HAL
open science

Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondesConception et Application à l'extraction des huiles essentielles

Marie-Elisabeth Lucchesi

To cite this version:

Marie-Elisabeth Lucchesi. Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondesConception et Application à l'extraction des huiles essentielles. Autre. Université de la Réunion, 2005. Français. NNT : . tel-00118895

HAL Id: tel-00118895

https://theses.hal.science/tel-00118895

Submitted on 7 Dec 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre :

UNIVERSITE DE LA REUNION

Faculté des Sciences et Technologies

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

Discipline : Chimie

Par

Marie Elisabeth LUCCHESI

Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes
Conception et Application à l'extraction des huiles essentielles

Soutenue publiquement le **13 juillet 2005** devant la commission d'évaluation composée de :

Monsieur S. BRADSHAW	**Professeur – Université de Stellenbosch Afrique du Sud**
Monsieur F. CHEMAT	**Docteur HDR – Université de La Réunion**
Monsieur A. LOUPY	**Directeur de Recherche – CNRS - Orsay**
Monsieur J. PARE	**Professeur – Environnement Canada - Canada**
Madame J. SMADJA	**Professeur – Université de La Réunion**
Monsieur B. VIDAL	**Professeur – Université de La Réunion**

A mes parents,

Pour vos mains qui ont tant travaillées,

Pour votre cœur qui m'a tant donné

Pour votre sourire qui m'a tant réchauffé,

Pour vos yeux qui furent parfois mouillés,

Pour vous qui m'avez tant aimé.

Ton plus beau cadeau est de nous avoir transmis ton audace et ton courage, puisses-tu d'aussi haut que tu sois nous accompagner et prendre soin de nous encore longtemps. Merci Mamé.

AVANT PROPOS

Ce travail de thèse a donné lieu à la parution d'un brevet déposé en Europe et aux Etats-Unis :

✶Lösungsmittelfreie Mikrowellen-Extraktion von flüchtigen Naturstoffen.
F. Chemat, J. Smadja, M.E. Lucchesi. ***Brevet Européen***, EP 1 439 218 A1, 2004.

✶Solvent-free microwave extraction of volatile natural substances.
F. Chemat, M.E. Lucchesi, J. Smadja. ***Brevet Américain***, US 2004/0187340 A1, 2004.

Ainsi que trois publications scientifiques et deux communications scientifiques dont voici les titres :

✶An original solvent free microwave extraction of essential oil from spices.
M.E. Lucchesi, F. Chemat, J. Smadja, ***Flavour and Fragrance Journal***, 2004, **19**, 134-138.

✶Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation.
M.E. Lucchesi, F. Chemat, J. Smadja, ***Journal of Chromatography A***, 2004, **1043**, 323-327.

✶Solvent Free Microwave Extraction: An Innovative Tool for Rapid Extraction of Essential Oil from Aromatic Herbs and Spices.
M.E. Lucchesi, F. Chemat, J. Smadja, ***Journal of Microwave Power Electromagnetic Energy***, 2004, **39**.

✶Solvent free microwave extraction: a prospective tool for rapid extraction of essential oils.
M.E. Lucchesi, F. Chemat, J. Smadja, F. Visinoni, ***34th International symposium on essential oils***, Würzburg, Germany, September 7-10, **2003.**

✶Microwave Dry Distillation of Lavander (Lavandula stoechas L.) essential oil: a rapid, clean, and green approach.
F. Chemat, M.E. Lucchesi, J. Smadja, L. Favretto, G. Colnaghi, F. Visinoni, ***35th International symposium on essential oils***, Messina, Italie, September 29 / October 2, **2004.**

REMERCIEMENTS

« La connaissance est la seule chose qui s'accroît lorsqu'on la partage »

Sadra Boudjema – Ordre du grand vol

J'adresse tout d'abord mes sincères remerciements à Madame le Professeur Jacqueline Smadja. Merci d'avoir accepté de diriger cette thèse au sein du laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et des Sciences des Aliments de l'Université de La Réunion. Merci pour votre encadrement sans faille tout au long de ces trois années.

Monsieur le Docteur HDR Farid Chemat, qu'il fut agréable et motivant d'avancer dans ce long et périlleux travail de thèse mais tellement enrichissant et stimulant avec toute ta bienveillance, ta confiance, tout ton encadrement scientifique et humain, ta disponibilité, et ton savoir.

Je remercie le Professeur Steven Bradshaw d'avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse. Qu'il soit assuré de ma plus entière reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de Génie des Procédés de l'Université de Stellenbosch en Afrique du sud.

Je remercie vivement le Professeur André Loupy du Laboratoire des Réactions Sélectives sur Supports de l'Université de Paris-Orsay, pour avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury de cette thèse. C'est un très grand honneur et un très grand plaisir d'avoir pu faire votre connaissance et de pouvoir aujourd'hui vous soumettre mes travaux de recherche sur ce sujet qui nous tient tant à cœur : « les micro-ondes ».

J'adresse mes profonds remerciements au Professeur J.R. Jocelyn Paré de la Division des Procédés Assistés par Micro-ondes du Centre Technologique Environnement-Canada pour avoir accepté de juger ce travail et de faire partie de mon jury de thèse. Consciente de vos nombreuses responsabilités, je suis particulièrement touchée du temps que vous m'avez accordé.

Monsieur le Professeur Bernard Vidal, vous avec qui j'ai tant de fois eu de longues et enrichissantes discussions, c'est une grande joie de vous compter parmi les membres de mon jury de thèse. Je vous adresse mes plus chaleureux remerciements.

Lors de mon stage en Afrique du Sud, j'ai pu utiliser pour mes recherches le Microscope Electronique à Balayage du Département de Géologie de l'Université de Stellenbosch : je ne saurais oublier l'amitié et la gentillesse de Madame Esmé Spicer lors de mon initiation à cette technologie.

Un merci tout particulier à Monsieur Jean Volsan pour son travail de verrerie qui fut capital dans l'élaboration et la mise en œuvre de la technique d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.

C'est un grand merci que j'adresse à tous les membres du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et des Sciences des Aliments de l'Université de La Réunion pour leur gentillesse, leur écoute et leurs conseils: Professeurs, maîtres de conférences, techniciens et secrétaires.

Il y a bientôt six ans, j'ai souhaité quitter la métropole et donc ma famille pour continuer mes études à l'île de La Réunion. Je remercie tout particulièrement ma famille qui m'a toujours soutenu dans mes choix, et qui malgré les kilomètres a toujours été présente chaque fois que cela a été nécessaire. Merci Maman, Merci Papa, Merci Néné, Dédé, Georges, Bernard, Edith, Marina et Anne-Claire.

Grâce à cette expatriation j'ai eu la chance d'avoir une famille de cœur. C'est avec vous souvent que j'ai partagé mes joies, mes peines, vous m'avez soutenu grâce à votre présence, à votre sourire, à votre amitié : merci Marie et Paul-Guy, merci Anne et Bernard, Helène, Jason et les enfants, Mauricia et Lydie, merci Fella, Farid et les enfants, merci Sandrine, Arnaud et les enfants, merci Marie, Aurélie, Andromaque, Audrey, Marinelle, Isabelle, Sébastien, Philippe, Stéphane et Volcan.

Et enfin, il y a les compagnons de route, ceux avec qui l'on partage les joies du quotidien, les doutes, les pauses café d'un thésard : je suis heureuse de vous avoir rencontré. Un clin d'œil et un grand merci à Misa, Audrey, Karine, Michelle, Dorothée, Cyril et Bertrand.

SOMMAIRE

AVANT PROPOS **3**

REMERCIEMENTS **4**

INTRODUCTION GENERALE **10**

Première partie
Les techniques d'extraction des huiles essentielles et des extraits aromatiques

INTRODUCTION **14**

Chapitre I : Les procédés d'extraction traditionnels **15**

I.1. Introduction 16

I.2. Les techniques d'extraction des huiles essentielles 16

I.2.1. Entraînement à la vapeur d'eau 16

I.2.2. Hydrodistillation et ses variantes 17

I.2.3. Expression à froid 19

I.2.4. Distillation « sèche » 21

I.3. L'extraction par solvants volatils des extraits aromatiques 22

Chapitre II : L'extraction assistée par micro-ondes **24**

II.1. Introduction 25

II.2. Les micro-ondes 25

II.2.1. Définition 25

II.2.2. Technologie du four à micro-ondes 26

II.2.3. Le chauffage micro-ondes 28

II.2.4. Les interactions ondes-matière 29

II.3. Recensement des techniques utilisées 30

II.3.1. L'extraction par solvant 30

II.3.2. L'entraînement à l'air 32

II.3.3. L'hydrodistillation sous pression réduite 32

II.3.4. L'hydrodistillation 34

II.4. Recensement des brevets déposés concernant l'extraction par micro-ondes de produits naturels d'origines végétales 34

II.5. Recensement des plantes soumises à une extraction assistée par micro-ondes 36

II.6. Synthèse et bilan des études antérieures concernant les extraction assistées par micro-ondes 47

CONCLUSION **50**

Deuxième partie
L'Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes : mise au point, caractérisation et application

I.1. Les origines d'un nouveau concept d'extraction d'huiles essentielles 52

I.2. Principe de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes 53

I.3. Elaboration du montage 54

I.4. Choix du protocole 59

I.5. Valorisation de la technique 61

Troisième partie
L'Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes : application à l'extraction des huiles essentielles

INTRODUCTION **64**

Chapitre I : Extraction de l'huile essentielle de plantes aromatiques « fraîches » **65**

I.1. Description botanique et valorisation des trois plantes aromatiques étudiées 66

I.1.1. Le basilic 67

I.1.2. La menthe des jardins 68

I.1.3. Le thym 69

I.2. Description expérimentale de l'ESSAM et de l'HD 70

I.2.1. Conduite de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes 70

I.2.2. Conduite de l'hydrodistillation 71

I.3. Résultats et Discussions 73

I.3.1. Analyse quantitative 73

I.3.2. Composition des huiles essentielles 74

I.3.3. Etudes complémentaires sur l'extraction de l'huile essentielle de la menthe des jardins 82

Chapitre II : Extraction de l'huile essentielle d'épices « sèches » 86

II.1. Description botanique et valorisation des quatre épices étudiées 87

II.1.1. L'anis étoilé ou badiane de Chine 88

II.1.2. L'ajowan 89

II.1.3. La cardamome 90

II.1.4. Le cumin 91

II.2. Description expérimentale de l'ESSAM et de l'HD 92

II.2.1. Conduite de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes 92

II.2.2. Conduite de l'hydrodistillation 93

II.3. Résultats et Discussion 94

II.3.1. Analyse quantitative 94

II.3.2. Composition des huiles essentielles 96

II.3.3. Constantes physico-chimiques 105

II.3.4. Etudes complémentaires sur l'extraction de l'huile essentielle de cardamome 107

Chapitre III : Discussion générale 113

III.1. Introduction 114

III.2. Composés majoritaires des sept huiles essentielles 114

III.2.1. Cas des huiles essentielles de plantes aromatiques « fraiches » 114

III.2.2. Cas des huiles essentielles d'épices « sèches » 115

III.3. Discussion 117

CONCLUSION 119

CONCLUSION GENERALE 121

Partie Expérimentale

1. Matières premières végétales 125
2. Extraction des huiles essentielles 126
3. Analyse par Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse 129
4. Détermination des constantes physico-chimiques 131
5. Analyse en Microscopie Electronique à Balayage 132

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **133**

LISTE DES ABREVIATIONS **138**
LISTE DES FIGURES **139**
LISTE DES PHOTOGRAPHIES **141**
LISTE DES TABLEAUX **142**

INTRODUCTION GENERALE

« Méfie- toi de celui qui n'a aucune faiblesse pour femme et parfums »

Mahomet, prophète (570-632)

Senteurs, effluves, fragrances, essences, parfums autant de mots délicats pour nommer les substantifiques substances aromatiques qui nous sont offertes par les plantes. De tout temps, le règne végétal a offert à l'Homme des ressources essentielles à son alimentation, à son hygiène et sa santé. Depuis les temps les plus anciens, les parfums de ces même végétaux sont associés à des rites mystiques, artistiques et esthétiques.

Il semblerait que ce soit les Egyptiens, dont l'histoire remonte à plus de 4 000 ans qui furent les premiers à tirer parti du règne végétal dans un souci esthétique et spirituel. De petites amphores ayant semble-t-il contenues des essences et parfums ont été retrouvées dans les sarcophages des rois. L'essence de térébenthine était déjà utilisée et tout porte à penser que certains parfums étaient déjà obtenus sous forme d'huiles distillées. Plus tard, la civilisation Arabe dont Bagdad, Bassora et Damas étaient les principaux centres commerciaux, développa le commerce des épices et des aromates, et donna une grande impulsion à l'Art de la distillation. C'est Geber (721-815), qui mentionna le premier de façon écrite, la description de la distillation « sèche » et celle par intermédiaire de l'eau. L'Alambic est incontestablement associé à Avicenne (930-1037), tout comme le vase florentin est associé à Giovanni Baptista della Porta (1540-1615). Ce dernier, dans son célèbre ouvrage « De destillatione » parut en 1567, mentionne les connaissances avancées des Arabes dans le domaine de la distillation. Hermann Boerhave (1668-1738) fut l'un des premiers à décrire les huiles essentielles d'un point de vue chimique.

L'ère industrielle a pris peu à peu le pas sur un certain empirisme et développa ainsi de nouvelles techniques de distillation. Aujourd'hui « la distillation » telle que l'avait élaborée les scientifiques Arabes, n'est plus à proprement parler la seule technique d'obtention des huiles essentielles. Les nouvelles technologies telles que les extractions par les fluides supercritiques ou par les micro-ondes, plus sophistiquées, sont désormais mises à contribution afin de pouvoir obtenir des extraits aromatiques d'origine végétale de qualité accrûe et dans des délais plus courts par rapport à ceux des techniques traditionnelles. En effet, la technologie micro-ondes réputée pour ses qualités en terme de spécificité et de rapidité de chauffage n'est pas restée insensible à ce domaine de l'extraction puisque, depuis les premiers

brevets parus au début des années 1990, plusieurs méthodes d'extraction assistée par micro-ondes ont été développées.

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes est l'une des plus récentes. Inspirée d'un ancien procédé de distillation dite « sèche » utilisé par les alchimistes Arabes pour l'extraction des huiles essentielles. Elle consiste en une distillation sèche à l'aide d'un alambic utilisant le soleil comme source de chaleur. L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes a été développée en remplaçant l'énergie solaire par un chauffage micro-ondes plus performant, plus spécifique et beaucoup moins polluant qu'un chauffage traditionnel au feu de bois. Ainsi un nouveau procédé original d'extraction des huiles essentielles par micro-ondes sans ajout de solvant a été conçu, mis au point, testé, breveté et licencié au sein du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et des Sciences des Aliments de l'Université de La Réunion.

Ce mémoire de thèse composé de trois parties a pour but de présenter le travail effectué pour la conception, la mise au point, le développement, la validation et la valorisation de cette nouvelle technique d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.

► La première partie est une étude bibliographique recensant les procédés d'extraction des huiles essentielles dits traditionnels d'une part, et sur la technologie micro-ondes et ses applications dans le domaine de l'extraction des huiles essentielles d'autre part.

► Dans la seconde partie, les étapes de la conception, de la mise au point et de la valorisation du nouveau procédé d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes sont décrites.

► Enfin la troisième partie de ce mémoire est consacrée à:

- l'application de ce nouveau procédé à l'extraction d'huiles essentielles de plantes aromatiques et d'épices,
- la réalisation d'une étude comparative entre le procédé d'extraction innovant assistée par micro-ondes et l'hydrodistillation classique sur le rendement et la composition chimique des huiles essentielles obtenues,
- l'étude cinétique de l'extraction et l'observation au Microscope Electronique à Balayage de la structure des organes des plantes avant et après extraction dans le but d'expliciter le phénomène d'extraction par micro-ondes.

« La distillation n’est autre chose que la séparation de la matière subtile de la matière brute et de celle-ci de la matière subtile ; elle distrait ce qui est fragile et destructible de ce qui est indestructible, ce qui est matériel de l’immatériel ; elle rend spirituel ce qui est corporel et substitue la beauté à la laideur ».

Jérôme Brunschwig, médecin strasbourgeois (1450-1534)

PREMIERE PARTIE

Les techniques d'extraction des huiles essentielles

et des extraits aromatiques

INTRODUCTION

Les premières techniques d'extraction de produits aromatiques d'origine végétale ont vu le jour lorsque l'Homme a pris conscience de l'intérêt de la nature qui l'entourait et de ses bienfaits. Depuis ces temps très anciens, les diverses civilisations du monde entier ont chacune apporté une pierre à l'édifice dans le domaine de l'extraction. Les Egyptiens utilisaient une technique d'enfleurage ou de diffusion de molécules aromatiques sur divers support gras, en Asie, les décoctions et tisanes étaient préférées.

Si l'apparition du feu, fut l'un des événements majeur dans l'histoire de l'humanité, il fallut cependant attendre l'avènement de la civilisation Arabe pour qu'un usage en soit fait dans le domaine de l'extraction. La distillation alcoolique était née ! Grâce à la découverte de la distillation et à la compréhension des phénomènes qui la régissent, de nombreuses autres techniques d'extraction utilisant un chauffage traditionnel par le feu, ont vu le jour. C'est ainsi que l'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur furent utilisés dès la Renaissance pour extraire l'huile essentielle d'une grande partie de végétaux. La rareté et la fragilité de certains végétaux permirent l'élaboration de nouvelles techniques d'extraction toujours plus pointues et utilisant les dernières technologies offertes par les avancées du XX ^{ième} siècle.

Comme ce fut le cas des siècles plus tôt pour les techniques de distillation, l'avènement des micro-ondes durant la fin du XX ^{ième} siècle, représente une nouvelle grande étape dans le domaine de l'extraction. Ce moyen de chauffage radicalement différent a révolutionné l'extraction grâce à des propriétés qui lui sont totalement exclusives : rapidité, chauffage sans inertie et sélectivité.

Dans un premier chapitre sont exposées et décrites les principales techniques d'extraction conventionnelles des huiles essentielles et des extraits aromatiques actuellement utilisées.

Le second chapitre est exclusivement consacré à l'étude des techniques d'extraction assistées par micro-ondes. Pour cela, un descriptif de la technologie micro-ondes est tout d'abord réalisé, suivi d'une étude des différentes techniques d'extraction des huiles essentielles et des extraits aromatiques assistées par micro-ondes. Enfin, un recensement d'une part, des brevets déposés dans le domaine de l'extraction assistée par micro-ondes et d'autre part, le recensement de toutes les espèces végétales soumises à une extraction assistée par micro-ondes, sont présentés.

CHAPITRE I

Les procédés d'extraction traditionnels

I.1. Introduction

Les huiles essentielles sont composées par des molécules aromatiques d'origines végétales présentant une très grande diversité de structure. Cependant ces huiles essentielles sont obtenues avec des rendements très faibles (de l'ordre de 1%) ce qui en fait des substances fragiles, rares, mais toujours précieuses. Ainsi les différentes techniques d'extraction des huiles essentielles ou extraits aromatiques doivent d'une part, tenir compte de ces caractéristiques et d'autre part, apporter des performances quantitatives satisfaisant une forte demande toujours plus exigeante.

Basée sur différents phénomènes physiques : la distillation, l'extraction ou la séparation, ces techniques d'extraction seront présentées selon le principe sur lequel elles sont basées, et classées en deux catégories distinctes selon le produit final obtenu : une huile essentielle ou un extrait aromatique.

I.2. Les techniques d'extraction des huiles essentielles

I.2.1. Entraînement à la vapeur d'eau

L'entraînement à la vapeur d'eau est l'une des méthodes officielles pour l'obtention des huiles essentielles. A la différence de l'hydrodistillation, cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale à traiter. De la vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au dessus d'une grille. Durant le passage de la vapeur à travers le matériel, les cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle qui est vaporisée sous l'action de la chaleur pour former un mélange « eau + huile essentielle ». Le mélange est ensuite véhiculé vers le condenseur et l'essencier avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique : l'huile essentielle. L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, puis entre l'eau et les molécules aromatiques évite certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation pouvant nuire à la qualité de l'huile.

L'hydrodiffusion est une variante de l'entraînement à la vapeur (Figure I.1). Dans le cas de l'hydrodiffusion, le flux de vapeur n'est pas ascendant mais descendant. Cette technique exploite ainsi l'action osmotique de la vapeur d'eau. Le principe de cette méthode réside dans l'utilisation de la pesanteur pour dégager et condenser le mélange « vapeur d'eau – huile essentielle » dispersé dans la matière végétale[1]. Comme pour l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodiffusion présente l'avantage de ne pas mettre en contact le matériel végétal et l'eau. De plus, l'hydrodiffusion permet une économie

d'énergie due à la réduction de la durée de la distillation et donc à la réduction de la consommation de vapeur.

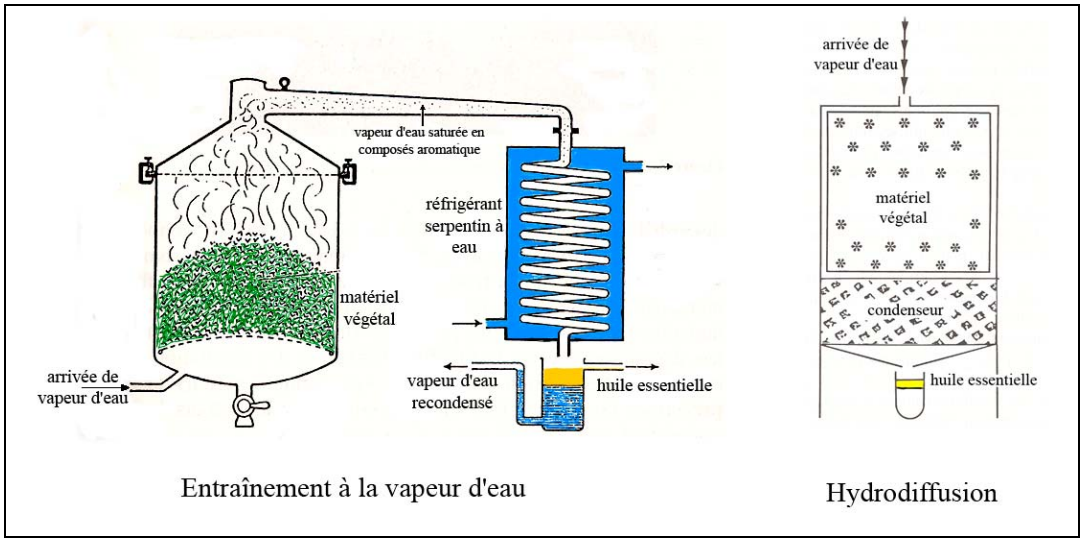


Figure I.1 : Entraînement à la vapeur d'eau ascendante et descendante.

I.2.2. Hydrodistillation et ses variantes

L'hydrodistillation proprement dite, est la méthode normée pour l'extraction d'une huile essentielle[2], ainsi que pour le contrôle de qualité[3]. Le principe de l'hydrodistillation correspond à une distillation hétérogène. Le procédé consiste à immerger la matière première végétale dans un bain d'eau. L'ensemble est ensuite porté à ébullition généralement à pression atmosphérique (Figure I.2). La chaleur permet l'éclatement et la libération des molécules odorantes contenues dans les cellules végétales. Ces molécules aromatiques forment avec la vapeur d'eau, un mélange azéotropique. Sachant que la température d'ébullition d'un mélange est atteinte lorsque la somme des tensions de vapeur de chacun des constituants est égale à la pression d'évaporation, elle est donc inférieure à chacun des points d'ébullition des substances pures. Ainsi le mélange azéotropique « eau + huile essentielle » distille à une température égale 100°C à pression atmosphérique alors que les températures d'ébullition des composés aromatiques sont pour la plupart très élevées. Il est ensuite refroidi et condensé dans un essencier ou vase florentin. Une fois condensées, eau et molécules aromatiques du fait de leurs différences de densité, se séparent en une phase aqueuse et une phase organique : l'huile essentielle. La distillation peut s'effectuer avec ou sans recyclage de la phase aqueuse obtenue lors de la décantation. Le principe de recyclage est communément appelé cohobage. En laboratoire le système équipé d'une cohobe qui est généralement utilisé pour l'extraction des huiles essentielles en accord avec la Pharmacopée Européenne est le Clevenger[4].

La durée d'une hydrodistillation peut considérablement varier, pouvant atteindre plusieurs heures selon le matériel utilisé et la matière végétale à traiter. La durée de la distillation influe non seulement sur le rendement mais également sur la composition de l'extrait.

Afin de traiter des matières premières pour lesquelles il est difficile d'extraire l'huile essentielle ou pour les essences difficilement entraînables, l'hydrodistillation à pression élevée représente une bonne alternative. Cette technique est en outre utilisée pour le santal, le girofle ou les rhizomes de vétyver, de gingembre et d'iris[5]. Cependant, bien que le travail sous pression conduise à une amélioration du rapport d'entraînement donc à des économies d'énergie, une température élevée peut emmener une modification voire une altération de l'huile essentielle obtenue. D'autre part, le prix et les contraintes des équipements à mettre en œuvre contribuent à freiner cette technique[6].

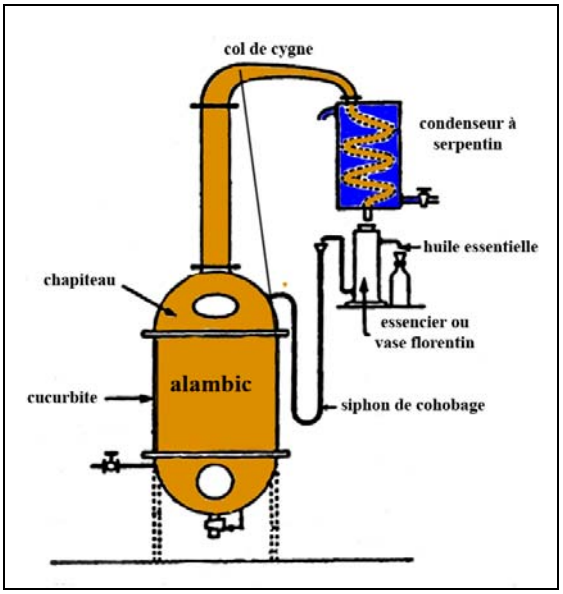


Figure I.2 : L'hydrodistillation traditionnelle.

La turbodistillation est un procédé d'hydrodistillation accélérée en discontinue développée en France par la société DCF-Aromaprocess[1]. Cette technique est prédestinée aux matières premières végétales difficiles à traiter comme les racines, les ligneux ou les graines, comme cela a été le cas pour la badiane de Chine ou les graines de céleri. Elle représente une alternative à des hydrodistillations de longue durée ou en surpression. Le réacteur contenant la matière végétale est équipé d'une turbine qui permet d'une part, la dilacération des matières végétales, d'autre part, une agitation turbulente, d'où un meilleur coefficient de transfert thermique et une augmentation de la surface de vaporisation. Outre le recyclage des eaux de

cohabage, ce procédé permet la récupération des fractions les plus volatiles grâce à un système de condensation secondaire. La présence d'une colonne à plateaux contribue à l'enrichissement des vapeurs en huile essentielle, d'où une amélioration du rapport d'entraînement.[7-8]

I.2.3. Expression à froid[9-10]

Les huiles essentielles de fruits d'hespéridés ou encore d'agrumes ont une très grande importance dans l'industrie des parfums et des cosmétiques. Cependant ce sont des produits fragiles en raison de leur composition en terpènes et aldéhydes. C'est pourquoi, spécifiquement pour cette catégorie de matière première, est utilisé un procédé totalement différent d'une distillation classique, qui est l'expression à froid. Le principe de cette technique est basé sur la rupture ou la dilacération des parois des sacs oléifères contenues dans l'écorce des fruits et sur la pression du contenu de ces sacs sur les parois.

Alors que jusqu'à une époque récente, l'huile essentielle constituait le produit majeur obtenu à partir des fruits de *Citrus*, désormais c'est le jus qui représente le produit le plus important, l'huile essentielle étant devenu un sous-produit de la production de jus de fruits d'agrumes. De plus l'expression de type manuel dite « à l'éponge » a laissé place à des procédés beaucoup plus industrialisés et mécanisés afin de diminuer les coûts, d'augmenter les rendements et de préserver le fruit en vue de l'extraction de son jus. Parmi ces nouveaux procédés se trouvent l'extracteur de l'Institut des Fruits et Agrumes Coloniaux (IFAC), la sfumatrice, la pélatrice, l'extracteur « in line » ou la machine polycitrus. Cependant l'utilisation de grande quantité d'eau dans la majeure partie de ces procédés peut altérer les qualités des huiles essentielles par dissolution des composés oxygénés, par hydrolyse et par transport de micro-organismes. C'est pourquoi les constructeurs cherchent en permanence à s'affranchir de l'utilisation de l'eau lors de telle extraction.

L'extracteur de l'IFAC devenu depuis l'Institut de recherche agronomiques tropicales et des cultures vivrières (IRAT) a mis au point en 1952 une machine permettant l'expression à froid de l'huile essentielle des hespéridés sans emploi d'eau, ce qui évite ainsi des altérations telles les hydrolyses ou les solubilisations des certaines classes de composés aromatiques. Le principe de cette machine est basé sur l'ouverture des sacs oléifères par éclatement sous l'effet d'une dépression.

La sfumatrice provoque la libération de l'huile essentielle des sacs oléifères au moyen de zones de vibrations ce qui a pour effet de restituer de facon intacte l'écorce de fruit (sans traces de blessures). L'huile essentielle est ensuite entraînée par un jet d'eau avant d'être séparée de la phase aqueuse par centrifugation.

La pélatrice est constituée par une série de cylindres transversaux munis de pointes abrasives au travers desquels passent les fruits.

La machine d'extraction « in line » (Figure I.3), relativement complexe, permet à la fois l'extraction du jus et de l'huile essentielle du fruit sans que ces deux produits soient en contact. Pendant la compression du fruit entre deux moules lacérants pour en extraire l'huile essentielle, un cylindre pénètre le fruit pour en extraire le jus, qui est ainsi récupéré dans le cylindre alors qu'un jet d'eau entraîne l'huile essentielle.

La machine polycitrus est une des plus récente sur le marché. Elle est constituée de la combinaison d'un extracteur d'huile essentielle et d'un extracteur de jus. Pour l'extraction de l'essence on utilise le principe de l'abrasion des sacs oléifères et pour l'obtention du jus, le principe du pressage de la moitié du fruit.

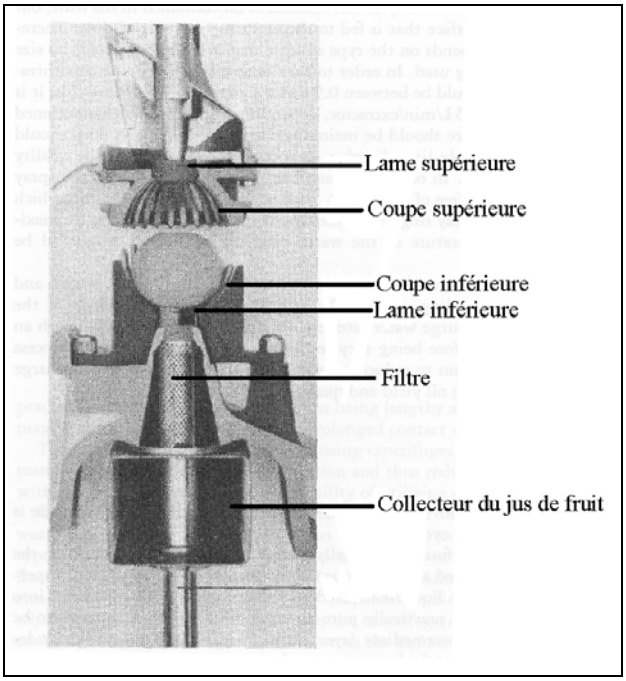


Figure I.3 : L'extraction « in-line ».[9]

I.2.4. Distillation « sèche »

La distillation « sèche », aussi appelée distillation destructive, est utilisée pour la séparation des produits chimiques liquides contenus dans des matériaux solides. On peut ainsi obtenir, à partir du bois, par calcination, de la créosote (mélange de phénols), de l'alcool méthylique et de nombreux autres produits.

En revanche, rares sont les documents se rapportant à la distillation sèche en tant que méthode d'extraction de composés aromatiques volatils. Pourtant, il s'agit d'une méthode d'extraction des huiles essentielles caractéristique des végétaux fragiles tels que les pétales de rose. Dans le domaine de l'extraction végétale, la distillation sèche consiste à chauffer de façon très modérée les plantes ou parties de plantes sans ajout d'eau ni de solvants organiques, puis à condenser les substances volatiles. L'avantage de cette méthode est la température à laquelle se déroule l'extraction : inférieure à 100°C, ce qui évite la dénaturation de certaines molécules thermosensibles. La figure I.4 représente les montages de distillation sèche utilisés pour l'isolement de l'huile essentielle de rose par distillation sèche[11]. Mais si cette technique présente un avantage certain au niveau de la qualité, elle aboutit cependant à des rendements extrêmement faibles en huile essentielle.

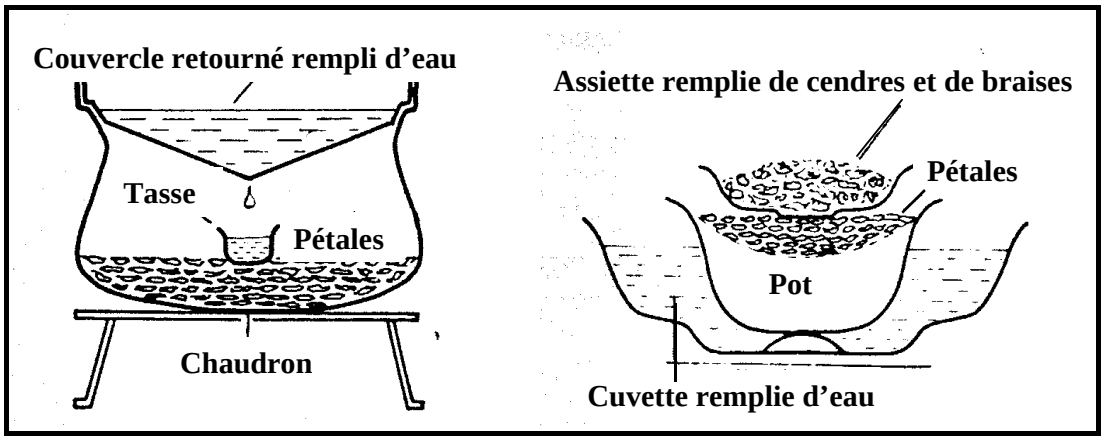


Figure I.4 : Schéma de préparation de l'extrait de rose en Herzégovine.

I.3. L'extraction par solvants volatils des extraits aromatiques

La technique d'extraction « classique » par solvant, consiste à placer dans un extracteur un solvant volatil et la matière végétale à traiter. Grâce à des lavages successifs, le solvant va se charger en molécules aromatiques, avant d'être envoyé au concentrateur pour y être distillé à pression atmosphérique. Le produit ainsi obtenu est appelé « concrète ». Cette concrète pourra être par la suite brassée avec de l'alcool absolu, filtrée et glacée pour en extraire les cires végétales. Après une dernière concentration, on obtient une « absolue ». Les rendements sont généralement plus importants par rapport à la distillation et cette technique évite l'action hydrolysante de l'eau ou de la vapeur d'eau. Du fait de l'utilisation de solvants organiques, cette technique présente toutefois des inconvénients qu'il est important de noter. En effet, l'intervention de solvants organiques peut entraîner des risques d'artéfacts et des possibilités de contamination de l'échantillon par des impuretés parfois difficile à éliminer. Le choix du solvant d'extraction va s'avérer très délicat, d'autant que la législation sur les produits à destination de l'industrie agro-alimentaire est extrêmement rigoureuse. Le solvant choisi, en plus d'être autorisé devra posséder une certaine stabilité face à la chaleur, la lumière ou l'oxygène, sa température d'ébullition sera de préférence basse afin de faciliter son élimination, et il ne devra pas réagir chimiquement avec l'extrait. Parmi les solvants les plus utilisés, on recense : le méthanol, l'éthanol, l'éther de pétrole ou encore le dichlorométhane.

Cependant, depuis quelques décennies, l'extraction par solvant a connu d'intéressantes améliorations. L'hydrodistillation-extraction simultanée et l'extraction par Soxhlet en sont les principales. (Figure I.5)

L'hydrodistillation-extraction simultanée (Simultaneous Distillation Extraction : SDE) a été décrite en 1964 pour la première fois par Lickens et Nickerson[12]. Le nom des concepteurs de la technique sera par la suite donné à l'appareillage utilisé pour ce type d'extraction. L'originalité et le principe de cette technique résident dans la rencontre de la vapeur d'eau chargée de molécules aromatiques provenants de l'hydrodistillation et des vapeurs de solvant, entraînant l'extraction des composés aromatiques de la phase aqueuse vers la phase organique. Le passage des deux phases dans la partie réfrigérante va permettre la condensation et la séparation des deux phases dans la partie en U de l'appareil. La conception du procédé assure le recyclage des deux phases. La SDE est une technique actuellement très utilisée dans l'extraction de molécules aromatiques d'origines végétales[13] mais aussi dans l'agro-alimentaire pour la détermination qualitative et quantitative de molécules aromatiques présentes dans certains produits alimentaires[14]. Plus récemment, la SDE a été réalisée sous

pression réduite, ce qui permet de réduire les phénomènes d'artéfact comme cela a été mis en évidence en étudiant l'acétate de lynalyle[15].

L'extraction par l'appareil de Soxhlet consiste à faire passer à travers la matière à traiter contenue dans une cartouche de cellulose, un flux descendant de solvant toujours neuf puisque distillé à chaque cycle. Cette technique est loin d'être exclusive aux molécules aromatiques d'origine végétale[16]. Elle est fréquemment utilisée pour l'extraction de lipides[17], ou de divers autres catégories de molécules. De plus, cette technique d'extraction a été récemment combinée aux micro-ondes[18] et aux ultra-sons[19].

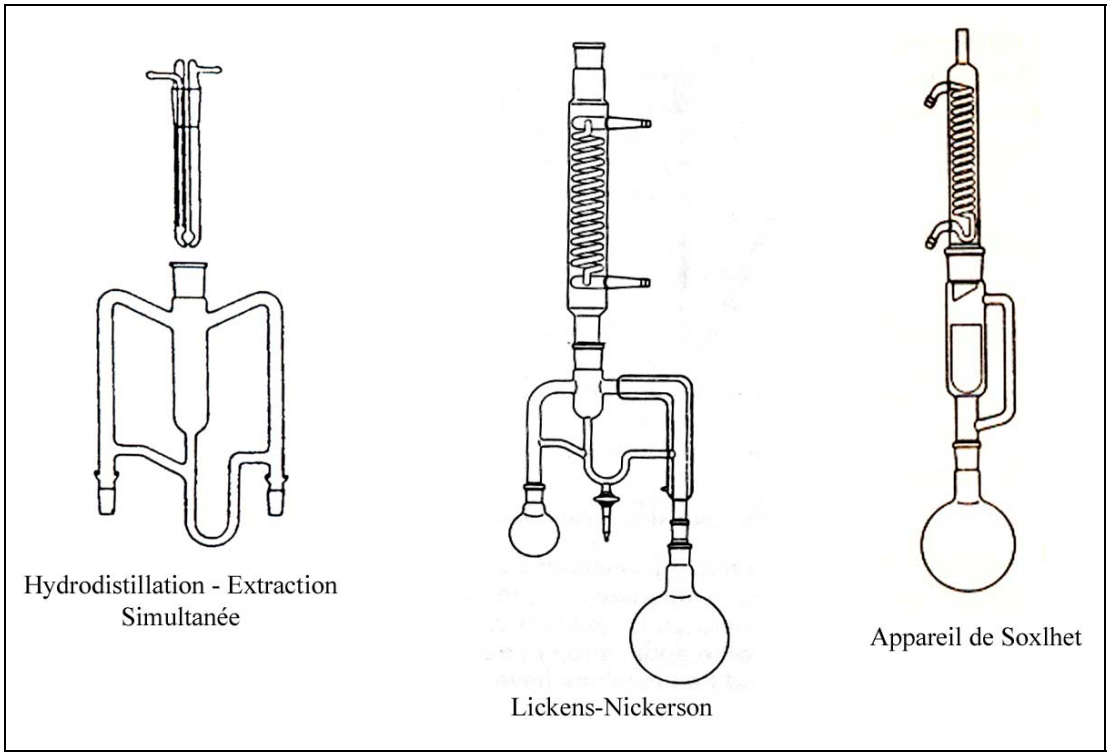


Figure I.5 : Les différents types d'extraction par solvants volatils.

CHAPITRE II

L'extraction assistée par micro-ondes

II.1. Introduction

Le pouvoir énergétique des micro-ondes a été mis en évidence à la fin de la seconde guerre mondiale, fin 1945, d'une façon anecdotique par un physicien, le Dr Spencer, suite à l'oubli de son sandwich sur un émetteur d'ondes ! Alors que jusqu'ici, les micro-ondes ou hyperfréquences étaient uniquement utilisées comme vecteur d'information, elles investirent les foyers puis les laboratoires de chimie dans les années 80.

Les premiers travaux utilisant les micro-ondes pour extraire des composés organiques ont été publiés par Ganzler et coll.[20] et Lane et Jenkins [21] en 1986. Depuis cette date, l'extraction végétale assistée par micro-ondes a été le fruit de nombreuses recherches et de brevets. L'extraction par micro-ondes regroupe différents procédés parmi lesquels :

- l'extraction par solvant assistée par micro-ondes ou « MAE : microwave assisted extraction » breveté par Paré[22],
- le « VMHD : vacuum microwave hydrodistillation » ou hydrodistillation par micro-ondes sous vide, breveté par Archimex[23].

Dans ce second chapitre, les caractéristiques du chauffage micro-ondes sont présentées. Ensuite les différentes techniques d'extraction utilisant les micro-ondes sont recensées ainsi que les plantes extraites par les techniques assistées par micro-ondes. Enfin une synthèse et un bilan des travaux réalisés antérieurement dans le domaine de l'extraction assistée par micro-ondes de produits naturels d'origine végétale sont réalisés.

II.2. Les micro-ondes [24-25]

II.2.1. Définition

Les micro-ondes ou hyperfréquences sont des ondes électromagnétiques couvrant les gammes des ondes décimétriques UHF, centimétriques SHF et millimétriques EHF (Figure I.6). Dans le spectre électromagnétique, les micro-ondes occupent une bande de fréquence de trois décades de 300 GHz à 300 MHz. Les longueurs d'ondes associées s'étalent de 1 millimètre à 1 mètre. La fréquence la plus utilisée est de 2450 MHz correspondant à la fréquence de la majorité des magnétrons des fours micro-ondes de cuisine ayant une puissance de 600 à 1000 Watts et une longueur d'onde dans l'air de 12,2 cm.

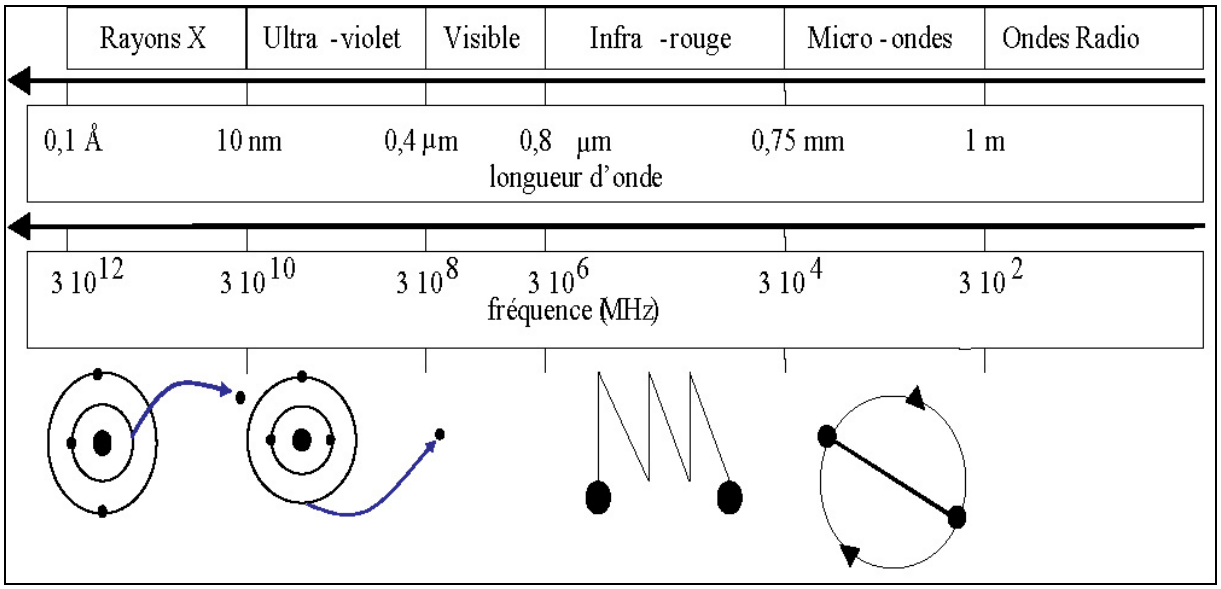


Figure I.6 : Le spectre électromagnétique.

L'onde électromagnétique résulte d'un champ électrique $\vec{E}$ et d'un champ magnétique $\vec{B}$ se propageant dans l'espace et variant dans le temps. La propagation de cette onde obéit, quelle que soit la nature du milieu, aux équations de Maxwell. Les applications de ces ondes sont nombreuses et très diverses : la détection électromagnétique ou radar, la poursuite des satellites, la mesure des dimensions d'un objet en cavités résonnantes, l'évaluation de la température par radiométrie, la mesure de l'humidité d'un matériau par le biais de ses caractéristiques, la télévision et les télécommunications par liaisons hertziennes et spatiales. Les applications énergétiques reposent sur le fait que l'onde est utilisée comme vecteur de puissance électromagnétique. Cette dernière catégorie est rencontrée aussi bien dans les foyers domestiques (chauffage, cuisson, décongélation) que dans l'industrie (séchage, réticulations, extraction).

II.2.2. Technologie du four à micro-ondes

Un four à micro-ondes est constitué de trois éléments principaux (Figure I.7):

- le générateur micro-ondes,
- le guide d'onde,
- la cavité micro-ondes.

Les micro-ondes de forte puissance sont produites par des tubes à vide dont le plus habituel est le magnétron : il s'agit d'une diode thermoïonique composée d'une cathode chauffée qui émet des électrons et d'une anode polarisée positivement par rapport à la cathode pour attirer les électrons par le champ électrique continu E_0. Ce champ à haute tension est produit par une alimentation électrique à 50 Hz à partir du secteur redressé.

Le guide d'onde permet de convoyer et de guider les ondes émises par le magnétron. Le guide est généralement un tube métallique ou un conducteur cylindrique dont la section droite est limitée par un contour fermé pouvant contenir d'autres contours. Sa génératrice sera choisie comme axe de propagation. Deux modes de propagation peuvent exister : le mode TM (transverse magnétique), ou bien, le mode TE (transverse électrique).

L'applicateur est une cavité fermée qui doit assurer le transfert au matériau à traiter de l'énergie électromagnétique provenant du magnétron. Deux grandes catégories d'applicateurs existent : les applicateurs monomodes et les applicateurs multimodes. Un applicateur est dit monomode lorsque ses dimensions géométriques sont choisies de telle sorte qu'à la fréquence de travail, il n'existe qu'une configuration de champ. L'énergie électromagnétique emprisonnée se réfléchit sur les parois et donne lieu à des ondes stationnaires. Ce type d'applicateur permet ainsi le contrôle précis du champ électrique, il est cependant réservé aux matériaux de petit volume. L'applicateur multimode consiste en une cavité suffisamment grande afin qu'il existe plusieurs types de configurations de champ. Le champ électrique n'y est pas stable comme dans une cavité monomode et sa distribution varie. On préfére donc utiliser des applicateurs multimodes pour le traitement des volumes importants, et des matériaux dont les paramètres électriques et magnétiques varient peu.

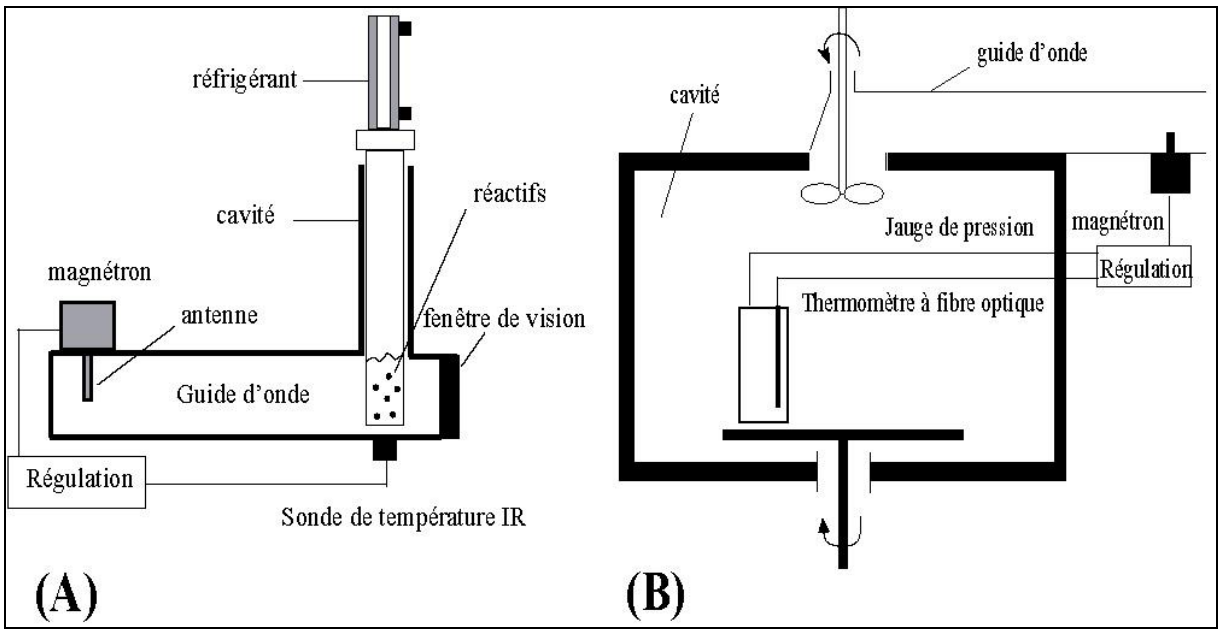


Figure I.7 : Schéma d'un four micro-ondes monomode (A) et multimode (B).

II.2.3. Le chauffage micro-ondes

Le transfert de chaleur sous chauffage micro-ondes est complètement inversé par rapport au chauffage conventionnel. Le transfert de chaleur classique se transmet de l'extérieur vers l'intérieur du récipient. Sous chauffage micro-ondes, le volume traité devient lui même source de chaleur. On parle de dégagement de la chaleur de l'intérieur vers l'extérieur du récipient. La paroi externe du réacteur est plus froide que le milieu du réacteur dans le cas du chauffage micro-ondes, et inversement pour le cas du chauffage conventionnel par double enveloppe, plaque chauffante et flamme. C'est un mode de chauffage instantané en volume et non en surface. Les phénomènes thermiques de conduction et de convection ne jouent plus qu'un rôle secondaire d'équilibrage de la température. Des surchauffes locales peuvent également se produire. La figure I.8 illustre les deux modes de chauffage.

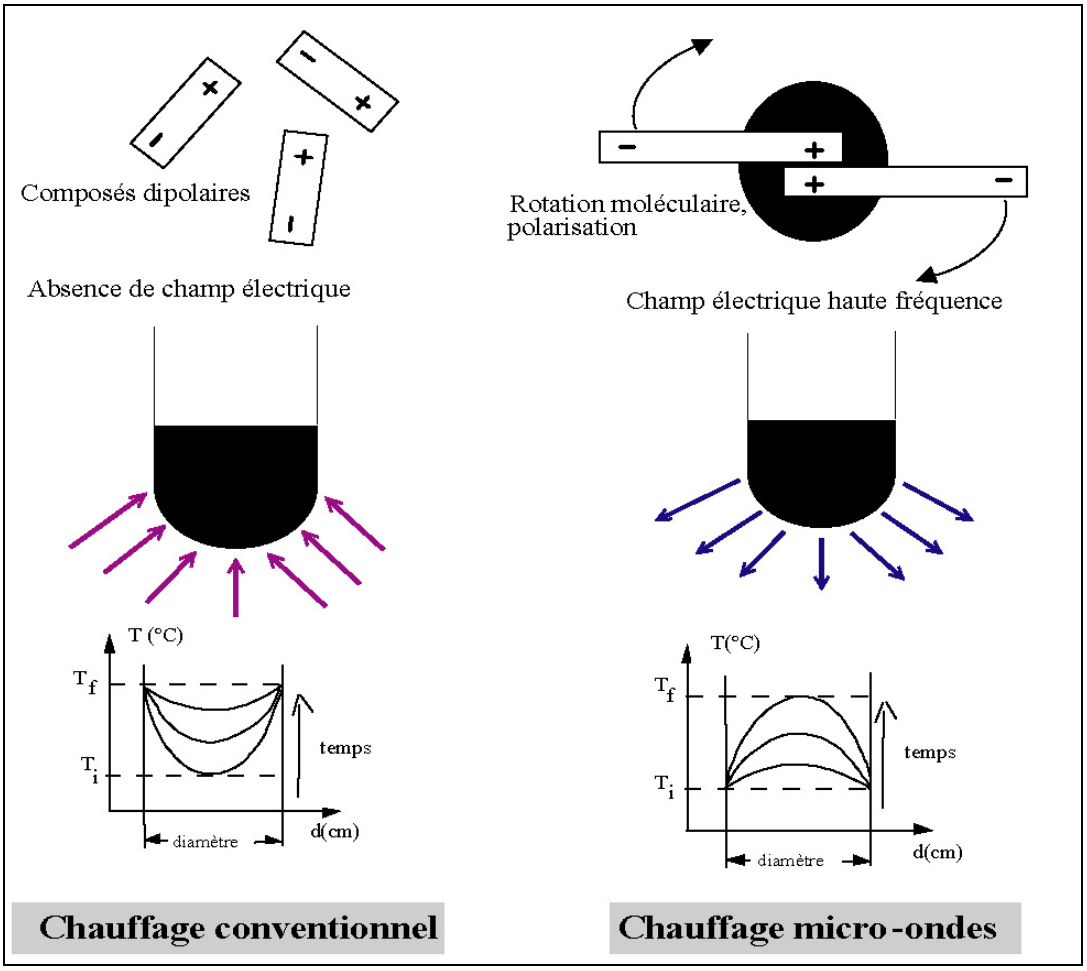


Figure I.8 : Transferts thermiques sous les deux modes de chauffage.

II.2.4. Les interactions ondes - matière

Le mécanisme du chauffage diélectrique repose sur le fait que les molécules polaires, telles que l'eau, ont des extrémités négatives et positives : ce sont des dipôles. En l'absence de champ électrique, les dipôles d'un milieu diélectrique se trouvent orientés au hasard sous l'effet de l'agitation thermique du milieu. Sous l'effet d'un champ électrique continu, les molécules tendent à s'orienter dans la direction du champ électrique. Plus le champ électrique est intense, moins l'agitation thermique qui tend à désorganiser l'alignement a d'importance. Lorsque toutes les molécules sont orientées, il apparaît un moment dipolaire global induit. Sous l'effet d'un champ électrique alternatif de fréquence f, les dipôles s'orientent dans la direction du champ sur une demi alternance, se désorientent lorsque le champ s'annule et se réorientent dans l'autre sens pendant la seconde demi alternance : c'est la rotation dipolaire.

L'énergie électrique est convertie en énergie cinétique par la rotation des dipôles. L'énergie cinétique est transformée partiellement en chaleur : l'alignement des dipôles par rapport au champ électrique est contrarié par les forces d'interactions entre molécules (les forces de liaison par pont hydrogène et les forces de liaisons de Van der Waals). Ces forces peuvent être assimilées à des forces de frottement internes qui existent dans les contacts solide-solide. Elles s'opposent ainsi à la libre rotation des molécules. De la friction produite, naît le dégagement de chaleur. La dissipation d'énergie par le produit peut être maximale si la fréquence du champ électrique est égale à la fréquence de relaxation. Le phénomène de relaxation correspond à l'apparition d'un déphasage entre l'oscillation du champ électrique et celui des dipôles. Les fréquences micro-ondes étant imposées, l'échauffement d'un produit avec une efficacité maximale est exceptionnel. Dans ce cas, une grande partie des molécules soumises à l'action du champ micro-ondes ne tourne pas avec le changement alternatif du champ mais frissonne comme le montre la figure I.9.

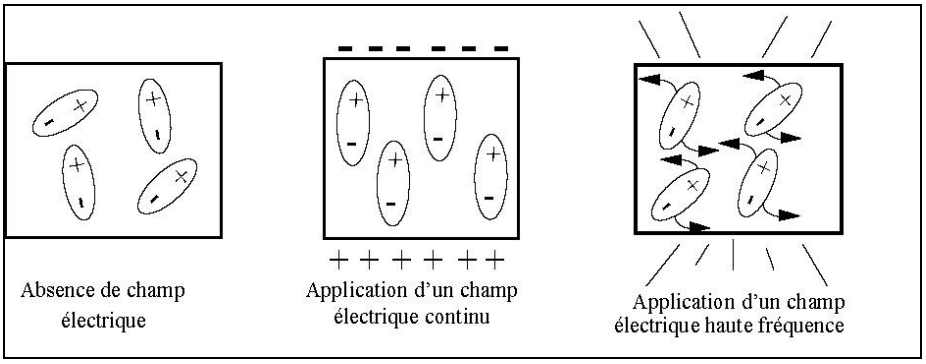


Figure I.9 : Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation micro-ondes.

II.3. Recensement des techniques utilisées

Depuis 1986 avec les travaux de Ganzler et coll.[20], l'extraction assistée par micro-ondes a connu de profonds changements. A l'heure où « rapidité », « efficacité », et « sélectivité » sont devenus les caractéristiques principales d'une bonne technique d'extraction, les travaux sur l'extraction assistée par micro-ondes ne cessent de croître et les nouvelles techniques de fleurir. La chimie analytique a permis ces dernières années de réduire considérablement les temps d'analyse grâce au développement des techniques chromatographiques en partie. La chimie préparative, telle que l'extraction solide-liquide à laquelle nous nous intéressons dans le cadre de l'extraction de molécules aromatiques volatiles issues de matières végétales, se devait de réduire elle aussi ses durées, tout en conservant son efficacité et sa sélectivité. Les micro-ondes ont apporté une solution de choix. Grâce à un chauffage sélectif, sans inertie, et rapide, les micro-ondes combinées à des techniques d'extraction classique ont permis de remédier aux problèmes des temps d'extraction souvent trop longs.

Dans cette partie, nous présentons exclusivement les différentes techniques d'extraction par micro-ondes qui permettent l'obtention d'huiles essentielles ou d'extraits aromatiques d'origine végétale. En effet, outre l'extraction aromatique des composés aromatiques d'origine végétale, il existe actuellement diverses méthodes assistées par micro-ondes[26] consacrées à l'extraction de minerais, de contaminants des sols et de lipides[27].

.

II.3.1. L'extraction par solvant

Ganzler et coll. [20], en 1986, en Hongrie furent les premiers à présenter une technique d'extraction par solvant assistée par micro-ondes en vue d'une analyse chromatographique. Ce procédé consistait à irradier par micro-ondes de la matière, végétale ou non, broyée au préalable en présence d'un solvant absorbant fortement les micro-ondes (le méthanol) pour l'extraction de composés polaires ou bien en présence d'un solvant n'absorbant pas les micro-ondes (hexane) pour l'extraction de composés apolaires. L'ensemble était chauffé sans jamais atteindre l'ébullition durant de courtes périodes entrecoupées par des étapes de refroidissement. Après, une étape de séparation par centrifugation, les échantillons étaient directement injectés sur colonne chromatographique. Cette technique se présentait comme beaucoup plus efficace qu'une méthode conventionnelle et permettait de réduire les temps d'extraction et donc les dépenses en énergie.

Les travaux sur l'extraction par solvant assistée par micro-ondes ont continué d'avancer, et c'est en 1990 que l'équipe canadienne de Paré et coll.[28] a déposé un premier brevet, européen, sur « l'extraction de produits naturels assistée par micro-ondes ». Ils proposaient

d'irradier le matériel végétal en présence d'un solvant transparent aux micro-ondes de type hexane. Ainsi les micro-ondes atteindraient directement les systèmes glandulaires et vasculaires du végétal. Des essais effectués notamment sur la menthe soulignent à nouveau le gain de temps ainsi qu'une qualité similaire des produits obtenus par entraînement à la vapeur classique et de ceux obtenus par extraction assistée par micro-ondes. Par la suite de nombreux brevets seront déposés par Paré et son équipe tant au niveau américain qu'au niveau européen. Le procédé original sera par la suite quelque peu modifié et enrichi et sera dénommé : MAP™ (Microwave Assisted Process). Ce procédé a pour vocation d'être une méthode d'extraction utilisable pour un grand nombre de matrices solides ou liquides telles que les végétaux mais aussi les tissus animaux, les sols, les cosmétiques ou les eaux polluées. Actuellement la MAE (Microwave Assisted Extraction) : l'extraction assistée par micro-ondes est plus généralement citée dans les travaux publiés. En réalité, la MAE et MAP™ sont toutes deux des techniques d'extraction par solvant assistée par micro-ondes (Figure I.10).

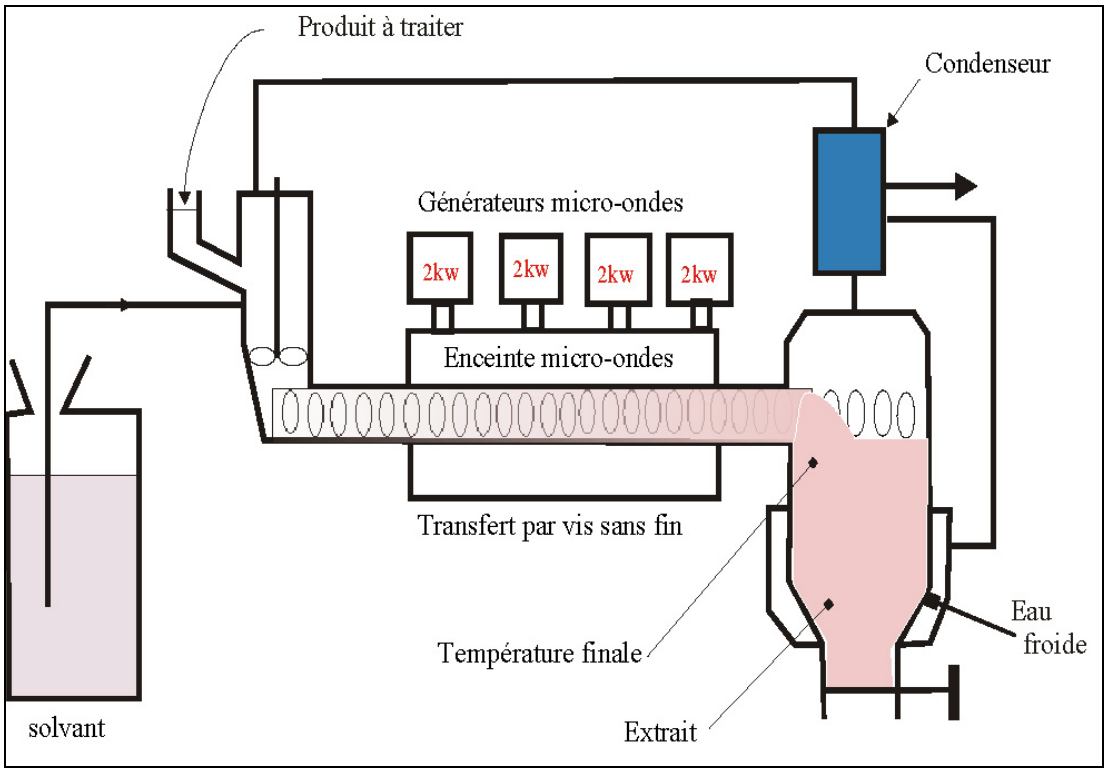


Figure I.10 : L'extraction par solvant assistée par micro-ondes.

II.3.2. L'entraînement à l'air

En 1989, Craveiro et coll. [29] proposaient une technique originale d'extraction de l'huile essentielle de *Lippia sidoides* par chauffage micro-ondes sans solvant en utilisant un compresseur à air. L'huile essentielle extraite en 5 minutes sous chauffage micro-ondes était présentée comme qualitativement identique à celle obtenue par entraînement à la vapeur en 90 minutes. Le système proposé est inspiré du procédé l'entraînement à la vapeur classique. Il se compose en fait de trois parties : un compresseur envoyant de l'air dans le ballon où se trouve la matière végétale placé dans un four micro-ondes domestique (Figure I.11). Ce ballon est soumis aux radiations micro-ondes. La vapeur d'eau saturée en molécules volatiles est ensuite entraînée vers un second ballon de récupération plongé dans de la glace et situé à l'extérieur du four à micro-ondes. L'eau ainsi que les molécules aromatiques constituant l'huile essentielle sont donc condensées dans ce ballon extérieur. L'extraction de l'huile essentielle se fait à l'aide du dichlorométhane.

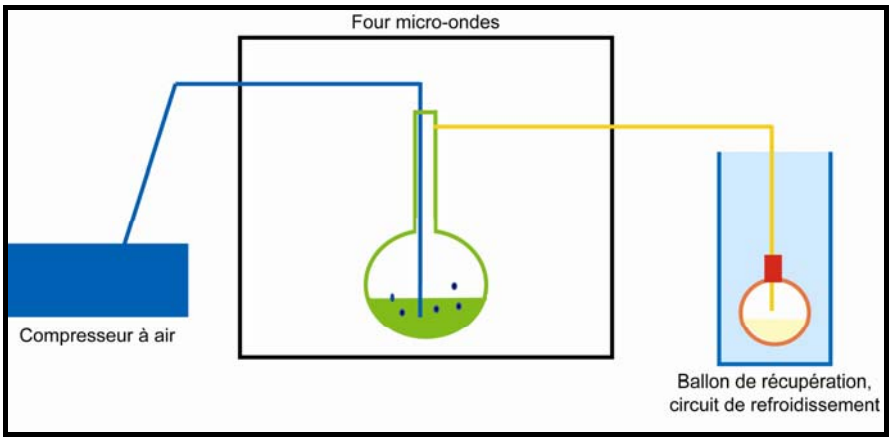


Figure I.11 : Entraînement à l'air assisté par micro-ondes.

II.3.3. L'hydrodistillation sous pression réduite

L'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite, ou « VMHD : Vacuum Microwave HydroDistillation » a été élaborée et brevetée par la société Archmiex dans les années 1990, avant d'être rachetée par l'équipementier Pierre Guérin[23,30]. Cette technique d'extraction, dont l'origine est l'hydrodistillation classique, est basée sur l'utilisation conjointe des micro-ondes et d'un vide pulsé. Le matériel végétal à traiter frais ou sec (auquel cas on lui rajoute une quantité d'eau requise) est soumis durant une période $\delta 1$ aux micro-ondes dont le rôle est d'assurer le transfert de matière, puis durant un temps $\delta 2$ à un vide pulsé qui permet l'entraînement azéotropique des substances volatiles à une température inférieure à 100°C (Figure I.12). Cette opération peut être répétée plusieurs fois

selon le rendement souhaité. Les avantages présentés par cette technique sont nombreux tant au niveau économique qu'au niveau qualitatif.

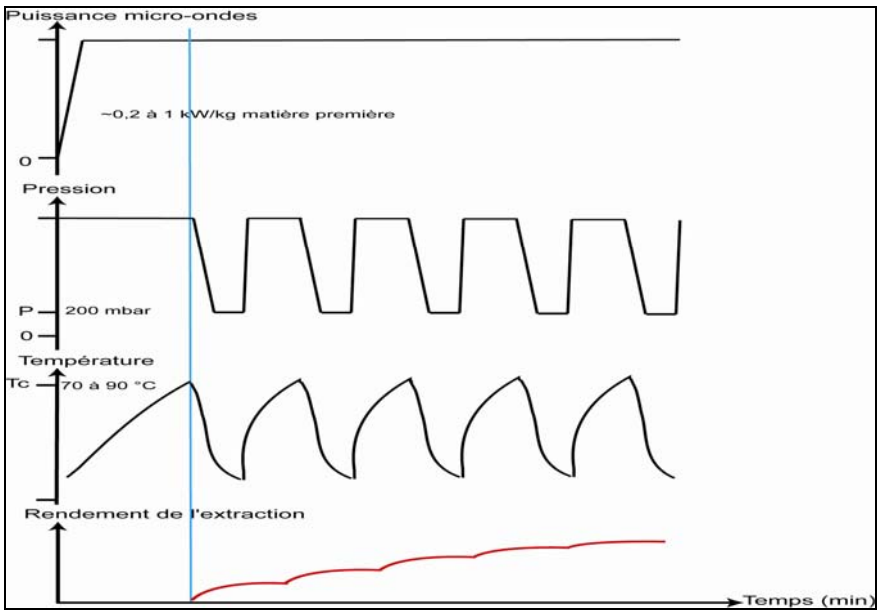


Figure I.12 : Evolution des principaux paramètres du procédé VMHD en fonction du temps.

D'après les concepteurs du VMHD (Figure I.13), l'extraction serait dix fois plus rapide que l'hydrodistillation pour un rendement équivalent et un extrait de composition identique. Les notes « crues » les plus thermosensibles semblent être conservées après une extraction par VMHD contrairement à une hydrodistillation classique.[31-32]

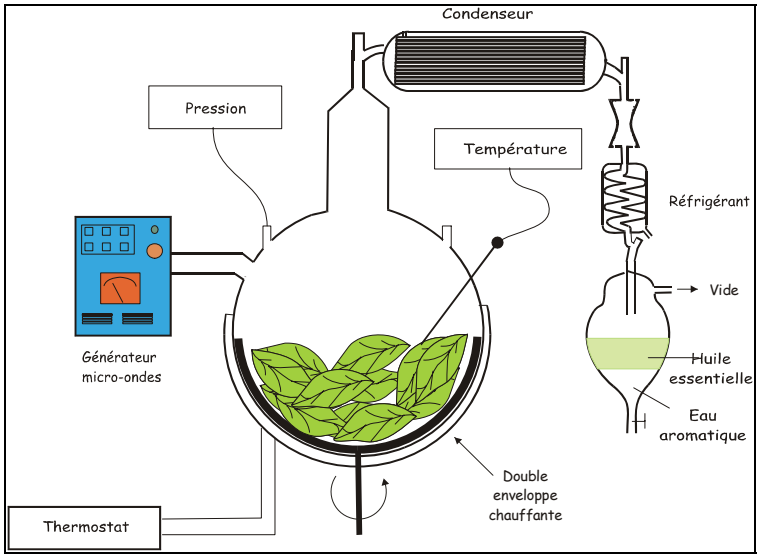


Figure I.13 : Hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite (VMHD).[32]

II.3.4. L'hydrodistillation

Récemment, Stashenko et coll.[33-34], utilisent un procédé d'hydrodistillation par micro-ondes. Ce procédé basé entièrement sur le principe de l'hydrodistillation classique consiste à placer une partie du montage d'hydrodistillation dans le four à micro-ondes. Le matériel végétal est donc placé en présence d'une quantité d'eau suffisante dans un ballon disposé dans l'enceinte du four à micro-ondes. Le système de réfrigération ainsi que la partie prévue pour la récupération des essences sont situés à l'extérieur du four. Les avantages cités sont la rapidité et la similitude de la composition de l'huile par rapport à une hydrodistillation classique.

II.4. Recensement des brevets déposés concernant l'extraction par micro-ondes de produits naturels d'origine végétale

L'extraction assistée par micro-ondes de produits naturels d'origine végétale a fait l'objet de nombreux travaux publiés dans des revues scientifiques mais aussi du dépôt d'un certain nombre de brevets à des niveaux nationaux, européens ou mondiaux (Tableau I.I). Dans cette partie, un tableau répertoriant les brevets concernant exclusivement l'extraction assistée par micro-onde de substances naturelles d'origine végétale est dressé.

Tableau I.I : Brevets sur l'extraction assistée par micro-ondes de produits naturels.

Référence du brevet	Date d'enregistrement	Date de publication	Nom des inventeurs	Titre original du brevet
CA 2055390	13/11/1991	16/05/1992	J.R.J. Paré	Microwave assisted process for extraction and apparatus therefor
US 5 338 557	10/03/1993	16/08/1994	J.R.J. Paré	Microwave extraction of volatile oils
WO 94/26853	11/05/1993	24/11/1994	P. Mengal, B. Mompon	Procédé et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes
US 5 377 426	02/02/1993	03/01/1995	J.R.J. Paré	Microwave-assisted generation of volatiles, of supercritical, and apparatus therefor
EP 698 076 B1	10/05/1994	28/02/1996	P. Mengal, B. Mompon	Procédé et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes
CA2161127	10/05/1994	24/11/1994	P. Mengal, B. Mompon	Method and plant for solvent-free microwave extraction of natural products
US 5 458 897	12/08/1994	17/10/1995	J.R.J. Paré	Microwave-assisted extraction from materials containing organic matter
US 5 519 947	24/10/1994	28/05/1996	J.R.J. Paré	Microwave-assisted generation of volatiles, of supercritical, and apparatus therefor

II.5. Recensement des plantes soumises à une extraction assistée par micro-ondes

Depuis 1986, de nombreuses matrices dont la matière végétale ont été soumises à une extraction assistée par micro-ondes et ont fait l'objet de plusieurs expériences. En effet, le monde végétal nous offre une multitude de plantes à valoriser d'un point de vue alimentaire, certes, mais aussi d'un point de vue thérapeutique, cosmétique et dans le domaine de la parfumerie. Certaines espèces végétales ont pris ainsi au fil des siècles un intérêt économique majeur dans nos civilisations. A ce jour de nombreux brevets (Tableau I.I) et plus d'une cinquante d'articles scientifiques (Tableau I.II) font état de l'utilisation de micro-ondes dans l'extraction de matrices végétales.

Une grande partie des plantes extraites par les techniques assistées par micro-ondes appartiennent à la famille des Lamiacées. La menthe, le romarin, le basilic ou le thym sont vraisemblablement les plus souvent cités. Cependant les grandes familles au caractère aromatique ont été étudiées : les Ombellifères, les Cupressacées ou encore les Magnoliacées. De la même façon, diverses parties de plantes susceptibles de contenir des glandes à huile essentielle, ont fait l'objet d'une extraction : les rhizomes du gingembre, les feuilles ou feuillages de Lamiacées et le bois de cèdre. La composition des parties aériennes reste toutefois la plus étudiée.

Dans cette partie, les plantes ayant fait l'objet d'une extraction de leurs huiles essentielles ou de leurs extraits aromatiques par des techniques utilisant les micro-ondes sont recensées.

Tableau I.II : Recensement des plantes soumises à une extraction assistée par micro-ondes.

Matériel végétal				L'Extraction				Résultats de l'extraction		Références
Famille botanique	**Espèce botanique**	**Nom vernaculaire**	**Partie et quantité de plante utilisée**	**Type d'extraction**	**Type d'appareillage**	**Conditions opératoires**	**Etape subsidiaire**	**Caractéristiques**	**Type de produit obtenu**	
Alliacées	*Alium sativum* L.	Ail	Gousses fraîches, en morceaux de 1cm, 100g	ESAM		625W, 250mL CH_2Cl_2, 30s			Extrait MO	**35**
	Alium sativum L.	Ail	Gousses fraîches entières	ESAM		625W, 250mL CH_2Cl_2, 30s		2-vinyl-1,3-dithi-4-ène : 49,4% (HD: 0%, Hdiff: 1,84%)		**36**
	Alium sativum L.	Ail	Gousses fraîches entières	ESAM		625W, 250mL CH_2Cl_2, 4X125s		2-vinyl-1,3-dithi-4-ène : 34,3% (HD: 0%, Hdiff: 1,84%)		**36**
Annonacées	*Xylopia aromatica* Lam.		Fruits secs, 100g	Hydrodistillation assistée par MO	Four MO domestique modifié, Kendo	Patm, 800W, 2L d'eau, 30min.	Séchage sur Na_2SO_4, et dilution dans CH_2Cl_2	Rdmt.: 1,5% en 30 min. (HD: 1,5% en 2h) Monoterpènes : 93,5% (HD: 92,0%) Monoterpènes oxygénés :2,5% (HD: 3,8%)	HE	**33**
Composées, Astéracées	*Artemisia dracunculus* L.	Estragon	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750 W, 150mL SO, 60 s maxi	Filtration, concentration		Extrait MO	**37**
	Tanacetum vulgare L.	Tanaisie	Fleurs fraîches, 15g	ESAM		Patm, 100 mL hexane, 60 s maxi	Filtration, concentration	ESAM : 15g pendant 60s maxi (Hdiff : 500g pendant 60min.)	Extrait MO	**38**
Cupressacées	*Thuja occidentalis* L.	Cèdre	Bois frais	ESAM		625W, éthanol, 30s			Extrait MO	**35**
	Thuja occidentalis L.	Cèdre	Bois frais	ESAM		312,5W, hexane, 30s			Extrait MO	**35**

Tableau I.II (suite)

Matériel végétal				L'extraction				Résultats de l'extraction		Références
Famille botanique	**Espèce botanique**	**Nom vernaculaire**	**Partie et quantité de plante utilisée**	**Type d'extraction**	**Type d'appareillage**	**Conditions opératoires**	**Etape subsidiaire**	**Caractéristiques**	**Type de produit obtenu**	
Lamiacées	*Hyssopus officinalis* L.	Hysope	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750 W, 150mL hexane, 50s	Filtration, concentration	ESAM, 50s : 0,4% (Hdiff, 2h : 0,5%)	Extrait MO	**37**
	Origanum majorana L.	Marjolaine	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750 W, 150mL hexane, 50s	Filtration, concentration	ESAM, 50s : 1,05% (Hdiff, 2h : 1,00%)	Extrait MO	**37**
	Origanum majorana L.	Marjolaine	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750 W, 150mL toluène, 50s	Filtration, concentration	ESAM, 50s : 0,92% (Hdiff, 2h : 1,00%)	Extrait MO	**37**
	Origanum majorana L.	Marjolaine	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750 W, 150mL CCl_4, 50s	Filtration, concentration	ESAM, 50s : 1,17% (Hdiff, 2h : 1,00%)	Extrait MO	**37**
	Origanum majorana L.	Marjolaine	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750 W, 150mL toluène, 50s + 150mL CCl_4 50s	Filtration, concentration	ESAM toluène, 50s : 0,92% ESAM total : 1,20% (Hdiff, 2h : 1,00%)	Extrait MO	**37**
	Origanum majorana L.	Marjolaine	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750 W, 150mL hexane, 50s	Filtration, concentration	ESAM, 50s : 1,05% (Hdiff, 2h : 1,00%)	Extrait MO	**37**
	Origanum vulgare L.	Origan	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750W, 150mL hexane, 50s	Filtration, concentration	ESAM, 50s : 0,3% (Hdiff, 2h : 0,5%)	Extrait MO	**37**
	Satureja hortensis Hort.	Sariette	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750W, 150mL hexane, 50s	Filtration, concentration	ESAM, 50s : 0,5% (Hdiff, 2h : 0,4%)	Extrait MO	**37**
	Salvia offcinalis L.	Sauge	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750W, 150mL hexane, 50s	Filtration, concentration	ESAM, 50s : 1,05% (Hdiff, 2h : 1,50%)	Extrait MO	**37**
	Thymus vulgaris L.	Thym	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750W, 150mL hexane, 50s	Filtration, concentration	ESAM thymol : 43,10% (Hdiff: 9,35%) ESAM acétate de linalyle : 23,17% (Hdiff: 42,50%)	Extrait MO	**37**

Tableau I.II (suite)

Matériel végétal				L'extraction				Résultats de l'extraction		Références
Famille botanique	**Espèce botanique**	**Nom vernaculaire**	**Partie et quantité de plante utilisée**	**Type d'extraction**	**Type d'appareillage**	**Conditions opératoires**	**Etape subsidiaire**	**Caractéristiques**	**Type de produit obtenu**	
Lamiacées	*Thymus vulgaris* L.	Thym	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750W, 150mL toluène, 50s	Filtration, concentration	ESAM thymol : 6,28% (Hdiff: 9,35%) ESAM acétate de linalyle : 50,54% (Hdiff: 42,50%)	Extrait MO	**37**
	Thymus vulgaris L.	Thym	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750W, 150mL CCl_4, 50s	Filtration, concentration	ESAM thymol : 31,29% (Hdiff: 9,35%) ESAM acétate de linalyle : 14,02% (Hdiff: 42,50%)	Extrait MO	**37**
	Lavandula angustifolia P. Miller	Lavande	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750W, 150mL SO, 60 s maxi	Filtration, concentration		Extrait MO	**37**
	Mentha piperita L.	Menthe poivrée	Feuillage frais, en morceaux de 1cm, 100g	ESAM		625W, 250 mL hexane, 40s	Evaporation	Rdmt. moyen entre 0,474%, 0,343%, 0,296% (EV 2h: 0,3%)	Extrait MO	**35**
	Mentha piperita L.	Menthe poivrée	Feuillage frais 2kg	VMHD		Patm à 300mbar, 0 à 1200W, 60 à 70°C, 15 min.		Rdmt. : 1,01% en 15 min. (HD rdmt. : 1,04% en 2h)	Extrait MO	**32**
	Mentha piperita L.	Menthe poivrée	Feuillage frais 1kg	VMHD		Patm à 250mbar, 930 à 980W, 70°C, agitation, 15 min.		HE obtenue: 1,52mL	HE	**32**
	Mentha piperita L.	Menthe poivrée	Feuillage frais 1kg	VMHD		Pfixée à 250mbar, 930 à 980W, agitation, 55°C, 15 min.		HE obtenue: 0,3mL	HE	**32**
	Salvia offcinalis L.	Sauge	Feuillage frais 500g	VMHD		Patm à 250mbar, 800 à 850W, 65°C, agitation, 10 min.		Rdmt.: 2,55mL d'HE/100g mat. sèche (HD: 2,77mL d'HE/100g mat. sèche)	HE	**32**

Tableau I.II (suite)

Matériel végétal				L'extraction				Résultats de l'extraction		Références
Famille botanique	**Espèce botanique**	**Nom vernaculaire**	**Partie et quantité de plante utilisée**	**Type d'extraction**	**Type d'appareillage**	**Conditions opératoires**	**Etape subsidiaire**	**Caractéristiques**	**Type de produit obtenu**	
	Monarda fistulosa	Monarde	Feuillage frais 30g	ESAM		500W, 175mL hexane, 45s	Filtration sur Na_2SO_4, lavage, concentration	Rdmt.:1,49% dont 98,48% de géraniol (Entrainement à la vapeur d'eau : 0,94% dont 94,83% géraniol)	Extrait MO	**36**
	Rosemarinus officinalis L.	Romarin	Feuilles fraîches, 1,5g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	200W, 50mL hexane, 30s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	α-pinène : 14, 3µmol/g de feuilles 1,8-cinéole : 7,8µmol/g de feuilles	Extrait MO	**39**
	Rosemarinus officinalis L.	Romarin	Feuilles fraîches, 1,5g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	200W, 50mL éthanol, 10s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	α-pinène : 14, 3µmol/g de feuilles 1,8-cinéole : 8,3µmol/g de feuilles	Extrait MO	**39**
	Rosemarinus officinalis L.	Romarin	Feuilles fraîches, 1,5g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	200W, 50mL mélange éthanol 90% mol + hexane 10% mol, 10s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	α-pinène : 14, 7µmol/g de feuilles 1,8-cinéole : 7,5µmol/g de feuilles	Extrait MO	**39**
Lamiacées	*Rosemarinus officinalis* L.	Romarin	Feuilles fraîches, 4,5g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	200W, 50mL hexane, 30s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	α-pinène : 18, 3µmol/g de feuilles 1,8-cinéole : 8,0µmol/g de feuilles	Extrait MO	**39**
	Rosemarinus officinalis L.	Romarin	Feuilles fraîches, 3g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	463W, 50mL hexane, 30s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	α-pinène : 10, 4µmol/g de feuilles 1,8-cinéole : 5,0µmol/g de feuilles	Extrait MO	**39**
	Rosemarinus officinalis L.	Romarin	Feuilles fraîches, 4,5g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	463W, 50mL hexane, 30s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	α-pinène : 12,8µmol/g de feuilles 1,8-cinéole : 5,1µmol/g de feuilles	Extrait MO	**39**
	Rosemarinus officinalis L.	Romarin	Feuilles fraîches, 1,5g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	555W, 50mL éthanol, 10s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	α-pinène : 10,8µmol/g de feuilles 1,8-cinéole : 4,1µmol/g de feuilles	Extrait MO	**39**
	Rosemarinus officinalis L.	Romarin	Feuilles fraîches, 1,5g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	642W, 50mL éthanol, 10s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	α-pinène : 11,2µmol/g de feuilles 1,8-cinéole : 5,2µmol/g de feuilles	Extrait MO	**39**

Tableau I.2 (suite)

Matériel végétal				L'extraction				Résultats de l'extraction		Références
Famille botanique	**Espèce botanique**	**Nom vernaculaire**	**Partie et quantité de plante utilisée**	**Type d'extraction**	**Type d'appareillage**	**Conditions opératoires**	**Etape subsidiaire**	**Caractéristiques**	**Type de produit obtenu**	
Lamiacées	*Rosemarinus officinalis* L.	Romarin	Feuilles fraîches, 1,5g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	642W, 50mL éthanol, 20s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	α-pinène : 11, 2µmol/g de feuilles 1,8-cinéole : 5,2µmol/g de feuilles	Extrait MO	**39**
	Mentha piperita L.	Menthe poivrée	Feuilles fraîches, 2g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	200W, 50mL hexane,12s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	1,8-cinéole : 3,0µmol/g de feuilles menthone : 15,5µmol/g de feuilles menthol : 6,5µmol/g de feuilles	Extrait MO	**40**
	Mentha piperita L.	Menthe poivrée	Feuilles fraîches, 2g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	200W, 50mL mélange hexane 90%mol + éthanol 10%mol, 12s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	1,8-cinéole : 2,0µmol/g de feuilles menthone : 32,2µmol/g de feuilles menthol : 2,5µmol/g de feuilles	Extrait MO	**40**
	Mentha piperita L.	Menthe poivrée	Feuilles fraîches, 2g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	200W, 50mL mélange éthanol 90%mol + hexane 10%mol,12s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	1,8-cinéole : 1,8µmol/g de feuilles menthone : 5,7µmol/g de feuilles menthol : 7,3µmol/g de feuilles	Extrait MO	**40**
	Mentha piperita L.	Menthe poivrée	Feuilles fraîches, 2g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	200W, 50mL éthanol, 10s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	1,8-cinéole : 1,1µmol/g de feuilles menthone : 9,2µmol/g de feuilles menthol : 4,1µmol/g de feuilles	Extrait MO	**40**
	Mentha piperita L.	Menthe poivrée	Feuilles fraîches, 4g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	200W, 50mL hexane, 12s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	1,8-cinéole : 0,8µmol/g de feuilles menthone : 6,1µmol/g de feuilles menthol : 2,2µmol/g de feuilles	Extrait MO	**40**
	Mentha piperita L.	Menthe poivrée	Feuilles fraîches, 4g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	463W, 50mL hexane, 12s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	1,8-cinéole : 0,8µmol/g de feuilles menthone : 12,8µmol/g de feuilles menthol : 3,0µmol/g de feuilles	Extrait MO	**40**
	Mentha piperita L.	Menthe poivrée	Feuilles fraîches, 2g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	555W, 50mL hexane, 12s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	1,8-cinéole : 0,3µmol/g de feuilles menthone : 5,5µmol/g de feuilles	Extrait MO	**40**

Tableau I.II (suite)

Matériel végétal				L'extraction				Résultats de l'extraction		Références
Famille botanique	**Espèce botanique**	**Nom vernaculaire**	**Partie et quantité de plante utilisée**	**Type d'extraction**	**Type d'appareillage**	**Conditions opératoires**	**Etape subsidiaire**	**Caractéristiques**	**Type de produit obtenu**	
	Mentha piperita L.	Menthe poivrée	Feuilles fraîches, 4g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	555W, 50mL hexane, 12s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	1,8-cinéole : 0,9µmol/g de feuilles menthone : 20,1µmol/g de feuilles menthol : 3,1µmol/g de feuilles	Extrait MO	**40**
	Mentha piperita L.	Menthe poivrée	Feuilles fraîches, 4g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	642W, 50mL hexane, 12s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	1,8-cinéole : 0,9µmol/g de feuilles menthone : 4,9µmol/g de feuilles	Extrait MO	**40**
	Mentha piperita L.	Menthe poivrée	Feuilles fraîches, 2g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	555W, 50mL éthanol, 10s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	1,8-cinéole : 0,7µmol/g de feuilles menthone : 6,9µmol/g de feuilles menthol : 12,3µmol/g de feuilles	Extrait MO	**40**
	Mentha piperita L.	Menthe poivrée	Feuilles fraîches, 2g	ESAM	Four MO domestique Hitachi MR-8140	642W, 50mL éthanol, 10s	Ajout de tridécane à 10mmol/L	1,8-cinéole : 1,0µmol/g de feuilles menthone : 14,6µmol/g de feuilles menthol : 6,7µmol/g de feuilles	Extrait MO	**40**
Lamiacées	*Ocimum gratissimum* L.	Basilic	Feuilles fraîches, 30g	Entraînement à l'air assisté par MO	Four MO domestique modifié	P atm, 4min	Extraction de l'eau par CH_2Cl_2		HE	**41**
	Ocimum americanum L.	Basilic	Feuilles	Entraînement à l'air assisté par MO				Rdmt. : 2,1% (EV : 2,1%)	HE	**42**
	Ocimum americanum L.	Basilic	Inflorescence	Entraînement à l'air assisté par MO				Rdmt. : 0,1% (EV : 0,3%)	HE	**42**
	Ocimum americanum L.	Basilic	Racines	Entraînement à l'air assisté par MO				Rdmt. : 0% (EV : <0,1%)	HE	**42**
	Ocimum basilicum L.	Basilic	Feuillage frais, 250g	ESSAM	Milestone "Dry Dist"	P atm, 500W, 30min.	Aucune	A rdmt équivalent, DSAM: 30 min - HD: 4h30	HE	**43**
	Mentha crispa L.	Menthe des jardins	Feuillage frais, 250g	ESSAM	Milestone "Dry Dist"	P atm, 500W, 30min.	Aucune	A rdmt équivalent, DSAM: 30 min - HD: 4h31	HE	**43**
	Thymus vulgaris L.	Thym	Feuillage frais, 250g	ESSAM	Milestone "Dry Dist"	P atm, 500W, 30min.	Aucune	A rdmt équivalent, DSAM: 30 min - HD: 4h32	HE	**43**
Magnoliacées	*Illicium anisatum*	Anis étoilée	Graines sèches 250g (puis réhydratées)	ESSAM	Milestone ETHOS 1600 Batch/multimode	P atm, 1h	Aucune	DSAM: 1,38% en 1h (HD : 4,16% en 8h)	HE	**44**

Tableau I.II (suite)

Matériel végétal				L'Extraction				Résultats de l'extraction		Références
Famille botanique	**Espèce botanique**	**Nom vernaculaire**	**Partie et quantité de plante utilisée**	**Type d'extraction**	**Type d'appareillage**	**Conditions opératoires**	**Etape subsidiaire**	**Caractéristiques**	**Type de produit obtenu**	
Myricacées	*Myrica gale* L.	Myrte des marais	Feuilles, 20g	ESAM		Patm, 675 W, 40mL hexane, 3 X15 s		71,2% de nonacosane en ESAM (26,2% en CO_2SC, et 0% en HD) 0,4% de myrcène en ESAM (0,5% en CO_2SC, et 17,4% en HD)	Extrait MO	**45**
	Anethum graveolens L.	Aneth	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750 W, 150mL hexane, 50s	Filtration, concentration	ESAM, 50s : 0,25% (Hdiff, 2h : 0,75%)	Extrait MO	**37**
	Carum carvi L.	Carvi	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750 W, 150mL hexane, 50s	Filtration, concentration	ESAM, 50s : 0,22% (Hdiff, 2h : 0,23%)	Extrait MO	**37**
	Foeniculum vulgare Mill.	Fenouil	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750 W, 150mL hexane, 50s	Filtration, concentration	ESAM, 50s : 0,25% (Hdiff, 2h : 0,60%)	Extrait MO	**37**
	Petroselinum crispum Mill.	Persil	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750 W, 150mL hexane, 50s	Filtration, concentration	ESAM, 50s : 0,25% (Hdiff, 2h : 0,50%)	Extrait MO	**37**
	Coriandrum sativum L.	Coriandre	Feuillage frais, 15g	ESAM	Four MO conventionnel	P atm, 750 W, 150mL SO, 60 s maxi	Filtration, concentration		Extrait MO	**37**
Ombellifères	*Petroselinum crispum* Mill.	Persil	Feuillage frais, en morceaux de 2,5cm, 100g	ESAM		625W, 250 mL hexane, 40s	Evaporation	Rdmt.: 0,165% (EV 2h: 0,225%)	Extrait MO	**35**
	Petroselinum crispum Mill.	Persil	Feuillage frais, en morceaux de 2,5cm, 100g	ESAM		625W, 250 mL hexane, 50s	Evaporation	Rdmt.: 0,180% (EV 2h: 0,225%)	Extrait MO	**35**
	Petroselinum crispum Mill.	Persil	Feuillage frais, en morceaux de 2,5cm, 100g	ESAM		625W, 250 mL hexane, 60s	Evaporation	Rdmt.: 0,161% (EV 2h: 0,225%)	Extrait MO	**35**
	Carum ajowan L.	Ajowan	Graines sèches 250g (puis réhydratées)	DSAM	Milestone ETHOS 1600 Batch, multimode	P atm, 1h	Aucune	DSAM: 1,41% en 1h (HD : 3,34% en 8h)	HE	**44**
	Cuminum cyminum L.	Cumin	Graines sèches 250g (puis réhydratées)	DSAM	Milestone ETHOS 1600 Batch, multimode	P atm, 1h	Aucune	DSAM: 0,63% en 1h (HD : 1, 43% en 8h)	HE	**44**

Tableau I.II (suite)

Matériel végétal				L'extraction				Résultats de l'extraction		Références
Famille botanique	**Espèce botanique**	**Nom vernaculaire**	**Partie et quantité de plante utilisée**	**Type d'extraction**	**Type d'appareillage**	**Conditions opératoires**	**Etape subsidiaire**	**Caractéristiques**	**Type de produit obtenu**	
Verbénacées	*Lippia sidoides* Cham.		Feuilles fraîches, 30 à 40g	Entraînement à l'air assisté par MO	Four MO domestique modifié	Patm, 5min.	Extraction de l'eau par CH_2Cl_2	Extraction totale : 5min (EV: 90min)	HE	**29**
	Lippia alba Mill.		Feuillage frais, 100g	Hydrodistillation assistée par MO	Four MO domestique modifié, Kendo	Patm, 800W, 1L d'eau, 30min.	Séchage sur Na_2SO_4, et dilution dans CH_2Cl_2	Rdmt.: 0,69% en 30min. (HD: 0,70% en 2h) Limonène : 29,58% (HD: 32,60%) Carvone : 57,21% (HD: 51,0%)	HE	**34**
Zingibéracées	*Zingiber officinale* Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 300W, 30mL hexane, 30s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 0,920 % (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 300W, 30mL hexane, 60s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 0,853 % (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 150W, 30mL hexane, 60s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 0,833 % (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 150W, 30mL hexane, 120s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 0,876 % (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 1mL d'eau	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 300W, 30mL hexane, 30s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,22 % (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 1mL d'eau	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 300W, 30mL hexane, 60s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,34 % (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 1mL d'eau	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 150W, 30mL hexane, 60s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,27 % (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 1mL d'eau	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 150W, 30mL hexane, 120s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,39% (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**

Tableau I.II (suite)

Matériel végétal				L'extraction				Résultats de l'extraction		Références
Famille botanique	**Espèce botanique**	**Nom vernaculaire**	**Partie et quantité de plante utilisée**	**Type d'extraction**	**Type d'appareillage**	**Conditions opératoires**	**Etape subsidiaire**	**Caractéristiques**	**Type de produit obtenu**	
Zingibéracées	*Zingiber officinale* Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 2mL d'eau	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 300W, 30mL hexane, 30s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,03% (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 2mL d'eau	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 300W, 30mL hexane, 60s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,03% (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 2mL d'eau	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 150W, 30mL hexane, 60s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,01% (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 2mL d'eau	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 150W, 30mL hexane, 120s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,07% (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 1mL d'éthanol	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 150W, 30mL hexane, 120s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,12% (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 1mL d'éthanol	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 300W, 30mL hexane, 30s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,14% (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 1mL d'éthanol	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 300W, 30mL hexane, 60s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,19% (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 1mL d'éthanol	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 150W, 30mL hexane, 60s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,12% (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 2mL d'éthanol	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 150W, 30mL hexane, 120s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,11% (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 2mL d'éthanol	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 150W, 30mL hexane, 120s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,16% (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**

Tableau I.II (suite)

Matériel végétal				L'extraction				Résultats de l'extraction		Références
Famille botanique	**Espèce botanique**	**Nom vernaculaire**	**Partie et quantité de plante utilisée**	**Type d'extraction**	**Type d'appareillage**	**Conditions opératoires**	**Etape subsidiaire**	**Caractéristiques**	**Type de produit obtenu**	
Zingibéracées	*Zingiber officinale* Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 2mL d'éthanol	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 300W, 30mL hexane, 30s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,19% (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 2mL d'éthanol	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 300W, 30mL hexane, 60s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,03% (Soxhlet 2h : 1,00%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 300W, 30mL éthanol, 30s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,28 % (Soxhlet 2h : 1,13%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 3000W, 30mL éthanol, 60s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,22 % (Soxhlet 2h : 1,13%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 150W, 30mL éthanol, 60s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,16% (Soxhlet 2h : 1,13%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 150W, 30mL éthanol, 120s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,14 % (Soxhlet 2h : 1,13%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 2mL d'eau	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 300W, 30mL éthanol, 30s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,967 % (Soxhlet 2h : 1,13%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 2mL d'eau	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 3000W, 30mL éthanol, 60s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,22 % (Soxhlet 2h : 1,13%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 2mL d'eau	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 150W, 30mL éthanol, 60s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,27 % (Soxhlet 2h : 1,13%)	Extrait MO	**46**
	Zingiber officinale Rosc.	Gingembre	Rhizome sec et en poudre, 5g + 2mL d'eau	ESAM	Soxwave-100 Prolabo	P atm, 150W, 30mL éthanol, 120s	Filtration, lavage, dilution	Rdmt.: 1,46 % (Soxhlet 2h : 1,13%)	Extrait MO	**46**

II.6. Synthèse et bilan des études antérieures concernant les extractions assistées par micro-ondes

La synthèse des travaux effectués montre que plusieurs paramètres doivent être pris en considérations lors d'extractions assistées par micro-ondes.

Actuellement, la technique d'extraction par micro-ondes la plus utilisée est incontestablement l'extraction par solvant assistée par micro-ondes (« MAE », ou « MAP »). Si sa rapidité de mise en oeuvre en fait une technique de choix pour l'extraction et plus particulièrement pour l'extraction de composés aromatiques d'origine végétale, le produit obtenu n'est en aucun cas une huile essentielle. De plus l'utilisation de solvant organique présente certains inconvénients : contamination du produit fini, problème pour son élimination totale, et sa valorisation future. Rappelons que l'industrie agro-alimentaire applique des lois très strictes sur l'origine des produits utilisés.

↳ La rapidité de l'extraction

Dans la majorité des articles étudiés (Tableau I.II), le paramètre est le plus valorisé est incontestablement le temps d'extraction. Alors que l'ordre de grandeur temporel des extractions classiques réalisées (hydrodistillation, hydrodiffusion, ou entraînement à la vapeur d'eau) est l'heure, celui des extractions assistées par micro-ondes est en général la seconde voire tout au plus la minute.

↳ Le choix du solvant

D'après les travaux répertoriés dans le tableau I.II, les solvants les plus utilisés en extraction par micro-ondes sont l'hexane, le toluène, le tétrachlorure de carbone, le dichlorométhane et l'éthanol. Le choix du solvant va définir le type de chauffage. Si le solvant est transparent aux micro-ondes, c'est-à-dire s'il possède une permittivité ε' faible, c'est directement le matériel végétal qui captera le rayonnement micro-ondes. En revanche, si le solvant absorbe les micro-ondes (ε' élevé), le chauffage sera plutôt un chauffage de type conductif : les micro-ondes vont permettre le chauffage du solvant et ce dernier par conduction chauffera le matériel végétal. Le choix du solvant va donc déterminer le type de chauffage et par conséquent le mécanisme d'extraction et la composition du produit final.

D'après Spiro et Chen[40], lors de l'extraction des constituants aromatiques des feuilles de menthe poivrée, l'utilisation de l'hexane (solvant apolaire, et transparent aux micro-ondes) comme solvant d'extraction donne des résultats exceptionnellement élevés pour les

concentrations en 1,8-cinéole, menthone et menthol. De plus, l'observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB), a révélé la rupture d'un grand nombre de glandes sécrétrices contrairement aux autres extractions où les glandes sont déformées ou endommagées mais où aucune rupture n'est notée.

↳ La puissance micro-ondes

A quelques exceptions, les puissances appliquées sont relativement élevées (supérieure à 500W) par rapport à la quantité de végétal à traiter (inférieure à 100g). Cependant la quantité de puissance appliquée est étroitement liée au temps d'extraction mais reste aussi en étroite relation avec la température de la matrice. Au cours de l'extraction par solvant assistée par micro-ondes, les puissances appliquées sont jusqu'à 45 fois supérieures à la masse de végétal à traiter. Mais les temps d'extraction varient entre 10 secondes et une minute. L'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous vide pulsé (VMHD) nécessite des puissances sensiblement plus élevées (1200W) pour des temps d'extraction de 15 minutes en moyenne. La distillation sèche assistée par micro-ondes applique des puissances en rapport direct avec la quantité de matière végétale à traiter d'où la notion plus appropriée de « densité de puissance ». Cette valeur est généralement de 2 Watts par gramme de matière végétale traitée.

↳ La composition chimique

D'un point de vue quantitatif, l'extraction assistée par micro-ondes dans son ensemble apporte des résultats extrêmement intéressants par rapport aux méthodes classiques utilisées comme références. Dans les travaux cités dans le tableau I.II, ces méthodes de références sont l'hydrodiffusion, l'entraînement à la vapeur d'eau ou bien l'hydrodistillation. Dans tous les cas les temps d'extraction des techniques de références sont supérieurs à 90 minutes. Les rendements en huiles essentielles ou en extraits aromatiques obtenus par les techniques assistées par micro-ondes sont généralement du même ordre de grandeur ou supérieurs à ceux obtenus par des méthodes de références pour des temps d'extraction beaucoup plus faibles (10s à 15 minutes).

D'un point de vue qualitatif, les différences interviennent surtout au niveau des pourcentages de certains composés aromatiques. Lors de l'extraction des feuilles de myrte des marais, le pourcentage de nonacosane dans l'extrait micro-ondes s'éleve à 71,2%, alors qu'il est nul dans l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation. Au contraire, le pourcentage de myrcène très faible dans l'extrait micro-ondes (0,4%), passe à 17,4% dans l'huile

essentielle[45]. Le choix du solvant lors d'une ESAM va aussi influer sur la composition de l'extrait final. Le composé majoritaire de l'huile essentielle comme de l'extrait micro-ondes de thym est le thymol. Cependant ce composé présent à 9,35% dans l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation, se retrouve à 43,10% dans l'extrait micro-ondes avec pour solvant l'hexane, à 6,28% lorsque le solvant est le toluène et à 31,29% lorsque le solvant est le dichlorométhane[37].

↳ La dénomination des produits obtenus

La législation sur la dénomination des produits obtenus est très stricte. Rappelons qu'une huile essentielle est obtenue par les seules méthodes d'entraînement à la vapeur d'eau, d'hydrodistillation, d'expression à froid et de pyrogénation ou distillation sèche. Ainsi l'extraction par solvant assistée par micro-ondes produira des extraits micro-ondes. En revanche on pourra conserver le terme « huile essentielle » pour l'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous vide pulsé, l'hydrodistillation assistée par micro-ondes.

CONCLUSION

Les procédés d'extraction conventionnels des huiles essentielles et extraits aromatiques sont au nombre de quatre et sont basés sur des techniques relativement anciennes. De plus, que ce soit l'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur, l'expression à froid, ou les extractions par solvants volatils, ces techniques bien qu'universelles possèdent des limites.

Depuis 1986 avec les premiers travaux d'extraction assistée par micro-ondes, principalement quatre techniques ont été élaborées : le « MAP » ou microwave assisted process, le « MAE » ou microwave assisted extraction, le « VMHD » ou hydrodistillation assistée par micro-ondes sous vide pulsé et l'entraînement à l'air.

Si la majeure partie de ces techniques est surtout utilisée pour l'extraction de molécules appartenant à différentes familles chimiques (lipides, contaminants des sols ou des eaux…), le nombre de travaux relevant de l'extraction assistée par micro-ondes pour l'obtention de molécules aromatiques d'origine végétale ne cesse de croître. En effet, dix familles de plantes ont déjà fait l'objet d'études et les extraits micro-ondes d'une trentaine de plantes ont été réalisés et étudiés à ce jour. Les procédés d'extraction par solvant sont cependant les plus fréquents. La dizaine de brevets déposés dans ce domaine témoigne de l'essor et de l'intérêt des micro-ondes dans ce domaine de la chimie.

« L’élément essentiel, fondamental, de l’imagination créatrice
dans l’ordre intellectuel, c’est la faculté de penser par analogie,
c'est-à-dire par ressemblance… »

Théodule Ribot, Essai sur l’imagination (Fin XIXième, début XXième siècle)

DEUXIEME PARTIE

L'Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes

Conception – Mise au point

I.1. Les origines d'un nouveau concept d'extraction d'huiles essentielles

Les étapes de l'extraction des huiles essentielles d'origines végétales restent identiques quelque soit le « type » d'extraction utilisé. Il est nécessaire dans un premier temps d'extraire de la matière végétale les molécules aromatiques constituant l'huile essentielle, puis dans un second temps de séparer ces molécules du milieu par distillation comme cela est explicité dans la figure II.1.

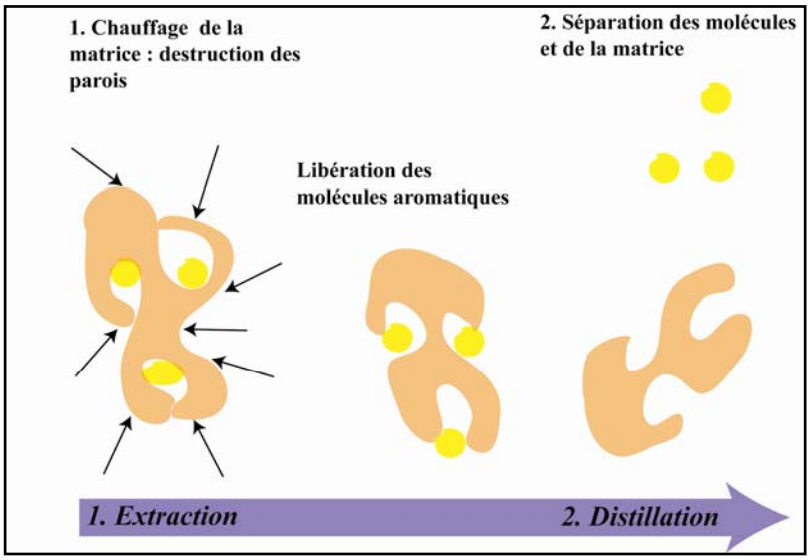


Figure II.1 : Les étapes de l'obtention d'une huile essentielle.

L'hydrodistillation, qui est la méthode la plus classique et la plus utilisée pour l'extraction des huiles essentielles se décompose en effet selon ces deux étapes. Le chauffage d'une grande quantité d'eau dans laquelle se trouve plongée la matière végétale permet de modifier le végétal dans le but de libérer les cellules d'huiles essentielles. Une fois libérée, ces molécules aromatiques sont séparées de la matrice végétale par entraînement à la vapeur d'eau crée par le chauffage du mélange « eau-matériel végétal ». Cette seconde étape de distillation est généralement réalisée par un montage particulier en verre de type « Clevenger ».

Ce système de distillation élaboré par J.F.Clevenger[4] a été décrit pour la première fois en 1928 dans « American Perfumer & Essential Oil Review ». C'est aujourd'hui la méthode préconisée par la Pharmacopée Européenne[2] pour l'extraction des huiles essentielles à des fins analytiques. Son intérêt majeur réside dans l'utilisation d'un système de cohobation permettant une distillation en continue sans modifier la teneur en eau de la matrice.

Cependant l'hydrodistillation possède des limites. En effet, un chauffage prolongé et trop puissant engendre une détérioration de certains végétaux et la dégration de certaines molécules aromatiques.

C'est ainsi que pour certains végétaux fragiles, comme par exemple les pétales de fleurs, une technique d'extraction plus appropriée est utilisée. Il s'agit de la « distillation dite sèche ». Cette technique ancestrale, utilisée autrefois par les alchimistes arabes[47] consiste à extraire les huiles essentielles de plantes fragiles à l'aide d'un alambic par l'effet de la chaleur du soleil. Plus récemment, en Herzégovine[11], une technique toute proche a permis l'extraction d'une huile essentielle de rose de très grande qualité, cependant cette technique, possède elle aussi ses limites. En effet, technique écologique par excellence, le chauffage par les rayons du soleil est très faiblement productif car plusieurs jours sont nécessaires pour extraire les précieuses gouttelettes d'essences de rose.

I.2. Principe de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes

L'avènement du chauffage micro-ondes en chimie verte a permis d'apporter une réponse de choix au problème de la lenteur d'un chauffage solaire dans le domaine de l'extraction d'huile essentielle d'origine végétale. Les avantages de différentes techniques d'extraction élaborées au fil des siècles combinés aux performances du chauffage micro-ondes ont abouti à l'élaboration d'une nouvelle technique d'extraction : l'**E**xtraction **S**ans **S**olvant **A**ssistée par **M**icro-ondes.

- la distillation sèche des alchimistes : XIIième siècle
- l'hydrodistillation de type Clevenger : 1928
- l'extraction par micro-ondes : 1986

} ⟹ **ESSAM**

Basée sur un principe relativement simple, l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur micro-ondes sans ajout d'eau ou de solvant organique. Le chauffage de l'eau contenue dans la plante permet la rupture des glandes renfermant l'huile essentielle. Cette étape libère l'huile essentielle qui est ensuite entraînée par la vapeur d'eau produite par la matière végétale. Un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes permet la condensation du distillat, composé d'eau et d'huile essentielle, par la suite facilement séparable par simple décantation.

I.3. Elaboration du montage

Les éléments de base nécessaires à la constitution d'un montage d'extraction sont les suivants :

- un réacteur dans lequel est uniquement placée la matière végétale à traiter,
- un système de condensation des vapeurs chargées en molécules aromatiques,
- un essencier où est recueillie l'huile essentielle.

Cependant le choix et l'assemblage des pièces constituant le montage de l'extraction assistée par micro-ondes se doit d'être réfléchi. Les limites observées pour chaque prototype réalisé nous ont contraints d'améliorer sans cesse le système afin d'obtenir un prototype performant et répondant à nos attentes.

➥ Premier prototype

Le premier montage élaboré est présenté par la figure II.2. Il est constitué d'un réacteur placé dans l'enceinte du four micro-ondes surmonté d'une colonne assurant la liaison avec la partie du montage située à l'extérieur de la cavité du four. Le système de condensation des « vapeurs aromatiques » est composé de deux réfrigérants (l'un à boules orienté verticalement et le second, droit, orienté de manière horizontale) afin d'assurer une condensation maximale des vapeurs saturées en molécules aromatiques et d'obtenir un condensât le moins chaud possible pour éviter une dégradation thermique éventuelle des molécules aromatiques composant l'huile essentielle. Le piège permettant de recueillir l'huile essentielle et de la séparer de la phase aqueuse ressemble sensiblement à une ampoule à décanter. Les essais ont été effectués aussi bien sur les plantes aromatiques que sur les épices étudiées dans la troisième partie.

De très faibles rendements, seulement 0,006% au bout de 20 minutes d'extraction de l'huile essentielle des graines de coriandre, ont été obtenus à partir de ce prototype. De plus, le milieu réactionnel s'est très rapidement asséché et une odeur de « cuit » s'est aussitôt installée. Pour toutes ces raisons, ce prototype a été abandonné.

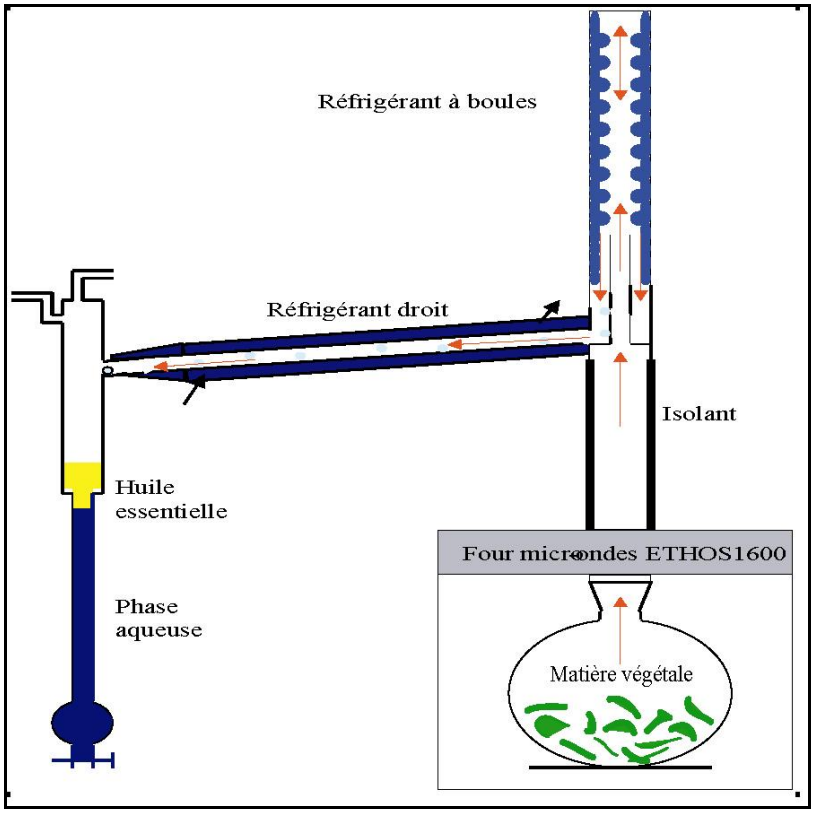


Figure II.2 : Premier prototype d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.

↳ Deuxième prototype

La figure II.3 présente le schéma du second montage élaboré. Dans un souci d'optimisation de la méthode d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes, le premier montage a été simplifié afin de faciliter la circulation du fluide. Pour cela, le réfrigérant à boules a été éliminé, et le système de piégeage de la vapeur à la sortie de ce même réfrigérant a aussi été supprimé. Le montage obtenu se rapproche sensiblement d'un montage d'hydrodistillation classique. Le réacteur contenant seulement le matériel végétal est chauffé par les micro-ondes à l'intérieur du four, les vapeurs sont ensuite entraînées dans le col de cygne avant d'être condensées dans le réfrigérant puis recueillies dans un essencier. Ce second montage bien que simplifié possède par rapport au premier, un système de cohobation permettant d'assurer un retour de l'eau condensée dans le réacteur afin de préserver un taux d'humidité constant au sein du réacteur durant toute la durée de l'expérience en ne limitant pas la durée de celle-ci. Les graines sont en permanence humides, ce qui ne laisse aucune chance à la réalisation d'éventuelles réactions secondaires de Maillard, néfastes à la qualité du produit obtenu.

Des essais expérimentaux réalisés avec ce montage sur des graines d'ajowan et d'anis étoilé ont fourni les résultas présentés dans le tableau II.I.

Tableau II.I : Résultats obtenus à partir du deuxième prototype.

Paramètres	Anis étoilé	Ajowan
Durée de l'extraction (min)	60	60
Rendements (%)	1,32	0,70

Cependant, une insuffisance au niveau du refroidissement des vapeurs a été constatée pour ce prototype, il a donc été également abandonné.

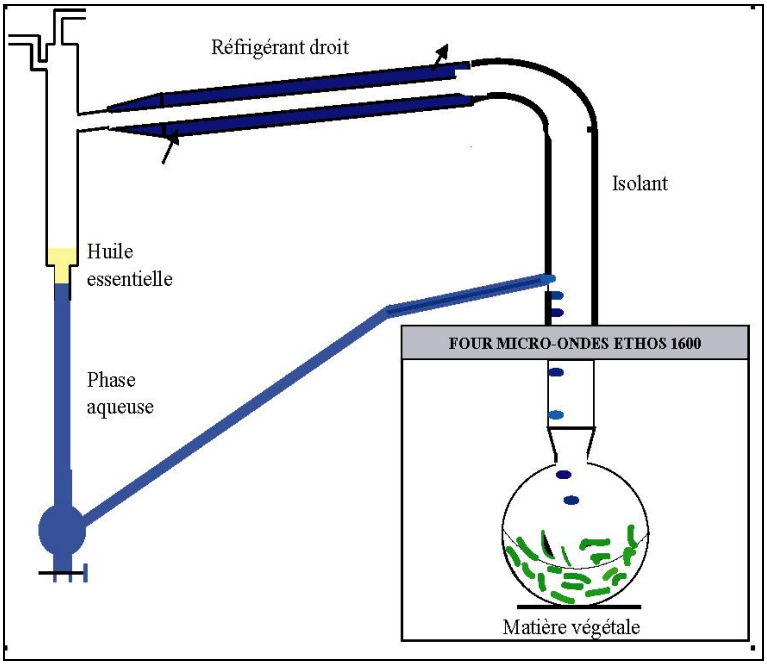


Figure II.3 : Deuxième prototype d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.

↳ Troisième prototype

Si le second montage se rapprochait sensiblement d'un montage d'hydrodistillation classique de type « Clevenger » ayant depuis fait ses preuves, des changements ont toutefois été nécessaires. Ainsi un troisième montage a été élaboré (figure II.4). Le réfrigérant droit horizontal a laissé place à un réfrigérant à boules, relativement long orienté verticalement afin de respecter l'orientation initiale du flux de vapeur provenant du réacteur en limitant ainsi les contraintes. De plus l'orientation verticale de ce dernier a nécessité de placer le retour du piège de vapeur directement à la sortie du four. Cette petite pièce déjà présente dans le premier montage est situé entre le réfrigérant et le réacteur. Elle permet au mélange « vapeur d'eau - huile essentielle » de se diriger vers le réfrigérant afin d'être condensé avant d'être piégé puis dirigé vers l'essencier équipé du système de cohobation.

Les essais réalisés sur deux types de plantes aromatiques, le thym et le basilic ont donné les résultats présentés dans le tableau II.II.

Tableau II.II : Résultats obtenus à partir du troisième prototype.

Paramètres	**Basilic**		**Thym**	
Type d'extraction	ESSAM	HD	ESSAM	HD
Durée de l'extraction (min)	30	270	30	270
Rendements (%)	0,03	0,03	0,16	0,16

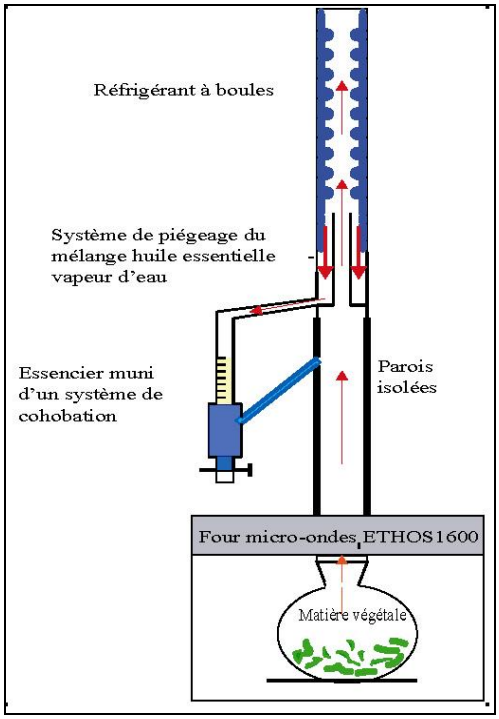


Figure II.4 : Troisième prototype d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.

Des trois prototypes élaborés, c'est celui qui répond le mieux aux attentes souhaitées à savoir :

- une bonne extraction sans solvant assistée par micro-ondes,
- un système de cohobation assurant un taux d'humidité constant du matériel végétal au cours de l'extraction,
- un entraînement et un piégeage performant du mélange huile essentielle - vapeur d'eau,
- un suivi quantitatif de la production d'huile essentielle,
- des rendements identiques à ceux obtenus en HD.

I.4. Choix du protocole

Une fois le prototype élaboré, le protocole expérimental de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes a été mis au point. Il s'articule autour de trois points importants :

- la quantité de matière végétale traitée,
- la puissance micro-ondes appliquée,
- la durée totale de l'extraction.

• **La quantité de matière végétale** a été fixée de manière à obtenir une quantité d'huile essentielle suffisante pour une séparation par simple décantation. Le but de ce protocole étant d'éviter au maximum l'usage de solvant organique afin d'obtenir un produit le plus « propre » possible.

• **La puissance micro-ondes** appliquée lors de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes est obligatoirement fonction de la quantité de matière végétale à traiter. Ainsi nous parlerons plutôt de densité de puissance avec cependant une puissance applicable maximale de 1000 Watts compte tenu des paramètres fournis par le constructeur. Cette grandeur représente la quantité de puissance appliquée en Watts par kilogramme de matériel végétal traité. Sachant que l'extraction d'un point de vue thermique se déroule en deux parties :

- une première partie de chauffage proprement dite où la température doit atteindre le palier de 100°C (température d'ébullition de l'eau),

- une seconde partie d'extraction se déroulant à la température de distillation, soit 100°C (Figure II.5).

Afin d'optimiser la durée et l'efficacité de chacune de ces deux étapes, il est possible d'effectuer une programmation en puissance grâce au logiciel « easy-Wave » pilotant le four micro-ondes.

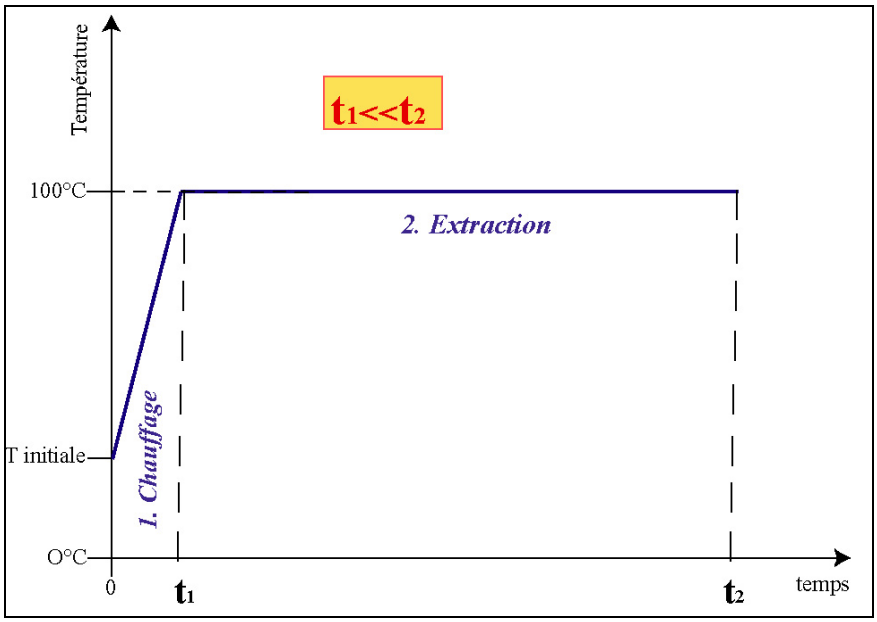


Figure II.5 : Principe de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.

• **Le temps total de l'extraction** sans solvant assistée par micro-ondes est composé du temps de chauffage (première étape) et du temps d'extraction (seconde étape). La capacité de chauffage des micro-ondes étant nettement supérieure à un chauffage traditionnel comme cela a été mis en évidence dans la première partie de ce manuscrit, la durée de l'extraction sous micro-ondes sera considérablement réduite par rapport à une hydrodistillation classique. Là encore, des expériences préliminaires, ainsi que les données de la littérature, ont montré que sous micro-ondes, contrairement à une extraction classique de type « hydrodistillation », il n'était pas nécessaire de chauffer pendant de longues périodes pour obtenir des rendements intéressants.

Tous ces paramètres ont été fixés de façon individuelle pour chaque espèce végétale traitée à la suite de multiples expériences préliminaires sur les plantes aromatiques et les épices choisies et étudiées dans la troisième partie de ce manuscrit.

I.5. Valorisation de la technique

La performance, l'originalité et la simplicité de mise en œuvre de cette nouvelle technique d'extraction des huiles essentielles nous ont incités à valoriser le fruit de nos recherches par des dépôts de brevets. Le laboratoire LCSNSA a ainsi contacté plusieurs industriels français et européens travaillant dans le domaine des huiles essentielles et des micro-ondes. La société Milestone (Bergame-Italie) spécialiste des fours micro-ondes de laboratoire a été très intéressée par cette technique. C'est ainsi qu'après la signature d'un accord de confidentialité, la technique ESSAM a été protégée par le dépôt d'un brevet européen (janvier 2003) et américain (janvier 2004) en partenariat entre l'Université de La Réunion (représentant le laboratoire LCSNSA) et la société Milestone. Un contrat industriel a également été signé et la licence d'exploitation du brevet a été accordée à la société Milestone. La technique re-baptisée « Dry-Dist » est commercialisée à travers le monde et figure dans le catalogue commercial de Milestone. (Planche II.1 et II.2)

Planche II.1 : Montage de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.

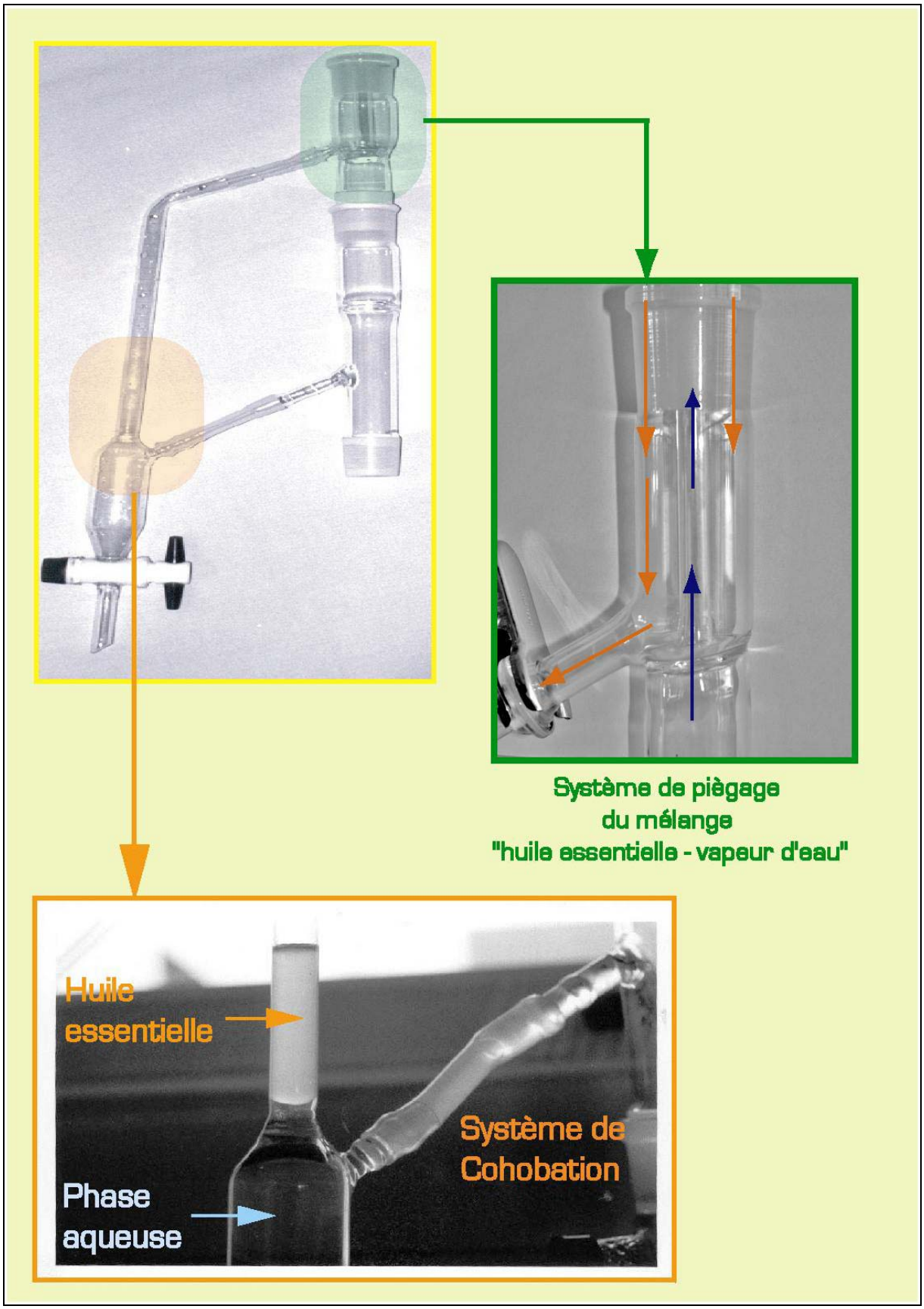


Planche II.2 : Détails du montage d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.

« L’expérimentateur qui ne sait pas ce qu’il cherche
ne comprend pas ce qu’il trouve. »

Claude Bernard, De la physiologie générale (XIXième siècle)

TROISIEME PARTIE

L'Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes. Application à l'extraction des huiles essentielles

INTRODUCTION

Depuis l'arrivée des micro-ondes dans le domaine de la chimie au cours de ces vingt dernières années, des solutions de choix aux problèmes de la chimie analytique et plus particulièrement à l'étape préparative d'une analyse ont été apportées. Les procédés d'extraction assistée par micro-ondes se sont ainsi développés.

A partir du prototype d'extraction assistée par micro-ondes mis au point au sein du LCSNSA, une nouvelle méthode d'extraction sans solvant organique utilisant les micro-ondes comme source de chauffage a été élaborée, réduisant considérablement les temps d'extraction et la consommation d'énergie.

La validation d'une nouvelle méthode d'extraction passant obligatoirement par des essais expérimentaux, deux catégories de végétaux ont été soumis à l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes : les plantes aromatiques fraîches (le basilic, la menthe des jardins et le thym) et les épices sous forme de graines sèches (l'ajowan, l'anis étoilé, la cardamome et le cumin).

Une étude quantitative et qualitative des huiles essentielles ainsi obtenues ainsi qu'une comparaison avec les huiles essentielles extraites par la méthode de référence : c'est-à-dire l'hydrodistillation ont été entreprises. De plus, une étude cinétique de l'extraction de l'huile essentielle de la menthe des jardins et de la cardamome a été menée. La comparaison des surfaces foliaires pour la menthe des jardins, et des coupes transversales de la graine de cardamome, soumises aux deux types d'extraction : ESSAM et HD, a été réalisée par microscopie électronique à balayage avant et après extraction.

L'analyse des résultats obtenus au cours des deux premiers chapitres complétée par la détermination des données physico-chimiques ont donné lieu à une interprétation des phénomènes susceptibles de jouer un rôle particulier lors d'une extraction sans solvant assisté par micro-ondes.

CHAPITRE I

Extraction de l'huile essentielle de plantes aromatiques « fraiches »

I.1. Description botanique et valorisation des trois plantes aromatiques étudiées

Les huiles essentielles du basilic, de la menthe des jardins et du thym ont été extraites par ESSAM et par hydrodistillation. Les caractéristiques botaniques et la valorisation de ces trois plantes issues de la grande famille des Labiées sont tout d'abord présentées, puis les protocoles opératoires de chacune des deux méthodes utilisées sont décrits. Une étude comparative quantitative et qualitative des huile essentielles est menée. Une étude cinétique ayant pour objectif une compréhension plus approfondie des phénomènes régissant l'ESSAM est réalisée en se basant sur l'extraction de l'huile essentielle de la menthe des jardins. Une observation au Microscope Electronique à Balayage de la surface foliaire de la menthe des jardins à l'issue des deux types d'extraction est également effectuée.

Le tableau III.I présente les trois plantes aromatiques choisies.

Tableau III.I : Les trois plantes aromatiques étudiées.

Famille	Genre espèce	Nom vernaculaire
	Ocimum basilicm L.	Basilic
Lamiaceae	*Mentha crispa* L.	Menthe des jardins
	Thymus vulgaris L.	Thym

I.1.1. Le basilic

↳ Caractéristiques botaniques

Le basilic appartient au genre *Ocimum* de la famille des Lamiacées. Cette famille, dénommée aussi Labiacées provient de l'ordre des Tubiflorales ou Labiales, classe d'angiospermes, dicotylédones, gamopétales. Cette herbacée annuelle sous des climats tempérés, mais vivace en climat tropical est originaire d'Asie et d'Inde plus précisément. Elle s'est ensuite propagée en Perse et en Egypte. La multiplication se fait par semis sur sol drainé, exposé au soleil. Les feuilles ovales, vertes avec de petites fleurs sont rassemblées en grappes de couleur blanche à rose pâle. Le genre *Ocimum* est composé de plusieurs espèces parmi lesquelles le basilic citron (*Ocimum canum* L.) ou le basilic sacré (*Ocimum sanctum* L.). Le basilic étudié est commun, il porte le nom latin *d'Ocimum basilicum* L.

↳ L'huile essentielle

Obtenue par entraînement à la vapeur d'eau ou hydrodistillation des parties aériennes de la plante, l'huile essentielle de basilic dont le rendement est inférieur à 1%, possède un arôme chaud et pénétrant et un goût légèrement citronné et anisé. D'après les normes internationales, et selon les études précédemment effectuées sur la composition de l'huile essentielle d'*Ocimum basilicum* L., le linalol, le 1,8-cinéole, l'estragol et l'eugénol semblent être les composés majoritaires de cette huile. Comme beaucoup d'espèces de la famille des Labiées, la composition de l'huile essentielle va fortement varier selon la variété, le sol, le climat, les heures et périodes de récolte.

↳ Valorisation

L'origine du mot basilic provient du grec « basilikon » qui signifie « royal ». En Inde, cette herbe sacrée caractérisait des divinités auxquelles il était courant de faire des offrandes. Outre le coté mystique, le basilic a de tout temps eu son importance dans le domaine culinaire. Sa culture *quasi* universelle, en fait une herbe aromatique utilisée dans toutes les cuisines du monde. Aussi bien dans le « pesto » génois que dans les mets indiens ou thaïlandais et méditerranéens.

↳ Utilisation médicinale

Ses vertus d'abord d'ordre mystique et érotique dans l'Antiquité en ont fait une herbe miracle à la Renaissance capable de soigner les maux d'ordre psychique. De façon plus rationnelle, on utilise de nos jours le basilic pour soigner les digestions difficiles, les infections intestinales, les migraines, le surmenage, les angoisses et les vertiges.

I.1.2. La menthe des jardins

↳ Caractéristiques botaniques

La menthe appartient au vaste genre *Mentha,* de la vaste famille des Lamiacées à laquelle appartiennent aussi le basilic et le thym. Originaire d'Europe, les menthes se sont diffusées sur tout le globe jusqu'en Amérique du Nord, en Australie et au Japon. Plante vivace rustique, à souche traçante, ses feuilles sont opposées comme toutes les labiées. Sa multiplication est très facile par bouturage ou division des pieds, cependant elle peut devenir très vite envahissante. La dénomination « menthe » regroupe en réalité plusieurs espèces différentes du genre *Mentha* parmi lesquelles la menthe poivrée, *Mentha piperita L.* La menthe des jardins ou menthe crépue, *Mentha crispa L.* dépasse rarement 60 cm de hauteur, ses fleurs sont mauves pâles au printemps et ses feuilles d'un vert vif sont ridées et frisées d'où son surnom de crépue.

↳ L'huile essentielle

L'huile essentielle de menthe des jardins est caractérisée par une teneur élevée en carvone (environ 50%) et en limonène comme cela est également le cas pour l'huile essentielle de carvi.

↳ Valorisation

Comme beaucoup de plantes de la famille des Labiées, la menthe crépue ou menthe des jardins est utilisée comme plante aromatique en cuisine à la fois dans les plats et les boissons (sirop, infusion…). Son huile essentielle est aussi valorisée en parfumerie et en savonnerie.

↳ Utilisation médicinale

L'infusion des feuilles de menthe crépue est utilisée pour ses propriétés anti-asthmatique, antiseptique, tonique et pour la digestion. De plus ses vertus sont reconnues pour soigner les désordres biliaires, la constipation et les jaunisses.

I.1.3. Le thym

↳ Caractéristiques botaniques

Le thym, *Thymus vulgaris* L, appartient aussi à la famille des Lamiacées. Originaire du bassin méditerranéen, cet arbrisseau aux nombreux rameaux serrés, est une espèce végétale vivace rustique ou semi-rustique. Il existe plus de 100 espèces du genre *Thymus* dont 65 rien qu'en Europe, toutes se multipliant par bouturage. Quelque soit les espèces, les fleurs vont d'un rose pâle au mauve et les feuilles très petites sont généralement vertes et pointues.

↳ L'huile essentielle

Issue du feuillage de la plante, l'huile essentielle possède une composition chimique variable selon les chimiotypes*, les sols, les climats, les périodes, les heures de récoltes et les conditions du stockage. Elle est néanmoins toujours dominée par le thymol qui lui confère puissance et chaleur.

↳ Valorisation

Utilisée en parfumerie, ou telle quelle, l'huile essentielle de thym rappellera facilement aux vacanciers l'odeur de la garrigue provençale. Ingrédient caractéristique et indispensable de nombreux plats méridionaux, son utilisation en cuisine est devenue aujourd'hui *quasi* universelle.

↳ Utilisation médicinale

À la fois herbe magique et curative pour les Romains, Panacée universelle pour Sainte Hildegarde, il fut le remède miracle du XVIième siècle. Actuellement, l'huile essentielle de thym est utilisée pour ses vertus carminatives, antimicrobiennes, antibactériennes et antifongiques. Connu depuis toujours comme un antiseptique puissant, en infusion le thym peut être utilisé en bain de bouche ou en gargarisme pour lutter contre des gencives enflammées et les maux de gorges.

---

* *Chimiotype : composé chimique majoritaire présent dans l'huile essentielle. Pour une même espèce botanique, il peut exister plusieurs chimiotypes d'huiles essentielles.*

I.2. Description expérimentale de l'ESSAM et de l'HD

I.2.1. Conduite de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes

Pour les trois plantes aromatiques citées, le protocole expérimental est le même : 250g de feuillage frais sont introduits sans ajout d'eau ni de solvant organique dans un réacteur de type ballon d'une contenance de 2 litres placé dans la cavité multimode du four micro-ondes Milestone ETHOS 1600 (Figure III.1).

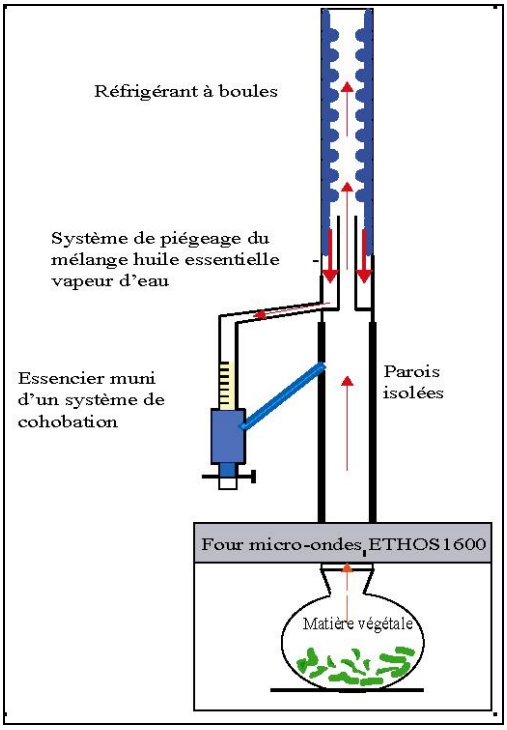


Figure III.1 : Schéma du montage de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.

La durée de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes de végétaux frais a été fixée après observation de la quantité d'huile essentielle extraite au cours du temps. Il est apparu qu'après trente minutes d'extraction celle-ci cesse d'évoluer de façon significative. La durée totale d'une extraction sans solvant assistée par micro-ondes a donc été fixée à trente minutes, étape de chauffage comprise (Tableau III.II). Grâce au système de cohobation, le taux d'humidité au sein du ballon est quasiment le même tout au long de l'extraction. L'huile essentielle obtenue est séparée de l'eau par simple décantation. Aucun solvant organique n'est utilisé au cours de ce protocole. L'huile essentielle est au préalable placée sur desséchant de type sulfate de magnésium ($MgSO_4$), afin d'éliminer toute trace éventuelle d'eau, puis est pesée afin de calculer le rendement de l'extraction par rapport à la masse de matériel végétal frais.

Trois expériences ont été effectuées pour chaque plante. Les huiles essentielles sont conservées au réfrigérateur à l'abri de la lumière et à une température de 4°C.

Tableau III.II :

Détails des paramètres de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.

Paramètres	Basilic	Menthe des jardins	Thym
Masse végétale fraîche (g)	250	250	250
Pourcentage d'humidité (%)	90	95	80
Puissance MO appliquée (W)	500	500	500
Temps de chauffage (min)	5	5	5
Durée totale de l'extraction (min)	30	30	30

I.2.2. Conduite de l'hydrodistillation

Le schéma du montage utilisé pour l'hydrodistillation est présenté dans la figure III.2. Afin de mettre en place un protocole applicable aux plantes choisies et d'optimiser les rendements de l'extraction tout en conservant la qualité de l'huile essentielle, plusieurs expériences préliminaires ont été menées sur le thym. La charge de matière végétale traitée, la durée de l'hydrodistillation, ainsi que la quantité d'eau à utiliser sont les paramètres qui ont été modifiés au fil des expériences dans le but de trouver le meilleur compromis entre chacun d'eux.

Pratiquement, pour chaque plante aromatique étudiée, 500 grammes de feuillage frais ont été introduits dans le ballon accompagnée de 6 litres d'eau distillée, puis chauffés pendant 3 heures après obtention de la première goutte d'huile essentielle. Grâce au système de cohobation la quantité d'eau au sein du ballon est quasiment la même tout au long de la distillation. L'huile essentielle obtenue est séparée de l'eau par simple décantation. Aucun solvant organique n'est utilisé au cours de ce protocole. L'huile essentielle est au préalable placée sur desséchant de type sulfate de magnésium ($MgSO_4$), afin d'éliminer toute trace éventuelle d'eau, puis est pesée afin de calculer le rendement de l'extraction par rapport à la masse de matériel végétal frais. Trois expériences ont été effectuées pour chaque plante. Les huiles essentielles sont conservées au réfrigérateur à l'abri de la lumière et à une température de 4°C.

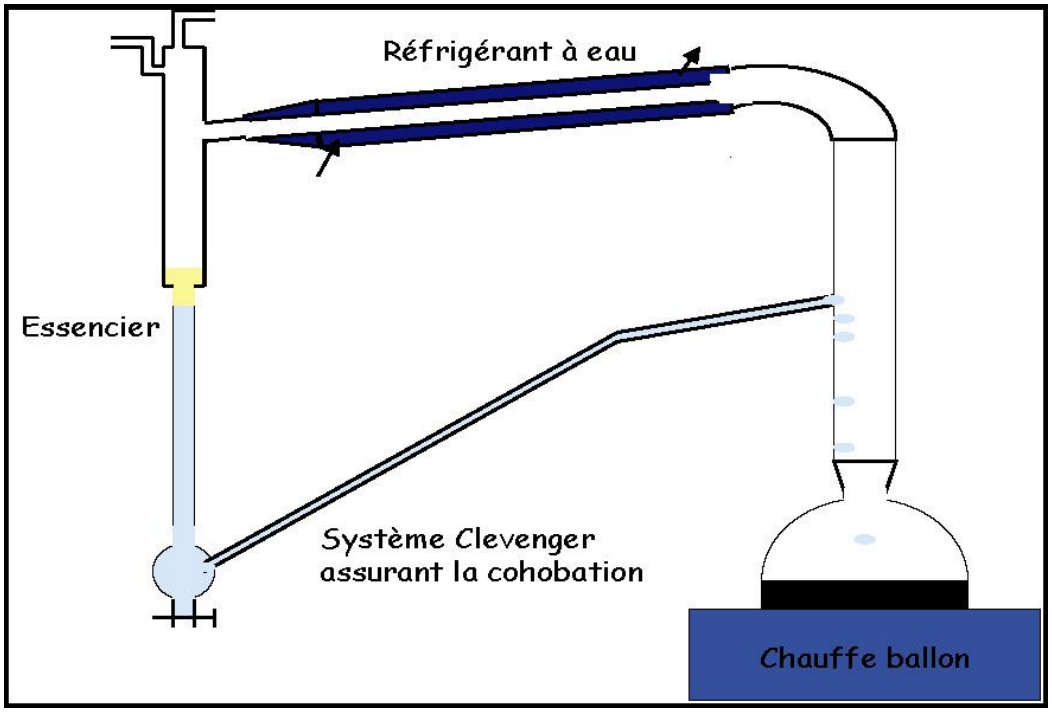


Figure III.2 : Schéma du montage d'hydrodistillation.

I.3. Résultats et Discussion

I.3.1. Analyse quantitative

Le tableau III.III présente les résultats des rendements en huiles essentielles des trois plantes aromatiques obtenues par extraction sans solvant assistée par micro-ondes et hydrodistillation. Dans le cas des plantes aromatiques fraîches, l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes permet l'obtention d'huiles essentielles avec des rendements similaires à ceux obtenus par hydrodistillation. Ces résultats sont d'autant plus intéressants que la durée d'une ESSAM n'excède par 30 minutes alors que l'hydrodistillation nécessite neuf fois plus de temps, soit 270 minutes pour épuiser la plante en huile essentielle. Le thym est la plante aromatique qui fournit la plus grande quantité d'huile essentielle avec un rendement de 0,16%. La menthe des jardins présente un rendement de 0,095% et le basilic de seulement 0,03%.

Tableau III.III :

Rendements en huile essentielle de l'ESSAM et de l'HD
des trois plantes aromatiques fraîches.

Résultats de l'extraction	**Basilic**		**Menthe des jardins**		**Thym**	
	ESSAM	**HD**	**ESSAM**	**HD**	**ESSAM**	**HD**
Durée de l'extraction (min)	30	270	30	270	30	270
Rendement (%)	0,029	0,028	0,095	0,095	0,160	0,161

L'extraction s'effectue en deux étapes de durée inégale. L'étape de chauffage, traduit l'augmentation de la température au sein du réacteur jusqu'à la température de distillation sensiblement égale à la température d'ébullition de l'eau. Cette période de chauffage est toujours de l'ordre de 5 minutes pour l'ESSAM et de l'ordre de 90 minutes pour l'HD. En revanche, l'étape d'extraction proprement dite durant laquelle les molécules aromatiques sont effectivement distillées est nettement plus longue (de l'ordre de 25 minutes pour l'ESSAM et de l'ordre de 3 heures pour l'hydrodistillation) et se traduit par un palier de température situé au niveau de la température de distillation (100°C). La figure III.3 montre l'évolution de la température durant les étapes de chauffage et d'extraction de l'huile essentielle de la menthe des jardins aussi bien en ESSAM qu'en HD.

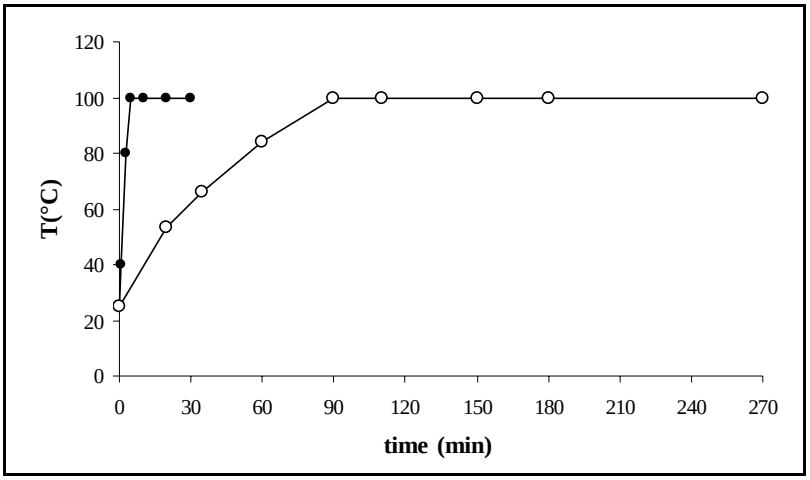


Figure III.3 : Température au sein du réacteur durant l'ESSAM et l'HD de la menthe des jardins (● ESSAM, ○ HD)

I.3.2. Composition des huiles essentielles

Chacune des trois huiles essentielles a été injectée sur une colonne capillaire apolaire SPB5^{TM} en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM). Les conditions opératoires sont détaillées dans la partie expériementale.

Le tableau III.IV donne la composition qualitative et quantitative de chacune des trois huiles essentielles extraites par les deux méthodes : ESSAM et HD.

Ce sont au total 50 molécules aromatiques différentes qui ont été identifiées lors de l'étude des trois huiles essentielles des trois plantes aromatiques. Quatre composés aromatiques parmi ces 50 n'ont pu être identifiés avec certitude. Au vu de leur spectre de masse, il s'agit pour deux d'entre eux de sesquiterpènes, et pour les deux autres d'hydrocarbures sesquiterpèniques oxygénés. Ils porteront par la suite les noms de sesquiterpène 1 et 2 et de sesquiterpène oxygéné 1 et 2.

Les huiles essentielles de la menthe des jardins et de thym, qu'elles soient hydrodistillées (respectivement 24 et 26 composés) ou extraites par micro-ondes (respectivement 23 et 25 composés) sont constituées par un nombre de composés aromatiques sensiblement égal. Ce phénomène est différent dans le cas de l'huile essentielle de basilic dont le nombre de constituants passe de 24 pour l'ESSAM à 31 pour l'HD.

Tableau III.IV :

Composition des trois huiles essentielles de plantes aromatiques obtenues par ESSAM et HD.

Tableau III.V : Notes olfactives des composés majoritaires des huiles essentielles des trois plantes aromatiques.[48]

Huile essentielle	Composés	Notes olfactives
Basilic	**Linalol**	légère, fraîche, florale, légère note d'agrumes
	Eugénol	puissante, chaude, épicée
Menthe des jardins	**Limonène**	fraîche, léger parfum d'agrumes sucrés
	Carvone	chaude, herbacée, épicée, pénétrante
Thym	***p*-Cymène**	note d'agrume évoquant le citron et la bergamote
	γ-Terpinène	herbacée, note d'agrume
	Thymol	puissante, herbacée, chaude, moyennement tenace

↳ Huile essentielle de basilic

L'huile essentielle de basilic dont les chromatogrammes sont présentés en figure III.5 est caractérisée en majeure partie par le linalol et l'eugénol, deux terpènes oxygénés aux notes olfactives sensiblement opposées (Tableau III.V). Toutefois leur proportion varie en fonction du type d'extraction utilisée et leur teneur s'inverse :

- le linalol est présent à hauteur de 25,3% en ESSAM et de 39,1% en HD
- l'eugénol a une teneur de 43,2% en ESSAM et de 11% en HD.

L'huile essentielle obtenue par ESSAM possède une fragrance plus légère de nature florale, contrairement à l'huile hydrodistillée qui est dominée par des notes chaude et épicée. La différence dans le nombre de molécules aromatiques constituant les deux types d'huiles essentielles provient essentiellement de la disparition de composés entre l'HD et l'ESSAM. Seule exception, la molécule de β-caryophyllène n'est présente que dans l'huile essentielle extraite par micro-ondes.

↳ Huile essentielle de la menthe des jardins

La carvone et le limonène sont les deux composés majoritaires de l'huile essentielle de la menthe des jardins dont les chromatogrammes sont présentés en figure III.6. Dans ce cas encore, leur proportion varie en fonction de la technique d'extraction sans toutefois s'inverser. La carvone est, dans tous les cas, le constituant majeur avec une teneur de 52,3% en HD et 64,9% en ESSAM. Il est dominé par une note olfactive herbacée, chaude et épicée (Tableau III.V). Le limonène n'est présent qu'à hauteur de 9,7% en ESSAM et 20,2% en HD. De ce

fait, il apportera de façon plus prépondérante une note olfactive d'agrume fraîche, diffuse à l'huile hydrodistillée. Seulement trois autres composés sont présents avec une teneur notable : le thymol (5,2% en ESSAM, et 1,9% en HD), le β-caryophyllène (3,5% en ESSAM et 3,4% en HD), et le γ-muurolène (2,4% en ESSAM et 2,1% en HD). Le 1,8-cinéole et le cis-calaménène qui représentent 1,8% de l'huile essentielle de la menthe des jardins extraite par micro-ondes ne se retrouvent par dans l'huile essentielle hydrodistillée.

↳ Huile essentielle de thym

L'huile essentielle de thym dont les chromatogrammes sont présentés en figure III.7, est dominée par le thymol à hauteur de 40,5% en HD et 51% en ESSAM, composé qui possède une note olfactive bien caractéristique, chaude, herbacée et puissante. Le γ-terpinène, le *p*-cymène, et le linalol, trois composés aux notes olfactives plus légères, à connotation florale et d'agrume, contribuent aussi à la composition de cette huile essentielle mais de façon moins prépondérante (Tableau III.V). Le γ-terpinène est présent à hauteur de 17,1% dans l'huile essentielle extraite par micro-ondes et à la hauteur de 22,8% dans celle hydrodistillée. Le *p*-cymène et le linalol possèdent respectivement des teneurs de 7,5% et 4,6% en ESSAM, et des teneurs de 11,1% et 4% en HD. L'octan-3-one et le τ-cadinol sont les deux seules molécules uniquement présentent dans l'huile essentielle obtenue par ESSAM. Ces deux composés ne représentent cependant que 0,5% de l'huile essentielle.

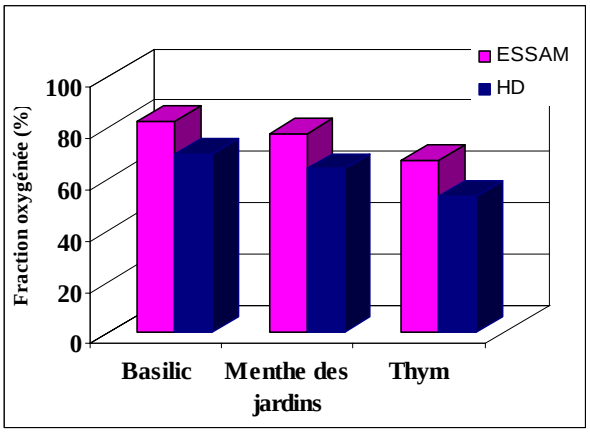


Figure III.4 : Proportion de la fraction oxygénée au sein des trois huiles essentielles du basilic, de la menthe des jardins et du thym.

La figure III.4 présente les proportions de la fraction oxygénée au sein des trois huiles essentielles selon la technique d'extraction utilisée. La fraction oxygénée représente la fraction la plus aromatique et donc la plus valorisable au niveau olfactif d'une huile essentielle, il est intéressant pour cette raison de quantifier cette fraction.

L'analyse des résultats obtenus montre que le basilic est la plante dont l'huile essentielle est la plus riche en composés oxygénés (entre 70% et 82%) suivi de la menthe des jardins (entre 64% et 78%) et du thym (entre 53% et 67%). Cependant, pour ces trois plantes aromatiques, la fraction oxygénée est beaucoup plus élevée dans les huiles essentielles obtenues par ESSAM que dans celles extraites par hydrodistillation.

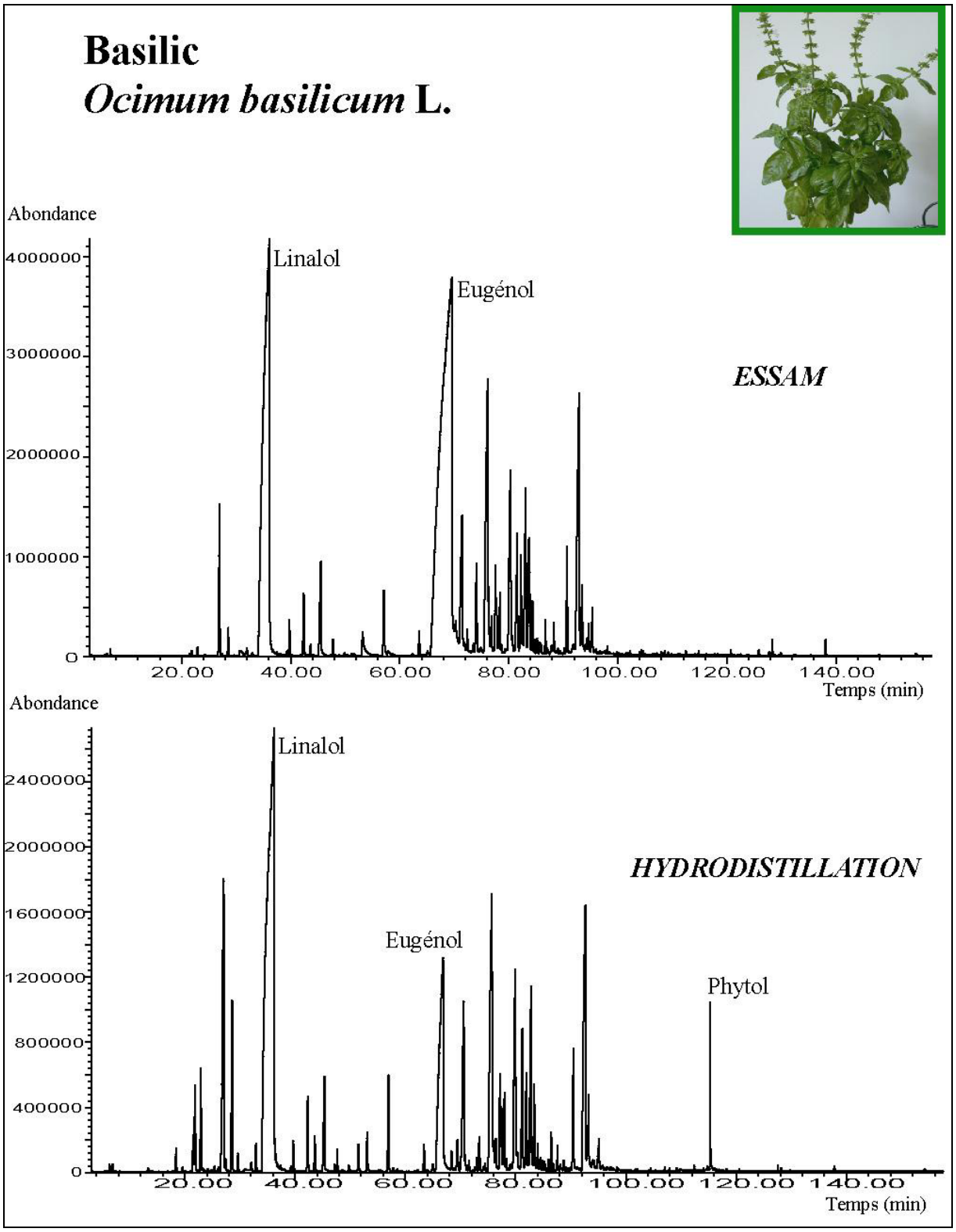


Figure III.5 : Comparaison des chromatogrammes de l'huile essentielle de basilic obtenue par ESSAM et HD.

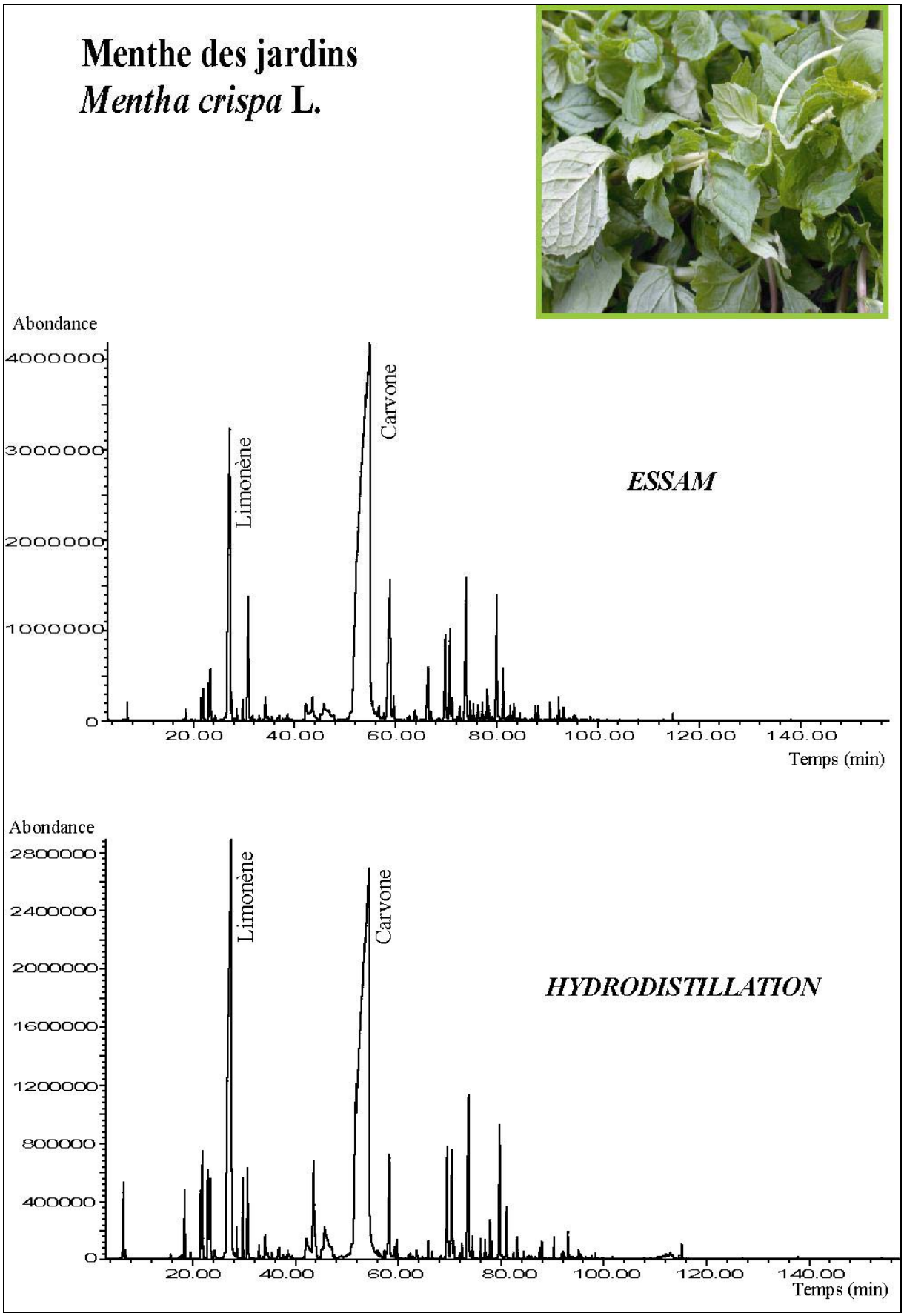


Figure III.6 : Comparaison des chromatogrammes de l'huile essentielle de menthe des jardins obtenue par ESSAM et HD.

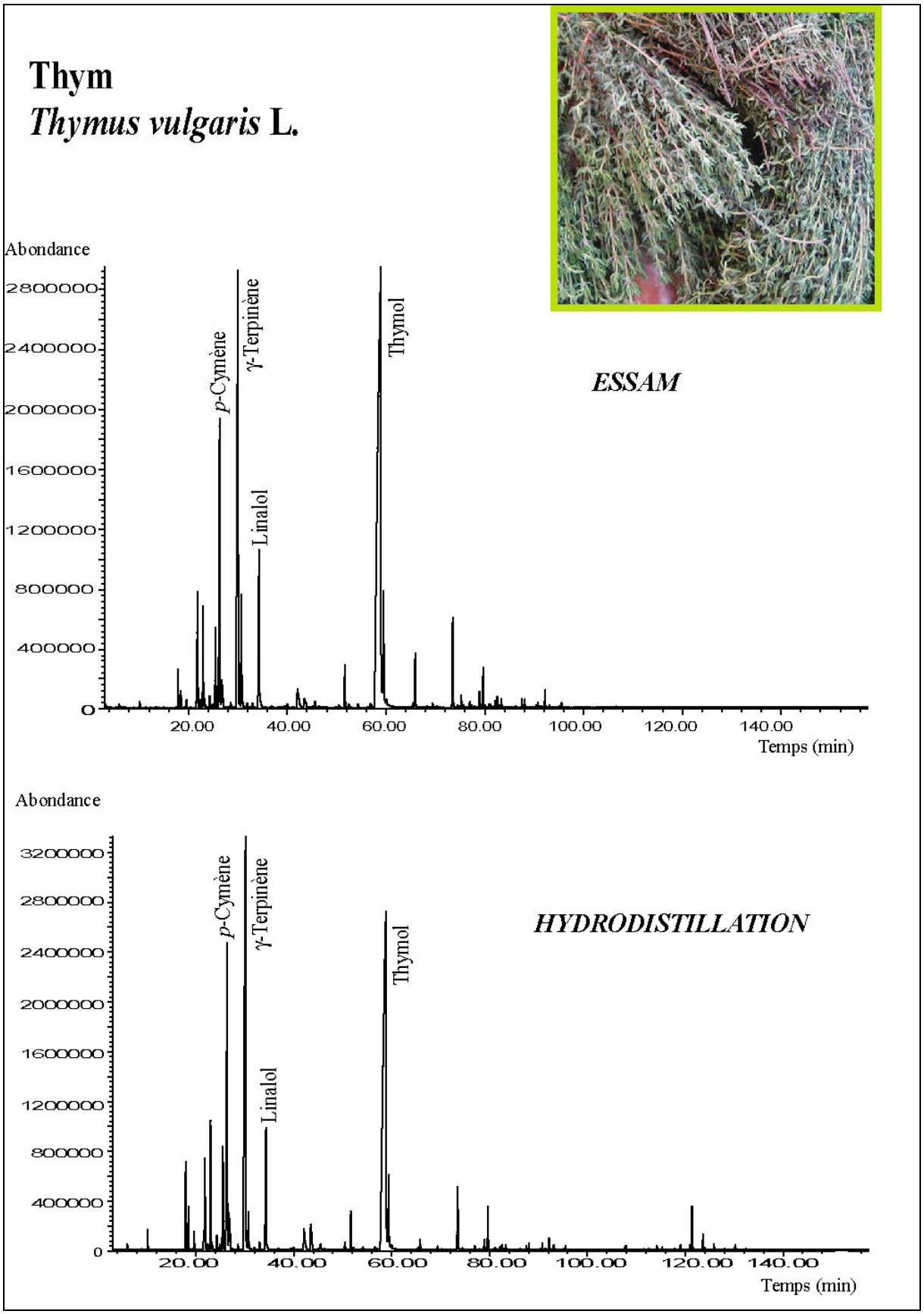


Figure III.7 : Comparaison des chromatogrammes de l'huile essentielle de thym obtenue par ESSAM et HD.

I.3.3. Etudes complémentaires sur l'extraction de l'huile essentielle de la menthe des jardins

Un suivi de la proportion de certains composés majoritaires de l'huile essentielle, ainsi qu'une analyse au Microscope Electronique à Balayage (MEB) des surfaces foliaires de la plante avant et après traitement par HD et ESSAM, ont été effectués sur la menthe des jardins pour approfondir les résultats obtenus.

↳ Suivi du rendement

La cinétique d'extraction peut se diviser en trois étapes :

- une première partie relative au chauffage de la matière végétale et correspondant à la montée en température au sein du réacteur, étape durant laquelle aucune extraction d'huile essentielle ne se produit. Cette étape est nettement plus courte pour une ESSAM.
- La seconde étape correspond au début de la distillation de l'huile essentielle proprement dite. Au cours de cette étape, le rendement augmente de façon significative jusqu'à environ 0,06%.
- Enfin la dernière et troisième étape indique un ralentissement de l'augmentation du rendement avec apparition d'un pseudo palier.

En conséquence, pour atteindre un même rendement en huile essentielle, il est nécessaire de chauffer la matière végétale seulement 30 minutes en ESSAM et plus de quatre heures en HD. De cette façon le matériel végétal subit moins les effets du chauffage lors d'une ESSAM.

↳ Suivi de la composition des huiles essentielles

L'huile essentielle de la menthe des jardins a été extraite selon les deux procédés utilisés : l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes et l'hydrodistillation. La composition des deux huiles essentielles a été analysée à deux moments différents, respectivement :

- à 15 minutes
- et à 30 minutes

après l'obtention de la première goutte d'huile essentielle.

La figure III.8 présente les histogrammes d'évolution des teneurs des deux composés caractéristiques de l'huile essentielle de la menthe des jardins : la carvone et le limonène. Le premier étant nettement prédominant par rapport au second.

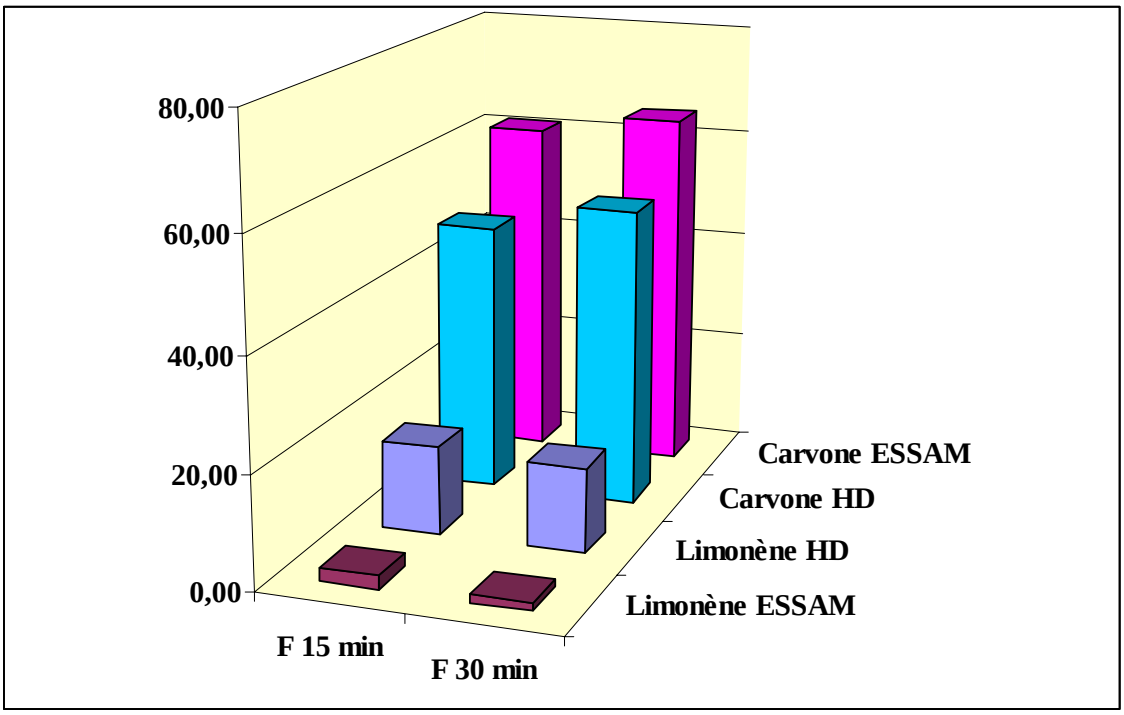


Figure III.8 : Evolution des concentrations en limonène et carvone contenus dans l'huile essentielle de menthe des jardins extraites par ESSAM et HD.

L'observation des histogrammes de la figure III.8 montre que la proportion de carvone est en effet nettement plus importante par rapport à celle du limonène au cours du temps quelque soit la technique d'extraction utilisée.

Une légère diminution de la concentration en limonène est observée, alors que la concentration en carvone augmente d'une huile essentielle à l'autre. Ce phénomène s'observe aussi bien pour les huiles essentielles extraites par HD que pour celles obtenues par ESSAM. Cependant, la différence de concentration entre la carvone et le limonène est beaucoup plus importante dans le cas de l'huile essentielle obtenue par ESSAM.

↳ Comparaison des surfaces foliaires observées par Microscopie Electronique à Balayage avant et aprés extraction

Pour une meilleure compréhension des phénomènes d'extraction et afin d'observer le comportement des cellules sécrétrices de la plante, plusieurs photographies par microscopie électronique à balayage des feuilles de la menthe des jardins soumises aux deux types d'extraction ont été réalisées. Cette étude a permis d'observer l'état des cellules avant (planche III.1 a) et après l'extraction (planche III.1 b).

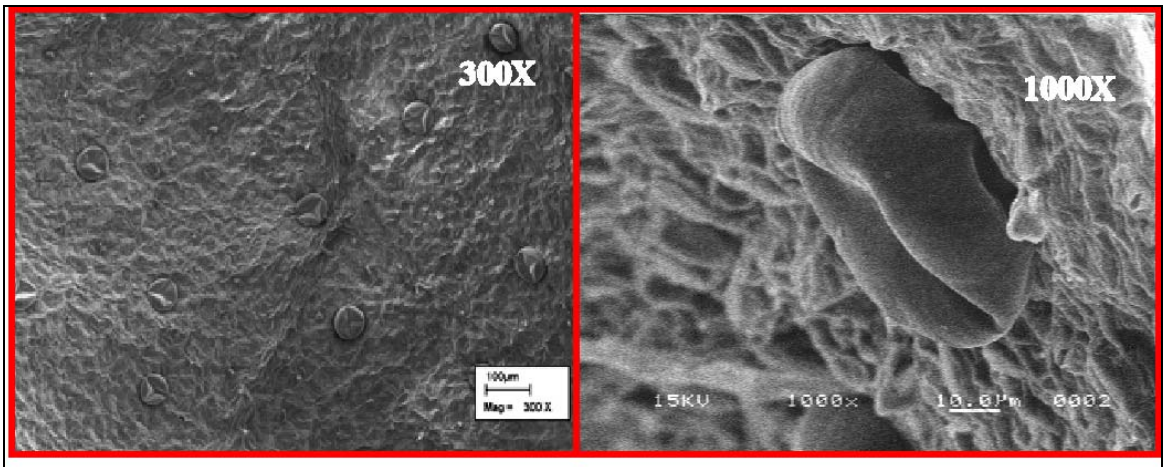
Les méthodes d'extractions utilisées produisent des changements distincts sur les surface foliaire de la menthe des jardins comme l'illustre la planche III.1. Les changements révélés sur la micrographie du feuillage relevant de l'extraction assistée par micro-ondes après 30 minutes de chauffage sont spectaculaires. Elle montre des cellules ainsi qu'une surface de feuillage très endommagées en raison de l'explosion produite au niveau de la paroi cellulaire, conséquence de l'augmentation soudaine de la température expliquée par Paré et Bélanger[49]. Ces dommages sont générés par des points chauds produits à l'interface des parois lors de l'irradiation par micro-ondes. En effet, quand les glandes sont sujettes à un stress thermique très sévère et à de hautes pressions localisées induites par un chauffage spécifique de type micro-ondes, la pression interne dans les glandes peut excéder leur capacité d'expansion extrême. En conséquence, une rupture plus rapide survient par rapport à celle réalisée par macération ou par chauffage traditionnel. Les mécanismes observés sont en accord avec ceux proposés par Paré et Bélanger[49] et repris par Chen et Spiro[39] au cours de l'extraction assistée par les micro-ondes des extraits de feuilles du romarin en présence d'hexane. De plus, la présence de composés polaires tels que l'eau et les composés oxygénés, peut provoquer une augmentation soudaine de la température favorisant un processus de déshydratation localisé avec une vitesse de chauffage très élevée à l'intérieur de la cellule. Ce dernier phénomène augmente la vitesse de transfert des constituants de la cellule à travers les parois cellulaires.

La micrographie du feuillage après hydrodistillation signale encore la présence des cellules à huiles essentielles à la surface du feuillage. Il semblerait que ces trichomes aient été vidés de leur contenu car ils apparaissent sous un aspect « deshydraté ».

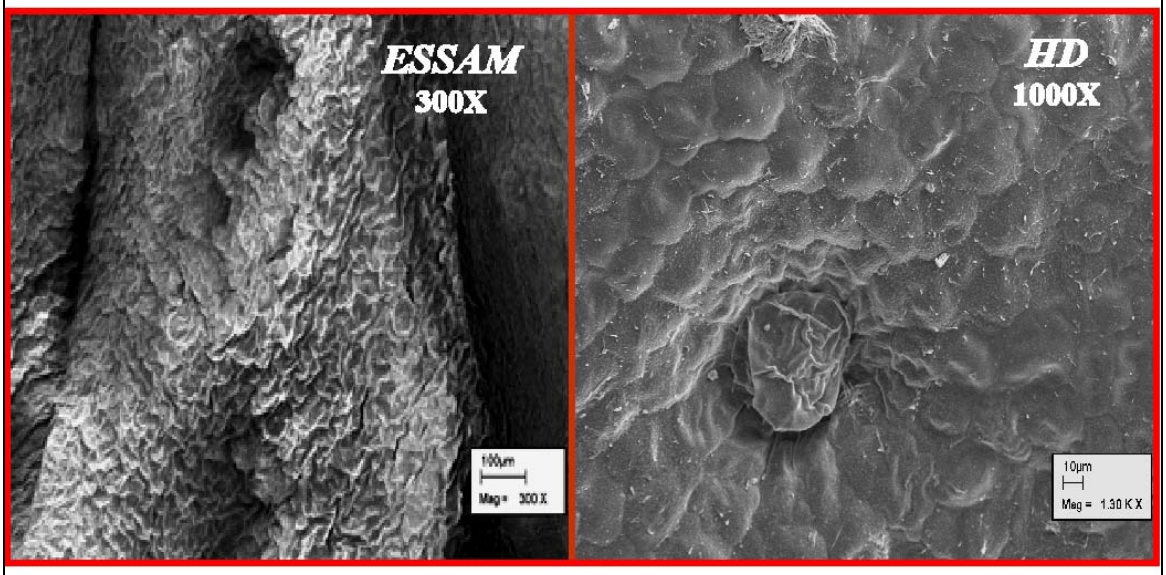
Le mécanisme d'extraction souligné par Chen et Spiro[39] propose la présence de deux mécanismes d'extraction distincts.

- Le premier faisant intervenir la diffusion de l'huile essentielle à travers la paroi glandulaire qui peut survenir dans toutes les procédures.

- Le second est traduit par l'exsudation rapide de l'huile dans le milieu suivie de la rupture des parois glandulaires attribuée probablement à une implosion causée soit par le processus de déshydratation proposé par Chen et Spiro[39] soit par une explosion survenue au niveau des parois cellulaires sujettes à un stress thermique très sévère, avancée par Paré et Bélanger[49].



a) Surface foliaire de la menthe des jardins non traitée à 300X et à 1000X



b) Surfaces foliaires de la menthe des jardins après ESSAM à 300X et après HD à 1000X

Planche III.I : Feuillage de la menthe des jardins observé au microscope électronique à balayage avant et après extraction (ESSAM et HD).

CHAPITRE II

Extraction de l'huile essentielle d'épices « sèches »

II.1. Description botanique et valorisation des quatre épices étudiées

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes de l'huile essentielle de quatre épices sous forme de graines ou de fruits « secs » a été réalisée afin d'étendre la méthode à tout type de végétaux.

Les caractéristiques botaniques et la valorisation de l'ajowan, de l'anis étoilé, de la cardamome et du cumin sont tout d'abord présentées, avant de décrire les protocoles opératoires de chacune des deux méthodes retenues. Une étude comparative quantitative et qualitative des huile essentielles a été réalisée. De plus, l'extraction de l'huile essentielle de cardamome a fait l'objet d'une étude cinétique ayant pour objectif une compréhension plus approfondie des phénomènes régissant l'ESSAM pour cette catégorie de végétaux. Une observation au Microscope Electronique à Balayage de la coupe transversale de la graine de cardamome à l'issue des deux types d'extraction a également été effectuée.

Le tableau III.VI présente les quatre épices étudiées.

Tableau III.VI : Les quatre épices étudiées.

Famille	Genre espèce	Nom vernaculaire
Ombellifères	*Carum ajowan* L.	Ajowan
	Cuminum cyminum L.	Cumin
Magnioliacées	*Illicium verum* H.f.	Anis étoilé
Zingibéracées	*Elletaria cardamomum* L.	Cardamome

II.1.1. L'anis étoilé ou badiane de Chine

↳ Caractéristiques botaniques

Illicium verum Hooker fil., est un arbre de la famille des Magnoliacées de l'ordre des Magnoliales, classe d'angiospermes dicotylédones polycarpiques. Le fruit de cet arbre originaire de la Chine du sud et du Vietnam, est composé de carpelles mats, généralement au nombre de huit disposés en étoiles, qui s'ouvrent chacun sur une graine brune et brillante.

↳ L'huile essentielle

Située uniquement dans les carpelles du fruit, l'huile essentielle de badiane de Chine encore appelée anis étoilé est dominée par le trans-anéthole. Forte, chaude, sucrée et douce, ses caractéristiques olfactives rappellent beaucoup celle de l'anis vert.

↳ Valorisation

D'un point de vue culinaire, l'anis étoilé est très prisé en Orient comme condiment. Il fait partie du mélange « 5 épices » et aromatise également les currys, les compotes de fruits et les pâtisseries indiennes. En Europe, les suédois l'utilisent dans la fabrication des pains et les anglais dans leurs pâtisseries. La France l'importe surtout pour la fabrication de liqueurs (anisette) et d'apéritifs (pastis).

↳ Utilisation médicinale

Sous forme de tisanes ou de décoctions, l'anis étoilé est connu pour faciliter la digestion, soulager les coliques et les rhumatismes. Il possède en outre des vertus carminatives, expectorantes, stimulantes et diurétiques.

II.1.2. L'ajowan

↳ Caractéristiques botaniques

L'ajowan, *Carum ajowan* L. appartient à la famille des Ombellifères, classe d'angiospermes dicotylédones et au même genre que le carvi avec lequel on le confond souvent. Cette herbacée, originaire de l'Asie centrale et du nord de l'Inde, est valorisée pour sa petite graine, de couleur brune, de forme ovoïde, et sillonnée de profondes rides.

↳ L'huile essentielle

Extraite des graines d'ajowan, elle est dominée par le thymol, son odeur est donc très proche de celle du thym, légèrement moins puissante mais plus subtile.

↳ Valorisation

Du fait de son goût prononcé proche du thym, il est d'usage en Inde de parfumer le beurre à l'ajowan afin que ce dernier, une fois incorporé aux préparations, diffuse tout son arôme. Souvent confondu avec le carvi, grâce à sa saveur si particulière, on le retrouve dans les mélanges d'épices au Bengale ou en Ethiopie. Son arôme puissant rehausse lorsqu'ils sont grillés ou frits, le goût des poissons, des viandes et des légumes.

↳ Utilisation médicinale

C'est en médecine hindoue que l'ajowan est le plus utilisé. Dans l'Ayurveda, il est préconisé pour les troubles digestifs et la fièvre. Dans l'ouest de l'Asie, on utilise surtout le thymol que contient son huile essentielle pour soigner la toux et les infections de la gorge.

II.1.3. La cardamome

↳ Caractéristiques botaniques

Elletaria cardamomum L., est une herbacée de la famille des Zingibéracées. Les Zingibéracées appartiennent à l'ordre de Scitaminales, classe d'angiospermes monocotylédones. La cardamome, originaire des forêts humides d'Asie est désormais cultivée au Sri Lanka, au Costa Rica, au Vietnam et au Guatemala, l'un des plus gros exportateur actuel. Cette plante vivace, herbacée d'environ 1,5 mètres de hauteur, pousse en moyenne altitude (750 à 1500m) en forêt humide tropicale. Ce n'est qu'après 3 à 4 années que la plante commence à donner des fruits. Ces capsules de formes légèrement allongées, de couleur jaune pâle à verte contiennent de petites graines noires. Ces fruits doivent être cueillis avant maturité afin de conserver les graines à l'intérieur des carpelles.

↳ L'huile essentielle

L'huile essentielle de cardamome est généralement extraite des capsules entières par hydrodistillation ou entraînement à la vapeur d'eau. Elle se situe en majeure partie à l'intérieur des petites graines noires contenues dans les carpelles. Composée essentiellement par le 1,8-cinéole et l'α-terpinéol, elle présente un arôme âcre, chaud, légèrement camphré et citronné.

↳ Valorisation

Epice connue et appréciée depuis fort longtemps en Inde et en Asie centrale, elle accompagne divers mets, cafés, thés et infusions auxquels elle confère un goût particulier. Actuellement, la Suède, la Finlande, l'Angleterre et l'Allemagne en sont les plus gros utilisateurs autant en charcuterie qu'en pâtisserie.

↳ Utilisation médicinale

Dès le Vième siècle avant Jésus-Christ, l'Ayurveda, traité de médecine hindoue, préconisait la cardamome pour traiter les complications urinaires, pour ôter la graisse du corps, pour soigner la jaunisse et les hémorroïdes. Aujourd'hui, ce sont surtout ses vertus carminatives, stimulantes, digestives et contre les flatulences qui sont reconnues.

II.1.4. Le cumin

↳ Caractéristiques botaniques

Cuminum cyminum L. appartient à la grande famille des Ombellifères, de l'ordre des Ombellales, classe d'angiospermes dicotylédones. Originaire du bassin méditerranéen, probablement de la vallée du Nil, on retrouve la trace de son utilisation en Egypte depuis plus de 5000 Ans. Plante annuelle, herbacée d'environ 25 cm de hauteur. Ses petites fleurs blanches sont des ombelles. Ses petites graines d'un vert clair, elliptiques et sillonnées de profondes rides sont appréciées essentiellement pour la saveur qu'elles diffusent dans les plats cuisinés de tous les pays d'Orient.

↳ L'huile essentielle

L'huile essentielle est généralement issue de ces petites graines par hydrodistillation ou entraînement à la vapeur d'eau. Cette huile essentielle est largement dominée par l'aldéhyde cuminique, composé aromatique aux notes olfactives à la fois animale et végétale : chaude, piquante, irritante, herbacée.

↳ Valorisation

Utilisé dans la cuisine nord-africaine pour relever les plats traditionnels, le cumin rentre aussi dans la composition de mélanges d'épices, tels « ras-el-hanout » et autres currys indiens.

↳ Utilisation médicinale

Utilisée en médecine hindoue pour stimuler et soigner pratiquement tous les maux organiques, les graines de cumin sont encore aujourd'hui employées contre les troubles digestifs, les coliques et les ballonnements.

II.2. Description expérimentale de l'ESSAM et de l'HD

II.2.1. Conduite de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes

Pour les quatre épices citées, le protocole expérimental est le même. Dans la mesure où il s'agit de fruit sec, la première étape a consisté à leur rendre un taux d'humidité proche de celui des fruits frais, soit entre 40% et 60% selon l'espèce végétale. Ainsi, 250g de fruits secs ont été immergés une heure dans 2 litres d'eau distillée. Les graines humides ont ensuite été filtrées, puis placées dans un réacteur de type ballon d'une contenance de 2 litres placé par la suite dans la cavité multimode du four micro-ondes Milestone ETHOS 1600.

Le protocole expérimental est identique à celui suivi lors de l'ESSAM des huiles essentielles des trois plantes aromatiques étudiées précédemment. La température initiale au sein du réacteur est voisine de la température ambiante du laboratoire soit 20°C. Puis par la suite, grâce au chauffage, la température de la matrice a augmenté jusqu'à atteindre la température de distillation très sensiblement égale à 100°C, la température d'ébullition de l'eau pure.

Les expériences d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes menées lors de ce travail sont exclusivement réalisées à pression atmosphérique et menées d'une manière identique à celles conduites dans le chapitre I de la troisième partie.

La durée de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes des épices a été fixée après observation de la quantité d'huile essentielle extraite au cours du temps. (Tableau III.VII)

Tableau III.VII :

Détails des paramètres de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.

Paramétres	Ajowan	Anis étoilé	Cardamome	Cumin
Matière végétale sèche (g)	250	250	150	250
Temps d'humidification (h)	1	1	1	1
Taux d'humidification (%)	45	40	65	44
Temps de chauffage (min)	6	8	5	5
Durée totale de l'extraction (min)	60	60	60	60

II.2.2. Conduite de l'hydrodistillation

Le protocole expérimental est identique à celui suivi pour l'hydrodistillation des trois plantes aromatiques étudiées.

Afin de mettre en place un protocole applicable aux graines choisies et d'optimiser les rendements de l'extraction tout en conservant la qualité de l'huile essentielle, plusieurs expériences préliminaires ont été menées sur l'anis étoilé. La charge de matière végétale traitée, la durée de l'hydrodistillation, ainsi que la quantité d'eau à utiliser sont les paramètres qui ont été modifiés au fil des expériences, dans le but de trouver le meilleur compromis entre chacun d'eux.

Concernant l'huile essentielle de badiane de Chine, la méthode traditionnelle d'extraction en Chine est l'entraînement à la vapeur. Celle-ci est effectuée sur les lieux même de récolte. En général, les fruits frais sont distillés pendant 48 heures pour obtenir un rendement de 2,5 à 3%. Les fruits secs sont distillés pendant 60 heures avec un rendement de 8 à 9%. Devant ces durées de distillation considérables, une hydrodistillation de 6h ne peut, en effet, apparaître comme excessive et préjudiciable à la qualité de l'huile essentielle.

Afin de déterminer le comportement de chaque graine face au protocole d'hydrodistillation choisi, la première expérience pour chacune des graines a été effectuée avec 500g de matière végétale sèche en présence de 6 litres d'eau. Le but de ces expérimentations étant de déterminer la quantité de matière végétale nécessaire pour obtenir une quantité d'huile essentielle suffisante à une séparation sans utilisation de solvant organique. Pour chaque hydrodistillation 250 ou 500 grammes de matière végétale sèche ont été utilisées

II.3. Résultats et Discussion

II.3.1. Analyse quantitative

Lors d'une ESSAM, la phase de chauffage est relativement faible par rapport à l'hydrodistillation et peut varier d'une matrice à l'autre. Pour l'ESSAM, cette phase de chauffage est de l'ordre de 5 minutes alors que pour l'hydrodistillation, elle dure en moyenne deux heures.

Lors de la phase d'extraction, aussi bien en ESSAM qu'en HD une émulsion entre la phase aqueuse et la phase organique est apparue pour les huiles essentielles d'ajowan et d'anis étoilé. A la fin de chaque extraction ces émulsions ont laissé place à une très nette séparation entre phase aqueuse et huile essentielle.

Dans le cas des épices comme dans celui des plantes aromatiques, aussi bien en ESSAM qu'en HD, de fines gouttelettes d'huiles essentielles apparaissent de manière conséquente dès les premières secondes de l'extraction. Cependant, l'accumulation de ces gouttelettes diminue de façon plus ou moins significative selon l'espèce végétale étudiée comme cela sera explicité dans l'étude détaillée de l'extraction de l'huile essentielle des graines de cardamome.

La figure III.9 représente l'évolution de la température au sein du réacteur lors d'une ESSAM et d'une HD de l'huile essentielle de cardamome. Cette température est initialement voisine de la température ambiante et augmente au fur et à mesure pour atteindre une température proche de la température de vaporisation de l'eau pure : 100°C. C'est à ce moment la que la phase d'extraction débute.

Les huiles essentielles obtenues par hydrodistillation de badiane de Chine et d'ajowan ont une teinte jaune très clair, alors que celles de cardamome et de cumin sont plutôt incolores. Les huiles essentielles extraites par ESSAM ont une teinte allant du jaune très clair pour la cardamome au jaune très prononcé pour l'ajowan et le cumin, l'anis étoilé ayant une teinte intermédiaire.

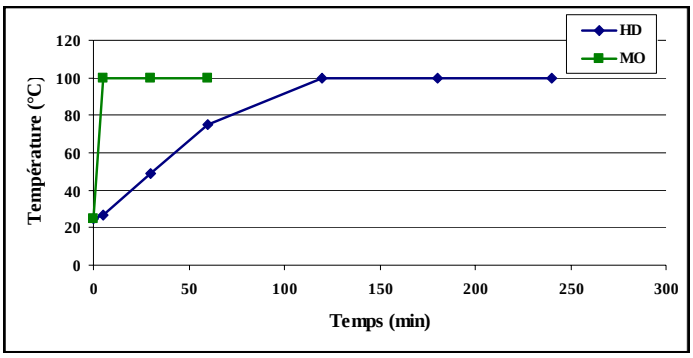


Figure III.9 : Evolution de la température au sein du réacteur au cours du temps pour l'ESSAM et l'HD de l'huile essentielle de cardamome.

Le tableau III.VIII présente les valeurs des rendements des deux types d'extractions réalisées pour chacune des espèces végétales étudiées. Le rendement est exprimé en masse d'huile essentielle obtenue à partir de 100 grammes de matière végétale sèche.

L'anis étoilé est l'espèce végétale qui, parmi les quatre étudiées offre par hydrodistillation d'une durée totale de 8 heures, le plus important rendement d'une valeur de 4,16%. L'ajowan présente aussi un rendement relativement élevé avec 3,34%. Les graines de cardamome et de cumin ont respectivement des rendements en huile essentielle de 3,12% et de 1,43%. Cet ordre est quasi identique en ESSAM excepté pour les huiles essentielles d'anis étoilé et d'ajowan qui ont des rendements respectifs de 1,41% et 1,38%. La cardamome et le cumin présentent des rendements en huile essentielle légèrement inférieurs respectivement de 1,03%, et 0,63%.

De façon générale, il apparaît que pour les quatre graines étudiées, les rendements en huiles essentielles issues de l'hydrodistillation sont supérieurs à ceux des huiles obtenues par l'ESSAM. L'hydrodistillation étant considérée comme la méthode de référence, il est cependant intéressant de se pencher sur la valeur des ratios représentant le rapport entre le rendement de l'ESSAM et celui de l'hydrodistillation en pourcentages. L'examen de la valeur de ces ratios permet de constater :

- qu'avec un temps d'extraction divisé par huit, l'ESSAM offre des rendements divisés au maximum par deux pour l'ajowan et le cumin, et divisés par trois pour la cardamome et l'anis étoilé par rapport à l'hydrodistillation

- que le cumin qui est la graine produisant le moins d'huile essentielle présente cependant le ratio le plus élevé (44%). Inversement, l'anis étoilé donne un des meilleurs rendements à la fois en HD et en ESSAM et ne présente qu'un ratio de 33%. De la même façon, le ratio de l'ajowan (42%) est plus élevé que celui de la cardamome (33%).

L'un des avantages de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes est incontestablement le gain de temps et donc par conséquent l'économie d'énergie. Il est nécessaire de chauffer quasiment deux heures le réacteur contenant la matière végétale et l'eau lors d'une hydrodistillation avant d'obtenir la première goutte d'huile essentielle. Lors d'une ESSAM ce temps n'est réduit qu'à quelques minutes.

Tableau III.VIII :

Durées et rendements de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes et de l'hydrodistillation des quatre épices.

Paramètres	**Ajowan**		**Anis étoilé**		**Cardamome**		**Cumin**	
	ESSAM	**HD**	**ESSAM**	**HD**	**ESSAM**	**HD**	**ESSAM**	**HD**
Durée moyenne de la phase de chauffage (min)	5	120	5	120	5	120	5	120
Durée totale de l'extraction (h)	1	8	1	8	1	8	1	8
Rendements (%)	1,41	3,34	1,38	4,16	1,03	3,12	0,63	1,43
Ratios (%)	42		33		33		44	

II.3.2. Composition des huiles essentielles

Les résultats de l'identification des constituants des différentes huiles essentielles sont présentés dans le tableau III.IX. Les analyses chromatographiques en phase gazeuse (CPG) couplées à la spectrométrie de masse (SM) ont été effectuées sur une colonne de type apolaire SPB5^{TM}. Les conditions opératoires sont précisées dans la partie expérimentale.

Pour l'ensemble des huiles essentielles des quatre épices obtenues à la fois par ESSAM et par HD, l'analyse des compositions qualitative et quantitative a permis le recensement de 27 composés aromatiques.

↳ Huile essentielle de cardamome

L'huile essentielle de cardamome dont les chromatogrammes sont présentés dans la figure III.10, apparaît comme la plus riche des quatre quelque soit la technique d'extraction. L'hydrodistillation fournit une huile essentielle constituée de 17 composés et l'huile essentielle extraite sans solvant assistée par micro-ondes est composée de 11 molécules aromatiques. La molécule de 1,8-cinéole apparaît comme le composé majoritaire de l'huile essentielle de cardamome conformément aux données de la littérature. Cette molécule est présente à hauteur de 59,7% dans l'huile essentielle obtenue par ESSAM et à hauteur de 38,2% dans celle hydrodistillée. La molécule d'acétate d'α-terpinyle est aussi largement présente dans les deux huiles essentielles de cardamome : à hauteur de 21% pour l'ESSAM et 30,6% pour l'HD.

↳ Huile essentielle d'anis étoilé (badiane de Chine)

L'anéthole <E> est incontestablement le composé majoritaire des huiles essentielles d'anis étoilé dont les chromatogrammes sont présentés dans la figure III.11. Présent à 78% et 81,4% dans l'huile essentielle issue respectivement d'une HD et d'une ESSAM, il ne laisse que peu de place aux autres composés. Respectivement huit et sept composés aromatiques constituent les huiles essentielles d'anis étoilé hydrodistillée et extraites par micro-ondes. Parmi ces composés « mineurs », le limonène est présent à hauteur de 11,6% en hydrodistillation et 6,6% en ESSAM.

↳ Huile essentielle de cumin

Les huiles essentielles de cumin dont les chromatogrammes sont présentés dans la figure III.12, comportent 8 à 10 composés aromatiques. La moitié des composés de cette huile essentielle, soit 5 pour l'huile hydrodistillée et 4 pour celle obtenue par ESSAM ont une teneur supérieure à 10%. L'aldéhyde cuminique, l'α-terpin-7-énal, le *p*-cymène, le γ-terpinène et le β-pinène sont les composés majoritaires de l'huile essentielle de cumin. Cependant leur teneur est variable selon que l'huile essentielle est issue d'une HD ou d'une ESSAM. Si dans l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation, ces cinq composés ont une teneur quasi voisine (22,8% pour l'aldéhyde cuminique, 14,4% pour l'α-terpin-7-énal, 18,4% pour le *p*-cymène, 22,3% pour le γ-terpinène et 16,2% pour le β-pinène), dans l'huile essentielle obtenue par ESSAM, l'aldéhyde cuminique (37,1%), et l'α-terpin-7-énal (29,1%) sont nettement prépondérants par rapport aux *p*-cymène (12,1%), γ-terpinène (12,9%) et β-pinène (5,9%).

↳ Huile essentielle d'ajowan

L'huile essentielle d'ajowan dont les chromatogrammes sont présentés dans la figure III.13, comporte respectivement cinq et six composés en ESSAM et en HD. Notons que parmi ces composés, le thymol est le composé majoritaire puisqu'il représente plus de 60% de l'huile essentielle d'ajowan obtenue par ESSAM et plus de 30% pour celle hydrodistillée. Le *p*-cymène et le γ-terpinène apparaissent comme les deux autres composés majoritaires de cette huile essentielle. Cependant, leurs proportions sont nettement supérieures en HD (respectivement 29,2% et 28,6%) par rapport à celles de l'ESSAM (respectivement 21,2% et 16,4%). Ces trois composés constituent plus de 90% de l'huile essentielle d'ajowan qu'elle soit issue d'une ESSAM ou d'une HD.

De façon générale, les huiles essentielles obtenues par ESSAM comportent moins de composés que celles hydrodistillées. La majeure partie des molécules présentes dans les huiles hydrodistillées se retrouve dans les huiles issues d'ESSAM et peu de molécules nouvelles apparaissent dans les huiles extraites par micro-ondes par rapport à celles hydrodistillées. Les différences majeures qui existent entre les huiles essentielles issues des deux techniques proposées résident dans les proportions des composés aromatiques dits « majoritaires » : la proportion de ces composés augmente conjointement à la disparition des constituants minoritaires. Ces produits majoritaires sont généralement des terpènes oxygénés connus pour leurs plus grandes valeurs olfactives tels que :

- le 1,8-cinéole dans l'huile essentielle de cardamome,
- le thymol dans l'huile essentielle d'ajowan,
- l'aldéhyde cuminique dans l'huile essentielle de cumin,
- l'anéthole dans l'huile essentielle de badiane de Chine.

Tableau III.IX : Composition chimique des quatre huiles essentielles issues d'ESSAM et d'HD

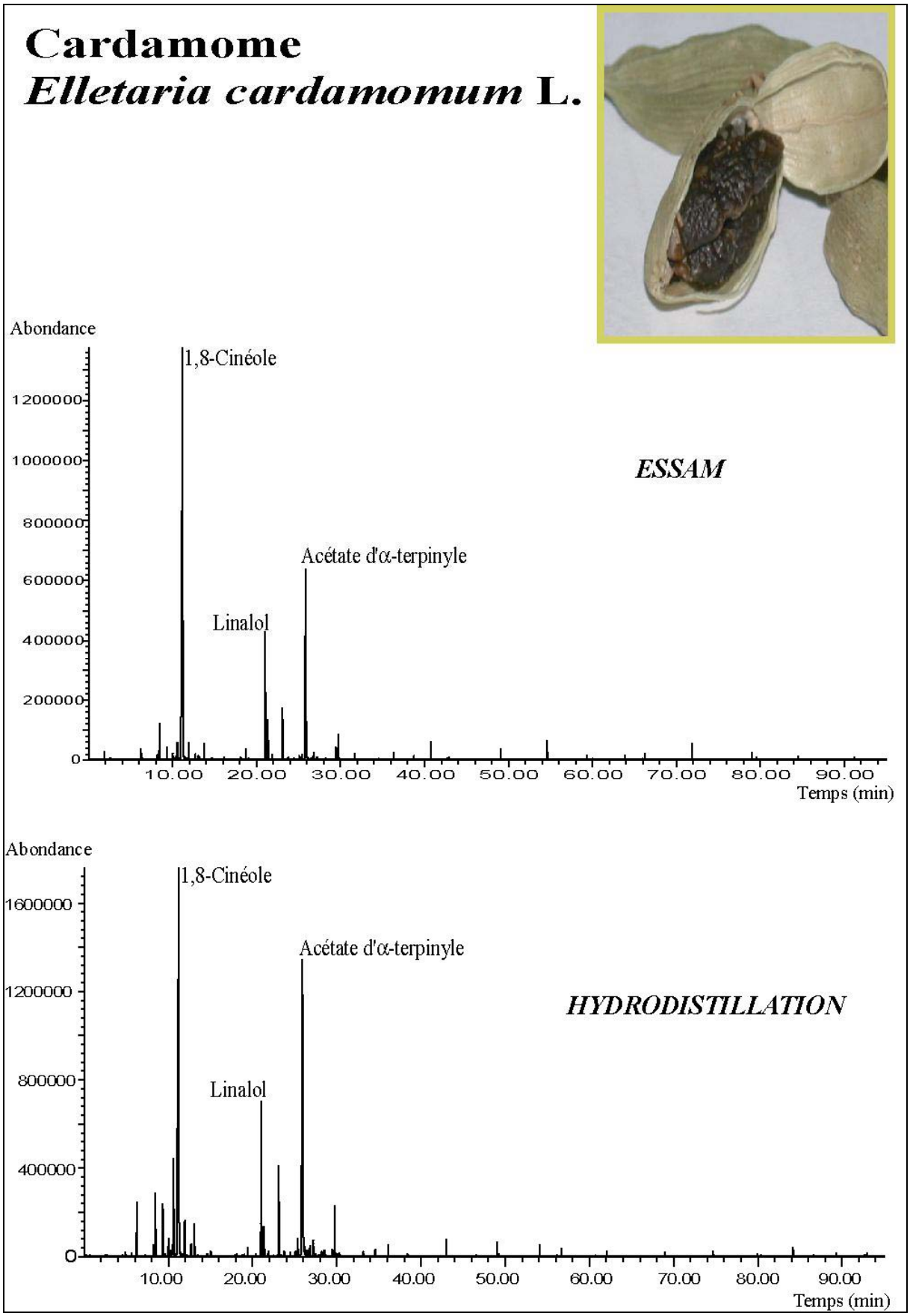


Figure III.10 : Comparaison des chromatogrammes de l'huile essentielle de cardamome obtenue par ESSAM et HD.

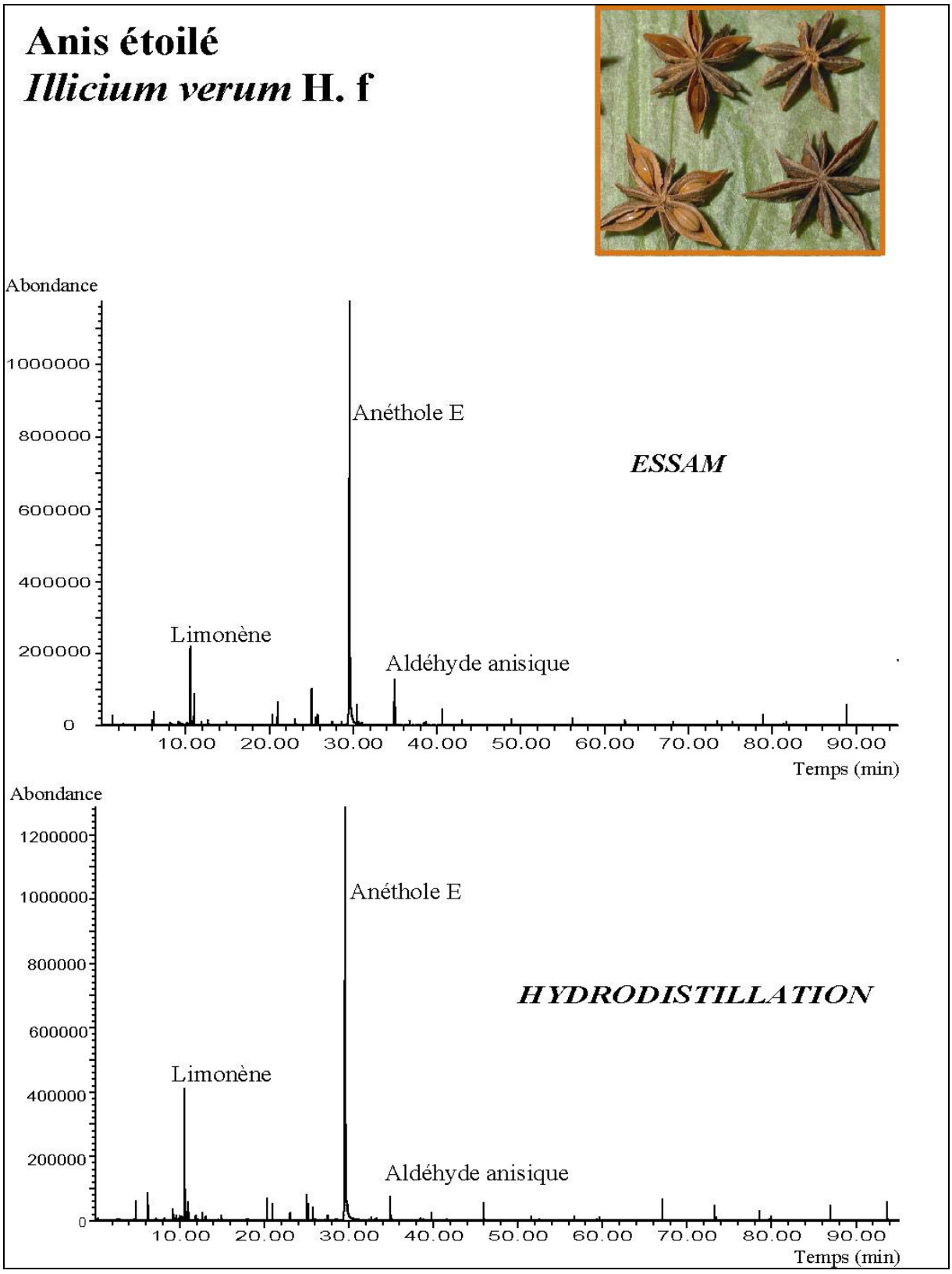


Figure III.11 : Comparaison des chromatogrammes de l'huile essentielle d'anis étoilé obtenue par ESSAM et HD.

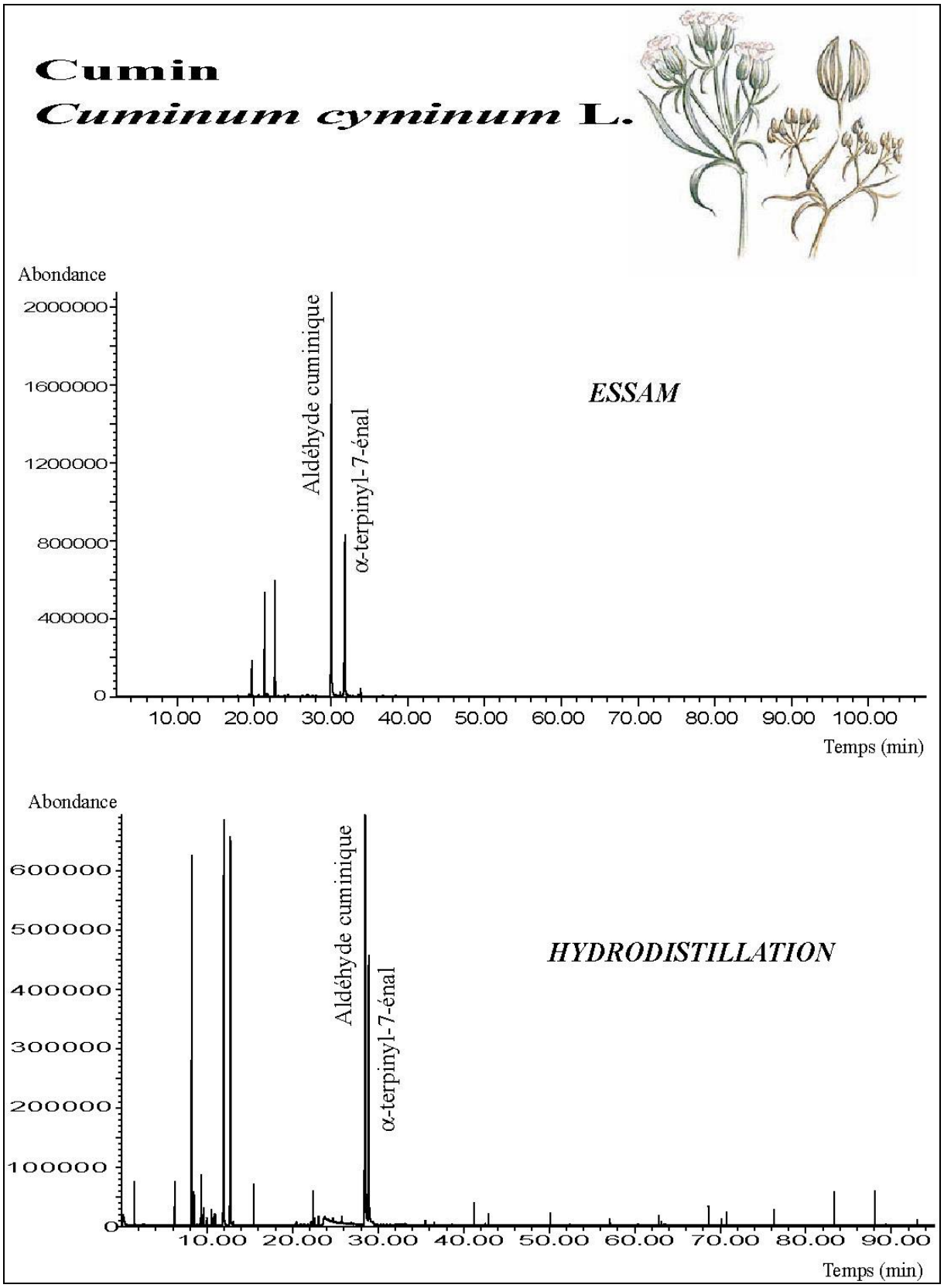


Figure III.12 : Comparaison des chromatogrammes de l'huile essentielle de cumin obtenue par ESSAM et HD.

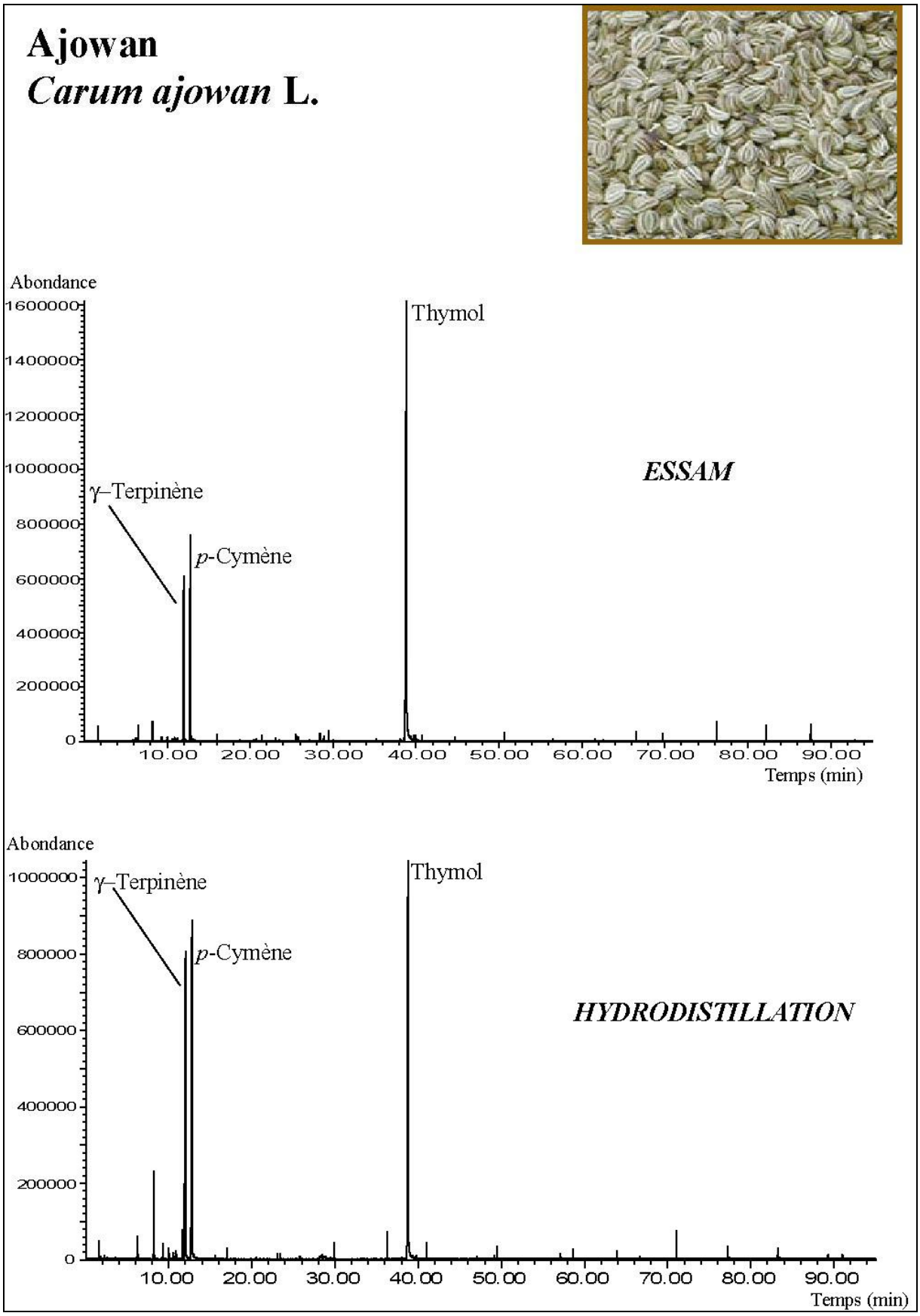


Figure III.13 : Comparaison des chromatogrammes de l'huile essentielle d'ajowan obtenue par ESSAM et HD.

↳ Comparaison des notes olfactives

D'un point de vue olfactif, en s'enrichissant en thymol, l'huile essentielle d'ajowan extraite par micro-ondes, devient plus chaude, plus puissante mais perd un peu de ses notes fraîches d'agrumes apportées par le γ-terpinène, et le *p*-cymène dont l'abondance diminue en ESSAM respectivement de 28,6 à 16,4% et de 29,2 à 21,2%.

Le même phénomène est aussi observable pour l'huile essentielle de cardamome. De nombreux composés mineurs tels que le β-pinène, l'α-phellandrène, le néral, le *p*-cymène ou encore l'acétate de néryle n'apparaissent plus dans la composition de l'huile essentielle de cardamome obtenues par ESSAM. Cependant, cette huile essentielle de cardamome semble s'enrichir en 1,8-cinéole avec 59,7% en ESSAM, et seulement 38,2% en HD au profit de l'acétate d'α-terpinyle avec 30,6% en HD et seulement 21% en ESSAM. Ainsi dans l'huile essentielle de cardamome issue d'ESSAM la note diffuse et fraîchement camphrée du 1,8-cinéole est donc plus accentuée aux dépens de notes plus herbacée, boisée, épicée et sucrée apportées notamment par l'α-pinène, l'α-phellandrène, l'acétate d'α-terpinyle, le limonène ou encore l'acétate de néryle.

Dans l'huile essentielle de cumin obtenue par ESSAM, deux composés sont nettement prépondérants par rapport à l'huile hydrodistillée : l'aldéhyde cuminique et l'α-terpin-7-énal. Les notes résineuses et chaudes se font ainsi plus discrètes et laissent place à des notes plus piquante, plus herbacée caractéristiques du cumin.

En revanche, dans l'huile essentielle d'anis étoilé, ce phénomène est beaucoup moins prononcé et peu de notes se perdent d'une technique à l'autre. La teneur en anéthole, composé majoritaire de l'huile essentielle d'anis étoilé, augmente peu entre l'hydrodistillation et l'ESSAM, et seule la teneur en limonène décroît significativement en passant de 11,6% pour l'huile hydrodistillée à 6,6% pour celle extraite par micro-ondes. Les notes fraîche, florale, herbacée, chaude et sucrée sont ainsi conservées dans les deux huiles essentielles.

La figure III.14, présente les proportions de la fraction oxygénée au sein des quatre huiles essentielles d'épices selon la technique d'extraction utilisée. Dans la mesure où ces composés oxygénés sont nettement plus valorisables d'un point de vue aromatique et olfactif, il est apparu intéressant de comparer leur participation dans le profil aromatique de chacune des quatre huiles essentielles issues de l'ESSAM et de l'HD.

Ces composés oxygénés apparaissent comme les constituants principaux des huiles essentielles d'anis étoilé et de cardamome : entre 85% et 95%. Les huiles essentielles

d'ajowan et de cumin en contiennent beaucoup moins, particulièrement lorsque ces huiles sont extraites par hydrodistillation où, dans ce cas, leur proportion est inférieure à 50%.

Dans tous les cas, les huiles essentielles obtenues par ESSAM sont nettement plus riches en composés oxygénés comparées à celles obtenues par hydrodistillation. Cependant cette différence est beaucoup plus flagrante pour les huiles essentielles d'ajowan et de cumin. Pour les huiles essentielles de cardamome et d'anis étoilé, cette différence est beaucoup plus faible (de l'ordre de 10%).

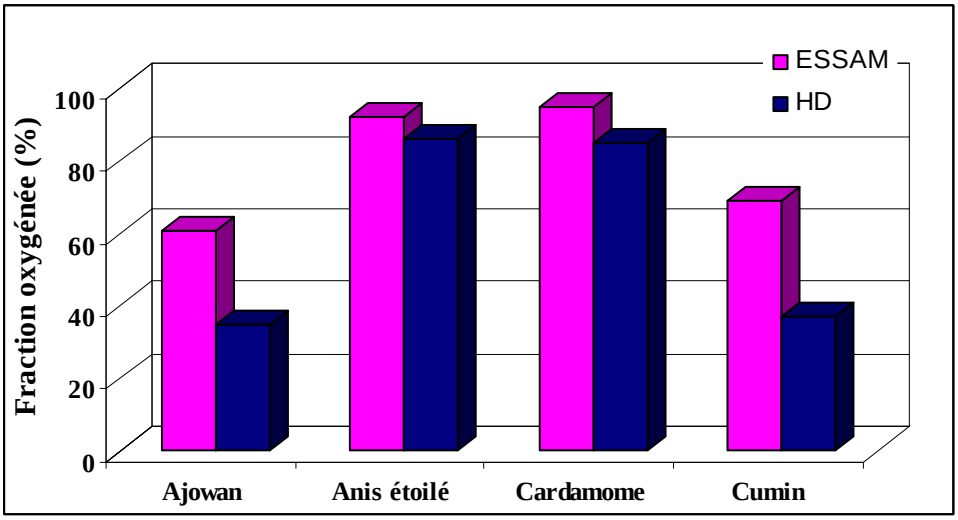


Figure III.14 : Proportion de la fraction oxygénée au sein des huiles essentielles des quatre épices étudiées.

II.3.3. Constantes physico-chimiques

Les constantes physico-chimiques des huiles essentielles d'ajowan, d'anis étoilé, de cardamome et de cumin ont été déterminées selon les normes AFNOR sur les huiles essentielles. Les résultats des mesures de densité, d'indice de réfraction, de pouvoir rotatoire et de miscibilité dans l'éthanol sont regroupés dans le tableau III.X.

L'huile essentielle d'ajowan (*Carum ajowan* L.) n'est pas répertoriée dans les normes AFNOR. Cependant, au vu de sa composition, riche en thymol, il semblerait que le comportement physico-chimique de cette huile puisse se rapprocher de celui de l'huile essentielle de thym à chémotype thymol. Ainsi tout comme pour l'huile essentielle de thym, le pouvoir rotatoire de l'huile essentielle d'ajowan a été extrêmement difficile à mesurer car très instable.

La miscibilité a été évaluée dans de l'éthanol :

- à 70% (V/V) pour l'huile essentielle de cardamome,
- à 80% (V/V) pour l'huile essentielle d'ajowan et de cumin,
- à 90% (V/V) pour l'huile essentielle d'anis étoilé.

Tableau III.X :

Constantes physico-chimiques des huiles essentielles des quatre épices obtenues par ESSAM et HD.

Constantes physico-chimiques	**Ajowan**		**Anis étoilé**		**Cardamome**		**Cumin**	
	ESSAM	**HD**	**ESSAM**	**HD**	**ESSAM**	**HD**	**ESSAM**	**HD**
Densité	0,933	0,923	0,985	0,982	0,928	0,924	0,950	0,928
Indice de réfraction	1,5008	1,4972	1,5494	1,5459	1,4578	1,4589	1,5096	1,5017
Pouvoir rotatoire	–	–	0,1°	-1,6°	15,0°	19,5°	2,2°	3,6°
Solubilité dans l'éthanol (V/V)	1,1 / 1	1,4 / 1	0,1 / 1	0,4 / 1	2,2 / 1	2,9 / 1	1,0 / 1	2,0 / 1

A partir des valeurs présentées dans le tableau III.X, on constate que :

➢ les densités et les indices de réfraction ont des valeurs relativement proches pour une même huile essentielle quelque soit son mode d'extraction.

➢ les valeurs du pouvoir rotatoire et de la solubilité dans l'éthanol des quatre huiles essentielles, tout en restant du même ordre de grandeur, présentent des différences plus significatives selon leur mode d'obtention.

➢ la miscibilité dans l'éthanol des huiles essentielles hydrodistillées est toujours plus élevée par rapport à celle des huiles essentielles obtenues par ESSAM.

II.3.4. Etudes complémentaires sur l'extraction de l'huile essentielle de cardamome

Suite à l'étude générale des huiles essentielles d'ajowan, d'anis étoilé, de cardamome, et de cumin, une étude cinétique complémentaire ainsi qu'une observation au MEB de la graine ont été réalisées sur de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes de l'huile essentielle de cardamome.

Ce que nous appelons généralement la graine de cardamome est en fait le fruit de l'espèce végétale *Elletaria cardamomum* L.. Ce fruit est constitué d'une capsule jaune pâle à verte, appelée carpelle, renfermant effectivement de petites graines noires. Si l'huile essentielle est en grande partie située dans les petites graines noires, c'est généralement l'ensemble du fruit qui est distillé afin de donner l'huile essentielle de cardamome.

↳ Suivi du rendement

Lors de cette étude, un suivi cinétique a été réalisé sur l'extraction de l'huile essentielle d'une part, des fruits entiers et d'autre part, des graines d'*Elletaria cardamomum* par hydrodistillation et ESSAM.

La figure III.15 présente l'évolution du rendement lors de l'extraction de l'huile essentielle des fruits et des graines de cardamome pour les deux techniques étudiées que sont l'ESSAM et l'HD. De façon générale, quelque soit la technique d'extraction utilisée, c'est en utilisant uniquement les graines de cardamome que les rendements sont les plus élevés.

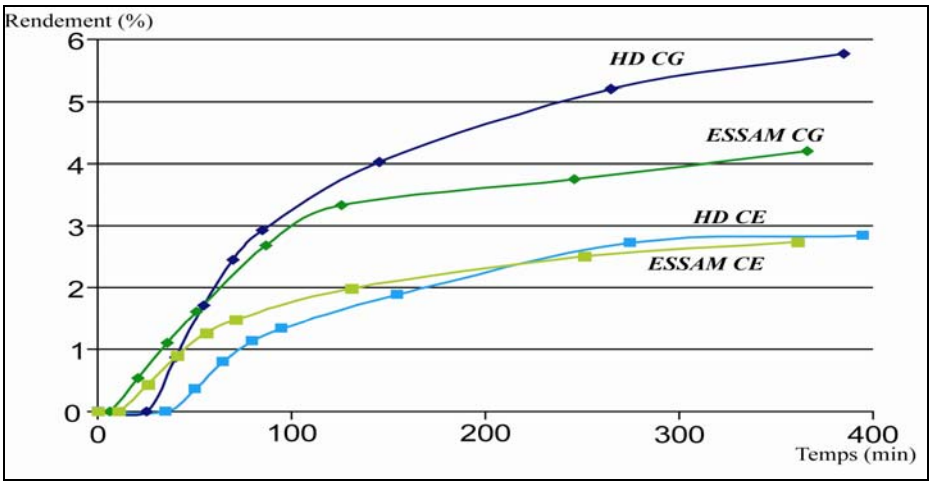


Figure III.15 : Cinétique de l'extraction de l'huile essentielle de cardamome.
(CG : graines de cardamome, CE : fruit entier de cardamome)

La cinétique peut se diviser en trois étapes :

- dans une première étape, nous observons un palier pour un rendement nul, correspondant à la phase de chauffage de la matrice.
- la seconde étape correspond à un saut plus ou moins marqué selon la technique d'extraction et la matrice traitée.
- enfin, au cours de la troisième étape la courbe tend vers un second palier, qui correspond au rendement maximum qu'il est possible d'atteindre dans les conditions de l'expérience pour une matrice donnée.

Du fait des conditions opératoires initiales, la phase de chauffage est beaucoup plus courte pour l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes que pour l'hydrodistillation.

L'augmentation du rendement marque les premières minutes de la phase d'extraction de l'huile essentielle. Cette augmentation est cependant nettement plus prononcée pour l'extraction de l'huile essentielle des graines de cardamome. De plus, cette phase est marquée par un point d'inflexion de la courbe. En effet, dans un premier temps et quelque soit la partie de végétal traitée, l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes fournit des rendements plus élevés que l'hydrodistillation ; par la suite, cette tendance s'inverse, vers 55 minutes pour l'extraction des graines et vers 230 minutes, soit presque 4h pour l'extraction du fruit. Cependant cette inversion, est nettement moins marquée pour l'extraction de l'huile essentielle des fruits de cardamome.

Le second palier est visiblement atteint beaucoup plus rapidement dans le cas de l'extraction de l'huile essentielle des fruits de cardamome, alors que les deux courbes concernant l'extraction de l'huile essentielle des graines conservent tout de même une légère inclinaison. De plus, les rendements en huiles essentielles des fruits de cardamome tendent vers une même valeur quelque soit le type d'extraction utilisée, contrairement à l'extraction de l'huile essentielle des graines de cardamome. Pour un temps d'extraction supérieur à 5 heures, la différence de rendement entre une HD et une ESSAM pour l'huile essentielle de graines de cardamome est relativement importante, puisque supérieure à 1%.

↳ Suivi de la composition des huiles essentielles de cardamome

Au total, quatre huiles essentielles différentes ont été analysées par chromatographie gazeuse couplée à une spectrométrie de masse :

- l'huile essentielle de graines de cardamome obtenue par ESSAM
- l'huile essentielle de graines de cardamome obtenue par HD
- l'huile essentielle des fruits entiers de cardamome obtenue par ESSAM
- l'huile essentielle des fruits entiers de cardamome obtenue par HD.

Les huiles essentielles des fruits entiers de cardamome ou de la graine de cardamome sont dominées quelque soit le mode d'extraction par trois composés oxygénés qui sont par ordre d'élution : le 1,8-cinéole, le linalol, et l'acétate d'α-terpinyle. La figure III.15 présente les graphiques d'évolution de la concentration de ces trois produits majoritaires pour les quatre huiles essentielles de cardamome tout au long de l'extraction. Les temps d'extraction sont comptabilisés à partir de la première goutte d'huile essentielle recueillie.

Quelque soit le mode d'extraction et pour chacune des quatre huiles essentielles, la concentration en 1,8-cinéole décroît de façon importante au cours du temps. Cette décroissance est toutefois plus marquée en début d'expérience.

Inversement, la concentration d'acétate d'α-terpinyle augmente au cours du temps quelque soit la technique d'extraction et la matière première utilisée. Cette augmentation est plus prononcée en début d'expérience.

Le linalol est le composé dont la concentration varie le moins au cours du temps. Elle se situe entre 5% et 9% tout au long des expériences. Cette proportion de linalol au sein des quatre huiles essentielles a cependant tendance à diminuer au cours du temps que ce soit en HD ou en ESSAM. Une brusque augmentation de la concentration en linalol est observée dans les tous premiers temps de l'hydrodistillation des graines de cardamome. Par la suite, de la même manière que dans les autres cas cette concentration tend à décroître.

D'un point de vue général, les courbes d'évolution des concentrations en 1,8-cinéole, et en acétate d'α-terpinyle ont une allure totalement inversée. Les huiles essentielles extraites par HD ont une concentration en 1,8-cinéole toujours supérieure à celles extraites par ESSAM. De plus, comme cela a été souligné précédemment, ces quatre courbes sont décroissantes. En revanche, les concentrations en acétate d'α-terpinyle des huiles essentielles extraites par HD sont toujours inférieures au cours du temps par rapport à celles extraites par ESSAM et les quatre courbes d'évolution sont croissantes.

.

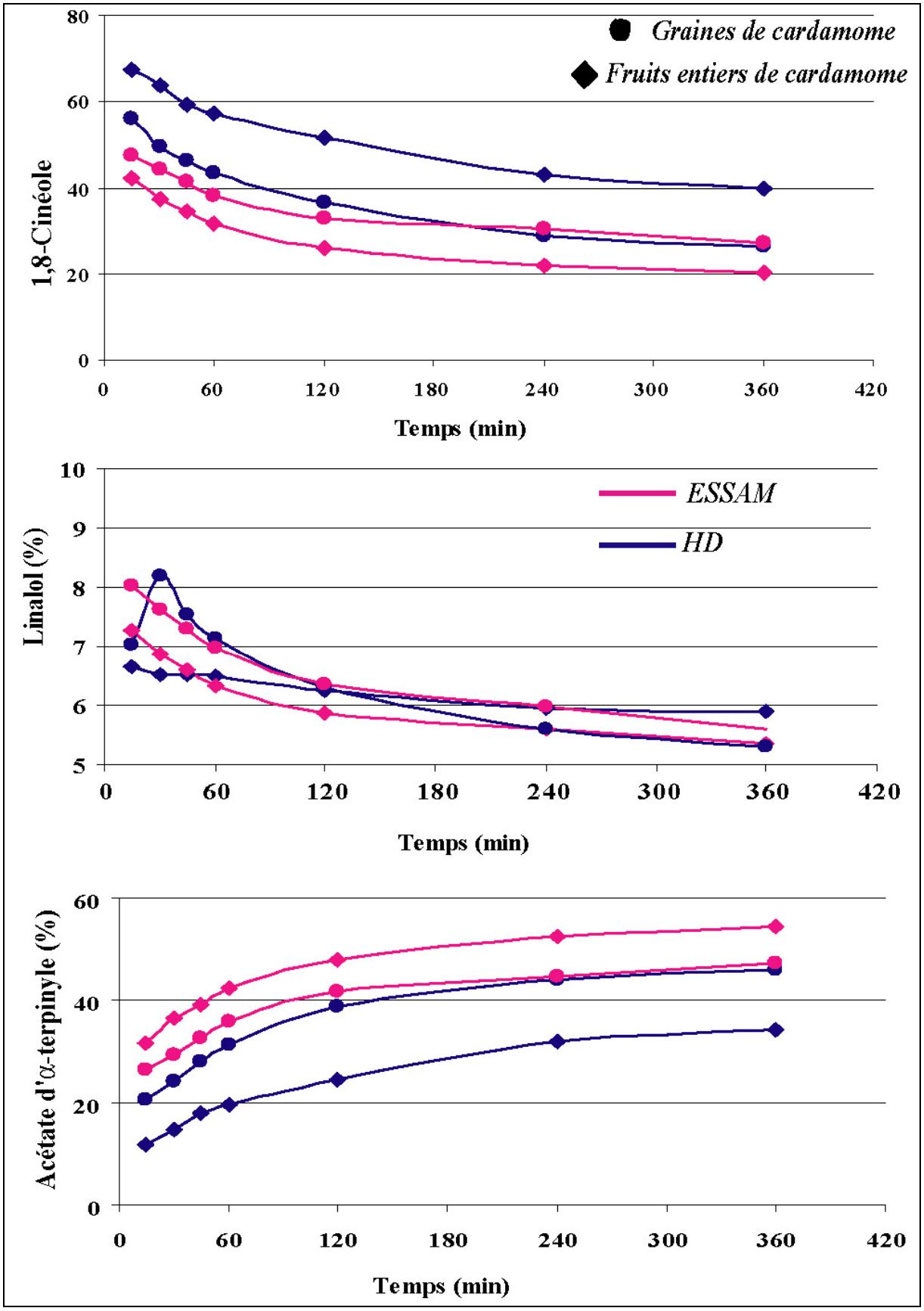


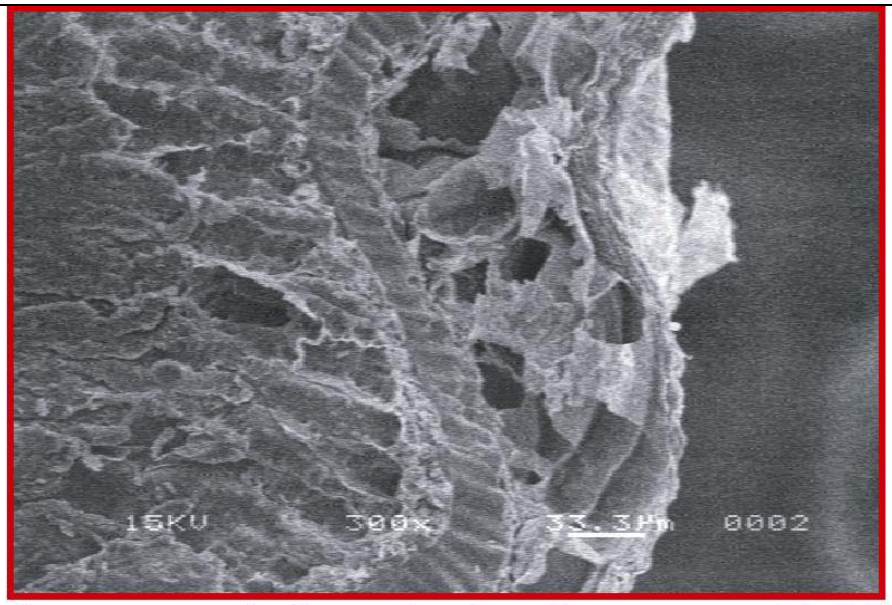
Figure III.16 : Evolution des concentrations des trois composés majoritaires des huiles essentielles de cardamome.

Cette dernière constatation permet de supposer un ordre d'extraction des molécules aromatiques. Il semblerait que le 1,8-cinéole soit distillé avant l'acétate d'α-terpinyle. Pour cette raison, la concentration en 1,8-cinéole tend a décroître au cours du temps, alors que la concentration en acétate d'α-terpinyle augmente plus lentement. Ce phénomène serait accentué par l'état physique du matériel végétal

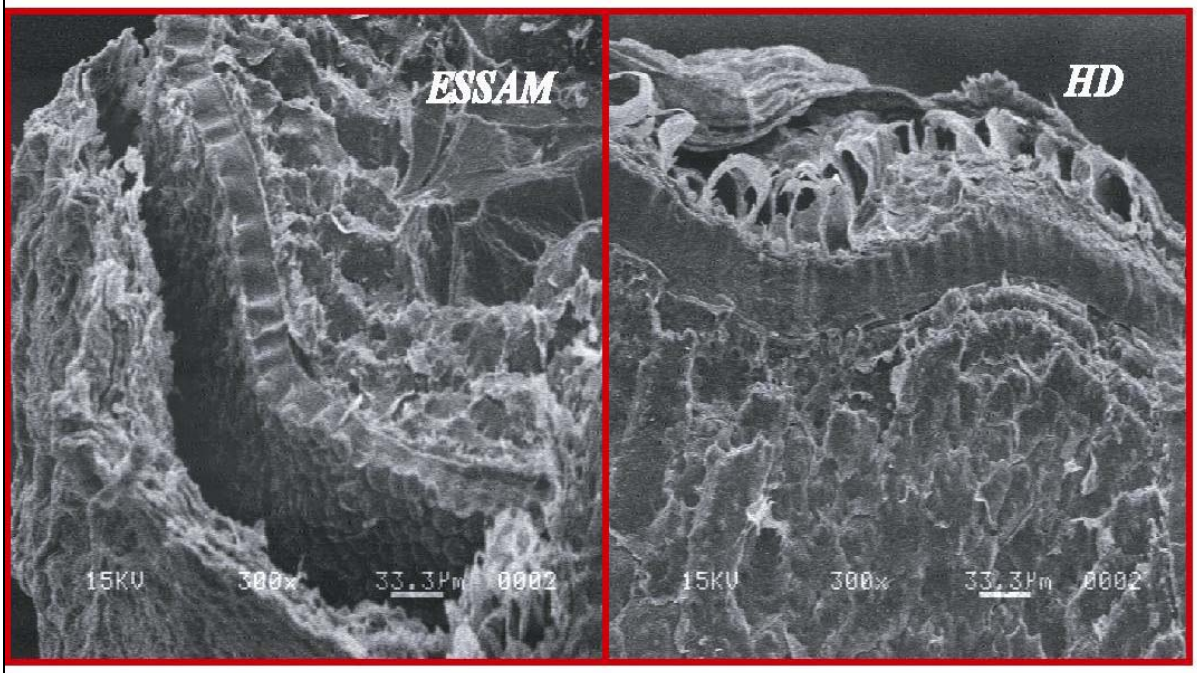
↳ Comparaison des coupes tranversales des graines de cardamome observées par Miscroscopie Electronique à Balayage avant et après extraction

Pour une meilleure compréhension des phénomènes d'extraction et afin d'observer le comportement des canaux sécréteurs de la graine de cardamome, plusieurs photographies au Microscope Electronique à Balayage de graines de cardamome soumises aux deux techniques d'extraction : l'ESSAM et l'HD ont été réalisées. Cette étude a permis d'observer l'état des canaux avant (planche III.2 a) et après (planche III.2 b) l'extraction.

Les changements relevant de l'extraction assistée par micro-ondes après 60 minutes, sont spectaculaires. Ils montrent des parois cellulaires endommagées. Ceci confirme l'explosion signalée par Paré et Bélanger[49], produite au niveau de la paroi cellulaire conséquente à l'augmentation soudaine de la température. Ceci concorde avec le mécanisme proposé par Paré et Bélanger[49] et Chen et Spiro[39] pour l'extraction assistée par les micro-ondes des extraits de feuilles du romarin en présence d'hexane. Par ailleurs, la micrographie de l'hydrodistillation signale que quelques parois cellulaires sont toujours uniformes et que leurs contenus sont toujours inchangés.



a) Coupe transversale d'une graine de cardamome non traitée à 300X



b) Coupes transversales d'une graines de cardamome aprés ESSAM et aprés HD à 300X

Planche III.2 : Graines de cardamome observées au Microscope Electronique à Balayage avant et après extraction (ESSAM et HD).

CHAPITRE III

Discussion générale

III.1. Introduction

Les huiles essentielles extraites par ESSAM possèdent une fraction en composés oxygénés enrichie et une fraction en terpènes non oxygénés appauvrie en comparaison des résultats obtenus à partir de l'hydrodistillation. De plus, le composé majoritaire dans une huile essentielle extraite par ESSAM est toujours un composé oxygéné ce qui est l'inverse parfois en HD et l'évolution des concentrations de certains de ces composés diffère selon l'ESSAM et l'HD.

Afin de tenter de donner une explication des phénomènes intervenant lors d'une ESSAM au sein de la matrice végétale, les caractéristiques des composés majoritaires de chacune des sept huiles seront analysées en fonction des travaux effectués qu'ils soient expérimentaux ou théoriques relatifs au domaine de l'extraction.

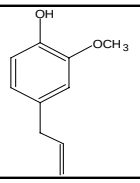
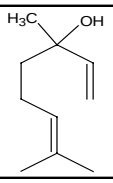
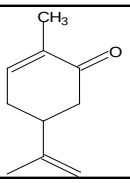
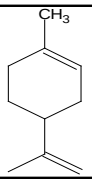
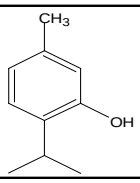
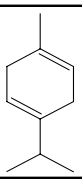
III.2. Composés majoritaires des sept huiles essentielles

III.2.1. Cas des huiles essentielles de plantes aromatiques « fraîches »

Le tableau III.XI présente la structure, la température d'ébullition et les proportions des deux principales molécules majoritaires de chacune des huiles essentielles des trois plantes aromatiques étudiées. Les températures d'ébullition des composés ont été évaluées par un logiciel de calcul spécifique « ACD boiling point »[50].

Tableau III.XI :

Composés majoritaires des huiles essentielles des trois plantes aromatiques fraîches.

Huile essentielle	**Basilic**		**Menthe des jardins**		**Thym**	
Composés majoritaires	**Eugénol**	**Linalol**	**Carvone**	**Limonène**	**Thymol**	**γ-Terpinène**
Structure						
Teb (°C)	255	199	231	175	233	183
% ESSAM	43,2	25,3	64,9	9,7	51,0	17,1
% HD	11,0	39,1	52,3	20,2	40,5	22,8

➢ L'eugénol, le linalol, la carvone, le limonène, le thymol et le γ-terpinène sont les composés majoritaires de ces trois huiles essentielles quelque soit la technique d'extraction utilisée.

➢ Parmi, ces six composés seuls le limonène et le γ-terpinène composés des huiles essentielles de la menthe des jardins et du thym sont des composés non oxygénés. Ce sont de plus ceux qui possèdent le point d'ébullition le plus faible, du fait en partie de leur structure simple et plus légère. Pour ces deux huiles essentielles, quelque soit le mode d'extraction, la carvone et le thymol sont largement prépondérants face au limonène et au γ-terpinène.

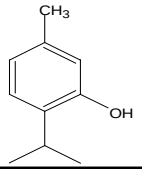
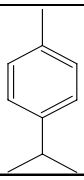
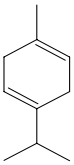
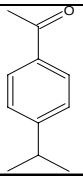
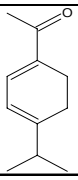
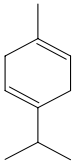
➢ En revanche pour le basilic, nous observons totalement l'inverse : dans l'huile essentielle obtenue par ESSAM, l'eugénol est majoritaire par rapport au linalol et dans l'huile essentielle hydrodistillée, linalol est cette fois majoritaire.

III.2.2. Cas des huiles essentielles d'épices « sèches »

De la même façon, que pour les huiles essentielles de plantes aromatiques, les caractéristiques des composés majoritaires des huiles essentielles d'épices sont présentées dans le tableau III.XII pour l'ajowan et le cumin et dans le tableau III.XIII pour l'anis étoilé et la cardamome.

Tableau III.XII :

Composés majoritaires des huiles essentielles d'ajowan et de cumin.

Huile essentielle	**Ajowan**			**Cumin**		
Composés majoritaires	**Thymol**	***p*-Cymène**	**γ-Terpinène**	**Aldéhyde cuminique**	**α-Terpinen-7-al**	**γ-Terpinène**
Structure						
Teb (°C)	233	174	183	264	256	183
% ESSAM	60,3	21,2	16,4	29,1	37,1	12,9
% HD	35,4	29,2	28,6	14,4	22,8	22,3

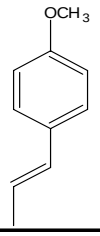
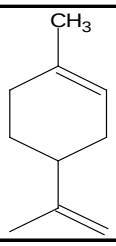
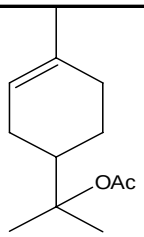
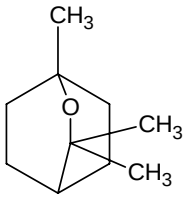
➢ Les huiles essentielles d'ajowan et de cumin possèdent chacune trois composés en proportion relativement importante quelque soit la technique d'extraction utilisée.

➢ L'huile essentielle d'ajowan obtenue par ESSAM est cependant nettement dominée par le thymol dont la température d'ébullition est de 233°C. Les autres composés majoritaires de cette huile essentielle sont deux terpènes non oxygénés ayant un point d'ébullition largement inférieur à celui du thymol (174°C pour le *p*-cymène et 183°C pour le γ-terpinène). En revanche, dans l'huile essentielle d'ajowan hydrodistillée, ces trois composés sont présents en proportions voisines.

➢ Il en est de même pour l'huile essentielle de cumin obtenues par ESSAM dans laquelle l'acétate d'α-terpinyle est majoritaire (37,1%) par rapport à l'aldéhyde cuminique (29,1%) et au γ-terpinène (12,9%). Pour l'huile essentielle hydrodistillée, à nouveau, ces trois composés se retrouvent dans des proportions relativement proches.

Tableau III.XIII :

Composés majoritaires des huiles essentielles d'anis étoilé et de cardamome.

Huile essentielle	**Anis étoilé**		**Cardamome**	
Composés majoritaires	**Anéthole <E>**	**Limonène**	**Acétate d'α-terpinyle**	**1,8-Cinéole**
Structure				
Teb (°C)	238	175	240	175
% ESSAM	81,4	6,6	21,0	59,7
% HD	78,0	11,6	30,6	38,2

➢ Les huiles essentielles d'anis étoilé et de cardamome ne sont dominées que par deux composés qui représentent plus de 70% du profil aromatique.

➢ Dans l'huile essentielle d'anis étoilé, l'anéthole <E> est la molécule aromatique dominante avec une teneur de 81,4% en ESSAM et de 78% en HD. Le limonène possède une teneur nettement plus faible : 11,6% dans le cas de l'HD et seulement 6,6% pour l'ESSAM. Comme pour toutes les huiles essentielles précédemment abordées, le composé majoritaire est dans tous les cas une molécule oxygénée, ayant un point d'ébullition élevé.

➢ L'huile essentielle de cardamome présente un profil aromatique tout à fait singulier par rapport aux six autres huiles essentielles. Le composé majoritaire de l'huile essentielle est le 1,8-cinéole, composé oxygéné certes, mais dont le point d'ébullition (175°C) est nettement plus faible que celui de l'acétate d'α-terpinyle (240°C), composé également oxygéné présent en plus faible quantité au sein de cette huile essentielle.

III.3. Discussion

De manière générale, ce sont toujours les composés avec un point d'ébullition élevé qui sont majoritaires surtout dans les huiles essentielles obtenues par ESSAM. (Tableau III.XIV)

L'ESSAM se déroule en 30 minutes alors que l'HD nécessite au minimum 4 heures. Compte tenu de ces temps, on pourrait imaginer que les composés oxygénés, à point d'ébullition généralement élevé (Teb carvone = 230,5°C) n'auraient pas le temps d'être totalement distillés à partir du système rapide d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes. La majorité des composés extraits seraient supposés être de nature non oxygénée avec des températures d'ébullition plus basse (Teb limonène = 175,4°C).

Les micro-ondes permettent de libérer plus rapidement l'huile essentielle contenue dans la plante grâce à l'ouverture *quasi* instantanée des glandes ou des poils sécréteurs. L'ESSAM permet une meilleure extraction des composés oxygénés par rapport aux composés aromatiques non oxygénés, comme dans le cas de la carvone et du limonène dans l'huile essentielle de la menthe des jardins. Ces composés oxygénés généralement plus solubles dans l'eau sont donc plus facilement par l'eau. L'explication de la différence de composition chimique entre les procédés d'extraction par HD et ESSAM pourrait être basée principalement sur des phénomènes de solubilité.

Tableau III.XIV : Caractéristiques (solubilité, Teb, %) des composés majoritaires de l'huile essentielle de la menthe des jardins extraite par ESSAM et HD.

Composés majoritaires	Solubilité dans l'eau (g/L)	Teb. (°C)	ESSAM (%)	HD (%)
Limonène	Insoluble	175,4	9,7	20,2
Carvone	1,32	230,5	64,9	52,3

En 1910, Von Rechenberg[51] a publié un ouvrage en allemand, intitulé « Theorie der gewinnung und trennung der ätherischen öle ». Cet ouvrage n'ayant jamais été traduit, ces théories sont restées plutôt méconnues. En 1982, A. Koedam[52] reprend les théories de C. Von Rechenberg et explique en prenant le cas du carvi, que le point d'ébullition d'un composé organique n'explique pas à lui seul le phénomène de distillation, il faut introduire la notion de solubilité.

En effet, la carvone étant soluble dans l'eau, contrairement au limonène, dés lors que l'on commence à chauffer le milieu réactionnel, elle se solubilise et est entraînée par les premières vapeurs d'eau. Une fois le milieu épuisé en carvone (et plus généralement en molécules solubles dans l'eau), le limonène et les autres terpènes commencent alors à être entraînés par la vapeur d'eau. La durée d'une HD étant importante, chaque molécule a le temps d'être distillée quasi totalement. Du fait de la courte durée d'extraction par ESSAM, le phénomène d'extraction s'appuyant plus sur la solubilité et non pas sur la température d'ébullition est accentué. Bien que la carvone ait un point d'ébullition très élevé, ce produit est distillé en priorité en raison de sa solubilité élevée dans l'eau. Pour le limonène, son insolubilité dans l'eau est un obstacle à l'entraînement de ce produit bien que son point d'ébullition soit plus bas.

Pour la cardamome et plus particulièrement pour l'extraction de l'huile essentielle des fruits entiers, ce phénomène est certainement modifié par la structure même du fruit. En plus d'être solubilisées dans l'eau, les molécules aromatiques doivent aussi diffuser à travers la paroi carpellaire du fruit, ce qui ralentit considérablement la distillation. De plus le carpelle comprend une faible teneur en molécules aromatiques qui seront bien évidemment extraites dans les toutes premières minutes de l'extraction.

CONCLUSION

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (ESSAM) des huiles essentielles de trois plantes aromatiques fraîches de la famille des Labiées, ainsi que des huiles essentielles de quatre épices a été étudiée. Dans le but d'étendre et d'optimiser cette nouvelle technique d'extraction, un protocole expérimental a été élaboré afin d'extraire les huiles essentielles de tous types de végétaux : frais ou sec.

- L'étude quantitative a mis en évidence l'efficacité de l'ESSAM pour l'extraction des végétaux frais. Nous avons ainsi pu constater qu'il est possible d'extraire autant d'huile essentielle en 30 minutes par ESSAM qu'en 270 minutes par hydrodistillation pour les plantes aromatiques. En revanche, pour l'extraction d'huile essentielle de végétaux secs, les rendements obtenus par HD en 8heures sont nettement supérieurs à ceux obtenus par ESSAM en 1heure.

- L'étude qualitative a permis de remarquer des différences significatives dans la composition des huiles essentielles selon leur mode d'extraction qu'il s'agisse d'ESSAM ou d'HD :

  - Tout d'abord, les composés majoritaires des huiles diffèrent en proportion. Généralement ces composés majoritaires ont une teneur beaucoup plus élevée dans les huiles essentielles obtenues par ESSAM que dans celles hydrodistillées.
  - De plus, la fraction oxygénée, composée de molécules hautement valorisables olfactivement est toujours supérieure dans les huiles essentielles obtenues par ESSAM. Par exemple, l'huile essentielle de cumin obtenue par ESSAM est constituée à 69% de ces composés oxygénés, alors que l'huile essentielle extraite par hydrodistillation n'en compte que 37%.

- Afin de compléter les travaux, une étude cinétique de l'extraction de l'huile essentielle de la menthe des jardins et de la cardamome a été réalisée. Une évolution particulière du rendement et de la proportion de certains composés lors du déroulement d'une ESSAM et d'une HD ont été observées. Le 1,8-cinéole et l'acétate d'α-terpinyle composés majoritaires de l'huile essentielle de cardamome présentent une évolution totalement inversée. Les étapes d'une extraction sans solvant assistée par micro-ondes semblent, en effet être régis prioritairement par des phénomènes de solubilité.

- Enfin, des observations réalisées au Microscopique Electronique à Balayage sont venues corroborer les résultats précédemment énoncés. En effet, les deux méthodes

d’extraction génèrent des différences morphologiques au niveau des cellules et des parois cellulaires confirmant ainsi que les mécanismes d’extraction en HD et en ESSAM n’ont pas la même influence sur la matière végétale.

CONCLUSION GENERALE

Les différents objectifs de ce travail étaient de pouvoir améliorer la qualité des huiles extraites tout en diminuant les durées d'extraction, en simplifiant les protocoles opératoires et en élaborant une technique d'extraction des huiles essentielles applicable à tout type de végétaux. Une nouvelle technique d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes : l'ESSAM a été donc conçue, mise au point et comparée aux méthodes conventionnelles telles que l'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur. Les plantes aromatiques fraîches et les graines d'épices sèches ont été le support végétal de cette étude.

Les travaux d'élaboration du prototype d'extraction ont été réalisés dans le but d'optimiser d'un point de vue quantitatif mais aussi qualitatif la technique d'extraction. Basée à la fois sur un concept de distillation sans solvant et sur le principe du chauffage micro-ondes, l'élaboration successive de trois prototypes ont permis d'accéder à un montage original regroupant les avantages de chacune des techniques jusqu'alors développées :

- un système de cohobation,
- un piège à huile essentielle,
- un système de réfrigération performant,
- un chauffage micro-ondes adapté à la matrice végétale.

Un protocole expérimental simple a donc été élaboré ne faisant intervenir à aucun moment l'utilisation d'un solvant. Les paramètres tels que le temps d'extraction, la puissance micro-ondes ou encore l'état physique de la matrice ont été testés et fixés afin de trouver le meilleur compromis en terme quantitatif et qualitatif. Les résultats obtenus ont montrés que :

▶ La comparaison d'un point quantitatif de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes avec l'hydrodistillation a permis de mettre en évidence des différences de comportement selon la nature de la matrice. En effet, l'ESSAM est nettement plus performante que l'HD pour l'extraction de l'huile essentielle de plantes aromatiques fraîches car en 30 minutes, il est possible d'extraire la même quantité d'huile essentielle qu'en 270 minutes d'hydrodistillation. En revanche, pour les végétaux sous forme de graines sèches, l'HD reste plus performante en terme de rendement.

▶ D'un point de vue qualitatif, l'ESSAM est incontestablement une méthode de choix. Les huiles essentielles obtenues par ESSAM sont, dans tous les cas, beaucoup plus riches en composés oxygénés, composés nettement plus valorisables sur le plan olfactif. En effet, dans le cas des huiles essentielles obtenues par ESSAM, les composés majoritaires sont généralement des composés oxygénés présentant un point d'ébullition élevé, alors que dans le cas des huiles essentielles hydrodistillées, ces composés majoritaires sont des monoterpènes non oxygénés, présentant un point d'ébullition beaucoup plus faible. Il semblerait que ce soit les composés oxygénés, possédant, un point d'ébullition élevé, qui distillent les premiers du

fait de leur solubilité plus élevée dans l'eau. C'est pour cette raison que dans les huiles extraites plus rapidement par micro-ondes, cette fraction de produits oxygénés est nettement prépondérante par rapport aux terpènes non oxygénés.

▶ L'observation des végétaux au Microscope Electronique à Balayage avant et après extraction, a souligné des différences en terme de comportement de la matrice végétale selon qu'elle est soumise à une extraction assistée par micro-ondes ou à une hydrodistillation. Nous avons, en effet, pu constater une différence au niveau des glandes à huile essentielle : les micro-ondes semblent détruire totalement ces cellules alors que par un chauffage classique lors d'une hydrodistillation le végétal est moins détérioré. Nous avons donc pu conclure à l'existence d'un phénomène spécifique à l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes au niveau du comportement des glandes et canaux sécréteurs d'huile essentielle des végétaux étudiés.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail a permis de vérifier les hypothèses avancées par Von Rechenberg en 1910 et corroborées par A. Koedam en 1982. En effet, selon cet auteur, la température d'ébullition des molécules n'explique pas à elle seule le phénomène de distillation. La solubilité des composés dans l'eau serait non négligeable voire déterminante pour leur distillation. C'est ainsi que des composés oxygénés plus polaires et plus solubles dans l'eau seraient distillés prioritairement aux hydrocarbures terpéniques dont la température d'ébullition est pourtant plus faible.

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes présente de nombreux avantages pour l'obtention d'huiles essentielles de qualité comparée aux méthodes traditionnelles souvent longues et fastidieuses. La rapidité d'exécution, la spécificité du chauffage micro-ondes, l'économie d'énergie, la simplicité de mise en œuvre sont les principaux atouts de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes. De plus, la singularité des profils aromatiques des huiles essentielles obtenues par l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes offre aux parfumeurs et concepteurs de nouvelles fragrances et de nouvelles perspectives de création grâce à une palette de senteurs encore plus large.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. *Matières premières végétales*

☆ Les épices

Les quatre épices étudiées ont été achetées dans un magasin de Saint-Denis de La Réunion.:

L'origine de chacune des épices est la suivante :

Ajowan : Inde

Anis étoilé : Chine

Cardamome : Guatémala

Cumin : Inde

☆ Les plantes aromatiques

Le basilic, la menthe des jardins et le thym ont été achetés au marché du Chaudron de Saint-Denis de La Réunion.

L'exploitation agricole d'où proviennent ces trois plantes aromatiques est située sur la commune de Sainte-Marie au nord de l'île de La Réunion (21°S, 55°E). Les terrains agricoles sont situés dans les hauteurs de Sainte-Marie, zone relativement humide de l'île.

L'identification botanique de ces trois espèces végétales a été réalisée par le Professeur Jacques Figier, du Laboratoire de Biologie Végétale de l'Université de La Réunion.

☞ L'ensemble des espèces végétales étudiées lors de ce travail, soit les trois plantes aromatiques et les quatre épices ont fait l'objet d'une description détaillée dans le premier et deuxième chapitre de la troisième partie de ce manuscrit.

2. *Extraction des huiles essentielles*

☆ L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (ESSAM)

Schéma du montage de l'ESSAM

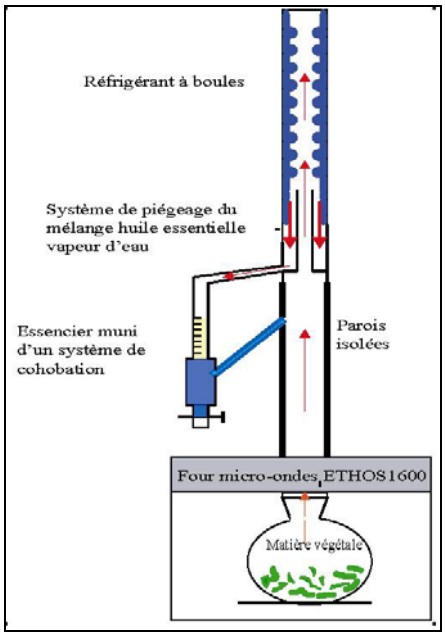


Figure a : Schéma du montage de l'ESSAM.

Le four à micro-ondes

Les extractions sans solvant assistées par micro-ondes ont été réalisées dans un four micro-ondes de laboratoire Milestone Ethos 1600 dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Cavité multimode, recouverte de PTFE : 35 cm X 35 cm X 35 cm
- Fréquence de 2450 MHz
- 2 magnétrons délivrant une puissance maximale de 1000 W par incrément de 10 W
- Logiciel de contrôle : « easy-Wave »
- Température relevée par un thermocouple de type ATC-300 et/ou par une sonde infra-rouge interne à la cavité.

☞ Une photographie du four micro-onde ainsi que du montage de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes sont présentés dans la deuxième partie de ce manuscrit.

Conditions opératoires de l'ESSAM

Tableau A : Conditions opératoires de l'ESSAM.

Type de végétaux	Plantes aromatiques « fraiches »	Epices « sèches »
Masse initiale (g)	250	250 /150
Etapes de réhumidification	Aucune	1h dans 2L eau - Filtration
Réacteur	De type ballon, contenance de 2L	
Puissance MO (W)	500	750
Durée totale de l'extraction (min)	30	60
Séparation	Par simple décantation sans ajout de solvant	
Séchage	Sur MgSO4 anhydre	
Pesée	Sur balance de précision : AdventurerTM OHAUX	
Rendement (%)	Masse d'huile essentielle / Masse de matière végétale initiale	
Conservation	A l'abri de la lumière, à une température de 4°C	
Analyse	CG/SM	

☞ Les modes opératoires sont détaillés dans le chapitre I de la troisième partie.

☆ L'extraction par Hydrodistillation (HD)

Schéma du montage de l'HD

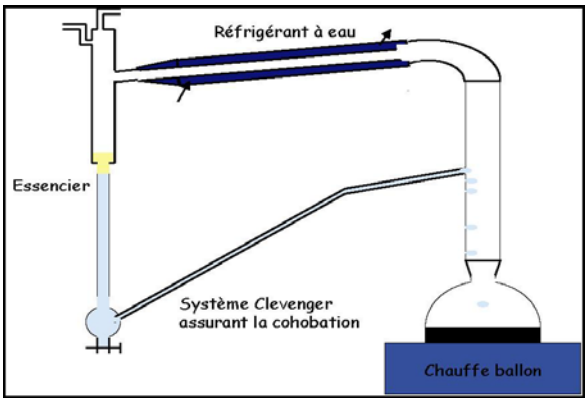


Figure b : Schéma du montage de l'HD.

Conditions opératoires de l'HD

Tableau B : Conditions opératoires de l'HD.

Type de végétaux	Plantes aromatiques « fraiches »	Epices « sèches »
Masse initiale (g)	500	
Quantité d'eau (L)	6	
Réacteur	De type ballon, contenance de 10L	
Chauffage	Chauffe ballon électrique de puissance 1000 W	
Durée totale de l'extraction (min)	270	
Séparation	Par simple décantation sans ajout de solvant	
Séchage	Sur MgSO4 anhydre (Maximum 1% d'eau - SDS)	
Pesée	Sur balance de précision : AdventurerTM OHAUX	
Rendement (%)	Masse d'huile essentielle / Masse de matière végétale initiale	
Conservation	A l'abri de la lumière, à une température de 4°C	
Analyse	CG/SM	

☞ Les modes opératoires sont détaillés dans le chapitre I de la troisième partie.

3. *Analyse par Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse*

Chaque huile essentielle a été analysée par un chromatographe Hewlett Packard 5890 équipé d'une colonne capillaire et couplé à un spectromètre de masse Hewlett Packard 5971.

Tableau C : Conditions opératoires des analyses en CG/SM.

Paramètres	**Plantes aromatiques « fraîches »**	**Epices « sèches »**
Courant d'ionisation	70 eV	70 eV
Colonne capillaire	SBP5™	SBP5™
longueur	60 m	60 m
diamètre interne	0,32 mm	0,32 mm
épaisseur de phase	1 µm	1 µm
Gaz vecteur	Hélium	Hélium
débit	0,7 mL/min	1 mL/min
pression en tête de colonne	130 mbar	356 mbar
Température de l'injecteur	250°C	250°C
Pas de programmation du four	1°C/min de 60°C à 130°C 2°C/min de 130°C à 200°C 4°C/min de 200°C à 250°C 40 min à 250°C	4°C/min de 60 à 200°C 30 min à 200°C
Concentration des échantillons	pur	pur
Quantité injectée	0,1 µL	0,1 µL
Mode d'injection	split 1 :20	split 1 :20

☆ Préparation de la table d'alcanes

Solution à 5% dans le pentane des *n*-alcanes de C_8 à C_{26} : Aldrich et Fluka Chemica.

Soit 0,1g de chaque : 0,1 x 10 = 1g dans 20 mL de pentane, conservée au réfrigérateur.

Cette table d'alcanes a été utilisée pour le calcul des indices de rétention relatifs des composés identifiés dans les huiles essentielles.

☆ Préparation des étalons

Solutions à 5% (soit 0,1g de chaque dans 2 mL) dans le pentane des 5 étalons de références ont été injectés :

Limonène : CAS#555-10-2 ; pur à 98% - Fluka Chemica

Eugénol : CAS#97-53-0 ; pur à 99% - LABOSI

γ-Terpinène : CAS#99-85-4 ; pur à 95% - Fluka Chemica

Linalol : CAS#78-70-6 ; pur à 97% - Fluka Chemica

Acétate de linalyle : CAS#115-95-7 ; Fluka Chemica

Ces étalons ont été utilisés pour la quantification des composés identifiés dans les huiles essentielles.

4. *Détermination des mesures des constantes physico-chimiques*

☆ Mesure de la densité selon la norme NF T 75-111

A l'aide d'un pycnomètre de volume : 5 mL à la température : 20°C

☆ Mesure de l'indice de réfraction selon la norme NF T 75-112

A l'aide d'un réfractomètre d'Abbe Prisma – CETI Convex

☆ Mesure du pouvoir rotatoire : NF T 75-113

A l'aide d'un polarimètre ADP 220 Bellinghan + Stanley Ltd

☆ Mesure de la miscibilité à l'éthanol par la norme NF T 75-101

La miscibilité des huiles essentielles de cardamome a été déterminée dans de l'éthanol pur à 70%.

La miscibilité des huiles essentielles d'ajowan et de cumin a été déterminée dans de l'éthanol pur à 80%.

La miscibilité des huiles essentielles d'anis étoilé a été déterminée dans de l'éthanol pur à 90%.

Ces trois solutions d'éthanol ont été préparées à partir d'éthanol absolu, pur à 99% - RP Normapur A.R. Prolabo.

5. *Analyse en Microscopie Electronique à Balayage*

Les surfaces foliaires de la menthe des jardins et des coupes transversales des graines de cardamome ont fait l'objet d'une observation au Microscope Electronique à Balayage.

☆ Préparation des échantillons

Les échantillons végétaux obtenus avant et après traitement par chauffage micro-ondes et chauffage traditionnels ont été lyophilisés afin d'éliminer toute trace d'eau et de conserver le végétal en état en vue des analyses futures.

Le lyophilisateur utilisé est le : Freezmobile 6XL, VIRTIS, dans les conditions suivantes :

- Condenseur : -70°C
- Pression : 80mtorr

☆ Analyse des échantillons :

Les échantillons végétaux obtenus suites aux expériences réalisées au LCSNSA de l'Université de La Réunion ont été analysés par Microscopie Electronique à Balayage au département de Géologie de l'Université de Stellenbosch.

Le microscope électronique à balayage : TOPCON ABT60 a été utilisé dans les conditions opératoires suivantes :

Sous vide d'air

Tension d'accélération : 15 kV

Taille du spot : 5

Distance de travail : 15 mm

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Natural essential oils : extraction processes and applications to some major oils.
B. Meyer-Warnod, ***Perfumer & Flavorist***, 1984, **9**, 93-103.

2. Normes AFNOR
Recueil des normes françaises. Huiles essentielles. AFNOR, Paris, 1992.

3. Pharmacopée Européenne 1
Conseil de l'Europe, Maisonneuve S.A. Editions, Sainte Ruffine, 1996.

4. Apparatus for volatile oil determination, Description of New Type
J.F.Clevenger, ***American Perfumer & Essential Oil Review***, 1928, 467-503.

5. Hydrodistillation des huiles essentielles – Théorie et applications.
E. Bocchio, ***Parfums, Cosmétiques, Arômes***, 1985, **63**, 61-62.

6. Les économies d'énergie dans les techniques de production des huiles essentielles.
G. Tournaire, ***Parfums, Cosmétiques, Arômes***, 1980, **35**, 43-46.

7. Huile essentielle de Céleri – Turbo-extraction industrielle.
F. Périneau, H.Ziouani, M. Delmas, A. Gaset, G. Lévy, ***Parfums, Cosmétiques, Arômes***, 1989/1990, **90**, 85-92.

8. Production d'huile essentielle de. Badiane de Chine par turbo-distillateur.
J.Q. Cu, H. Ziouani, J.P. Martel, F. Périneau, ***Parfums, Cosmétiques, Arômes***, 1990, **93**, 67-74

9. The genus Citrus.
G. Dugo, A. Di Giacomo, Taylor & Francis Publishing, London, 2002.

10. Actifs et additifs en cosmétologie.
M.C. Martini, M. Seiller, Editions Tec & Doc, Paris, 1999.

11. Isolement de l'huile essentielle de rose par distillation sèche.
S.Kapetanovic, S. Djugumovic, R. Ramic, ***Parfums, Cosmétiques et Arômes***, 1984, **56**, 77-78.

12. Gas Chromatographic evidence for the occurence of hop oil in beer.
G.B. Nickerson, S.T. Lickens, ***Journal of Chromatography***, 1966, **21**, 1-3.

13. Comparison of different extraction methods: steam distillation, simultaneous distillation and extraction and headspace co-distillation, used for the analysis the volatile components in aged flue-cured tobacco leaves.
F. Peng, L. Sheng, B. Liu, H. Tong, S. Liu, ***Journal of Chromatography A***, 2004, **1040**, 1-17.

14. Determination of estragole, safrole and eugenol methyl ether in food products.
F. Siano, C. Ghizzoni, F. Giofriddo, E. Colombo, L. Servillo, D. Castaldo, ***Food Chemistry***, 2003, **81**, 469-475.

15. Simultaneous distillation-extraction under static vacuum : isolation of volatile compounds at room temperature.
L. Maignal, P. Pibarot, G. Bonetti, A. Chaintreau, J.P. Marion, ***Journal of Chromatography A***, 1992, **606**, 87-94.

16. Essential oil composition and antimicrobial activity of *Origanum marjorana* L. Extracts obtained with ethyl alcohol and supercritical carbon dioxide.
E. Vagi, B. Simandi, A. Suhajda, E. Hethelyi, ***Food research international***, 2005, **38**, 51-57.

17. Expedient Soxhlet extraction of resorcinolic lipids from wheat grains
R. Zarnowski, Y. Suzuki, ***Journal of Food Composition and analysis***, 2004, **17**, 649-663.

18. Focused microwave-assisted Soxhlet extraction : devices and applications
J.L. Luque-Garcia, M.D. Luque de Castro, ***Talanta***, 2004, **64**, 571-577.

19. Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: an expeditive approach for solid sample treatment. Application to the extraction of total fat from oleaginous seeds.
J.L. Luque-Garcia, M.D. Luque de Castro, ***Journal of Chromatography A***, 2004, **1034**, 237-242.

20. A novel sample preparation method for chromatography.
K. Ganzler, A. Salgo, K. Valko, ***Journal of Chromatography A***, 1986, **371**, 299-306.

21. Microwave extraction: a novel sample preparation method for chromatography.
Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
D. Lane, S.W.D. Jenkins, Chemical Characterisation Carcinogenic 9th International Symposium, 1986, 437-449.

22. Microwave assisted process for extraction and apparatus therefore.
J.R.J. Paré, Brevet canadien, CA 2055390, 1992.

23. Procédé et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes.
P. Mengal, B. Mompon, ***Brevet international***, WO 94/26853, 1994.

24. Industrial Microwave Heating.
A.C. Metaxas, R.J. Meredith, Peter Peregrinus Ltd., London, 1983.

25. Foundations and Industrial Applications of Microwaves and Radio Frequency Fields.
G. Roussy, J.A. Pearce, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1995.

26. Microwave assisted extraction of organic compounds.
M. Lettelier, H. Budzinski, ***Analusis***, 1999, **27**, 259-271.

27. Focused micro-wave Soxhlet extraction: a convincing alternative for total isolation from bakery products.
F. Priego-Capote, M.D. Luque de Castro, ***Talanta***, 2005, **65**, 81-86.

28. Extraction de produits naturels assistée par micro-ondes.
J.R.J. Paré, M. Sigouin, J. Lapointe, ***Brevet européen***, EP 398798, 1990.

29. Microwave oven extraction of an essential oil.
A.A. Craveiro, F.J.A. Matos, J.W. Alencar, M.M. Plumel, ***Flavour and Fragrance Journal***, 1989, **4**, 43-44.

30. Procédé et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes.
P. Mengal, B. Mompon. ***Brevet Européen***, EP 698 076 B1, 1996.

31. Extraction high-tech pour notes fraîches.
P.Toursel***, Process***, 1997, **1128**, 38-41.

32. VMHD : extraction d'huile essentielle par micro-ondes.
P.Mengal, D. Behn, M. Bellido Gil, B. Monpon, ***Parfums, Cosmétiques, Aromes***, 1993, **114**, 66-67.

33. Analysis of volatile secondary metabolites from Colombian *Xylopia aromatica* (Lamarck) by different extraction and headspace methods and gas chromatography.
E.E. Stashenko, B. E. Jaramillo, J.R. Martinez, ***Journal of Chromatography A***, 2004, **1025**, 105-113.

34. Comparison of different extraction methods for the analysis of volatile secondary metabolites of *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown, grown in Colombia, and evaluation of its in vitro antioxidant activity.
E.E. Stashenko, B. E. Jaramillo, J.R. Martinez, ***Journal of chromatography A***, 2004, **1025**, 93-103.

35. Microwave assisted natural product extraction.
J.R.J. Paré, M. Sigouin, J. Lapointe, ***Brevet américain***, US 5 002 784, 1991.

36. Microwave extraction of volatile oils.
J.R.J. Paré, ***Brevet américain***, US 5 338 557, 1994.

37. Huiles essentielles et extraits micro-ondes.
F.I. Jean, G.J. Collin, D. Lord, ***Parfumer & Flavorist***, 1992, **17**, 35-41.

38. Essential oil of Tansy (*Tanacetum vulgare* L.) of Canadian Origin.
G.J. Collin, H. Deslauriers, N. Pageau, M. Gagnon, ***Journal of Essential Oil Research***, 1993, **5**, 629-638.

39. Kinetics of microwave extraction of Rosemary leaves in hexane, ethanol, and a hexane+ethanol mixture.
S.S. Chen, M. Spiro, ***Flavour and Fragrance Journal***, 1995, **10**, 101-112.

40. Kinetics of isothermal and microwave extraction of essential oil constituents of peppermint leaves into several solvent systems.
M. Spiro, S.S. Chen, ***Flavour and Fragrance Journal***, 1995, **10**, 259-272.

41. Chemical variation during daytime of constituents of the essential oil of *Ocimum gratissimum* leaves.
M.G. de Vasconcelos Silva, A.A. Craveiro, F.J. Abreu Matos, M.I.L. Machado, J.W. Alencar, ***Fitoterapia***, 1999, **70**, 32-34.

42. Volatile constituents from leaf, inflorescence and rot oils of *Ocimum americanum* L. grown in north-eastern Brazil.
M.G. de Vaconcelos Silva, R.N. Dos Santos, F.J. Abreu Matos, M.I.L. Machado, ***Flavour Fragrance Journal***, 2003, **18**, 303-304.

43. Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation.
M.E. Lucchesi, F. Chemat, J. Smadja, ***Journal of Chromatography A***, 2004, **1043**, 323-327.

44. An original solvent free microwave extraction of essential oil from spices.
M.E. Lucchesi, F. Chemat, J. Smadja, ***Flavour and Fragrance Journal***, 2004, **19**, 134-138.

45. Chemical composition of Essential Oil and Headspace of the Quebec « Myrica baumier » Wax Myrtle (*Myrica gale* L.). Influence of Extraction Process.
Bélanger, L. Dextraze, M.J. Isnardi, J.C. Chalchat, R. Ph. Garry, G. Collin, ***Journal of Essential Oil Research***, 1997, **9**, 657-662.

46. Influence of solvent, matrix dielectric properties, and applied power on the liquid-phase microwave-assisted processes (MAP^{TM}) extraction of ginger (*Zingiber officinale*).
M.J. Alfaro, J.M.R. Bélanger, F. C. Padilla, J.R.J. Paré, ***Food Research International***, 2003, **36**, 499-504.

47. The Art of Distillation.
J. French, Richard Cotes Editions, London, 1651.

48. Perfume and Flavor Chemicals.
S. Arctender, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, 1994.

49. Instrumental methods in food analysis.
J.R.J. Paré, J.M.R. Bélanger, Elsevier, Amsterdam **1997**.

50. PhysChem – Boiling Point Calculator 7.0.
Advanced Chemistry Development,Toronto, **2004.**

51. Theorie der gewinnung und trennung der ätherischen öle.Selbstverlag.
C. Von Rechenberg, Von Schimmel & Co, Berlin, **1910.**

52. Aromatic plants : Basic and Applied Aspects.
N. Margaris, A. Koedam, D. Vokou. Martinus Nijhoff publishers, The Hague, **1982**.

LISTE DES ABREVIATIONS, DES FIGURES, DES PHOTOGRAPHIES ET DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

Å	Angström
CA	Canadien
cm	centimètre
DSAM	distillation sèche assistée par micro-ondes
EP	europeen patent
ESAM	extraction par solvant assistée par micro-ondes
ESSAM	extraction sans solvant assistée par micro-ondes
EV	entraînement à la vapeur d'eau
g	gramme
GHz	giga Hertz
h	heure
HE	huile essentielle
HD	hydrodistillation
HDiff	hydrodiffusion
Kg	kilogramme
kV	kilovolts
L	litre
M	million
m	mètre
MAE	« microwave assisted extraction »
MAP	« microwave assisted process »
mat.	matière
MEB	microscope électronique à balayage
MHz	méga Hertz
mbar	millibar
mtorr	millitorr
min.	minute
mL	millilitre
mm	millimètre
mmol	millimole
MO	micro-ondes
nm	nanomètre
P	pression
Patm	pression atmosphérique
Rdmt	rendement
s	seconde
SFME	**«** solvent free microwave extraction »
US	« United States »
VMHD	« vacuum microwave hydro distillation »
W	Watt
µm	micromètre
µmol	micromole

LISTE DES FIGURES

Pages

Première partie

Les techniques d'extraction des huiles essentielles et des extraits aromatiques

Figure I.1 :	Entraînement à la vapeur d'eau ascendante et descendante.	17
Figure I.2 :	L'hydrodistillation traditionnelle.	18
Figure I.3 :	L'extraction « in line ».	20
Figure I.4 :	Schéma de préparation de l'extrait de rose en Herzégovine.	21
Figure I.5 :	Les différents types d'extraction par solvants volatils.	23
Figure I.6 :	Le spectre électromagnétique.	26
Figure I.7 :	Schéma d'un four micro-ondes monomode (A) et multimode (B).	27
Figure I.8 :	Transferts thermiques sous les deux modes de chauffage.	28
Figure I.9 :	Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation micro-ondes.	29
Figure I.10 :	L'extraction par solvant assisté par micro-ondes.	31
Figure I.11 :	Entraînement à l'air assisté par micro-ondes.	32
Figure I.12 :	Evolution des principaux paramètres du procédé VMHD en fonction du temps.	33
Figure I.13 :	Hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite (VMHD).	33

Deuxième partie

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes : Conception – Mise au point.

Figure II.1 :	Les étapes de l'obtention d'une huile essentielle.	52
Figure II.2 :	Premier prototype d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.	55
Figure II.3 :	Deuxième prototype d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.	57
Figure II.4 :	Troisième prototype de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.	59
Figure II.5 :	Principe de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.	60

Troisième partie

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes
Application à l'extraction des huiles essentielles

Figure III.1 :	Schéma du montage de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.	70
Figure III.2 :	Schéma du montage d'hydrodistillation.	72
Figure III.3 :	Température au sein du réacteur durant l'ESSAM et l'HDde la menthe des jardins.	74

Figure III.4 : Proportion de la fraction oxygénée au sein des trois huiles essentielles du basilic, de la menthe des jardins et du thym. 77
Figure III.5 : Comparaison des chromatogrammes de l'huile essentielle de basilic obtenue par ESSAM et HD. 79
Figure III.6 : Comparaison des chromatogrammes de l'huile essentielle de menthe des jardins obtenue par ESSAM et HD. 80
Figure III.7 : Comparaison des chromatogrammes de l'huile essentielle de thym obtenue par ESSAM et HD. 81
Figure III.8 : Evolution des concentrations en limonène et carvone contenus dans l'huile essentielle de menthe des jardins extraites par ESSAM et HD 83
Figure III.9 : Evolution de la température au sein du réacteur au cours du temps pour l'ESSAM et l'HD de l'huile essentielle de cardamome. 95
Figure III.10 : Comparaison des chromatogrammes de l'huile essentielle de cardamome obtenue par ESSAM et HD. 100
Figure III.11 : Comparaison des chromatogrammes de l'huile essentielle d'anis étoilé obtenue par ESSAM et HD. 101
Figure III.12 : Comparaison des chromatogrammes de l'huile essentielle de cumin obtenue par ESSAM et HD. 102
Figure III.13 : Comparaison des chromatogrammes de l'huile essentielle d'ajowan obtenue par ESSAM et HD. 103
Figure III.14 : Proportion de la fraction oxygénée au sein des huiles essentielles des quatre épices étudiées. 105
Figure III.15 : Cinétique de l'extraction de l'huile essentielle de cardamome. 107
Figure III.16 : Evolution des concentrations des trois composés majoritaires des huiles essentielles de cardamome. 110

Partie expérimentale

Figure a : Schéma du montage de l'ESSAM. 126
Figure b : Schéma du montage de l'HD. 128

LISTE DES PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES

Pages

Deuxième partie

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes : Conception – Mise au point.

Planche II.1 :	Montage de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes	61
Planche II.2 :	Détails du montage d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes	62

Troisième partie

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes
Application à l'extraction des huiles essentielles

Planche III.1 :	Feuillage de la menthe des jardins observé au microscope électronique à balayage avant et après extraction (ESSAM et HD)	85
Planche III.2 :	Graines de cardamome observées au microscope électronique à balayage avant et après extraction (ESSAM et HD)	112

Partie expérimentale

Planche A :	Le Microscope Electronique à Balayage	132

LISTE DES TABLEAUX

Pages

Première partie

Les techniques d'extraction des huiles essentielles et des extraits aromatiques

Tableau I.I :	Brevets sur l'extraction assistée par micro-ondes de produits naturels.	35
Tableau I.II :	Recensement des plantes soumises à une extraction assistée par micro-ondes.	37

Deuxième partie

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes : Conception – Mise au point.

Tableau II.I :	Résultats obtenus à partir du deuxième prototype.	56
Tableau II.II :	Résultats obtenus à partir du troisième prototype.	58

Troisième partie

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes
Application à l'extraction des huiles essentielles

Tableau III.I :	Les trois plantes aromatiques étudiées.	66
Tableau III.II :	Détails des paramètres de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.	71
Tableau III.III :	Rendements en huile essentielle de l'ESSAM et de l'HD des trois plantes aromatiques fraîches.	73
Tableau III.IV :	Composition des trois huiles essentielles de plantes aromatiques obtenues par ESSAM et HD.	76
Tableau III.V :	Notes olfactives des composés majoritaires des huiles essentielles des trois plantes aromatiques.	75
Tableau III.VI :	Les quatre épices étudiées.	87
Tableau III.VII	Détails des paramètres de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.	92
Tableau III.VIII :	Durées et rendements de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes et de l'hydrodistillation des quatre épices.	96
Tableau III.IX :	Composition chimique des quatre huiles essentielles issues d'ESSAM et d'HD.	99
Tableau III.X :	Constantes physico-chimiques des quatre huiles essentielles obtenues par ESSAM et HD.	106
Tableau III.XI :	Composés majoritaires des huiles essentielles de trois plantes aromatiques.	114
Tableau III.XII :	Composés majoritaires des huiles essentielles d'ajowan et de cumin.	115
Tableau III.XIII :	Composés majoritaires des huiles essentielles d'anis étoilé et de cardamome.	116
Tableau III.XIV :	Caractéristiques des composés majoritaires de l'huile essentielle de la menthe des jardins extraite par ESSAM et HD.	117

Partie Expérimentale

Tableau A :	Conditions opératoires de l'ESSAM.	127
Tableau B :	Conditions opératoires de l'HD.	128
Tableau C :	Conditions opératoires des analyses en CG/SM.	129