



**HAL**  
open science

# Vapo-diffusion assistée par micro-ondes : conception, optimisation et application

Asma Farhat

► **To cite this version:**

Asma Farhat. Vapo-diffusion assistée par micro-ondes : conception, optimisation et application. Autre. Université d'Avignon; École nationale d'ingénieurs de Gabès (Tunisie), 2010. Français. NNT : 2010AVIG0240 . tel-00547809v2

**HAL Id: tel-00547809**

**<https://theses.hal.science/tel-00547809v2>**

Submitted on 17 Dec 2010

**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.



ACADEMIE D'AIX-MARSEILLE  
UNIVERSITE D'AVIGNON ET DES PAYS DE VAUCLUSE  
Ecole doctorale ED 306, Sciences des procédés, sciences des aliments



UNIVERSITÉ DE GABÈS  
ÉCOLE NATIONALE D'INGÉNIEURS DE GABÈS

---

## THESE

Présentée pour obtenir le grade de Docteur en Sciences de  
L'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse & L'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès

**SPECIALITE : Sciences des Procédés, Sciences des Aliments**

# Vapo-Diffusion assistée par Micro-ondes : Conception, Optimisation et Application

par

**Asma FARHAT**

**Soutenu le 5 Novembre 2010**

**Gérard VILAREM**

Ingénieur de recherches, Institut National Polytechnique de Toulouse

**Xavier FERNANDEZ**

Maître de Conférences, Université de Nice

**Mehrez ROMDHANE,**

Professeur des Universités, Université de Gabès-Tunisie

**Olivier DANGLES**

Professeur des Universités, Université d'Avignon

**Farid CHEMAT**

Professeur des Universités, Université d'Avignon

**Anne Sylvie FABIANO-TIXIER,**

Maître de Conférences, Université d'Avignon

## Avant-propos

Une partie des travaux relatés dans ce manuscrit de thèse a donné lieu à la publication de deux articles scientifiques dans des journaux internationaux à comité de lecture. Ces travaux ont également été valorisés scientifiquement par deux communications par affiche.

- **Publications scientifiques dans des revues à comité de lecture**

1. *Journal of Food Chemistry (acceptée)*

Microwave steam diffusion for extraction of essential oil from orange peel: Kinetic data, extract's global yield and mechanism

**A. Farhat**, A-S. Fabiano-Tixier, M. El Maataoui, J-F. Maingonnat, M. Romdhane, F. Chemat

2. *Journal of Chromatography A* 1216 (2009) 5077-5085

Eco-friendly and cleaner process for isolation of essential oil using microwave energy

Experimental and theoretical study

**A. Farhat**, A-S. Fabiano-Tixier, M. Romdhane, F. Chemat

3. *Journal of Chromatography A (acceptée)*

A surprising method for green extraction of essential oil from caraway seeds: Microwave dry-diffusion and Gravity

**A. Farhat**, A-S. Fabiano-Tixier, M. Romdhane, F. Chemat

- **Communications par affiche**

1. *Third international Symposium on Medicinal and Aromatic Plants (SIPAM), March 26-28 (2009), Djerba, Tunisia.*

An original microwave steam diffusion for extraction of essential oil from oranges peels:

-Experimental and theoretical study-

**A. Farhat**, M. Romdhane, F. Chemat

2. *4th Franco-Italian Chemistry Journey, April 26-27th (2010), Genova, Italy*

Microwave Steam Diffusion (MSDf): New and green process for extraction of essential oils

**A. Farhat**, A-S. Fabiano-Tixier, M. Romdhane, F. Chemat

# Table des matières

	<b>Page</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre 1.</b> Extraction assistée par micro-ondes : Analyse bibliographique.....	<b>3</b>
I.1. L'énergie micro-ondes: 'clé pour maîtriser les procédés d'extraction'.....	<b>4</b>
I.1.1. Les micro-ondes dans le spectre électromagnétique.....	<b>4</b>
I.1.2. Mécanisme de chauffage micro-onde : 'Interaction onde – matière'.....	<b>5</b>
I.1.3. Le four à micro-ondes.....	<b>10</b>
I.1.4. Spécificité du chauffage micro-onde.....	<b>12</b>
I.2. Procédés conventionnels d'extraction des huiles essentielles.....	<b>13</b>
I.2.1. Les huiles essentielles.....	<b>13</b>
I.2.2. Distillation par entraînement à la vapeur.....	<b>16</b>
I.2.3. Hydrodistillation.....	<b>18</b>
I.2.4. Expression à froid.....	<b>19</b>
I.3. Procédés d'extraction des huiles essentielles assistée par micro-ondes.....	<b>20</b>
I.3.1. Entraînement à l'air assisté par micro-ondes « Compressed Air Microwave Distillation (CAMD) ».....	<b>20</b>
I.3.2. Hydrodistillation par micro-ondes sous vide pulsé « Vacuum Microwave Hydrodistillation (VMHD) ».....	<b>21</b>
I.3.3. Hydrodistillation assistée par micro-ondes « Microwave Assisted Hydrodistillation (MAHD) ».....	<b>23</b>
I.3.4. Extraction sans solvant assistée par micro-ondes « Solvent Free Microwave Extraction (SFME) ».....	<b>25</b>
I.3.5. Extraction sans solvant améliorée assistée par micro-ondes « Improved Solvent- Free Microwave Extraction (Improved SFME) ».....	<b>28</b>
I.3.6. Hydrodiffusion assisté par micro-ondes et gravité « Microwave Hydrodiffusion and Gravity (MHG) ».....	<b>30</b>
I.3.7. Entraînement à la vapeur assisté sous micro-ondes « Microwave Steam Distillation (MSD) ».....	<b>32</b>
I.3.8. Vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes « Microwave Steam Diffusion	<b>33</b>

(MSDf) ».....	
I.4. Compréhension de l'extraction des huiles essentielles assistée par micro-ondes.....	34
I.4.1. Mécanisme de l'extraction des huiles essentielles par micro-ondes.....	34
I.4.2. Facteurs influençant l'extraction des huiles essentielles par micro-ondes.....	37
I.4.2.1. Temps l'extraction.....	37
I.4.2.2. Effet thermique des micro-ondes.....	38
I.4.2.3. Puissance micro-ondes.....	39
I.4.2.4. Solide végétal.....	39
<b>Chapitre 2. Vapo-diffusion assistée par micro-ondes (MSDf): Conception, optimisation</b>	<b>40</b>
<b>et application aux coproduits d'orange.....</b>	
II.1. Partie expérimentale.....	42
II.1.1. L'orange.....	42
II.1.1.1. Description.....	42
II.1.1.2. Composition chimique et structure morphologique de l'orange.....	42
II.1.1.3. Les coproduits de l'orange.....	43
II.1.1.4. Valorisation des huiles essentielles de l'orange.....	44
II.1.2. Analyse par Chromatographie en phase Gazeuse (CG) et Chromatographie en	45
phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CG/SM).....	
II.1.3. La Microscopie Optique.....	47
II.1.4. Méthodologie des plans d'expérience.....	47
II.1.5. Conduite de la vapo-diffusion (SDf).....	50
II.1.6. Conception de la vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes (MSDf).....	51
II.1.6.1. Origine de la vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes (MSDf).....	51
II.1.6.2. Principe de la vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes (MSDf).....	51
II.1.6.3. Montage : prototype laboratoire.....	52
II.1.6.4. Protocole et procédure d'extraction.....	52
II.2. Résultats et discussions.....	54
II.2.1. Optimisation.....	54
II.2.1.1. Identification et choix des paramètres.....	54
II.2.1.2. Analyse de résultats.....	55
II.2.1.2.1. Modèle mathématique.....	55
II.2.1.2.2. Analyse de la variance.....	56

II.2.1.3. Conditions optimales.....	58
II.2.2. Cinétique d'extraction.....	59
II.2.3. Analyse de la composition chimique de l'huile essentielle de l'orange.....	60
II.2.4 Analyse cyto-histologique de l'orange par Microscopie Optique.....	62
II.2.5. Effet de la température.....	65
II.2.6. Modélisation des données cinétiques.....	66
II.2.6.1. Bilan matière sur les huiles essentielles.....	67
II.2.6.2. Cinétique de transfert de matière.....	68
II.2.6.3. Résultats de la modélisation.....	69
II.2.7. Compréhension des phénomènes mis en jeu et mécanisme de l'extraction par MSDf.....	71
II.2.8. Coût, énergie et impact environnemental.....	73
<b>Chapitre 3. Vapo-diffusion assistée par micro-ondes (MSDf): application aux fleurs de la lavande.....</b>	<b>75</b>
III.1. Partie expérimentale .....	76
III.1.1. La lavande et l'industrie de la distillation.....	76
III.1.1.1. Description.....	76
III.1.1.2. Huile essentielle de la fleur de lavande.....	76
III.1.1.2.1. Structure morphologique de la fleur de lavande.....	76
III.1.1.2.2. Mode d'obtention.....	77
III.1.1.3. Composition chimique.....	78
III.1.2. Analyse par Chromatographie en phase Gazeuse (CG) et Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CG/SM).....	78
III.1.3. La Microscopie Optique.....	80
III.1.4. Conduite de la vapo-diffusion (SDf).....	80
III.1.5. Conduite de la vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes (MSDf).....	80
III.2. Résultats et discussions.....	81
III.2.1. Optimisation.....	81
III.2.1.1. Débit de vapeur d'eau.....	81
III.2.1.2. Puissance micro-ondes.....	84
III.2.2 Cinétique d'extraction.....	85
III.2.3. Composition chimique.....	87

III.2.4. Analyse de la morphologie des calices des fleurs de lavande .....	89
III.2.5. Modélisation des données cinétiques.....	91
III.2.6. Coût, énergie et impact environnemental.....	93
<b>Chapitre 4. Diffusion a sec générée par micro-ondes (MDG): Nouvelles perspectives</b>	<b>95</b>
pour l'extraction des huiles essentielles.....	
IV.1. Partie expérimentale.....	96
IV.1.1. Le carvi.....	96
IV.1.1.1. Description.....	96
IV.1.1.2. Composition chimique et structure morphologique de la graine du carvi...	96
IV.1.1.3. Utilisation des grains de carvi.....	97
IV.1.2. Analyse par Chromatographie en phase Gazeuse (CG) et Chromatographie en	97
phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CG/SM).....	
IV.1.3. La Microscopie Optique.....	99
IV.1.4. Conduite de l'hydrodistillation (HD).....	99
IV.1.5. Conception de la diffusion a sec générée par micro-ondes (MDG).....	100
IV.2. Résultats et discussions .....	102
IV.2.1. Optimisation.....	102
IV.2.2. Cinétique d'extraction.....	103
IV.2.3. Composition chimique.....	105
IV.2.4. Effet de la technique d'extraction sur la morphologie de la gaine de carvi.....	107
IV.2.5. Effet de la température.....	108
IV.2.6. Mécanisme de l'extraction par MDG.....	109
IV.2.7. Coût, énergie et impact environnemental.....	111
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>112</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>114</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>124</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>127</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>129</b>

## Introduction générale

Des nos jours, l'extraction des huiles essentielles et des arômes, pour les industries de la cosmétique, de la parfumerie et de l'agroalimentaire, est réalisée via deux grandes techniques : la distillation azéotrope et l'extraction par solvant. Ces méthodes traditionnelles, éprouvées mais peu coûteuses, sont aujourd'hui remises en cause. Elles sont extrêmement consommatrices en énergie et en solvant. Ces derniers, généralement issus du pétrole, sont de plus en plus décriés pour leur impact sur la santé et l'environnement.

Parmi les technologies d'extraction les plus prometteuses, l'extraction par micro-ondes, est l'une des méthodes les plus récentes pour l'extraction de molécules d'intérêt avec un impact environnemental positif : moins d'énergie, de solvants et des eaux usées. En effet, depuis 1960, cette technologie est bien implantée dans des domaines variés comme : la synthèse organique [1,2], l'analyse des moisissures [3], l'environnement [4,5], l'agroalimentaire [6,7], le séchage [8], la médecine [9] et l'extraction [1,10]. Les premiers travaux utilisant les micro-ondes pour extraire des composés organiques ont été publiés en 1986. Depuis cette date, les micro-ondes sont de plus en plus utilisés dans le domaine de l'extraction des produits végétaux dont les trois principaux procédés sont : l'extraction par solvant assistée par micro-ondes « MAE » [11], l'hydrodistillation par micro-ondes sous vide pulsé « VMHD » [12] et l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes « MHG » [13]. Ainsi, grâce à un chauffage volumique et sélectif, la technologie de l'extraction par micro-onde paraît être une alternative intéressante puisqu'elle autorise l'utilisation réduite de solvant, des temps de traitement plus courts, des rendements plus élevés et une meilleure sélectivité.

Dans le contexte de «chimie et procédés durables », nous avons développé un nouveau système d'extraction des huiles essentielles sous micro-ondes nommé: vapo-diffusion assistée par micro-ondes ou « MSDf : microwave steam diffusion ». Le procédé repose sur le principe de l'hydrodiffusion classique utilisant les micro-ondes comme technologie d'intensification. Ce procédé apparaît comme une procédure « douce » permettant un gain de temps et d'énergie considérable.



Ce manuscrit est composé de quatre parties et a pour but de présenter la conception, la mise au point, la validation et la valorisation de ce nouveau procédé : vapo-diffusion assisté par micro-ondes « MSDf ».

- Le premier chapitre est une étude bibliographique dans laquelle nous présenterons au début la théorie du chauffage par micro-ondes ainsi que sa spécificité dans le domaine de l'extraction. Ensuite, nous décrirons les différents procédés d'extractions des huiles essentielles utilisant les techniques traditionnelles et micro-ondes.
- Le deuxième chapitre est consacré à la conception, la mise au point, l'optimisation et l'application de cette nouvelle technique à l'extraction d'huiles essentielles à partir des coproduits d'oranges. Une étude comparative entre le procédé MSDf et le procédé d'hydrodiffusion classique (SDf), sera réalisée en terme de rendement, de cinétique d'extraction et de composition chimique des huiles essentielles obtenues. Un mécanisme d'extraction sera proposé à la fin dans le but de mieux comprendre les phénomènes mis en jeux lors de l'extraction par MSDf.
- Le troisième chapitre est une validation du procédé MSDf à l'extraction d'un matériel végétal sec. Ainsi ce procédé sera utilisé et optimisé pour l'extraction de l'huile essentielle de lavande. Aussi, une étude comparative entre le procédé MSDf et le procédé d'hydrodiffusion classique (SDf), sera réalisée en terme de rendement, de cinétique d'extraction et de composition chimique des huiles essentielles obtenues.
- Le quatrième chapitre est destiné à l'étude d'une nouvelle approche pour l'extraction des huiles essentielles à partir de matrices aromatiques sèches et sans ajout de vapeur ni d'eau : Diffusion à sec générée par micro-ondes (MDG). Cette nouvelle perspective sera appliquée à l'extraction des huiles essentielles à partir des graines de carvi.

# Chapitre 1

## Extraction assistée par micro-ondes :

### Analyse bibliographique

#### **Résumé**

Ce chapitre constitue une synthèse bibliographique des différentes notions abordées tout au long de cette thèse. Dans une première partie, nous exposerons la théorie du chauffage par micro-ondes ainsi que les bases de l'électromagnétisme : nature et propagation des ondes, mécanisme de chauffage, interaction onde – matière. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée aux huiles essentielles (définition, composition chimique, mode d'obtention...) ainsi que les différents procédés d'extraction des huiles essentielles par la méthode micro-ondes et la spécificité induite par ce type d'extraction.

## I.1. L'énergie micro-ondes: 'clé pour maîtriser les procédés d'extraction'

### I.1.1. Les micro-ondes dans le spectre électromagnétique

Les micro-ondes ou hyperfréquences sont des ondes électromagnétiques non ionisantes, composées d'un champ électrique et d'un champ magnétique. Les fréquences des micro-ondes se situent dans le domaine des fréquences allant de 300 MHz à 300 GHz ce qui correspond à une longueur d'onde de 1 millimètre à 1 mètre. Elles sont donc du même ordre grandeur que les dimensions des objets qui nous entourent. La propagation des micro-ondes obéit, quelle que soit la nature du milieu, aux équations de Maxwell (Équations 1 et 2).

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{D} &= \rho && \text{loi de Coulomb} \\ \operatorname{div} \vec{B} &= 0 \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} && \text{loi de Faraday} \\ \operatorname{rot} \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} && \text{loi d'Ampere modifiée} \end{aligned} \quad (1)$$

Avec

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \sigma \cdot \vec{E} \\ \vec{D} &= \varepsilon \cdot \vec{E} \\ \vec{B} &= \mu \cdot \vec{H} \end{aligned} \quad (2)$$

Où :

E et H sont les champs électrique et magnétique (E en  $V \cdot m^{-1}$  et H en  $A \cdot m^{-1}$ ),

D et B sont les inductions électrique et magnétique (D en  $A \cdot s \cdot m^{-2}$  et B en Tesla),

J est la densité de courant électrique ( $A \cdot m^{-2}$ ),

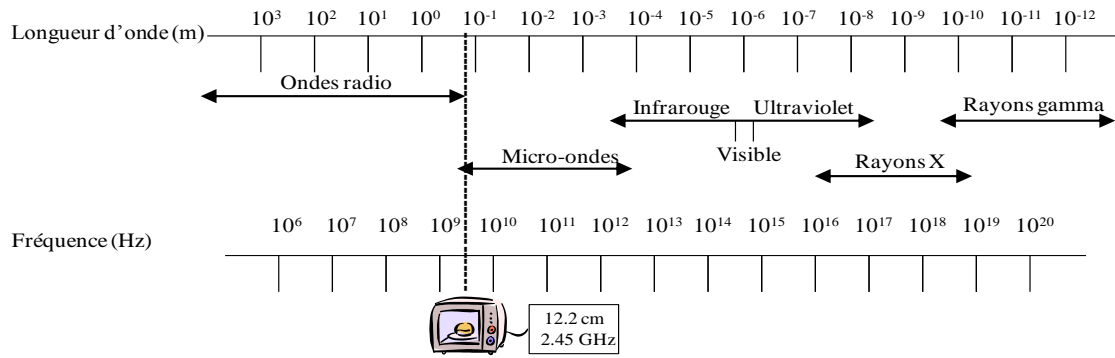
$\rho$  est la densité de courant ( $C \cdot m^{-2}$ ),

$\varepsilon$  = permittivité électrique ( $F \cdot m^{-1}$ ),

$\mu$  = perméabilité magnétique ( $H \cdot m^{-1}$ ),

$\sigma$  = conductivité électrique ( $S \cdot m^{-1}$ ).

Dans le spectre électromagnétique les micro-ondes se situent dans les hyperfréquences, entre les ondes radios et l'infrarouge (Figure I.1). La fréquence de 2.45 GHz ( $\lambda = 12,2$  cm) est généralement la plus utilisée pour les applications industrielles afin d'éviter le risque d'interférence avec les radiocommunications et les radars [14].



**Figure I.1.** Spectre électromagnétique.

Les applications des micro-ondes sont nombreuses et diverses ; Elles sont classés en trois grandes catégories [1, 15]:

- les applications de mesures (dimensions des objets en cavité résonnante, température par radiométrie...),
- les applications de télécommunications (télévision, transportation de l'information d'un point à un autre, télécommunications par liaisons hertziennes et spatiales...)
- les applications énergétiques (séchage, chauffage, cuisson, décongélation...).

### I.1.2. Mécanisme de chauffage micro-onde : 'Interaction onde – matière'

Contrairement aux techniques classiques de chauffage qui utilisent la convection ou la conduction pour amener l'énergie dans un matériau, le chauffage par micro-ondes résulte de la dégradation en chaleur de l'énergie d'une onde électromagnétique au sein du matériau lui-même [1,14].

Un matériau sensible aux micro-ondes est un matériau diélectrique à pertes c'est-à-dire absorbant ou atténuant les ondes électromagnétiques. Dans un milieu à pertes, deux types de mécanismes sont à l'origine de l'échauffement, le premier est relatif à la présence de charges libres, le deuxième est lié à la nature polaire des molécules. Dans le premier cas, les charges électriques libres (ions) soumises à un champ électrique  $E$  vont migrer dans le sens du champ et sont à l'origine d'un courant de conduction  $J_c$ . Il s'agit du mécanisme de conduction ionique.

$$\vec{J}_c = \sigma \cdot \vec{E} \quad (3)$$

Où  $J_c$  : courant de conduction

$\sigma$  : conductivité électrique

$E$  : champ électrique

Les oscillations de ces charges, gênées par la présence de molécules fixes, produisent un échauffement par chocs, suivant la loi d'Ohm.

### **Polarisation dipolaire**

L'application d'un champ électrique statique ou alternatif au sein d'un matériau diélectrique provoque une déformation des molécules ainsi qu'une réorientation de ses moments dipolaires permanents. La polarisation diélectrique est l'effet observé dans un matériau diélectrique soumis à un champ électrique [16]. Suivant la fréquence du champ électrique, la polarisation diélectrique est la somme des différents types de polarisations:

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i \quad (4)$$

avec  $\alpha_t$  = polarisation totale,  $\alpha_e$  = polarisation électronique,  $\alpha_a$  = polarisation atomique,  $\alpha_d$  = polarisation dipolaire,  $\alpha_i$  = polarisation interfaciale.

La polarisation électronique est un déplacement des électrons par rapport aux noyaux alors que la polarisation atomique est un déplacement relatif d'un noyau par rapport à un autre atome auquel il est lié par liaison covalente. Les deux premières polarisations (électroniques et atomiques) sont toujours en phase avec le champ électrique : les phénomènes de polarisation et de dépolarisation sont plus rapides que le changement d'alternance du champ électrique. Par conséquent elles ne contribuent pas au dégagement de chaleur [16-18].

La polarisation dipolaire est à la base du dégagement de chaleur : les temps de réponse et les vitesses de relaxations des dipôles sont du même ordre que la fréquence d'alternance du champ. Un produit, dépourvu de moment dipolaire permanent, ne peut donc pas s'échauffer directement sous champ micro-ondes [16-18].

La polarisation interfaciale responsable de l'accumulation des charges à l'interface est similaire à la fréquence de changement d'orientation du champ.

Les molécules sont en général des édifices électriques globalement neutres dont la répartition des charges électriques est souvent asymétrique : les molécules possèdent un moment dipolaire permanent. 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, plus l'agitation thermique qui tend à

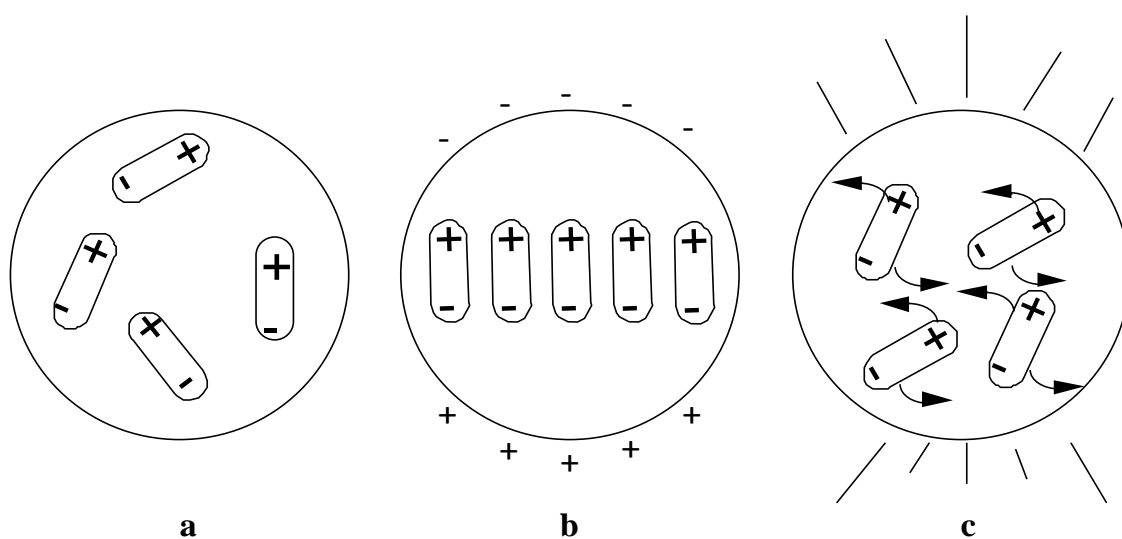
désorganiser l'alignement a une importance plus faible. Lorsque toutes les molécules sont orientées, il apparaît un moment dipolaire global induit.

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 [14,18].

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'interaction entre molécules (forces de liaison par pont hydrogène, 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 ainsi produite, naît le dégagement de chaleur [18].

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-onde ne tournent pas avec le changement alternatif du champ mais frissonnent comme le montre la figure I.2.



**Figure I.2.** Distribution des dipôles sous l'effet dans un champ électrique.

a: absence de champ électrique, b: sous champ électrique continu, c: sous champ électrique alternatif.

## Propriétés diélectriques d'un matériau

Certains matériaux vont être sensibles aux micro-ondes, d'autres ne le sont pas. Pour la mise en œuvre d'un tel mode de chauffage dans un procédé de transformation de la matière, il est donc important d'identifier et de connaître les facteurs qui permettent de caractériser le comportement du produit vis à vis des micro-ondes.

La propriété qui décrit le comportement d'un diélectrique soumis à un champ électromagnétique, est la permittivité complexe  $\varepsilon$  ( $\text{F.m}^{-1}$ ) qui est définie par la relation suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_0 (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'') \quad (5)$$

avec

- la permittivité  $\varepsilon'$  ( $\text{F.m}^{-1}$ ) (partie réelle)

- le facteur de pertes diélectriques  $\varepsilon''$  ( $\text{F.m}^{-1}$ ) (partie imaginaire)

ou encore, en introduisant la permittivité du vide  $\varepsilon_0$  ( $\varepsilon_0 = (1/36 \pi) \cdot 10^{-9} \text{ F.m}^{-1}$ )

- la partie réelle de la permittivité relative  $\varepsilon_r' = \varepsilon' / \varepsilon_0$

- la partie imaginaire de la permittivité relative  $\varepsilon_r'' = \varepsilon'' / \varepsilon_0$

Le facteur de pertes diélectriques  $\varepsilon_r''$  exprime la capacité du matériau à dégrader l'énergie électromagnétique en chaleur ; c'est le terme d'absorption du matériau, qui correspond à la composante dissipative de la permittivité. Les produits qui possèdent un facteur de pertes supérieur à 1 ont la particularité de bien s'échauffer sous micro-ondes ; c'est le cas de l'eau liquide, des produits aqueux, des solvants polaires comme les alcools. Si la valeur du facteur de pertes est comprise entre 0,1 et 1, c'est le cas de solvants peu polaires comme l'acétate d'éthyle - les produits ont quelques difficultés à chauffer. Les gaz, les molécules apolaires, les métaux (qui réfléchissent les ondes), les matériaux qui ne se polarisent pas comme le quartz, le téflon, sont insensibles aux micro-ondes et possèdent un facteur de pertes quasi nul.

La permittivité relative  $\varepsilon_r'$  appelée encore constante diélectrique indique la faculté du matériau à se polariser, c'est-à-dire à s'orienter sous l'action du champ électrique. Ce terme correspond à la composante non dissipative de la permittivité.

Le rapport entre ces deux paramètres ( $\tan\delta = \varepsilon_r'' / \varepsilon_r'$ ), appelé tangente de l'angle de perte ou facteur de dissipation, est souvent utilisé et traduit le déphasage induit sur l'orientation des dipôles après l'application du champ électrique.

La constante diélectrique  $\epsilon'$ , le facteur de pertes diélectrique  $\epsilon''$  et le facteur de dissipation  $\tan\delta$  sont les paramètres qui détermineront le comportement diélectrique d'un matériau soumis à l'irradiation micro-onde. Le tableau I.1 indique les valeurs de facteur de dissipation  $\tan\delta$  pour différents produits, à différentes fréquences.

**Tableau I.1.** Facteur de dissipation ( $\tan\delta$ ) pour différents produits [16].

Solvant	Tan $\delta^a$	Solide/liquide	Tan $\delta$
Ethylène glycol	1.350		
Ethanol	0.941	Glace	0.00027 (0°C) <sup>d</sup>
DMSO	0.825	Eau	0.207 (0°C) <sup>b</sup>
Méthanol	0.659	Eau	0.123 (20°C) <sup>a</sup>
NMP	0.275	Eau	0.097 (25°C) <sup>b</sup>
Acide acétique	0.174	Eau	0.056 (50°C) <sup>b</sup>
Eau	0.123		
Chloroforme	0.091		
Dichlorométhane	0.042		
Toluène	0.040	Téflon	0.00028
Hexane	0.020	Quartz	0.00006

a : (20°C) 2.45 GHz, b : 2.0 GHz, c : (20°C) 3 GHz, d : 2.45 GHz

Lorsqu'une onde électromagnétique rencontre un matériau, une partie de cette onde est réfléchi à la surface, l'autre, généralement plus importante y pénètre. L'énergie de cette onde est transformée en énergie thermique et diminue au fur et à mesure que l'onde pénètre dans le matériau, elle s'atténue de façon exponentielle. La profondeur de pénétration est donc un paramètre fondamental à considérer pour le développement du chauffage par micro-ondes, car il nous donne une idée sur le rapport des dimensions géométriques d'un matériau avec la longueur d'onde dans le milieu [17].

On appelle profondeur de pénétration de l'onde, la distance depuis la surface pour laquelle la puissance micro-onde est égale à la puissance transmise au niveau de la surface multipliée par le facteur  $1/e$  (63% de la puissance initiale a été alors cédée au matériau). Cette profondeur de pénétration  $d$  (exprimée en mètre) est donnée par l'expression suivante :



$$d = \frac{\lambda \sqrt{\epsilon_r'}}{2\pi \epsilon_r''} \quad (6)$$

Avec  $\lambda$  = longueur d'onde (m) dans le matériau diélectrique

Ceci montre que pour étudier les interactions des ondes électromagnétiques avec un matériau, il faudra regarder le rapport de ses dimensions géométriques avec la longueur d'onde dans le milieu.

Ainsi, un matériau peu sensible aux micro-ondes aura une profondeur de pénétration élevée, alors que pour un produit absorbant, la profondeur de pénétration sera faible (par exemple, à 25°C, pour une fréquence de 2450 MHz,  $d$  pour l'eau est de 3,4 cm, pour l'éthylène glycol,  $d$  a une valeur de 1,3 cm). Notons aussi que la valeur de ce paramètre va évoluer en fonction de la température par l'intermédiaire des caractéristiques diélectriques. Ainsi, pour l'eau, la profondeur de pénétration augmente de 2,7 cm à 15°C à 14 cm à 95°C.

La pénétration de l'onde dans le matériau dépend de la nature de celui-ci. On classe un produit comme étant [14]:

- un isolant parfait, lorsque  $\epsilon_r$  est voisin de 0. L'onde électromagnétique pénètre alors presque en totalité dans le matériau et se propage au sein de celui-ci sans s'atténuer. C'est ce type de matériau que l'on peut qualifier de « transparent » aux ondes électromagnétiques qui doit être utilisé comme contenant pour réaliser une transformation dans un procédé. Ainsi, le verre avec une valeur du facteur de pertes  $\epsilon_r = 0,026$  est à éviter ; le quartz est recommandé ( $\epsilon_r = 0,0008$ ) ainsi que le téflon et le PTFE (polytrafluorure d'éthylène) ( $\epsilon_r = 0,0003$ ).
- un isolant avec pertes, lorsque  $\epsilon_r$  est positif et  $\epsilon_r$  est supérieur à 1. L'onde électromagnétique pénètre dans le milieu, et son amplitude diminue au fur et à mesure de sa pénétration.
- un matériau conducteur, lorsque la permittivité est très élevée. L'onde ne pénétrant quasiment pas dans le milieu, est réfléchi. C'est le cas des métaux.

### **I.1.3. Le four à micro-ondes**

Tout système de chauffage micro-ondes comporte trois éléments :

- le générateur d'onde, qui produit des ondes électromagnétiques,
- le guide d'onde dont le rôle est d'amener les ondes électromagnétiques depuis le générateur vers l'enceinte d'application,
- l'applicateur (appelé aussi enceinte) dans lequel est placé le produit à traiter.

## **Générateur**

Le magnétron est le type de générateurs d'ondes le plus répandu pour la production des ondes électromagnétiques. Il constitue le « cœur » du four à micro-ondes, c'est lui qui sera à la base de la production d'énergie électromagnétique [14,17,19]. Le magnétron est un tube à vide circulaire qui est constitué d'une cathode centrale, chauffée par un filament, et d'une anode concentrique composée de cavités résonnantes de formes différentes selon le magnétron. Il co-existe deux types de champs :

- un champ magnétique axial produit par deux aimants placés à l'extrémité du tube,
- un champ électrique généré entre l'anode et la cathode perpendiculaire au champ magnétique.

Une tension très élevée (quelques kilovolts) est appliquée dans un espace très restreint de quelques millimètres entre l'anode et la cathode qui génère ainsi la production d'électrons. Le champ électrique accroît leur énergie cinétique et le champ magnétique incurve leur trajectoire. Les électrons ainsi accélérés rayonnent de l'énergie sous la forme d'ondes électromagnétiques. Un système de refroidissement du bloc anodique à l'air ou bien par circulation à eau pour les magnétrons de forte puissance est utilisé.

## **Guide d'onde**

Le guide d'onde est une pièce métallique qui conduit les ondes depuis le générateur jusqu'à l'applicateur. Il s'agit d'un tube parallélépipédique creux de dimensions bien précises dans lequel se trouvent des ondes progressives. Ces dimensions conditionnent le mode de propagation des ondes électromagnétiques [14,17,19].

## **Applicateur**

L'applicateur est une cavité fermée qui doit assurer le transfert de l'énergie électromagnétique depuis la sortie du guide jusqu'au produit à traiter.

Deux architectures de base existent selon le mode de propagation développé : monomode ou multimode.

Un applicateur est dit monomode lorsque ses dimensions géométriques permettent de conserver un seul mode de propagation, donc une seule configuration du champ. Ce type d'applicateur permet le contrôle précis du champ électrique mais est réservé au traitement de produits de petits volumes ; celui-ci est alors placé dans le guide d'onde.

Dans une cavité multimode, les ondes électromagnétiques se réfléchissent sur les parois et développent un réseau d'ondes stationnaires (une onde stationnaire oscille sans se

déplacer et possède des minima (nœuds) et des maxima (ventres) d'amplitude fixes dans l'espace). On dit que l'on a une cavité résonnante. Il existe donc plusieurs configurations de champ avec une distribution variable. Dans cette cavité, on peut traiter une quantité de produit plus grande que dans une cavité monomode, mais il est difficile de contrôler la distribution du champ et de forts gradients de température peuvent se développer dans le produit. Pour palier ce problème, une solution technique courante consiste à utiliser des brasseurs d'ondes ou des plateaux tournants (comme dans les fours domestiques).

#### I.1.4. Spécificité du chauffage micro-onde

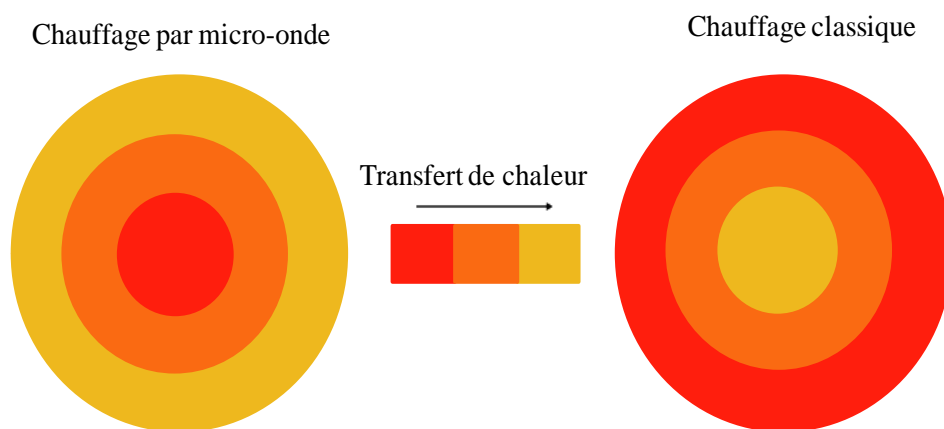
Les éléments qui ont été présentés précédemment indiquent que le chauffage par micro-ondes possède 'incontestablement' un caractère hétérogène. En effet, le champ de température au sein d'un matériau va dépendre :

- du champ appliqué localement qui est lui-même hétérogène du fait de la présence des ondes stationnaires et par le phénomène d'atténuation des ondes pénétrant dans le matériau.

- de la conductivité thermique du matériau qui va déterminer la qualité du transfert thermique.

La rapidité de la vitesse du chauffage micro-onde va générer au sein du matériau des hétérogénéités en température, l'équilibre thermique étant plus difficilement atteint.

- des pertes thermiques en surface et en paroi. Il faut remarquer ici que, compte-tenu de la particularité des micro-ondes, les parties les plus froides se trouveront en surface et en paroi, contrairement à ce que l'on peut observer par les techniques de chauffage classique pour lesquelles les parois constituent les zones de température les plus élevées comme le montre la figure I.3.



**Figure I.3.** Transfert de chaleur sous chauffage classique et sous chauffage par micro-onde.

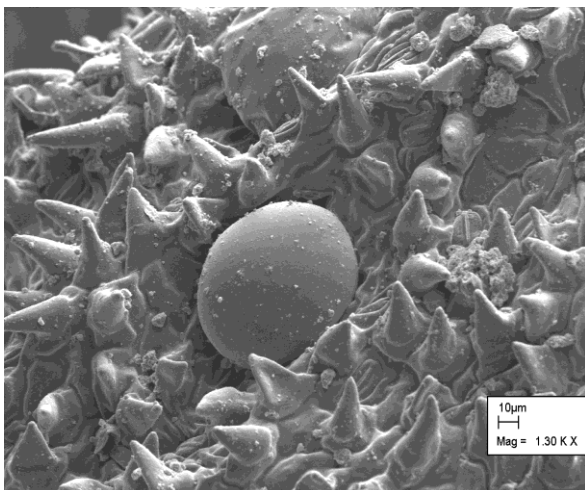
## I.2. Procédés conventionnels d'extraction des huiles essentielles

### I.2.1. Les huiles essentielles

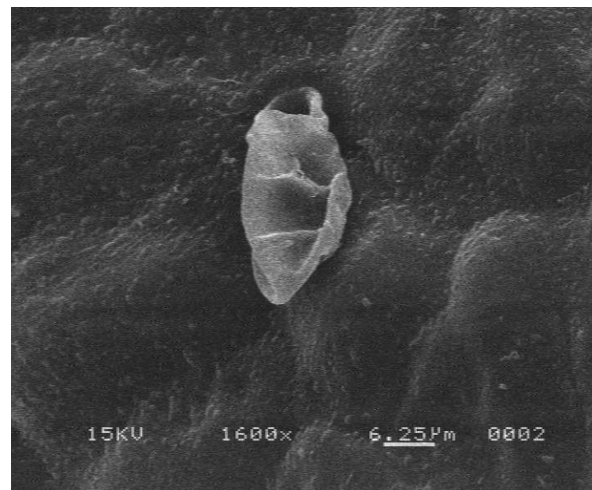
Les huiles essentielles et les arômes extraits à partir des herbes aromatiques et d'épices sont le résultat d'un mélange complexe de substances volatiles [20,21]. Ils sont généralement présents à de très faibles concentrations dans les plantes à parfum. Avant de pouvoir utiliser ou analyser de telles substances, il est nécessaire de les extraire de leur matrice. Plusieurs méthodes d'extraction ont été mises au point telles que l'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur, l'hydro-diffusion et la distillation-extraction simultanée [22]. Elles sont ensuite séparées de la phase aqueuse par des procédés physiques. L'huile ainsi obtenue possède certaines caractéristiques physico-chimiques qu'il est possible de mesurer au laboratoire à l'aide de techniques simples ou d'appareillages plus complexes.

Les huiles essentielles doivent répondre à des critères physiques imposés par les normes. En effet, elles sont liquides à température ambiante, de consistance huileuse mais non grasse, leur densité est inférieure à celle de l'eau à l'exception de quelques cas (cannelle, saffran et vétiver), volatiles, insolubles dans l'eau, rarement colorées, et solubles dans les huiles végétales, dans l'éther et dans l'alcool jusqu'à un certain pourcentage. Elles sont peu polaires, et il convient de les conserver à l'abri de l'air et de la lumière [22,23].

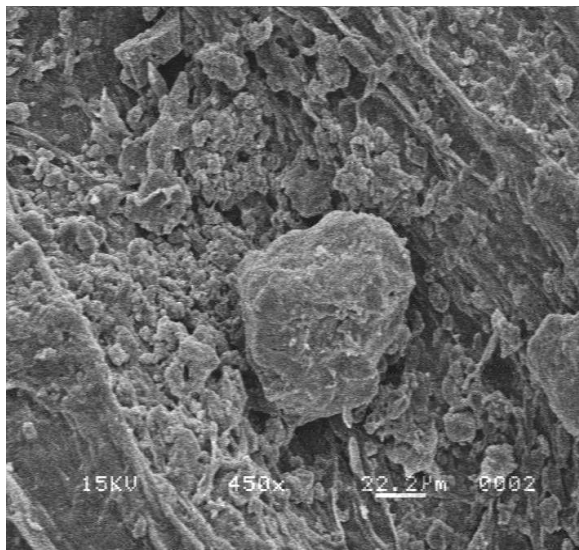
Les huiles essentielles se localisent dans toutes les parties vivantes de la plante et se forment dans le cytoplasme de certaines cellules végétales spécialisées [24]. Elles peuvent être stockées et emmagasinées dans diverses structures de la plante telles que les poils sécréteurs ou les trichomes, les cellules épidermiques, les cellules sécrétrices internes, les poches sécrétrices et les canaux sécréteurs. La figure I.4 illustre la localisation des cellules contenant les huiles essentielles pour quelques plantes aromatiques [1].



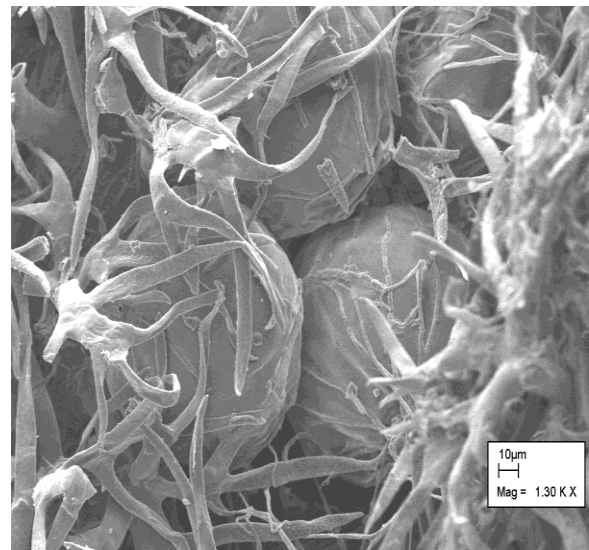
Thym



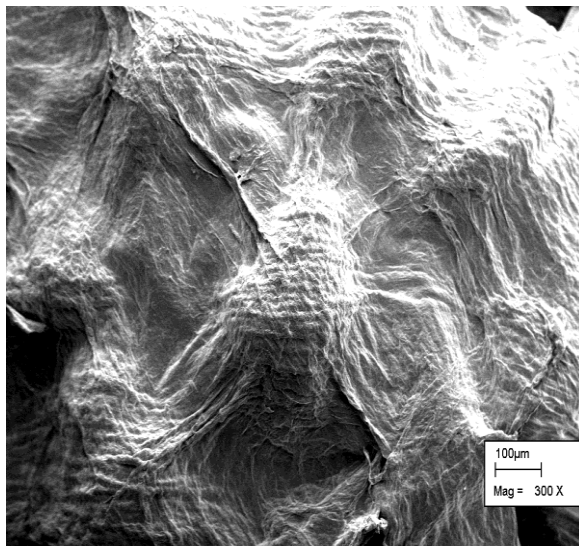
Menthe



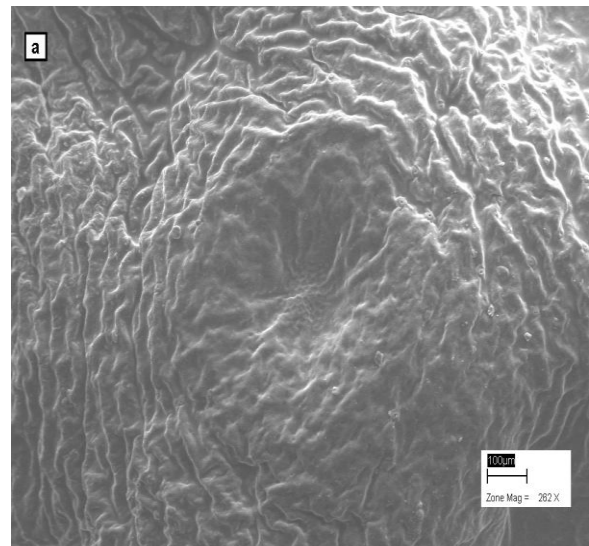
Carvi



Lavande



Cardamone



Citrus

**Figure I.4.** Localisation des structures sécrétrices pour quelques plantes aromatiques [1].

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes et variés, constitués de composés organiques de structures et de fonctions chimiques très diverses. Généralement, on classe ces composés en deux groupes : les hydrocarbures terpéniques et les composés oxygénés [1,25]. Le tableau I.2 présente les composés les plus communs que l'on trouve dans les huiles essentielles et qui sont classés selon leurs poids moléculaires, leurs températures d'ébullition et leurs solubilités dans l'eau [1].

**Tableau I.2.** Différents types de molécules dans l'huile essentielle [1].

	Formule moléculaire	Température d'ébullition	Solubilité dans l'eau (g.L <sup>-1</sup> )
<i>Monoterpènes</i>			
Limonène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	175.4	< 10 <sup>-3</sup>
Pinène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	157.9	< 10 <sup>-3</sup>
Sabinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	164	< 10 <sup>-3</sup>
Myrcène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	167	< 10 <sup>-3</sup>
γ-Terpinène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	183	< 10 <sup>-3</sup>
para-Cymène	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	173.9	< 10 <sup>-3</sup>
<i>Sesquiterpènes</i>			
β-Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	268.4	< 10 <sup>-3</sup>
α-Santalene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	247.46	< 10 <sup>-3</sup>
α-Zingiberene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	270.7	< 10 <sup>-3</sup>
β-Curcumene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	266	< 10 <sup>-3</sup>
<i>Diterpène</i>			
Phytol	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	335.5	< 10 <sup>-3</sup>
<i>Alcools</i>			
Géranol	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> OH	229.5	0.67
Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> OH	198.5	0.67
<i>Aldéhydes</i>			
Citral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	210.9	2.61
Cuminic aldéhyde	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	254.6	0.26
<i>Ketones</i>			
Camphor	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	207.4	0.92
Carvone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	230.5	1.60
<i>Phénols</i>			
Thymol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	233	0.85
Eugénol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	255	2.52
<i>Acétates</i>			
Neryl acétate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	274.5	0.71
Linalyl acétate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	220	0.57
<i>Oxydes</i>			
1,8-Cineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	174.8	5.8 x 10 <sup>-3</sup>
Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	198.5	0.67

### Les terpènes

Les composés de type terpénique sont largement rencontrés dans les huiles essentielles. Bien que les hydrocarbures terpéniques aient des structures très diverses, ils sont formés d'un multiple pair ou impair d'unités de 2-méthylbuta-1,3-diène ou appelé encore isoprène. On distingue ainsi selon le nombre de carbone constituant les molécules de ce

groupe: les monoterpènes ( $C_{10}$ ), les sesquiterpènes ( $C_{15}$ ), les diterpènes ( $C_{20}$ ), les triterpènes, ( $C_{30}$ ) et les tétraterpènes ( $C_{40}$ ). Les terpènes le plus rencontrés dans les huiles essentielles sont les terpènes les plus volatils c'est à dire ceux dont la masse moléculaire n'est pas trop élevée telles que les mono et les sesquiterpènes.

### **Les composés phénoliques**

Les composés phénoliques dérivés du phénylpropane ( $C_6-C_3$ ) sont beaucoup moins fréquents que les terpènes. Souvent, ils sont des allyl, des propénylnénols et parfois des aldéhydes.

Selon le mode d'extraction, les huiles essentielles peuvent renfermer d'autres composés chimiques, le plus souvent de faible masse moléculaire tel que : les carbures (linières et ramifiés, saturés ou non saturés), les acides (de  $C_3$  à  $C_6$ ), les alcools, les aldéhydes, les cétones, les esters acycliques, les lactones et les coumarines

La composition chimique, la qualité et la quantité extraite d'une huile essentielle dépendent de plusieurs paramètres à savoir :

- Intrinsèques: les facteurs génétiques, la localisation, le degré de maturité
- Extrinsèques : le sol, le climat, l'environnement
- Technologiques : type de culture, mode de récolte, mode d'extraction.

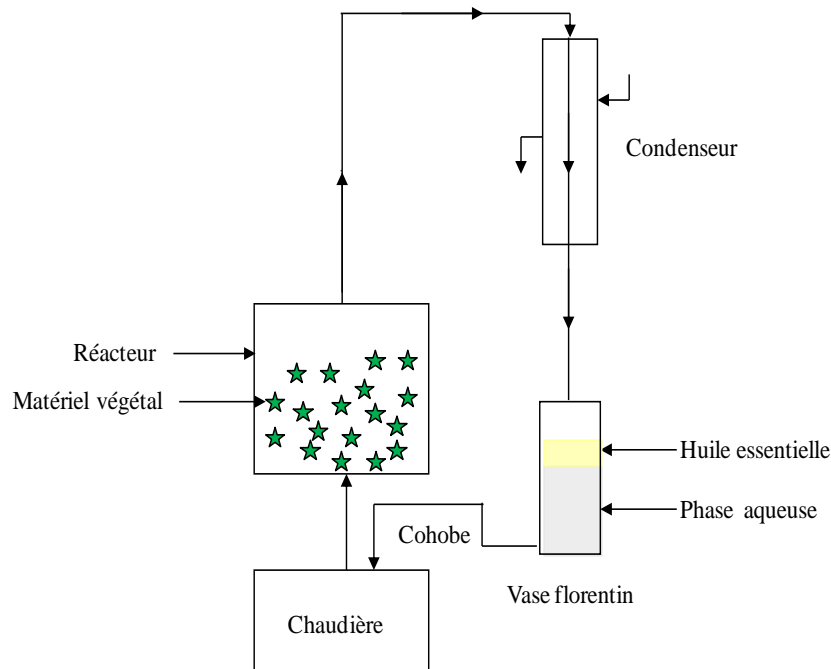
Par conséquent la composition chimique d'une huile essentielle peut varier au sein d'un même genre botanique. Parfois ces variations peuvent s'observer au sein d'une même espèce, on parlera alors de chémotypes : il s'agit d'un polymorphisme chimique.

Les huiles essentielles possèdent de nombreuses activités biologiques selon leurs constituants majoritaires. En phytothérapie, elles sont utilisées pour leurs propriétés antiseptiques contre les maladies infectieuses d'origine bactérienne. Dans les domaines phytosanitaires et agroalimentaires, les huiles essentielles ou leurs composés actifs pourraient également être employés comme agents de protection contre les microorganismes, les champignons et le processus d'oxydation des aliments.

### **I.2.2. Distillation par entraînement à la vapeur**

L'entraînement à la vapeur d'eau (Figure I.5) est l'un des procédés d'extraction les plus anciens et l'une des méthodes officielles pour l'obtention des huiles essentielles. Dans ce système d'extraction, le matériel végétal est soumis à l'action d'un flux de vapeur descendant ou ascendant sans macération préalable. Le plus souvent, de la vapeur d'eau est injectée au

bas d'une charge végétale. Les vapeurs chargées en composés volatils sont condensées avant d'être décantées et récupérées dans un essencier (vase de décantation pour les huiles essentielles) [26,27].



**Figure I.5.** Extraction par entraînement à la vapeur.

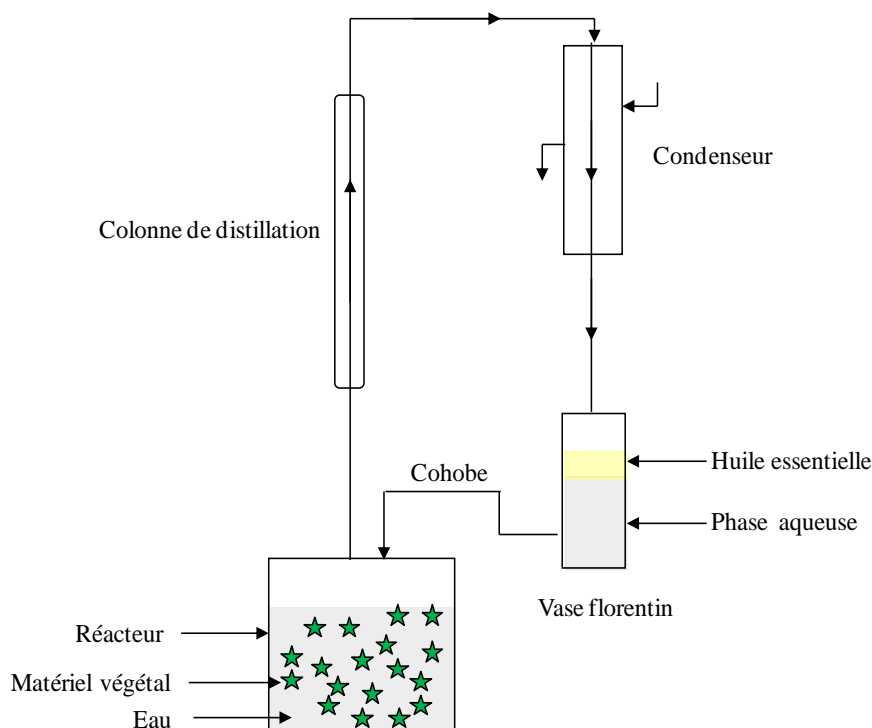
Dans le cas des huiles essentielles « superficielles » contenues dans des glandes situées à la surface du matériel végétal, la vapeur provoque la rupture d'un grand nombre de ces glandes dont le contenu se répand à l'extérieur du végétal [28].

Dans le cas des huiles essentielles contenues à l'intérieur du matériel végétal, l'huile essentielle doit diffuser à travers le végétal pour entrer en contact avec la vapeur d'eau. Dans un premier temps, la vapeur d'eau condensée imprègne la charge. Le gradient thermique qui s'établit dans la charge est tel que la température la plus basse se situe au cœur de chaque morceau du végétal. Les molécules d'huile essentielle, qui sont légèrement solubles dans l'eau, vont diffuser lentement à l'intérieur du végétal, jusqu'à entrer en contact avec la vapeur d'eau circulant à l'extérieur. La diffusion de l'huile essentielle étant le facteur qui limite la vitesse de l'extraction, la vapeur d'eau se charge en huile essentielle mais sans atteindre la saturation. Par conséquent, l'extraction des huiles essentielles non superficielles est plus longue et exige plus de vapeur que celle des huiles essentielles superficielles.



### I.2.3. Hydrodistillation

L'hydrodistillation (Figure I.6) proprement dite, est la méthode normée pour l'extraction des huiles essentielles à partir des épices sèches, ainsi que pour le contrôle de qualités des huiles essentielles au laboratoire. Son principe consiste à immerger la matière végétale dans un bain d'eau, ensuite l'ensemble est porté à ébullition sous pression atmosphérique. 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 azéotrope. 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 azéotrope « eau + huile essentielle » distille à une température égale à 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. Un 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 cohobage des eaux aromatiques obtenues lors de la décantation [26, 27].

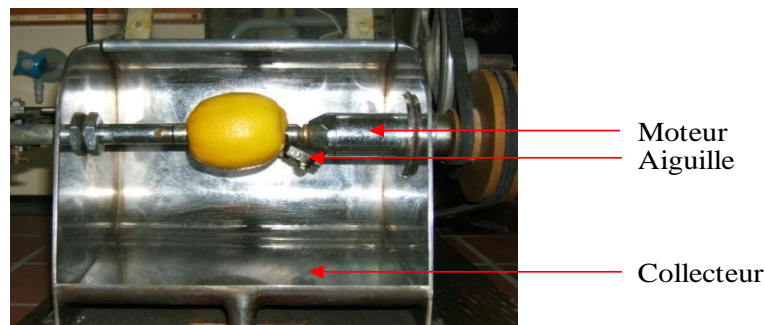


**Figure I.6.** Extraction par hydrodistillation.

Durant la distillation, l'eau bouillante pénètre dans les cellules végétales et solubilise une partie de l'huile essentielle des glandes sécrétrices. La solution aqueuse chargée de composés volatils, diffuserait ensuite à travers une épaisseur de tissu, plus ou moins dense, selon l'organe, vers la surface extérieure où l'huile essentielle serait vaporisée et entraînée sous forme d'azéotrope. Cependant, Von Rechenberg attribue le terme d'hydrodiffusion à ce type de transport contrôlé par la polarité des constituants [29]. Elle serait responsable de la vitesse relative de la distillation des différents composés aromatiques, dépendant d'avantage de leurs solubilités dans l'eau que de leurs points d'ébullition [29]. La présence de l'eau engendre notamment des phénomènes d'hydrolyse. Les constituants de l'huile essentielle native sont soumis aux effets combinés de l'acidité et de la chaleur, et peuvent subir des modifications chimiques. L'huile essentielle récupérée est un produit qui diffère sensiblement de l'essence originelle, d'autant plus que la durée d'hydrodistillation est longue.

#### I.2.4. Expression à froid

L'expression à froid (Figure I.7) est une extraction sans chauffage réservée aux agrumes. Le principe de ce procédé mécanique est fondé sur la rupture des péricarpes riches en huiles essentielles. L'huile essentielle ainsi libérée est entraînée par un courant d'eau. Une émulsion constituée d'eau et d'essence se forme. L'essence est alors isolée par décantation [30-31].



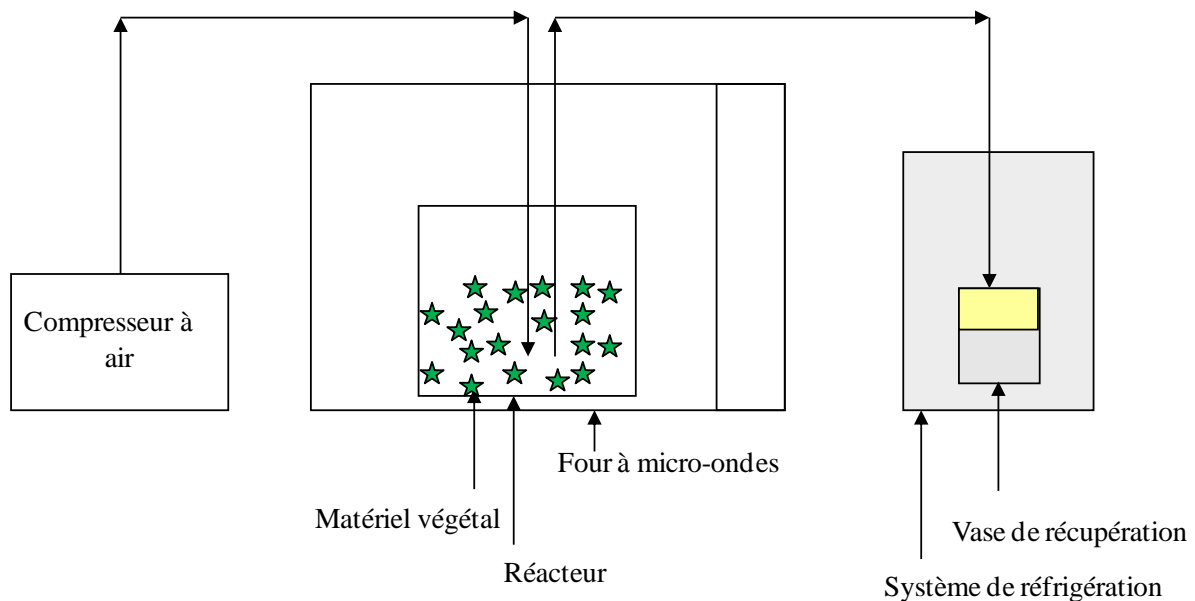
**Figure I.7.** Schéma du montage de l'expression à froid [32].

L'utilisation de grandes quantités d'eau dans cette technique peut altérer les qualités des huiles essentielles, par hydrolyse, par dissolution des composés oxygénés et par transport de micro-organismes. C'est pour cette raison que les constructeurs cherchent à s'affranchir de l'utilisation de l'eau lors d'une telle extraction. Ainsi, pour éviter ces altérations, de nouveaux procédés physiques usuels sont apparus. Ils sont basés sur l'ouverture des sacs oléifères par éclatement sous l'effet d'une dépression, ou l'utilisation du principe de l'abrasion de l'écorce fraîche [32].

### I.3. Procédés d'extraction des huiles essentielles assistée par micro-ondes

#### I.3.1. Entraînement à l'air assisté par micro-ondes « Compressed Air Microwave Distillation (CAMD) »

L'entraînement à l'air assisté par micro-ondes (CAMD) a été proposé en 1989 par Craveiro *et coll* [33], comme la première technique d'extraction des huiles essentielles sous chauffage micro-ondes [33]. Le système de CAMD se compose de trois parties : un compresseur envoyant de l'air dans le récipient où se trouve la matière végétale, un four à micro-ondes et un système de réfrigération (Figure I.8).

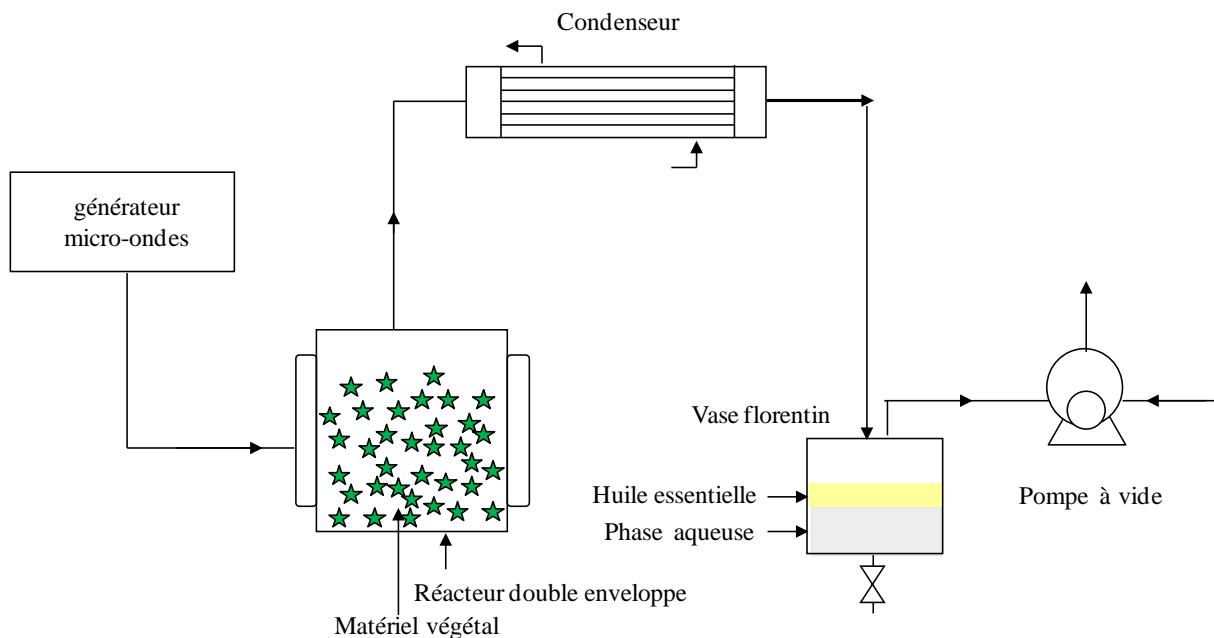


**Figure I.8.** Entraînement à l'air assisté par micro-ondes (CAMD).

Cette technique repose sur le principe de l'entraînement à la vapeur et utilise de l'air comprimé à la place de la vapeur pour extraire des huiles essentielles. Elle consiste à injecter en continu de l'air comprimé dans le réacteur d'extraction où la matrice végétale est immergée dans de l'eau et chauffée sous micro-ondes. La vapeur d'eau saturée en molécules volatiles est ensuite entraînée vers un vase de récupération plongé dans un système de réfrigération et situé à l'extérieur du four à micro-ondes. En quelques minutes, l'eau ainsi que les molécules aromatiques constituant l'huile essentielle sont donc condensées et récupérées dans des proportions identiques à celle d'un procédé classique. Cette technique a pu montrer des résultats sensiblement équivalents, de manière qualitative et quantitative, en seulement 5 min comparées aux 90 min requises pour l'entraînement à la vapeur classique [33-35].

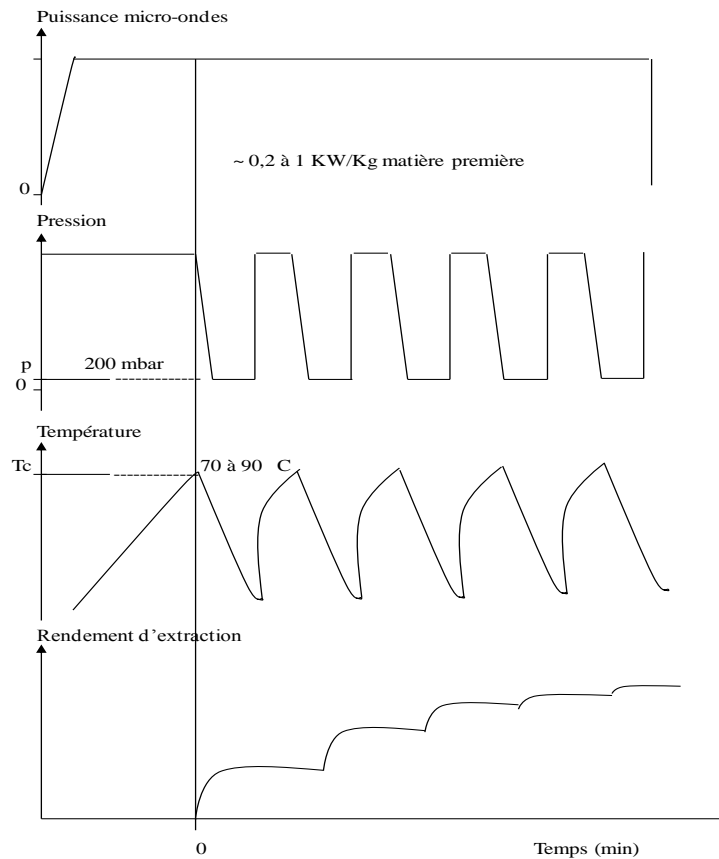
### I.3.2. Hydrodistillation par micro-ondes sous vide pulsé « Vacuum Microwave Hydrodistillation (VMHD) »

Le procédé VMHD a été élaboré et breveté, en 1994, par la société Archimex [34,35]. Ce procédé, basé sur l'utilisation conjointe des micro-ondes et d'un vide pulsé, les micro-ondes accélérant le transfert des molécules à extraire vers le milieu extérieur, le vide pulsé permettant de réaliser l'entraînement azéotropique à une température inférieure à 100 °C. La figure I.9 représente le schéma de principe d'un pilote VMHD, constitué principalement d'un réacteur double enveloppe équipée d'un agitateur, muni d'un générateur micro-ondes, d'un condenseur et d'un système de régulation de la pression à l'intérieur du réacteur ainsi que de la température de la double enveloppe.



**Figure I.9.** Hydrodistillation par micro-ondes sous vide pulsé (VMHD).

Ce procédé d'extraction s'effectue en deux étapes : le matériel végétal à traiter, frais ou sec (auquel cas on lui rajoute une quantité d'eau requise), est chauffée durant un temps  $t_1$  à l'aide des micro-ondes, puis durant un temps  $t_2$  un vide pulsé (d'environ 100 à 200 mbar) permet l'entraînement azéotropique du mélange eau-huile à une température inférieure à 100°C. Pendant toute la durée de l'extraction, la puissance micro-ondes est maintenue constante comme le montre la figure I.10.



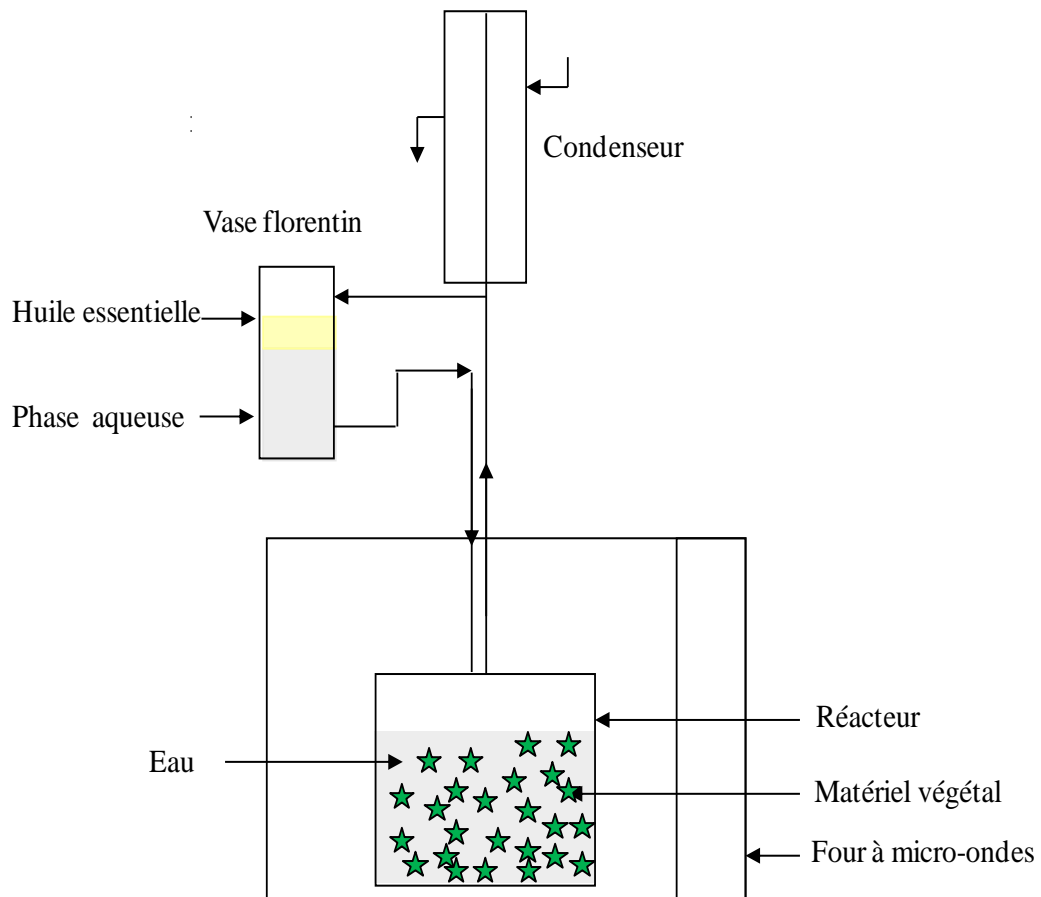
**Figure I.10.** Evolution des principaux paramètres du procédé VMHD en fonction du temps.

Sous l'effet des micro-ondes et de la double enveloppe, la température du matériel végétal augmente jusqu'à la température de consigne, généralement comprise entre 65 et 80°C. On applique alors pendant le temps  $t_1$  une pression réduite inférieure à la tension de vapeur de l'eau à cette température. En raison de l'effet endothermique de l'évaporation de l'eau, la température du produit baisse. Après le temps  $t_1$ , l'apport d'énergie (micro-ondes et double enveloppe) est insuffisant pour maintenir le débit de condensat, on revient à la pression atmosphérique et la température se remet à augmenter pendant le temps  $t_2$  jusqu'à atteindre à nouveau la température de consigne  $T_c$ . Par définition, un cycle est défini comme la somme  $t_1 + t_2$ . En quelques cycles, la quasi-totalité de l'huile essentielle est extraite et récupérée sous forme d'eaux blanches aromatiques.

L'extraction par VMHD est 5 à 10 fois plus rapide que l'hydrodistillation classique, pour un rendement équivalent et un extrait de composition identique. Ce procédé permet également de travailler à des températures d'extractions inférieures à 100°C (ce qui réduit les risques de dégradation thermique), et consomme moins d'énergie [36-38]. Les huiles essentielles extraites présentent un profil très proche des essences contenues dans la matière première et conservent la note "fraîche" du végétal d'origine.

### I.3.3. Hydrodistillation assistée par micro-ondes « Microwave Assisted Hydrodistillation (MAHD) »

L'hydrodistillation assistée par micro-ondes (MAHD) est un procédé développé par Stashenko *et coll.* [39,40]. 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 (Figure I.11). Le matériel végétal est donc placé en présence d'une quantité d'eau suffisante dans un réacteur 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.



**Figure I.11.** Hydrodistillation assistée par micro-ondes (MAHD).

Cette technique a été appliquée pour l'extraction des huiles essentielles à partir de plusieurs plantes aromatiques et épices [39-46]. Ainsi, les plantes ayant fait l'objet d'une extraction de leurs huiles essentielles par hydrodistillation assistée par micro-ondes (MAHD)

sont recensées dans le tableau I.3. Ces études ont montrée que le procédé MAHD, comparée à l'hydrodistillation classique (HD), permet un temps d'extraction plus court pour un rendement et une composition chimique de l'huile similaire. Cette technique rapide apparait compatible avec l'environnement et offre une économie en énergie par rapport à l'hydrodistillation classique (HD).

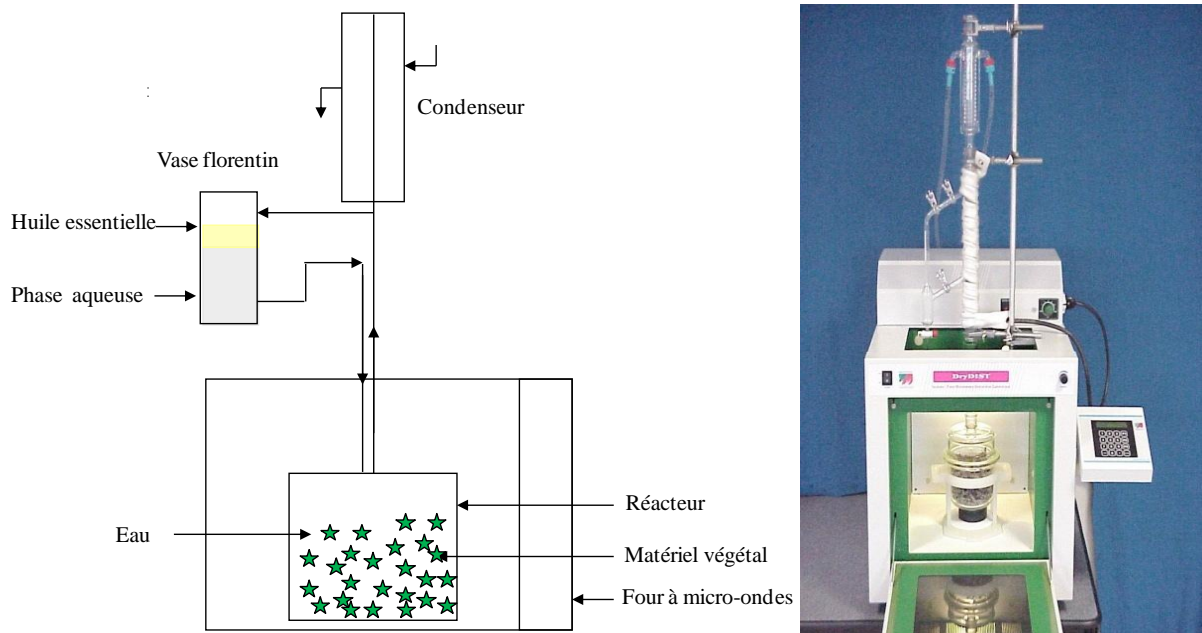
**Tableau I.3.** Recensement des plantes soumises à une extraction des huiles essentielles par L'hydrodistillation assistée par micro-ondes (MAHD).

Espèce botanique	Conditions opératoires d'extraction	Références
<i>Xylopiya aromatica</i> ( <i>Lamarck</i> )	100g (500g HD), 2000mL eau (4000 mL eau HD), Patm, 800 W, t= 30 min (2 h HD)	[39]
<i>Lippia alba</i> (Mill.)	100g, 1000 mL eau (1000 mL eau HD), Patm, 800 W, t= 30 min (2 h HD)	[40]
Thym ( <i>Thymus vulgaris</i> L.)	60g, 2000 mL eau (2000 mL eau HD), Patm, 990 W, t= 120 min (4 h HD), R = 2,52 % (2,39 % HD)	[41]
<i>Zataria multiflora</i> Boiss	60g, 1200 mL eau (1200 mL eau HD), Patm, 990 W, t= 120 min (4 h HD), R = 3,7 % (3,4 % HD)	[42]
<i>Satureja hortensis</i>	30g, 600 mL eau (600 mL eau HD), Patm, 660 W, t= 180 min (4 h HD), R = 3,1 % (3,1 % HD)	[43]
<i>Satureja montana</i>	60g, 1200 mL eau (1200 mL eau HD), Patm, 660 W, t= 90 min (4 h HD), R = 0,7 % (0,7 % HD)	[43]
<i>Eryngium foetidum</i> L.	300g, 1000 mL eau, Patm, 900 W t= 27 min (6 h HD), R = 0,061 % (0,053 % HD)	[44]
Lavande ( <i>Lavandula angustifolia</i> Mill.)	80g, 1500 mL eau (4L eau HD), Patm, 500 W t= 20 min (4 h HD), R = 7,40 % (7,62 % HD)	[45]
Aneth ( <i>Anethum graveolens</i> L.)	100g, 1000 mL eau, Patm, 500 W t= 60 min (3 h HD), R = 2 % (2,1 % HD)	[46]
Coriandre ( <i>Coriandrum sativum</i> L.)	100g, 1000 mL eau, Patm, 500 W t= 60 min (3 h HD), R = 0,4 % (0,4 % HD)	[46]

### I.3.4. Extraction sans solvant assistée par micro-ondes « Solvent Free Microwave Extraction (SFME) »

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME) a été développée et brevetée, en 2004, par Chemat *et coll.* [47,48]. Le SFME est l'une des techniques les plus récentes, pour l'extraction des huiles essentielles assistée par micro-ondes, sans solvant et sans eau à pression atmosphérique. Le procédé SFME est constitué principalement par quatre parties (Figure I.12):

- un réacteur dans lequel est uniquement placée la matière végétale à traiter,
- un four à micro-ondes,
- un système de réfrigération,
- un essencier où est recueillie l'huile essentielle.



**Figure I.12.** Extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME).

Basée sur un principe relativement simple, ce procédé décrit une distillation sèche assistée par micro-ondes qui consiste à placer le matériel végétal frais dans un réacteur micro-ondes sans ajouter ni eau ni solvant organique. Le chauffage de l'eau de constitution de la matière première permet la rupture des glandes contenant l'huile essentielle. Cette étape libère l'huile essentielle qui est ensuite entraînée par la vapeur d'eau produite à partir de l'eau de 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, de façon continue et le retour



de l'excès d'eau à l'intérieur du ballon permet de maintenir le taux d'humidité propre à la matrice végétale. Ce procédé, a été appliqué à plusieurs types de plantes fraîches et sèches telle que les épices, les herbes aromatiques et les citrus [49-64]. Le tableau I.4 recense les plantes ayant fait l'objet d'une extraction de leurs huiles essentielles par le procédé SFME.

**Tableau I.4.** Recensement des plantes soumises à une extraction des huiles essentielles par l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes SFME.

Espèce botanique	Conditions opératoires d'extraction	Références
Basilic ( <i>Ocimum basilicum</i> L.)	250g (500g + 6000 mL eau HD), Patm, 500 W, t= 30 min (4,5 h HD) R = 0,029 % (0,028 % HD)	[49]
Menthe des jardins ( <i>Mentha crispa</i> L.)	250g (500g + 6000 mL eau HD), Patm, 500 W, t= 30 min (4,5 h HD) R = 0,095 % (0,095 % HD)	[49]
Thym ( <i>Thymus vulgaris</i> L.)	250g (500g + 6000 mL eau HD), Patm, 500 W, t= 30 min (4,5 h HD) R = 0,160 % (0,161 % HD)	[49]
Ajowan ( <i>Carum ajowan</i> L.)	250g imbibé dans l'eau pour 1h (250g + 4000 mL eau HD), Patm, 500 W, t= 60 min (8 h HD) R = 1,41 % (3,34 % HD)	[50]
Cumin ( <i>Cuminum cyminum</i> L.)	250g imbibé dans l'eau pour 1h (250g + 4000 mL eau HD), Patm, 500 W, t= 60 min (8 h HD) R = 0,63 % (1,43 % HD)	[50]
Anise étoilé ( <i>Illicium verum</i> )	250g imbibé dans l'eau pour 1h (250g + 4000 mL eau HD), Patm, 500 W, t= 60 min (8 h HD) R = 1,38 % (4,16 % HD)	[50]
Cardamome ( <i>Elletaria cardamomum</i> L.)	100g imbibé dans l'eau (67% d'humidité) (100g + 1000 mL eau HD), Patm, 390 W, t= 75 min (6 h HD) R = 2,70 %	[51]
Orange ( <i>Citrus sinensis</i> L.)	200g, (200g + 2L eau HD), Patm, 200 W t= 30 min (3 h HD), R = 0,42 % (0,39 % HD)	[52]

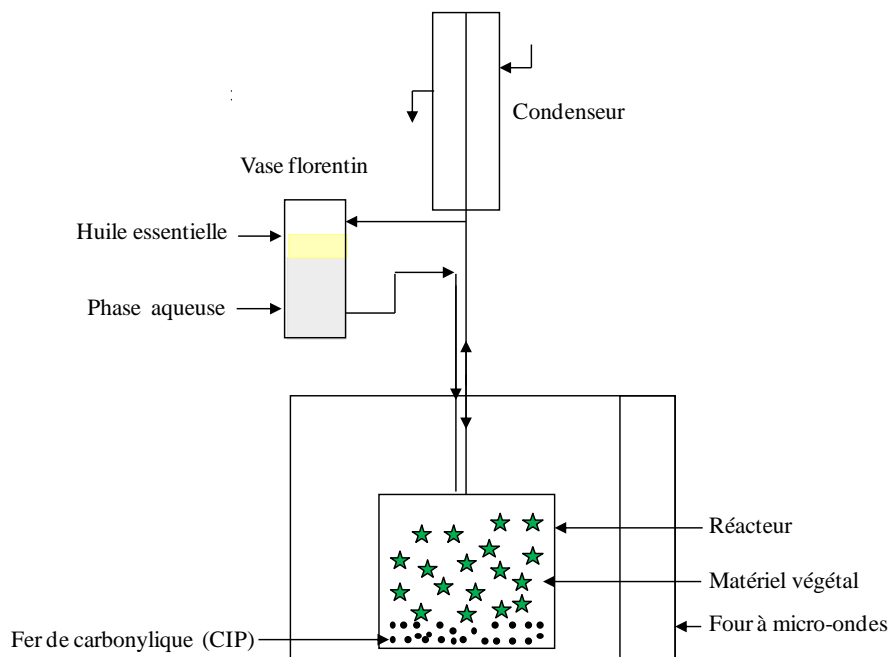
Orange ( <i>Citrus sinensis</i> L.)	200g, (200g + 2L eau HD), Patm, 200 W t= 10 min (3 h HD, 1h CP), R = 0,4 % (0,4 % HD, 0,15 % CP)	[53]
Citrus ( <i>Citrus limon</i> L.)	200g, (200g + 2L eau HD), Patm, 200 W t= 30 min (3 h HD), R = 0,24 % (0,21 % HD, 0,05 % CP)	[54]
Romarin ( <i>Rosmarinus officinalis</i> L.)	200g, (200g + 2L eau HD), Patm, 200 W t= 30 min (3 h HD), R = 0,57 % (0,57 % HD)	[55]
Romarin ( <i>Rosmarinus officinalis</i> L.)	250g, (250g + 4L eau HD), Patm, 500 W t= 40 min (3 h HD), R = 0,39 % (0,31 % HD)	[56]
Nigelle ( <i>Nigella sativa</i> L.)	150g, (150g + 3L eau HD), Patm, 850 W t= 10 min (2,5 h HD), R = 0,20 % (0,18 % HD)	[57]
Origan ( <i>Origanum vulgare</i> L.)	150g imbibé dans l'eau pour 1h, (150g + 1,5L eau HD), Patm, 622 W, t= 35 min (3 h HD), R = 0,054 mL/g (0,048 mL/g HD)	[58]
Origan ( <i>Origanum glandulosum</i> Desf.)	25g imbibé dans l'eau pour 1h, Patm, 850 W, t= 20 min (4 h HD), R = 3,3 % (4,8 % HD)	[59]
Laurier ( <i>Laurus nobilis</i> L.)	150g imbibé dans l'eau pour 1h, (150g + 1,5L eau HD), Patm, 622 W, t= 85 min (195 min HD), R = 0,0235 mL/g (0,022 mL/g HD)	[60]
Thym ( <i>Saccocalyx satureioides</i> Coss. et Dur.)	25g imbibé dans l'eau pour 1h, (200g + 2L eau HD), Patm, 622 W, t= 20 min (4h HD), R =1,9 % (2,3 % HD)	[61]
Mélisse ( <i>Melissa officinalis</i> L.)	280g imbibé dans l'eau, (280g + 2L eau HD), Patm, 85 W, t= 50 min (3h HD), R =0,15 % (0,16 % HD)	[62]
Laurier ( <i>Laurus nobilis</i> L.)	140g imbibé dans l'eau, (140g + 2L eau HD), Patm, 85 W, t= 50 min (3h HD), R =0,42 % (0,41 %HD)	[62]
Buplèvre ( <i>Bupleurum fruticosum</i> L.)	Patm, 500 W, t= 30 min (3 h HD), R = 0,21 % (1,71 % HD)	[63]
Sarriette calament ( <i>Calamintha nepeta</i> L. Savi)	60g (140g HD), Patm, 250 W, t= 40 min (4h HD), R =0,38 %	[64]

Les résultats obtenus ont montré que le procédé SFME est avantageux par rapport à l'hydrodistillation classique d'un point de vue :

- quantitatif : des rendements similaires ou parfois meilleur à ceux obtenus par hydrodistillation classique.
- qualitatif : les huiles essentielles obtenues par SFME présentent une proportion plus importante de composés oxygénés, les plus valorisables sur le plan olfactif
- temps d'extraction: le procédé SFME se réalise avec un court temps d'extraction
- économique : Comme le temps d'extraction est réduit, le procédé est plus économique en temps et en énergie et par la suite en coût.
- environnemental : le système SFME n'utilise ni solvant organique ni eau.

### I.3.5. Extraction sans solvant améliorée assistée par micro-ondes « Improved Solvent Free Microwave Extraction (Improved SFME) »

Improved SFME a été proposée par Wang *et coll.* en 2006 [65]. La méthode réside en l'utilisation d'un montage d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes dans lequel une poudre de fer de carbonylique CIP (Carbonyl iron powders) est ajoutée et mélangée avec des matières végétales sèches dans le fond du réacteur (Figure I.13). Les particules sphériques de fer de carbonylique (CIP) sont capables d'absorber une partie de l'énergie micro-onde émise et de la restituer au milieu sous forme de chaleur. Ainsi, le matériel végétal peut être chauffé par simple conduction sans apport d'énergie auxiliaire.



**Figure I.13.** Extraction sans solvant améliorée assistée par micro-ondes (Improved SFME).

Actuellement, différents types de matières capables d'absorber les radiations micro-ondes, ont été aussi utilisés tels que : le graphite GP (graphite powders), le charbon actif ACP (active carbon powders) et le liquide ionique IL (1-hexyl-3-méthylimidazolium Hexafluorophosphate) [67,68].

Cette méthode a été appliquée à différents types de plantes sèches et aussi fraîches telles que les épices, les citruses et les herbes aromatiques [65-70] (Tableau I.5). L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'accélérer le temps d'extraction par rapport aux autres méthodes telles que le SFME, MAHD et HD et de n'avoir besoin d'aucun prétraitement.

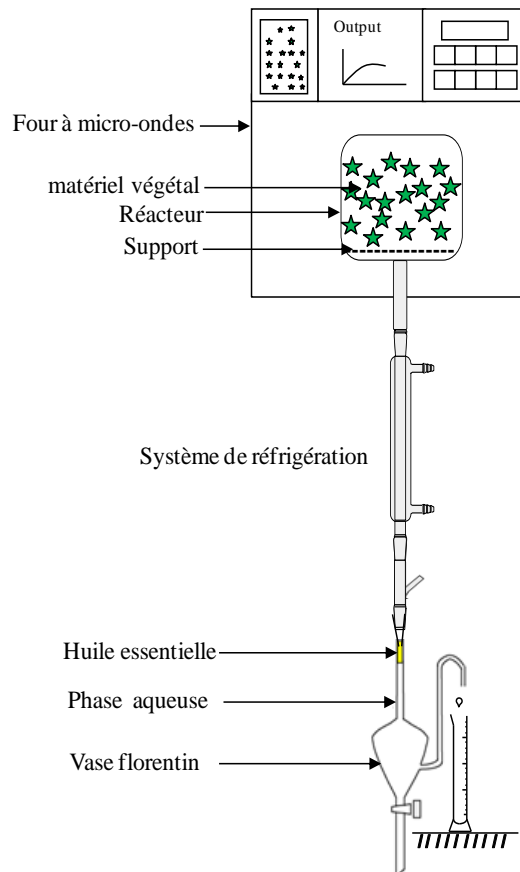
**Tableau I.5.** Recensement des plantes soumises à une extraction des huiles essentielles par l'extraction sans solvant améliorée assistée par micro-ondes (Improved SFME).

Espèce botanique	Conditions opératoires d'extraction	Références
Cumin ( <i>Cuminum cyminum</i> L.)	100g + 20g CIP, Patm, 85 W, t= 30 min (50 min SFME, 90 min MAHD, 180 min HD)	[65]
Poivre de Sichuan ( <i>Zanthoxylum bungeanum</i> Maxim.)	100g + 20g CIP, Patm, 85 W, t= 30 min (50 min SFME, 90 min MAHD, 180 min HD)	[65]
Orange ( <i>Citrus reticulata</i> Blanco)	100g + 20g CIP, Patm, 85 W, t= 30 min (90 min MAHD, 180 min HD)	[66]
Menthe ( <i>Mentha haplocalyx</i> Briq)	100g + 20g CIP, Patm, 85 W, t= 30 min (90 min MAHD, 180 min HD)	[66]
Anis étoilé ( <i>Illicium verum</i> Hook. f.)	100g + 20g CIP (ou + 20g GP ou + 20g ACP), Patm, 85 W, t= 30 min (50 min SFME, 90 min MAHD, 180 min HD)	[67]
Gingembre ( <i>Zingiber officinale</i> Rosc.)	100g + 20g CIP (ou + 20g GP ou + 20g ACP), Patm, 85 W, t= 30 min (50 min SFME, 90 min MAHD, 180 min HD)	[67]
Anis étoilé ( <i>Illicium verum</i> Hook. f.)	20g + 15mL IL, Patm, 440 W, t= 15 min (180 min HD)	[68]
Cumin ( <i>Cuminum cyminum</i> L.)	20g + 15mL IL, Patm, 440 W, t= 15 min (180 min HD)	[68]

### I.3.6. Hydrodiffusion assisté par micro-ondes et gravité ‘Microwave Hydrodiffusion and Gravity (MHG)’

L’hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG) a été breveté par Chemat *et coll.* en 2008 [71]. Ce procédé a été conçu pour l’extraction des huiles essentielles de différentes matrices végétales par hydrodiffusion via un rayonnement micro-onde sous pression atmosphérique. Comme le montre la figure I.14, le système MHG est constitué principalement de quatre parties:

- un réacteur dans lequel est uniquement placée la matière végétale à traiter,
- un four à micro-ondes,
- un système de réfrigération,
- un essencier où est recueillie l’huile essentielle.



**Figure I.14.** Hydrodiffusion assisté par micro-ondes et gravité (MHG).

Cette technique consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur à l’intérieur du four à micro-ondes, sans ajouter ni eau ni solvant organique. Les micro-ondes provoquent un échauffement de l’eau contenue dans la matière végétale ce qui permet la destruction des

cellules contenant l'huile essentielle. Les huiles essentielles ainsi que l'eau interne du matériel végétal sont libérées et transférées de l'intérieur de la plante vers l'extérieur. Il s'agit du phénomène d'hydrodiffusion. Un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes permet la condensation du distillat. Ce procédé, a été appliqué à plusieurs types de plantes telle que des plantes aromatiques et les citrus [72-74] (Tableau I.6). Le tableau I.6 recense les plantes ayant fait l'objet d'une extraction de leurs huiles essentielles par le procédé MHG.

**Tableau I.6.** Recensement des plantes soumises à une extraction des huiles essentielles par l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG).

Espèce botanique	Conditions opératoires d'extraction	Références
Menthe ( <i>menthe pulegium</i> L.)	500g, (500g + 3L eau HD), Patm, 500 W t= 20 min (90 min HD), R = 0,95 % (0,90 % HD)	[72]
Menthe ( <i>menthe spicata</i> L.)	500g, (500g + 3L eau HD), Patm, 500 W t= 20 min (90 min HD), R = 0,6 % (0,59 % HD)	[72]
Citron: Eureka ( <i>Citrus limon</i> L.)	500g, (500g + 3L eau HD), Patm, 500 W t= 15 min (3h HD, 1h CP), R = 0,7 % (0,8 % HD, 0,1 CP)	[73]
Citron: Villa França ( <i>Citrus limon</i> L.)	500g, (500g + 3L eau HD), Patm, 500 W t= 15 min (3h HD, 1h CP), R = 1,6 % (1,7 % HD, 0,2 CP)	[73]
Lime ( <i>Citrus aurantifolia</i> (Christm.) Swing)	500g, (500g + 3L eau HD), Patm, 500 W t= 15 min (3h HD, 1h CP), R = 0,8 % (0,8 % HD, 0,2 CP)	[73]
Pomelo: Marsh Seedless ( <i>Citrus paradisi</i> L.)	500g, (500g + 3L eau HD), Patm, 500 W t= 15 min (3h HD, 1h CP), R = 1 % (1,1 % HD, 0,2 CP)	[73]
Orange douce: Tarocco ( <i>Citrus sinensis</i> L.)	500g, (500g + 3L eau HD), Patm, 500 W t= 15 min (3h HD, 1h CP), R = 1,2 % (1,3 % HD, 0,3 CP)	[73]

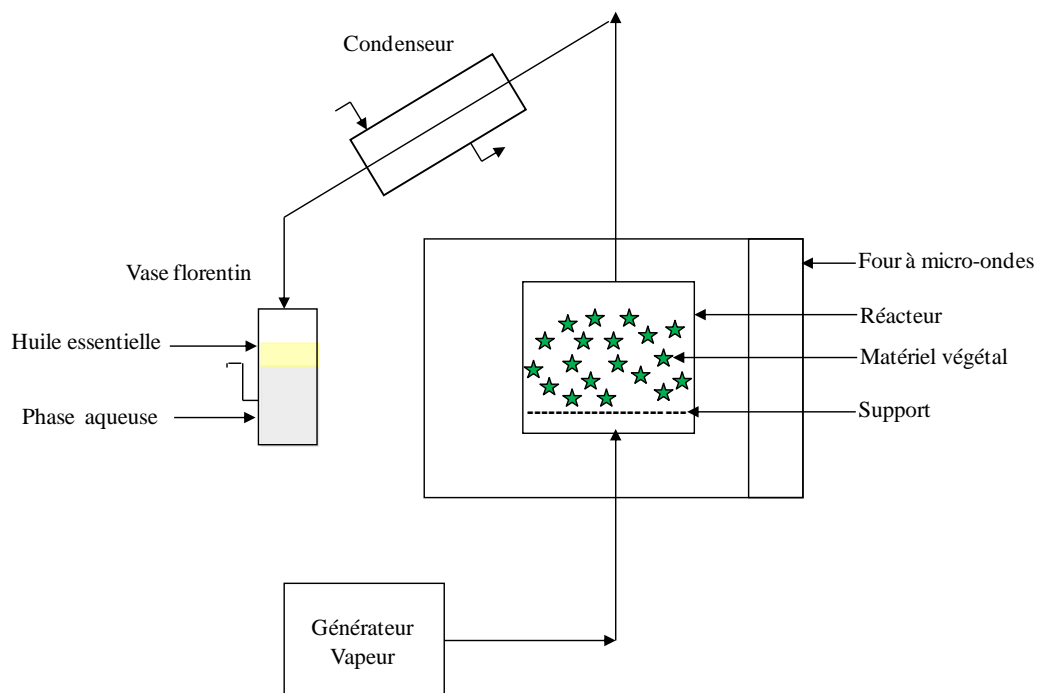
Orange douce: Valencia late ( <i>Citrus sinensis</i> L.)	500g, (500g + 3L eau HD), Patm, 500 W t= 15 min (3h HD, 1h CP), R = 1 % (1,1 % HD, 0,2 CP)	[73]
Orange douce: Washington Naval ( <i>Citrus sinensis</i> L.)	500g, (500g + 3L eau HD), Patm, 500 W t= 15 min (3h HD, 1h CP), R = 0,9 % (1 % HD, 0,2 CP)	[73]
Tengelo Seminole ( <i>Citrus paradisi</i> Macf.)	500g, (500g + 3L eau HD), Patm, 500 W t= 15 min (3h HD, 1h CP), R = 1,2 % (1,3 % HD, 0,3 CP)	[73]
Romarin ( <i>Rosmarinus. officinalis</i> L.)	500g, (500g + 3L eau HD), Patm, 500 W t= 15 min (3h HD), R = 0,33 % (0,35 % HD)	[74]

Les résultats obtenus ont montré que le procédé MHG est avantageux par rapport aux autres méthodes conventionnelles, l'hydrodistillation (HD) et l'expression à froid (CP), d'un point de vue :

- quantitatif : des rendements identiques à ceux obtenus par hydrodistillation classique.
- qualitatif : le MHG fournit des huiles essentielles de haute valeur (composés oxygénés en grand pourcentage).
- temps d'extraction : un temps d'extraction plus court
- économique : Comme le temps d'extraction est réduit, le procédé est plus économique en temps et en énergie et par la suite en coût.
- environnemental : le MHG n'utilise ni solvant organique ni eau.

### **I.3.7. Entraînement à la vapeur assisté sous micro-ondes « Microwave Steam Distillation (MSD) »**

L'entraînement à la vapeur assisté sous micro-ondes (MSD) a été développée par Sahraoui *et coll.* en 2008 [75]. Le procédé repose sur le principe de l'entraînement à la vapeur classique (EV) dans lequel une irradiation micro-ondes est exercée uniquement sur le réacteur d'extraction (Figure I.15). Le système de réfrigération ainsi que la partie prévue pour la récupération de l'huile essentielle est placée à l'extérieur du four micro-ondes.



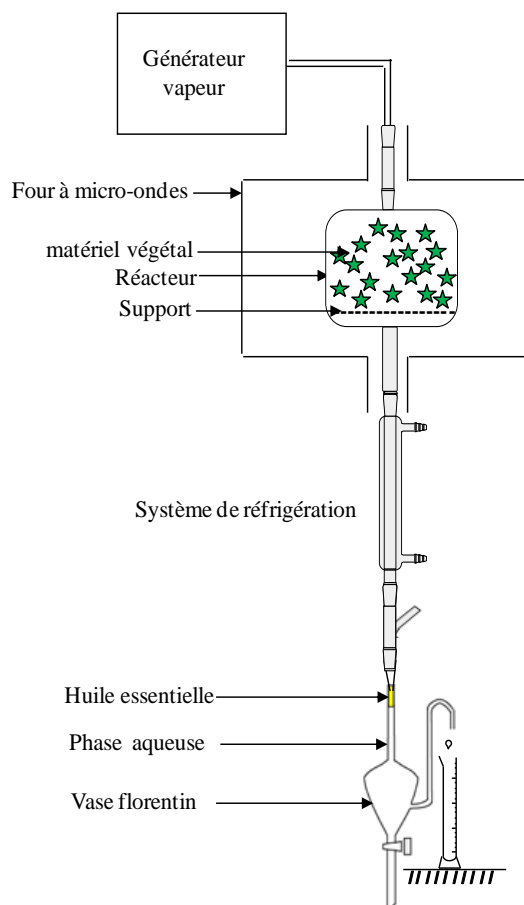
**Figure I.15.** Entraînement à la vapeur assisté sous micro-ondes (MSD).

Cette méthode a été appliquée pour l'extraction de l'huile essentielle de fleurs de lavande (*L. angustifolia* Mill.) [75]. L'avantage de cette méthode est d'accélérer le temps d'extraction (6 minutes contre 30 minutes par entraînement à la vapeur (EV)) avec une composition chimique similaire à celle obtenue par entraînement à la vapeur (EV).

### **I.3.8. Vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes « Microwave Steam Diffusion (MSDf) »**

La vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes (MSDf) a été proposée par Farhat *et coll.* en 2009 [76]. Le procédé MSDf est composé principalement de cinq parties: un générateur de vapeur, un réacteur dans lequel est uniquement placée la matière végétale à traiter, un four à micro-ondes, un système de réfrigération et un essencier où est recueillie l'huile essentielle (figure I.16). Ce procédé consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur à l'intérieur d'un four à micro-ondes et un flux de vapeur fournie traverse la matière végétale solide d'en haut vers le bas. Ce flux descendant profite ainsi de l'action osmotique de la vapeur d'eau. L'application des rayonnements magnétiques, durant le passage de la vapeur au travers de la matrice solide, permet un transfert de chaleur particulier au sein du matériel végétal, ce qui induit l'éclatement des glandes renfermant l'huile essentielle. Ainsi l'huile essentielle qui est diffusée avec la vapeur sous l'action de la chaleur est véhiculée vers un système de refroidissement.





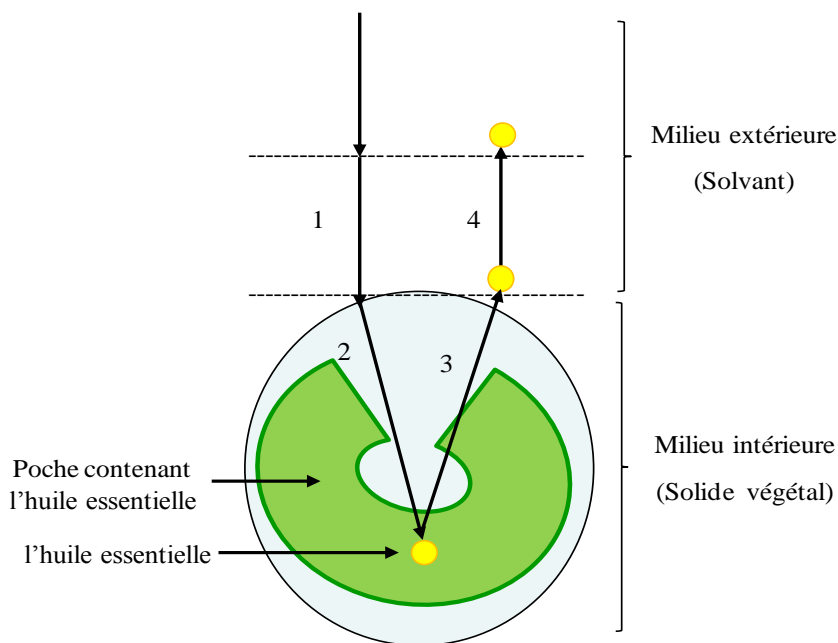
**Figure I.16.** Vapo-diffusion assistée par micro-ondes (MSDf).

Ce procédé a été appliqué pour l'extraction de l'huile essentielle de fleurs de lavande [76]. Le procédé MSDf offre des avantages importants par rapport à la technique traditionnelle : temps d'extraction plus court, impacts environnementaux moindres (économie d'énergie) et obtention d'une huile essentielle de qualité.

#### **I.4. Compréhension de l'extraction des huiles essentielles assistée par micro-ondes**

##### **I.4.1. Mécanisme de l'extraction des huiles essentielles par micro-ondes**

Généralement, dans le cas des huiles essentielles, le mécanisme d'extraction s'effectue par une diffusion provoquée par un gradient de concentration en soluté. Durant l'extraction, le transfert de matière implique un état non stationnaire, ce qui explique une série de processus successifs traduisant la variation de la concentration du soluté dans le solide végétal et son interaction avec le solvant (Figure I.17).



**Figure I.17.** Différentes étapes du processus de transfert de matière lors de l'extraction d'huiles essentielles.

La totalité de l'opération se déroule en quatre étapes successives:

1. Diffusion du solvant dans la matrice solide,
2. Dissolution du soluté dans le solvant,
3. Diffusion du soluté dissous vers la surface solide,
4. Transfert du soluté près du solide vers le solvant.

La cinétique de ces quatre processus intervenant d'une façon successive évoluent différemment selon les conditions opératoires incluant la nature du solvant, la température à laquelle se déroule l'opération, les molécules à extraire (soluté), la structure de la matière solide, l'agitation... La cinétique est généralement exprimée en termes de concentration du soluté dans le solide par unité de temps ( $dx/dt$ ).

La pénétration du solvant dans le solide est généralement rapide par rapport aux autres processus. Cette étape peut donc être négligée dans le modèle cinétique. Alors que, la phase du transfert du solvant à travers la matrice végétale solide constitue l'étape la plus lente donc l'étape limitante du processus d'extraction des huiles essentielles dans la plupart des matières végétales solides. En effet, la complexité de la microstructure naturelle des végétaux engendre une mauvaise aptitude quant à la diffusion interne des liquides. Aussi, la diffusion du soluté

vers la surface extérieure du solide joue un rôle également important dans la cinétique de transfert de matière. Cependant, le passage du soluté vers la masse de solvant ne constitue pas une étape limitante comme une bonne agitation homogénéise le milieu et assure son transfert dans l'atmosphère. La vitesse globale d'extraction des huiles essentielles devra prendre en compte les diverses vitesses, alors que le processus diffusionnel est l'étape limitante [77-80].

L'objectif que nous nous sommes fixé dans l'étude du mécanisme d'extraction des huiles essentielles est la définition d'une intensification du processus limitant. Cette intensification peut être définie en deux processus : internes et externes.

L'intensification du processus de transfert externe durant l'extraction d'huiles essentielles par distillation classique peut être mise au point par une simple augmentation de gradient de température. En effet une mise sous pression permet l'augmentation de la température de la surface du matériel végétal; la pression partielle de chacun des composés volatils doit également augmenter. Cependant, une telle opération pourrait, en raison de sa durée, engendrer une dégradation, quelque fois trop importante, de la qualité de l'huile essentielle. La diminution de la température du condenseur et la réduction de la distance le séparant de la surface du matériau solide sont possibles mais leur effet est très limité. La diffusivité des molécules dans l'atmosphère est généralement faible et son augmentation ne peut pas être retenue comme moyen d'intensification possible.

Le processus de transfert interne des l'huiles essentielles contenues au sein du matériel végétal est nettement plus complexe. Si ces huiles sont sous forme liquide, elles vont migrer par diffusion. Cette diffusion est généralement décrite par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -D \nabla^2 X \quad (7)$$

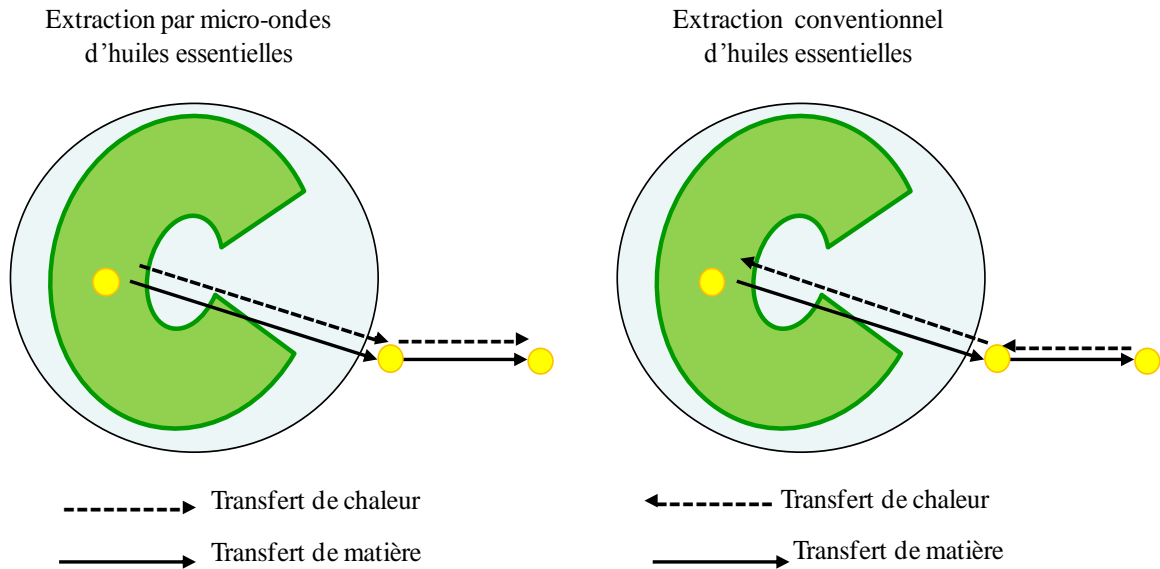
Avec  $X$  est la fraction de soluté dans le solide et  $D_x$  le coefficient de diffusion moléculaire du soluté.

Cette équation est valide pour la diffusion d'un soluté dans un corps poreux rigide sous la condition que la structure soit considérée comme quasi homogène et macroscopiquement isotrope [81]. Cependant, ce coefficient doit dépendre de la structure, de la porosité et de la tortuosité des matrices végétales étudiées.

Si ces huiles sont sous forme gazeuse, leur extraction nécessite une pression partielle à la surface interne du matériel végétal inférieure à celle qui existe au cœur de ce même matériel végétal.

Dans le but d'améliorer ce processus de transfert interne, nous avons choisi l'application des micro-ondes comme source de chauffage. Le gradient de température qui est

alors instauré, du cœur du matériel végétal vers la périphérie, implique un gradient de pression partielle des composés volatils (huile essentielle) allant dans le même sens et agissant ainsi en vue de contribuer à leur extraction (Figure I.18).



**Figure I.18.** Schéma du processus de transfert de matière et de chaleur lors de l'extraction d'huiles essentielles par chauffage conventionnel et par micro-ondes.

D'autre part, le chauffage par micro-ondes pourrait contribuer à la fragilisation voire la rupture des parois cellulaires, couplées éventuellement à une certaine expansion de l'espace interstitiel. Ces divers éléments contribuent inévitablement à une intensification très pertinente et par conséquent à une accélération de la cinétique de l'opération d'extraction des huiles essentielles [82, 83]. Cependant, ces activations ou accélérations importantes de la cinétique d'extraction des huiles essentielles sous chauffage micro-ondes sont souvent affectées par plusieurs facteurs tel que : le temps d'extraction, l'effet thermique des micro-ondes (Température), la puissance d'irradiation des micro-ondes et la texture du matériel végétal.

## **I.4.2. Facteurs influençant l'extraction des huiles essentielles par micro-ondes**

### **I.4.2.1. Temps d'extraction**

Pour la majorité des plantes étudiées, le paramètre le plus valorisable est incontestablement le temps d'extraction. La rapidité d'extraction paraît être le principal atout dans l'extraction des huiles essentielles par micro-ondes. La littérature montre que, pour des

rendements similaires en extraction des huiles essentielles, l'emploi de chauffage par micro-ondes permet une réduction significative du temps d'extraction en comparaison avec la méthode classique (Tableau I.7).

**Tableau I.7.** Recensement des plantes soumises à une extraction par micro-ondes par différentes méthodes.

Plant matériel	Méthode d'extraction	Temps d'extraction (min)	Références
Menthe ( <i>menthe pulegium</i> L.)	MHG	20 (90 HD)	[72]
Citron ( <i>Citrus limon</i> L.)	MHG	15 (180 HD)	[73]
Romarin ( <i>R. officinalis</i> L.)	MHG	15 (180 HD)	[74]
Thym ( <i>Thymus vulgaris</i> L.)	SFME	30 (270 HD)	[49]
Basilic ( <i>Ocimum basilicum</i> L.)	SFME	30 (270 HD)	[49]
Ajowan ( <i>Carum ajowan</i> L.)	SFME	60 (480 HD)	[50]
Nigelle ( <i>Nigella sativa</i> L.)	SFME	10 (150 HD)	[57]
Lavande ( <i>L. angustifolia</i> Mill.)	MSD	6 (30 EV)	[75]
Cumin ( <i>Cuminum cyminum</i> L.)	ISFME	30 (180 HD)	[65]

De plus, en raison de la rapidité du procédé, on observe parfois une augmentation de la sélectivité de l'extraction par rapport à la méthode conventionnelle pour un même rendement d'extraction [49].

#### I.4.2.2. Effet thermique des micro-ondes

L'élévation de la température augmente la solubilité et la diffusivité de la solution et réduit sa viscosité. Mais elle augmente aussi la perméabilité des parois cellulaires et donc diminue la sélectivité. La température opératoire est limitée par les risques de dégradation thermique des produits finis. Dans le cas de l'extraction des huiles essentielles par micro-ondes, plusieurs équipes ont étudié l'influence de la température sur la cinétique d'extraction des huiles essentielles de différents types de matériel végétal [21,27]. Ils mettent en évidence l'influence de la vitesse de la montée en température sur la cinétique d'extraction mais également son implication dans la dégradation des huiles essentielles. Son augmentation est plus rapide et par conséquent facilite la diffusion, mais elle reste toujours aux alentours de la

température d'ébullition de l'eau (100°C). La température favorise ainsi l'éclatement des cellules et entraîne l'extraction de l'huile essentielle sans dégradation de sa qualité.

#### **I.4.2.3. 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. La puissance doit être correctement choisie pour éviter une température excessive qui pourrait mener à la dégradation des huiles essentielles donc la combinaison d'une basse ou modérée puissance avec une plus longue exposition peut être une approche sage. Les données de la littérature, ont montré que le procédé d'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. Par contre le procédé de SFME 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 grandeur représente la quantité de puissance appliquée en Watts par kilogramme de matériel végétal traité (généralement de 2 Watts par gramme de matière végétale traitée) [84].

#### **I.4.2.4. Solide végétal**

Le solide végétal a une double influence sur le transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles, l'une par sa taille, l'autre par sa structure. La matière végétale a une microstructure complexe et variable, formée de cellules, d'espaces intercellulaires, de capillaires et de pores. Sa description par les outils classiques de génie chimique n'est pas toujours aisée. Généralement, dans le cas de l'extraction des huiles essentielles par micro-ondes, une différence de taille des particules lors de l'extraction modifie la vitesse d'extraction. La cinétique d'extraction est plus rapide à son début car les huiles essentielles contenues dans les petites particules et les couches superficielles sont facilement accessibles. L'établissement de l'équilibre entre les deux phases dépend ensuite de la taille du matériel végétal. Plus elles sont grosses, plus l'équilibre sera long à établir car l'étape de diffusion à travers la matrice végétale est très lente, donc limitante. Par conséquent l'extraction des huiles essentielles par micro-ondes de certains organes paraît plus rapide que d'autres. En effet le temps d'extraction des huiles essentielles par micro-ondes des fleurs ou des feuilles est de 3 à 4 fois plus rapide que celui des graines [1,85].

## Chapitre 2

# Vapo-diffusion assistée par micro-ondes (MSDf): Conception, optimisation et application aux coproduits d'orange\*

### Résumé

Un nouveau procédé d'extraction d'huiles essentielles assistée par micro ondes nommé « vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes (MSDf) », a été conçu, mis au point et optimisé. Ce procédé nécessite l'emploi des micro-ondes comme une technologie d'intensification et permet l'extraction d'huiles essentielles de façon simple et rapide. Le procédé MSDf a été appliqué et validé pour l'extraction d'huiles essentielles à partir des peaux d'oranges. Son étude a concerné la faisabilité, la conception, l'optimisation, la modélisation, la cinétique ainsi que la qualité des huiles essentielles obtenues. Dans le cadre du présent travail, nous cherchons à étendre le concept et à mieux comprendre les processus en vue de bien maîtriser et généraliser ce nouveau procédé.

---

\*Une partie des travaux relatés dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication acceptée

Microwave steam diffusion for extraction of essential oils from orange peel: Kinetic data, extract's global yield and mechanism

A. Farhat, A-S. Fabiano-Tixier, M. El Maataoui, J-F. Maingonnat, M. Romdhane, F. Chemat

*Food Chemistry*

---

## **Introduction**

Dans un contexte mondial qui est à la recherche de procédés « propres » permettant l'extraction de nouveaux ingrédients à forte valeur ajoutée, nous proposons un nouveau procédé d'extraction d'huiles essentielles nommé «Vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes (MSDf) ». Il s'agit d'un dispositif de laboratoire permettant l'extraction d'huiles essentielles par combinaison de la technique de l'hydrodiffusion et de l'énergie radiative des micro-ondes comme technologie d'intensification. Les objectifs de cette méthode sont de pouvoir obtenir la même qualité de l'huile essentielle extraite tout en diminuant les durées d'extraction, en simplifiant les protocoles opératoires et en diminuant la consommation d'énergie.

Le procédé MSDf a été validé et appliqué pour l'extraction d'huiles essentielles d'un coproduit très abondant dans le monde, les peaux d'oranges. La mise au point et la conception du procédé MSDf sont définies et commentées dans ce chapitre. Après avoir conçu le prototype, une méthodologie en surface de réponse a été expérimentée afin de considérer la performance du procédé dans l'extraction de l'huile essentielle des peaux d'orange et d'investiguer la pertinence des variables impliquées dans le dispositif. Les huiles essentielles extraites avec les réglages affinés ont été comparées à celles obtenues par méthode conventionnelle en terme de rendement, de temps d'extraction et de composition. Une analyse de la structure de l'écorce d'orange après traitement par MSDf ainsi qu'une analyse du profil de la température ont permis d'interpréter les phénomènes susceptibles de jouer un rôle particulier lors de l'extraction. Afin de valoriser les données expérimentales obtenues et pour une meilleure compréhension des phénomènes d'extraction par MSDf, nous nous sommes intéressés à la modélisation de ce procédé d'extraction. Ce modèle nous a permis de déterminer un coefficient de transfert de matière globale. Enfin, nous avons essayé de poser les bases de la compréhension des phénomènes mis en jeu et de proposer un mécanisme d'extraction spécifique.



## II.1. Partie expérimentale

### II.1.1. L'orange

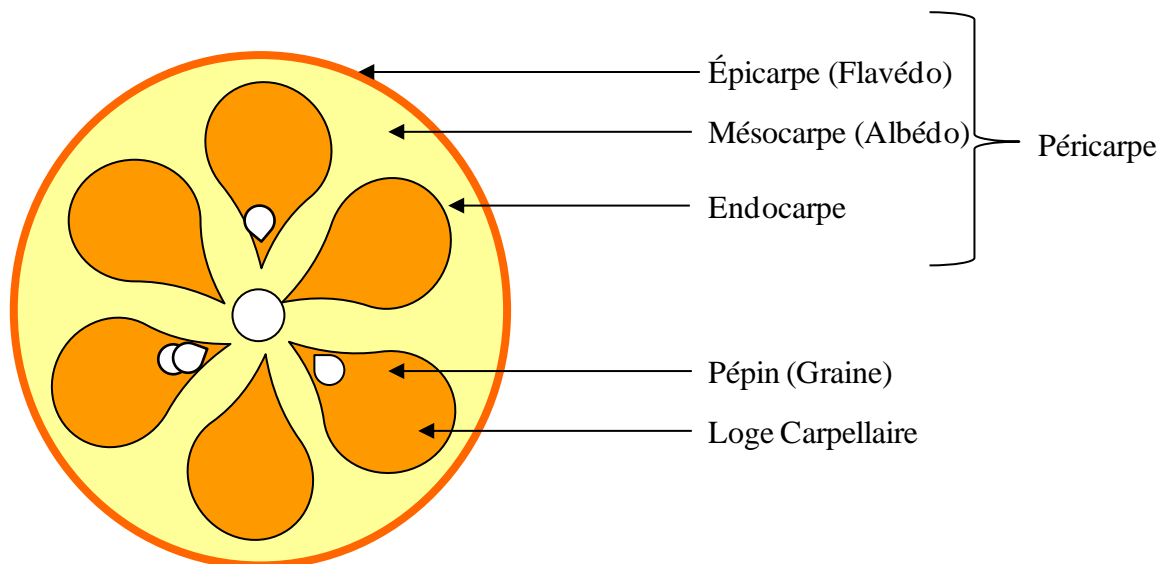
#### II.1.1.1. Description

Originnaire du Sud-Est asiatique, l'oranger ou *Citrus sinensis* (L). Osbeck. est un arbre fruitier de la famille des Rutacées, pouvant atteindre 10 mètres, avec un feuillage vert sombre persistant et nécessitant une température moyenne de 14°C [86]. Il s'agit de l'espèce du genre *citrus* la plus importante, tant par le nombre de variétés qu'elle renferme, que par l'importance de ses productions. Les oranges sont de forme, de taille et de couleur variable suivant les variétés, ce qui permet de les classer en quatre groupes : les oranges navels, les oranges blondes, les oranges sanguines et les oranges sans acidité [86,87].

#### II.1.1.2. Composition chimique et structure morphologique de l'orange

Avec plus de 85 % d'eau, l'orange est un fruit particulièrement juteux. C'est dans cette eau de constitution que se trouvent, sous forme dissoute, les principaux éléments nutritifs tels que les glucides, les acides organiques, les substances aromatiques, les pigments, les vitamines, les minéraux, les oligoéléments et les fibres [88,89].

Du point de vue botanique, l'orange est un fruit charnu de type baie avec un péricarpe structuré en trois parties bien différenciées : l'épicarpe (exocarpe) appelé flavédo, le mésocarpe appelé albédo et l'endocarpe (pulpe) (Figure II.1).



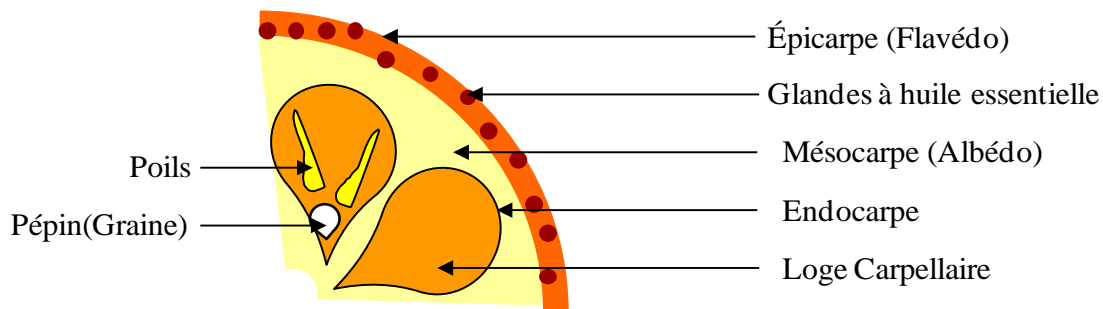
**Figure II.1.** Schéma détaillant la structure du péricarpe d'orange.

Le flavédo, coloré par les pigments caroténoïdes qu'il renferme, représente 8 à 10% du fruit. Il contient de nombreuses glandes sécrétrices d'essences aromatiques qui sont réparties

de façon très irrégulière et pouvant être extraites selon différents procédés. Ce sont des poches bordées par plusieurs assises de cellules sécrétrices dont la formation fait intervenir des cellules épidermiques et des nodules méristématiques superficiels [105]. Ces glandes se développent également au niveau des pièces florales, des feuilles, et des tiges de l'oranger.

L'albédo se présente sous la forme d'une couche blanche, spongieuse et plus ou moins épaisse par rapport à la taille du fruit, dont elle peut constituer la plus grande partie (12 à 30 % du fruit) (Figure II.2). Elle est intimement associée au flavédo avec lequel elle forme ce qu'il est convenu d'appeler écorce ou peau de l'orange [87].

L'endocarpe est constitué d'une fine membrane qui tapisse les nombreuses loges carpellaires (Figure II.1 et 2). Du côté interne, cette membrane porte des poils succulents dont l'ensemble forme la partie comestible ou pulpe renfermant les graines ou pépins.



**Figure II.2.** Schéma détaillant la structure du péricarpe d'orange.

### II.1.1.3. Les coproduits de l'orange

Les oranges sont les fruits les mieux adaptés, au niveau mondial, à la fabrication de jus, ce qui constitue environ 50% du poids des fruits [90,91]. Le jus d'oranges ou généralement d'agrumes est devenu l'une des boissons les plus importantes dans les pays développés. Il en résulte la formation d'importantes quantités de coproduits, qui restent pour la plupart inutilisés. En effet, la récupération des coproduits des oranges constitue un aspect économique important des opérations de transformation des agrumes, et elle est particulièrement appropriée lorsqu'un gros volume de fruits est transformé [92].

Les coproduits provenant de l'extraction du jus d'oranges sont généralement constitués de trois fractions : l'écorce, les pépins et la pulpe. Cette dernière présente des teneurs élevées en eau et en sucres solubles. De ce fait c'est un coproduit périssable qui fermente et qui développe rapidement des moisissures. Par ailleurs et afin de diminuer le coût du transport, la quasi-totalité de la pulpe produite est séchée au niveau des usines de

transformation, elle se présente alors sous forme granulée ou agglomérée. Cet aliment de qualité nutritionnelle appréciable, est particulièrement riche en énergie digestible et offre des possibilités d'utilisation chez plusieurs catégories de ruminants [93].

Les pépins sont très riches en huile, en matières azotées et en extrait éthéré. En effet, l'huile de pépins a connu plusieurs applications grâce surtout à ses propriétés antimicrobiennes.

Les écorces sont riches en essences odorantes, en pectines et en huiles essentielles [94-96]. Celles-ci sont très utilisées par l'industrie agro-alimentaire afin de donner de la saveur aux boissons et aux aliments. Elles sont également l'un des intrants de l'industrie pharmaceutique pour la préparation de médicaments, de savons, de parfums et autres produits cosmétiques, ainsi que pour des produits d'entretien à usage domestique. Elles sont encore riches en *d*-limonène qui est employé dans la formulation de solvants industriels mais aussi en tant qu'élément de synthèse d'autres produits chimiques [97].

#### **II.1.1.4. Valorisation des huiles essentielles de l'orange**

Avec le développement des industries du jus d'orange, le volume des résidus et des déchets constitués surtout par les écorces augmente et forme une masse considérable puisqu'elle représente à l'arrivée en gros, les deux tiers du tonnage des fruits. C'est donc par milliers de tonnes que ces déchets sortent des ateliers d'extraction des jus. En effet, chaque année en Afrique du Nord plusieurs milliers de tonnes de déchets d'oranges et généralement d'agrumes sont déversés à la mer, ou dans des cours où ils sont laissés pourrir au soleil. L'accumulation de produits putrescibles constitue un danger pour la région [93].

En effet, l'huile essentielle d'oranges ou généralement d'agrumes est la seule à être extraite par le procédé d'expression à froid, qui est basé sur la rupture des parois des glandes sécrétrices [32,98]; cette huile est ensuite entraînée par un courant d'eau froide. Une émulsion constituée d'eau et d'huile se forme. L'huile est alors isolée par décantation. Cependant, l'utilisation de ce procédé peut entraîner une dégradation de la qualité de l'huile essentielle d'orange, du fait de l'utilisation de grandes quantités d'eau. En effet, l'huile essentielle se trouve sous forme de gouttelettes dispersées dans une phase aqueuse. L'utilisation de grandes quantités d'eau provoque la solubilisation de molécules hydrophiles souvent très odorantes, l'hydrolyse d'esters odorants (acétate de linalyle) mais aussi l'activation de certaines réactions biochimiques dues à des micro-organismes et des enzymes.

Ce procédé est aussi très onéreux en maintenance, et il est devenu non rentable ce qui a amené plusieurs pays à ne plus produire d'essence d'agrumes. En Argentine et au Mexique

(grands producteurs mondiaux d'agrumes), on utilise exclusivement l'entraînement à la vapeur pour l'extraction de l'huile essentielle de la lime, du citron, du pamplemousse et de l'orange amère. Cependant, il faut rester vigilant vis-à-vis de la distillation car les essences d'agrumes sont thermosensibles.

Les inconvénients des méthodes d'extraction conventionnelles des huiles essentielles d'écorces d'oranges nous amène à chercher de nouvelles techniques d'extraction plus performantes, plus rapides et surtout plus écologiques. Le but de ce travail a été l'étude d'une possible valorisation de ce coproduit, en réalisant l'extraction de l'huile essentielle à l'aide de micro-ondes. L'extraction par micro-ondes propose une nouvelle vision de l'extraction, en utilisant un procédé innovant appelée la Vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes (MSDf).

### II.1.2. Analyse par Chromatographie en phase Gazeuse (CG) et Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CG/SM)

Les huiles essentielles récupérées par les différents procédés on été analysées par chromatographie en phase gazeuse seule sur un appareil de marque Hewlett Packard 6890 et par couplage de celle-ci à la spectrométrie de masse (appareil Hewlett Packard 5973A). Deux colonnes capillaires, l'une polaire (Stabilwax) et l'autre apolaire (HP5 MS), ont été utilisées (Tableau II.1 et 2).

**Tableau II.1.** Conditions opératoires des analyses en chromatographie en phase gazeuse.

Paramètres		
Colonne capillaire	HP5 MS	Stabilwax
Longueur	30 m	60 m
diamètre interne	0,25 mm	0,25 mm
épaisseur de phase	0,25 µm	0,25 µm
Température du détecteur (FID)	320°C	320°C
Gaz vecteur	Azote	Azote
Débit	0,3 ml	0,3 ml
Température de l'injecteur	250°C	250°C
	2°C/min de 60°C à 280°C	2°C/min de 60°C à 280°C
Programmation du four	8 min à 60°C	8 min à 60°C
	15 min à 280°C	15 min à 280°C

Concentration des échantillons	pur	pur
Quantité injectée	1 µL	1 µL
Mode d'injection	Split 1 :20	Split 1 :20

La préparation de la table des n-alcane pour la mesure des indices de Kovats des composés identifiés dans les huiles essentielles a été faite comme suit : Solution des n-alcane de C<sub>8</sub> à C<sub>26</sub> (origine: Aldrich et Fluka Chemicals) à 5% dans le pentane. Soit 0,1 g de chaque alcane dans 20 ml de pentane, conservé au réfrigérateur. L'identification des composés a été effectuée par comparaison de leurs indices de rétention (indices de Kovats) et des spectres de masse ions-fragments caractéristiques obtenus expérimentalement à ceux cités dans la littérature [99] et/ou inventoriés dans les banques de bibliothèques spectrales (Wiley7, Nist 2002).

**Tableau II.2.** Conditions opératoires des analyses en CG/SM.

Paramètres		
Mode de détection: Impact électronique		
Courant d'ionisation	70 eV	70 eV
Colonne capillaire	HP5 MS	Stabilwax
Longueur	30 m	60 m
diamètre interne	0,25 mm	0,25 mm
épaisseur de phase	0,25 µm	0,25 µm
Gaz vecteur	Hélium	Hélium
Débit	0,7 ml	0,3 ml
Pression en tête de colonne		
Pression (source, analyseur)	10 <sup>-7</sup> mbar	10 <sup>-7</sup> mbar
Température d'interface	280°C	280°C
Température de l'injecteur	250°C	250°C
2°C/min de 60°C à 280°C		
Programmation du four	8 min à 60°C	8 min à 60°C
	15 min à 280°C	15 min à 280°C
Concentration des échantillons	pur	pur
Quantité injectée	1 µL	1 µL
Mode d'injection	Split 1 :20	Split 1 :20

### **II.1.3. La Microscopie Optique**

Après chaque procédé d'extraction, des échantillons de peau d'orange ont été collectés et traités pour des observations cytohistologiques en comparaison avec des témoins. Les échantillons ont été fixés dans le mélange : formol-acide acétique-alcool (1:1:8, v/v/v) pendant une nuit, rincés à l'eau courante et conservés dans une solution d'alcool à 70%. Ils ont ensuite été déshydratés dans de l'alcool (série de 80 à 100%) et inclus dans l'historésine (Kultzer, Wehrheim, Germany) selon les recommandations du fournisseur.

Les sections (3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) ont été réalisées à l'aide du microtome rotatif Leica RM 2165 (Leica Microsystems, Wetzlar, Germany), collectées sur des lames porte-objets et conservées à 40°C pendant 48h dans une étuve. Elles ont été colorées pour visualiser spécifiquement les polysaccharides et les protéines en utilisant respectivement le test histochimique PAS (acide périodique/réactif de Schiff et le naphthol blue black. Les polysaccharides (cellulose, amidon, pectines) apparaissent en rouge tandis que les protéines insolubles (nucléoprotéines) apparaissent en bleu. Après coloration, les lames ont été séchées sur une plaque chauffante avant d'être montées dans le milieu Sugipath (Sugipath, Richmond, Canada).

Les observations et les micrographies ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique (Leica DM 2000) équipé d'une caméra numérique (Leica DFC 30 FX) au laboratoire de microscopie de l'INRA PACA, site d'Agroparc. Approximativement, 3 fragments ont été analysés pour chaque traitement [100].

### **II.1.4. Méthodologie des plans d'expérience**

La méthodologie des plans d'expérience repose sur l'élaboration d'une série de tests expérimentaux ayant pour but d'obtenir divers renseignements sur les effets des paramètres impliqués sur un critère d'optimisation. De manière classique, la méthodologie consiste à fixer tous les paramètres et à n'en faire varier qu'un, tout en observant une réponse investiguée (critère d'optimisation). Ceci peut représenter un nombre d'essais considérable augmentant de façon quasi-exponentielle avec le nombre de facteurs (variables impliquées dans le modèle étudié) et de niveaux (états distincts pouvant prendre chaque facteur) impliqués. Les analyses multivariées trouvent ici tout leur intérêt ; elles vont permettre de réduire le nombre d'expériences nécessaires à l'étude de façon importante tout en offrant une complète exploration du domaine expérimental étudié sans pour autant nuire à la précision des résultats.

De nombreuses informations utiles, comme l'influence des variables, les interactions entre les facteurs ou les paramètres optimums pourront ainsi être définis. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés aux relations qui unissent variables et variable réponse avec pour but final, de modéliser mathématiquement les réponses étudiées et de les optimiser. Ainsi, nous avons choisi de travailler avec une procédure expérimentale de type Box-Wilson [101, 102] plus communément appelée plan composite centré. Cette étude multivariée va permettre d'utiliser la méthodologie des surfaces de réponses et de modéliser ainsi un phénomène ou une réponse étudiée sous la forme d'une équation polynomiale du second degré. Cette méthode expérimentale propose des prédictions de haute qualité et présente l'avantage d'estimer un modèle courbe, et non linéaire, avec précision.

Des surfaces de réponses permettront de déterminer les différentes réponses possibles à l'aide du modèle estimé, sans avoir à réaliser d'expériences supplémentaires. Cependant ce modèle reste limité par le nombre de facteurs pouvant être étudiés et nécessite donc une étude préliminaire permettant de cibler les variables les plus influentes [102]. Cette étude multivariée est basée sur un plan factoriel complet à deux niveaux auquel on aura ajouté des niveaux supplémentaires au centre et à l'extérieur du domaine expérimental. Le domaine expérimental étudié pourra être représenté sous la forme d'un carré lorsque deux facteurs sont sollicités, ou encore sous la forme d'un cube lorsque trois facteurs seront investigués.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes appliqués à la réalisation d'un plan composite face centré à 2 variables et 5 niveaux.

- Un plan factoriel complet à deux niveaux (codés  $\pm 1$ ) :  $N_F = 2^2$  expériences réalisées aux coins du cube. Ce plan permet de former la base du plan composite à partir de deux variables codées à leurs niveaux hauts et bas.
- Des répétitions au centre du domaine expérimental (codées 0) :  $N_c =$  nombre d'expériences qui peut être fonction de l'expérimentateur. Ces expériences permettent d'évaluer la répétabilité des essais.
- Des « points étoile » (codés  $\pm \alpha$ ) :  $N_a = 2 \times 2$  expériences axiales ou étoiles réalisées sur les axes des facteurs du cube à une distance  $\alpha$  du centre du domaine. Ces points expérimentaux permettront de définir les paramètres quadratiques du modèle mathématique (effet pouvant impliquer la courbure des surfaces de réponses). La valeur de  $\alpha$  est les essais sur les faces du cube ( $\pm \alpha = \pm 1$ ) et par la suite les facteurs n'ont que trois niveau.

Au niveau du plan expérimental,  $N_{\text{exp}} = N_F + N_c + N_a = 4 + 4 + 4 = 12$  expériences seront réalisées de manière à pouvoir estimer le modèle mathématique de la réponse investiguée. On

aura en résumé, 4 expériences représentant un plan factoriel complet, 4 points expérimentaux réalisés au centre du domaine expérimental et enfin 4 expériences réalisées à l'extérieur du domaine expérimental.

Les diverses réponses, analyses de données et interprétations seront réalisées en utilisant un logiciel informatique de plans d'expériences statistiques : Statgraphics Plus 2000 (Statgraphics, Manugistics, Rockville, USA). La méthodologie des surfaces de réponses va permettre de modéliser les réponses étudiées sous la forme d'une équation polynomiale du second degré présentée ci-après :

$$T = \beta_0 + \sum_{i=1}^2 \beta_i \eta_i + \sum_{i=1}^2 \beta_{ii} \eta_{ii}^2 \quad (8)$$

T représente la réponse ou critère d'optimisation étudié (rendement, acides gras...),

- $\beta_0$  représente la moyenne des réponses obtenues aux réplifications du centre du domaine expérimental,
- $n$  représente le nombre de variables impliquées dans le modèle,
- $\beta_{i,j}$  sont des constantes représentant les coefficients de régression du modèle mathématique adopté, ils ne sont pas connus et seront déterminés grâce à l'étude des résultats expérimentaux,
- $\eta_i$  illustre les variables opératoires impliquées dans le modèle mathématique,  $\eta$  représente le niveau attribué au facteur  $i$  par l'expérimentateur afin de réaliser un essai.

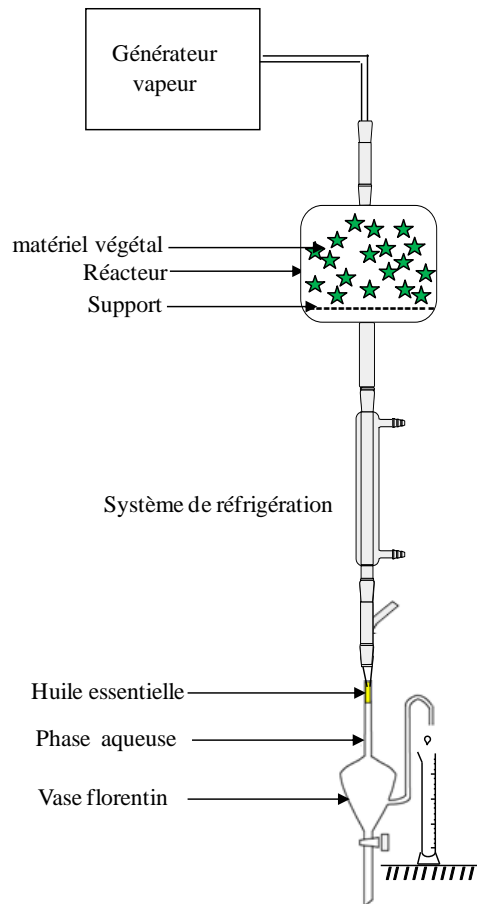
Le logiciel statistique concédera la réalisation de différentes opérations fondées sur l'analyse de la variance permettant de proposer un modèle polynomial comme présenté ci-dessus (8). Cette analyse de la variance concédera la détermination des divers coefficients de régression du modèle mathématique et permettra d'évaluer si une variable quantitative est significativement influente ou non. L'analyse de la variance consiste à tester une hypothèse nulle (les moyennes sont égales entre elles) contre l'hypothèse alternative (au moins une moyenne différente). Le principe est alors de comparer la variance de diverses répétitions d'un échantillon à la variance des moyennes entre tous les échantillons. Le rapport entre ces deux variances est appelé ratio- $F$ . cette valeur est comparée à une table statistique permettant l'acceptation ou le rejet de l'hypothèse nulle de départ. Pour chacun des paramètres, la significativité des effets linéaires, quadratiques et des interactions intervenant entre les variables est ainsi testée puis représentée sur un diagramme de Pareto. Ces tests permettront de juger de la pertinence des variables et de modéliser au final la réponse étudiée sous la forme d'un modèle polynomial du second degré [103]. L'adéquation du modèle par rapport aux mesures expérimentales pourra être exprimée à l'aide d'un coefficient de détermination



$R^2$  (le modèle sera d'autant plus adapté que la valeur de  $R^2$  sera proche de 1). Enfin, le modèle mathématique pourra être représenté graphiquement à l'aide de surfaces de réponses permettant de visualiser l'évolution de la variable réponse étudiée, ainsi que les zones où elle est maximale, en fonction des effets des facteurs.

### II.1.5. Conduite de la vapo-diffusion (SDf)

Le schéma du montage utilisé pour de la vapo-diffusion (SDf) est présenté dans la figure II.3.



**Figure II.3.** Montage de la vapo-diffusion (SDf).

Basée sur un principe relativement simple, le procédé de la vapo-diffusion (SDf) consiste à mettre en œuvre un flux descendant de vapeur d'eau au niveau d'un réacteur batch où sont placés 250 g de peaux d'orange fraîche sous forme d'un lit fixe. Le passage de la vapeur à travers ce matériel végétal conduit à l'éclatement des glandes renfermant l'huile essentielle. Ainsi l'huile essentielle qui est diffusée avec la vapeur sous l'action de la chaleur forme le mélange « eau + huile essentielle ». Ce mélange « eau + huile essentielle » ainsi

formé, et véhiculé vers le système de refroidissement qui est muni d'un réfrigérant à double enveloppe. Ce système de condensation est également muni d'une canule passant à l'intérieur des ses spires et permettant un refroidissement rapide et complet. Le mélange « eau + huile essentielle » est dirigé vers le vase florentin. Par simple décantation, l'huile essentielle est collectée puis séchée par le sulfate de sodium et stockée à 4°C.

## **II.1.6. Conception de la vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes (MSDf)**

### **II.1.6.1. Origine de la vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes (MSDf)**

La vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes (MSDf) est un nouveau procédé destiné à l'extraction des huiles essentielles qui permet de réaliser les expériences rapidement en un minimum d'étapes et avec un rendement comparable voir même identiques à ceux obtenus par les procédés traditionnels tout en réduisant la consommation d'énergie. Ce procédé est basé sur la combinaison d'une technique d'extraction classique : l'hydro-diffusion et l'énergie radiative des micro-ondes comme la seule source d'énergie. Après avoir décrit le dispositif que nous avons adapté, nous donnerons les résultats obtenus pour l'extraction de l'huile essentielle de peaux d'oranges. Les paramètres et les conditions d'extraction seront alors adaptés aux caractéristiques de ces matières, en vue de l'obtention d'une huile essentielle de même qualité que celle obtenue par les procédés traditionnels.

### **II.1.6.2. Principe de la vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes (MSDf)**

Vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes (MSDf) est un nouveau concept d'extraction des huiles essentielles, basée sur un principe relativement simple, qui consiste à mettre en œuvre un flux descendant de vapeur d'eau au niveau d'un réacteur batch où est placé le matériel végétal solide sous forme d'un lit fixe. L'utilisation des micro-ondes implique une interaction directe entre les rayonnements magnétiques, la matière végétale solide et la vapeur d'eau. Le chauffage par micro-ondes produit un transfert d'énergie particulier au sein du matériel végétal solide, ce qui induit la rupture des glandes renfermant l'huile essentielle, par la suite un transfert de matière se produit et son mécanisme différent notablement de ceux de l'extraction traditionnelle des huiles essentielles. Cette étape permet de libérer l'huile essentielle qui est ensuite entraînée par la vapeur d'eau. Un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes permet la condensation du distillat, composé d'eau et d'huile essentielle, facilement séparable par simple décantation.

### II.1.6.3. Montage : prototype laboratoire

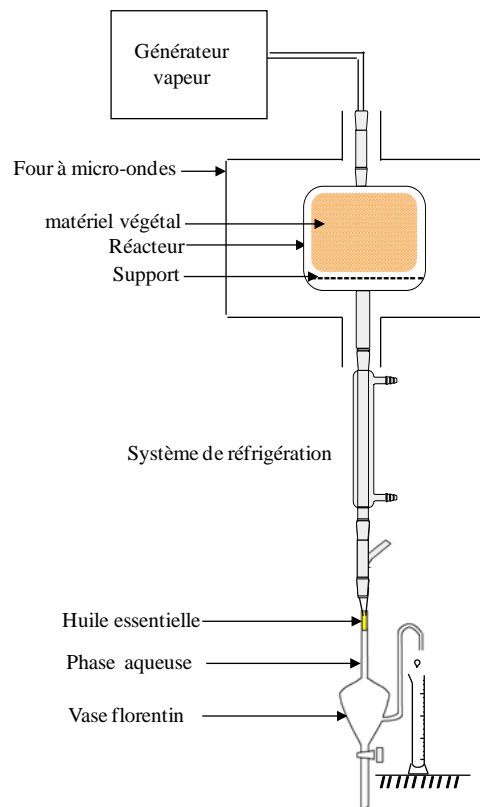
Les éléments nécessaires aux extractions par MSDf sont décrits ci-dessous:

- un réacteur batch dans lequel est uniquement placée la matière végétale solide à traiter,
- un support en téflon, inerte aux micro-ondes, qui permet de positionner la matière végétale solide dans le réacteur,
- un système de génération de vapeur,
- un système de condensation des vapeurs chargées en molécules aromatiques,
- un essencier où est recueillie l'huile essentielle.

Ces éléments constituent le montage de base du prototype auquel doit être ajouté un four à micro-onde muni de deux orifices, une sur sa face supérieure et l'autre sur sa face inférieure. Différents réacteurs, systèmes de condensation de vapeurs et générateur de vapeurs ont été utilisés et testés dans le but de proposer un système optimisé permettant la réalisation d'extractions simples et efficaces.

### II.1.6.4. Protocole et procédure d'extraction

Suite à des tests préliminaires, un protocole expérimental a pu être dressé : une illustration basique de la vapo-diffusion assistée par micro-ondes est présentée en figure II.4.



**Figure II.4.** Représentation schématique de la vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes (MSDf).

- Un générateur de vapeur de capacité 5l, fonctionnant automatiquement, muni d'un régulateur de débit de vapeur permettant la production de vapeur humide ou plutôt de brouillard d'eau réchauffée puisque la température reste aux alentours de 100°C.
- Le réacteur, contenant le matériel végétal solide à extraire, est une enceinte construite sur mesure en verre de type pyrex et adapté aux microondes. Le matériel à extraire est placé sur un support en Téflon poreux transparent aux micro-ondes.
- Un four micro-ondes Millestone, dont la température, le temps et la puissance sont contrôlés et automatisés.

L'ouverture supérieure du four micro-ondes permet le passage de la vapeur d'eau au travers d'un tube en verre placé au dessus du réacteur. Le flux de vapeur fournie traverse la matière végétale solide de haut en bas. L'application des rayonnements magnétiques, produit par le four micro-ondes, durant le passage de la vapeur à travers le matériel solide, permet un transfert de chaleur au sein du matériel végétal, ce qui conduit à l'éclatement des glandes renfermant l'huile essentielle. Ainsi l'huile essentielle qui est diffusée avec la vapeur sous l'action de la chaleur forme le mélange « eau + huile essentielle ».

Ce mélange « eau + huile essentielle » ainsi formé, est véhiculé vers le système de refroidissement qui est muni d'un réfrigérant double enveloppe. Ce système de condensation est également muni d'une canule passant à l'intérieur des spires, permettant un refroidissement rapide et complet. Le mélange « eau + huile essentielle » est dirigé vers le vase florentin. Par simple décantation, l'huile essentielle est collectée puis séchée sur le sulfate de sodium et stockée à 4°C.

Les peaux d'orange, utilisés lors de l'extraction par MSDf ou SDf, ont été sélectionnées en fonction de leurs critères botaniques mais également de leur intérêt économique (Tableau II.3). Pour les deux procédés (MSDf et SDf), le rendement en huile essentielle est estimé par le rapport des masses d'huiles essentielles et de la matière végétale. Il est exprimé en pour cent (%).

**Tableau II.3.** Conditions opératoires utilisées lors de l'extraction par MSDf et SDf.

Espèce botanique	Variétés	Masse végétale fraîche (g)	Pourcentage d'humidité (%)
Orange douce ( <i>Citrus sinensis</i> (L). Osbeck.)	Valancia Late	250	90

## II.2. Résultats et discussions

### II.2.1. Optimisation

#### II.2.1.1. Identification et choix des paramètres

L'optimisation des extractions par MSDf a été étudiée à l'aide d'une méthodologie en surfaces de réponses conduite à partir d'un plan composite face centré. De manière générale, les plans d'expériences permettent une meilleure compréhension des phénomènes impliqués dans les nouveaux procédés développés et permettent d'appréhender une variable réponse rapidement. Aujourd'hui, de nombreux auteurs traitent de l'utilisation de plans d'expériences dans des domaines divers et variés dans le but d'étudier, d'optimiser, de comparer ou d'estimer divers critères.

Une étude préliminaire composée de plusieurs expériences a été conduite et nous a permis de déterminer deux facteurs influents particulièrement sur la cinétique d'extraction de l'huile essentielle. Ainsi, le débit de vapeur d'eau ( $G_v$ ) et la puissance fournie par le four micro-ondes ( $P_w$ ) ont été étudiés à l'aide d'un plan composite face centré.

Le choix des domaines de variation des paramètres étudiés, définis à l'issue des essais préliminaires, ainsi que les valeurs codées et non codées de la matrice du plan composite centré sont présentées dans le tableau II.4.

**Tableau II.4.** Domaine de variation dans le plan d'expériences.

Valeurs	Variables de commande		
	codées	$G_v$ (Débit de vapeur d'eau en $g \cdot min^{-1}$ )	$P_w$ (Puissance micro-ondes en W)
$-\alpha$		10	50
-1		10	50
0		25	200
+1		40	350
$+\alpha$		40	350

Ces paramètres ont été étudiés de manière à optimiser une seule réponse : le temps d'extraction de l'huile essentielle des peaux d'oranges ( $t$ ) exprimé en minutes. Ce temps d'extraction correspond au moment pour lequel nous n'observons plus d'augmentation de la quantité d'huile essentielle dans le distillat. Il détermine la fin du processus. Avec deux paramètres, ayant chacun cinq niveaux, quatre combinaisons sont possibles, ainsi que quatre points axiaux dont la valeur est égale à  $\pm 1$ . Nous considérons un nombre de répétitions de

quatre au centre. Au total nous obtenons 12 points à réaliser (Tableau II.5). Il faut également noter que les expériences ont été exécutées de façon aléatoire afin d'éviter toute influence de l'expérimentateur sur la réponse. En pratique, on suppose que les interactions d'ordre supérieur ou égal à trois sont négligeables. En effet, ces interactions sont très fréquemment non significatives dans l'analyse de variance et peuvent difficilement être interprétées.

**Tableau II.5.** Expériences réalisées dans le plan expérimental et réponses obtenues.

N°	$G_v$ (g.min <sup>-1</sup> )	$P_w$ (W)	t (min)
1	1	1	15
2	-1	1	18
3	1	-1	35
4	-1	-1	120
5	0	-1	35
6	0	1	12
7	-1	0	30
8	1	0	12
9	0	0	12
10	0	0	12
11	0	0	12
12	0	0	12

### II.2.1.2. Analyse de résultats

#### II.2.1.2.1. Modèle mathématique

Les résultats de l'extraction des huiles essentielles par vapo-diffusion assistée par micro-ondes (MSDf) sont résumés sous la forme d'une équation polynomiale du second degré et les effets estimés de chaque coefficient sont regroupés dans le tableau II.6.

L'analyse de ce tableau révèle que les effets linéaires de débit de vapeur d'eau ( $G_v$ ) et de la puissance micro-ondes ( $P_w$ ) sont les plus importants et les plus influençants sur le temps d'extraction.

**Tableau II.6.** Effets estimés des coefficients.

Coefficient	Estimations
Constante	9,58
$G_v$	-17,66
$P_w$	-24,16
$G_v G_v$	16,25
$G_v P_w$	20,5
$P_w P_w$	18,75

Ainsi le modèle mathématique sous la forme d'une équation polynomiale du second degré relative au domaine expérimental défini et impliquant les deux facteurs étudiés s'écrit :

$$t = 9,58 - 17,66 G_v - 24,16 P_w + 16,25 G_v^2 + 20,5 G_v P_w + 18,75 P_w^2$$

$G_v$  et  $P_w$  sont respectivement les coefficients linéaires de débit de vapeur d'eau ( $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et de la puissance micro-ondes (W),  $G_v P_w$  représente l'interaction entre les variables et  $G_v^2$  et  $P_w^2$  représentent les effets quadratiques des variables.

#### **II.2.1.2.2. Analyse de la variance**

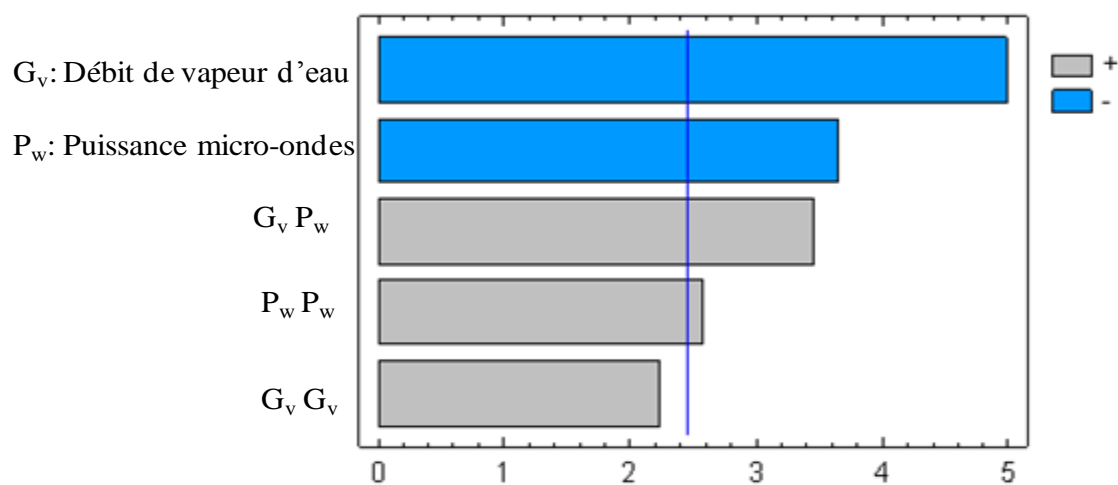
Une analyse de la variance a été réalisée sur les résultats obtenus. Le tableau II.7 résume les résultats obtenus. Cette analyse permet de tester la pertinence des variables impliquées dans le modèle étudié et de représenter graphiquement l'importance de chaque facteur sur la réponse étudiée. Ainsi l'effet linéaire du débit de vapeur d'eau et de la puissance micro-ondes influencent de façon significative ( $p < 0,05$ ) le temps d'extraction de l'huile essentielle des peaux d'oranges. Il convient de noter également une interaction significative ( $p > 0,05$ ) entre ces deux variables. Le modèle développé présente un coefficient de régression égale à 91.82% (Tableau II.7), ce qui traduit une bonne adéquation avec le phénomène expérimental.

**Tableau II.7.** Résumé de l'analyse de la variance du modèle statistique.

source	Somme des carrés	Ddl	Carrés moyens	Ratio-F	Valeur-p
$G_v$ : Débit de vapeur d'eau	1872,67	1	1872,67	13,27	0,0108
$P_w$ : Puissance micro-ondes	3504,17	1	3504,17	24,83	0,0025
$G_v G_v$	704,167	1	704,167	4,99	0,0669
$G_v P_w$	1681,0	1	1681,0	11,91	0,0136
$P_w P_w$	937,5	1	937,5	6,64	0,0419
Erreur totale	846,833	6	141,139		
Total	10360,9	11			

$$R^2 = 91.82 \%$$

Le diagramme de Pareto (Figure II.5) illustre les différents effets par ordre d'importance pour chaque variable. La longueur des barres sur ce graphique est proportionnelle à la valeur absolue de l'amplitude des effets estimés des coefficients. La barre transversale représente l'amplitude minimale à partir de laquelle les effets seront considérés comme étant statistiquement significatifs sur la variable réponse étudiée, considérant un niveau de confiance de 95%. L'analyse de ce diagramme montre que l'effet linéaire du débit de vapeur d'eau ( $G_v$ ) et la puissance micro-ondes ( $P_w$ ) sont les variables présentant l'influence la plus importante. L'interaction entre ces deux variables présente également une influence importante.



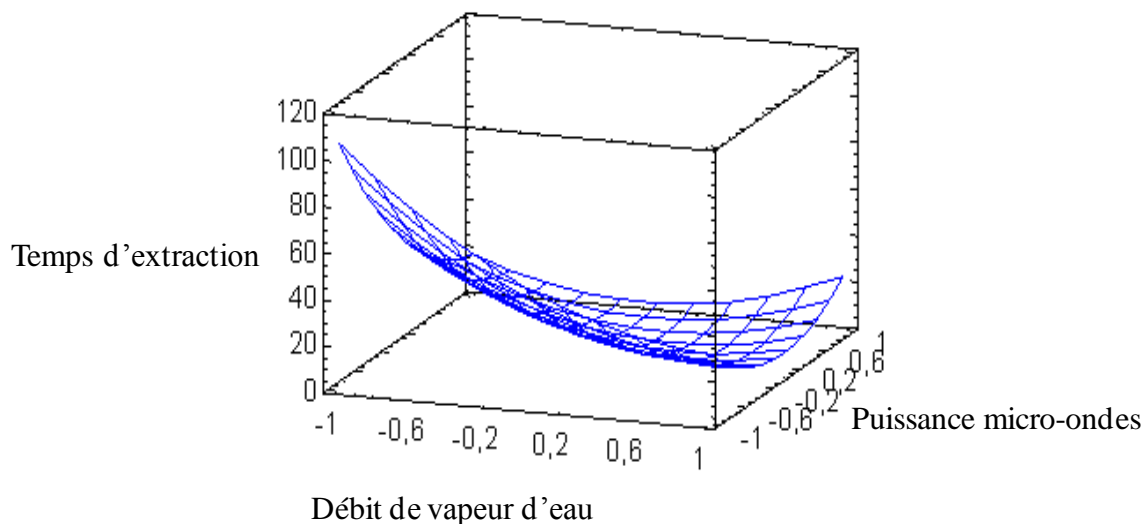
**Figure II.5.** Diagramme de Pareto présentant l'influence standardisée de chaque effet.



D'autres effets suivent avec une importance moins significative mais cependant remarquable. En effet, il convient de signaler l'influence de l'effet quadratique de la puissance micro-ondes ( $P_w P_w$ ) qui dépasse légèrement la barre verticale. Cependant l'effet quadratique du débit de vapeur d'eau ( $G_v G_v$ ) apparaît non significatif dans le domaine expérimental étudié.

### II.2.1.3. Conditions optimales

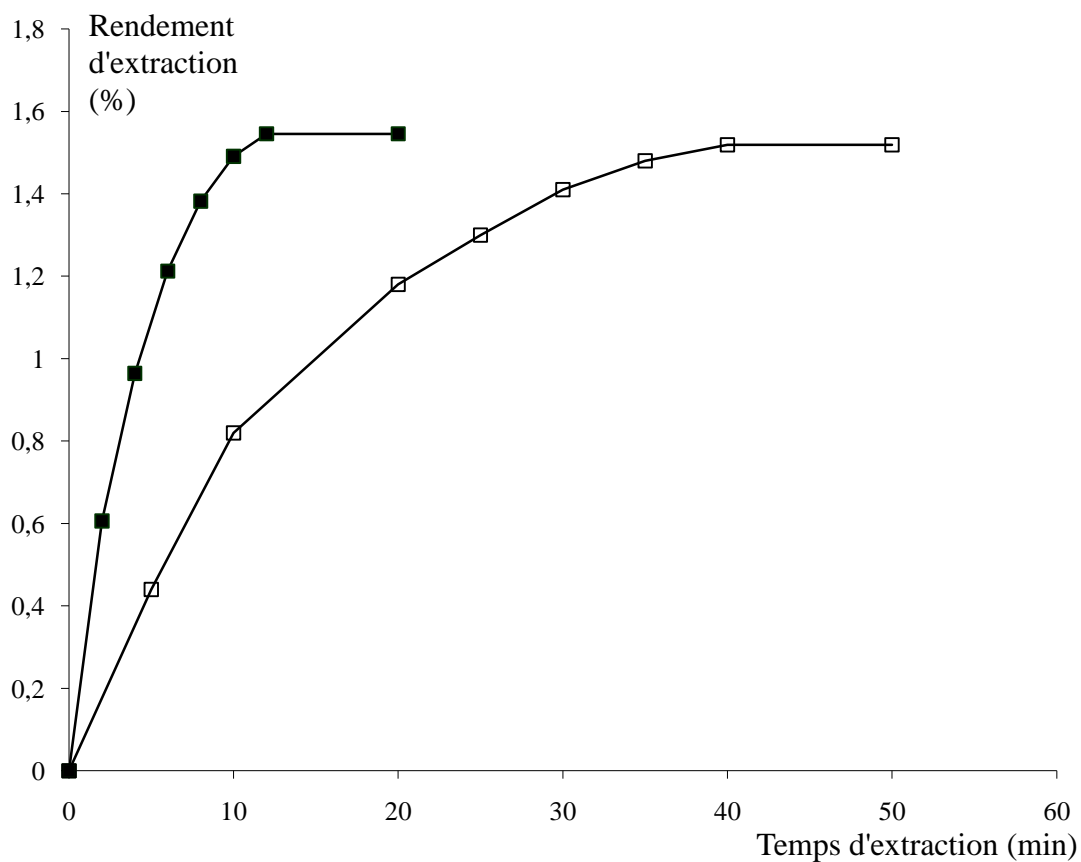
La figure II.6 illustre la surface de réponse des effets combinés de la puissance micro-onde et du débit de vapeur d'eau obtenue pour la réponse étudiée, à savoir le temps d'extraction. Cette figure révèle que le temps d'extraction est beaucoup plus important lorsque le débit de vapeur d'eau et la puissance micro-ondes diminuent. Cependant il convient de noter que le temps d'extraction diminue rapidement lorsqu'on commence à augmenter le niveau du débit de vapeur d'eau. En effet comme souligné précédemment lors de l'analyse du diagramme de Pareto, l'effet linéaire du débit de vapeur d'eau présente une influence plus prononcée. La courbe semble montrer un temps d'extraction optimal lorsque le débit de vapeur d'eau et la puissance micro-ondes ont des valeurs proches de celle du centre du domaine expérimental. Par conséquent un débit de vapeur d'eau égale à 25 g. min<sup>-1</sup> et une puissance micro-ondes égale à 200 W permettent un temps d'extraction optimal.



**Figure II.6.** Surfaces de réponses du débit de vapeur d'eau et de la puissance micro-ondes obtenues pour le temps d'extraction.

### II.2.2. Cinétique d'extraction

Le temps d'extraction est théoriquement le temps nécessaire à la récupération de la totalité de l'huile essentielle contenue dans le matériel végétal. Or en pratique, il est difficile de récupérer toute l'huile. Ce temps correspond alors au moment pour lequel nous n'observons plus d'augmentation de la quantité d'huile dans le distillat. Il détermine la fin du processus. Dans les conditions optimales qui ont été déterminées précédemment, nous avons suivi la cinétique d'extraction de l'huile essentielle des peaux d'oranges par MSDf et SDF. La figure II.7 illustre l'évolution du rendement en huile essentielle des peaux d'oranges pour les deux techniques (MSDf et SDF).



**Figure II.7.** Cinétique d'extraction des huiles essentielles des peaux d'oranges obtenue par MSDf (■) et SDF (□).

L'extraction par MSDf permet l'obtention d'huile essentielle avec des rendements similaires à ceux obtenus par SDF (1,54% par MSDf et 1,51% par SDF). Ces résultats sont d'autant plus intéressants que le temps d'extraction par MSDf ne dépasse pas 12 minutes alors que la méthode conventionnelle SDF nécessite un temps d'extraction de l'ordre de 40 minutes.

Nous avons ainsi pu constater que l'un des avantages de l'extraction par MSDf est incontestablement le gain de temps et donc par conséquent l'économie d'énergie.

Le comportement des deux courbes de cinétique d'extraction est similaire pour les deux techniques et montre l'existence de trois parties :

- Une première partie correspond à une droite croissante représentant une augmentation rapide en rendement. Dans cette phase l'extrait représente les huiles essentielles les plus accessibles.
- La seconde partie correspond à l'extraction des huiles essentielles situées au cœur de la plante dont la pente est inférieure à la première.
- La troisième partie représente le temps à partir du quel le rendement en huile essentielle atteint un plateau.

Il est important de signaler qu'une grande partie des huiles essentielles extraites par MSDf sont facilement accessibles et représente environ 77% de la totalité des huiles essentielles. Des résultats similaires sont obtenus par Sdf (environ 71%).

### **II.2.3. Analyse de la composition chimique de l'huile essentielle de l'orange**

Les huiles essentielles récupérées selon les deux procédés (MSDf et Sdf) ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS). Les conditions opératoires sont détaillées précédemment. Le tableau II.8 regroupe la composition qualitative des huiles essentielles extraites par les deux méthodes : MSDf et Sdf. L'huile essentielle des peaux d'oranges, qu'elle soit extraite par MSDf ou par Sdf est constituée par un nombre de composés aromatiques identiques (31 composés). Le limonène est incontestablement le composé majoritaire des huiles essentielles quelle que soit la méthode d'extraction à raison respectivement de 94,88% et 95,03% par MSDf et Sdf. Les autres composés sont présents avec une teneur relativement faible à savoir l' $\alpha$ -pinène (0,45% en MSDf et 0,43% en Sdf), le  $\beta$ -myrcène (1,59% en MSDf et 1,54% en Sdf) et le linalool (0,29% en MSDf et 0,22% en Sdf).

La composition chimique de l'huile essentielle d'orange est principalement basée sur des composés hydrocarbonés avec dominance du limonène et du  $\beta$ -myrcène. L' $\alpha$ -pinène, le sabinène et l' $\alpha$ -phellandrène sont identifiés dans la quasi-totalité des variétés. La fraction oxygénée, très minoritaire, est principalement composée de linalol et de gèranial.

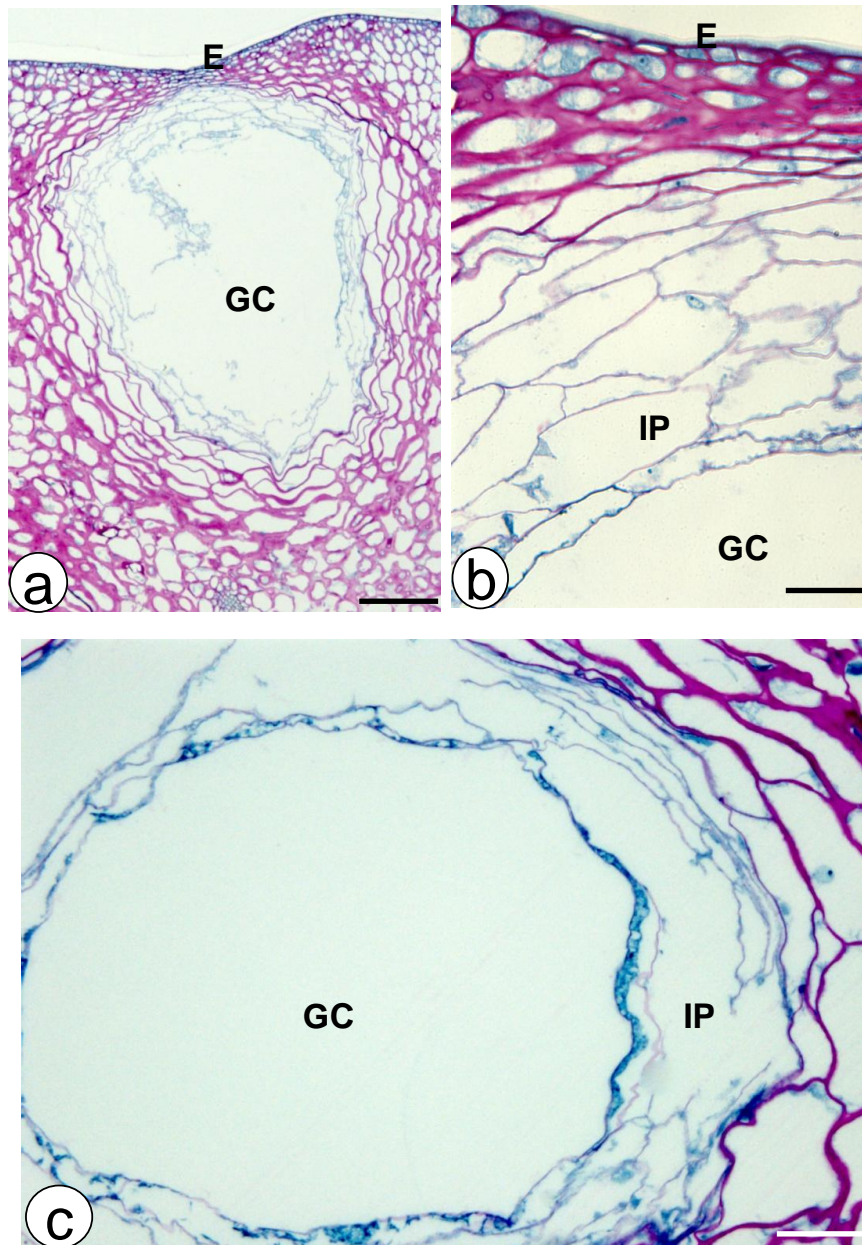
L'ensemble de ces résultats sont en accord avec ceux proposés par Ferhat et *coll* au cours de l'extraction assistée par micro-ondes (ESSAM) de plusieurs variétés de *C. sinensis* [52-54].

**Tableau II.8.** Composition de l'huile essentielle des peaux d'oranges obtenue par MSDf et Sdf.

N°	Composés	RI apolaire	RI polaire	MSDf (%)	Sdf (%)
<b>Monoterpènes</b>				<b>98.23</b>	<b>98.13</b>
1	$\alpha$ -Pinene	926	1023	0.45	0.43
2	Sabinene	961	1121	0.53	0.32
3	$\beta$ -Pinene	974	1109	0.04	0.02
4	$\beta$ -Myrcene	988	1165	1.59	1.54
5	$\alpha$ -Phellandrene	1001	1268	0.28	0.23
6	$\Delta^3$ -Carene	1014	1290	0.24	0.28
7	Limonene	1030	1206	94.88	95.03
8	$\gamma$ -Terpinene	1103	1285	0.22	0.28
<b>Monoterpènes Oxygénés</b>				<b>0.43</b>	<b>0.35</b>
9	Linalool	1125	1538	0.29	0.22
10	Citronellal	1167	1478	0.01	0.01
11	Terpin-4-ol	1191	1590	0.01	0.02
12	$\alpha$ -Terpineol	1203	1677	0.02	0.01
13	Nerol	1237	1781	0.02	0.02
14	Neral	1268	1670	0.01	0.01
15	Geranial	1284	1714	0.06	0.05
16	Perilla alcohol	1313	1991	0.01	0.01
<b>Sesquiterpènes</b>				<b>0.16</b>	<b>0.13</b>
17	$\alpha$ -Copaene	1357	1491	0.01	0.01
18	$\beta$ -Elemene	1373	1583	0.01	0.01
19	(E)-Caryophellene	1391	1594	0.01	0.01
20	<i>Trans</i> - $\alpha$ -Bergamotene	1437	1577	0.01	0.01
21	$\alpha$ -Humulene	1450	1657	0.02	0.01
22	(E)- $\beta$ -Farnesene	1453	1650	0.01	0.01
23	Valencene	1488	1705	0.09	0.07
<b>Sesquiterpènes Oxygénés</b>				<b>0.04</b>	<b>0.03</b>
24	Caryophellene oxide	1570	1977	0.02	-
25	$\beta$ -Sinensal	1701	2341	0.01	0.02
26	Nootkatone	1799	2250	0.01	0.01
<b>Autres Composés Oxygénés</b>				<b>0.41</b>	<b>0.53</b>
27	n-Nonanal	1126	1400	0.15	0.30
28	Decanal	1211	1497	0.18	0.15
29	Undecanal	1318	1592	0.06	0.05
30	$\alpha$ -Terpinyl acetate	1335	1684	0.01	0.02
31	Citronellyl Acetate	1342	1645	0.01	0.01
<b>Composés Oxygénés Totaux (%)</b>				<b>0.88</b>	<b>0.91</b>
<b>Composés non Oxygénés Totaux (%)</b>				<b>98.39</b>	<b>98.26</b>

#### II.2.4. Analyse cyto-histologique de la peau d'orange par Microscopie Optique

L'analyse microscopique de sections réalisées à partir des échantillons de peaux témoins montre une structure typique du fruit des *Citrus* [87]. De l'extérieur vers l'intérieur, on distingue (Figure II.8a et b) : un épiderme doublé d'une importante couche de cuticule, un parenchyme compact, formé de cellules à parois épaisses et au sein duquel sont aménagées les glandes à huiles essentielles, et un parenchyme lacuneux qui forme l'essentiel de l'albédo.



**Figure II.8.** La structure des peaux d'oranges non traitée.

GC= cavité de glande, E = épiderme, and IP = cellules intérieures de parenchyme

Bars = 25  $\mu\text{m}$  (a), 15  $\mu\text{m}$  (b), 18  $\mu\text{m}$  (c)

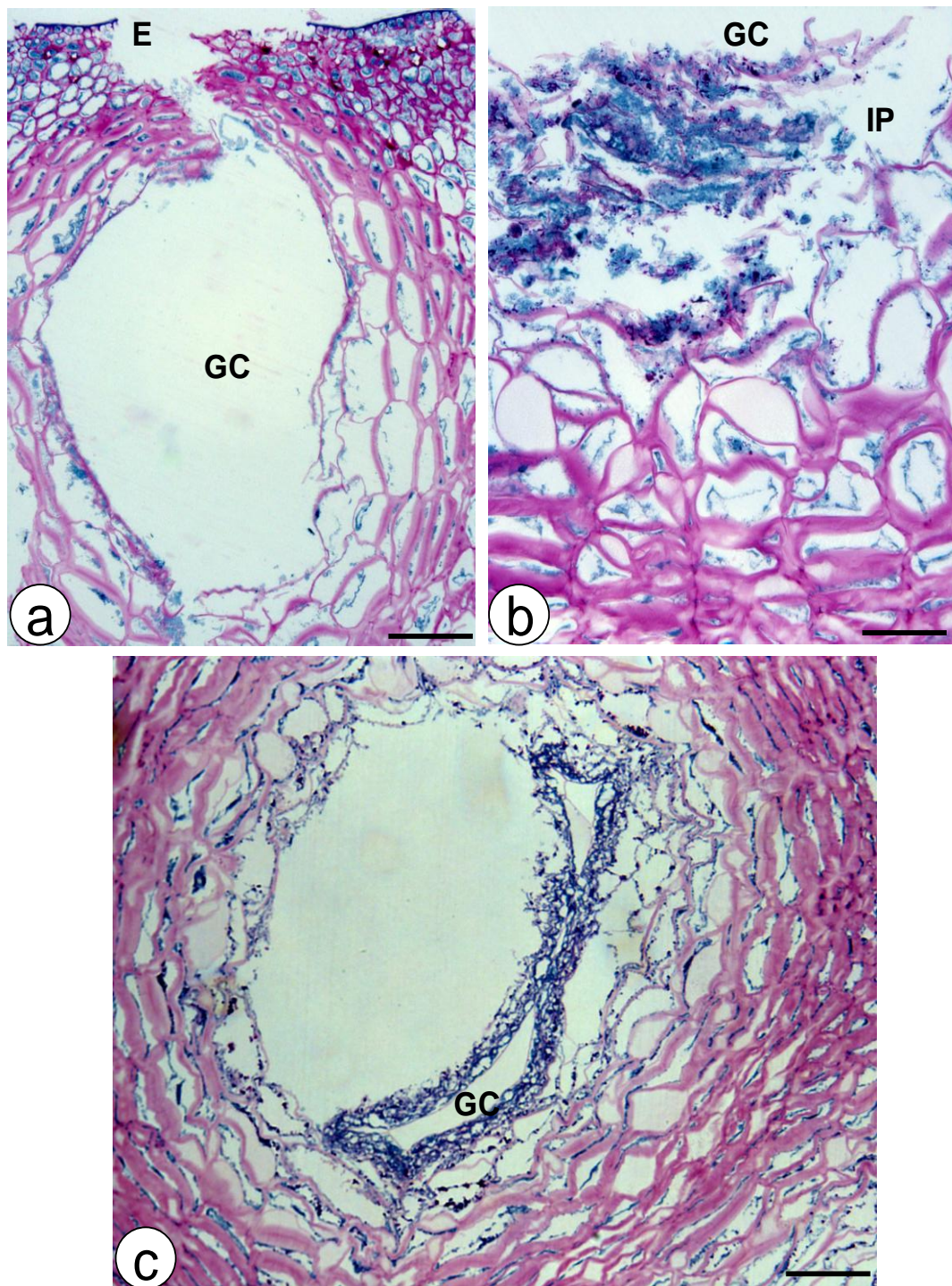
Les glandes présentent un contour piriforme avec une lumière bordée de grandes cellules parenchymateuses vacuolisées, à parois très fines et très ondulées suggérant une fonction sécrétrice (Figure II.8c). Vers l'extérieur, les cols de ces glandes sont en rapport avec des dépressions où elles ne sont protégées que par l'épiderme et quelques couches sous-épidermiques (Figure II.8a) [103-106].

L'étude comparative des sections confectionnées à partir d'échantillons traités par MSDf et par SDF n'a pas révélé de profondes modifications cytologiques. Ces deux méthodes ont entraîné l'ouverture des cavités glandulaires et la déstructuration cellulaire. Celle-ci se manifeste par la gélification du système pariétal et par une rétraction du cytoplasme à l'origine d'un effondrement de l'architecture générale des cellules au niveau de tous les tissus fondamentaux (Figure II.9). Cependant, l'extraction *via* MSDf a entraîné d'importants remaniements cytologiques affectant l'intégrité du parenchyme sécréteur des glandes à huiles essentielles. Tous les échantillons analysés après une extraction MSDf ont en effet montré des lumières dépourvues de ce parenchyme (Figure II.9a) ou contenant seulement des débris cellulaires (Figure II.9b). En revanche, chez les sections d'échantillons extraits *via* SDF (Figure II.9c), le parenchyme de sécrétion est encore en place, avec toutefois des cellules fortement comprimées.

L'ensemble de ces observations suggère que les micro-ondes induisent des effets déstructurants plus marqués, ciblés sur les éléments cellulaires spécifiquement impliqués dans la synthèse et dans l'accumulation des huiles essentielles dans le flavédo de l'orange. Au plan physique, ceci est certainement en rapport avec l'élévation brutale de la température à l'intérieur des structures cellulaires riches en eau provoquant une augmentation de la pression interne des cellules. Cette augmentation de la pression interne des glandes peut rapidement atteindre des niveaux qui excèdent la capacité d'expansion des tissus protecteurs entraînent ainsi leur désintégration et au largage de leur contenu dans le milieu d'extraction [107]. Cette réduction du temps nécessaire à la rupture des tissus glandulaires fait de la MSDf une technique d'extraction plus rapide que la technique classique qu'est la SDF.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux proposés par Paré et Bélanger et repris par Chen et Spiro, au cours de l'extraction assistée par micro-ondes de feuilles de romarin en présence d'hexane [107,108]. Aussi elles sont en accord avec ceux obtenus par Ferhat *et coll* pour l'extraction des huiles essentielles de l'orange par le procédé SFME [52].



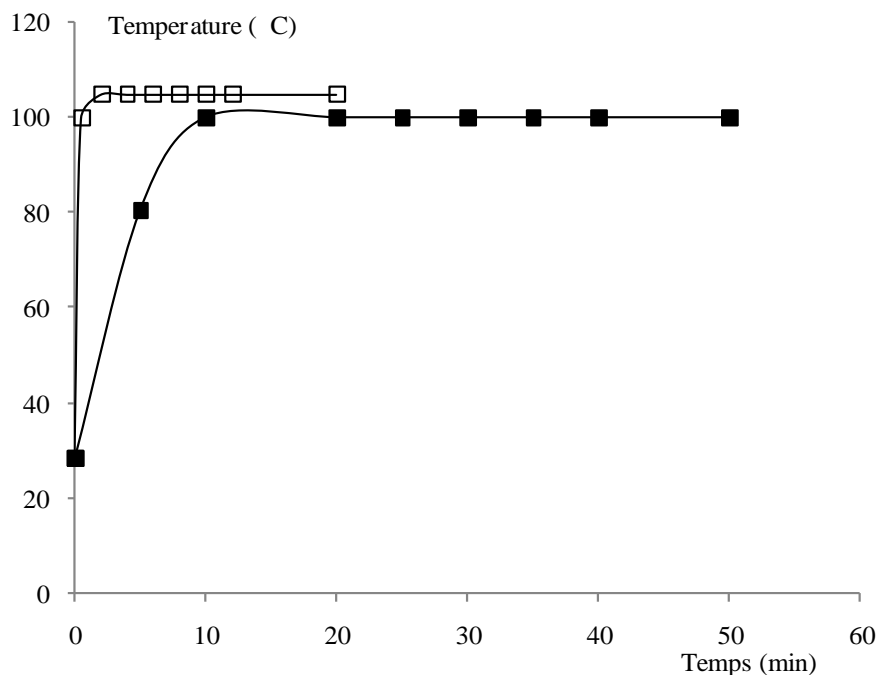


**Figure II.9.** La structure des peaux d'oranges traitée par MSDf (a, b) et par SDF (c).  
 GC= cavité de glande, E = épiderme, and IP = cellules intérieures de parenchyme  
 Bars = 25  $\mu\text{m}$  (a), 15  $\mu\text{m}$  (b), 18  $\mu\text{m}$  (c)

### II.2.5. Effet de la température

Dans le but de mieux expliquer la rapidité de l'extraction par MSDf en comparaison à celle de SDf, la cinétique d'évolution de la température a été étudiée, comme le montre la figure II.10.

La cinétique d'évolution de la température durant l'extraction de l'huile essentielle de peau d'orange par MSDf et SDf s'effectue en deux étapes. Pour les deux techniques, la première étape est représentée par une droite croissante jusqu'à ce que la température sensiblement égale à la température d'ébullition de l'eau (100 °C) soit atteinte. On observe ainsi l'extraction de la première gouttelette d'huile essentielle.



**Figure II.10.** Profil de la température au cours de l'extraction de l'huile essentielle de l'orange par MSDf (□) et SDf (■).

Dans la deuxième partie, la température d'extraction se traduit par un palier de température situé au niveau de la température d'ébullition de l'eau et à la pression atmosphérique dans le cas de SDf tandis qu'elle est égale à 105°C dans le cas du MSDf.

Nous avons pu constater que le procédé MSDf permet une augmentation plus rapide de la température d'extraction ce qui engendre une accélération des taux d'extraction.

Il est clair que l'augmentation de la température notée avec le procédé MSDf explique en partie la cinétique d'extraction rapide obtenue avec ce procédé comparé au procédé SDf. En effet, l'excès d'énergie et de la température apporté par les micro-ondes sont d'une part à



l'origine de la destruction des glandes sécrétrices et d'autre part à l'augmentation de la quantité des huiles essentielles évaporées.

Il est évident que le stress thermique sévère lié aux micro-ondes et provoqué essentiellement au niveau des glandes contenant l'huile essentielle, est à l'origine de cette cinétique rapide puisqu'il peut causer l'augmentation de la pression interne dans les glandes. Cette pression, quand elle dépasse une valeur limite, on atteint la capacité d'expansion maximale des glandes et elles éclatent.

## **II.2.6. Modélisation des données cinétiques**

Dans le cadre d'une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'extraction de l'huile essentielle de peau d'oranges par MSDf nous avons étudié la modélisation des mécanismes de transfert de matière de la phase solide vers la phase liquide [109]. Nous avons tenu à réaliser une approche permettant une estimation approximative de l'ordre de grandeur du coefficient global de transfert de matière lors de l'extraction des peaux d'oranges par le procédé MSDf.

Pour réaliser cette étude, nous devons poser plusieurs hypothèses simplificatrices à savoir:

- 1- Aucune réaction chimique n'a lieu.
- 2- L'huile essentielle est considérée comme un soluté unique (bien qu'il soit en réalité un composé de grande variété de constituants).
- 3- La pression et température sont maintenues constantes le long du réacteur.
- 4- On considère que le système se comporte comme un lit fixe dans les trois phases (les particules ne bougent pas durant l'écoulement de la vapeur). On pourra ainsi supposer que toutes les phases sont parfaitement mélangées.
- 5- Les particules solides sont assimilées à des formes sphériques simples.
- 6- La dimension et la distribution de la particule solide sont maintenues constantes.
- 7- Les particules d'oranges sont considérées comme une matière poreuse.
- 8- Le transfert de masse est semblable à un transfert entre la particule solide (structure poreuse) et la phase fluide.
- 9- La répartition initiale (la composition) en huile essentielle est considérée comme étant homogène.
- 10- La condensation interne de vapeur est négligeable, la diffusion de vapeur à l'intérieur des particules solides est négligeable.

### II.2.6.1. Bilan matière sur les huiles essentielles

Le schéma de bilan matière sur l'appareillage peut s'écrire de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \text{Entrée} & - \text{Sortie} = \text{Accumulation} \\ E & - S = A \\ G_v y_0 - G_v y(t) & = \frac{dm}{dt} \quad (1) \end{aligned}$$

Avec :

$G_v$  : débit de vapeur (g/min)

$y$  : composition massique de vapeur en huile essentielle (HE)

$m$  : masse des HE contenues dans la matière végétale (MV)

À l'entrée de la colonne la vapeur d'eau est pure, d'où  $y_0 = 0$ , l'équation (1) s'écrit

$$y(t) = - \frac{1}{G_v} \frac{dm}{dt} \quad (2)$$

Soit  $M$  : la masse de la MV

$M_i$  : la masse de l'inerte dans la MV (à l'exclusion des HE)

A chaque instant  $t$  on a :

$$M_i = M (1 - x(t)) \quad (3)$$

Avec :  $x(t)$  : la fraction massique d'HE dans la MV à l'instant  $t$ .

$$M = \frac{M_i}{1 - x(t)} \quad (4)$$

D'où la masse instantanée d'HE dans la MV le long de la colonne d'extraction,  $m(t)$  s'exprime alors :

$$m(t) = M x(t) + \varepsilon \rho_s V_c y(t) \quad (5)$$

Donc :

$$dm = M_i \frac{dx}{(1-x)^2} + \varepsilon \rho_s V_c dy \quad (6)$$

Avec

$\varepsilon$  : Degré de vide du réacteur

$\rho_s$  : Masse volumique du vapeur d'eau ( $\text{Kg/m}^3$ )

$V_c$  : Volume de la colonne ( $\text{m}^3$ )

D'où le bilan matière s'écrit en fonction de x :

$$- G_v y(t) dt = M_i \frac{dx}{(1-x)^2} + \varepsilon \rho_s V_c dy \quad (7)$$

L'intégration de l'équation (7) entre l'instant initial et une durée d'épuisement t nous permet de déterminer x(t) :

$$\int_0^t y(t) dt = - \frac{M_i}{G_v} \int_{x_0}^x \frac{dx}{(1-x)^2} + \varepsilon \rho_s V_c \int_{y_0}^y dy \quad (8)$$

Avec  $x_0$  : fraction massique initiale d'HE dans la MV

$$\int_0^t y(t) dt = - \frac{M_i}{G_v} \left( \frac{1}{1-x} - \frac{1}{1-x_0} \right) + \varepsilon \rho_s V_c (y - y_0) \quad (9)$$

Avec  $M_0$  masse initiale de MV, on a

$$M_i = M_0 (1 - x_0)$$

L'équation 9 s'écrit :

$$\int_0^t y(t) dt = - \frac{M_0}{G_v} \left( \frac{1-x_0}{1-x} - 1 \right) + \varepsilon \rho_s V_c (y - y_0) \quad (10)$$

Par la suite l'expression de x (t) est sous la forme suivante :

$$x(t) = 1 - \frac{1 - x_0}{1 - \frac{G_v}{M_0} \int_0^t y(t) dt + \frac{\varepsilon \rho_s V_c}{M_0} (y_0 - y)} \quad (11)$$

Avec  $x_0 = 0,0154$

### II.2.6.2. Cinétique de transfert de matière

Pour décrire la cinétique d'extraction des HE, on pose l'expression suivante :

$$- \frac{dm}{dt} = K \Omega (x - x^*) \quad (12)$$

Avec :

K : Coefficient de transfert de matière globale ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$\Omega$  : Surface d'échange entre la MV et la vapeur d'eau ( $\text{m}^2$ )

$x^*$  : Fraction d'HE dans la MV en équilibre avec la phase vapeur, la détermination de  $x^*$  est inaccessible par l'expérience et la théorie, on est alors amené à poser  $x^*$  comme étant proportionnel à la tension de vapeur de composé majoritaire d'HE d'orange (Limonène).

$$x^* = \alpha P^0 \quad (13)$$

L'équation 12 devient :

$$-\frac{dm}{dt} = K \Omega \left( -\alpha P^0 \right) \quad (14)$$

D'où à partir de l'équation (6) et (14) on peut écrire :

$$M_i \frac{1}{(1-x)^2} \frac{dx}{dt} + \varepsilon \rho_s V_c \frac{dy}{dt} = -K \Omega \left( -\alpha P^0 \right) \quad (15)$$

En posant  $a = \Omega / M_0$  et avec l'équation (3) prise aux conditions initiales (càd  $M_i = M_0 (1-x_0)$ ) l'équation (15) se transforme plus simplement en :

$$\frac{1-x_0}{(1-x)^2} \frac{dx}{dt} + \bar{s} \frac{dy}{dt} = -K a x + \alpha K a P^0 \quad (16)$$

Avec  $a$  : surface spécifique d'échange entre la MV et la vapeur ( $m^2 / g$ ).

L'équation 16 peut être simplifiée, on posant que  $x$  est très faible par rapport à 1.

$$\frac{dx}{dt} + \bar{s} \frac{dy}{dt} = -K a x + \alpha K a P^0 \quad (17)$$

La représentation graphique de l'équation 16 nous permet de déterminer  $-Ka$  et  $\alpha Ka P^0$ .

$P^0$  est prise égale à celle de Limonène fraction prépondérante dans le cas des HE d'orange (95% Limonène).  $P^0$  a été calculé en utilisant le logiciel ACD / Chem Sketch.

$$P^0_{\text{limonène}} = 0,093325 \text{ bar}$$

### II.2.6.3. Résultats de la modélisation

À partir de l'équation 16, nous avons calculé les valeurs de coefficient de transfert de matière globale ( $K$ ) et de paramètre de proportionnalité ( $\alpha$ ) pour les deux techniques (MSDf et SDF) dans les conditions optimales. Le tableau II.9 montre que le coefficient de transfert de matière globale ( $K$ ) obtenu par MSDf est trois fois plus grand que celui obtenu par SDF. Le paramètre de proportionnalité ( $\alpha$ ), qui est un coefficient proportionnel à la fraction d'huile essentielle d'orange (95% Limonène) dans la matière végétale en équilibre avec la phase vapeur, est aussi plus important dans le cas de l'extraction par MSDf que par SDF.

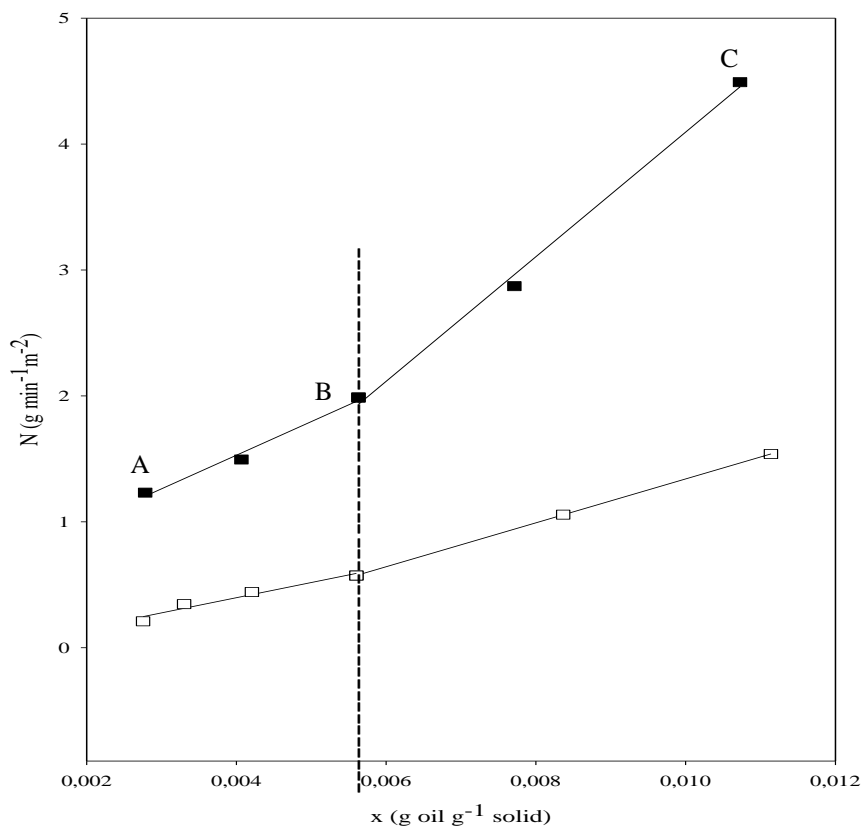
**Tableau II.9.** Résultat de transfert de Masse.

	MSDf	SDF
$K \text{ (g. m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$	510,9	158,2
$\alpha \text{ (bar}^{-1})$	0,02	0,013

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de la cinétique d'extraction (Figure II.7). En effet, l'extraction de l'huile essentielle d'orange par MSDf est plus rapide que celle par Sdf. Cependant pour mieux comprendre la rapidité de cette nouvelle technique, les données expérimentales obtenues durant la cinétique d'extraction, sont converties en taux d'extraction  $N$  ( $\text{g HE extrait min}^{-1}\text{m}^{-2}$ ). D'où  $N$  s'exprime comme suit :

$$N = \frac{-M_i \Delta x}{\Omega \Delta t} \quad (18)$$

La figure II.11 illustre le taux d'extraction  $N$  en fonction de la fraction massique en huile essentielle obtenu par MSDf et Sdf.



**Figure II.11.** Taux d'extraction en fonction de la fraction massique en huiles essentielles obtenue par MSDf (■) et Sdf (□).

Cette figure montre bien que la vitesse d'extraction de l'huile essentielle d'orange obtenue par MSDf est clairement plus rapide que celle obtenue par Sdf et confirme aussi les résultats obtenus lors des études précédentes (Figure II.7). De même pour les deux techniques

(MSDf et SDF), le taux d'extraction de l'huile essentielle d'orange s'effectue en deux étapes avec deux pentes différentes.

- Une première partie (CB) correspondant à une grande pente, suggère que l'huile essentielle soit facilement accessible par la vapeur, ce qui représente une augmentation rapide en rendement. C'est la phase d'extraction de l'huile essentielle.
- La deuxième partie (BA) correspond à une pente moins grande. C'est la phase durant laquelle les huiles essentielles situées au cœur des peaux d'orange sont extraites.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment et confirme ceux obtenus dans l'analyse cytohistologique des glandes qui renferment l'huile essentielle d'orange.

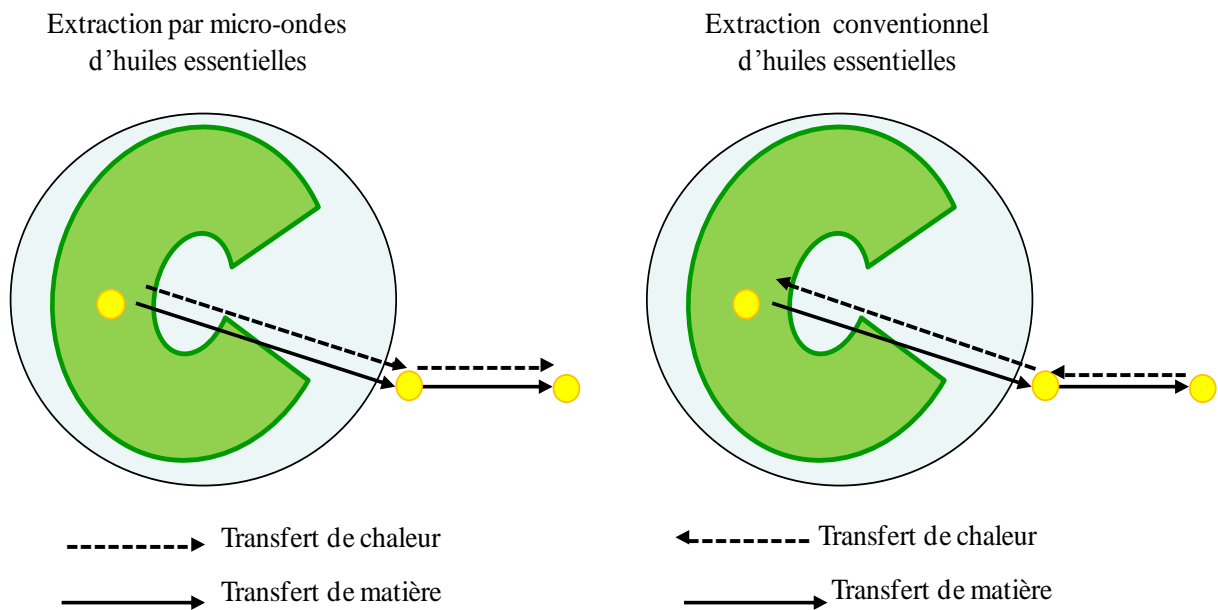
### **II.2.7. Compréhension des phénomènes mis en jeu et mécanisme de l'extraction par MSDf**

La principale question qui se pose tout au long de ce chapitre est pourquoi les opérations d'extraction de l'huile essentielle d'oranges sont accélérées par MSDf. En effet, la synthèse des diverses études réalisée sur l'effet de l'extraction sous micro-ondes en terme de cinétique d'extraction, de morphologie des écorces d'oranges extraites, de modélisation de la cinétique d'extraction, alliée à celle de l'effet de la température, a permis de répondre à ce type de question et de faire ressortir un mécanisme possible spécifique au procédé MSDf.

Du point de vue de la chimie quantique, l'énergie quantique associée au chauffage micro-ondes, d'une fréquence de 2450 MHz, est de l'ordre de  $1.62 \cdot 10^{-24}$  J (10<sup>-5</sup> eV). Elle est très inférieure aux énergies d'activation chimique : 13 eV pour la liaison covalente OH, 5 eV pour la liaison hydrogène, moins de 2 eV pour les liaisons de Van Der Waals et mêmes inférieures à l'énergie du mouvement Brownien à 37°C (0.027 eV) [1]. De ce constat scientifique, l'activation moléculaire directe par micro-ondes ne peut être mise en cause pour justifier des effets apportés dans diverses investigations physiques et/ou chimiques [1,110]. Egalement, la théorie d'une accumulation lente et continue d'énergie cédant à un état hautement activé ne peut être acceptée à cause du phénomène de relaxation moléculaire trop rapide. Ainsi, dans le domaine de l'extraction, seul l'effet thermique des micro-ondes peut être avancé pour expliquer les rendements obtenus.

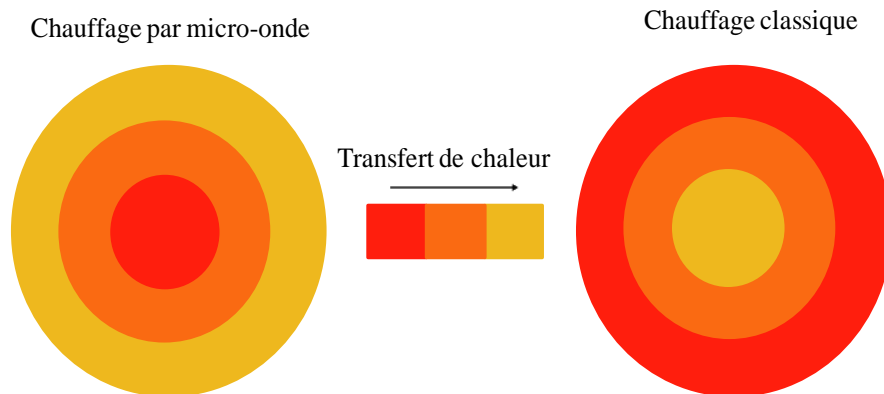
Cependant, l'accélération des rendements d'extraction peut être due à une combinaison synergique des deux phénomènes de transport : gradients de masse et de chaleur. En effet, dans le cas de l'extraction par SDF, le transfert de masse se produit de l'intérieur vers l'extérieur tandis que le transfert de chaleur se produit de l'extérieur vers l'intérieur. Pour

l'extraction par MSDf, les deux phénomènes de transport sont dans la même direction de l'intérieur vers l'extérieur (Figure II.12).



**Figure II.12.** Schéma du mécanisme d'extraction d'huile essentielle d'orange par MSDf.

Ainsi le transfert de chaleur sous chauffage micro-ondes est complètement inversé par rapport au chauffage conventionnel (Figure II.13). Le transfert de chaleur classique se transmet de l'extérieur vers l'intérieur du récipient. Sous chauffage micro-onde, le volume traité devient lui même source de chaleur. On parle de dégagement de chaleur de l'intérieur vers l'extérieur du matériel végétal traité. C'est un mode de chauffage instantané en volume et non en surface.



**Figure II.13.** Transfert de chaleur sous chauffage classique et sous chauffage par micro-onde.

Les phénomènes thermiques de conduction et de convection ne jouent plus qu'un rôle secondaire d'équilibrage de la température. Ces constatations mettent en évidence la différence existant entre le chauffage conventionnel et l'irradiation par micro-ondes. Dans le chauffage conventionnel, le transfert de chaleur dépend de la conductivité thermique et de la différence de température existant au travers de l'échantillon ; et pour les fluides, il dépend des courants de convection. De ce point de vue, la température augmente plutôt lentement dans le milieu étudié. En opposition, et grâce à l'effet volumétrique du chauffage par micro-ondes, une montée en température est obtenue plus rapidement, dépendant de l'énergie ou de la puissance micro-ondes apportée et du facteur de pertes diélectriques du matériel végétal irradié.

En effet, lors de l'extraction de l'huile essentielle d'oranges par MSDf, le matériel végétal solide est traversé par courant de vapeur d'eau chauffé par micro-ondes. L'échauffement du matériel végétal solide s'effectuera par conduction via le courant de vapeur d'eau qui est un solvant sensible aux micro-ondes. Une fois portée à sa température d'ébullition, il solubilisera le soluté. Ce processus est identique à celui mis en œuvre dans un procédé d'extraction classique, le gain porte alors seulement sur la réduction de la durée de chauffe. En effet, Le chauffage micro-ondes n'a pas l'inertie thermique du chauffage par conduction et convection à partir d'une paroi chaude, pour lequel l'efficacité du transfert thermique est limitée notamment par la surface de contact du produit avec la double enveloppe et par la température maximale pouvant être supportée par le produit en contact avec la paroi chaude. Par conséquent, ce gradient thermique inversé va s'établir dans le matériel végétal, avec la température la plus élevée au cœur de celui-ci. Il est admis que sous l'effet de ce gradient thermique inversé, la vitesse de diffusion des solutés est augmentée. Ainsi l'effet du chauffage micro-onde se traduit par une réduction de la durée d'extraction (Figure II.7), une montée rapide en température et un rendement restant généralement comparable à celui obtenu avec une méthode classique.

### **II.2.8. Coût, énergie et impact environnemental**

Le procédé MSDf a été développé comme étant une méthode d'extraction « douce », écologique, rapide et adaptée à l'extraction de l'huile essentielle d'oranges. Cette technologie respectueuse de l'environnement fournit une huile essentielle de haute qualité et quasi-identique à celle obtenue par la méthode conventionnelle. La réduction du coût d'extraction de l'huile essentielle d'oranges par MSDf est mise en évidence en termes de temps requis et d'énergie. En effet, l'extraction par MSDf permet l'obtention d'une huile essentielle



d'oranges avec des rendements similaires à ceux obtenus par SDF (voir tableau II.10). Ces résultats sont d'autant plus intéressants que le temps nécessaire à la réalisation d'une extraction par la technique MSDf ne dépasse pas 12 minutes alors que la technique conventionnelle SDF nécessite un temps d'extraction de l'ordre de 40 minutes.

**Tableau II.10.** Le procédé MSDf vs. le procédé SDF pour l'extraction de l'huile essentielle d'oranges.

	SDF	MSDF
Temps d'extraction (min)	40	12
Rendement d'extraction (%)	1.51	1.54
Impact environnemental (Kg CO <sub>2</sub> rejeté. kg <sup>-1</sup> HE)	238	95
Consommation d'énergie (KWh. kg <sup>-1</sup> HE)	300	120
Les eaux usées (litre. kg <sup>-1</sup> HE)	290	85

L'énergie nécessaire pour la réalisation des deux méthodes d'extraction est respectivement : 300 kWh.kg<sup>-1</sup> d'huile essentielle pour la méthode SDF (énergie nécessaire à la réalisation de l'étape d'extraction) et 120 kWh .kg<sup>-1</sup> d'huile essentielle pour la méthode MSDf (énergie nécessaire à la réalisation de l'étape d'extraction et l'énergie nécessaire au fonctionnement du four). Les calculs énergétiques ont été réalisés à l'aide d'un Wattmètre placé sur les prises de courant électrique à l'entrée du four micro-ondes et des chauffages électriques.

Du point de vue de l'impact environnemental, la quantité calculée, en émission de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, est plus élevée dans le cadre des extractions par SDF (238 Kg CO<sub>2</sub> rejeté. kg<sup>-1</sup> huile essentielle) que par MSDf (95 CO<sub>2</sub> rejeté. kg<sup>-1</sup> huile essentielle). Ces calculs ont été réalisés selon la littérature : pour obtenir 1 kWh à partir de charbon ou de fuel, 800 g de dioxyde de carbone sont émis dans l'atmosphère lors de la combustion de l'énergie fossile [111]. Le procédé MSDf est aussi plus économique en termes d'eaux usées lors de l'extraction de l'huile essentielle d'oranges (85 litre. kg<sup>-1</sup> huile essentielle) comparé au SDF (290 litre. kg<sup>-1</sup> huile essentielle).

Ce procédé de MSDf apparaît dans ce chapitre comme étant une procédure dite « verte » permettant de réaliser des économies énergétiques et de diminuer les rejets de CO<sub>2</sub> et d'eaux usées.

## Chapitre 3

# Vapo-diffusion assistée par micro-ondes (MSDf): application aux fleurs de la lavande\*

### Résumé

L'objectif de ce chapitre est la validation et l'application du procédé MSDf à l'extraction d'un matériel végétal sec : les fleurs de la lavande. Dans une première partie de ce chapitre, nous présenterons la lavande d'un point de vue botanique. Dans une seconde partie, le procédé MSDf sera utilisé et optimisé pour l'extraction de l'huile essentielle de lavande dans le but de proposer, une technique simple, rapide et efficace d'extraction. Afin de réaliser une étude aussi complète que possible nous avons effectué un suivi cinétique, une analyse de la composition de l'huile essentielle obtenue, une analyse de la morphologie des fleurs extraites et une modélisation de la cinétique d'extraction.

---

\* Une partie des travaux relatés dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication  
Eco-friendly and cleaner process for isolation of essential oil using microwave energy  
Experimental and theoretical study

**A. Farhat**, C. Ginies, M. Romdhane, F. Chemat  
*Journal of Chromatography A* 1216 (2009) 5077-5085

---

### **III.1. Partie expérimentale**

#### **III.1.1. La lavande et l'industrie de la distillation**

##### **III.1.1.1. Description**

La lavande, est une plante médicinale utilisée dès l'antiquité par les Egyptiens, les Grecs et les Romains qui s'en servaient comme parfum, pour les bains et l'entretien du linge. D'un point de vue morphologique, la lavande est un sous-arbrisseau appartenant à la famille des Lamiacées ou Labiées, du genre *lavandula*, de 30 à 80 cm de hauteur, à feuilles opposées et de fleurs le plus souvent de couleur pourpres à bleu violacées disposées en épis [112].

Les fleurs de lavande sont très utilisées en infusion, en poudre (gélules) et surtout sous forme d'huile essentielle pour combattre l'anxiété, la nervosité et les insomnies, mais aussi pour soulager les rhumatismes et soigner les infections des voies respiratoires. Ses nombreux composants lui confèrent une grande polyvalence thérapeutique. En effet, l'huile essentielle de lavande entre dans la composition d'un grand nombre de spécialités pharmaceutiques : antiseptiques, cicatrisantes, anti-inflammatoires. De plus, avec la nouvelle tendance qui consiste à utiliser les fleurs en cuisine, la lavande a fait son entrée dans certaines préparations sucrées de l'industrie alimentaire [113-117].

Il existe plusieurs espèces et variétés de lavandes, dont les deux principales sont la lavande vraie (*Lavandula angustifolia*) et le lavandin (*Lavandula intermedia*) [118]. La Première espèce, produit l'huile essentielle de très bonne qualité olfactive. Au contraire, le lavandin est un hybride naturel qui a été cultivé à partir des années 1930 et qui est aujourd'hui encore l'espèce la plus cultivée. Sa fleur donne plus d'huile essentielle que celle de la lavande vraie, mais son essence présente une moins bonne qualité olfactive. Elle est surtout utilisée dans la parfumerie industrielle, en entrant dans la formulation de différents produits.

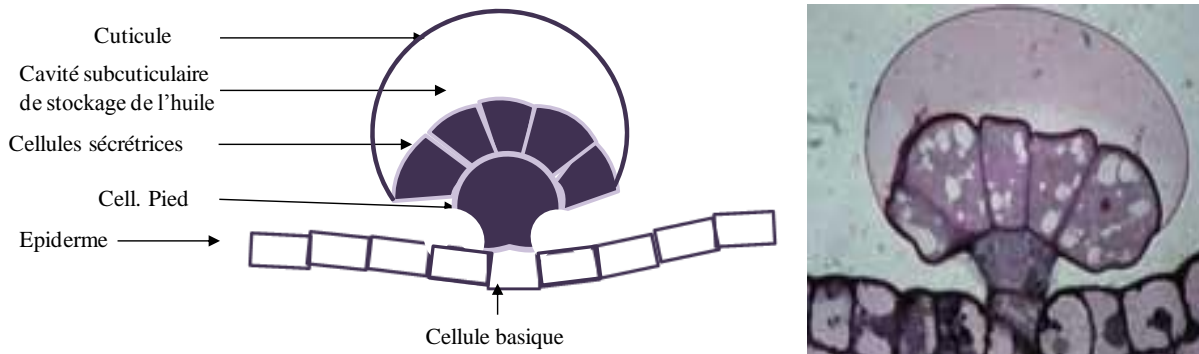
##### **III.1.1.2. Huile essentielle de la fleur de lavande**

###### **III.1.1.2.1. Structure morphologique de la fleur de lavande**

L'huile essentielle de fleur de lavande est emmagasinée dans des structures cellulaires spécifiques appelées « glandes sécrétrices ». Ces structures, qui constituent autant de petites usines de production d'huiles essentielles, sont formées par une succession régulière de côtes et de sillons abritant les structures ou les glandes productrices des essences. Ces glandes épidermiques, de forme sphérique, sont regroupées dans les creux des sillons avec un épais feutrage de "poils" appelé les trichomes tecteurs qui recouvre les côtes.

Les glandes sécrétrices sont formées en général de 8 cellules (figure III.1), regroupées pour former une "tête" portée par un large pied unicellulaire qui le fixe à l'épiderme du calice.

La tête pluricellulaire de la glande sécrétrice est recouverte d'une "peau" appelée cuticule. Au fur et à mesure que les cellules sécrétrices vont produire l'huile essentielle, celle-ci va être accumulée sous la cuticule qui se soulève petit à petit jusqu'à permettre un volume de stockage supérieur au double de celui des cellules sécrétrices elles-mêmes.



**Figure III.1.** Glande sécrétrice chargée d'huile essentielle d'une fleur de lavande.

Elles sont réparties sur l'ensemble de la plante. Rares sur les faces supérieures des feuilles et des tiges, elles sont un peu plus nombreuses sur le dessous des feuilles, mais elles abondent surtout sur le calice des fleurs.

#### **III.1.1.2.2. Mode d'obtention**

Le moyen le plus approprié pour extraire l'huile essentielle de lavande ou du lavandin est la distillation à la vapeur d'eau que l'on réalise dans des alambics [112,119,120]. De la vapeur d'eau passe à travers les fleurs et entraîne les huiles essentielles. Le mélange vapeur d'eau + essence est ensuite refroidi dans un serpentin où il retourne à l'état liquide. Après décantation, l'essence plus légère que l'eau, se sépare spontanément et remonte à la surface.

Les premiers alambics datent de 1905. Il s'agit d'alambics à feu nu, en cuivre et façonnés à la main. Dans les années 1920, une évolution technique importante va modifier les appareils : l'alambic à bain-marie fait son apparition. La fabrication devient industrielle avec la mise au point d'une chaudière permettant de distiller plusieurs vases de fleurs en alternance. L'huile essentielle gagne ainsi en qualité et le distillateur en temps. Dans les années 90 est apparue une nouvelle méthode d'extraction de l'huile essentielle où les fleurs sont coupées et broyées par une machine de type ensileuse, elles sont ensuite distillées sans séchage préalable. Le travail manuel est ainsi supprimé. Le rendement de la production est supérieur à la distillation classique mais au détriment de la qualité.

### III.1.1.3. Composition chimique

La composition chimique et la quantité d'huile essentielle de lavande varient en fonction des conditions de culture, de la saison, de la variété et même de la technique d'extraction. L'huile essentielle de lavande contient principalement du linalol (25% à 38%) et de l'acétate de linalyle (25% à 45%). On trouve également des espèces chimiques en moins grande quantité: du géraniol, du pinène, du camphre, du cinéol, de l'acétate de lavandulyle, de la coumarine et de l'éthylmamylicétone.

### III.1.2. Analyse par Chromatographie en phase Gazeuse (CG) et Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CG/SM)

Les huiles essentielles récupérées par les différents procédés ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse seule sur un appareil de marque Hewlett Packard 6890 et par couplage de celle-ci à la spectrométrie de masse (appareil Hewlett Packard 5973A). Deux colonnes capillaires, l'une polaire (Stabilwax) et l'autre apolaire (HP5 MS), ont été utilisées (Tableau III.1 et 2).

**Tableau III.1.** Conditions opératoires des analyses en chromatographie en phase gazeuse.

Paramètres		
Colonne capillaire	HP5 MS	Stabilwax
Longueur	30 m	60 m
diamètre interne	0,25 mm	0,25 mm
épaisseur de phase	0,25 µm	0,25 µm
Température du détecteur (FID)	320°C	320°C
Gaz vecteur	Azote	Azote
Débit	0,3 ml	0,3 ml
Température de l'injecteur	250°C	250°C
Programmation du four	2°C/min de 60°C à 280°C	2°C/min de 60°C à 280°C
	8 min à 60°C	8 min à 60°C
	15 min à 280°C	15 min à 280°C
Concentration des échantillons	pur	pur
Quantité injectée	1 µL	1 µL
Mode d'injection	Split 1 :20	Split 1 :20

La préparation de la table des n-alcanes pour la mesure des indices de Kovats des composés identifiés dans les huiles essentielles a été faite comme suit : Solution des n-alcanes de C<sub>8</sub> à C<sub>26</sub> (origine: Aldrich et Fluka Chemicals) à 5% dans le pentane. Soit 0,1 g de chaque alcane dans 20 ml de pentane, conservé au réfrigérateur. L'identification des composés a été effectuée par comparaison de leurs indices de rétention (indices de Kovats) et des spectres de masse ions-fragments caractéristiques obtenus expérimentalement à ceux cités dans la littérature [99] et/ou inventoriés dans les banques de bibliothèques spectrales (Wiley7, Nist 2002).

**Tableau III.2.** Conditions opératoires des analyses en CG/SM.

<b>Paramètres</b>		
Mode de détection: Impact électronique		
Courant d'ionisation	70 eV	70 eV
Colonne capillaire	HP5 MS	Stabilwax
Longueur	30 m	60 m
diamètre interne	0,25 mm	0,25 mm
épaisseur de phase	0,25 µm	0,25 µm
Gaz vecteur	Hélium	Hélium
Débit	0,7 ml	0,3 ml
Pression en tête de colonne		
Pression (source, analyseur)	10 <sup>-7</sup> mbar	10 <sup>-7</sup> mbar
Température d'interface	280°C	280°C
Température de l'injecteur	250°C	250°C
Programmation du four		
	2°C/min de 60°C à 280°C	2°C/min de 60°C à 280°C
	8 min à 60°C	8 min à 60°C
	15 min à 280°C	15 min à 280°C
Concentration des échantillons	pur	pur
Quantité injectée	1 µL	1 µL
Mode d'injection	Split 1 :20	Split 1 :20

### **III.1.3. La Microscopie Electronique à Balayage**

Les échantillons végétaux, recueillis après l'extraction de l'huile essentielle par chauffage micro-ondes et par chauffage traditionnel ont été analysés par Microscopie Electronique à Balayage au laboratoire de microscopie de l'INRA PACA, site de St Maurice à Montfavet. Après avoir été prélevés avec précaution, les échantillons ont été lyophilisés afin d'éliminer toute trace d'eau afin de conserver le végétal en état en vue des analyses MEB futures. Les échantillons ont été métallisés par une fine couche d'or avant d'être observés en microscopie électronique à balayage sur un microscope XL 30 (Philips FEI) sous les conditions opératoires suivantes : sous vide d'air ; tension d'accélération 15 KV ; taille du spot : 5 ; distance de travail 15 mm.

### **III.1.4. Conduite de la vapo-diffusion (SDf)**

Le protocole expérimental est identique à celui suivi pour la vapo-diffusion (SDf) des peaux d'orange. Afin de mettre en place un protocole applicable aux fleurs de lavande choisies et d'optimiser les rendements de l'extraction tout en conservant la qualité de l'huile essentielle, plusieurs expériences préliminaires ont été menées. La charge de matière végétale traitée, la durée d'extraction, ainsi que la quantité de vapeur 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.

Ainsi, 30 g de fleurs de lavande sèche ont été soumises d'un flux descendant de la vapeur d'eau. Le passage de la vapeur à travers ce matériel végétal conduit à l'éclatement des glandes renfermant l'huile essentielle. Ainsi l'huile essentielle qui est diffusée avec la vapeur sous l'action de la chaleur forme le mélange « eau + huile essentielle ». Ce mélange « eau + huile essentielle » ainsi formé, est véhiculé vers le système de refroidissement qui est muni d'un réfrigérant à double enveloppe. Ce système de condensation est également muni d'une canule passant à l'intérieur des ses spires et permettant un refroidissement rapide et complet. Le mélange « eau + huile essentielle » est dirigé vers le vase florentin. Par simple décantation, l'huile essentielle est collectée puis séchée par le sulfate de sodium et stockée à 4°C.

### **III.1.5. Conduite de la vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes (MSDf)**

Le protocole expérimental est identique à celui suivi lors de l'extraction des huiles essentielles des peaux d'orange étudiées précédemment. Les expériences menées, lors de l'extraction des huiles essentielles de lavande, ont été réalisées avec le même montage illustré dans la figure II.4. Ainsi, un flux de vapeur descendant traverse 30 g de fleurs de lavande

sèche à travers d'un tube en verre placé au dessus du réacteur. L'application des rayonnements magnétiques, produit par le four micro-ondes, durant le passage de ce flux de vapeur, permet l'éclatement des glandes renfermant l'huile essentielle. Ainsi l'huile essentielle qui est diffusée avec la vapeur sous l'action de la chaleur forme le mélange « eau + huile essentielle ». Ce mélange ainsi formé, est véhiculé vers un réfrigérant double enveloppe. Ce dernier est également muni d'une canule passant à l'intérieur des spires, permettant un refroidissement rapide et complet. Le mélange « eau + huile essentielle » est dirigé vers le vase florentin. Par simple décantation, l'huile essentielle est collectée puis séchée sur le sulfate de sodium et stockée à 4°C. Le rendement en huile essentielle est estimé par le rapport des masses d'huiles essentielles et de la matière végétale. Il est exprimé en pour cent (%).

## **III.2. Résultats et discussions**

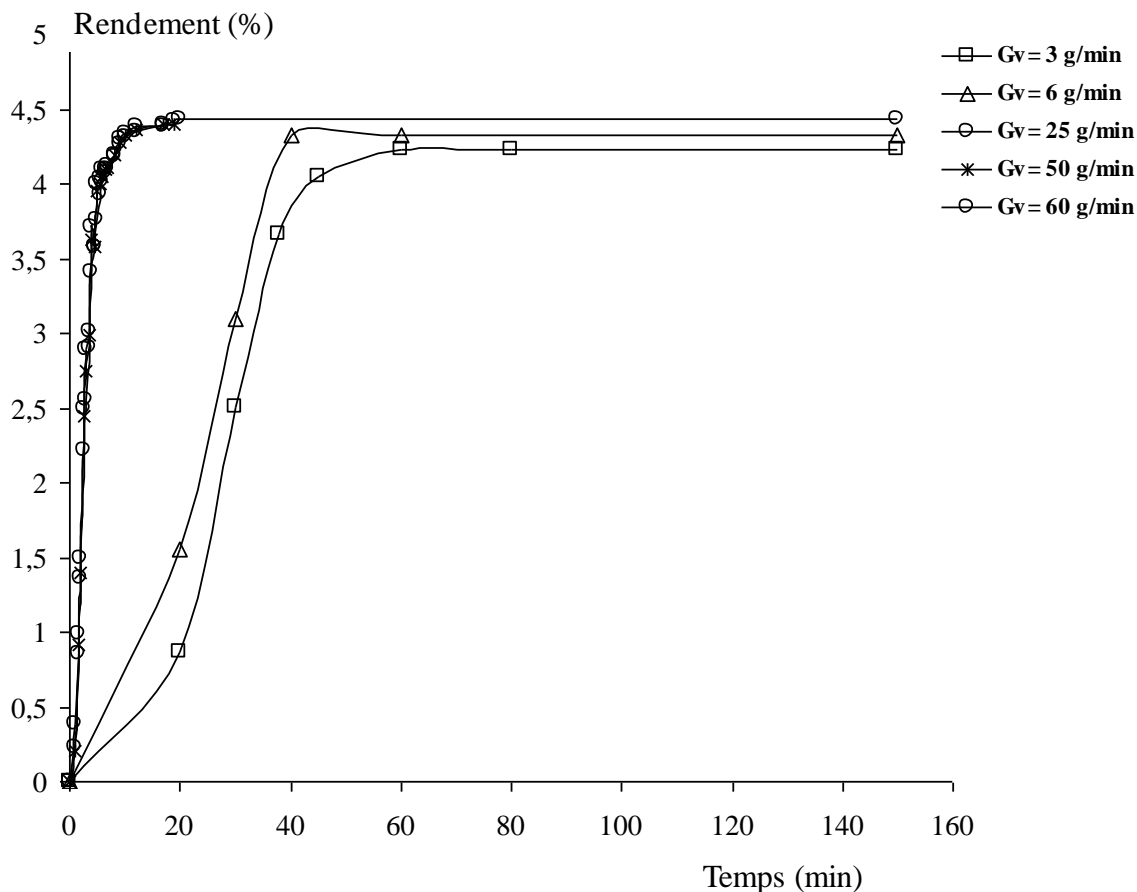
### **III.2.1. Optimisation**

Dans le but d'optimiser l'application du procédé de vapo-diffusion assistée par micro-ondes (MSDf) à l'extraction de l'huile essentielle de fleurs de lavande, nous avons procédé à l'utilisation de la méthodologie expérimentale classique, qui consiste à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et à mesurer la réponse du système pour différentes valeurs de cette variable. L'efficacité de ce procédé d'extraction, dépend essentiellement de deux paramètres opératoires: le débit de vapeur d'eau ( $G_v$ ) et la puissance micro-ondes ( $P_w$ ) qui apparaissent comme étant les facteurs les plus influençant.

#### **III.2.1.1. Débit de vapeur d'eau**

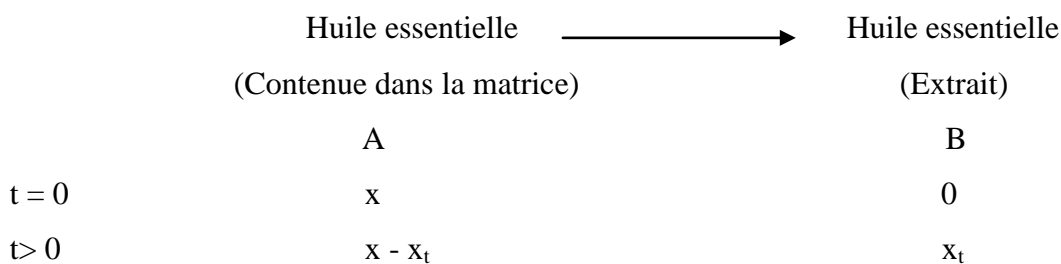
Dans un premier temps, nous allons étudier l'influence du débit de vapeur d'eau sur la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de fleurs de lavande par SDF. Pour cela des variations de débit de vapeur de 3 à 60 g. min<sup>-1</sup> ont été réalisées et la cinétique d'extraction de l'huile essentielle au cours de temps a été suivie dans chaque cas. Les résultats obtenus sont illustrés à la figure III.2. Ce graphique montre que plus le débit de vapeur d'eau est important plus la cinétique d'extraction est rapide. Par conséquent, pour la suite de nos études il sera plus intéressant de travailler avec un débit assez élevé. En effet, dès que le débit de vapeur atteint 25 g. min<sup>-1</sup> le rendement massique en huile essentielle de fleurs de lavande se stabilise et on atteint la meilleure cinétique d'extraction. Par conséquent, nous avons adopté ce débit de vapeur, qui nous permet d'obtenir le meilleur rendement en un minimum de temps.





**Figure III.2.** Influence du débit de vapeur sur la cinétique d'extraction des huiles essentielles de fleurs de lavande.

Pour mieux comprendre ces résultats nous allons procéder à la modélisation de la cinétique d'extraction des huiles essentielles obtenues par MSDf. La forme hyperbolique des cinétiques d'extraction des huiles essentielles de fleurs de lavande par MSDf (Figure III.2) nous permet de dire que cette cinétique d'extraction est comparable à la cinétique d'une réaction chimique du premier ordre. On peut schématiser la cinétique d'extraction par MSDf comme suit :



Avec :

$x_t$  = le rendement en huile essentielle à l' instant t,

$x$  = le rendement total en huile essentielle à la fin de l'extraction.

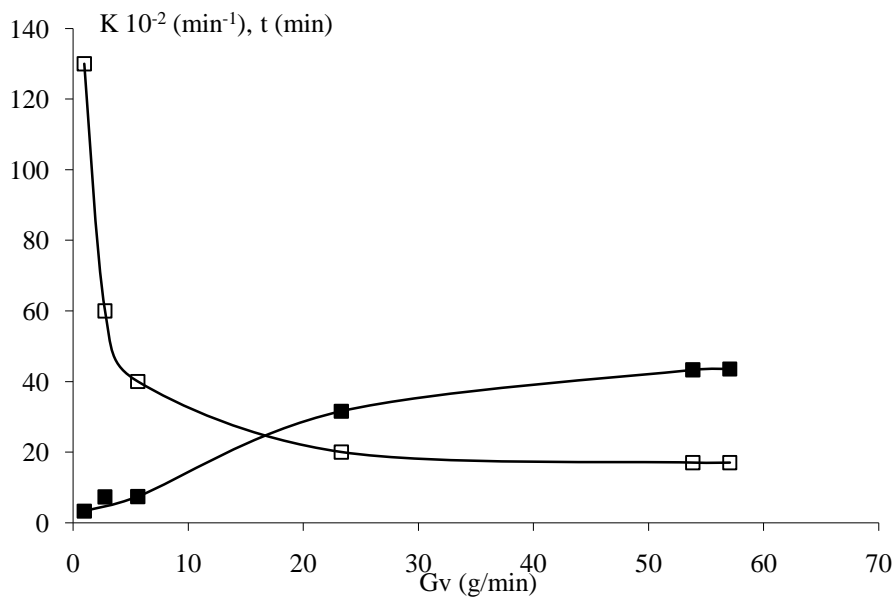
En suivant le rendement au cours de l'extraction, on peut dire qu'à l'instant  $t = 0$  (début de l'extraction), la totalité des huiles essentielles " $x$ " se trouve dans le substrat végétal, la lavande, et à un instant t quelconque une quantité d'huile essentielle a été récupérée ce qui nous permet d'avoir la valeur de " $x_t$ ". Il reste dans le matériel végétal à ce temps t une quantité d'huile essentielle proportionnelle à " $x - x_t$ ". Si on assimile la cinétique de MSDf à celle d'une réaction chimique d'ordre 1, la vitesse de cette réaction est donnée par la formule suivante :

$$v = - d [A]/dt = k [A] \longrightarrow k dt = - d [A]/[A]$$

Par intégration de cette équation on obtient :

$$-kt = \text{Log} [A]/[A_0] \longrightarrow -kt = \text{Log} [(x - x_t)/x] = \text{Log} (1 - x_t/x)$$

En général, l'extraction suit une cinétique de premier ordre dont l'équation " $\text{Log} (1 - x_t/x) = f(t)$ " est linéaire. Dans le cas, de l'extraction de l'huile essentielle de fleurs de lavande par MSDf, la cinétique d'extraction est bien similaire à celle d'une réaction chimique du premier ordre, dont les valeurs de la constante cinétique  $k$  et du temps d'extraction infini  $t_\infty$  sont représentées dans la figure III.3 ci dessous.  $t_\infty$  représente le temps à partir duquel le rendement devient constant.

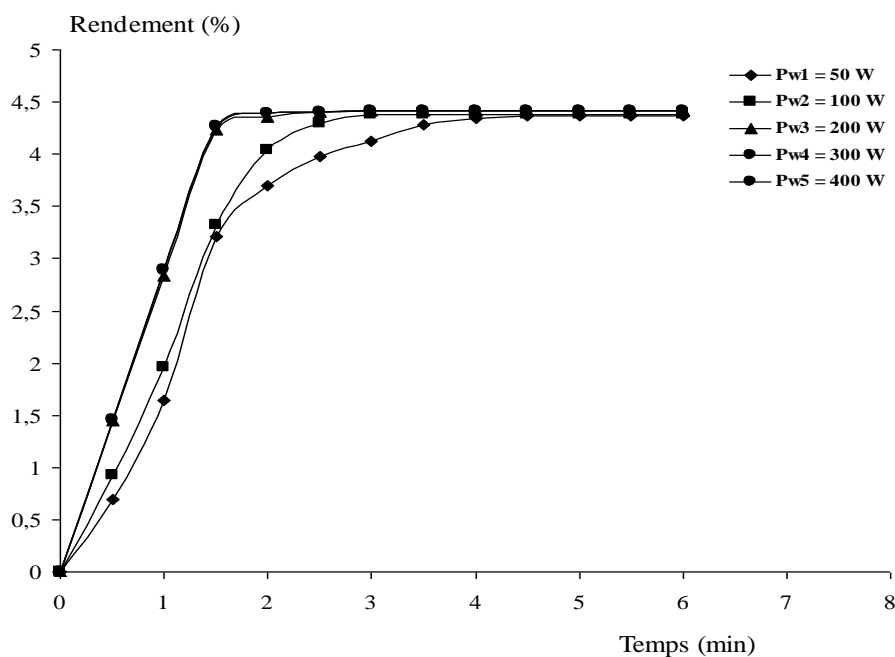


**Figure III.3.** Constante cinétique  $k$  (■) et temps  $t_\infty$  (□) d'extraction des huiles essentielles de fleurs de lavande par MSDf fonction de débit de vapeur.

Nous observons que  $25 \text{ g. min}^{-1}$  correspond au débit de vapeur optimum pour l'extraction de l'huile essentielle de fleurs de lavande par MSDf, puisqu'à partir de cette valeur la constante de vitesse devient stable tout en assurant un rendement d'extraction optimal, en un minimum de temps (20 min). Ceci peut être expliqué par le fait qu'à partir de  $25 \text{ g. min}^{-1}$  l'énergie apportée par la vapeur d'eau est, d'une part, suffisante pour lui permettre d'entrer plus facilement à l'intérieur de la matière végétale et d'autre part, assure une convection nécessaire autour des particules solide pour s'affranchir les résistances au transfert externe.

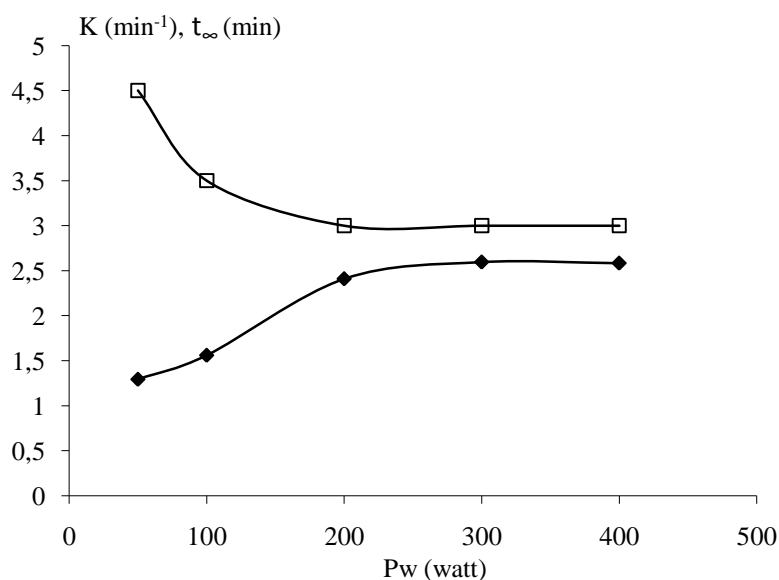
### III.2.1.2. Puissance micro-ondes

Dans un second temps nous avons voulu observer l'influence de la puissance micro-ondes. Pour cela, nous avons fait varier cette dernière de 50 à 400 Watt tout en ayant fixé le débit de vapeur à  $25 \text{ g. min}^{-1}$ . D'après les résultats obtenus (figure III.4) nous pouvons constater qu'en augmentant la puissance micro-ondes, la cinétique d'extraction devient plus rapide. En effet, l'augmentation de la puissance de 50 à 400 Watt fait passer le temps d'extraction de 20 à 3 min avec des rendements comparables en huile essentielle. Cependant cette démarche peut provoquer l'altération de la qualité de l'huile essentielle obtenue. Par conséquent, il convient de trouver un compromis entre la productivité, la rapidité et la qualité des huiles essentielles obtenues par MSDf.



**Figure III.4.** Influence de la puissance micro-ondes sur la cinétique d'extraction des huiles essentielles de fleurs de lavande.

Nous avons suivi la même démarche que précédemment et modélisé la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de lavande par MSDf. La figure III.5 illustre les valeurs de la constante de vitesse et du temps infini d'extraction en faisant varier la puissance micro-ondes, le tout avec un débit de vapeur de  $25 \text{ g. min}^{-1}$ .



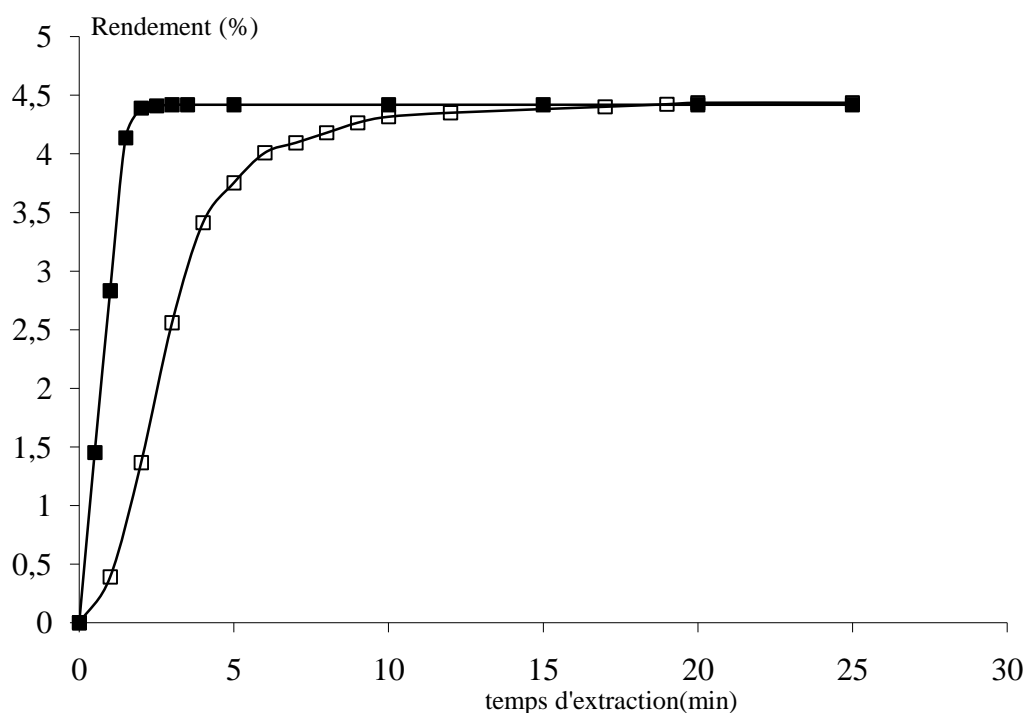
**Figure III.5.** Constante cinétique  $k$  (■) et temps  $t_{\infty}$  (□) d'extraction des huiles essentielles de fleurs de lavande par MSDf en fonction de la puissance micro-ondes.

De même, nous constatons qu'à partir de 200 Watt la constante de vitesse se stabilise tout en assurant un rendement d'extraction optimal en un minimum de temps (3min).

### III.2.2. Cinétique d'extraction

Dans les conditions optimales que nous avons pu déterminer à l'aide des expériences précédentes ( $25 \text{ g. min}^{-1}$ , 200 Watt), nous avons suivi la cinétique d'extraction de l'huile essentielle des fleurs de lavande par MSDf et nous l'avons comparé à celle obtenue par Sdf. La Figure III.6 ci-dessous illustre l'évolution du rendement en l'huile essentielle pour les deux techniques.

D'après les résultats obtenus nous pouvons constater que l'opération d'extraction de l'huile essentielle des fleurs de lavande par MSDf a permis d'obtenir le meilleur temps d'extraction avec des rendements comparables à ceux obtenus par Sdf (Tableau III.3).



**Figure III.6.** Cinétique d'extraction des huiles essentielles des fleurs de lavande obtenue par MSDf (■) et SDf (□).

**Tableau III.3.** Détails des paramètres de l'extraction des fleurs de lavande par MSDf et SDf.

Paramètre	MSDf	SDf
Masse de la matière végétale (g)	30	30
Puissance micro-ondes (Watt)	200	0
Rendement (%)	4,42	4,43
Temps d'extraction (min)	3	20

Les cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de fleurs de lavande, par MSDf et SDf montre un comportement légèrement différent. En effet, avec le procédé SDf, on a enregistré une cinétique semblable à celle obtenue avec les oranges :

- Une première partie assez rapide ( $t < 5$  min) durant laquelle on extrait les huiles essentielles superficielles.
- La deuxième partie moins rapide ( $5\text{min} < t < 15$  min) et correspondante à l'extraction des huiles essentielles situées au cœur de la matière végétale.
- La troisième partie ( $t > 15$  min) où le rendement reste invariable.

Alors que avec MSDf on enregistre pratiquement que deux étapes :

- Une vitesse d'extraction constante ( $t < 3$  min) jusqu'à atteindre un palier de 4,42% en huile essentielle. Ceci veut dire que les huiles essentielles, situées aussi bien à la surface qu'au cœur de la plante, ont été récupérées avec la même vitesse. Ce résultat est attribué aux effets des micro-ondes.
- la deuxième partie ( $t > 3$  min) où le rendement reste constant.

Nous avons ainsi pu constater que l'un des avantages de l'extraction par MSDf est incontestablement le gain de temps et donc par conséquent l'économie d'énergie.

### III.2.3. Composition chimique

Le Tableau III.4 regroupe la composition chimique de l'huile essentielle de fleurs de lavande extraites par les deux méthodes : MSDf et Sdf. L'huile essentielle récupérée à l'issue de l'utilisation des deux procédés a été analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS). Les conditions expérimentales utilisées sont décrites dans le chapitre 2. L'huile essentielle de fleurs de lavande, qu'elle soit extraite par MSDf ou par Sdf est constituée par un nombre de composés aromatiques identiques (40 composés). Le linalol et l'acétate de linalyle sont les composés majoritaires des huiles essentielles de lavande quelle que soit la méthode d'extraction. En effet, le linalol est présent à 27.1% par MSDf et à 28.88% par Sdf, cependant l'acétate de linalyle est présent à 21% par MSDf et 33.48% par Sdf. L'huile essentielle de lavande obtenu par MSDf est plus riche en composés hydrocarbonés tel que le limonène (4.4% par MSDf et 1.2% par Sdf), l'eucalyptol (4.9% par MSDf et 2% par Sdf), l' $\alpha$ -pinène (0.32% par MSDf et 0.083% par Sdf), le  $\beta$ -pinène (0.53% par MSDf et 0.138% par Sdf) et le  $\beta$ -myrcène (0.347% par MSDf et 0.02% par Sdf). La fraction oxygénée, est également plus importante dans le cas de l'huile essentielle obtenue par MSDf. Elle est, principalement composée de linalol, de camphre (8.152% par MSDf et 2.5% par Sdf), de borneol (6.225% par MSDf et 2.12% par Sdf) et de terpinen-4-ol (7.47% par MSDf et 2.71% par Sdf). Les composés sesquiterpéniques sont beaucoup plus présents dans le cas de l'huile essentielle extraite par Sdf : caryophyllène (1.84% par MSDf et 2.29% par Sdf), (Z)- $\beta$ -farnésène (2.65% par MSDf et 3.63% par Sdf) et germacrène D (1.37% par MSDf et 1.7% par Sdf). Les composés sesquiterpéniques oxygénés sont également présents avec une teneur notable dans le cas de l'huile essentielle extraite par Sdf à savoir l' $\alpha$ -bisabolol (2.31% par MSDf et 7% par Sdf). L'analyse de ces résultats montre que l'huile essentielle obtenue par MSDf est plus riche en composés oxygénés alors que celle obtenue par Sdf est plus riche en composés sesquiterpéniques et sesquiterpéniques oxygénés.

**Tableau III.4.** Composition de l'huile essentielle des fleurs de lavande obtenue par MSDf et Sdf.

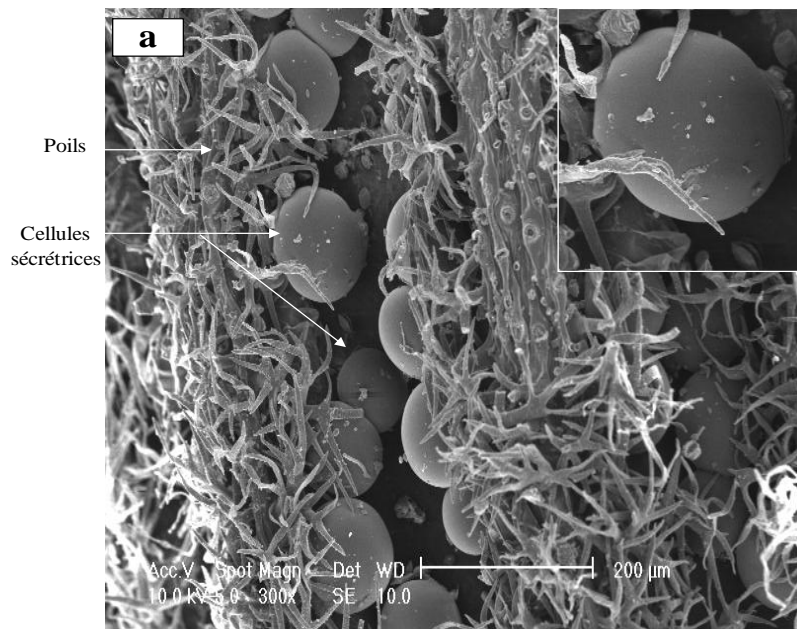
N°	Composés	RI	MSDf (%)	Sdf (%)
<b>Monoterpènes</b>				
1	$\alpha$ -Thujene	937	0.094	0.01
2	$\alpha$ -Pinène	937	0.32	0.083
3	Camphene	955	0.24	0.04
4	Sabinene	976	0.08	0.032
5	$\beta$ -Pinène	971	0.53	0.138
6	$\beta$ -Myrcene	990	0.347	0.02
7	$\alpha$ - Phellandrene	1010	0.034	0.13
8	p-Cymene	1030	0.058	0.048
9	Limonene	1034	4.40	1.2
10	Eucalyptol	1038	4.9	2
11	Cis- $\beta$ -ocimene	1049	0.14	0.12
12	$\gamma$ -Terpinene	1063	0.11	0.06
<b>Monoterpènes Oxygénés</b>				
13	Terpinolene	1091	0.2	0.11
14	Oxyde de inalol	1093	0.47	0.08
15	Linalol	1104	27.1	28.88
16	Camphor	1160	8.152	2.5
17	Lavendulol	1170	1.1	0.33
18	Borneol	1184	6.22	2.12
19	Terpinen-4-ol	1191	7.47	2.71
20	$\alpha$ -Terpineol	1204	0.49	0.45
21	Acétate de geranyl	1287	0.56	4.25
<b>Sesquiterpènes</b>				
22	Caryophyllene	1435	1.84	2.29
23	(Z)- $\beta$ -Farnesene	1457	2.65	3.63
24	Germacrene D	1497	1.37	1.7
25	Linalyl isovalerate	1505	0.67	1.18
26	$\alpha$ -Farnesene	1509	0.15	0.28
27	$\gamma$ -Cadinene	1528	0.29	0.45
<b>Sesquiterpènes Oxygénés</b>				
28	$\beta$ -Sesquiphellandrene	1534	0.27	0.42
29	Oxyde de caryophyllene	1601	0.43	1.44
30	$\gamma$ -Cadinol	1695	0.56	2.49
31	$\alpha$ -Bisabolo	1700	2.31	7
<b>Autres Composés Oxygénés</b>				
32	3-Octanone	987	0.2	0.06
33	Terpenol(154)	1076	2.	0.29
34	Propanoic acid, 2-methyl, hexyl ester	1149	0.3	0.22
35	Butanoic acid, hexyl ester	1193	1.21	1.1
36	Butanoic acid, 2-methyl-, hexyl ester	1283	0.3	0.33
37	Butanoic acid, 3-methyl-, hexyl ester	1245	0.37	0.36
38	Acetate de linalyl	1252	21.36	33.38
39	Cyclobutanecarboxylic acid, hexyl ester	1334	0.56	0.7
40	Unknown diol	1337	0.35	0.097

### III.2.4. Analyse de la morphologie des calices des fleurs de lavande

Dans le but d'une meilleure compréhension des phénomènes d'extraction et afin d'observer le comportement des cellules sécrétrices de la fleur de lavande, plusieurs photographies par microscopie électronique à balayage ont été réalisées. Cette étude a permis d'observer l'état des cellules avant extraction (figure III.7 a), après extraction par MSDf (figure III.7 b) et après extraction par SDF (figure III.7 c).

L'analyse de la microscopie électronique à balayage de la lavande avant traitement (figure III.7 a), nous a permis d'observer que les calices des fleurs de lavande présentent une succession régulière de côtes et de sillons abritant les structures productrices des huiles essentielles. Ces calices tubulaires apparaissent striés de sillons longitudinaux.

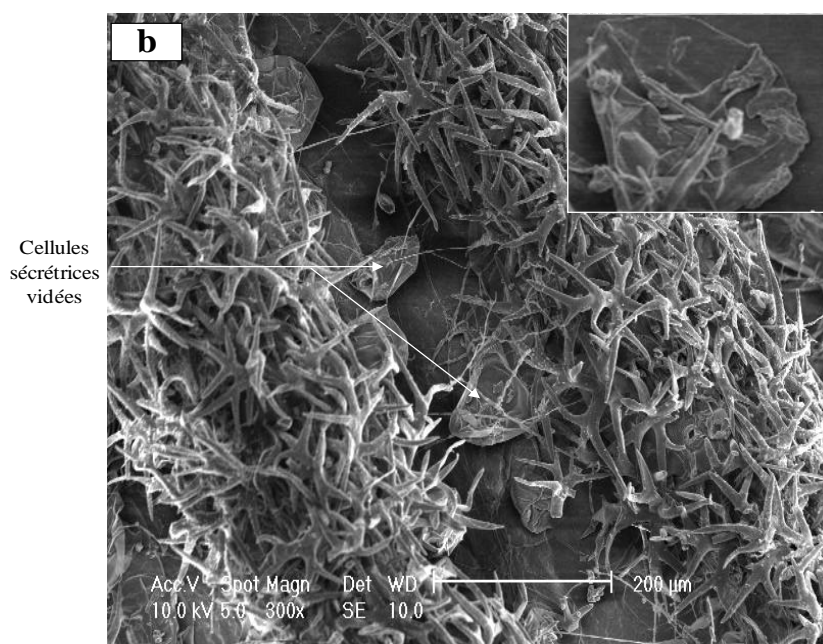
Les cellules sécrétrices sont regroupées dans les creux des sillons, un épais feutrage de poils protecteurs "les trichomes tecteurs" recouvre les côtes. Ces glandes épidermiques, de forme sphérique, constituent autant de petites usines de production d'huiles essentielles. Leur activité se traduit par la synthèse de tous les constituants des huiles essentielles, puis, ultérieurement, par leur stockage. Sans activité sécrétrice à proprement parler, ces trichomes tecteurs ramifiés, formés de plusieurs bras, participent à l'équilibre hydrique de la plante - et notamment du calice - car ils ralentissent l'évaporation et protègent les formations productrices des essences.



**Figure III.7.a.** La structure des fleurs de lavande observée au microscope électronique à balayage avant extraction.

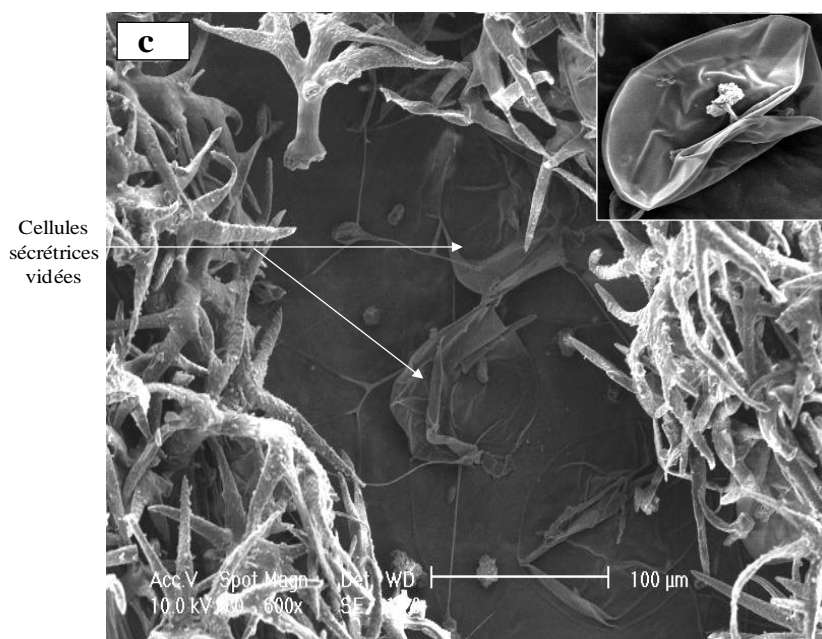


En observant les calices des fleurs de lavande extraites par MSDf (figure III.7 b), nous pouvons constater la disparition et la destruction de l'alignement des poils sécréteurs. La figure III.7 b montre des cellules très endommagées en raison de l'explosion produite au niveau de la paroi cellulaire, conséquence de l'augmentation soudaine de la température. 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.



**Figure III.7.b.** La structure des fleurs de lavande observée au microscope électronique à balayage après extraction par MSDf.

Par ailleurs, la micrographie de l'extraction des fleurs de lavande par Sdf (figure III.7 c) montre que les parois cellulaires sont également endommagées. En effet sur les figures III.7 c nous pouvons observer que pour chaque glande, la poche contenant les essences, se retrouve vidée de son contenu et ne fait que "s'effondrer" sur les cellules de la tête glandulaire, sans se déchirer. Cela peut s'expliquer par le fait que le stress thermique se produit progressivement et de même la pression interne dans les glandes peut excéder leur capacité d'expansion extrême progressivement. Ainsi ces trichomes ont été plutôt vidés de leur contenu à cause de la longue durée de l'extraction.



**Figure III.7.c.** La structure des fleurs de lavande observée au microscope électronique à balayage après extraction par SDF.

En conclusion, les deux méthodes d'extractions utilisées produisent des changements distincts sur les surfaces foliaires des fleurs de lavande. Les changements révélés sur la micrographie des fleurs de lavande extraites pendant 3 minutes par MSDf sont plus spectaculaires ; En effet, les parois cellulaires sont plus endommagées et ceci nous permet d'expliquer la rapidité de l'extraction sous micro-ondes. Ces résultats confirment le mécanisme d'explosion proposé par Paré et Bélanger, produit au niveau de la paroi cellulaire, et en accord avec ceux obtenues par Iriti et *coll* et Sahraoui et *coll* [45, 75, 107, 108].

### III.2.5. Modélisation des données cinétiques

Dans le but de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'extraction de l'huile essentielle de lavande par MSDf, nous avons procédé également de la modélisation des mécanismes de transfert de matière de la phase solide vers la phase liquide. Nous avons réalisé la même approche, qui nous permet l'estimation approximative de l'ordre de grandeur du coefficient global de transfert de matière lors de l'extraction des fleurs de lavande par le procédé MSDf (voir chapitre 2).

Nous avons utilisé les mêmes hypothèses simplificatrices que précédemment sauf qu'il était impossible de considérer l'huile essentielle de lavande comme étant un soluté unique. Le tableau III.2 montre que l'huile essentielle de lavande est composée, quelque soit la méthode

d'extraction (MSDf et SDf) d'une grande variété de constituants dont le linalol et l'acétate de linalyle sont les composés majoritaires. Par conséquent, la tension de vapeur  $P^0$  a été prise égale à la somme de la fraction de ces deux composés majoritaires.

Nous avons calculé les valeurs des coefficients de transfert de matière globale (K) et de paramètre de proportionnalité ( $\alpha$ ) pour les deux techniques (MSDf et SDf) dans les conditions optimales qui ont été déterminées (200 W et 25g.m<sup>-1</sup>). Le tableau III.5 montre que le coefficient de transfert de matière globale (K) obtenu par MSDf est six fois plus grand que celui obtenu par SDf. Le paramètre de proportionnalité ( $\alpha$ ), qui est un coefficient proportionnel à la fraction d'huile essentielle de lavande dans la matière végétale en équilibre avec la phase vapeur, est aussi plus important dans le cas de l'extraction par MSDf que par SDf.

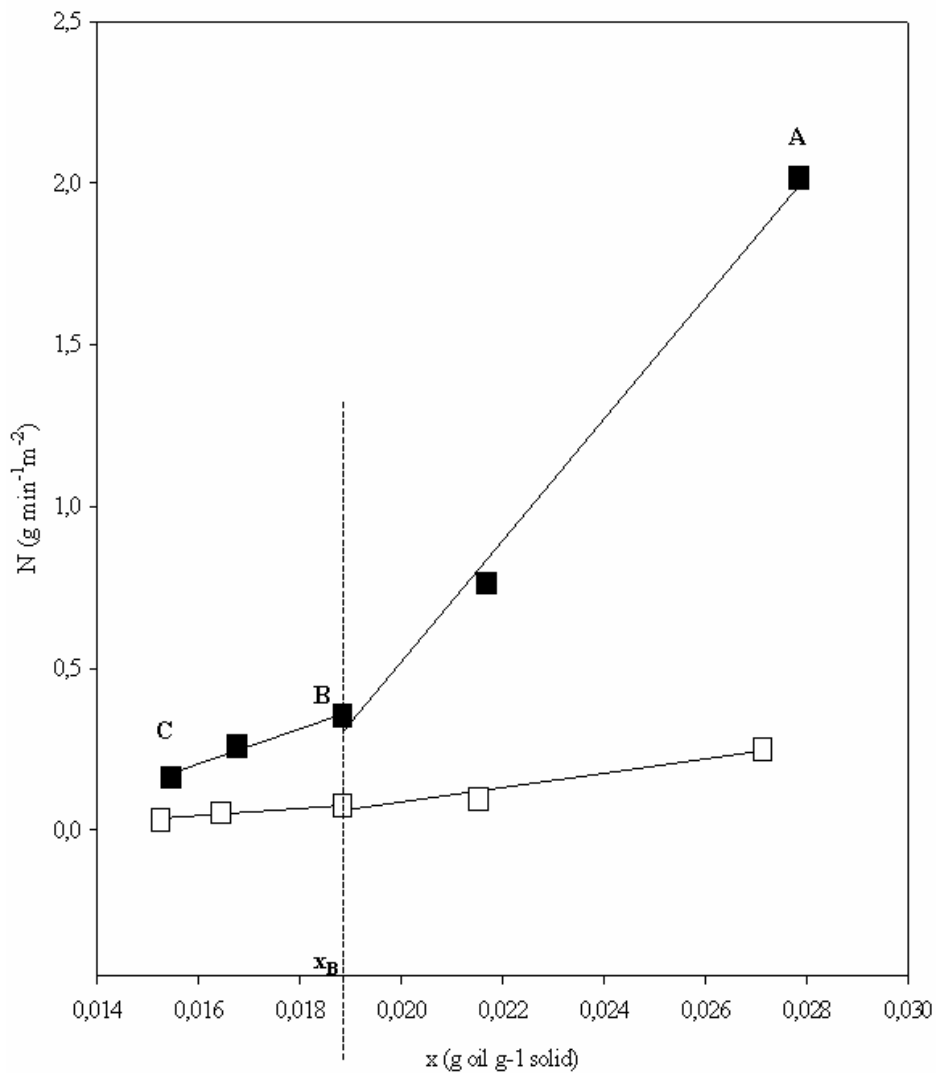
**Tableau III.5.** Résultat de transfert de Masse.

	MSDf	SDf
K (g.m <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> )	32,23	6,375
$\alpha$ (bar <sup>-1</sup> )	0,387	0,187

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenues lors de l'étude de la cinétique d'extraction (figure III.6). Les données expérimentales obtenues durant la cinétique d'extraction, sont aussi converties en taux d'extraction N (g HE extrait min<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>). La figure III.8 illustre le taux d'extraction N en fonction de la fraction massique en huiles essentielles obtenu par MSDf et SDf.

La figure III.8 montre que la vitesse d'extraction de l'huile essentielle de lavande obtenue par MSDf est clairement plus rapide que celle obtenue par SDf et confirme aussi les résultats obtenus lors de l'étude de la cinétique d'extraction (figure III.6). De même pour les deux techniques (MSDf et SDf), le taux d'extraction de l'huile essentielle de lavande s'effectue en deux étapes avec deux pentes différentes.

- Une première partie (AB) correspond à une grande pente qui suggère que l'huile essentielle est facilement accessible par la vapeur et implique une augmentation rapide en rendement (environ 94%). C'est la phase d'extraction de l'huile essentielle.
- La deuxième partie correspond à une pente moins grande et représente une huile essentielle plus difficile à extraire ou plutôt en moins grande quantité. C'est la phase durant laquelle le rendement en huile essentielle atteint un plateau.



**Figure III.8.** Taux d'extraction en fonction de la fraction massique en huiles essentielles obtenue par MSDf (■) et SDF (□).

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de l'étude de la cinétique d'extraction et confirment ceux obtenus par l'analyse de la microscopie électronique à balayage des glandes renfermant l'huile essentielle de lavande.

### III.2.6. Coût, énergie et impact environnemental

Comme le montre le tableau III.6 le procédé MSDf apparaît plus économique et écologique en terme d'énergie requise, de la quantité d'émission de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, et de la quantité des eaux usées. En effet, l'extraction par MSDf permet

l'obtention d'une huile essentielle de lavande de haute qualité avec des rendements similaires à ceux obtenus par Sdf, en réduisant le temps d'extraction.

**Tableau III.6.** Le procédé MSDf vs. le procédé Sdf pour l'extraction de l'huile essentielle de lavande.

	Sdf	MSDf
Temps d'extraction (min)	20	3
Rendement d'extraction (%)	4.43	4.42
Impact environnemental (Kg CO <sub>2</sub> rejeté. Kg <sup>-1</sup> HE)	338	69
Consommation d'énergie (KWh. Kg <sup>-1</sup> HE)	424	86
Les eaux usées (litre. Kg <sup>-1</sup> HE)	413	62

## Chapitre 4

# Diffusion a sec générée par micro-ondes (MDG): Nouvelles perspectives pour l'extraction des huiles essentielles\*

### Résumé

Un nouveau procédé d'extraction de l'huile essentielle à partir de matrices aromatiques sèches, a été développé, nommé: diffusion à sec générée par micro-ondes (MDG). Ce procédé repose sur une extraction écologique des huiles essentielles de carvi par microondes sans ajout d'eau ou de solvant organique, suivie d'une récupération des huiles désirés par simple écoulement de l'intérieur vers l'extérieur à l'aide de la gravité. Le MDG apparaît comme une procédure d'extraction « douce » permettant de réaliser des économies énergétiques et la diminution des rejets de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère.

---

\* Une partie des travaux relatés dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication acceptée

A surprising method for green extraction of essential oil from caraway seeds: Microwave Dry-diffusion and Gravity

A. Farhat, A-S. Fabiano-Tixier, M. Romdhane, F. Chemat

*Journal of Chromatography A*

---

## IV.1. Partie expérimentale

### IV.1.1. Le carvi

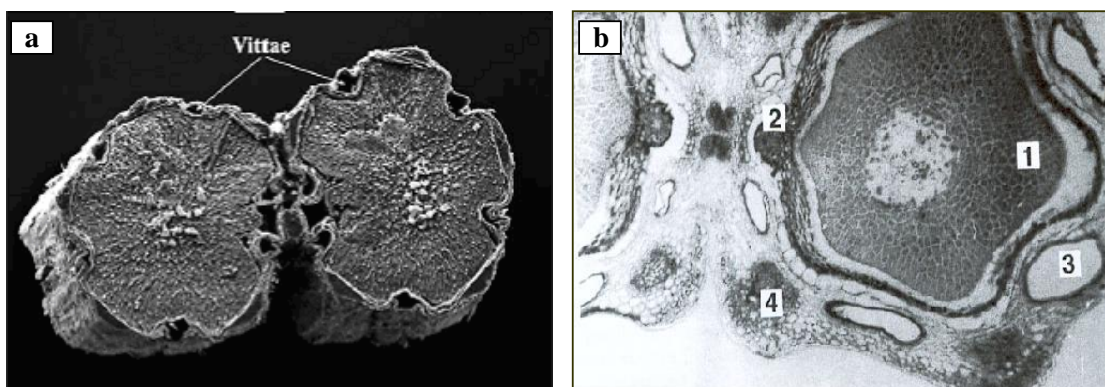
#### IV.1.1.1. Description

Le carvi (*Carum carvi* L) est une plante originaire du Moyen Orient. Elle appartient à la famille des Umbellifères, de la sous classe des Apiacées. Elle est communément cultivée en Europe depuis le moyen âge principalement pour son utilisation en tant qu'épice. Elle est bisannuelle de 50 à 75 cm de haut. Ses feuilles sont finement découpées et ses fleurs de couleur blanche sont disposées en ombelles. La graine de carvi est petite, allongée et de couleur brune. Elle ressemble aux graines de cumin d'où son surnom de « cousin du cumin ». Sa saveur est délicate et son odeur est proche de celle de l'anis [121].

#### IV.1.1.2. Composition chimique et structure morphologique de la graine de carvi

Le carvi est constitué par le fruit sec, dissocié en ses méricarpes de *Carum carvi* L. Ces méricarpes sont séparés du fruit par battage, après séchage. Ils ont une longueur de 3 à 6 mm, d'une épaisseur d'environ 1 à 1,5 mm et sont de forme légèrement arquée, aplati à la commissure et anguleux à l'extérieur. Sur toute leur longueur, se détachent 5 côtes de couleur jaune pâle à ocre, la couleur de la surface entre les côtes étant brune [121].

D'un point de vue chimique, la graine de carvi est constituée principalement d'eau (11-16%), de sucre (19-25%), de fibres (17-22%), d'azote libre (4-5%), d'huile (8-30%), d'huile essentielle (3-7%) et de stérine (0.5%). Du point de vue pharmacologique, les substances les plus intéressantes dans la graine sont les huiles essentielles, qui possèdent une odeur spéciale et agréable. Elles sont stockées dans des structures sécrétrices comme le montre la figure IV.1.



**Figure IV.1.** (a) Localisation des structures sécrétrices dans la graine de carvi  
(b) Coupe transversale d'une graine jeune (1 : cellules à endospermes, 2 : funicules, 3 : poche d'huile valleculaire, 4 : poche d'huile carinale) [121].

Nous remarquons, sur cette figure, que la localisation des structures sécrétrices est à l'intérieur de l'espace intercellulaire (sécrétion endogène). Ces structures sécrétrices sont situées au niveau des fosses et des crêtes du schizocarpe. Le nombre de cellules les composant diminue aussi au long de la maturation [121].

Le constituant majeur de l'huile essentielle de la graine de carvi, est le S(+)-carvone, connu aussi sous le nom de *d*-carvone, résultant probablement de l'oxydation allylique de R(+)-limonène avec l'intermédiaire de carvéol. Le monoterpène R(+)-limonène accompagne la carvone dans l'huile volatile des graines de carvi, avec un rapport entre les deux principaux composés variant de 3 pour 2 jusqu'à 3 pour 1, dépendant de la variété de la plante et des conditions de stockage.

#### **IV.1.1.3. Utilisation des grains de carvi**

Les graines de carvi sont très utilisées en agroalimentaire, comme assaisonnement, pour améliorer, préserver ou augmenter les qualités organoleptiques des plats. Le carvi est utilisé comme une épice majeure, le goût et l'odeur qu'il confère aux aliments sont dus aux composés qui constituent son huile essentielle. Les graines de carvi sont également utilisées en médecine humaine et vétérinaire comme un remède pour soigner le désordre intestinal [122, 123].

L'huile essentielle de carvi est très utilisée dans les parfums, les dentifrices, les mousses à raser, les crèmes, les lotions... Elle est connue aussi pour ses propriétés antibactériennes et antifongiques [122,123]. En effet l'huile essentielle de carvi est utilisée en agroalimentaire comme conservateur permettant de substituer d'autres conservateurs chimiques et d'obtenir des mets plus sains. Elle est aussi utilisée en agriculture pour réguler la germination des pommes de terre et pour prévenir les attaques fongiques lors du stockage de ces pommes de terre [124].

#### **IV.1.2. Analyse par Chromatographie en phase Gazeuse (CG) et Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CG/SM)**

Les huiles essentielles récupérées par les différents procédés ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse seule sur un appareil de marque Hewlett Packard 6890 et par couplage de celle-ci à la spectrométrie de masse (appareil Hewlett Packard 5973A). Deux colonnes capillaires, l'une polaire (Stabilwax) et l'autre apolaire (HP5 MS), ont été utilisées (Tableau IV.1 et 2).



**Tableau IV.1.** Conditions opératoires des analyses en chromatographie en phase gazeuse.

Paramètres		
Colonne capillaire	HP5 MS	Stabilwax
Longueur	30 m	60 m
diamètre interne	0,25 mm	0,25 mm
épaisseur de phase	0,25 µm	0,25 µm
Température du détecteur (FID)	320°C	320°C
Gaz vecteur	Azote	Azote
Débit	0,3 ml	0,3 ml
Température de l'injecteur	250°C	250°C
Programmation du four	2°C/min de 60°C à 280°C	2°C/min de 60°C à 280°C
	8 min à 60°C	8 min à 60°C
	15 min à 280°C	15 min à 280°C
Concentration des échantillons	pur	pur
Quantité injectée	1 µL	1 µL
Mode d'injection	Split 1 :20	Split 1 :20

La préparation de la table des n-alcane pour la mesure des indices de Kovats des composés identifiés dans les huiles essentielles a été faite comme suit : Solution des n-alcane de C<sub>8</sub> à C<sub>26</sub> (origine: Aldrich et Fluka Chemicals) à 5% dans le pentane. Soit 0,1 g de chaque alcane dans 20 ml de pentane, conservé au réfrigérateur. L'identification des composés a été effectuée par comparaison de leurs indices de rétention (indices de Kovats) et des spectres de masse ions-fragments caractéristiques obtenus expérimentalement à ceux cités dans la littérature [99] et/ou inventoriés dans les banques de bibliothèques spectrales (Wiley7, Nist 2002).

**Tableau IV.2.** Conditions opératoires des analyses en CG/SM.

<b>Paramètres</b>		
Mode de détection: Impact électronique		
Courant d'ionisation	70 eV	70 eV
Colonne capillaire	HP5 MS	Stabilwax
Longueur	30 m	60 m
diamètre interne	0,25 mm	0,25 mm
épaisseur de phase	0,25 µm	0,25 µm
Gaz vecteur	Hélium	Hélium
Débit	0,7 ml	0,3 ml
Pression en tête de colonne		
Pression (source, analyseur)	10 <sup>-7</sup> mbar	10 <sup>-7</sup> mbar
Température d'interface	280°C	280°C
Température de l'injecteur	250°C	250°C
2°C/min de 60°C à 280°C		
Programmation du four	8 min à 60°C	8 min à 60°C
	15 min à 280°C	15 min à 280°C
Concentration des échantillons	pur	pur
Quantité injectée	1 µL	1 µL
Mode d'injection	Split 1 :20	Split 1 :20

#### **IV.1.3. La Microscopie Electronique à Balayage**

Les échantillons végétaux, recueillis après l'extraction de l'huile essentielle par chauffage micro-ondes et par chauffage traditionnel ont été analysés par Microscopie Electronique à Balayage au laboratoire de microscopie de l'INRA PACA, site de St Maurice à Montfavet. Après avoir été prélevés avec précaution, les échantillons ont été lyophilisés afin d'éliminer toute trace d'eau afin de conserver le végétal en état en vue des analyses MEB futures. Les échantillons ont été métallisés par une fine couche d'or avant d'être observés en microscopie électronique à balayage sur un microscope XL 30 (Philips FEI) sous les conditions opératoires suivantes : sous vide d'air ; tension d'accélération 15 KV ; taille du spot : 5 ; distance de travail 15 mm.

#### IV.1.4. Conduite de l'hydrodistillation (HD)

L'extraction de l'huile essentielle de carvi par hydrodistillation (HD) a été réalisée par un appareil de Clevenger à pression atmosphérique. Le schéma du montage utilisé est présenté dans la Figure VI.2. 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 optimisés au fil des expériences.

En général, 200 grammes de carvi sec sont introduits dans un ballon, accompagnés de 1 litre 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 IV.2.** Montage de l'hydrodistillation (HD).

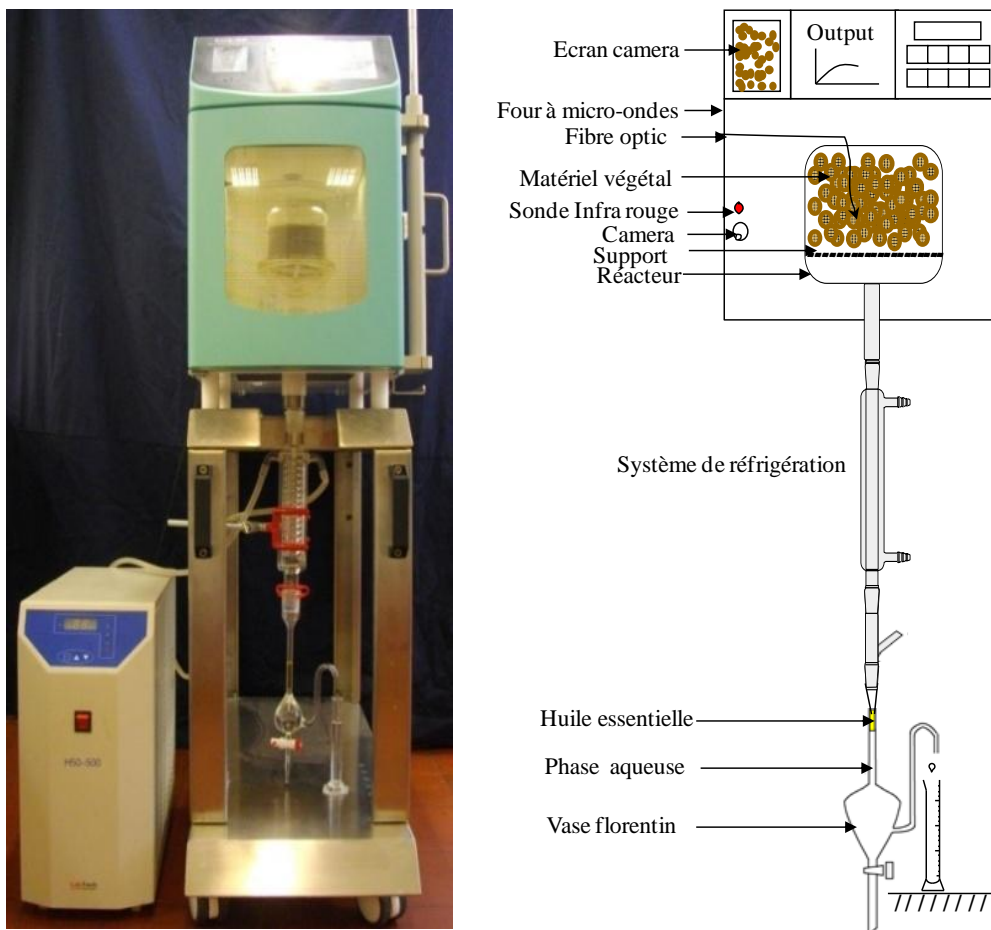
#### **IV.1.5. Conception de la « diffusion a sec générée par micro-ondes (MDG) »**

Les éléments de base nécessaires aux extractions de l'huile essentielle de carvi par MDG sont les suivants:

- un réacteur batch dans lequel est uniquement placée la matière végétale sèche à traiter,
- un support en téflon, inerte aux micro-ondes, qui permet de positionner la matière végétale dans le réacteur,
- un système de condensation des vapeurs,
- un essencier où est recueillie l'huile essentielle.

Ces éléments constituent le montage de base du prototype auquel doit être ajouté un four à microonde muni de deux orifices, une sur sa face supérieure et l'autre sur sa face inférieure. Différents réacteurs, systèmes de condensation de vapeurs ont été utilisés et testés dans le but de proposer un système permettant la réalisation d'extractions simples et efficaces. La verrerie d'expérimentation se compose d'un réacteur en verre de type pyrex adapté aux microondes et contenant le matériel végétal solide à extraire. Ce dernier est placé sur un support en Téflon poreux transparent aux micro-ondes. L'appareillage est muni d'un tube d'extraction en verre placé au dessous du réacteur et d'un réfrigérant. Le four micro-ondes, équipé d'une camera, est muni d'une ouverture sur sa face inférieure permettant au tube d'extraction de s'étendre de part et d'autre du four micro-ondes, depuis l'intérieur de la cavité vers l'extérieur. Ce tube d'extraction assure la liaison avec la partie du montage située à l'extérieur de la cavité du four où se trouve le système de refroidissement, qui est muni d'une canule passant à l'intérieur de ses spires permettant un refroidissement rapide et complet, d'un réfrigérant à double enveloppe, et de l'essencier où est recueillie l'huile essentielle. La température, le temps et la puissance sont contrôlés et enregistrés.

Le dispositif adopté pour les opérations d'extraction est illustré et présenté sur la figure IV. 3.



**Figure IV.3.** Prototype approuvé et représentation schématique de la diffusion à sec générée par micro-ondes (MDG).

La procédure d'extraction peut être divisée en plusieurs étapes:

- Le matériel végétal est placé dans un réacteur à l'intérieur du four à micro-ondes, sans addition d'eau ou de solvant.
- L'application des rayonnements magnétiques, produit par le four micro-ondes, provoquent l'éclatement des cellules contenant les huiles essentielles qui se détendent provoquant la rupture et la dislocation des glandes et poches contenant les huiles essentielles. L'huile essentielles est ainsi libérée et peut être transférée de l'intérieur de la plante vers l'extérieur.
- Ainsi l'huile essentielle est recueillie dans le système de refroidissement puis dirigée vers le vase florentin. Par simple décantation, l'huile essentielle est collectée puis séchée sur sulfate de sodium et stockée à 4°C.

Les graines de carvi, utilisés lors de l'extraction par MSDf ou SDF, sont fournies par l'Herbier du Diois à F-26410 Châtillon-en-Diois en France. Les conditions opératoires utilisées lors de l'extraction par MSDf et SDF sont regroupées dans le tableau II.3. Pour les

deux procédés (MSDf et SDF), le rendement en huile essentielle est estimé par le rapport des masses d'huiles essentielles et de la matière végétale. Il est exprimé en pour cent (%).

**Tableau II.3.** Conditions opératoires utilisées lors de l'extraction par MSDf et SDF.

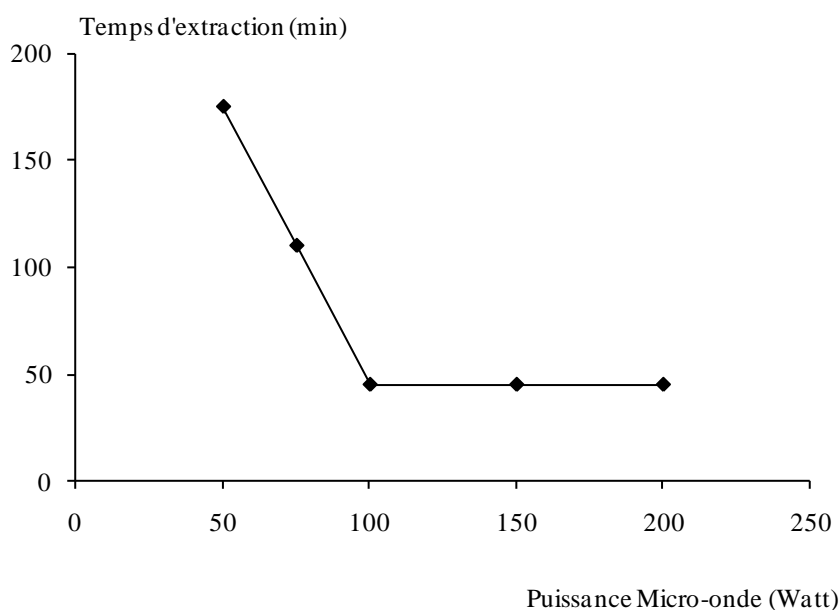
Espèce botanique	Masse végétale sèche (g)	Pourcentage d'humidité (%)
Carvi ( <i>Carum carvi L.</i> )	200	7,75

## IV.2. Résultats et discussions

### IV.2.1. Optimisation

Dans le but d'optimiser l'application du procédé de diffusion à sec générée par micro-ondes (MDG) à l'extraction de l'huile essentielle des graines de carvi, nous avons procédé à l'évaluation de l'influence de la puissance du micro-ondes ( $P_w$ ) sur le procédé.

Pour cela, nous avons fait varier cette dernière de 50 à 200 Watt. D'après les résultats obtenus (figure IV.4) nous pouvons constater qu'en augmentant la puissance des micro-ondes, l'extraction de l'huile essentielle de carvi devient plus rapide. En effet, à partir de l'application d'une puissance égale à 100 Watt le temps d'extraction devient stable (45 min) avec des rendements comparables en huile essentielle. (2,54% par HD et 2,59% par MDG)

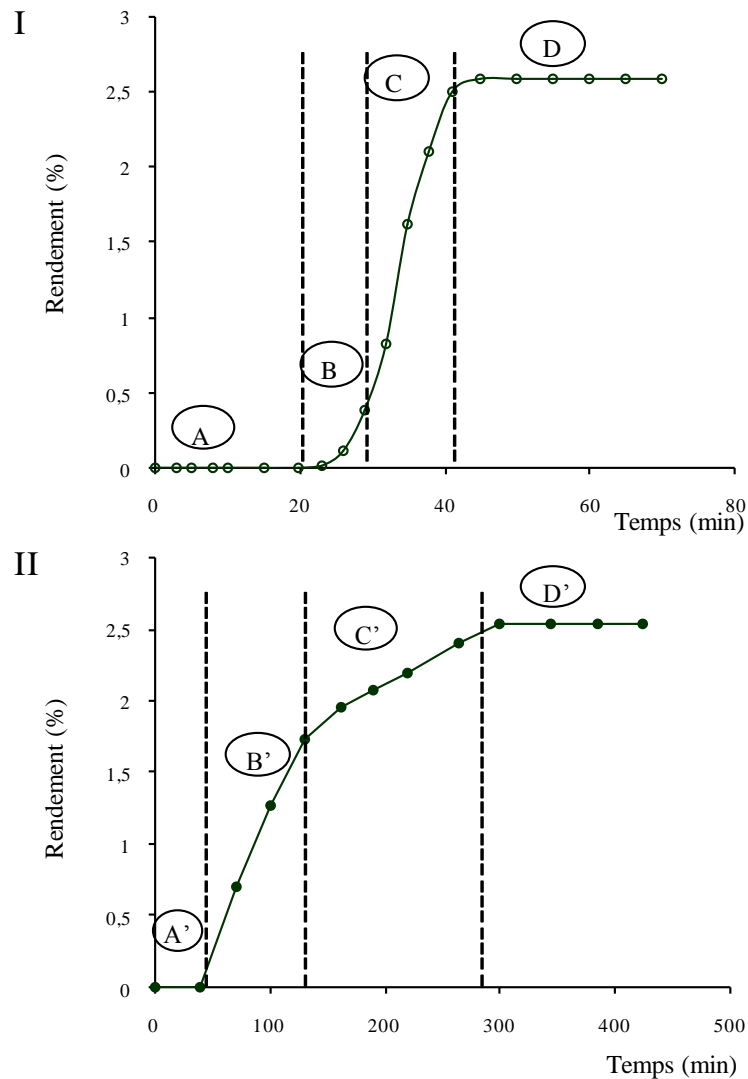


**Figure IV.4.** Influence de la puissance micro-ondes sur le temps d'extraction des huiles essentielles de carvi.

Ainsi, 100 Watt est la puissance optimum pour l'extraction de l'huile essentielle de carvi par MDG, puisqu'à partir de cette valeur le temps d'extraction est minimal tout en assurant un rendement d'extraction optimum. Par conséquent, nous avons adopté cette puissance, qui nous permet d'obtenir le meilleur rendement d'extraction en un minimum de temps (45min).

#### **IV.2.2. Cinétique d'extraction**

Nous avons suivi la cinétique d'extraction de l'huile essentielle des graines de carvi obtenu par le procédé MDG ainsi que celle obtenu par hydrodistillation (HD). La figure V.5 illustre l'évolution du rendement en l'huile essentielle pour les deux techniques. D'après les résultats obtenus nous pouvons constater que l'opération d'extraction par MDG permet l'obtention d'huiles essentielles avec des rendements similaires à ceux obtenus par HD (2,59% par MDG et 2,54% par HD). Ces résultats sont d'autant plus intéressants que le temps d'extraction par MDG ne dépasse pas 45 minutes alors que la méthode conventionnelle HD nécessite un temps d'extraction de l'ordre de 300 minutes. Nous avons ainsi pu constater que l'un des avantages de l'extraction par MDG est incontestablement le gain de temps et donc par conséquent l'économie d'énergie.



**Figure IV.5.** Cinétique d'extraction des huiles essentielles de carvi obtenue par MDG (I) et HD (II).

On distingue, quatre phases dans l'analyse des courbes de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle des graines de carvi, par MDG et HD. Dans le cas de l'extraction par MDG les quatre étapes sont décrites comme suit (figure IV.5I) :

- Phase (A) 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.
- Phase (B) correspond à une initiation représentant le début d'extraction de l'huile essentielle de carvi (environ 13%).



- Phase (C) correspond à une droite croissante représentant une augmentation rapide en rendement (environ 96%).
- Phase (D) représente le temps à partir du quel le rendement en huile essentielle atteint un plateau.

Le profil de la cinétique d'extraction par HD (Figure IV.5II) montre également l'existence de quatre phases mais différentes à celles décrites par MDG. En effet, la première partie (phase A') aussi relative au chauffage de la matrice végétale correspond à la montée en température au sein du réacteur, étape durant laquelle aucune extraction d'huile essentielle ne se produit. La seconde phase correspond à une droite représentant une extraction plus ou moins rapide de l'huile essentielle (environ 70 %). Au cours de la troisième phase la courbe tend vers une droite croissante, qui correspond à environ 94.5% du rendement. Enfin au cours de la dernière phase la courbe tend vers un palier, qui correspond au rendement maximum susceptible d'être atteint.

Nous constatons que la phase de chauffage est beaucoup plus courte pour l'extraction par MDG que pour l'hydrodistillation. L'extraction par MDG est plus rapide puisqu'au bout de 45 minutes nous n'observons plus d'extrait.

### **IV.2.3. Composition chimique**

Les résultats de l'identification des constituants des huiles essentielles de carvi extraites par MDG et HD sont présentés dans le Tableau IV.4. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et couplées à la spectrométrie de masse ont été effectuées à l'aide d'une colonne capillaire polaire (Stabilwax).

Quelle que soit la méthode d'extraction, l'huile essentielle des graines de carvi est constituée par un nombre de composés aromatiques identiques (18 composés). Le limonène et le carvone sont incontestablement les deux composés majoritaires des huiles essentielles de carvi, qu'elle soit extraite par MDG ou par HD. En effet, le limonène est présent à 30.10% dans l'extrait réalisé par MDG et à 30.30% pour celui en HD. Les échantillons présentent une teneur en carvone de 67.59% pour le procédé MDG et 66.89% pour le procédé HD. Les autres composés sont présents avec une teneur relativement faible à savoir le myrcène (0,16% en MDG et 0,15% en HD), le dihydrocarvone (0,22% en MDG et 0,20% en HD), le carveol (0,28% en MDG et 0,25% en HD) et le (E)- $\beta$ -Caryophellene (0,20% en MDG et 0,20% en HD).

L'ensemble de ces résultats montre que la composition chimique de l'huile essentielle des graines de carvi, obtenue par MDG ou HD, est constituée par les mêmes composés

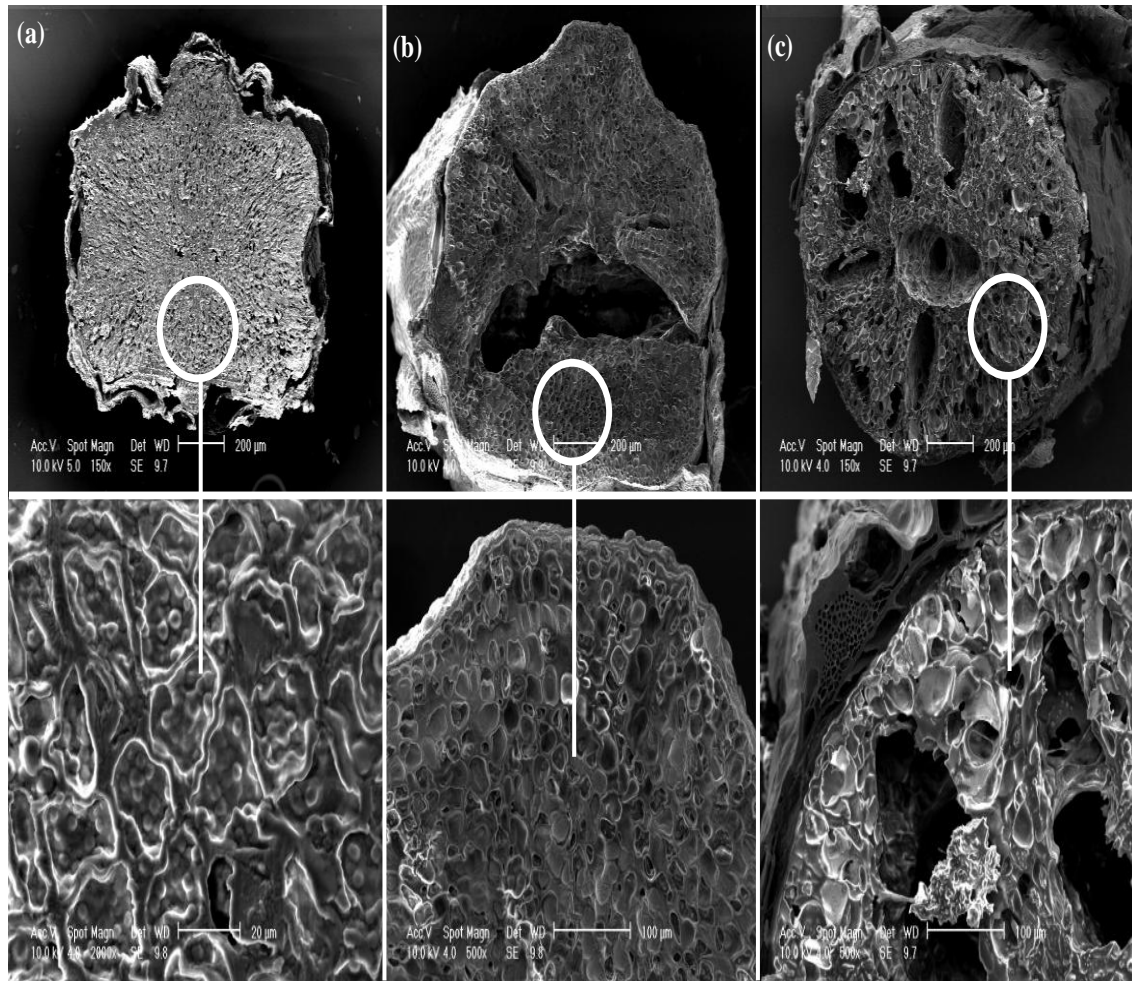
aromatiques dans des proportions identiques. Par conséquent, nous pouvons constater que l'application des rayonnements magnétiques, produit par le four micro-ondes ne provoque pas la dégradation des composés chimiques constituant l'huile essentielle.

**Tableau IV.4.** Composition de l'huile essentielle des graines de carvi obtenue par MDG et HD.

N°	Composés	R.I	HD	MDG
	<b>Monoterpènes</b>		<b>30.59</b>	<b>30.68</b>
1	$\alpha$ -Pinene	1023	0.02	0.01
2	Sabinene	1121	0.01	0.02
3	3-Octanone	1253	0.02	0.20
4	Myrcene	1165	0.15	0.16
5	p-Cymene	1268	0.03	0.04
6	Limonene	1206	30.30	30.10
7	(E)- $\beta$ -Ocimene	1282	0.02	0.08
8	$\gamma$ -Terpinene	1285	0.04	0.07
	<b>Monoterpènes Oxygénés</b>		<b>67.64</b>	<b>68.67</b>
9	Linalool	1538	0.07	0.12
10	(Z)-p-2,8-menthadien-1-ol	1670	0.07	0.07
11	Oxyde de (Z)-Limonene	1449	0.12	0.15
12	Oxyde de (E)-Limonene	1458	0.07	0.08
13	Dihydrocarvone	1560	0.20	0.22
14	Carveol	1850	0.25	0.28
15	Carvone	1723	66.89	67.59
16	Piperitone	1680	0.08	0.08
17	Perillaldehyde	1783	0.05	0.08
	<b>Sesquiterpènes</b>		<b>0.20</b>	<b>0.20</b>
18	(E)- $\beta$ -Caryophellene	1594	0.20	0.20
	<b>Composés Oxygénés Totaux (%)</b>		<b>67.64</b>	<b>68.67</b>
	<b>Composés non Oxygénés Totaux (%)</b>		<b>30.79</b>	<b>30.88</b>

#### IV.2.4. Effet de la technique d'extraction sur la morphologie de la gaine de carvi

Pour une meilleure compréhension de l'extraction de l'huile essentielle de carvi par micro-ondes, des fragments de graines de carvi ont été prélevés après extraction par MDG et HD, et ont été observés par microscopie électronique à balayage et comparés à des fragments de graines non traités (Figure IV.6). Le protocole expérimental de la microscopie électronique à balayage est détaillé dans le chapitre 3.



**Figure IV.6.** La structure des graines de carvi observée au Microscope Electronique à Balayage

(a) non traitée ; (b) traitée par HD (300 min) ; (c) traitée par MDG (45 min).

L'analyse de la microscopie électronique à balayage de la graine de carvi avant traitement (Figure IV.6 a) nous a permis d'observer que l'huile essentielle est emmagasinée dans des cellules sécrétrices à l'intérieur de l'espace intercellulaire.

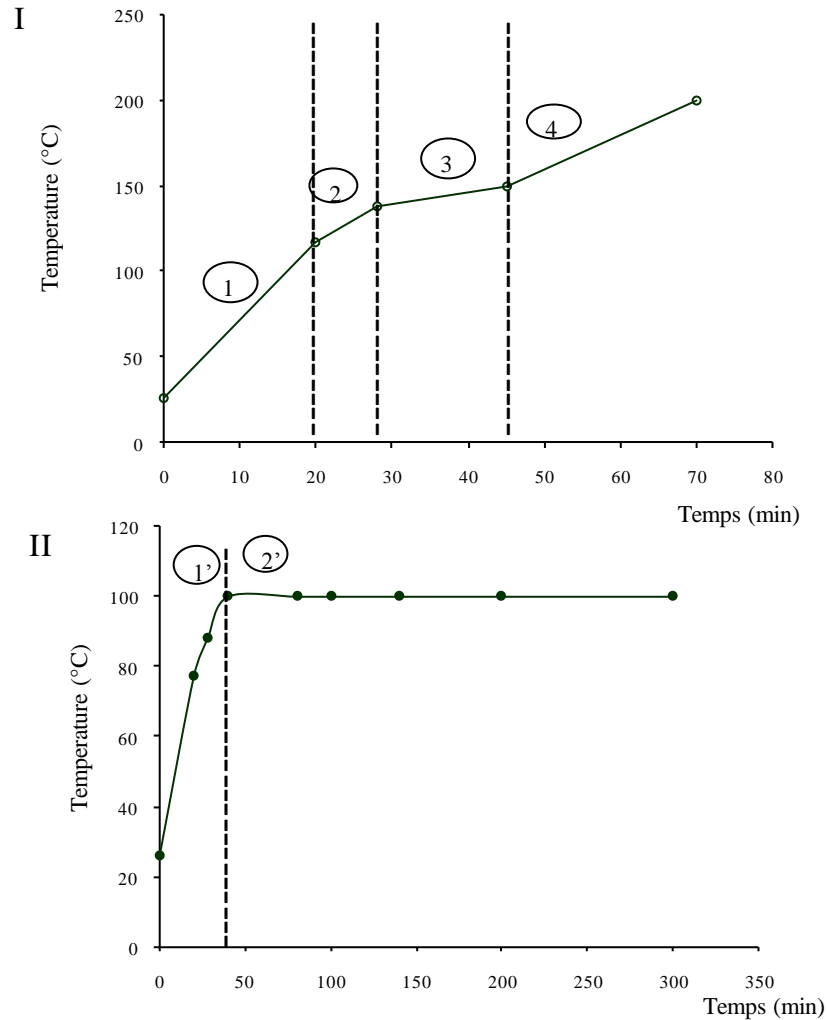
La figure IV.6 b et c illustre les changements observés sur la micrographie des graines qui ont subi l'extraction par HD et par MDG. Dans le cas de l'extraction par MDG, on peut observer des cellules brisées en raison de l'explosion produite au niveau de la paroi cellulaire. En effet, quand les glandes 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 chauffage traditionnel. Par contre, la micrographie de l'extraction par HD signale que les parois cellulaires sont également endommagées en raison de la longue durée d'extraction (300 min). Les deux procédés d'extractions utilisés produisent des changements différents sur la structure de la graine de carvi. Les changements révélés sur la micrographie des graines de carvi extraites par MDG après 45 minutes d'extraction sont plus spectaculaires. En effet, lors d'une extraction assistée sous micro-ondes, les glandes sécrétrices se sont explosées. Cette explosion va permettre une extraction plus rapide puisque le contenu de la glande est directement libéré. Ceci permet d'expliquer les différences de cinétiques observées précédemment (figure IV.5) et de confirmer le mécanisme d'explosion proposé par Paré et Bélanger, produit au niveau de la paroi cellulaire. Aussi ces résultats sont en accords avec ceux obtenues par Chemat et *coll* lors de l'extraction des graines de carvi assistée par micro-ondes en présence d'hexane [125].

#### **IV.2.5. Effet de la température**

Dans le but de mieux comprendre la rapidité de l'extraction par MDG en comparaison à celle de HD, la cinétique d'évolution de la température a été étudiée, comme le montre la figure IV.7. Dans le cas de l'extraction de l'huile essentielle de carvi par MDG, la température augmente au fur et à mesure pour atteindre la température d'ébullition de l'eau (100°C), on observe ainsi l'extraction de la première gouttelette d'huile essentielle. Cette température continue à augmenter jusqu'à 150°C avec une vitesse de chauffage différente. À partir du moment où le rendement en huile essentielle atteint un plateau, c'est-à-dire, qu'il n'y a plus d'huile essentielle à extraire, cette température augmente rapidement de 150°C à 200°C.

Cependant, dans le cas de l'extraction de l'huile essentielle de carvi par HD la cinétique d'évolution de la température s'effectue en deux étapes. La première étape est représentée par une droite croissante jusqu'à l'obtention d'une température sensiblement égale à la température d'ébullition de l'eau (100 °C), on observe ainsi l'extraction de la première gouttelette d'huile essentielle. Durant la seconde étape, la température d'extraction se traduit

par un palier de température situé au niveau de la température d'ébullition de l'eau à la pression atmosphérique (100°C).



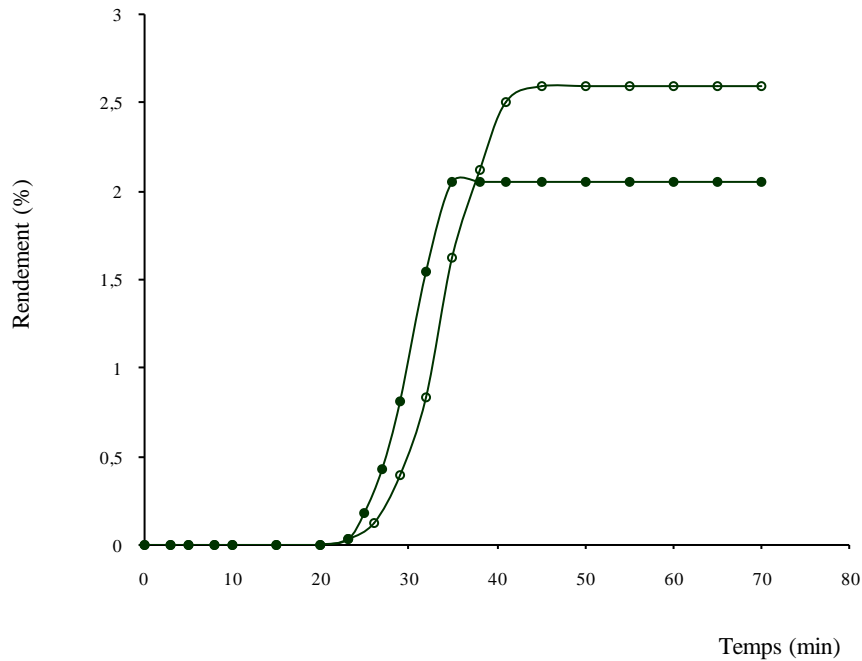
**Figure IV.7.** Profile de la température au cours de l'extraction de l'huile essentielle de carvi par MDG (I) et HD (II).

#### IV.2.6. Mécanisme de l'extraction par MDG

Les informations recueillies suite à l'étude cinétique, morphologique et à l'effet de l'évolution de la température durant l'extraction de l'huile essentielle de carvi, peuvent expliquer la rapidité d'extraction par MDG en comparaison à celle de la technique HD; mais elles ne peuvent expliquer ni prévoir le mécanisme d'extraction de l'huile essentielle de carvi par MDG. La question qui se pose ici : est ce que le chauffage de l'eau contenue dans les graines de carvi permet la rupture des glandes renfermant l'huile essentielle et par la suite être responsable de ce type d'extraction ou non ? Pour répondre à cette question nous avons procédé aux deux expériences suivantes :

- Expérience n° 1 : Extraction par MDG des graines de carvi séché avec 7,75% d'humidité (présence de l'eau *in situ*).
- Expérience n° 2 : Extraction par MDG des graines de carvi séché dans l'étuve à 60°C (absence de l'eau *in situ*).

La figure IV.8 illustre l'évolution du rendement en huile essentielle des graines de carvi extraites par MDG, dans les conditions optimales, pour les deux types d'expériences.



**Figure IV.8.** Profil de la température au cours de l'extraction par MDG de l'huile essentielle de carvi séché à l'abri de soleil (○) et séché dans l'étuve à 60°C (●).

Les résultats obtenus montrent que le comportement des deux courbes d'extraction est similaire pour les deux types d'expériences. Cependant, l'expérience n° 1 permet l'obtention d'huiles essentielles avec un rendement plus important que celui obtenu dans l'expérience n° 2 (2,59% pour l'expérience n° 1 et 2,04% pour l'expérience n° 2). En effet, l'absence de l'eau dans les graines de carvi permet d'extraire seulement environ 80% du rendement total en huile essentielle. D'après ces résultats nous pouvons constater que le mécanisme d'extraction de l'huile essentielle des graines de carvi par MDG se fait en deux phases :

- La première phase : le chauffage de l'eau contenu dans les graines de carvi sous les radiations micro-ondes permet la rupture des glandes sécrétrices renfermant l'huile essentielle et par la suite la diffusion des premières gouttes de l'huile essentielle à lieu.

- La deuxième phase : comme la quantité de l'eau contenue dans les graines de carvi est limitée (7,75%), les radiations micro-ondes commence à chauffer les molécules polarisables d'huiles essentielles et donc provoque sa diffusion de l'intérieur vers l'extérieur.

#### IV.2.7. Coût, énergie et impact environnemental

La diffusion à sec générée par micro-ondes (MDG) est présentée comme étant une technique d'extraction écologique rapide et adaptée à l'extraction de l'huile essentielle à partir d'une matrice végétale sèche. La réduction du coût d'extraction par MDG est mise en évidence en termes d'énergie, des eaux usées et du temps requis. L'examen du Tableau IV.5 rappelle le temps nécessaire à la réalisation d'une extraction par la méthode conventionnelle l'hydrodistillation (300 min) alors que la technique développée requiert seulement 45 min de chauffage par micro-ondes.

**Tableau IV.5.** Le procédé MDG vs. le procédé HD pour l'extraction de l'huile essentielle de carvi.

	HD	MDG
Temps d'extraction (min)	300	45
Rendement d'extraction (%)	2.54	2.59
Impact environnemental (Kg CO <sub>2</sub> rejeté. kg <sup>-1</sup> HE)	130	82
Consommation d'énergie (KWh. kg <sup>-1</sup> HE)	163	102

La consommation énergétique de l'extraction conventionnelle (HD) est de 163 kWh.kg<sup>-1</sup> d'huile essentielle alors que l'extraction assistée par micro-ondes ne nécessite que 102 kWh.kg<sup>-1</sup> d'huile essentielle. Les essais ont été réalisés à l'aide d'un Wattmètre à l'entrée du système de chauffage pour l'extraction conventionnelle et à l'entrée du four micro-ondes pour l'extraction assistée par micro-ondes. Ceci se répercute directement sur l'impact environnemental du procédé. Alors que le procédé d'extraction par MDG ne dégage que 82 Kg de CO<sub>2</sub>. Kg<sup>-1</sup> d'huile essentielle dans l'atmosphère, le procédé conventionnel en rejette environ 130 Kg de CO<sub>2</sub>. Kg<sup>-1</sup> d'huile essentielle. Ceci a été calculé selon la règle suivante: pour obtenir un kWh d'électricité, il faut brûler soit du gaz naturel, soit du pétrole ou du charbon, et il en résulte un dégagement de 800 g de CO<sub>2</sub>.

## Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié la réalisation, l'optimisation et l'application d'un nouveau système d'extraction des huiles essentielles la « Vapo-diffusion assisté par micro-ondes (MSDf) ». Cette nouvelle méthode a été comparée à la technique conventionnelle de Vapo-diffusion classique (Sdf). Plusieurs étapes ont permis de parvenir à l'élaboration et à la validation de ce nouveau procédé d'extraction assisté par micro-ondes.

Dans un premier temps, les travaux ont permis de tester et d'ajuster le prototype d'extraction. Ainsi, ce procédé a été appliqué dans l'extraction de l'huile essentielle d'un coproduit: les peaux d'oranges. La Vapo-diffusion assisté par micro-ondes (MSDf) a été étudiée, selon la méthodologie des plans d'expériences dans le but d'évaluer l'impact des variables sur l'extraction et de définir les paramètres optimums d'extraction. Alors que la méthode traditionnelle d'extraction requiert 40 minutes, les conditions par micro-ondes optimisées nous ont permis de réaliser l'extraction de l'huile essentielle d'oranges en seulement 12 minutes. Les deux méthodes permettent d'obtenir des résultats quantitativement (rendement en huile essentielle) et qualitativement (composition chimique) équivalents. Au niveau cellulaire, les deux méthodes d'extractions utilisées produisent des changements distincts sur la morphologie des peaux d'oranges extraites. Dans le cas du MSDf, les parois cellulaires sont plus endommagées permettant d'expliquer la rapidité de l'extraction sous micro-ondes. Dans le but de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'extraction des huiles essentielles d'oranges par MSDf, nous avons déterminé un coefficient de transfert de matière globale. Les résultats obtenus montrent que le celui-ci est trois fois plus grand lorsqu'il est obtenu par MSDf que par Sdf.

Dans un second temps, et dans le but de généraliser ce nouveau procédé, nous avons étudié l'application du procédé MSDf à l'extraction d'une matrice aromatique sèche : les fleurs de lavande. Les conditions opératoires de l'extraction de l'huile essentielle de lavande ont été optimisées. L'huile essentielle extraite par MSDf est identique, en terme de rendement et de composition, avec celle obtenue par la méthode conventionnelle Sdf. De même l'extraction de l'huile essentielle de lavande par MSDf est plus rapide (3minutes) que celle par Sdf (20 minutes). Le coefficient de transfert de matière globale pour l'extraction de l'huile essentielle de lavande par MSDf est six fois plus grand que celui obtenu par Sdf.



Ainsi, nous avons constaté que l'un des avantages de l'extraction de l'huile essentielle d'oranges et de lavande par MSDf est incontestablement le gain de temps et donc par conséquent l'économie d'énergie. Cette accélération des rendements d'extraction est due à une combinaison synergique des deux phénomènes de transport : gradients de masse et de chaleur. En effet, dans le cas de l'extraction par Sdf, le transfert de masse se produit de l'intérieur vers l'extérieur tandis que le transfert de chaleur se produit de l'extérieur vers l'intérieur. Pour l'extraction par MSDf, les deux phénomènes de transport sont dans la même direction de l'intérieur vers l'extérieur. Le procédé MSDf présente de nombreux avantages pour l'obtention d'huile essentielle de qualité comparable à celle obtenue par la méthode conventionnelle (Sdf). La rapidité d'extraction, la spécificité du chauffage micro-ondes, l'économie d'énergie, la simplicité de mise en œuvre sont les principaux atouts de l'extraction par MSDf.

Dans un dernier temps, nous avons étudié une nouvelle approche pour l'extraction des huiles essentielles à partir de matrices aromatiques sèches et sans utilisation ni de vapeur ni d'eau: Diffusion à sec générée par micro-ondes (MDG). Le procédé MDG a été appliqué et optimisé, pour l'extraction de l'huile essentielle des graines de carvi. L'extraction par MDG est plus rapide (45 minutes) comparée à celle réalisée par l'hydrodistillation (300 minutes). Les deux méthodes permettent d'obtenir des résultats quantitativement (rendement en huile essentielle) et qualitativement (composition chimique) similaires. Ainsi, le MDG apparaît comme une procédure d'extraction « douce » permettant de réaliser des économies d'énergie et de diminuer les rejets de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère.

Il serait important d'exploiter les résultats obtenus à l'échelle laboratoire pour les transférer à l'échelle pilote et industrielle. En effet, l'industrialisation de ce nouveau procédé propre d'extraction des huiles essentielles doit répondre aux critères de l'industrie de la parfumerie et de la cosmétique. Il faudrait compléter ce travail, par une étude technico-économique comportant la faisabilité de transformer les alambics existants en incluant les micro-ondes ou bien de construire des alambics à micro-ondes avec une étude complémentaire sur le coût, la rentabilité, l'impact écologique et la qualité des huiles essentielles.

## Références bibliographiques

- [1] A. Loupy, *Microwaves in Organic Synthesis*, 2ieme édition, Tome I et II. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [2] K.T. J. Loones, B.U. W. Maes, G. Rombouts, S. Hostyn, G. Diels, Microwave-assisted organic synthesis: scale-up of palladium-catalyzed aminations using single-mode and multi-mode microwave equipment. *Tetrahedron*, 61, 10338–10348, 2005.
- [3] D.L. Luthria, *Oil extraction and Analysis Critical Issues and Comparative Studies*, chapter 8. AOCS Press, United States, 2004.
- [4] J. Clark, D. Macquarrie, *Handbook of Green Chemistry and Technology*, chapter 17. Blackwell Science Ltd, London, 2002.
- [5] X. Zhang, D. Hayward, Applications of microwave dielectric heating in environment-related heterogeneous gas-phase catalytic systems. *Inorganica Chimica Acta*, 359, 3421–3433, 2006.
- [6] M.H. Lau, J. Tang, Pasteurization of pickled asparagus using 915 MHz microwaves. *Journal of Food Engineering*, 51, 283–290, 2002.
- [7] E. Chiavaro, M.T. Rodriguez-Estrada, E. Vittadini, N. Pellegrini, Microwave heating of different vegetable oils: Relation between chemical and thermal parameters. *LWT - Food Science and Technology*, 43, 1104-1112, 2010.
- [8] B. Abbasi Souraki, D. Mowla, Experimental and theoretical investigation of drying behavior of garlic in an inert medium fluidized bed assisted by microwave. *Journal of Food Engineering*, 88, 438–449, 2008.
- [9] J. C. Lantis, K. L. Carr, R. Grabowy, R. J. Connolly, S. D. Schwaitzberg, Microwave applications in clinical medicine. *Surgical Endoscopy*, 12, 170–176, 1998.
- [10] M. Franke, C.L. Winek, H.M. Kingston, Extraction of selected drugs from serum using microwave irradiation. *Forensic Science International*, 81, 51-59, 1996.

- [11] K. Ganzler, A. Salgo, K.J. Valko, Microwave extraction: a novel sample preparation method for chromatography. *Journal of Chromatography*, 371, 229-306. 1986.
- [12] P. Mengal, B. Mompon, Procédé et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes. Brevet Européen, EP 698 076 B<sub>1</sub>, 1996.
- [13] F. Chemat, M. Vian, F. Visoni, Microwave hydrodiffusion for isolation of natural products. Brevet Européen, EP 1 955 749 A<sub>1</sub>. 2008.
- [14] H.M. Kingston, S.J. Haswell. *Microwave-Enhanced Chemistry Fundamentals, Sample Preparation, and Applications*. American Chemical Society, Washington, 1997.
- [15] J. Benford, J.A. Swegle, E. Schamiloglu, *High Power Microwaves*. Taylor & Francis, United states, 2007.
- [16] M. dressen, *Microwave heating in fine chemical applications: role of heterogeneity*. Thesis of Eindhoven University of Technology, Netherlands, 2009.
- [17] A.K. Datta, R.C. Anantheswaran, *Handbook of Microwave Technology for Food Applications*. Marcel Dekker, New York, United States, 2001.
- [18] A.C. Metaxas, R.J. Meredith, *Industrial Microwave Heating*, Peter Peregrinus Ltd, London, United kingdom, 1983.
- [19] E.T. Thostenson, T.-W. Chou, *Microwave processing: fundamentals and applications*. Composites: Part A, 30, 1055–1071, 1999.
- [20] Association française de Normalisation, *Huiles essentielles, Tome1 – Echantillonnage et méthode d'analyse, Tome 2 – Volume 1et 2, Monographies relatives aux huiles essentielles, 6ème édition*. Afnor, Paris, 2000.
- [21] J. Garner, *les huiles essentielles. Techniques de l'ingénieur*, K 345, Paris, 1996.
- [22] J.P. Durville, *Fabrication des essences et des parfums : Extraction des essences et des parfums par distillation, par expression et par les dissolvants*. J. Fritsch, Paris, 1893.
- [23] J.P. Durville, *Fabrication des essences et des parfums : Chimie des parfums*. Desforges, Girardot et Cie, Paris, 1930.
- [24] E. Charabot, J. Dupont, L. Pillet, *Les huiles essentielles et leurs principaux constituants*. Ch. Beranger, Paris, 1899.
- [25] E.J. Parry, *The chemistry of essential oils and artificial perfumes, Volume 1, 4ème édition*. Scott Greenwood and Son, London, 1921.
- [26] J. Crouzet, *Arômes alimentaires. Techniques de l'ingénieur*, F 4 100, Paris, 1996.
- [27] L. Peyron, *Techniques classiques actuelles de fabrication des matières premières naturelles aromatiques, Chapitre 10, pp 217 – 238. Cité In : Les arômes alimentaires. Coordinayeurs H. Richard et J.L. Multon. Tec & Doc-Lavoisier et Apria, p: 438, Paris, 1992.*

- [28] M. Nixon, M. McCaw, *The Compleat distiller*. The Amphora Society, New Zealand, 2001.
- [29] C. Von Rechenberg, *Theorie der gewinnung und trennung der ätherischen öle*.Selbstverlag. Von Schimmel & Co, Berlin, 1910.
- [30] G. Dugo, A. Di Giacomo, *Citrus: The genus Citrus*. Taylor & Francis Publishing, London, 2002.
- [31] D.A. Kimball, *Citrus processing: A complete guide*, 2<sup>ème</sup> edition, p: 435. Aspen Publication inc., Maryland, 1999.
- [32] M.A. Ferhat, *Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes des huiles essentielles des Citrus d'Algérie : Compréhension, Application et Valorisation*. Thèse de l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene, Faculté de Chimie, Algérie. 2007.
- [33] A.A. Craveiro, F.J.A. Matos, J.W. Alencar, M.M. Plumel, Microwave oven extraction of an essential oil. *Flavour and Fragrance Journal*, 4, 43-44, 1989.
- [34] P. Mengal, B. Mompon, Procédé et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes. Brevet international, WO 94/26853, 1994.
- [35] P. Mengal, B. Mompon, Procédé et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes. Brevet Européen, EP 698 076 B1, 1996.
- [36] P. Toursel, Extraction high-tech pour notes fraîches. *Process*, 1128, 38-41, 1997.
- [37] P. Mengal, D. Behn, M. Bellido Gil, B. Mompon, VMHD : extraction d'huile essentielle par micro-ondes. *Parfums, Cosmétiques, Arômes*, 114, 66-67, 1993.
- [38] D. Moşteanu, S. Miclăuş, G. Bârsan, Research regarding obtaining volatile oils from native plants in microwave assisted vacuum systems, 17th European Symposium on Computer Aided Process Engineering. Elsevier B.V., 2007.
- [39] E.E. Stashenko, B.E. Jaramillo, J.R. Martinez, Analysis of volatile secondary metabolites from Colombian *Xylopia aromatica* (Lamarck) by different extraction and headspace methods and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1025, 105-113, 2004.
- [40] E.E. Stashenko, B.E. Jaramillo, J.R. Martinez, 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. *Journal of Chromatography A*, 1025, 93-103, 2004.
- [41] M.T. Golmakani, K. Rezaei, Comparison of microwave-assisted hydrodistillation with the traditional hydrodistillation method in the extraction of essential oils from *Thymus vulgaris* L. *Food Chemistry*, 109, 925-930, 2008.

- [42] M.T. Golmakani, K. Rezaei, Microwave-assisted hydrodistillation of essential oil from *Zataria multiflora* boiss. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110, 448-454, 2008.
- [43] S. Rezvanpanah, K. Rezaei, S. Hadi Razavi, S. Moini, Use of Microwave-assisted Hydrodistillation to Extract the Essential Oils from *Satureja hortensis* and *Satureja Montana*. *Food Science and Technology Research*, 14, 311-314, 2008.
- [44] N.D.T. Thi, T.H Anh, L.N. Thach, The essential oil composition of *Eryngium foetidum* L. in South Vietnam extracted by hydrodistillation under conventional heating and microwave irradiation. *Journal of essential oil bearing plants*, 11, 154-161, 2008.
- [45] M. Iriti, G. Colnaghi, F. Chemat, J. Smadja, F. Faoro, F.A. Visinoni, Histo-cytochemistry and scanning electron microscopy of lavender glandular trichomes following conventional and microwave-assisted hydrodistillation of essential oils: a comparative study. *Flavour and Fragrance Journal*, 21, 704-712, 2006.
- [46] M. Kosar, T. Özek, F. Göger, M. Kürkcüoğlu, K.H. Can Baser, Comparison of Microwave-Assisted Hydrodistillation and Hydrodistillation Methods for the Analysis of Volatile Secondary Metabolites. *Pharmaceutical Biology*, 43, 491-495, 2005.
- [47] F. Chemat, J. Smadja, M.E. Lucchesie, Solvent Free Micro-wave extraction of volatile natural compound. *Brevet Européen*, EP 1 439218 B<sub>1</sub>, 2004.
- [48] F. Chemat, M.E. Lucchesie, J. Smadja, Solvent Free Microwave Extraction of volatile natural substances. *Brevet Américain*, US 0187340 A<sub>1</sub>. 2004.
- [49] M.E. Lucchesie, F. Chemat, J. Smadja, Solvent-free microwaves extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation. *Journal of Chromatography A*, 1043, 323-327, 2004.
- [50] M.E. Lucchesie, F. Chemat, J. Smadja, Solvent-Free microwaves extraction of essential oil from spices. *Flavour and Fragrance Journal*, 19,134-138, 2004.
- [51] M.E. Lucchesie, J. Smadja, S. Bradshaw, W. Louw, F. Chemat, Solvent free microwave extraction of *Elleteria cardamom* L.: A multivariate study of a new technique for the extraction of essential oil. *Journal of Food Engineering*, 79, 1079-1086, 2007.
- [52] M.A. Ferhat, B.Y. Meklati, J. Smadja, F. Chemat, An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel. *Journal of Chromatography A*, 1112, 121-126, 2006.
- [53] M.A. Ferhat, B.Y. Meklati, F. Visinoni, M. Abert Vian, F. Chemat, Solvent free microwave extraction of essential oils Green chemistry in the teaching laboratory. *Chimica Oggi Chemistry Today*, 26, 48-50, 2008.

- [54] M.A. Ferhat, B.Y. Meklati, F. Chemat, Comparison of different isolation methods of essential oil from Citrus fruits: cold pressing, hydrodistillation and microwave 'dry' distillation. *Flavour and Fragrance Journal*, 22, 494-504, 2007.
- [55] N. Tigrine-Kordjani, B.Y. Meklati, F. Chemat, Microwave 'dry' distillation as an useful tool for extraction of edible essential oils. *International Journal of Aromatherapy*, 16, 141-147, 2006.
- [56] O.O. Okoh, A.P. Sadimenko, A.J. Afolayan. Comparative evaluation of the antibacterial activities of the essential oils of *Rosmarinus officinalis* L. obtained by hydrodistillation and solvent free microwave extraction methods. *Food Chemistry*, 120, 308-312, 2010.
- [57] F. Benkaci-Ali, A. Baaliouamer, B.Y. Meklati, F. Chemat, Chemical composition of seed essential oils from Algerian *Nigella sativa* extracted by microwave and hydrodistillation. *Flavour and Fragrance Journal*, 22, 148-153, 2007.
- [58] B. Bayramoglu, S. Sahin, G. Sumnu, Solvent-free microwave extraction of essential oil from oregano. *Journal of Food Engineering*, 88, 535-540, 2008.
- [59] M. Bendahou, A. Muselli, M. Grignon-Dubois, M. Benyoucef, J.M. Desjobert, A.F. Bernardini, J. Costa, Antimicrobial activity and chemical composition of *Origanum glandulosum* Desf. essential oil and extract obtained by microwave extraction: Comparison with hydrodistillation. *Food Chemistry*, 106, 132-139, 2008.
- [60] B. Bayramoglu, S. Sahin, G. Sumnu, Extraction of Essential Oil from Laurel Leaves by Using Microwaves. *Separation Science and Technology*, 44, 722-733, 2009.
- [61] M. Bendahou, M. Benyoucef, A. Muselli, J.M. Desjobert, J. Paolili, A.F. Bernardini, J. Costa, Antimicrobial Activity and Chemical Composition of *Saccocalyx satureioides* Coss. et Dur. Essential Oil and Extract Obtained by Microwave Extraction. Comparison with Hydrodistillation. *Journal of Essential Oil Research*, 20, 1041-2905, 2008.
- [62] B. Uysal, F. Sozmen, B.S. Buyuktas, Solvent-free Microwave Extraction of Essential Oils from *Laurus nobilis* and *Melissa officinalis*: Comparison with Conventional Hydrodistillation and Ultrasound Extraction. *Naturel Product communications*, 5, 111-114, 2010.
- [63] K. Liu, M.L. Lota, J. Casanova, F. Tomi, The Essential Oil of *Bupleurum fruticosum* L. from Corsica: A Comprehensive Study. *Chemistry & Biodiversity*, 6, 2244-2254, 2009.
- [64] S. Riela, , M. Bruno, C. Formisano, D. Rigano, S. Rosselli, M.L. Saladino, F. Senatore, Effects of solvent-free microwave extraction on the chemical composition of essential oil of *Calamintha nepeta* (L.) Savi compared with the conventional production method. *Journal of Separation Science*, 31, 1110-1117, 2008.

- [65] Z. Wang, L. Ding, T. Li, X. Zhou, L. Wang, H. Zhang, L. Liu, Y. Li, Z. Liu, H. Wang, H. Zeng, H. He, Improved solvent-free microwave extraction of essential oil from dried *Cuminum cyminum* L. and *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. *Journal of Chromatography A*, 1102, 11-17. 2006.
- [66] Z.M. Wang, L. Ding, L. Wang, J. Feng, T.C. Li, X. Zhou, H.Q. Zhang, Fast Determination of Essential Oil from Dried Menthol Mint and Orange Peel by Solvent Free Microwave Extraction Using Carbonyl Iron Powder as the Microwave Absorption Medium. *Chinese Journal of Chemistry*, 24, 649-652, 2006.
- [67] Z. Wang, L. Wang, T. Li, X. Zhou, L. Ding, Y. Yu, A. Yu, H. Zhang, Rapid analysis of the essential oils from dried *Illicium verum* Hook. f. and *Zingiber officinale* Rosc. by improved solvent-free microwave extraction with three types of microwave-absorption medium. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386, 1863-1868, 2006.
- [68] Y. Zhai, S. Sun, Z. Wang, J. Cheng, Y. Sun, L. Wang, Y. Zhang, H. Zhang, A. Yu, Microwave extraction of essential oils from dried fruits of *Illicium verum* Hook. f. and *Cuminum cyminum* L. using ionic liquid as the microwave absorption medium. *Journal of Separation Science*, 32, 3544-3549, 2009.
- [69] L. Wang, Z.M. Wang, T.C. Li, X. Zhou, L. Ding, H.Q. Mang, Rapid extraction and analysis of essential oil from *Cinnamomum cassia* Presl. *Chemical Research in Chinese universities*, 24, 275-280, 2008.
- [70] Y. Guo, D.S. Cui, Z.M. Wang, Fast Determination of Essential Oil Extracted from Fresh Orange Peel by Improved Solvent-free Microwave Extraction. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 37, 407-411, 2009.
- [71] F. Chemat, M. Vian, F. Visoni, Microwave hydrodiffusion for isolation of natural products. *Brevet Européen*, EP 1 955 749 A<sub>1</sub>. 2008.
- [72] M. Abert Vian, X. Fernandez, F. Visoni, F. Chemat, Microwave hydrodiffusion and gravity, a new technique for extraction of essential oils. *Journal of Chromatography A*, 1190, 14-17. 2008.
- [73] N. Bousbia, M. AbertVian, M.A. Ferhat, B.Y. Meklati, F.Chemat, A new process for extraction of essential oil from Citrus peels: Microwave hydrodiffusion and gravity. *Journal of Food Engineering*, 90, 409-413. 2009.
- [74] N. Bousbia, M. AbertVian, M.A. Ferhat, E. Peticolas, B.Y. Meklati, F.Chemat, Comparison of two isolation methods for essential oil from rosemary leaves: Hydrodistillation and microwave hydrodiffusion and gravity. *Food Chemistry*, 14, 355-362. 2009.

- [75] N. Sahraoui, M. Abert Vian, I. Bornard, C. Boutekedjiret, F. Chemat, Improved microwave steam distillation apparatus for isolation of essential oils Comparison with conventional steam distillation. *Journal of Chromatography A*, 1210, 229-233, 2008.
- [76] A. Farhat, C. Ginies, M. Romdhane, F. Chemat, Eco-friendly and cleaner process for isolation of essential oil using microwave energy Experimental and theoretical study. *Journal of Chromatography A*, 1216, 5077-5085, 2009.
- [77] L. Ganou. Contribution a l'étude des mécanismes fondamentaux de l'hydrodistillation des huiles essentielle. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, France. 1993.
- [78] C. Besombes. Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydro-thermo-mécanique d'herbes aromatiques Applications généralisées. Thèse de l'université de la Rochelle, France. 2008.
- [79] B. Ben Amor. Maitrise de l'aptitude technologique de la maitrise végétale dans les opérations d'extraction de principes actifs ; Texturation par détente instantanée contrôlée DIC. Thèse de l'université de la Rochelle, France. 2008.
- [80] R. Poirot. Métrologie pour le passage en continu d'extraction de soluté à partir de matière végétale. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, France. 2007.
- [81] J. Crank, *The mathematics of diffusion*. Oxford university press, London, 1975.
- [82] F. Chemat, *Essential oils and aromas Green Extraction and Applications*. Har krishan Bhalla & Sons, India, 2009.
- [83] J.T. Pearlman, *Green Chemistry Research Trends*. Chapter 1: microwave assisted-separations: green chemistry in action, 33-62. Nova Science Publishers, New York, 2009.
- [84] F. Chemat, M.E. Lucchesi, Extractions assistées par micro-ondes des huiles essentielles et des extraits aromatiques. *Journal de la Société ouest-africaine de chimie*, 020, 77-99, 2005.
- [85] M.E. Lucchesi. Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes Conception et Application à l'extraction des huiles essentielles. Thèse de la Faculté des Sciences et Technologies. Université de la Réunion, France. 2005.
- [86] H.J. Webber, W. Reuther, L.D. Batchelor, *The citrus Industry, volume 1: History, world distribution, botany and varieties*. University of California Press, 1967.
- [87] R. Hardman, *Medicinal and Aromatic Plants - Industrial Profiles, volume 26: Citrus The genus citrus*, Taylor & Francis, London, 2002.
- [88] P. Spiegel-Roy, E. E. Goldschmidt, *Biology of Citrus*, Cambridge University Press, United states, 1996.



- [89] R. Guimaraes, L. Barros, J.C.M. Barreira M.J. Sousa, A.M. Carvalho, I.C.F.R. Ferreira, Targeting excessive free radicals with peels and juices of citrus fruits: Grapefruit, lemon, lime and orange. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 99-106, 2010.
- [90] Y.H. Hui, *Handbook of fruits and fruit processing*, chapitre 19: Oranges and citrus juices. Blackwell Publishing, 2006.
- [91] J. Benaiche, Jus d'orange concentré : extraction et conservation. *Techniques de l'Ingénieur, traité Agroalimentaire*, F 6280, 2001.
- [92] P.R. Ashurst, *Production and Packaging of Non-Carbonated Juices and Fruit Beverages* Chapitre 2: Chemistry and Technology of Citrus Juices and By-Products. Blackie Academic & Professional, pp: 53-87, 1995.
- [93] N. Rihani, Valeur alimentaire et utilisation des sous-produits des agrumes en alimentation animale. *Options Méditerranéennes Série Séminaires*, 16, 113-117, 1991.
- [94] V. Oreopoulou, C. Tzia, in *Utilization of By-products and Treatment of Waste in the Food*, chapitre 11: Utilization of plant by-products for the recovery of proteins, dietary fibers, antioxidants and colorants. Springer, USA, 209-232, 2007.
- [95] L. Zhongdong, W. Guohua, G. Yunchang, J. F. Kennedy, Image study of pectin extraction from orange skin assisted by microwave. *Carbohydrate Polymers*, 64, 548-552, (2006).
- [96] S. Yeoh, J. Shi, T.A.G. Langrish,. Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels. *Desalination*, 218, 229-237, 2008.
- [97] M. Virost, V. Tomao, G. Ginies, F. Visinoni, F. Chemat, Green procedure with a green solvent for fats and oils' determination Microwave-integrated Soxhlet using limonene followed by microwave Clevenger distillation. *Journal of Chromatography A*, 1196, 147-152, 2008.
- [98] W.S.A. Matthews, Sicilian lemon oil. *Essenze Derivati Agrumari*, 50, 194-200, 1980.
- [99] R. P. Adams, *Identification of essential oil components by gas chromatography / mass spectroscopy*. Allured Publishing Corporation, Carol Stream. 1995.
- [100] M. El Maâtaoui, C. Pichot, Nuclear and cell fusion cause polyploidy in the megagametophyte of common cypress, *Cupressus sempervirens L.* *Planta*, 208, 345-351, 1999.
- [101] R.L. Živorad, *Design of Experiments in Chemical Engineering*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- [102] W. Tinsson, *Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.

- [103] D.A. Margosan, L.H. Aung, W.P. Wergin, E.F. Erbe, The nature of oil gland and its associated tissues in the pericarp of *Citrus limon* (L.) Burn. F. by confocal microscopy. *Phyton-International Journal of Experimental Botany*, 107-119, 2001.
- [104] S. J. Liang, H. Wu, X. Lun, D.W. Lu, Secretory cavity development and its relationship with the accumulation of essential oil in fruit of *Citrus medica* L; var. *sarcodactylis* (Noot.) Swingle. *Journal of Integrative Plant Biology*, 48, 573-583, 2006.
- [105] A. Bennici, C. Tani, Anatomical and ultrastructural study of the secretory cavity development of *Citrus sinensis* and *Citrus limon*: evaluation of schizolysigenous ontogeny. *Flora*, 199, 464-475, 2004.
- [106] T.G. Knight, A. Klieber, M. Sedgley, The relationship between oil gland and fruit development in Washington Navel orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck). *Annals of Botany*, 88, 1039-1047, 2001.
- [107] J.R.J. Pare, J.M.R. Belanger, *Instrumental Methods in Food Analysis*. Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [108] S. S. Chen, M. Spiro, Kinetics of microwave extraction of rosemary leaves in hexane, ethanol and a hexane + ethanol mixture. *Flavour Fragrance Journal*, 10, 101-112, 1995.
- [109] M. Romdhane, C. Tizaoui, The kinetic modelling of a steam distillation unit for the extraction of aniseed (*Pimpinella Anisum*) essential oil. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 759-766, 2005.
- [110] F. Chemat, E. Esveld, Microwave Super-Heated Boiling of Organic Liquids: Origin, Effect and Application. *Chemical Engineering & Technology*, 24, 735-744, 2001.
- [111] J. Bernard, *Science & Vie*, 214, 68-70. 2001.
- [112] R. Hardman, *Medicinal and Aromatic Plants - Industrial Profiles*, volume 29: Lavender. Taylor & Francis, London, 2002.
- [113] V. Hajhashemi, A. Ghannadi, B. Sharif, Anti-inflammatory and analgesic properties of the leaf extracts and essential oil of *Lavandula angustifolia* Mill. *Journal of Ethnopharmacology*, 89, 67-71, 2003.
- [114] M. Skoula, C. Abidi, E. Kokkalou, Essential Oil Variation of *Lavandula stoechas* L. ssp. *Stoechas* Growing Wild in Crete (Greece). *Biochemical Systematics and Ecology*, 24, 255-260, 1996.
- [115] S. Sosa, G. Altinier, M. Politi, A. Braca, I. Morelli, R. Della Loggia, Extracts and constituents of *Lavandula multifida* with topical anti-inflammatory activity. *Phytomedicine*, 12, 271-277, 2005.

- [116] C. Da Porto, D. Decorti, I. Kikic, Flavour compounds of *Lavandula angustifolia* L. to use in food manufacturing: Comparison of three different extraction methods. *Food Chemistry*, 112, 1072-1078, 2009.
- [117] M.S. Hanamantagouda, S.B. Kakkalameeli, P.M. Naik, P. Nagella, H.R. Seetharamareddy, H.N. Murthy, Essential oils of *Lavandula bipinnata* and their antimicrobial activities. *Food Chemistry*, 118, 836-839, 2010.
- [118] H. Chograni, C. Messaoud, M. Boussaid, Genetic diversity and population structure in Tunisian *Lavandula stoechas* L. and *Lavandula multifida* L. (Lamiaceae). *Biochemical Systematics and Ecology*, 36, 349-359, 2008.
- [119] A. Reza Fakhari, P. Salehi, R. Heydari, S. Nejad Ebrahimi, P.R. Haddad, Hydrodistillation-headspace solvent microextraction, a new method for analysis of the essential oil components of *Lavandula angustifolia* Mill. *Journal of Chromatography A*, 1098, 14-18, 2005.
- [120] N-S. Kim, D-S. Lee, Comparison of different extraction methods for the analysis of fragrances from *Lavandula* species by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 982, 31-47, 2002.
- [121] R. Hardman, *Medicinal and Aromatic Plants - Industrial Profiles*, volume 7: Caraway. Taylor & Francis, Amsterdam, 2006.
- [122] S. Lahlou, A. Tahraoui, Z. Israili, B. Lyoussi, Diuretic activity of the aqueous extracts of *Carum carvi* and *Tanacetum vulgare* in normal rats. *Journal of Ethnopharmacology*, 110, 458-463, 2007.
- [123] L. Lagunez Rivera, Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffé par induction thermomagnétique directe. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, France. 2006.
- [124] C. Sorce, R. Lorenzi, P. Ranalli, The effects of (S)-(+)-carvone treatments on seed potato tuber dormancy and sprouting. *Potato Research*, 40, 155-161, 1997.
- [125] S. Chemat, H. Aït-Amar, A. Lagha, D.C. Esveld, Microwave-assisted extraction kinetics of terpenes from caraway seeds. *Chemical Engineering and Processing*, 44, 1320-1326, 2005.

## Liste des figures

**Figure I.1.** Spectre électromagnétique.

**Figure I.2.** Distribution des dipôles sous l'effet dans un champ électrique. a: absence de champ électrique, b: sous champ électrique continu, c: sous champ électrique alternatif.

**Figure I.3.** Transfert de chaleur sous chauffage classique et sous chauffage par micro-onde.

**Figure I.4.** Localisation des structures sécrétrices pour quelques plantes aromatiques.

**Figure I.5.** Extraction par entraînement à la vapeur de l'eau.

**Figure I.6.** Extraction par hydrodistillation.

**Figure I.7.** Schéma du montage de l'expression à froid.

**Figure I.8.** Entraînement à l'air assisté par micro-ondes.

**Figure I.9.** Hydrodistillation par micro-ondes sous vide pulsé.

**Figure I.10.** Evolution des principaux paramètres du procédé VMHD en fonction du temps.

**Figure I.11.** Hydrodistillation assistée par micro-ondes.

**Figure I.12.** Extraction sans solvant assistée par micro-ondes.

**Figure I.13.** Extraction sans solvant améliorée assistée par micro-ondes.

**Figure I.14.** Hydrodiffusion assisté par micro-ondes et gravité.

**Figure I.15.** Entraînement à la vapeur assisté sous micro-ondes.

**Figure I.16.** Vapo-diffusion assistée par micro-ondes (MSDf).

**Figure I.17.** Différentes étapes du processus de transfert de matière lors de l'extraction d'huiles essentielles.

**Figure I.18.** Schéma du processus de transfert de matière et de chaleur lors de l'extraction d'huiles essentielles par chauffage conventionnel et par micro-ondes.

**Figure II.1.** Schéma détaillant la structure du péricarpe d'orange.

**Figure II.2.** Schéma détaillant la structure du péricarpe d'orange.

**Figure II.3.** Montage de la vapo-diffusion (SDf).

**Figure II.4.** Représentation schématique de la vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes (MSDf).

**Figure II.5.** Diagramme de Pareto présentant l'influence standardisée de chaque effet.

**Figure II.6.** Surfaces de réponses du débit de vapeur d'eau et de la puissance micro-ondes obtenues pour le temps d'extraction.

**Figure II.7.** Cinétique d'extraction des huiles essentielles des peaux d'oranges obtenue par MSDf (■) et SDf (□).

**Figure II.8.** La structure des peaux d'oranges non traitée.

GC= cavité de glande, E = épiderme, and IP = cellules intérieures de parenchyme

Bars = 25  $\mu\text{m}$  (a), 15  $\mu\text{m}$  (b), 18  $\mu\text{m}$  (c)

**Figure II.9.** La structure des peaux d'oranges traitée par MSDf (a, b) et par SDf (c).

GC= cavité de glande, E = épiderme, and IP = cellules intérieures de parenchyme

Bars = 25  $\mu\text{m}$  (a), 15  $\mu\text{m}$  (b), 18  $\mu\text{m}$  (c)

**Figure II.10.** Profile de la température au cours de l'extraction de l'huile essentielle de l'orange par MSDf (□) et SDf (■).

**Figure II.11.** Taux d'extraction en fonction de la fraction massique en huiles essentielles obtenue par MSDf (■) et SDf (□).

**Figure II.12.** Schéma du mécanisme d'extraction d'huile essentielle d'orange par MSDf.

**Figure II.13.** Transfert de chaleur sous chauffage classique et sous chauffage par micro-onde.

**Figure III.1.** Glande sécrétrice chargée d'huile essentielle d'une fleur de lavande.

**Figure III.2.** Influence du débit de vapeur sur la cinétique d'extraction des huiles essentielles de fleurs de lavande.

**Figure III.3.** Constante cinétique k (■) et temps t (□) d'extraction des huiles essentielles de fleurs de lavande par MSDf fonction de débit de vapeur.

**Figure III.4.** Influence de la puissance micro-ondes sur la cinétique d'extraction des huiles essentielles de fleurs de lavande.

**Figure III.5.** Constante cinétique k (■) et temps t (□) d'extraction des huiles essentielles de fleurs de lavande par MSDf en fonction de la puissance micro-ondes.

**Figure III.6.** Cinétique d'extraction des huiles essentielles des fleurs de lavande obtenue par MSDf (■) et SDf (□).

**Figure III.7.a.** La structure des fleurs de lavande observée au microscope électronique à balayage avant extraction.

**Figure III.7.b.** La structure des fleurs de lavande observée au microscope électronique à balayage après extraction par MSDf.

**Figure III.7.c.** La structure des fleurs de lavande observée au microscope électronique à balayage après extraction par SDf.

**Figure III.8.** Taux d'extraction en fonction de la fraction massique en huiles essentielles obtenue par MSDf (■) et SDf (□).

**Figure IV.1.** (a) Localisation des structures sécrétrices dans la graine de carvi

(b) coupe transversale d'une graine jeune (1 : cellules à endospermes, 2 : funicules, 3 : poche d'huile valleculeaire, 4 : poche d'huile carinale).

**Figure IV.2.** Montage de l'hydrodistillation (HD).

**Figure IV.3.** Prototype approuvé et représentation schématique de la diffusion à sec générée par micro-ondes (MDG).

**Figure IV.4.** Influence de la puissance micro-ondes sur le temps d'extraction des huiles essentielles de carvi.

**Figure IV.5.** Cinétique d'extraction des huiles essentielles de carvi obtenue par MDG (I) et HD (II).

**Figure IV.6.** La structure des graines de carvi observée au Microscope Electronique à Balayage (a) non traitée ; (b) traitée par HD (300 min) ; (c) traitée par MDG (45 min).

**Figure IV.7.** Profile de la température au cours de l'extraction de l'huile essentielle de carvi par MDG (I) et HD (II).

**Figure IV.8.** Profil de la température au cours de l'extraction par MDG de l'huile essentielle de carvi séché à l'abri de soleil (○) et séché dans l'étuve à 60°C (●).

## Liste des tableaux

**Tableau I.1** Facteur de dissipation pour différents produits.

**Tableau I.2.** Différents types de molécules dans l'huile essentielle.

**Tableau I.3.** Recensement des plantes soumises à une extraction des huiles essentielles par L'hydrodistillation assistée par micro-ondes (MAHD).

**Tableau I.4.** Recensement des plantes soumises à une extraction des huiles essentielles par l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes SFME.

**Tableau I.5.** Recensement des plantes soumises à une extraction des huiles essentielles par l'extraction sans solvant améliorée assistée par micro-ondes (Improved SFME).

**Tableau I.6.** Recensement des plantes soumises à une extraction des huiles essentielles par l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG).

**Tableau I.7.** Recensement des plantes soumises à une extraction par micro-ondes par différentes méthodes.

**Tableau II.1.** Conditions opératoires des analyses en chromatographie en phase gazeuse.

**Tableau II.2.** Expériences réalisées dans le plan expérimental et réponses obtenues.

**Tableau II.2.** Conditions opératoires des analyses en CG/SM.

**Tableau II.3.** Conditions opératoires utilisées lors de l'extraction par MSDf et SDf.

**Tableau II.4.** Domaine de variation dans le plan d'expériences.

**Tableau II.5.** Expériences réalisées dans le plan expérimental et réponses obtenues.

**Tableau II.6.** Effets estimés des coefficients.

**Tableau II.7.** Résumé de l'analyse de la variance du modèle statistique.

**Tableau II.8.** Composition de l'huile essentielle des peaux d'oranges obtenue par MSDf et SDf.

**Tableau II.9.** Résultat de transfert de Masse.

**Tableau II.10.** Le procédé MSDf *vs.* le procédé SDf pour l'extraction de l'huile essentielle d'oranges.

**Tableau III.1.** Conditions opératoires des analyses en chromatographie en phase gazeuse.

**Tableau III.2.** Conditions opératoires des analyses en CG/SM.

**Tableau III. 3.** Détails des paramètres de l'extraction des fleurs de lavande par MSDf et SDf.

**Tableau III.4.** Composition de l'huile essentielle des fleurs de lavande obtenue par MSDf et SDf.

**Tableau III.5.** Résultat de transfert de Masse.

**Tableau III.6.** Le procédé MSDf *vs.* le procédé SDf pour l'extraction de l'huile essentielle de lavande.

**Tableau IV.1.** Conditions opératoires des analyses en chromatographie en phase gazeuse.

**Tableau IV.2.** Conditions opératoires des analyses en CG/SM.

**Tableau II.3.** Conditions opératoires utilisées lors de l'extraction par MSDf et SDf.

**Tableau IV.4.** Composition de l'huile essentielle des graines de carvi obtenue par MDG et HD.

**Tableau IV.5.** Le procédé MDG *vs.* le procédé HD pour l'extraction de l'huile essentielle de carvi.



## Résumé

Un nouveau procédé d'extraction des huiles essentielles a été développé, mis au point et optimisé nommé «Vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes (MSDf) ». Le procédé MSDf à été appliqué à l'extraction des huiles essentielles des peaux d'oranges et de fleurs de lavande. Ce procédé est basé sur la combinaison d'une technique d'extraction classique : l'hydro-diffusion et le chauffage micro-ondes comme technologie d'intensification. Une deuxième nouvelle approche pour l'extraction des huiles essentielles à partir de matrices aromatiques sèches et sans ajout de vapeur ni d'eau nommé «Diffusion à sec générée par micro-ondes (MDG) ». Le procédé MDG à été appliqué à l'extraction des huiles essentielles des graines de carvi. Le MSDf et le MDG apparaissent comme des procédures « douce » permettant un gain de temps et d'énergie considérable et la diminution des rejets de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère.

**Mots-clés :** Extraction, Micro-ondes, Procédé vert, Huile essentielle, Chimie et procédé durables.

## Abstract

Microwave steam diffusion (MSDf) was developed as a cleaner and new process design and operation for isolation of essential oils and was compared to conventional steam diffusion (SDf). This green process has been applied and tested using two aromatic matrices: fresh orange peels and dry lavender flowers. This process is based on the combination of a traditional technique of extraction: hydro-diffusion and the microwave irradiation energy. Without adding any steam or water, we proposed also a novel and green approach for extraction of secondary metabolites from dried plant materials. This “steam and water free” approach based on a simple principle involves the application of microwave irradiation and earth gravity to extract the essential oil from dried caraway seeds. MSDf and MDG were better than SDf in terms of energy saving, cleanliness and reduced waste water.

**Keywords:** Extraction, Microwaves, Green process, Essential oil, Green chemistry and processing.