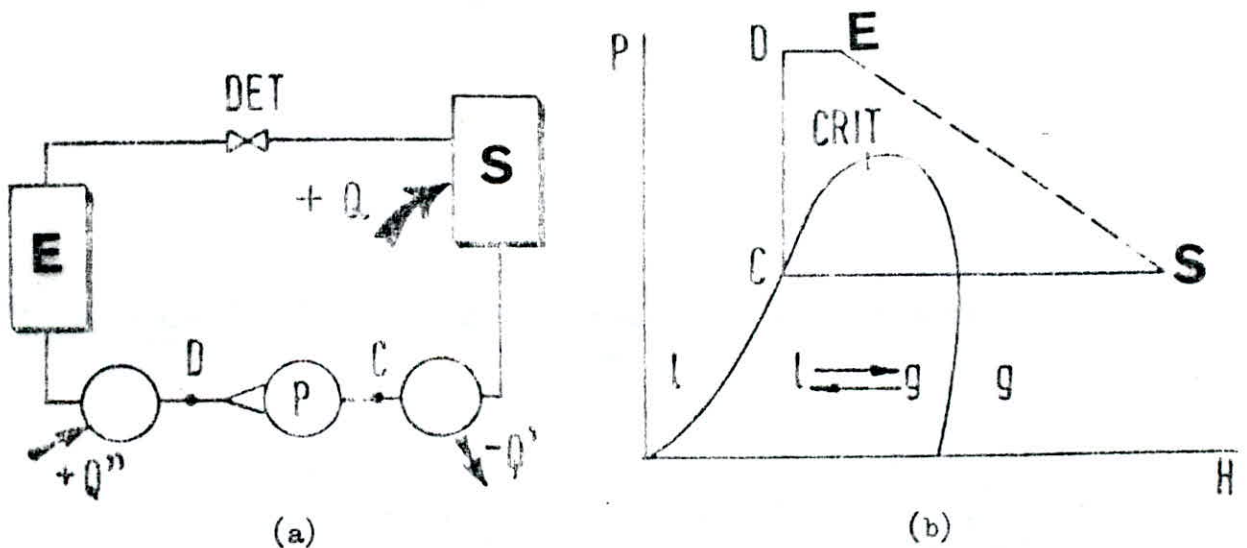


Figure 3 - a - schéma de principe des circuits utilisés dans le procédé " 1 ".

b - Diagramme enthalpique (P - H) du cycle correspondant

Ce procédé "1" utilise pour son étape de séparation ES une détente avec apport de chaleur + Q évitant tout refroidissement, et pour le recyclage du fluide supercritique, une pompe P permettant d'amener le liquide condensé de l'état sous critique C à son état D de fluide supercritique.

Les diverses étapes du cycle s'établissent comme suit :

a - étape de séparation ES :

Détente à l'aide de la vanne DET et apport de chaleur + Q pour arriver en S à l'état gazeux sous critique.

b - étape de condensation SC :

Par perte de chaleur Q' le gaz se condense en liquide à pression constante sous critique.

c - Etape de recompression CD :

A l'aide de la pompe P le liquide condensé en C passe à son état fluide supercritique D par augmentation de pression isenthalpique.

d - étape de réchauffage DE :

Par rapport de chaleur + Q" on retourne au point de départ E du cycle où a lieu l'extraction.

Notons que ce procédé " 1 " est de loin le plus utilisé dans les installations de petites et moyennes capacités.

Procédé " 2 " - figure 32 - a et b

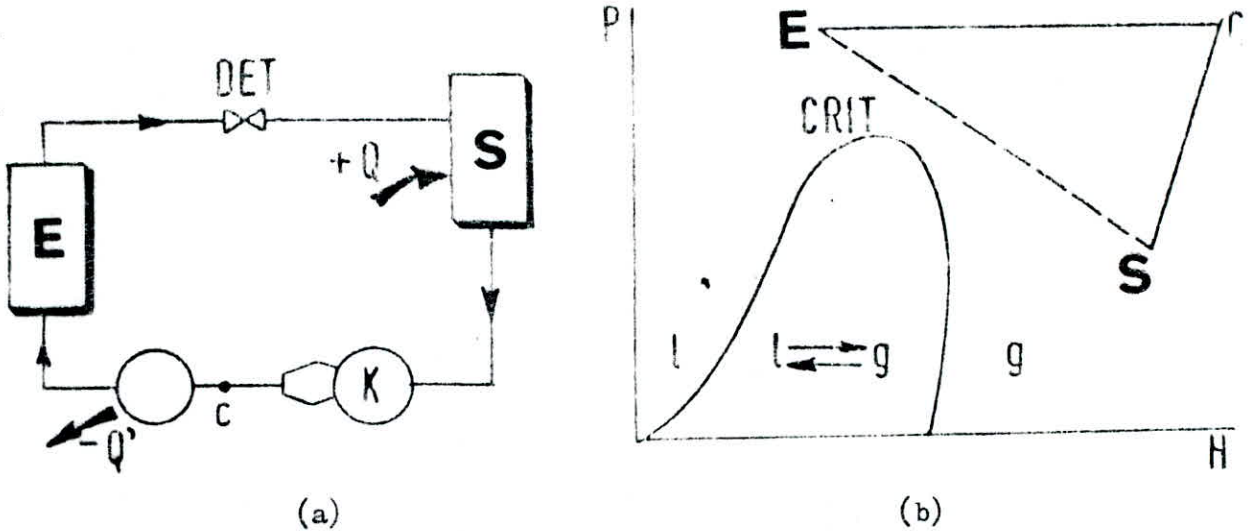


Figure 32 - a - Schéma de principe des circuits utilisés dans le procédé "2".

b - Diagramme enthalpique (P-H) correspondant.

Ce procédé identique au précédent ne diffère que par son étape de recyclage du fluide. En effet, dans ce cas un compresseur K est utilisé pour amener le gaz de l'état sous critique à son état super-critique E. Ainsi, les étapes que suit ce cycle sont réduites aux trois suivantes.

a - étape de séparation ES :

détente à l'aide de la vanne NET pour parvenir, avec apport de chaleur $+Q$ en phase gazeuse sous critique S.

b - étape de recompression SC :

grâce au compresseur K, le gaz remonte à la pression supercritrique de départ C.

c - étape de refroidissement CE :

Pour retourner au point de départ E du cycle, un refroidissement ($-Q'$) est réalisé à pression constante.

Remarquons que ce procédé " 2 " apparaît plus économique pour les unités de très grande capacité.

Procédé " 3 " : figure 33 - a et b

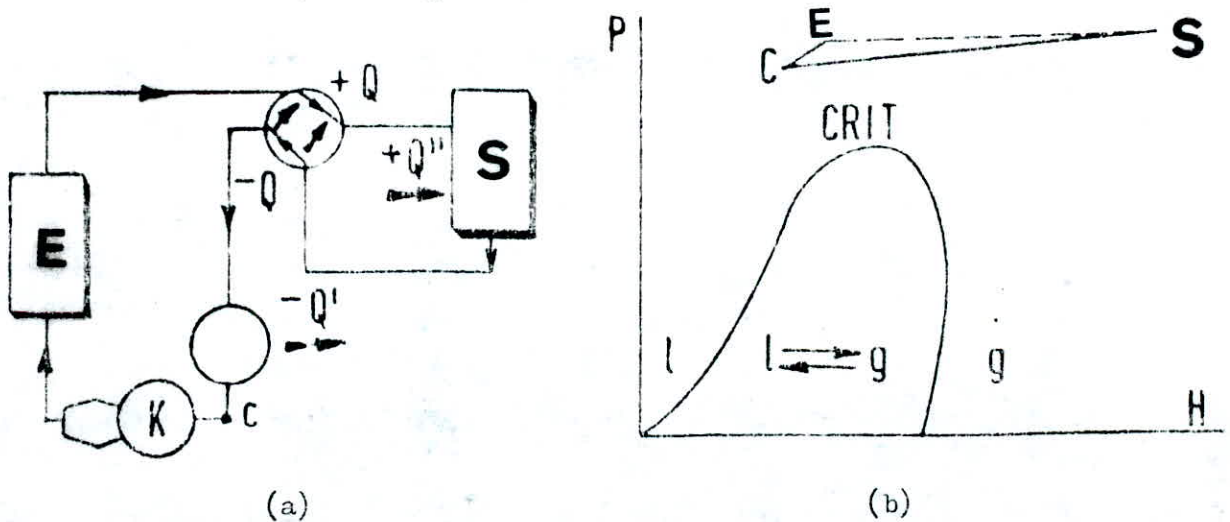


Figure 33 - a - Schéma de principe des circuits utilisés dans le procédé " 3 "

b - Diagramme enthalpique (P-H) correspondant.

L'étape séparative de ce troisième procédé est réalisée par élévation de température et le recyclage du solvant s'effectue à l'aide du compresseur K fonctionnant à faible taux de compression en régime établi.

Ce procédé utilisé principalement dans les procédés de désasphaltage des coupes pétrolières lourdes, présente trois étapes.

a - étape de séparation ES :

à l'aide d'un échangeur à contre courant est réalisé à pression constante le réchauffement par échange thermique $+ Q$ et par apport direct de chaleur $+ Q''$.

b - étape de refroidissement SC :

Grâce à cet échangeur, une quantité $- Q$ de chaleur est extraite du fluide et une autre $- Q'$ par détente.

c - étape de recompression CE :

à l'aide du compresseur K le cycle revient à son point de départ avec léger échauffement correspondant.

L'examen de ces trois procédés montre l'importance accrue que revêt l'étape séparative solvant - extrait.

Aussi nous allons décrire de façon approfondie les quatre méthodes de séparation essentiellement préconisées.

IV.5 - PROCEDURES DE SEPARATION :

Comme souligné précédemment à la différence de l'extraction classique par solvants ou l'étape de séparation est difficile et souvent couteuse, la séparation finale solvant fluide - extrait peut être facilement mise en oeuvre. En effet, toute variation brusque tendant à provoquer une forte diminution de la masse volumique de la charge est suffisante pour réaliser la séparation.

Aux deux méthodes généralement préconisées à cet effet, - méthodes isobare et isotherme - viennent s'ajouter deux autres totalement différentes dont l'une consiste à récupérer les substances dissoutes dans le fluide supercritique par adsorption sur adsorbants convenables et l'autre utilise le fractionnement sélectif, dans l'extracteur même ou le séparateur, par variation de pression ou de température.

Avant d'examiner plus en détail chacun de ces procédés, nous présentons sur la figure 34 (16) ci dessous, les schémas de principe des trois premières procédures de séparation.

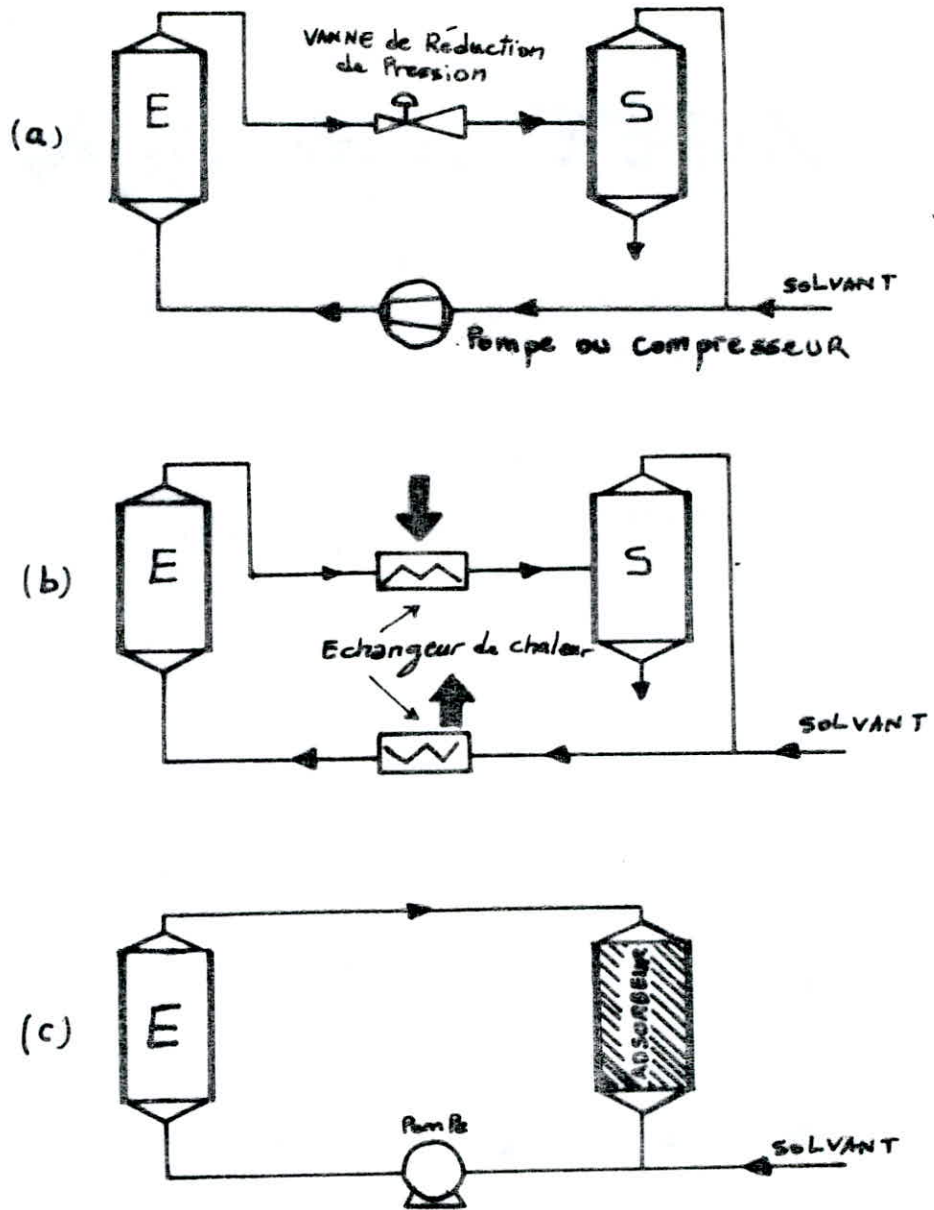


Figure 34 : Procédure de séparation

Figure 34.a : procédé isotherme par détente correspondant au schéma de principe de la figure 31 (cas d'utilisation d'une pompe) ou de la figure 32 (cas d'utilisation d'un compresseur).

Figure 34.b : procédé isobare par élévation de température, correspondant au schéma de principe de la figure 33.

Figure 34.c : Séparation des solutés par adsorption sur adsorbants appropriés.

IV.5.1 - Méthode de séparation isobare :

Le principe consiste à augmenter la température de la charge à la sortie de l'extracteur et ce, à pression constante.

Les équipements pour l'extraction par fluide supercritique dans les conditions isobares sont représentés sur la figure 35 (6) ci après :

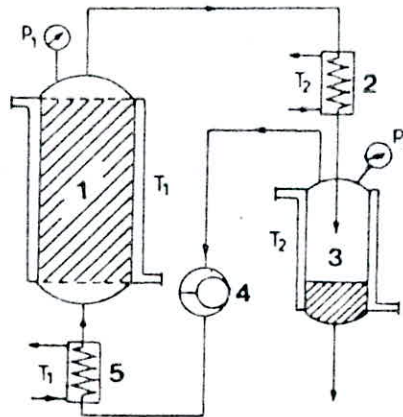


Figure 35 : Extraction par F S C avec méthode de séparation isobare.

- 1 - Extracteur , 2 - 5 - Echangeur de chaleur, 3 - séparateur
4 - pompe de mise en circulation

Le fluide supercritique pénètre par le bas dans l'extracteur 1 où règne la température T_1 et traverse la matière à extraire. Les composés solubles sont extraites et entraînés par le fluide supercritique hors de l'extracteur 1. Ils passent dans l'échangeur 2 pour ressortir à une température $T_2 > T_1$.

Cette élévation de température aura pour effet d'abaisser la masse volumique de la phase supercritique.

Ainsi , les composés dissous précipiteront et pourront être collectés dans le séparateur 3, de la même façon que le fluide supercritique est recyclé vers l'extracteur 1, à l'aide de la pompe 4, en traversant l'échangeur 5 ou il voit sa température diminuée de T2 à T1.

Les inconvénients de cette méthode sont fort nombreux. En effet, les substances dissoutes dans le fluide supercritique peuvent encore y demeurer malgré l'augmentation de la température à T2. Par ailleurs, le fluide d'extraction étant encore à l'état supercritique, la majorité des composés volatils sera difficile à séparer du système, tant il est vrai que leur tension de vapeur est élevée à de telles températures T2.

Ajoutons à cela que dans certains cas, la température T2 supérieure de 100° à celle d'extraction T1 ne convient pas à plusieurs produits et plus particulièrement les produits " naturels " thermolabiles.

Aussi, préconise-t-on de manière avantageuse la méthode de séparation isotherme.

IV - 5.2 - Méthode de séparation isotherme :

Le principe consiste à diminuer la pression de la charge à la sortie de l'extracteur et ce, à température constante.

L'appareillage qu'utilise ce procédé de séparation est représenté sur la figure 36 (6) ci-dessous.

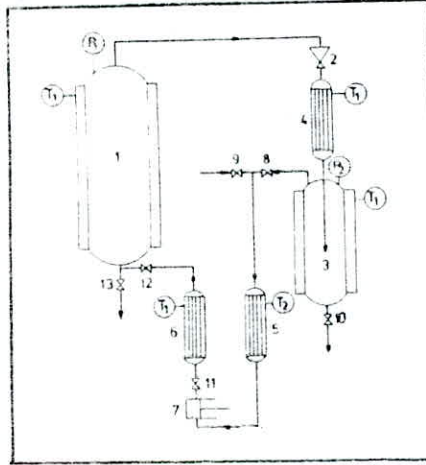


Figure 36 : Extraction par FSC avec méthode de séparation isotherme.

- 1 - extracteur 2 - vanne de réduction de pression, 3
séparateur, 4, 5, 6 - Echangeurs de chaleur, 7 -
pompe, 8 à 13 Vannes.

Le fluide supercritique pénètre dans l'extracteur 1 par le bas, passe à travers la matière à extraire entraîne avec lui les composés solubles et sort par le haut. Après quoi, il est détendu par la vanne 2 à une pression sous critique .

Les matières dissoutes se déposent et sont recueillies dans le séparateur 3. L'inconvénient majeur de ce procédé est que le fluide d'extraction sortant du séparateur 3, étant à l'état sous critique, doit être recomprimé pour passer à l'état supercritique, avant d'être recyclé vers l'extracteur 1.

Pour ce faire, il existe deux possibilités :

- a - Le ou les gaz pouvant être liquéfiés à pression normale, ou à une pression légèrement supérieure, par de l'eau froide, sont condensés dans l'échangeur 5, puis le liquide comprimé à l'aide de la pompe 7 est envoyé vers l'extracteur 1, via l'échangeur 6, où sa température est élevée jusqu'à la température T_1 d'extraction. Cette possibilité correspond au schéma de principe de la figure 31 précédente.
- b - La deuxième possibilité correspondant au schéma de principe de la figure 32, envisage le cas où les gaz sont difficilement liquifiables. Ils sont alors comprimés par un compresseur à température T_1 avant d'être recyclés vers l'extracteur 1. Dans ce cas le compresseur remplace avantageusement les échangeurs 5 et 6 et la pompe 7 de la figure 36.

Dans le cas présentement du dioxyde de carbone CO_2 , les deux procédures de séparation sont envisagées cependant préférentiellement le fluide détendu est comprimé puis recyclé.

IV.5.3 - Méthode de séparation par adsorption

Une autre méthode de séparation, tout à fait différente, consiste à récupérer les substances dissoutes dans le fluide supercritique par adsorption sur un adsorbant approprié.

Dans la plupart des cas, c'est le charbon actif qui est utilisé. Cette méthode est préconisée dans le cas des très faibles concentrations de solutés.

Le fluide supercritique traverse, à température et pression constantes, une colonne remplie d'adsorbant ou adsorbeur, qui occupe la place du séparateur des figures 34.a et 34.b. Cette méthode présente certains inconvénients à savoir que l'adsorbant doit être régénéré périodiquement et que les substances adsorbées doivent à leur tour être extraites.

IV.5.4 - Méthode de séparation par fractionnement :

Parmi les multiples avantages de l'extraction par fluide supercritique, il en est un indéniable vis à vis des composés très volatils ou à haut poids moléculaires thermodégradables par des procédés conventionnels de distillation.

En effet, de tels composés peuvent être extraits sélectivement par fractionnement, sous des conditions thermiques modérées. Plusieurs procédés de fractionnement sont mis en oeuvre en utilisant la variation de la solubilité de tels produits dans les solvants supercritiques, soit en fonction de la pression à température constante lors de la détente, soit en fonction de la température à pression constante lors de l'extraction.

a - Procédés de séparation par fractionnement dû à la variation de pression.

Une variation discontinue de la pression dans l'extracteur ou dans le séparateur peut conduire à un fractionnement.

Dans un premier cas, lorsqu'on augmente la pression de façon discontinue, la masse volumique de l'agent d'extraction augmente de la même manière, et par conséquent les constituants de la matière sont extraits par le fluide supercritique dans l'ordre croissant de leurs points d'ébullition ou de leurs poids moléculaires.

Il ne restera plus ensuite qu'à les isoler du fluide supercritique par l'une des procédures isotherme ou isobare.

Dans le second cas, l'extraction ayant lieu sous pression constante, la phase supercritique sortant de l'extracteur subira une détente à plusieurs étages. Les espèces ayant le moins d'affinité pour le solvant seront séparées dans le premier étage de détente, et ainsi de suite. Ce type de procédés utilise couramment trois à quatre étages de détente et les produits obtenus sont parfois très différents (27).

Le schéma d'un tel type de procédés est représenté sur la figure 37, où la pression P régnant dans l'extracteur est supérieure à celle P_1 du premier séparateur, elle même supérieure à P_2 du deuxième séparateur et ainsi de suite.

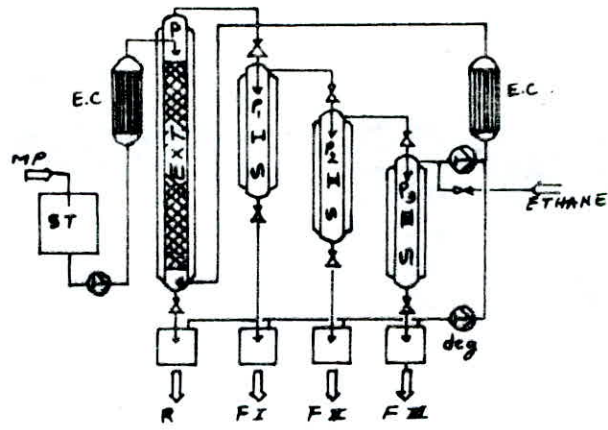


Figure 37 : Procédé de fractionnement par réduction de pression.

MP : matière première, ST : stockage ; Ext : extracteur,
 S : Séparateur; R : résidu ; F : fraction ,
 EC : échangeur de chaleur, deg : dégazeur

$$P > P1 > P2 > P3$$

La matière première (cas notamment des produits pétroliers) est injectée par le haut de la colonne d'extraction constituée d'un tube en acier inoxydable rempli d'anneaux raschig également en acier inoxydable.

Le fluide d'extraction entre par le bas de la colonne et dissout les composés au fur et à mesure de son passage à travers cette colonne. La phase supercritique quittant la colonne par le haut est décomprimé à la pression P1 dans le premier séparateur et les composés ayant le moins d'affinité pour le solvant y sont déposés et collectés.

La même opération est réalisée dans le deuxième séparateur à une pression P2 , et ainsi de suite jusqu'à ce que le fluide atteigne des conditions sous critiques et ne contienne plus de matières dissoutes.

Par un choix convenables et judicieux de pressions, il est possible de recueillir des fractions très nettes et réduites.

b - Procédés de séparation par fractionnement dû à la variation de température :

Il est également possible de fractionner un mélange liquide de deux constituants ou de deux familles de constituants très voisins dans un extracteur en mettant en oeuvre un contact multi-étagé à contre courant avec reflux d'extrait obtenu en imposant un gradient thermique le long de l'extracteur, ou en disposant une tête de condensation à la partie supérieure de celui-ci comme schématisé sur la figure 38 (16).

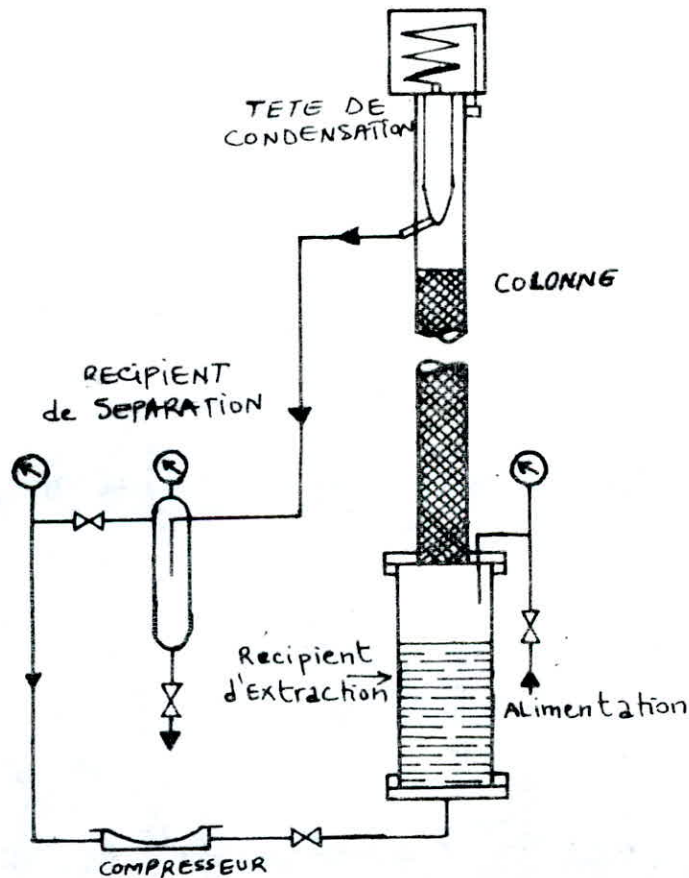


Figure 38 : Procédé de fractionnement avec tête de condensation.

Le récipient d'extraction est relié à une colonne en acier inoxydable sous haute pression, remplie d'anneaux rashig également en acier inoxydable (colonne similaire à celle utilisée en fractionnement dans la méthode conventionnelle de distillation).

La tête de condensation placée au sommet de la colonne est portée à une température plus élevée que le reste de l'appareillage. La phase supercritique ascendante arrivant au niveau de la tête de condensation verra une diminution de sa masse volumique, de sorte que les composés les moins volatils s'en séparent et retombent dans la colonne ou ils seront rectifiés de la même manière qu'en distillation classique.

Le gaz quant à lui, recomprimé à l'aide du compresseur est envoyé à l'état supercritique, vers le récipient d'extraction bouclant ainsi son cycle.

V - DEUX ETUDES TYPES D'EXTRACTION AU CO2 SUPERCRITIQUE

A - Cas de l'huile végétale extraite des graines de colza.

B - Cas de la monocrotaline extraite des graines de croton.

Parmi les nombreuses recherches menées dans le domaine de l'extraction par fluide supercritique, et plus précisément par le dioxyde de carbone CO₂, nous avons sélectionné deux études types, afin d'illustrer cet avantageux mode d'extraction.

La première étude (33) est consacré à l'extraction d'huile végétale a partir des graines de Colza, cette plante voisine du chou, à fleurs jaunes, cultivée pour ses graines fournissant jusqu'à 40 % d'huile. L'intérêt de cette étude réside tout particulièrement dans l'importance que revêt l'opération de prétraitements que doit subir la matière, en vue d'une extraction efficiente.

La seconde étude (34) traite de l'extraction au CO₂ supercritique d'un alcaloïde puissant, la monocrotaline, des graines du " Crotalaria spectabilis " ou croton. Ce genre d'arbustes ou d'arbres renfermant une huile toxique formée de composés lipidiques et de monocrotaline.

Cette deuxième étude type met en relief l'effet prépondérant de l'addition d'un co solvant, tel quel'éthanol. En effet, en ajoutant à la phase supercritique de l'éthanol à 10 % molaire, on assiste à une nette augmentation de la solubilité de la monocrotaline dans le CO₂, celle ci étant multipliée par 25.

V. A - ETUDE DE L'EXTRACTION PAR CO₂ SUPERCRITIQUE D'HUILE VEGETALE A PARTIR DES GRAINES DE COLZA.

V.A.1 - Introduction

Le colza, plante à fleurs jaunes voisine du chou, est cultivé pour ses graines fournissant 40 à 45 % d'huile végétale.

En 1981, au Canada, plus de 2,5 millions de tonnes de graines de colza ont été produites dont la majorité était destinée à la production d'huile.

Cette étude entreprise à l'Université de " British of Coloumbia ", Canada, par Fattori et coll (33) a permis d'évaluer la faisabilité et les avantages de l'extraction au CO₂ supercritique, comme alternative à l'extraction par l'hexane, dans l'industrie de l'huile végétale des graines de colza.

V.A.2 - Materiel et méthodes

L'instrument de base utilisé dans ce travail est représenté sur la figure 39 montrant le diagramme schématique du système expérimental d'extraction au fluide supercritique. Le CO₂ liquide provenant du cylindre de stockage (a) passe par la vanne (b) et le filtre (c) pour arriver à la pompe thermostatée (d) à 5°C. Le CO₂ liquide refroidi passe alors à travers le dispositif de contrôle de pression (e), dans l'étuve haute pression ou sa température peut être ajustée à la valeur désirée par passage du fluide dans un tube en acier inoxydable (7),

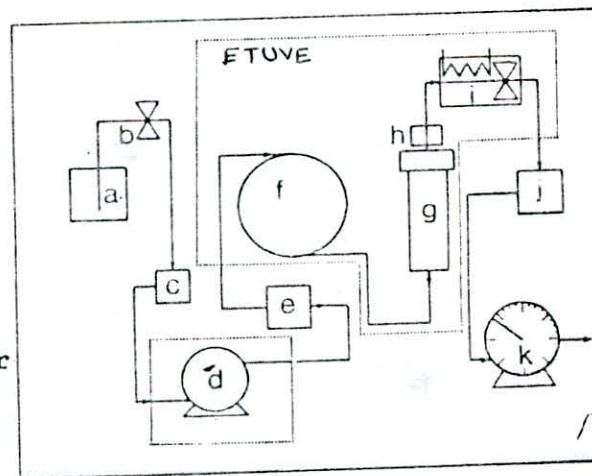


Figure 39: Diagramme schématique expérimentale d'extraction au F.S.C

pour pénétrer dans l'extracteur (g).

A la sortie la phase supercritique passe à travers le filtre (h) et arrive dans le détendeur (i) où la pression est réduite à environ 0,1 MPa. Le fluide ainsi détendu traverse alors une colonne de 60 cm de longueur remplie de silice et arrive dans le compartiment de prélèvement d'échantillons (j), où le soluté liquide est recueilli.

Le gaz CO₂ sortant passe dans un compteur volumétrique K avant d'être finalement évacué vers l'atmosphère. Deux enregistreurs sont incorporés dans ce système ^{pour} permettre les lectures de débit de pression du CO₂ en continu. Deux extracteurs cylindriques ont été utilisés dans cette étude, leurs caractéristiques sont les suivantes : volumes de 10,4 et 14,4 ml pour des hauteurs respectivement de 82 et 114 mm et un diamètre intérieur de 12,7 mm.

V.A.3 - Méthodes de prétraitement des graines de colza :

Les graines de colza ont subi préalablement cinq méthodes différentes de prétraitements.

- Broyage : dix grammes de graines sont broyées dans un mortier durant plus de cinq minutes. Les particules obtenues ont des diamètres variants entre 0,1 et 1,5 mm.
- Découpage : 50 grammes de graines de colza sont découpées dans un appareil approprié du genre moulin à café. A l'issue de cette opération, les particules obtenues de diamètre compris entre 0,1 et 0,8 mm sont plus homogènes.

- Ecaillage et cuisson :

Durant l'opération d'écaillage , les graines sont broyées et aplaties , rendant ainsi cette matière plus susceptible d'être extraite par solvant. Les dimensions des particules varient entre 0,2 et 1,5 mm. Après l'écaillage, les particules subissent une cuisson pendant 30 min à 90° C, pour rendre inactives certaines enzymes indésirables et augmenter l'extrahibilité des matières.

- Eclatement par pression :

Cette technique consiste à placer les graines dans un gaz à haute pression pendant une durée déterminée, généralement 1 heure. Durant ce temps , le gaz sous pression pénètre dans la matière, puis brusquement la pression est abaissée, le gaz se dilatant provoque l'éclatement des graines.

Ainsi traitées, les graines manifestent une large dispersion des dimensions de leurs particules : de 1,5 mm et plus (graines intactes) à 0,85 mm, la majorité des fragments étant supérieurs à 1,4 mm.

Le tableau VI présente les distributions de particules résultant des différentes méthodes de prétraitements.

TABLEAU VI : Distribution des dimensions de particules résultant des différentes méthodes de prétraitements.

Granulométrie moyenne en mm des fragments	% de la masse totale des graines.					
	Graines intactes	Graines broyées	Graine découpée	Graines écaillées	Graines cuites	Graines éclatées
0,149	-	0,8	8,6	0,2	0,2	-
0,149 - 0,589	-	41,3	70,8	19,2	12,6	-
0,590-0,850	-	30,2	15,5	24,8	24,3	-
0,851-1,00	1,1	12,1	1,5	11,5	22,8	0,4
1,00 - 1,40	25,8	9,7	1,1	19,0	33,3	19,5
1,40	73,1	5,9	2,4	25,2	6,7	80,1

V.A.4 - Procédure d'extraction :

Selon la capacité de l'extracteur, 4 ou 7 g de graines de colza sont placées à l'intérieur de l'extracteur, au dessus duquel est posé un filtre pour empêcher que les fines particules ne soient entraînées dans les conduites.

L'extracteur est mis à l'étuve durant 30 mn pour atteindre son équilibre thermique, en même temps la pompe est déclenchée. Une fois que le système a atteint la pression désirée, l'extraction commence. Les solutés sont recueillis dans des fioles tarées au préalable.

V.A.5 - Détermination de la solubilité

La concentration moyenne de l'huile dans le CO₂ est déterminée en pesant l'huile recueillie et le CO₂ ayant traversé l'extracteur.

La courbe d'extraction type est montrée sur la figure 40 ou la concentration de l'huile dans la portion linéaire de la courbe correspond à sa solubilité dans le CO₂ et le palier à la saturation du CO₂ ayant traversé le lit fixe de graines.

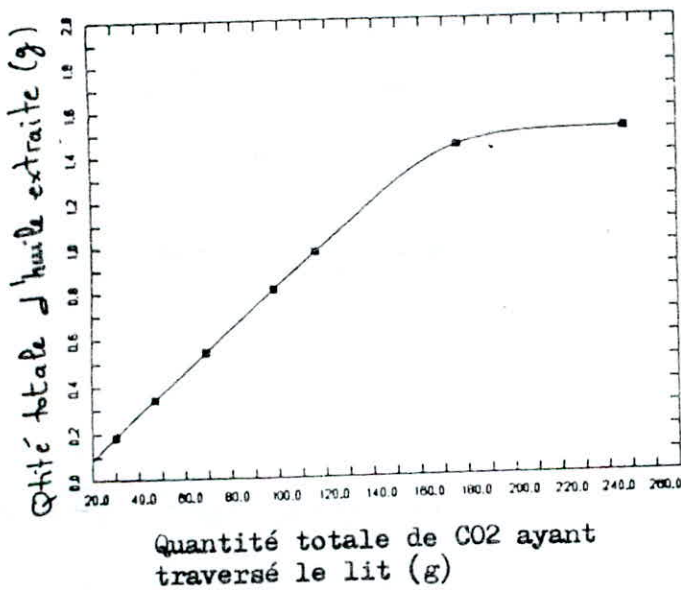


Figure 40 : courbe d'extraction pour un échantillon de 4 g de graines de colza ayant subi une cuisson; conditions : 36 MPa, 55°C, débit de CO₂ 0,7 g/min

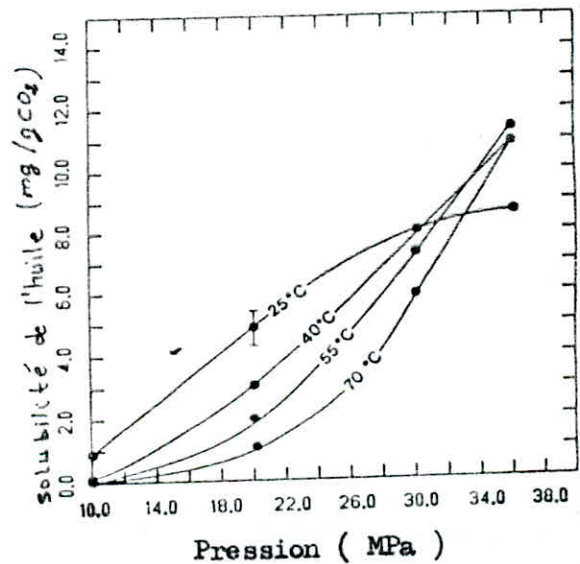


Figure 41 : solubilité de l'huile de colza dans le CO₂ en fonction de la pression à 4 températures conditions : débit de CO₂ 0,7 g/min 7g de graines écaillées.

L'extracteur est mis à l'étuve durant 30 mn pour atteindre son équilibre thermique, en même temps la pompe est déclenchée. Une fois que le système a atteint la pression désirée, l'extraction commence. Les solutés sont recueillis dans des fioles tarées au préalable.

V.A.5 - Détermination de la solubilité

La concentration moyenne de l'huile dans le CO₂ est déterminée en pesant l'huile recueillie et le CO₂ ayant traversé l'extracteur.

La courbe d'extraction type est montrée sur la figure 40 où la concentration de l'huile dans la portion linéaire de la courbe correspond à sa solubilité dans le CO₂ et le palier à la saturation du CO₂ ayant traversé le lit fixe de graines.

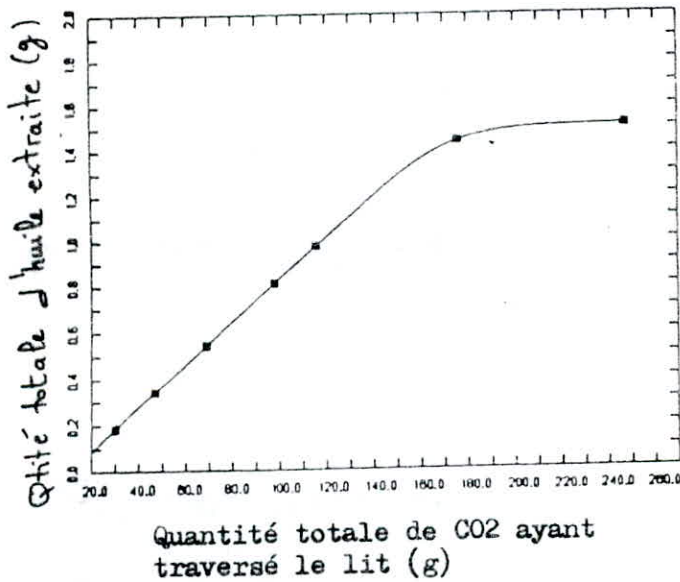


Figure 40 : courbe d'extraction pour un échantillon de 4 g de graines de colza ayant subi une cuisson; conditions : 36 MPa, 55°C, débit de CO₂ 0,7 g/min

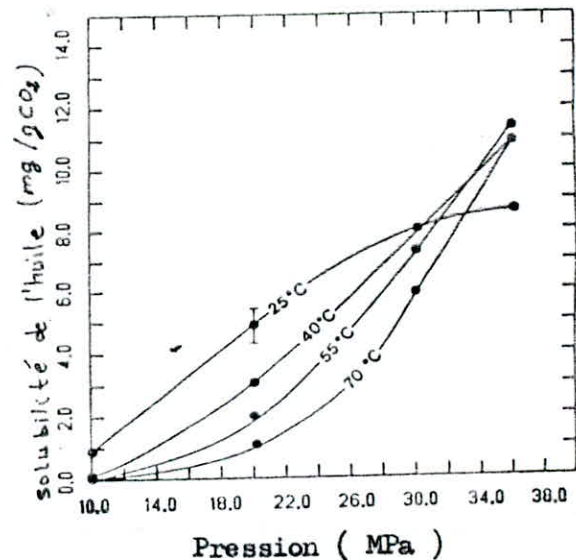


Figure 41 : solubilité de l'huile de colza dans le CO₂ en fonction de la pression à 4 températures conditions : débit de CO₂ 0,7 g/min 7g de graines écaillées.

V.A.6 - Résultats et commentaires

a - Solubilité de l'huile

La solubilité de l'huile de colza dans le CO₂ à différentes températures et pressions a été déterminée à partir des courbes d'extraction correspondantes en utilisant la procédure décrite précédemment. Sur la figure 41 est représentée la solubilité de l'huile de colza dans le CO₂ en fonction de la pression à différentes températures.

Cette figure indique que la solubilité augmente avec l'augmentation de la pression, pour les quatre températures étudiées. Dans chacun des cas, la solubilité maximale est atteinte pour une pression de 36 MPa, cependant il est probable d'obtenir de plus grandes valeurs pour de plus hautes pressions, le matériau utilisé dans cette étude ne permettant pas de dépasser 36 MPa.

Sur la figure 42, la solubilité de l'huile dans le CO₂ est portée en fonction de la température à différentes pressions.

Il est à remarquer que pour les faibles pressions, la solubilité décroît quand la température augmente, tandis qu'à haute pression, celle-ci présente une valeur de solubilité maximale. Cet effet se manifestant rarement, est également observé dans le cas de la solubilité du naphthalène dans l'éthylène et le CO₂ supercritiques.

Sur les figures 43 et 44 la solubilité de l'huile de colza est représentée en fonction respectivement de la densité du CO₂, à différentes températures et de la température à différentes masses volumiques.

Ces deux figures montrent qu'il existe une relation simple entre solubilité et masse volumique du CO₂.

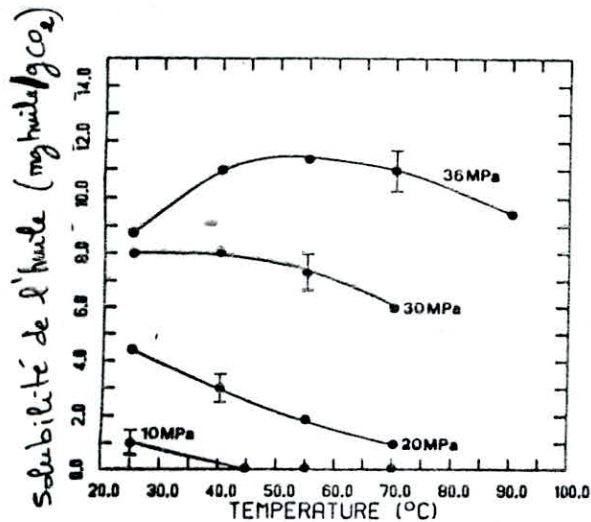
La relation complexe reliant la solubilité à la pression, à différentes températures, peut être expliquée en se référant, à la figure 45 qui montre qu'une augmentation de la température à pression constante, conduit à une diminution de la masse volumique du CO₂.

D'autre part, l'augmentation de la température conduit également à une augmentation exponentielle de la tension de vapeur de cette huile. A proximité du point critique, la masse volumique de CO₂ varie considérablement avec la température, de sorte qu'une faible variation de température à pression constante, conduit à une diminution de la masse volumique du CO₂.

D'autre part, l'augmentation de la température conduit également à une augmentation exponentielle de la tension de vapeur de cette huile.

A proximité du point critique, la masse volumique de CO₂ varie considérablement avec la température, de sorte qu'une faible variation de température dans cette région peut entraîner un fort changement de la masse volumique du CO₂, et par conséquent de la solubilité de l'huile.

Cependant, à haute pression, le même changement n'influence que plus faiblement la masse volumique du fluide.



88

Figure 42 : Solubilité de l'huile de colza dans le CO₂ en fonction de la température à quatre pressions. conditions : débit de CO₂ 0,70g/min, 7g de graines écaillées.

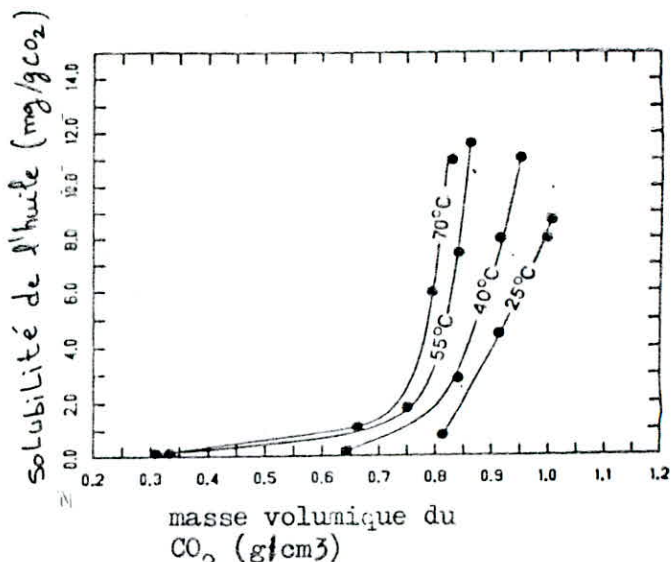


Figure 43 : solubilité de l'huile de colza dans le CO₂ en fonction de la masse volumique du CO₂ à 4 températures. Conditions : débit de CO₂ 0,7g/min, 7g de graines écaillées.

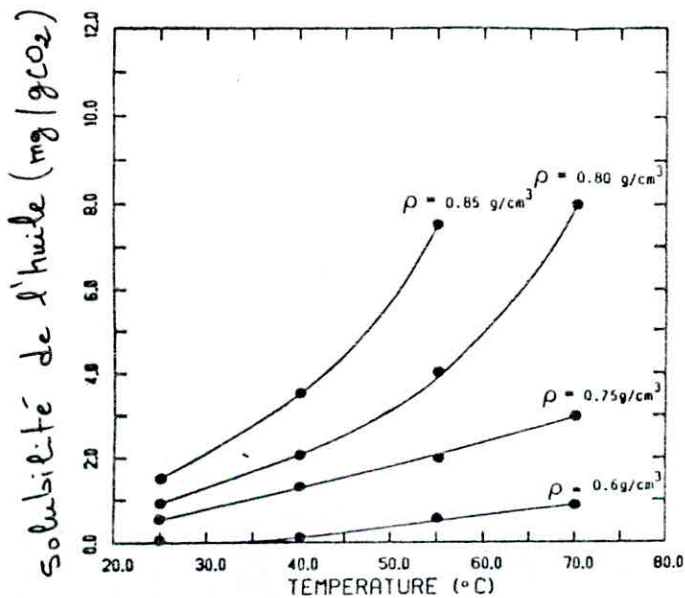


Figure 44 : solubilité de l'huile de colza en fonction de la température à différentes masses volumiques de CO₂ conditions : débit de CO₂ 0,7g/min, 7g de graines écaillées.

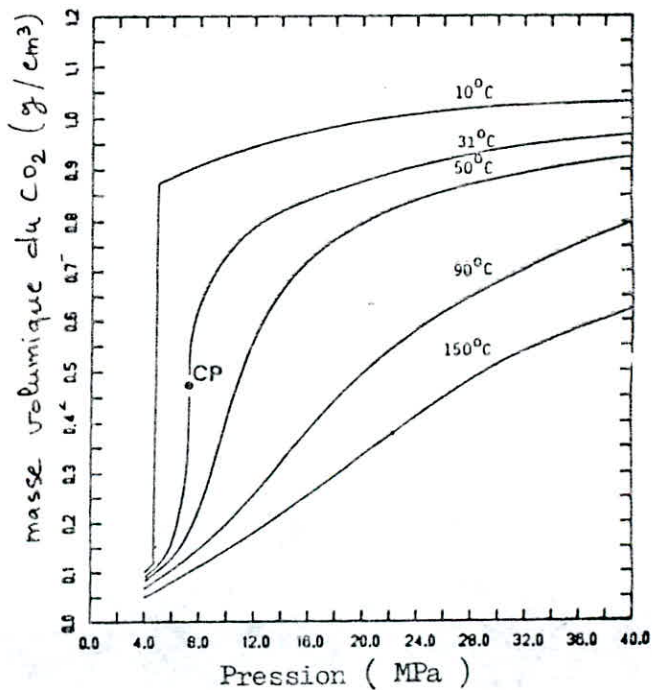


Figure 45 : masse volumique du dioxyde de carbone en fonction de la pression à différentes températures.

CP : point critique du CO₂

Dans ce cas on peut penser que l'augmentation de la tension de vapeur de l'huile compense la diminution de solubilité dans le fluide et l'effet résultant global apparaît comme une augmentation de la solubilité.

Enfin, l'ensemble de ces résultats suivent la tendance générale suivante : Le pouvoir solvant du fluide supercritique (CO₂) augmente avec l'augmentation de sa masse volumique a température donnée et augmente lors d'une élévation de la température, à masse volumique constante.

b - Implications pratiques des données de la solubilité :

La figure 41 montre qu'une excellente séparation de l'huile de colza du CO₂ solvant peut être obtenue par réduction de la pression. Cette figure indique également qu'il n'est point nécessaire de réduire la pression a des valeurs très basses, car la solubilité de l'huile dans le CO₂ à 10 MPa est presque insignifiante. Ce fait est important car dans un système d'extraction ou le CO₂ doit être recyclé, le coût de la recompression du CO₂ sera réduit.

Dans certains cas il a été montré que la séparation huile-CO₂ par réduction de pression est plus coûteuse qu'une séparation basée sur le changement de température. Cependant, il parait peu probable que l'huile de colza puisse être économiquement séparée du CO₂ uniquement par changement de température. Comme il a été déjà mentionné, l'efficacité de séparation la meilleure dans ce cas, impliquerait l'utilisation du solvant supercritique près du point critique, ce qui pour le CO₂, exigerait des pressions et des températures respectivement au voisinage de 7 à 10 MPa et de 30 à 40°C.

Mais dans de pareilles conditions, la capacité de solvatation du CO₂ pour l'huile de colza est trop faible pour qu'une telle extraction soit rentable.

De plus, la séparation basée sur le changement de température dans le domaine des hautes pressions, ne paraît pas également pratique. En effet par exemple, si l'extracteur travaille à 55° C et sous 36 MPa, et le séparateur à 25° C et sous la même pression de 36 MPa, seule une petite quantité d'huile sera recueillie dans le séparateur comme le montre la figure 42.

Le CO₂ recirculé et pénétrant de nouveau dans l'extracteur avec une concentration élevée en huile, diminuera fortement le taux d'extraction.

Une séparation basée uniquement sur la température, peut être cependant possible, à condition de trouver un cosolvant approprié pour le CO₂. Peter et Brunner (35) ont montré qu'une telle séparation est possible en utilisant du CO₂ mélangé avec 10 % en poids d'éthanol, lors de l'extraction de l'huile de palme à 50° C et sous 17,5 MPa, la solubilité de l'huile de palme dans ce mélange est approximativement de 8 % en poids. A la même pression, mais à 90° C, la solubilité n'est plus que de 2 % en poids, ceci montre qu'une séparation efficace de l'huile de palme du CO₂ peut être obtenue en n'appliquant qu'une élévation de température de 40° C. Puisque les huiles de palme et de colza sont similaires il est permis de supposer qu'une séparation similaire puisse être accomplie avec l'huile de colza.

C - Influence du prétraitement des grains

L'essai réalisé durant cinq heures sur des grains intacts avec un débit de 0,8 g/min à 55° C et sous 36 MPa, n'a permis d'extraire aucune quantité d'huile, ce qui démontre que les opérations de traitement des grains sont indispensables.

Sur la figure 46 sont représentées les courbes types d'extraction à partir d'échantillons de grains ayant subi différents prétraitements. Toutes les expériences ont été réalisées sous 36 MPa à 55°C avec un débit de 0,7 g/min de CO₂. Dans chacune de ces expériences, un échantillon de 4 g a été utilisé.

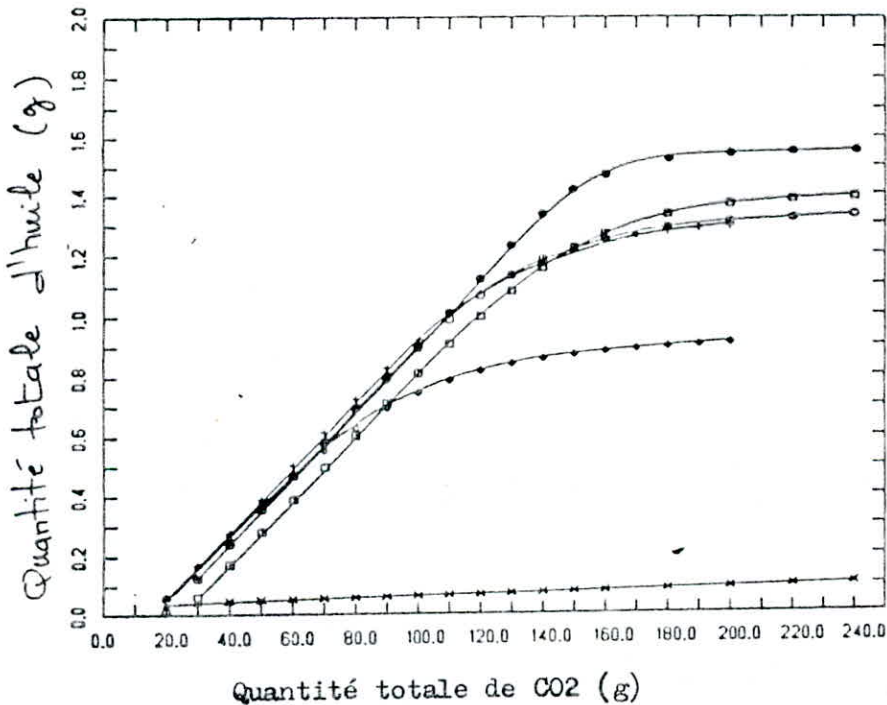


Figure 46 : courbes d'extraction obtenues avec des échantillons de 4 g, ayant subi différents prétraitements.

(0, écaillage, +, fine découpage, ●, broyage, X, éclatement
 □ cuisson; •, billes de verre).

Afin de comparer les courbes d'extraction obtenues, une expérience fût menée, dans les conditions précitées, sur un lit de billes de verre enduites de 1,6 g d'huile (quantité équivalente à celle contenue dans les 4 g de graines, soit 40 % en poids). Cette figure montre clairement que le prétraitement affecte considérablement la quantité d'huile extraite à partir des graines différemment prétraitées.

Sur la courbe 47, les données d'extraction sont représentées sous une autre forme. Ces courbes sont obtenues en portant les coordonnées des points tirés de la figure 46 dans une fonction polynomiale du second ordre et en différentiant cette dernière en des points déterminés.

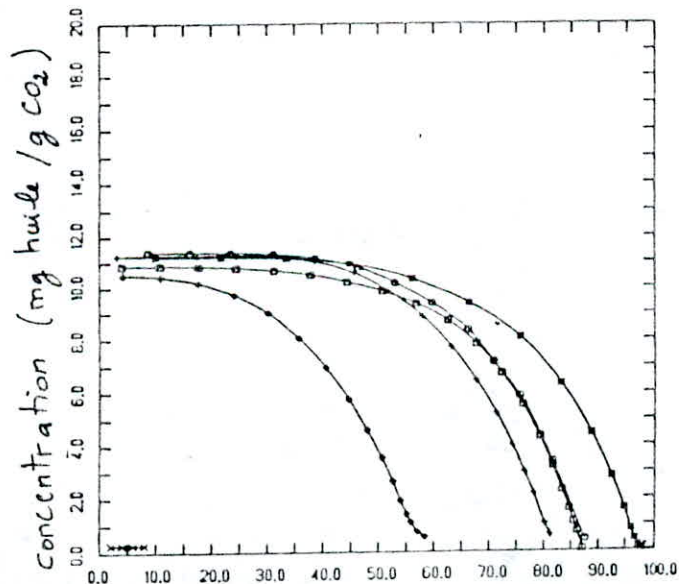
Les valeurs portées en ordonnées correspondent à la concentration de l'huile dans le CO₂ sortant de l'extracteur, l'axe des abscisses présente le pourcentage extrait relativement à la quantité maximale théorique d'huile contenue dans les échantillons de graines.

Comme indiqué sur la figure 46, le procédé de prétraitement le moins efficace est la technique par éclatement. En effet, après une extraction de 5 heures, moins de 10 % ont été récupérés. Cette figure montre également que le CO₂ n'a pas atteint sa saturation. Les résultats indiquent que durant ce prétraitement, les ruptures au niveau des tissus cellulaires sont insignifiantes, par conséquent, soit que le CO₂ utilisé lors de l'éclatement des graines n'a pas pénétré à une profondeur significative et que seulement les tissus cellulaires de la surface ont subi des ruptures, soit encore que les parois des tissus cellulaires sont suffisamment solides pour résister à la forte différence de pression générée durant la décompression.

Le prétraitement par broyage est beaucoup plus efficace que celui par éclatement. En effet, comme indiqué sur la figure 47, la concentration a la sortie de l'extracteur commence à diminuer rapidement après que 10 % d'huile ait été extraite. Avec le temps, 60 % d'huile est extraite et la concentration dans le CO₂ sortant chute à moins de 5 % de sa valeur de saturation.

Pour les graines finement découpées, la concentration d'huile dans le CO₂ quittant l'extracteur commence à diminuer après que 35 % d'huile aient été extraites, cette concentration atteint 5 % de sa valeur de saturation lorsque 80 % d'huile ont été extraites.

Les grains ayant subi les prétraitements d'écaillage et de cuisson ont des caractéristiques d'extraction similaires à celles des graines broyées, ceci dans l'étape initiale. Au delà, la quantité, d'huile totale extraite dépasse les 85 % de celle contenue dans les graines lorsque la concentration dans le CO₂ quittant l'extracteur atteint 5 % de la valeur de saturation.



Pourcentage d'huile extrait
 Figure 47 : courbes d'extraction transformées pour les différents prétraitements.
 (○, écaillage, +, fin découpage, ◆, broyage, X, éclatement, □, Cuisson, ●, billes de verre)

Comme il apparait sur les figures 46 et 47 cette huile est mieux extraite à partir des billes de verre, en effet, plus de 95 % d'huile ont été récupérés avant que la concentration d'huile dans le CO₂ n'atteigne 5 % de sa valeur de saturation.

Ces résultats sont attendus car les billes de verre ne représentent aucune porosité et l'huile est répartie à leur surface, de plus, le lit de billes laisse plusieurs passages libres à travers lesquels le CO₂ peut passer, par contre, l'huile contenue dans les lits des graines broyées ou écaillées peut être piégée dans des régions interparticulaires imperméables au CO₂, ou à l'intérieur des tissus cellulaires intacts.

La majorité de l'huile contenue dans ces régions n'est pas exposée au flux de CO₂ et n'est que transférée par diffusion moléculaire, processus lent.

V.B - Etude de l'extraction par CO₂ supercritique et mélange CO₂ - éthanol, de la monocrotaline à partir des grains de croton ou " *Crotalaria spectabilis* ".

V.B.1 - INTRODUCTION

La monocrotaline, alcaloïde intéressant le domaine de la thérapeutique chimique, a été extraite avec succès à partir des graines broyées de croton ou " *crotalaria spectabilis* " (" CR.SP ") en utilisant soit du CO₂ supercritique soit un mélange CO₂ éthanol (34).

La plus haute valeur de solubilité de la monocrotaline dans le CO₂ n'atteint que 0,07 % en poids, en présence d'autres composés lipidi-ques, celle-ci est abaissée de 50 à 98 %. Aussi, a-t-il été trouvé que l'extraction des matières végétales devenait dépendante du temps après que 1 % en poids de la masse ait été extraite.

La monocrotaline est particulièrement une source convenable pour la retronecine, qui à son tour, peut être structurellement modifiée pour produire une série d'alcaloïdes semi synthétiques à base de pyrrolizidine, ayant une activité anti-troubles, sans effets secondaires indésirables.

La séparation classique conventionnelle de la monocrotaline connaît une série de difficultés liées surtout aux solvants utilisés et conduisant à sa décomposition ou à des réactions secondaires nuisibles.

Dans cette étude, il sera montré que l'extraction aux fluides supercritiques offre une alternative plus propre et efficace.

Dans une étude préalable, la solubilité de la monocrotaline pure dans le CO₂ supercritique évaluée en fraction molaire, a été trouvée variant entre 6×10^{-6} et 4×10^{-5} , soit 4.4×10^{-5} et 2.9×10^{-4} en poids.

Cependant en additionnant à la phase supercritique de l'éthanol à 10 % molaire, ces valeurs de solubilités sont environ multipliées par 25.

V.B. 2 - Experience :

Le système d'extraction utilisé dans cette étude est schématisé sur la figure 48.

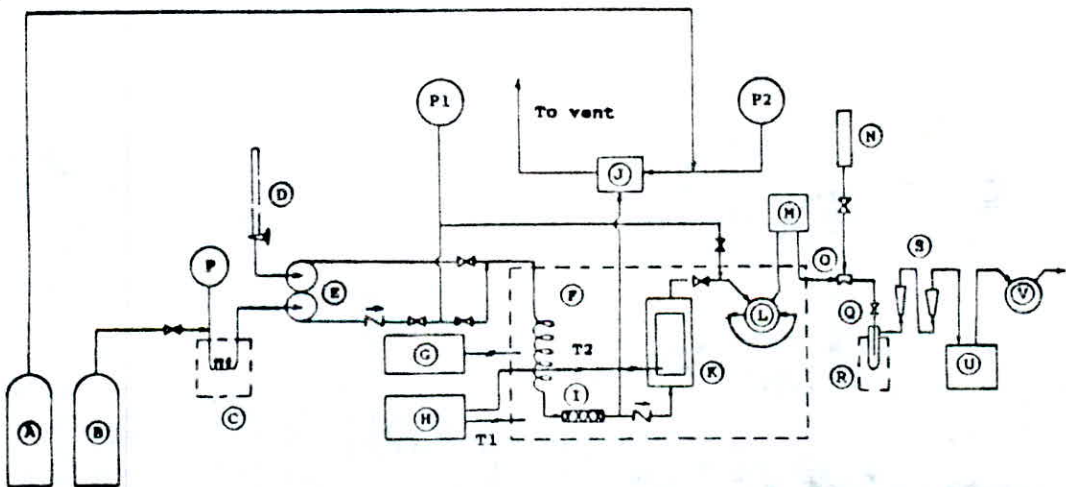


Figure 48 : Appareillage d'extraction supercritique.

Le gaz comprimé CO₂ (B) traversant un filtre en acier inoxydable de 2 μ m de maille est liquéfié dans un bain froid (c). Il pénètre par l'un des deux orifices de la pompe (E), l'autre est réservée au co-solvant provenant d'un cylindre gradué de 250 mL (D).

Les deux solvants sont aspirés à la pression voulue et sont brassés dans le mélangeur (I) immergé dans un bain à température constante (F).

Le mélange de solvants alimente la cellule d'extraction (K) de capacité 40 ml remplie de couches de matière végétale alternées de couche de billes de verre. L'équilibre entre la matière végétale et la phase supercritique est atteint dans cette cellule. Le mélange fluide-extrait passe à travers une vanne d'échantillonnage haute pression (L), ou une partie aliquote peut en être prélevée pour déterminer la composition du fluide et son volume molaire.

Un densimètre (M) maintenu à la température du système et relié à un enregistreur est utilisé pour déterminer la densité du fluide. Par le biais de la vanne (Q) le mélange est détendu et le soluté ainsi qu'une part du co-solvant sont recueillis dans le séparateur (R) immergé dans un bain froid.

Le gaz détendu passe successivement dans deux rotamètres (S) afin de mesurer son débit. Puis, tandis qu'un échantillon de gaz est envoyé dans un chromatographe en phase gazeuse muni d'un détecteur à ionisation de flamme (V) pour déterminer sa composition, le reste passe dans un compteur de précision totaliseur (V).

La pression du système est maintenue constante par le régulateur de pression (J), utilisant l'azote à haute pression (A). Les pressions d'azote et du système sont mesurées par deux jauges (P2) et (P1).

Les précisions des différents appareils et des mesures effectuées sont résumées dans le tableau VII ci dessous.

TABLEAU VII : Précision de mesures des différents appareils

Appareils (ou mesure)	Précision
Régulateur (J)	$\pm 0,03$ MPa
Jauge de pression (P1) et (P2)	± 0.03 MPa
Température des bains (C), (F) et (R)	± 0.1 K
Mesure de densité	± 0.1 K mol/m ³
Poids du soluté déposé dans le séparateur	± 0.1 mg
Cellule d'équilibre (K)	± 0.1 K

Les graines de croton, d'environ 5 mm de diamètre sont broyées et tamisées. Seules les particules de diamètre inférieur à $850 \mu\text{m}$ sont récupérées et placées dans la cellule d'extraction en alternance avec des couches constituées de billes de verre.

Le CO₂ ainsi que l'éthanol utilisés sont d'une pureté supérieure à 99,9 %.

V.B.3 - Résultats et commentaires

a - Système CO₂ " *crotalaria spectabilis* "

L'étude commence par évaluer la concentration du CO₂ sortant de l'extracteur en matières lipides extraites en fonction du débit de CO₂. La figure 49 montre que cette concentration reste constante en augmentant le débit jusqu'à 250 cm³ (TPN)/mn soit 0,67 mol/h, au delà, celle-ci diminue.

Dans la suite de l'étude, toutes les expériences ont été réalisées avec un débit inférieur ou égal à 200 cm³/mn soit 0,54 mol/h. La concentration du soluté dans le CO₂ a été mesurée pour une série de températures allant de 308,15 K à 328,15 K, et des pressions variant de 8,86 à 27,41 MPa.

Il est apparu immédiatement que l'extraction à partir de la matière végétale était considérablement plus complexe que l'extraction à partir du soluté pur étudiée au préalable.

Ceci vient du fait que la matière végétale contient une quantité limitée de composés susceptibles d'être solubilisés. Ainsi, deux régimes d'extraction ont été identifiés dans cette étude. Initialement, la concentration en extraits dans la phase supercritique, à la sortie de l'extracteur, reste constante dans le temps et la solubilité à l'équilibre de la matière végétale peut être calculée en analysant la phase supercritique.

Dès lors qu'une quantité de 1 % environ, de la masse initiale des graines broyées a été extraite (figure 50), la concentration devient dépendante du temps et commence à décroître jusqu'à ce que la masse totale extraite approche 1,7 à 1,9 % de la masse totale des graines.

Ce dernier résultat peut être expliqué en termes de combinaison des taux de diffusion intraparticulaire et de transfert de masse du fluide pris dans son ensemble. Dans un premier temps, la matière est extraite des couches et pores superficiels des graines, puis ces sites s'épuisent et la hauteur efficace du lit, contenant les graines non épuisées, diminue jusqu'à ce que le temps de résidence dans cette hauteur devienne insuffisant pour atteindre l'équilibre.

A cet instant, la solubilité à l'équilibre est atteinte et la concentration à la sortie de l'extracteur varie entre 0,07 % et 0,6 % en poids (figure 51). L'analyse des extraits confirma l'absence de monocrotaline dans la phase supercritique et l'existence de composés lipidiques non polaires prédominants.

Puisque la monocrotaline a une solubilité mesurable dans le CO₂ supercritique, il est évident que les composés lipidiques contenus dans les graines ont causé une forte diminution de la solubilité de la monocrotaline. Ce résultat est très significatif, car la majorité des recherches antérieures ont abouti à la conclusion que la solubilité augmente quand plusieurs solutés sont dissous dans un fluide supercritique.

Le seul cas de diminution de solubilité mentionné dans la littérature concerne le système : 2,3 - diméthylnaphtalène - phénanthrène - CO₂, pour lequel Kurnik (36) trouva une légère diminution de la solubilité du système (10 %) comparativement aux solubilités des composés purs.

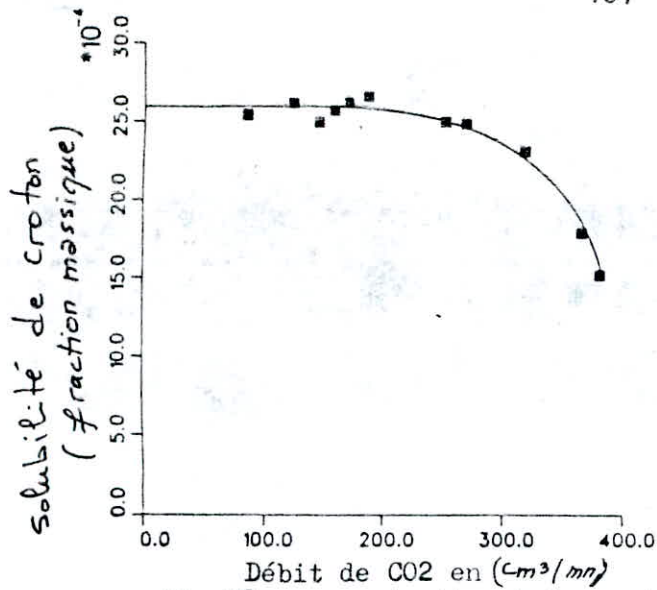


Fig49: concentration à la sortie de l'extracteur, en matière lipidiques des graines de croton dans le CO₂, en fonction du débit à 308,15 K et sous 18.46 MPa

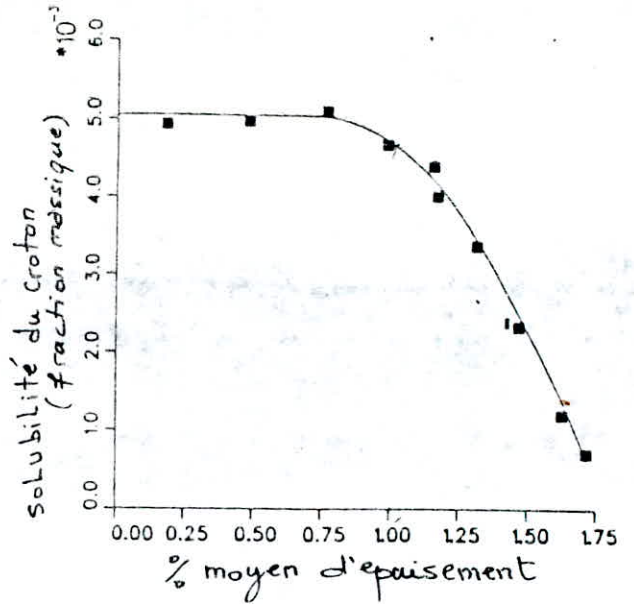


Fig50: concentration en matières lipidiques des graines de croton dans le CO₂, en fonction du pourcentage moyen d'épuisement à 308,15 K et 27,4 MPa. Le % moyen d'épuisement est le % de matière dans le lit préalablement solubilisée et extraite

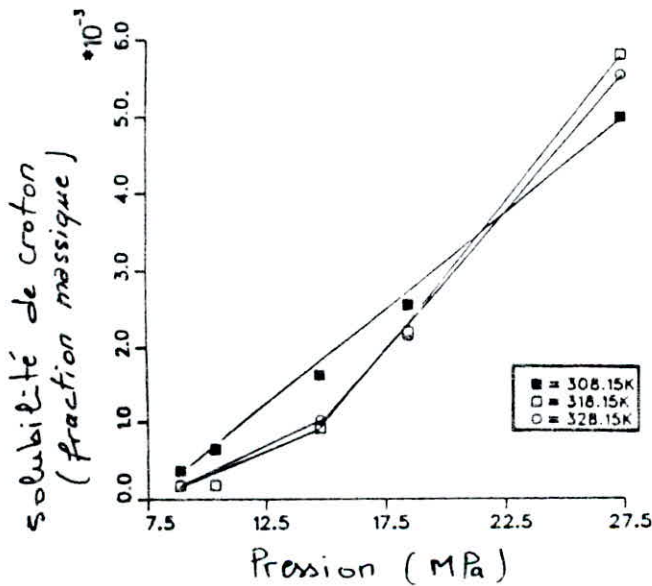


Fig51: Solubilité des matières lipidiques des graines de croton dans le CO₂ en fonction de la pression. La solubilité donnée est antérieure à l'effet d'épuisement.
NB/La monocrotaline n'a pas été détectée dans l'extract.

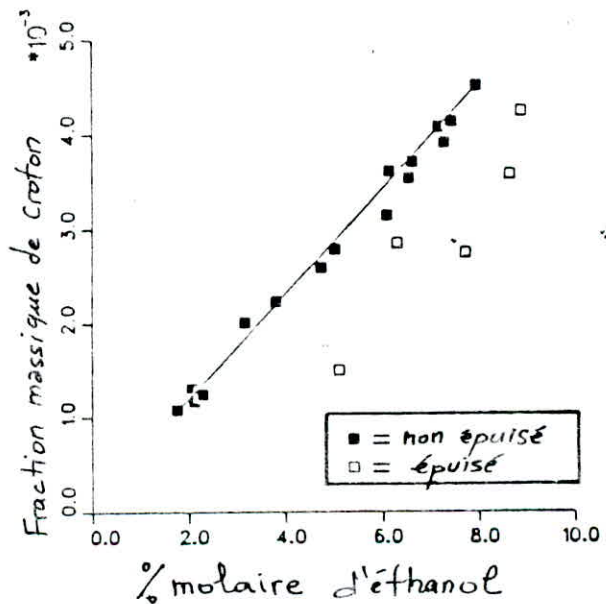


Fig52: Solubilité des matières lipidiques des graines de croton et de la monocrotaline dans le mélange CO₂ ethanol à 308,15 K et sous 11,81MPa

b - Système CO₂ - Ethanol - crotonaldehyde

Une étude préalable montra que la solubilité de la monocrotaline pure dans la phase fluide augmentait de 25 fois quand l'éthanol était présent dans la phase supercritique.

Ce résultat a permis donc l'utilisation de l'éthanol comme co-solvant dans cette étude. La même série d'isothermes a été étudiée en additionnant de l'éthanol à 10 % molaire au CO₂. Il a été observé que la solubilité des composés lipidiques est plus significative en présence d'éthanol (figure 52) puisqu'elle augmente d'environ 20 fois.

En outre la monocrotaline a été détectée dans les extraits pour des concentrations en éthanol variant entre 2 % et 4 %. La concentration de la monocrotaline augmente nettement avec l'augmentation de la concentration en éthanol (figure 53), cependant sa solubilité reste encore inférieure de 50 à 93 % à la solubilité des composés purs dans le mélange supercritique CO₂ - éthanol

Là aussi, deux régimes d'extraction sont mis en oeuvre. Dans le premier, l'équilibre est atteint dans la cellule et la concentration à la sortie est indépendante du temps. Une fois que les graines sont épuisées, la concentration totale en matières dissoutes dans la phase supercritique décroît (figure 54). On remarque cependant que l'épuisement des matières lipidiques conduit à une augmentation de la concentration en monocrotaline (environ deux fois), ainsi, la selectivité vis à vis de la monocrotaline augmente fortement avec l'épuisement des graines (figure 55).

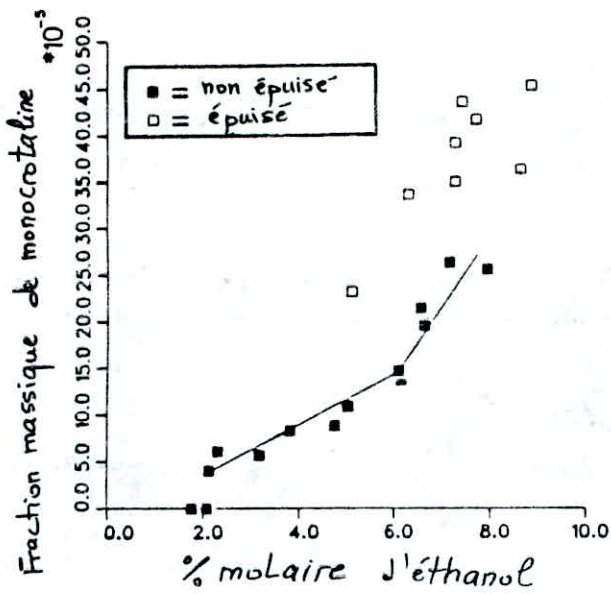


Fig 53- Solubilité de la monocrotaline dans le mélange CO₂-éthanol à 308,15 K et sous 11,81 MPa

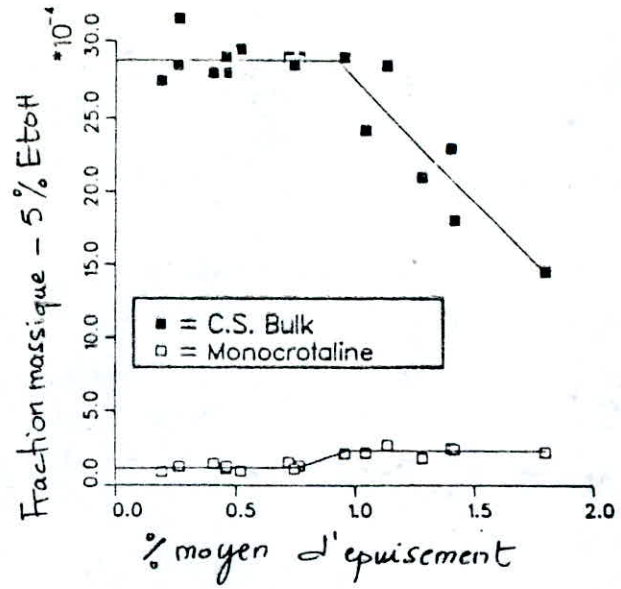


Fig 54: Solubilité de la monocrotaline et solubilité totale des graines de croton dans 95 % de CO₂ et 5 % d'EtOH à 308,15 K et sous 11,81 MPa

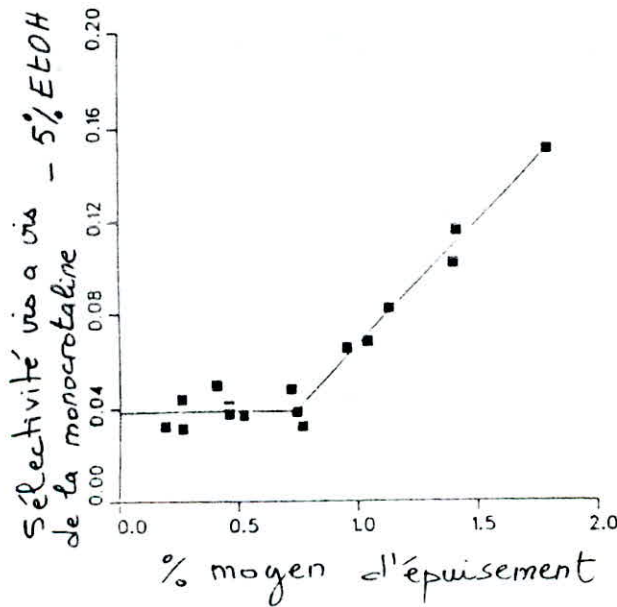


Fig.55. Selectivité vis à vis de la monocrotaline lors de l'extraction des graines de croton avec 95% de CO₂ et 5% d'EtOH, à 308,15 K et sous 11,81 MPa. La sélectivité de la monocrotaline est définie comme étant la solubilité de la monocrotaline rapportée à la solubilité totale.

Les plus hautes valeurs de solubilité totale (1,08 % en poids des graines de croton) et de solubilité de la monocrotaline (0,07 % en poids) ont été observées dans les conditions opératoires suivantes (figure 56) :

328,15 K ; 27,41 MPa et 8 % d'éthanol. La solubilité totale ainsi que celle de la monocrotaline augmentent avec l'augmentation simultanée de la température, de la pression et de la concentration d'éthanol, exception faite pour la solubilité de la monocrotaline à 308,15 K, ou celle-ci décroît lorsque la pression augmente. D'autre part, la selectivité vis à vis de la monocrotaline croît avec l'augmentation simultanée de la concentration d'éthanol et de la température et décroît lorsque la pression augmente (figure 57).

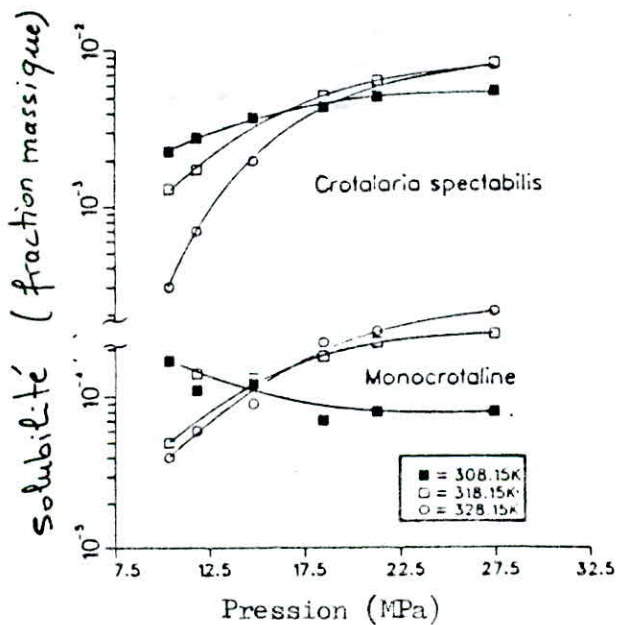


Figure 56 : solubilité totale et solubilité de la monocrotaline en fonction de la pression à 8% molaire d'éthanol.

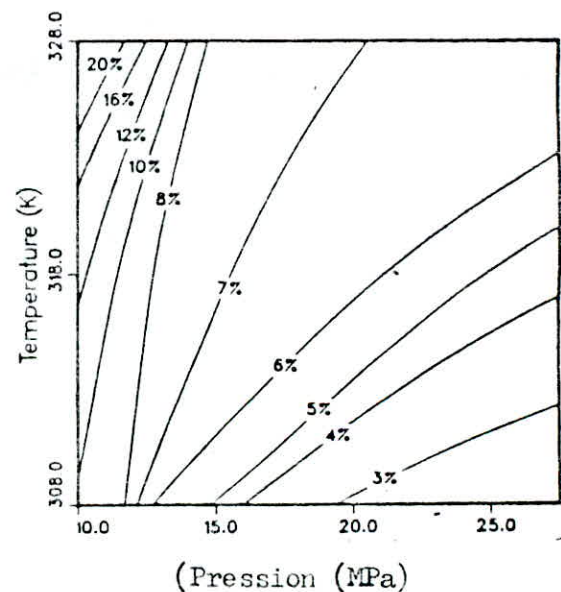


FIGURE 57- Selectivité vis à vis de la monocrotaline en fonction des conditions expérimentales de T et P à 8 % molaire d'éthanol.

La valeur la plus élevée de selectivité (24 % en poids) a été observée à 328,15 K; 10,34 MPa et 8 % molaire d'éthanol correspondant aux conditions proches du point critique du mélange.

En conclusion, un certain nombre de phénomènes intéressants, non prévus au préalable ont été observés durant cette étude. En effet, la diminution de solubilité de la monocrotaline observée en présence de matières végétales montre que les composés lipidiques et la monocrotaline manifestent de fortes interactions répulsives entre eux, dans la phase supercritique, ceci conduisant à la diminution de la solubilité du composé le moins volatil (monocrotaline dans ce cas). En outre, il a été observé que la selectivité augmente considérablement quand on s'approche du point critique du mélange.

VI - QUELQUES APPLICATIONS

Dans ce qui suit seront présentées quelques exemples d'extraction par fluides supercritiques (notamment CO₂) appliqués à grande échelle dans les industries alimentaires et autres, ou en voie de l'être. C'est le cas de la décaféination, des extractions de la nicotine, des résines molles du houblon, des arômes de matières végétales, de la désodorisation des graisses et des huiles végétales et animales, de la régénération du charbon actif, et enfin des extractions de produits organiques de solutions aqueuses ou de terres polluées.

VI.1 - Décaféination de café par CO₂ supercritique

Procédé breveté, découvert par K. Zasel (37) utilisé à l'échelle industrielle sous licence par la compagnie HAG à Brême (R F A) depuis près de 20 ans.

La décaféination des grains de café est de loin, la seule application de l'extraction par fluide supercritique à caractère industriel et à impact commercial. Le procédé de décaféination a connu un véritable perfectionnement depuis son introduction, et les recherches ne cessent de continuer encore.

Auparavant, la caféine était extraite du café brut par le chlorure de méthylène. Ce dernier étant non sélectif, une partie des composés aromatiques était simultanément extraite, ce qui affectait le goût du café obtenu, le café ayant subi la décaféination était moins apprécié que le brut. En outre, il était difficile d'éliminer les dernières traces de solvant des grains de café. Leur traitement par le CO₂ peut conduire à deux résultats.

- Si on traite les grains de café secs, avec du CO₂ pur, seules les matières grasses et les composés aromatiques seront extraits et non la caféine.
- En utilisant du CO₂ mélangé avec de l'eau, la caféine est sélectivement extraite des grains de café humides, les matières grasses et aromatiques restant dans les grains. Ceci conduit à une nette amélioration de la qualité gustative comparativement à l'utilisation du chlorure de méthylène. Il n'y a pratiquement pas de différences entre un café extrait au CO₂ et un café non traité, d'un point de vue goût.

En fixant des paramètres convenables de pression et de température, on peut réduire la caféine à des taux inférieurs à ceux exigés par la réglementation.

Dans ce qui suit, trois procédés de décaféination, opérant aux mêmes températures, pression et humidité seront évalués.

La teneur en eau du café non traité, initialement d'environ 10 % est portée à 40 % sous 70-80°C.

L'extraction est conduite sous conditions isobares (200 bar) à 90°C et la caféine est éliminée du CO₂ supercritique après extraction, par adsorption ou absorption.

Deux procédés utilisant l'adsorption sur charbon actif sont présentés sur la figure 58 (6).

La figure 58-a montre le système stationnaire le plus simple, les grains de café sont mélangés au charbon actif dont la dimension des particules est choisie de telle manière à occuper les interstices entre les grains de café afin d'optimiser l'utilisation du volume

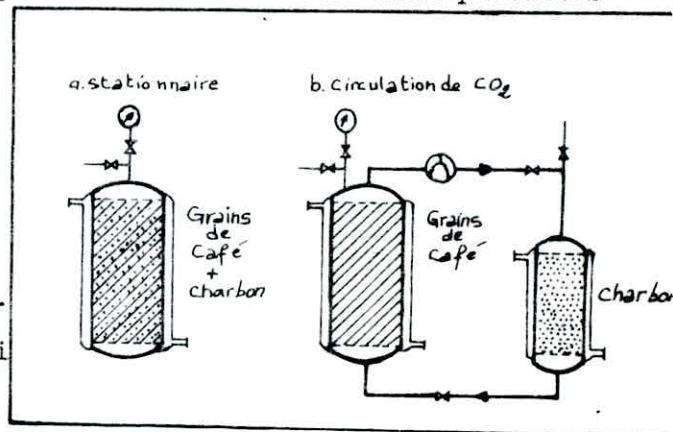


Figure 58 : décaféination de Café :
adsorption sur charbon.

de l'extracteur. Pour des particules de carbon de 3 mm de diamètre, le rapport charbon / café est de 1 : 3.

Ce mélange est traité par le CO₂ à 90°C et sous 200 bar, durant 10 à 14 h où la caféine diffuse des grains de café vers le charbon actif.

Une fois, cette opération terminée le charbon est séparé du café par tamisage, puis la caféine est éliminée par extraction à l'aide d'alcool ou de chloroforme. Ce procédé est plus rapide que celui décrit sur la figure 58 b, où les grains de café et le charbon sont respectivement mis dans deux enceintes différentes, le CO₂ supercritique circulant à travers à l'aide d'une pompe.

Lorsque le charbon actif est remplacé par une colonne garnie au travers de laquelle circule de l'eau, comme schématisé sur la figure 59 on obtient un procédé mieux optimisé. En effet, la phase fluide chargée d'extract quittant l'extracteur par le haut, pénètre dans la colonne de lavage par le bas, en même temps que l'eau y pénètre par le haut.

L'écoulement d'eau a contre courant extrait la caféine de la phase supercritique, qui est recyclé vers l'extracteur.

La solution aqueuse de caféine est recueillie en bas de colonne, puis une fois, la pression diminuée, est distillée pour récupérer la caféine; l'eau pouvant être également recyclée.

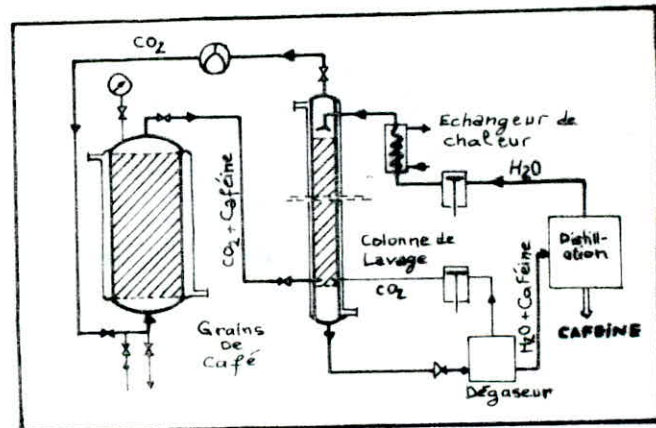
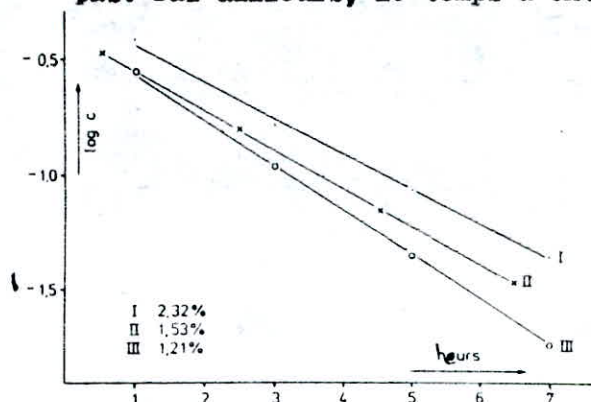


Figure 59 : Décaféination de café
Procédé de Lavage à eau

L'avantage majeur de ce procédé est la possibilité de contrôle du taux de décaféination par analyse en spectroscopie U.V de la solution de caféine. En portant le logarithme de la concentration de la caféine dans la solution aqueuse en fonction de la durée pour trois extractions la relation trouvée est linéaire. (figure 60) (6).

Dans chacun des cas, la concentration de la caféine dans le café brut est différente, les résultats obtenus montrent que sous des conditions optimales choisies, le CO₂ supercritique ne se sature pas. Par ailleurs, le temps d'extraction augmente seulement avec



l'augmentation de la concentration initiale en caféine, par conséquent le taux de décaféination est limité par la diffusion de la caféine du café brut vers le CO₂ supercritique

Figure 60: dépendance de la concentration en caféine.

VI.2 - Extraction de la nicotine à partir du tabac

Durant les trois dernières décennies, il a été démontré que la nicotine et les goudrons du tabac présentaient de sérieux problèmes de santé. Au début, on essaya d'éliminer ces substances par extraction à l'aide de solvants liquides, mais il a été trouvé que ces derniers avaient des effets indésirables sur le tabac.

L'extraction à l'aide du CO₂ peut constituer une bonne alternative puisqu'on a trouvé que le CO₂ réduisait avec succès la teneur en nicotine aux taux désirés avec une perte minimum d'arômes. Il est même possible d'extraire l'arôme du tabac (comme produit d'extraction) et de le transférer d'un tabac à un autre, ou d'en imprégner une substance neutre (10).

La présence de l'eau est essentielle pour l'extraction de la nicotine. En effet avec un tabac ayant un taux normal d'humidité (de 10 à 13 %) le CO₂ supercritique extrait insuffisamment ou pas du tout de nicotine, par contre il extrait l'arôme. À ce sujet, notons que les tabacs de différentes origines se conduisent différemment tel que mentionné en figure 61 (38) ci dessous.

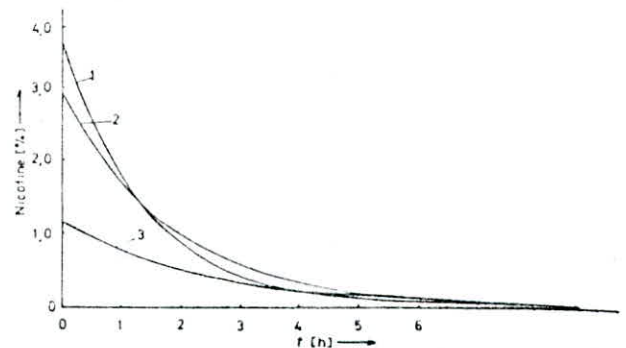


Figure 61 : nicotine résiduaire en fonction du temps pour trois tabacs de différentes origines : 1, Burley, 2 virginie
3, orient

Dans le procédé à une seule étape, le taux d'humidité dans le tabac est augmenté à 25%, voir plus dans certains cas.

La pression d'extraction est approximativement de 300 bar, et les températures comprises entre la température critique du CO₂ et environ 100° C.

La nicotine dissoute dans le CO₂ peut être séparée par les méthodes isobare, isotherme ou par adsorption sur adsorbants convenables.

Il faut noter que dans ce procédé, c'est le résidu (tabac restant dans l'extracteur) qui est recherché, tandis que la nicotine extraite est de seconde importance.

Souvent l'extraction à un seul étage a un effet nuisible sur l'arôme aussi le procédé multi-étagé est plus avantageux.

La figure 62 (38) montre le diagramme d'un procédé à 3 étages.

Dans le 1er étage, l'arôme est récupéré à partir de la matière fraîche et est utilisé pour imprégner le tabac préalablement dénicotinisé. Le tabac déaromatisé est humecté dans le second étage et la nicotine est extraite dans une opération de recyclage isotherme. Le troisième étage concerne une distribution homogène de l'arôme transféré sur le tabac, dénicotinisé par dissolution et précipitation répétitives.

Il a été remarqué que lorsque le tabac est déchargé de l'extracteur, une certaine expansion de ses fibres est observée résultat des gaz résiduels dans les tissus végétaux. Les recherches se poursuivent encore sur les effets du taux d'humidité, de la température, et de plusieurs autres paramètres pour contrôler et limiter cette expansion.

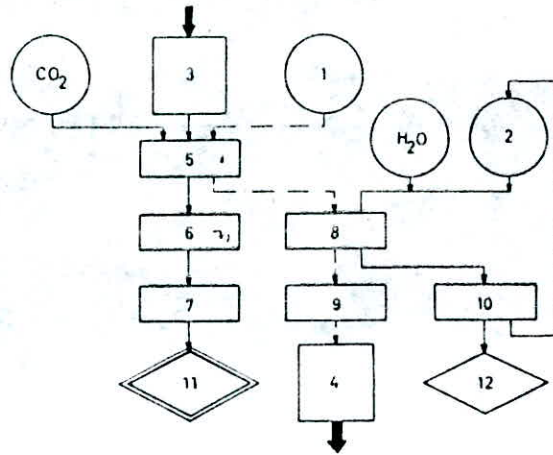


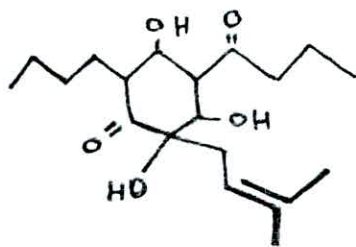
Fig. 62 : Extraction multiétagée de la nicotine du tabac par le CO₂ supercritique.

- 1 - Tabac (matière de départ) ; 2 - adsorbant de nicotine,
- 3 - Tabac a nicotine réduite, du cycle précédent, 4 - Tabac a nicotine réduite produite a partir de 1 par le procédé schématisé, pour le prochain cycle.
- 5 - Transfert de l'arôme de 1 à 3 , 6 - distribution de l'arôme;
- 7 - Conditionnement; 8 - Extraction de la nicotine à partir du tabac déaromatisé produit a partir de 1 avec le CO₂ supercritique;
- 9 - Séchage , 10 - régénération de l'adsorbant; 11 - Tabac réaromatisé à nicotine réduite (produit fini) , 12 - nicotine;

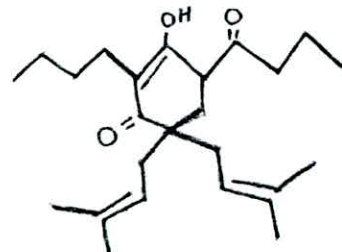
VI.3 - Extraction des résines molles du houblon :

Le houblon a été utilisé pour la fabrication de la bière il y a de cela plus de 2000 ans Mais l'utilisation des extraits de houblon dans l'industrie de la bière n'a été développée que récemment (10). Actuellement dans le domaine des industries alimentaires, l'extraction de houblon est le second procédé par son importance à utiliser le CO₂ supercritique à l'échelle industrielle.

L'extraction conventionnelle de houblon emploie généralement le dichlorométhane (CH₂ Cl₂) pour extraire les résines molles du houblon contenant un mélange d'humulones et de lupulones (Fig 63) (38).



humulone (α-acide)



Lupulone (β-acide)

Figure 63 : Composés résineux du houblon.

Le dichlorométhane devant par la suite être évaporé, laisse un résidu pâteux de couleur vert foncé contenant moins de 2,2 % de solvant.

L'une des principales motivations militent en faveur de l'utilisation de l'extraction supercritique par CO₂ est la sévérité accrue des réglementations gouvernementales relatives aux solvants conventionnels et plus particulièrement les hydrocarbures chlorés.

Plusieurs brevets décrivant l'extraction à l'aide du CO₂, de houblons séchés à l'air, ont été enregistrés à partir de 1972.

Dans la plupart des cas, l'extrait est obtenu par réduction de pression dans un procédé à un étage et l'analyse montre que l'extraction du mélange d'humulone et lupulone atteint 99 % environ, donc au dessus du minimum exigé est de 95 %. (Tableau VIII) (38).

La séparation des extraits par décompression sur plusieurs étages est actuellement un sujet de recherche qui peut mener à un choix d'extraits de différentes compositions. Le procédé d'extraction par CO₂ supercritique présente les avantages suivants, comparativement à l'extraction menée par solvants conventionnels : (20)

- Les extraits sont exempts de solvant
- Les pesticides utilisés en agriculture ne sont pas extraits
- L'oxydation est empêchée
- Une longue durée de conservation avant vente est obtenue.
- Les ingrédients importants (α - acide) ne sont pas polymérisés.

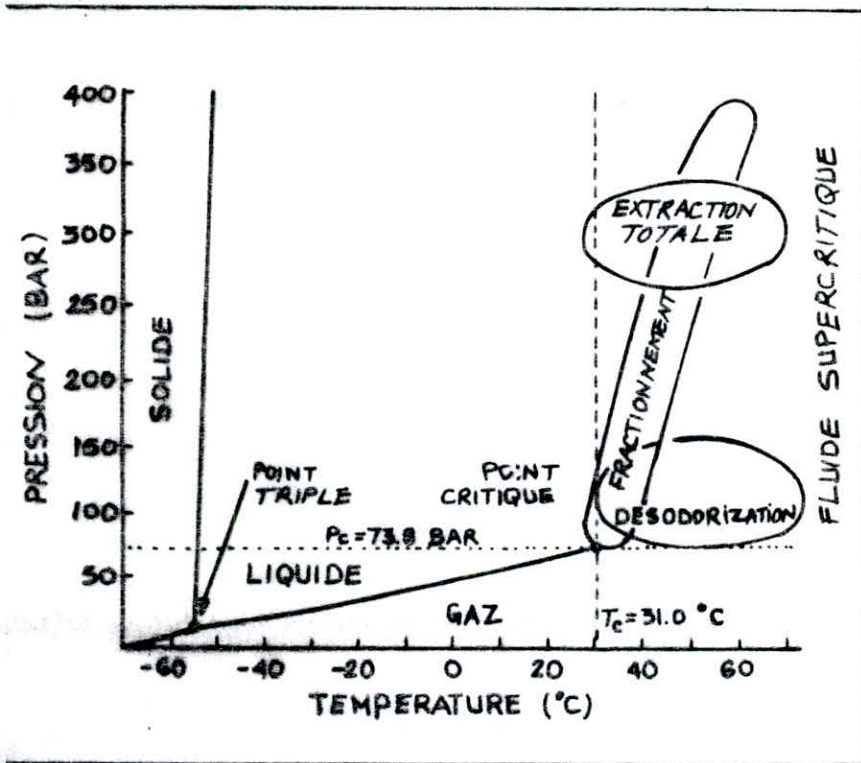
TABLEAU VIII - ANALYSE DE L'EXTRACTION DES RESINES MOLLES
DU HOUBLON PAR LE CO2 SUPERCRITIQUE

	Cône de houblon		Extrait au CO2	degré d'extraction	Extraction commerciale
	Avant Extraction	Après Extraction			
Teneur en eau %	6.0	5.4	7.0		8.0
Quantité totale de résines (%)	30.3	4.3	90.0	89.9	88.5
Résines molles %	26.6	1.3	84.8	96.5	82.0
α -acides %	12.6	0.2	41.2	98.9	39.5
β -acides %	14.0	1.1	43.6	94.4	42.5
Résines dures %	3.7	3.0	5.2		6.5

VI.4 - Désodorisation des végétaux, des graisses et des huiles animales.

La désodorisation des végétaux graisses et huiles animales est un important procédé dans l'industrie alimentaire. En effet, elle concerne en général, des substances qui réduisent la qualité du produit, et globalement n'a pas de portée économique.

La figure 6 4 (16) montre les régions où certains procédés supercritiques peuvent être applicables comme procédés dans les industries alimentaires. Comme illustré sur cette figure, la région des hautes pressions



est généralement utilisée pour les procédés où une extraction totale d'un certain composé est désirée, puisque la majorité des composés extractibles manifestent leur maximum solubilité dans le solvant supercritique aux hautes pressions.

L'augmentation de la température à pression donnée peut avoir des

Figure 64 : régions d'applicabilité de l'extraction par CO2 supercritique comme procédés des industries alimentaires.

effets variables mais fréquemment un échange entre efficacité et sélectivité est observé résultant de l'augmentation même des tensions de vapeur. Dans la région opératoire proche du point critique,

le procédé devient quelque peu sélectif pour les composés les plus volatils du mélange.

Lorsqu'on place dans l'extracteur, une matière contenant des composés de solubilité variant dans un large domaine, la région grossière des basses pressions et des températures $> T_c$ interesse la désodorisation, par contre dans un plus large intervalle de conditions, un degré de sélectivité peut être introduit de façon à ce que le procédé puisse extraire les composés selon leurs solubilités relatives, commençant par le plus soluble.

La désodorisation d'un mélange ou d'une matière peut être vue comme une variation de l'extraction totale. La température et la pression sont tenues près du point critique du dit solvant, car sous ces conditions, les composés les plus solubles, généralement ceux associés aux caractéristiques d'odeur de la substance, sont préférentiellement extraits du mélange.

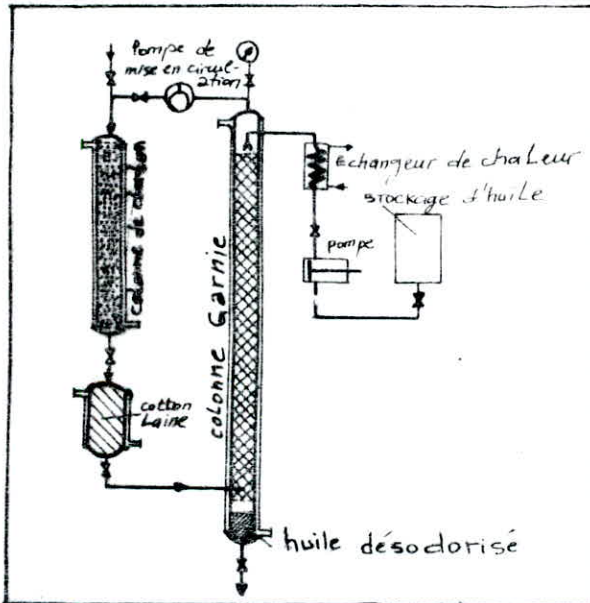
Ce type de procédé peut être avantageusement utilisé pour l'extraction d'un composé aromatique inacceptable à partir d'un produit désiré ou inversement pour extraire des concentrés en odeurs intéressantes, pouvant intervenir comme ingrédients dans l'alimentation.

Les acides gras contenus dans les huiles brutes comprennent une large proportion de matières indésirables, particulièrement les acides insaturés qui peuvent causer un rancissement des huiles, par conséquent les huiles naturelles doivent être raffinées.

Cette opération est souvent difficile et peut engendrer des pertes considérables. La technique d'extraction au CO₂ supercritique est une alternative possible pour l'élimination des acides gras insaturés.

La figure 65 (6) montre le schéma d'un procédé isobare utilisé dans cette opération.

L'installation est composée d'un tube chaud mis sous pression, de 14m de longueur avec un diamètre intérieur de 50 mm, rempli de billes de verre, et d'une colonne similaire, de 5 m de longueur, remplie de charbon actif. Le CO₂ supercritique à une température d'extraction de 80°C et sous une pression comprise entre 150 et 225 bar. L'huile brute chauffée dans l'échangeur de chaleur et envoyée dans la colonne garnie par le haut circule à contre courant avec le CO₂ supercritique, et est recueillie au bas de cette colonne.



Le CO₂ supercritique chargé de substances dissoutes, ^{quitte} la colonne garnie par le haut, et passe dans la seconde colonne remplie de charbon actif où les substances extraites seront adsorbées.

L'huile de palme est ainsi désodorisée dans cet appareil, le degré de désodorisation est évalué en se basant sur l'indice d'acide de l'huile raffinée .

Figure 65 : désodorisation des huiles végétales : procédure isobare.

L'huile de palme avec un nombre d'acide 0,3 est utilisée dans ce procédé avec un débit de 2 l/h, le CO₂ supercritique circule avec un débit de 20 Kg/h approximativement. L'expérience montre qu'en faisant varier la pression on obtient une relation linéaire entre la pression du CO₂ supercritique et le nombre d'acide de l'huile déodorisée, comme il est montré sur la figure 66 (6).

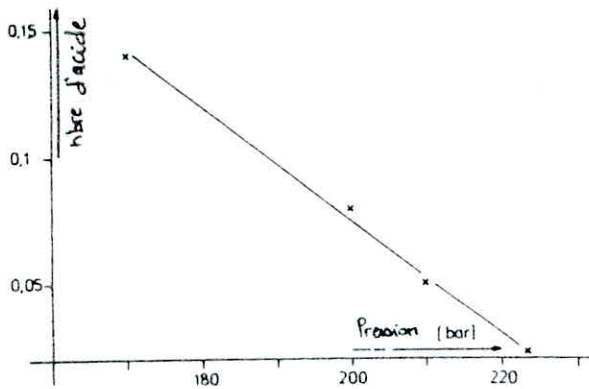


Figure 66 : désodorisation de l'huile de palme : dépendance de la pression.

est de 4,4 , tandis le nombre d'acide de l'huile raffinée varie entre 0,02 et 0,07, suivant la pression utilisée.

Cette expérience montre que le CO₂ supercritique dans ce cas, extrait les acides gras, mais aussi d'autres huiles.

L'opération se termine après avoir traité environ 30 l d'huiles après quoi le charbon actif est régénéré. On trouve que le poids du charbon a augmenté de 2,95 % en huile adsorbée. Le traitement de ce charbon avec du chloroforme permet sa régénération à 90 % le nombre d'acide de ce produit issu de la régénération

VI.5 - Extraction des arômes de matières végétales par le CO₂ liquide

Comme nous l'avons déjà indiqué les conditions opératoires pour l'extraction au CO₂ liquide sont moins sévères que pour l'extraction au CO₂ supercritique.

Les conditions de températures et de pression pour l'extraction au CO₂ liquide commercial des matières végétales aromatiques varient généralement entre 0 et 10° C, et 60 et 80 bar.

Dans de telles conditions, les solubilités relatives des composés oxygénés sont optimales.

Les conditions beaucoup plus sévères de l'extraction supercritique peuvent amener à la dégradation des composés aromatiques instables et réduire considérablement la sélectivité du solvant.

Le CO₂ liquide est un solvant non polaire sans odeur et non inflammable, dans lequel les solubilités relatives des matières organiques sont déterminées par leurs polarités, leurs tensions de vapeur et ou leur poids moléculaire.

Les composés oxygénés à bas poids moléculaires qui a différents degrés, déterminent l'odeur des matières végétales aromatiques, sont facilement solubles, par contre les composés polaires à hauts poids moléculaires tels que protéines, cires, sucres, pigments sont particulièrement insolubles

La présence d'un groupement fonctionnel polaire réduit également la solubilité dans le CO₂ liquide.

C'est cette selectivité qui fait du CO₂ liquide un solvant approprié pour la récupération des extraits aromatiques et des huiles essentielles. En effet, il conduit à l'extraction des fractions légères intéressantes, formées de composés à faibles poids moléculaires dont plusieurs d'entre eux ne sont pas récupérables par les méthodes conventionnelles.

Par ailleurs, on sait que la perte des composés aromatiques les plus volatils fait disparaître la finesse, et la fraîcheur que le végétal était en mesure d'exprimer.

La distillation à la vapeur des matières végétales aboutit normalement à la récupération des composés ayant un poids moléculaire variant entre 50 et 220 , tandis que l'extraction sélective par CO₂ liquide permet de récupérer et de retenir des composés de poids moléculaire pouvant atteindre 400.

La figure 67 (39) montre une installation d'extraction des matières végétales aromatiques par le CO₂ liquide. Elle comprend quatre colonnes d'extraction en ligne, chacune remplie de matière à extraire.

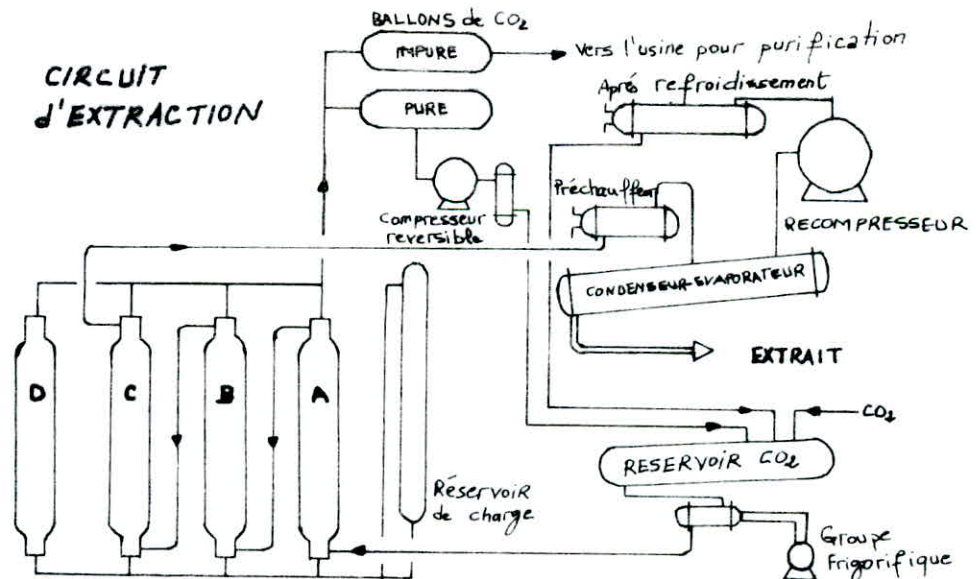


Figure 67: Installation d'extraction au CO₂ liquide

Le CO₂ sous une pression de 60 à 70 bar, et une température entre 5 et 10°C, est aspiré successivement à l'intérieur des extracteurs. Le procédé d'extraction dure de 3 à 4 h, le mélange sortant (CO₂ + soluté) passe continuellement à travers un condenseur/évaporateur, ou le CO₂ est rapidement évaporé, pour être recyclé par la suite.

L'extrait est récupéré sans solvant résiduel. Les conditions opératoires optimales sont déterminées expérimentalement en faisant varier la température et la pression entre les limites précitées.

Le CO₂ liquide extrait également en partie de l'eau des matières végétales relativement sèches, parceque à moins de 10° C, l'eau forme un hydrate cristallin avec le CO₂, cette eau extraite peut être ultérieurement séparée des autres solutés par un procédé physique.

Dans certains cas, il est avantageux d'employer un cosolvant, tel que l'éthanol, pour modifier la polarité et aider à la pénétration du CO₂ liquide dans les tissus cellulaires des plantes. De tels entraîneurs sont directement injectés dans le système, et se retrouvent en partie dans l'extrait final, duquel ils doivent être séparés dans un procédé ultérieur.

Vues les caractéristiques du CO₂ liquide, on obtient un extrait composé d'huiles essentielles dont la fraction principale est constituée de composés résineux.

Les différences entre l'extraction d'huiles essentielles au CO₂ liquide et la distillation conventionnelle ou l'extraction par solvant volatil quide peuvent être résumés ainsi :

- pas de solvant résiduel
- aucune note de solvant dans l'extrait
- plus de notes principales aromatiques qu'une absolue
- meilleure solubilité des terpènes
- concentration élevée en composés aromatiques.

VI.6 - Régénération du charbon actif

Un grand nombre de produits chimiques sont fabriqués par des procédés qui libèrent des eaux contaminées par des produits toxiques. Ces eaux doivent être soit traitées en vue d'éliminer les matières toxiques ou évacuées sans traitement par des méthodes visant à écarter le plus possible leur dangers tant sur l'êtré humain que sur la nature.

Les évacuations non traitées deviennent de plus en plus inadmissibles à cause des dangers qu'elles causent à l'environnement, aussi un traitement efficace en vue d'éliminer les effluents toxiques est exigé. Un procédé utilisé avec succès dans bon nombre d'installations industrielles est l'adsorption sur charbon actif, mais cette méthode reste jusqu'a présent d'utilisation limitée dans lesprocédés de chimie industrielle. La raison principale de cette limitation est le prix de revient dont une grande partie peut être attribuée à l'étape de régénération.

Actuellement, les deux méthodes les plus utilisées dans la régénération du charbon sont : l'extraction thermique et l'extraction par solvant liquide. Le procédé de régénération thermique est cher du fait du prix élevé de l'énergie et de l'usure des adsorbants.

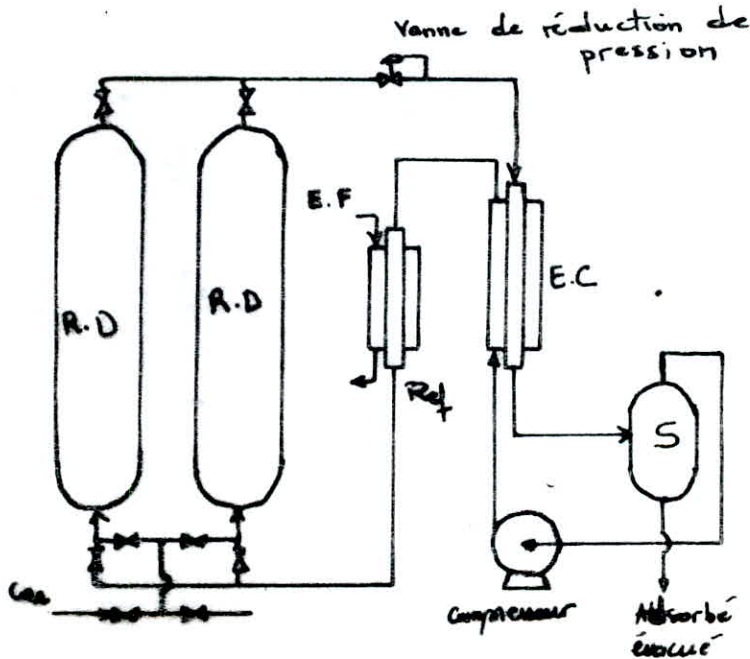
La régénération utilisant le solvant liquide est couteuse du fait de la nécessité d'extraire ce solvant du charbon régénéré et de le purifier avant recyclage (10).

Un procédé alternatif attrayant est le procédé de régénération par extraction employant les fluides supercritiques.

Les recherches effectuées sur les composés organiques adsorbés sur le charbon actif ont confirmé qu'une régénération relativement rapide et efficace peut être obtenue avec le CO₂ supercritique comme solvant. En outre une analyse de la technique et du prix de revient indique que les coûts d'investissement et les coûts opératoires sont significativement moins élevés que ceux du procédé de régénération thermique.

Les recherches se poursuivent encore dans ce domaine, qui est encore loin de son étape de commercialisation.

Un schéma possible d'un tel procédé de régénération est montré sur la figure 68 (4).



Le CO₂ supercritique passe à travers les récipients de désorption ou il entraîne avec lui les espèces adsorbées, puis il est ultérieurement dépressurisé. Après expansion, la température du fluide est augmentée dans un échangeur de chaleur dans le but de précipiter le soluté, qui est recueilli dans le séparateur.

D'autres recherches sur la régénération du charbon actif sont encore nécessaires.

Fig 68 : Régénération de l'adsorbant par CO₂ supercritique.

R.D : récipient de désorption, E.F : Eau froide
 E.C : échangeur de chaleur, ref : refroidisseur
 S : séparateur.

avant que des opérations commerciales puissent être réalisées.

Le procédé doit être testé à grande échelle, et une installation pilote mobile peut être utilisée pour les études de traitement dans les endroits de production des eaux polluées. Les études actuelles doivent être développées dans le but d'élargir la gamme des espèces adsorbées et les appareillages d'essais.

Enfin les modèles vérifiant et prédisant les phénomènes chimiques et physiques ayant lieu dans l'adsorption et la désorption doivent être développés. Notons que l'un des principaux problèmes auxquels cette technique est confrontée est l'accumulation dans l'adsorbant d'espèces adsorbées irréversiblement et qui ne peuvent être extraites par le CO₂ supercritique, ceci limite l'applicabilité de ce procédé.

VI.7 - Extraction de matières organiques à partir de solutions aqueuses.

Il est possible d'extraire les matières organiques à partir de solutions aqueuses par contact direct du CO₂ liquide ou supercritique avec ces solutions. Ce procédé offre la possibilité de réaliser des séparations de composés organiques communs à ces solutions tels que alcools cétones, acides carboxyliques et esters, à partir des écoulements aqueux des procédés ou ils sont synthétisés.

Notons aussi, que la production de composés chimiques par des voies biotechnologiques est actuellement un sujet de recherches intensives dans plusieurs laboratoires. Une variété de produits chimiques tels que éthanol et acide acétique peuvent être produits par fermentation, mais à des concentrations relativement faibles.

Par conséquent, la séparation de ces composés organiques à partir des solutions aqueuses diluées va nécessiter de grandes quantités d'énergie par unité de produit si on utilise les techniques de séparation conventionnelles telles que la distillation. En revanche l'extraction par fluide supercritique offre une technique potentiel pour extraire ces matières organiques avec plus d'efficacité en matière d'énergie particulièrement si les coefficients de distribution de ces composés organiques dans le solvant supercritique relativement à l'eau sont favorables (10).

Il est utile de savoir qu'un tel procédé d'extraction par CO₂, produit une solution de CO₂ riche en matière organique, remplaçant la solution aqueuse organique initiale.

La majorité de ces composés organiques sont complètement miscibles dans le CO₂, et l'étape de purification par conséquent, nécessite une distillation de la solution de CO₂.

Aussi, une propriété importante à connaître pour de tels systèmes est la chaleur de vaporisation du CO₂. Les valeurs de cette chaleur de vaporisation sont données dans le tableau IX (7) suivant

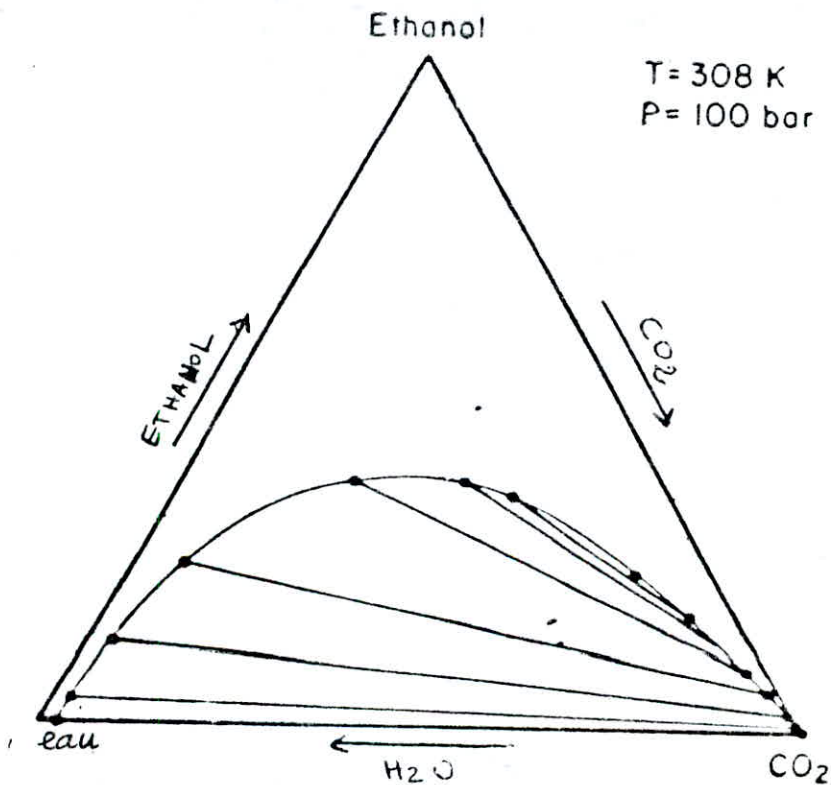
TABLEAU IX : Chaleur de vaporisation du CO₂

Température °C	Pression de sa- turation (atm)	Chaleur de vaporisation Btu/lb
- 17,8	20.8	120.1
4.4	38.6	95.0
15.6	50.9	76.6
21.1	58.1	63.8
26.7	65.9	44.8
31	72.7	0

La chaleur de vaporisation à température ambiante du CO₂ est environ 25 Btu/lb, alors que celle de l'eau est de 1000 Btu/lb, et celle de l'alcool éthylique de 360 Btu/lb.

Donc l'énergie nécessaire pour séparer les solutés organiques du CO₂ est habituellement beaucoup plus faible que celle nécessaire à la distillation de la solution aqueuse. Les concentrations en matières organiques dans chaque solution sont manifestement d'importants facteurs de comparaison.

La figure 69 (40) montre un diagramme d'équilibre ternaire pour le système : CO₂ - eau - éthanol. C'est à partir de ces informations de solubilités à l'équilibre, qu'il est possible de déterminer les concentrations en extraits maximales à atteindre dans l'extraction par CO₂.



La région biphasique, avec les lignes d'équilibre reliant les points représentant les compositions des deux phases à l'équilibre, se trouve dans la portion inférieure du diagramme.

La région au dessus du domaine biphasique correspond à une miscibilité complète des trois composés.

Les conditions de température et de pressions sont 35° C et 100 Bar; le CO₂ est sous sa forme supercritique, sur cette figure 69 il ap-

Figure 69 = Diagramme de phases ternaire pour le système : CO₂ - eau - éthanol.

paraît que le CO_2 supercritique extrait sélectivement l'éthanol du mélange eau-éthanol. Quant à la figure 70 (7), celle-ci représente le diagramme ternaire pour le système : CO_2 - eau - isopropanol à $T = 25^\circ \text{C}$ et $P = 65 \text{ atm}$, le CO_2 est donc sous sa forme liquide. Sur ce diagramme il apparaît que le

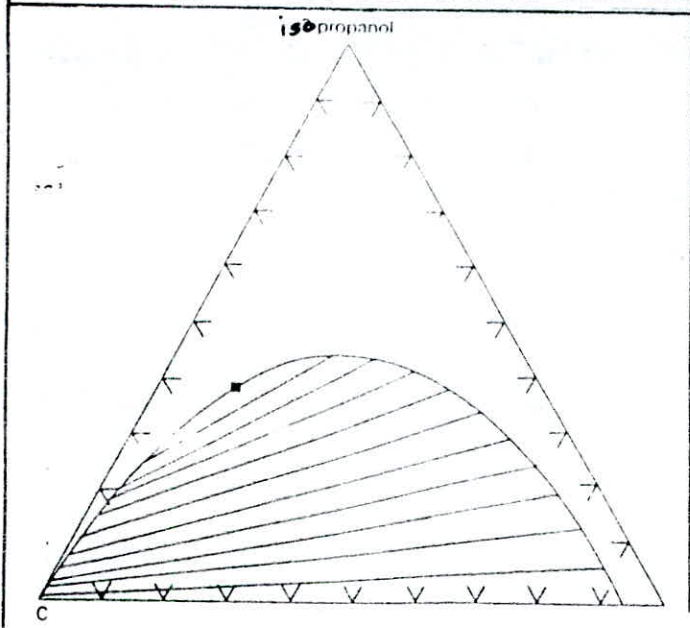


Figure 70 / Diagramme ternaire pour le système : CO_2 - eau isopropanol.

CO_2 extrait sélectivement l'isopropanol du mélange eau isopropanol.

Sur la figure 71 (7), est porté un diagramme schématisant le procédé utilisant le CO_2 comme solvant d'extraction et incluant la distillation de la solution CO_2 -matières organiques.

L'extracteur peut travailler à n'importe quelle pression où le CO_2 agit comme solvant convenable, soit à l'état liquide, soit à l'état supercritique.

L'unité de distillation doit bien sûr travailler à température et pression inférieures à celles du point critique de la solution devant être distillée.

Un tel procédé d'extraction peut être estimé en évaluant certains paramètres.

En effet, les coûts d'investissement proportionnels au rapport solvant/alimentation, par conséquent, les composés les plus hydrophobes seront les rentables.

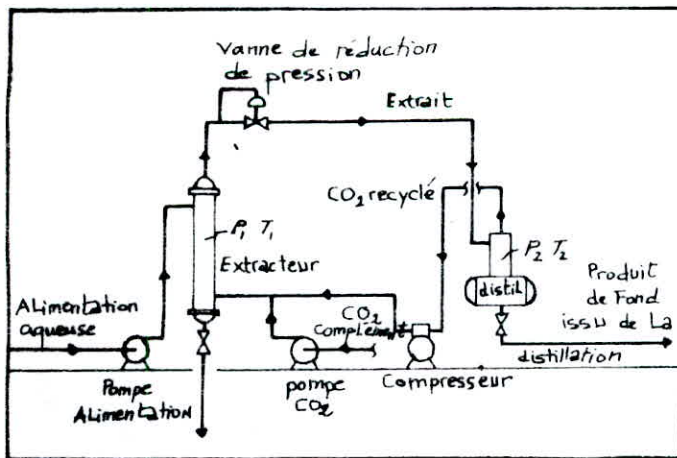


Figure 71 : diagramme schématique du procédé d'extraction des matières organiques à partir de solutions aqueuses.

et une alimentation à forte teneur donnera un produit de qualité.

- La séparation utilise principalement des composés " clés ", aussi les composés plus hydrophobes que les composés clés sont extraits, alors que la plupart des dérivés cellulosiques, amidons, protéines et composés à poids moléculaires élevés sont insolubles dans le CO₂ dans les conditions normales du procédé.

- Les exigences en solvant supplémentaire sont fonction des conditions du procédé.

Le taux de solvant est inversement relié au coefficient de partage dans le CO₂, donc, les composés les plus hydrophobes donnent des coefficients de partage les plus élevés permettent d'utilisation de peu de solvant, et ainsi apparaissent plus économiques.

En outre, les rentabilités sont meilleures pour des alimentations aqueuses ayant une forte concentration en matières organiques.

Les coefficients de distribution ou de partage mesurés à dilution infinie de différents alcools et esters entre le CO₂ liquide et l'eau sont indiqués dans le tableau X (40).

Nous remarquerons que le coefficient de partage de l'éthanol va se situer entre celui du méthanol et du n - propanol.

Ces données suggèrent donc que l'extraction par CO₂ supercritique sera d'autant plus favorable pour des molécules d'alcool à poids moléculaires élevés ou des mélanges d'alcools (incluant le méthanol et l'éthanol) que l'éthanol tout seul.

TABLEAU X : Coefficients de distribution a dilution infinie pour
diffèrents alcools et esters dans le CO₂ liquide relativement
à l'eau, à 16° C.

Composé	Coefficient de distribution
Méthanol	0.40
h-propanol	0.66
h-butanol	1.8
h-pentanol	4.5
h-hexanol	15.0
h-heptanol	31.0
i-propanol	0.35
i-butanol	1.7
butanol tertiaire	0.82
butanol secondaire	1.23
i - pentanol	5.0
Acétate d'éthyle	42.0
Acètate d'isopropyle	80.0
Butyrate de méthyle	120.0
Acetate de butyle	350.0
Propionate de propyle	370.0
Acètate d'isoamyle	850.0

VI.8 - Extraction supercritique des produits organiques toxiques de terres polluées.

Introduction :

L'extraction par fluide supercritique des déchets organiques toxiques ou nuisibles des terres contaminées est une nouvelle technique prometteuse pour le nettoyage des emplacements pollués.

Dans cette étude (41), le CO₂ supercritique est utilisé pour extraire les biphenyles polychlorés PCB et p,p'-DDT (la figure 72 donne des représentations de ces deux composés) à partir d'échantillons de terres superficielles .et souterraines.

L'avantage attrayant de ce procédé est que le CO₂ inerte ne laisse pas de solvant résiduaire dans les terres traitées.

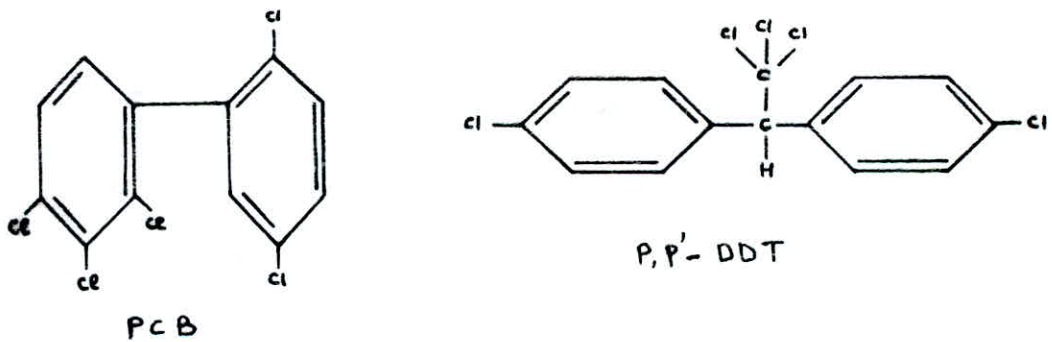


Figure 72 : Les deux composés PCB et p,p' - DDT .

a - Considérations thermodynamiques :

Les diagrammes de phases des solutés (P C B et P,P' - D D T) en équilibre avec le solvant (CO₂) donnent un aperçu sur les relations de solubilité pouvant exister sous différentes conditions opératoires.

La figure 73 montre le diagramme de phases (P - T) pour le système CO₂ - PCB. Ce type de comportement de phases correspondant à la classe III est attendu pour un mélange binaire où la non miscibilité des phases liquides est observée et ce jusqu'à des températures au dessus du point critique du composé le plus volatil.

Un tel comportement est également attendu parce que le point de fusion du P C B (Aroclor 1254) est au dessous de la température critique du CO₂.

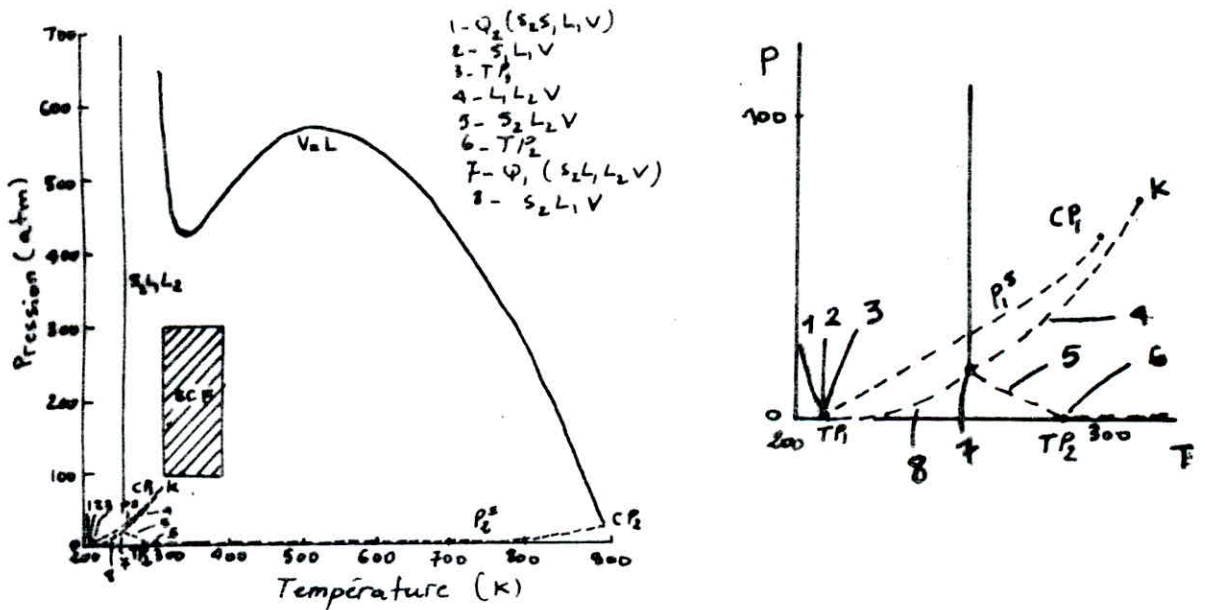


Figure 73 : Diagramme de phase (P-T) pour le système binaire
P C B (C₁₂ H₅ Cl₅) - CO₂

Sur cette figure 73, l'indice 1 désigne le solvant CO_2 et l'indice 2 le soluté (P C B). P_i , C_{Pi} , T_{Pi} désignent respectivement la tension de vapeur, le point critique et le point triple du composé pur i . Les lignes en pointillés représentent soit les courbes de tension de vapeur des composés purs, soit les lignes d'équilibres triphasiques.

La ligne ($V = L$) est le lieu des points critiques des mélanges liquide vapeur K étant le point critique final

Le diagramme de phases ($P - T$) pour le système $\text{CO}_2 - p, p' - D D T$ est représenté sur la figure 74. Ce type (VI) de comportement de phases est observé pour des mélanges binaires ou la température du point triple du soluté est au dessus de la température du point critique du solvant, et la solubilité du soluté solide dans le mélange liquide est faible.

Il est important de souligner que les figures 73 et 74 montrent des projections (P, T) de systèmes solutés - solvant, en l'absence de terre. Aussi, en toute rigueur, faudrait il étudier la parosité des terres, l'adsorption et la désorption des matières organiques sur de telles terres et les facteurs influençant ces phénomènes.

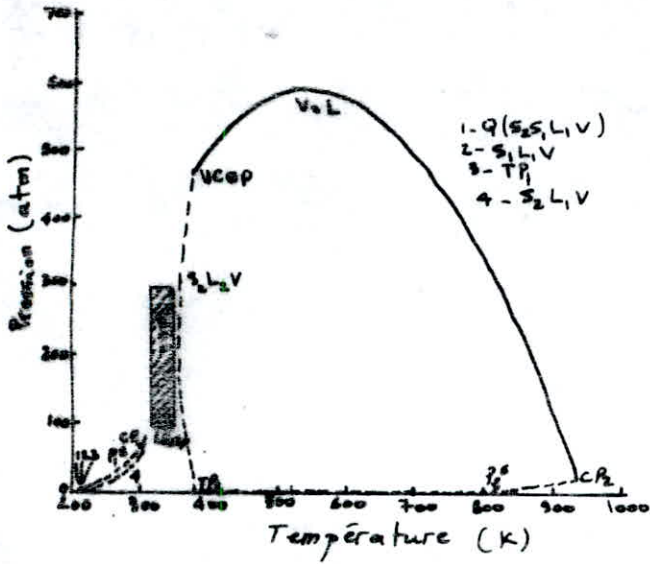


Figure 74 : Diagramme de phases
(P, T) pour le système binaire
P, P' - DDT - CO₂.

b1 - Etude expérimentale :

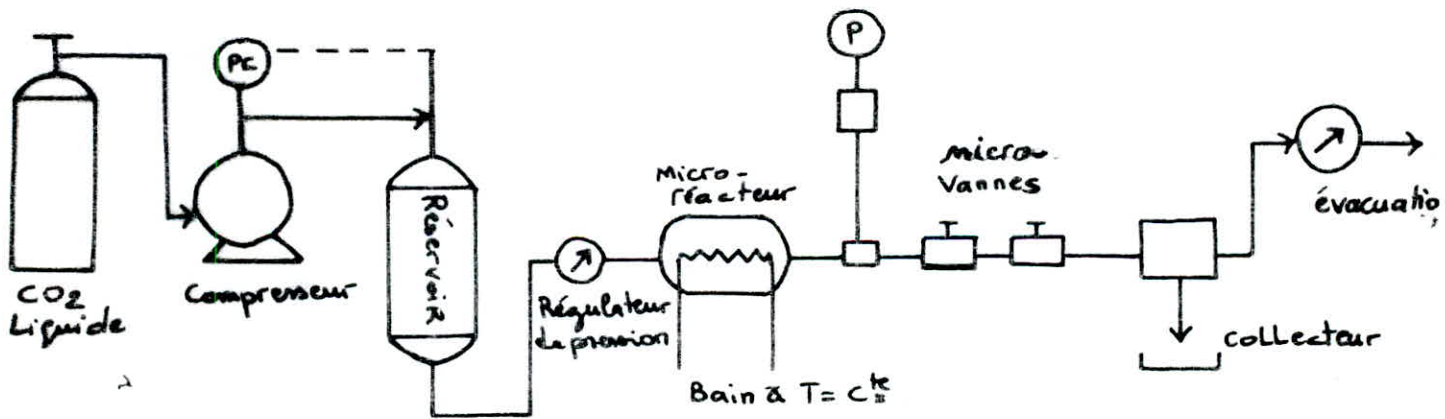


Figure 75 : Schéma de l'appareillage d'extraction au CO₂
supercritique de terres polluées au DDT et au PCB

L'appareillage d'extraction au CO₂ supercritique est schématisé sur la figure 75. Le CO₂ liquide à température ambiante alimente un compresseur à diaphragme où il est comprimé à une pression comprise entre 200 et 350 atm. Le CO₂ ainsi comprimé est emmagasiné dans un réservoir pour amortir les fluctuations de pression, à partir de celui-ci le CO₂ supercritique est envoyé dans un microréacteur à lit fixe de terre contaminée, avec un débit de 0,7 g/s, contrôlé par un régulateur de pression.

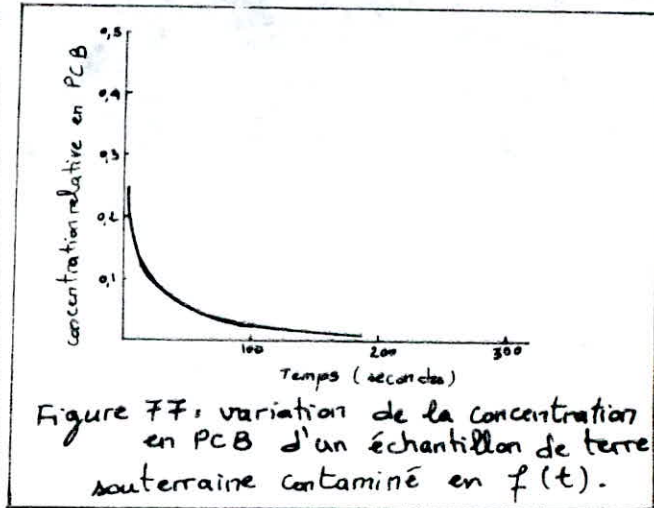
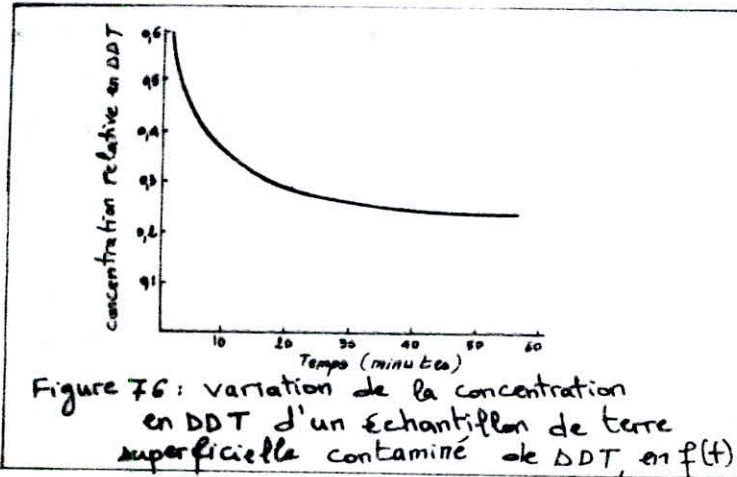
La ligne d'alimentation en CO₂ supercritique ainsi que le lit tubulaire fixe sont immergés dans un bain maintenu à la température constante de $40 \pm 1^\circ\text{C}$. En aval du lit, deux micro vannes autoclaves sont utilisées pour contrôler le débit de l'effluent fluide et réduire sa pression à la pression atmosphérique. La charge alors aspirée passe à travers deux filtres collecteurs qui retiennent les agents contaminants précipités, tandis que le CO₂ gazeux est évacué.

c - Résultats expérimentaux

Le premier échantillon testé, dans le but de démontrer l'efficacité de l'extraction au CO₂ supercritique (à 40°C et sous 100 atm) est de la terre superficielle contaminée avec du DDT à raison de 1000 mg/kg de terre soit 1000 ppm (échantillon prélevé au niveau d'un réel chantier sur lequel avait été répandu du DDT durant une période de 10 à 12 ans.).

Cette terre contenait initialement environ 12.6 % de matières organiques. L'extraction montrée sur la figure 76 qu'approximativement 60 à 70 % de DDT peuvent être récupérés en 10-12 minutes. Le prolongement des durées d'extraction ne montre aucune amélioration de rendement.

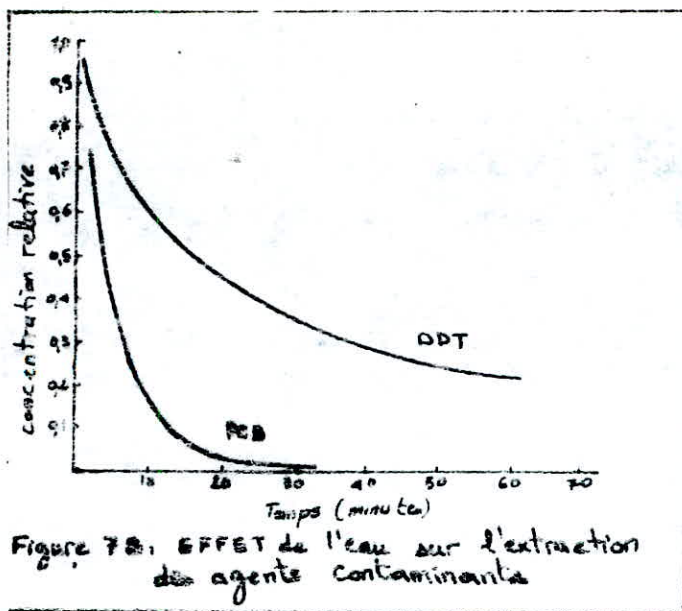
Ces données soulignent qu'une partie de DDT solidement liée à la terre peut être extraite au CO₂ supercritique dans ces conditions opératoires (40° C , 100 atm). Par ailleurs, l'extraction à partir d'un échantillon de terre souterraine ne contenant que 0,74 % de matières organiques et contaminée par 1000 ppm de PCB montre une plus grande efficacité , comme il apparait sur la figure 77.



En effet 99 % du PCB ont été extraits en moins d'une minute par le CO₂ supercritique.

L'effet de la teneur en eau, de ces échantillons de terre contaminés sur l'extraction a été également étudié. La figure 78 montre les résultats obtenus, mais cette fois en y ajoutant environ 20 % en poids d'eau.

On remarque que la vitesse de récupération des agents contaminants est plus faible, cependant les niveaux finaux restent identiques.



En conclusion, cette étude permet de se rendre compte de l'utilisation avantageuse du CO₂ supercritique dans l'extraction des PCB et DDT. Dans le cas de faibles teneurs en matières organiques, l'extraction est quasi totale et rapide (cas de l'échantillon de terre contaminé par le PCB).

En revanche pour les teneurs élevées, l'extraction n'est pas totale et s'effectue de manière plus lente.

La présence d'eau ralentit l'extraction pour les deux types de terres, cependant le niveau final de décontamination est le même que celui obtenu pour les échantillons secs.

Les recherches actuelles tentent d'améliorer l'efficacité de l'extraction à partir de terres superficielles fortement concentrées en matières organiques, par l'utilisation du CO₂ et d'un cosolvant ou entraîneur organique volatil.

CONCLUSION

Dans cette étude , nous avons tenté de faire une mise au point relative a l'extraction par fluides supercritiques , plus particulièrement au dioxyde de carbone , et ce en utilisant une bibliographie aussi riche que récente .

En effet l'extraction par fluides supercritiques est une technique en plein essor , son domaine d'application ne cesse de s'élargir et ses procédés de se perfectionner simultanément aux recherches fondamentales s'y rapportant. Loin d'être encore bien établie , cette technique est promue a un bel avenir , notamment dans les domaines de l'extraction et de la séparation .

Que l'importance que revêtent ces domaines , nous espérons avoir réussi a mettre les premiers jalons pour de futurs recherches dans ce sens .

Pour notre département , nous croyons qu'il est opportun de créer un axe spécialisé dans cette technique et de réaliser dans un premier temps , des extracteurs--séparateurs types a l'échelle laboratoire en vue de l'extraction d'huiles essentielles d'espèces végétales spontanées.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]-M.Perrut (coordinateur), "Les fluides supercritiques: caracteristiques et applications", actes du colloque de Pont-A-Mousson, mai 1987, ed. INPL-AR, 1987, 459 pages.
- [2]-S.S.H.Rizvi, A.L.Benado, J.A.Zollweg and J.A.Daniels, food. technol., 40(6), 55-65 (1986a).
- [3]-M.Perrut, biofutur, 43-47 (Juin 1989).
- [4]-R.T.Kurnik, R.C.Reid, reviews in chemical engineering, 1(2), 181-250 (1983).
- [5]-P.W.Atkins, "chimie physique", tome 1.
- [6]-W.O.Eisenbach, nato.asi.ser c, 206, 371-88 (1987).
- [7]-R.P.de Filippi, chem.ind., 390-394 (19 Juin 1982).
- [8]-G.Brunner, Ber.bunsengers.phys.chem., 88, 887-91 (1984).
- [9]-G.Cesari, M.Fermeglia, I.Kikic and M.Policastro, computers.chem.engng, 13(10), 1175-81 (1989).
- [10]-J.F.Ely, J.K.Baker, Gov.rep.announce.index (US), 1984, 84(10), 74 pages.
- [11]-B.C.Y.Lu and D.Zhang, pur.appl.chem, 61(6), 1065-74 (1989).
- [12]-J.C.Slattey, M.S.Thesis, Dept.of.chem.eng., Univ.of wisconsin Madison, WI, 1955.
- [13]-L.S.Tee, G.R.Knether, R.C.Robinson and W.E.Stewart, Am.Pet.inst., div.of Refining, Houston, TX, May 1966.
- [14]-Z.Balenovic, M.M.Myers and J.C.Giddings, J.chem.Phys., 52, 915-22 (1970).
- [15]-D.Bartman and G.M.Schneider, J.Chromatog., 83, 135-45 (1973).
- [16]-S.S.H.Rizvi, J.A.Daniels, A.L.Benado, J.A.Zollweg, food.technol., 7(40), 57-64 (1986b).
- [17]-J.A.Hyatt, J.Org.Chem., 49, 5097 (1984).
- [18]-D.K.Dandge, J.P.Heller and K.V.Wilson, ind.eng.chem.prod.res.dev., 24, 162 (1985).
- [19]-W.Eisenbach, Ber.Bunsenges.phys.chem., 88, 882-7 (1987).
- [20]-A.B.Caragay, A.D.Little, Perfum.flav., 6, 43-55 (1981).

- [21] P. Wuithier, raffinage et genie chimique, tome 1, ed. Technipe, 1972.
- [22] H. Richard, A. Loo, Ph. Morin, Ind. alim. agr., 106(5), 383-6.
- [23] J. P. Vidal, H. Richard, sci. alim., 7, 481 (1987)
- [24] J. M. Dobbs, "modification of supercritical fluid equilibrium and selectivity using polar and non polar co-solvents", these présentée a l'université du Texas a Austin
- [25] J. M. Wong, K. P. Johnston, biotech. prog., 2, 29 (1986)
- [26] C. Berger, M. Perrut, le technoscope de biofutur, N°25, jan 1989
- [27] M. Perrut, chimie magazine, aout/sept 1990, 75-79
- [28] J. A. Gearhart and L. Garwin, "resid_extraction process offers flexibility", oil gas j., 74(24), 63-6 (1976)
- [29] H. Goenen and P. Rinza "supercritical gas extraction as a solution to the problem of refining used oil", tech. mitt. krupp, Werksber, 39(1), 21 (1981)
- [30] H. Goenen, J. Hartwig and E. Kriegl, "economical and technical aspects of rerefining used oil by supercritical fluid extraction", proc. 2nd world congress of chem. eng., vol IV, Montreal, Canada (1981)
- [31] Y. Boumghar, R. Belabbes, "communication aux journées d'études sur les plantes et leurs applications industrielles", 29 et 30 octobre 1988, chambre nationale de commerce d'Alger
- [32] P. Jusforgues, M. Perrut
- [33] M. Fattori, N. R. Bulley and A. Meisen, j. Am. oil. chem., 65(6), 968-74 (1988)
- [34] S. T. Schaeffer, L. H. Zalkow and A. S. Teja, biotechnol. bioengng., 34, 1357-65 (1989)
- [35] S. Peter and G. Brunner, angew. chem. int. ed. engl., 17, 746 (1978)
- [36] R. T. Kurnik, "supercritical fluid extraction: a study of binary and multicomponent solid-fluid equilibria", ph. d. dissertation, Massachusetts institute of technology, Cambridge, MA, may 1981
- [37] K. Zosel, studien-gesellschaft kohle mbh, DB patent 20 05 293 (26.09.1973), US patent 4 260 639 (7.04.1981)

38]T.P.Hubert,O.G.Vitzhum,angew.chem.int.ed.engl.,n°17,
710-15(1978)

39]D.A.Moyler,H.B.Heath,dev.food.sci.,18,41-63(1988)

40]M.E.Paulaitis,sci.cof.corn.refiners.assoc.,168-97(1982)

41]E.A.Brignole,P.M.Andersen and A.Fredenslund,ind.eng.chem.
res,26(2),254-61(1987)

