

EXTRACTIONS ASSISTÉES PAR MICRO-ONDES DES HUILES ESSENTIELLES ET DES EXTRAITS AROMATIQUES

Farid CHEMAT***, Marie E. LUCCHESI

*Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et des Sciences des Aliments
Faculté des Sciences et Technologies, Université de la Réunion, 15 avenue René
Cassin, B.P. 7151, F-97715 Saint Denis messag Cedex 9, La Réunion, France D.O.M*
chemat@univ-reunion.fr

Résumé : *De tous temps, les chercheurs scientifiques dans le secteur pharmaceutique, cosmétique et agrochimique ont cherché à maîtriser ou à accélérer les extractions des plantes naturelles afin d'en extraire les principaux actifs par un flux d'énergie d'ordre mécanique, thermique ou électromagnétique. Le simple fait de chauffer ou de mélanger un milieu réactionnel est un de ces moyens de contrôle. Les avancées technologiques ont fait naître des applications encore plus spécifiques qui sont maintenant utilisées dans notre quotidien. Le chauffage par micro-ondes, par exemple, participe à cette maîtrise, tout en réduisant au maximum la consommation d'énergie par la sélectivité de leur action. Leurs interactions avec la matière à extraire vont induire des actions mécaniques et thermiques qui interviennent au sein même du milieu. De plus, les contraintes écologiques, l'émergence de la sécurité humaine et industrielle, incitent les chercheurs à découvrir de nouvelles applications aux technologies innovantes, comme les micro-ondes, dans les procédés d'extraction. Toutes visent une performance accrue et un meilleur respect de l'environnement.*

* **Auteur de correspondance :** *Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et des Sciences des Aliments - Faculté des Sciences et Technologies, Université de la Réunion, 15 avenue René Cassin, B.P. 7151, F-97715 Saint Denis messag Cedex 9, La Réunion, France D.O.M*
chemat@univ-reunion.fr

I - INTRODUCTION

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. 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. Cependant les composés volatils sont connus comme étant thermo-sensibles et vulnérables aux réactions chimiques. La perte de certains constituants, la dégradation de certains composés insaturés par effet thermique ou par hydrolyse, ainsi que la présence de résidus de solvants organiques plus ou moins toxiques peuvent être engendrés par ces techniques d'extraction. Ces désavantages ont attiré l'attention de plusieurs laboratoires de recherche et ont permis la mise au point de nouvelles techniques d'extraction des huiles essentielles et d'arômes beaucoup plus écologiques utilisant des solvants moins toxiques et en moins grande quantité. Parmi ces nouvelles techniques figurent les extractions assistées par micro-ondes.

II - HISTORIQUE DE L'EXTRACTION PAR MICRO-ONDES

Depuis 1986 avec les travaux de Ganzler et coll.^[1], l'extraction assistée par micro-ondes a connu de profonds changements. A l'heure où « rapidité », « efficacité », et « sélectivité » sont devenus les caractéristiques principales d'une bonne technique d'extraction, les travaux sur l'extraction assistée par micro-ondes ne cessent de croître et les nouvelles techniques de fleurir. La chimie analytique a permis ces dernières années de réduire considérablement les temps d'analyse

grâce au développement des techniques chromatographiques en partie. La chimie préparative, telle que l'extraction solide-liquide à laquelle nous nous intéressons dans le cadre de l'extraction de molécules aromatiques volatiles issues de matières végétales, se devait de réduire elle aussi ses durées, tout en conservant son efficacité et sa sélectivité. Les micro-ondes ont apporté une solution de choix. Grâce à un chauffage sélectif, sans inertie, et rapide, les micro-ondes combinées à des techniques d'extraction classique ont permis de remédier aux problèmes des temps d'extraction souvent trop longs.

III - PRINCIPE DU CHAUFFAGE MICRO-ONDES

Les micro-ondes ou hyperfréquences sont des ondes électromagnétiques qui occupent une bande de fréquence de trois décades de 300 GHz à 300 MHz. La fréquence la plus utilisée est de 2450 MHz, ce qui correspond à une longueur d'onde dans l'air de 12,2 cm.

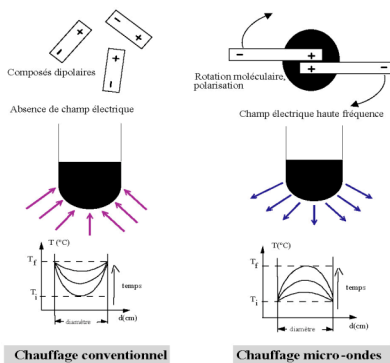
Le mécanisme du chauffage micro-ondes repose sur le fait que les molécules polaires, telles que l'eau, ont des extrémités négatives et positives : ce sont des dipôles. En l'absence de champ électrique, les dipôles se trouvent orientés au hasard. Sous l'effet d'un champ électrique continu, les molécules tendent à s'orienter dans la direction du champ électrique. Sous l'effet d'un champ électrique alternatif de fréquence f , les dipôles s'orientent dans la direction du champ sur une demi-alternance, se désorientent lorsque le champ s'annule et se réorientent dans l'autre sens pendant la seconde demi alternance : c'est la rotation dipolaire.

L'énergie électrique est convertie en énergie cinétique par cette rotation dipolaire. L'énergie cinétique est ensuite transformée partiellement en chaleur. L'alignement des dipôles par rapport au champ électrique est contrarié par les forces d'interactions entre molécules (les forces de

liaison par pont hydrogène et les forces de liaisons de Van der Waals) pouvant être assimilées à des forces de frottement internes qui existent dans les contacts solide-solide. Ces forces vont s'opposer à la libre rotation des molécules et de la friction produite, naît le dégagement de chaleur^[2, 3].

Le transfert de chaleur sous chauffage micro-ondes est complètement inversé par rapport au chauffage conventionnel. Alors que le transfert de chaleur classique se transmet de l'extérieur vers l'intérieur du récipient, sous chauffage micro-ondes, le volume traité devient lui-même source de chaleur : on parle de dégagement de la chaleur de l'intérieur vers l'extérieur du récipient. La paroi externe du réacteur est plus froide que le milieu du réacteur dans le cas du chauffage micro-ondes, et inversement pour le cas du chauffage conventionnel par double enveloppe, plaque chauffante et flamme. C'est un mode de chauffage instantané en volume et non en surface. Les phénomènes thermiques de conduction et de convection ne jouent plus qu'un rôle secondaire d'équilibrage de la température. La figure 1 illustre ces deux modes de chauffage.

FIGURE 1 : Transferts thermiques sous chauffage conventionnel et micro-onde



IV - LES PROCÉDES D'EXTRACTION ASSISTÉS PAR MICRO-ONDES

4.1 - L'extraction par solvant assistée par micro-ondes (ESMO)

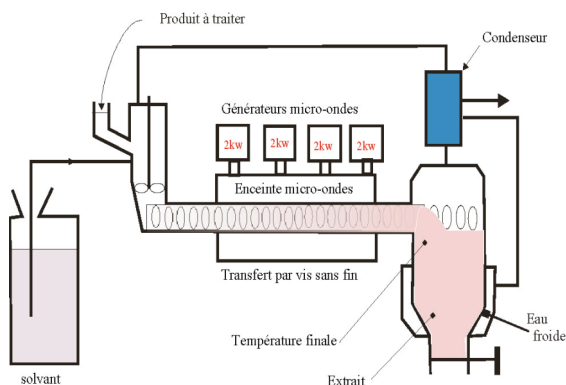
Ganzler et coll.^[1], en 1986, en Hongrie furent les premiers à présenter une technique d'extraction par solvant assistée par micro-ondes en vue d'une analyse chromatographique. Ce procédé consistait à irradier par micro-ondes de la matière, végétale ou non, broyée au préalable en présence d'un solvant absorbant fortement les micro-ondes (le méthanol) pour l'extraction de composés polaires ou bien en présence d'un solvant n'absorbant pas les micro-ondes (hexane) pour l'extraction de composés apolaires. Cette technique se présentait comme beaucoup plus efficace qu'une méthode conventionnelle et permettait de réduire les temps d'extraction et donc les dépenses en énergie.

Les travaux sur l'extraction par solvant assistée par micro-ondes ont continué d'avancer, et c'est en 1990 que l'équipe canadienne de Paré et coll.^[4] a déposé un premier brevet, européen, sur « l'extraction de produits naturels assistée par micro-ondes ». Ils proposaient d'irradier le matériel végétal en présence d'un solvant transparent aux micro-ondes de type hexane. Ainsi les micro-ondes atteindraient directement les systèmes glandulaires et vasculaires du végétal.

Des essais effectués notamment sur la menthe soulignent à nouveau le gain de temps ainsi qu'une qualité similaire des produits obtenus par entraînement à la vapeur classique et de ceux obtenus par extraction assistée par micro-ondes. Par la suite de nombreux brevets seront déposés par Paré et son équipe tant au niveau américain qu'au niveau européen. Le procédé original sera par la suite quelque peu modifié et enrichi et sera dénommé : MAPTM (Microwave Assisted Process). Ce procédé a pour vocation d'être une méthode d'extraction

utilisable pour un grand nombre de matrices solides ou liquides telles que les végétaux mais aussi les tissus animaux, les sols, les cosmétiques ou les eaux polluées. Actuellement la MAE (Microwave Assisted Extraction) : l'extraction assistée par micro-ondes est plus généralement citée dans les travaux publiés. En réalité, la MAE et MAPTM sont toutes deux des techniques d'extraction par solvant assistée par micro-ondes. Un pilote d'extraction des épices et aromates par la technique MAP^{TN} est présenté dans figure 2.

FIGURE 2 : L'extraction par solvant assistée par micro-ondes (ESMO).

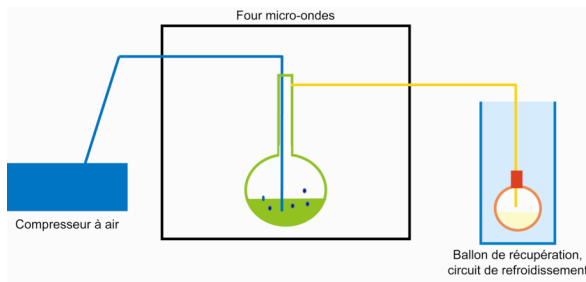


4.2 - L'entraînement à l'air assistée par micro-ondes (EAMO)

En 1989, Craveiro et coll.^[5] proposaient une technique originale d'extraction de l'huile essentielle de *Lippia sidoides* par chauffage micro-ondes sans solvant en utilisant un compresseur à air. L'huile essentielle extraite en 5 minutes sous chauffage micro-ondes était présentée comme qualitativement identique à celle obtenue par entraînement à la vapeur en 90 minutes. Le système proposé est inspiré du procédé d'entraînement à la vapeur d'eau classique. Il se

compose en fait de trois parties : un compresseur envoyant de l'air dans le ballon où se trouve la matière végétale placé dans un four micro-ondes domestique (Figure 3).

FIGURE 3 : Entraînement à l'air assisté par micro-ondes (EAMO).

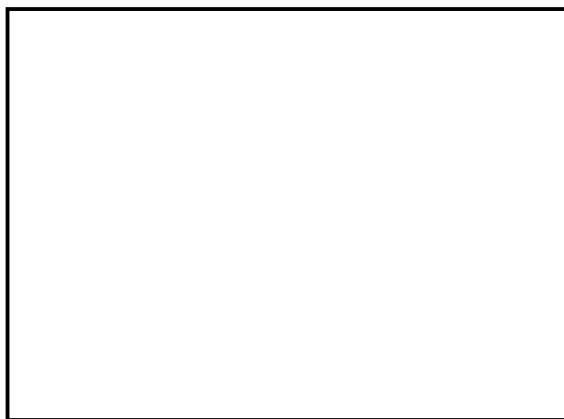


4.3 - L'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite (VMHD)

L'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite, ou « VMHD : Vacuum Microwave HydroDistillation » a été élaborée et brevetée par la société Archmiex dans les années 1990, avant d'être rachetée par l'équipementier Pierre Guérin^[6]. Cette technique d'extraction, dont l'origine est l'hydrodistillation classique, est basée sur l'utilisation conjointe des micro-ondes et d'un vide pulsé. Le matériel végétal à traiter frais ou sec (auquel cas on lui rajoute une quantité d'eau requise) est soumis durant une période $\delta 1$ aux micro-ondes dont le rôle est d'assurer le transfert de matière, puis durant un temps $\delta 2$ à un vide pulsé qui permet l'entraînement azéotropique des substances volatiles à une température inférieure à 100°C. Cette opération peut être répétée plusieurs fois selon le rendement souhaité. D'après les concepteurs du VMHD (Figure 4), l'extraction serait dix fois plus rapide que l'hydrodistillation pour un rendement équivalent et un extrait de

composition identique. Les notes « crues » les plus thermosensibles semblent être conservées après une extraction par VMHD contrairement à une hydrodistillation classique^[7, 8].

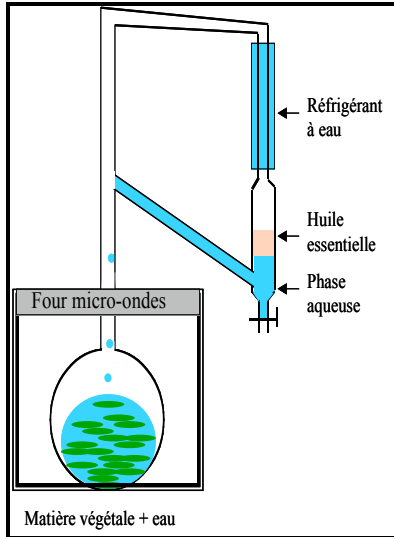
FIGURE 4 : *Hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite (VMHD)*



4.4 - L'hydrodistillation assistée par micro-ondes (HDMO)

Récemment, Stashenko et coll.^[9, 10], utilisent un procédé d'hydrodistillation par micro-ondes. Ce procédé basé entièrement sur le principe de l'hydrodistillation classique consiste à placer une partie du montage d'hydrodistillation dans le four à micro-ondes (Figure 5). Le matériel végétal est donc placé en présence d'une quantité d'eau suffisante dans un ballon disposé dans l'enceinte du four à micro-ondes. Le système de réfrigération ainsi que la partie prévue pour la récupération des essences sont situés à l'extérieur du four. Les avantages cités sont la rapidité et la similitude de la composition de l'huile par rapport à une hydrodistillation classique.

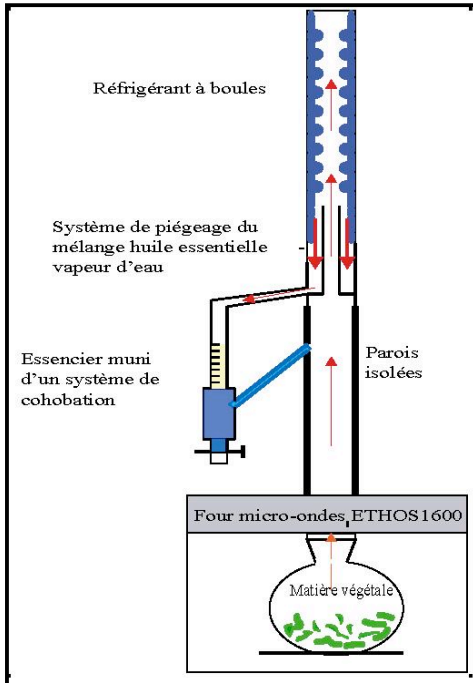
FIGURE 5 : L'hydrodistillation assistée par micro-ondes (HDMO)



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

En 2004, une méthode originale d'extraction des produits naturels assistée par micro-ondes sans solvant et sans eau à pression atmosphérique a été développée et brevetée^[11, 12]. Basée sur un principe relativement simple, cette méthode décrit une distillation sèche assistée par micro-ondes qui consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur micro-ondes sans ajouter ni eau ni solvant organique. Le chauffage de l'eau interne à la plante 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 afin de maintenir le taux d'humidité propre au matériel végétal (Figure 6). La distillation sèche assistée par micro-ondes, a été appliquée à deux types de plantes, les épices^[13] et les herbes aromatiques^[14]. Pour les plantes aromatiques, les rendements en huiles essentielles obtenus par ESSAM après seulement 30 minutes d'extraction sont identiques à ceux obtenus après 4,5 heures d'hydrodistillation. D'un point de vue qualitatif, on retrouve dans les huiles essentielles obtenues par ESSAM une proportion plus importante de composés oxygénés, les plus valorisables sur le plan olfactif.

FIGURE 6 : L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (ESSAM)



V - RECENSEMENT DES PLANTES SOUMISES A UNE EXTRACTION ASSISTEE PAR MICRO-ONDES

Depuis 1986, de nombreuses matrices dont la matière végétale ont été soumises à une extraction assistée par micro-ondes et ont fait l'objet de plusieurs expériences. En effet, le monde végétal nous offre une multitude de plantes à valoriser d'un point de vue alimentaire, certes, mais aussi d'un point de vue thérapeutique, cosmétique et dans le domaine de la parfumerie. Une grande partie des plantes extraites par les techniques assistées par micro-ondes appartiennent à la famille des Lamiacées. La menthe, le romarin, le basilic ou le thym sont vraisemblablement les plus souvent cités. Cependant les grandes familles au caractère aromatique ont été étudiées : les Ombellifères, les Cupressacées ou encore les Magnoliacées. De la même façon, diverses parties de plantes susceptibles de contenir des glandes à huile essentielle, ont fait l'objet d'une extraction : les rhizomes du gingembre, les feuilles ou feuillages de Lamiacées et le bois de cèdre. La composition des parties aériennes reste toutefois la plus étudiée. Le tableau 1 recense les plantes ayant fait l'objet d'une extraction de leurs huiles essentielles ou de leurs extraits aromatiques par des techniques utilisant les micro-ondes.

TABLEAU I : Recensement des plantes soumises à une extraction assistée par micro-ondes

Famille végétales	Espèces	Type d'extraction	Résultats de l'extraction	Réf.
Alliacées				
Ail (<i>Allium sativum</i> L.)		ESMO	2-vinyl-1,3-dithi-4-ène : 49,4% (HD :0%, Hdiff : 1,84%)	[15]
Annonacées				
<i>Xylopia aromatica</i> Lam.		HDMO	Rdmt : 1,5% en 30 min (HD : 1,5% en 2h)	[9]
Composées				
Estragon (<i>Artemisia dracunculus</i> L.)		ESMO		[16]
Tanaisie (<i>Tanacetum vulgare</i> L.)		ESMO		[17]
Cupressacées				
Cèdre (<i>Thuja occidentalis</i> L.)		ESMO		[18]
Lamiacées				
Basilic (<i>Ocimum americanum</i> L.)		EAMO	Rdmt :2,1% (EV : 2,1%)	[19]
Basilic (<i>Ocimum basilicum</i> L.)		ESSAM	Rdmt équivalent, 30 min et HD 4h30	[13]
Basilic (<i>Ocimum gratissimum</i> L.)		EAMO		[20]
Hysope (<i>Hyssopus officinalis</i> L.)		ESMO	Rdmt : 0,4% en 50s (Hdiff : 0,5% en 2h)	[16]
Lavande (<i>Lavandula angustifolia</i> P. Miller)		ESMO		[16]

Marjolaine (<i>Origanum marjorana</i> L.)	ESMO	Rdmt : 1,17% en 50s (Hdiff : 1,00% en 2h)	[16]
Menthe poivrée (<i>Mentha piperita</i> L.)	VMHD	Rdmt : 1,01% en 15 min. (HD: 1,04% en 2h)	[8]
	ESMO	Rdmt : 0,296% à 0,474% (EV: 0,3% en 2h)	[18] [21]
Menthe des jardins (<i>Mentha crispa</i> L.)	ESSAM	Rdmt équivalent, ESSAM : 30 min et HD 4h30	[13]
Monarde (<i>Monarda fistulosa</i> L.)	ESMO	Rdmt : 1,49% (EV : 0,94%)	[15]
Origan (<i>Origanum vulgare</i> L.)	ESMO	Rdmt : 0,3% en 50s (Hdiff: 0,5% en 2h)	[16]
Romarin (<i>Rosmarinus officinalis</i> L.)	ESMO		[22]
Sariette (<i>Satureja hortensis</i> Hort.)	ESMO	Rdmt : 0,5% en 50s (Hdiff: 0,4% en 2h)	[16]
	ESMO	Rdmt : 1,05% en 50s (Hdiff: 1,5% en 2h)	[16]
Sauge (<i>Salvia officinalis</i> L.)		Rdmt : 2,55mL d'HE/100g mat. sèche (2,77mL d'HE/100g mat. sèche)	[8]
	VMHD		
Thym (<i>Thymus vulgaris</i> L.)	ESSAM	Rdmt équivalent, ESSAM : 30 min et HD 4h30	[13]
Magnoliacées			
Anis étoilée (<i>Illicium anisatum</i> H.f.)	ESSAM	Rdmt : 1,38% en 1h (HD : 4,16% en 8h)	[14]
Myricacées			
Myrte des marais (<i>Myrica gale</i> L.)	ESMO	Nanocosane : 71,2% (HD : 0%)	[23]

TABLEAU I (suite) : Recensement des plantes soumises à une extraction assistée par micro-ondes

Famille végétales	Espèces	Type d'extraction	Résultats de l'extraction	Réf.
Ombellifères				
	Ajowan (<i>Carum ajowan</i> L.)	ESSAM	Rdmt : 1,41% en 1h (HD : 3,34% en 8h)	[14]
	Aneth (<i>Anethum graveolens</i> L.)	ESMO	Rdmt : 0,25% en 50s (Hdiff: 0,75% en 2h)	[16]
	Carvi (<i>Carum carvi</i> L.)	ESMO	Rdmt : 0,22% en 50s (Hdiff: 0,23% en 2h)	[16]
	Coriandre (<i>Coriandrum sativum</i> L.)	ESMO		[16]
	Cumin (<i>Cuminum cyminum</i> L.)	ESMO	Rdmt : 0,63% en 1h (HD : 4,3% en 8h)	[14]
	Fenouil (<i>Foeniculum vulgare</i> Mill.)	ESMO	Rdmt : 0,25% en 50s (Hdiff: 0,60% en 2h)	[16]
	Persil (<i>Petroselinum crispum</i> Mill.)	ESMO	Rdmt : 0,25% en 50s (Hdiff: 0,50% en 2h) Rdmt : 0,18% en 60s (EV: 0,225% en 2h)	[16] [18]
Verbenacées				
	<i>Lippia alba</i> . Mill	HDMO	Rdmt : 0,69% en 30 min. (HD : 0,7% en 2h)	[10]
	<i>Lippia sidoides</i> Cham.	EAMO	Extraction totale : 5 min (EV : 90 min.)	[5]
Zingibéracées				
	Gingembre (<i>Zingiber officinale</i> Rosc.)	ESMO	Rdmt : 0,83% à 1,97% (Soxhlet 2h : 1,00% à 1,13%)	[24]

VI - PARAMETRES REGISSANT LES EXTRACTIONS ASSISTEES PAR MICRO-ONDES

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

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

6.1 - La rapidité de l'extraction

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

6.2 - Le choix du solvant

Les solvants les plus utilisés en extraction par solvants sous micro-ondes sont l'hexane, le toluène, le tétrachlorure de carbone, le dichlorométhane et l'éthanol. Le choix du solvant va définir le type de chauffage. Si le solvant est transparent aux micro-ondes, c'est-à-dire s'il possède une permittivité ϵ' faible, c'est directement le matériel végétal qui captera le rayonnement micro-ondes. En revanche, si le

solvant absorbe les micro-ondes (ϵ' élevé), le chauffage sera plutôt un chauffage de type conducteur : les micro-ondes vont permettre le chauffage du solvant et ce dernier par conduction chauffera le matériel végétal. Le choix du solvant va donc déterminer le type de chauffage et par conséquent le mécanisme d'extraction et la composition du produit final.

D'après Spiro et Chen^[21], lors de l'extraction des constituants aromatiques des feuilles de menthe poivrée, l'utilisation de l'hexane (solvant apolaire, et transparent aux micro-ondes) comme solvant d'extraction donne des résultats exceptionnellement élevés pour les concentrations en 1,8-cinéole, menthone et menthol. De plus, l'observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB), a révélé la rupture d'un grand nombre de glandes sécrétrices contrairement aux autres extractions où les glandes sont déformées ou endommagées mais où aucune rupture n'est notée.

6.3. - La puissance micro-ondes

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

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes applique des puissances en rapport direct avec la quantité de matière végétale à traiter d'où la notion plus appropriée de « densité de puissance ».

Cette valeur est généralement de 2 Watts par gramme de matière végétale traitée.

6.4 - La composition chimique

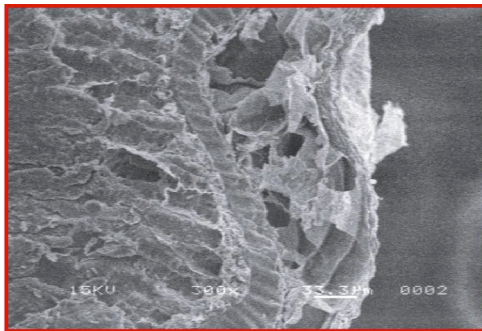
D'un point de vue quantitatif, l'extraction assistée par micro-ondes dans son ensemble apporte des résultats extrêmement intéressants par rapport aux méthodes classiques utilisées comme références. Dans les travaux cités dans le tableau I, ces méthodes de références sont l'hydrodiffusion, l'entraînement à la vapeur d'eau ou bien l'hydrodistillation. Dans tous les cas les temps d'extraction des techniques de références sont supérieurs à 90 minutes. Les rendements en huiles essentielles ou en extraits aromatiques obtenus par les techniques assistées par micro-ondes sont généralement du même ordre de grandeur ou supérieurs à ceux obtenus par des méthodes de références pour des temps d'extraction beaucoup plus faibles (10s à 15 minutes). D'un point de vue qualitatif, les différences interviennent surtout au niveau des pourcentages de certains composés aromatiques. Lors de l'extraction des feuilles de myrte des marais, le pourcentage de nonacosane dans l'extrait micro-ondes s'élève à 71,2%, alors qu'il est nul dans l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation. Au contraire, le pourcentage de myrcène très faible dans l'extrait micro-ondes (0,4%), passe à 17,4% dans l'huile essentielle^[23].

6.5. Effet des micro-ondes sur le matériel végétal

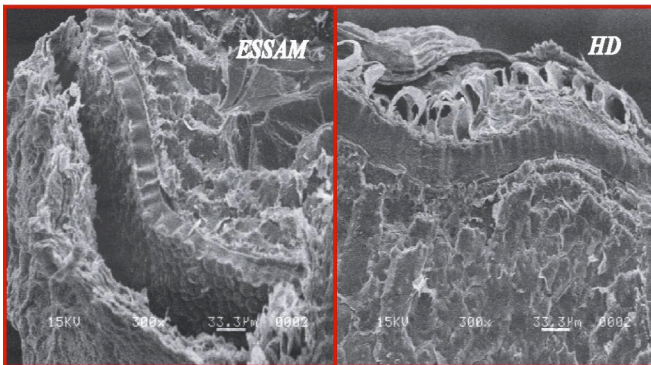
Des photographies au Microscope Electronique à Balayage de graines de cardamome soumises aux deux techniques d'extraction : l'ESSAM et l'HD ont été réalisées. Cette étude a permis d'observer l'état des canaux avant (figure 7 a) et après (figure 7 b) l'extraction^[25]. Les changements relevant de l'extraction assistée par micro-ondes après 60 minutes, sont spectaculaires. Ils montrent des parois cellulaires endommagées. Ceci confirme l'explosion signalée par Paré et Bélanger^[26],

produite au niveau de la paroi cellulaire consécutive à l'augmentation soudaine de la température. Ceci concorde avec le mécanisme proposé par Paré et Bélanger^[26] et Chen et Spiro^[22] pour l'extraction assistée par les micro-ondes des extraits de feuilles du romarin en présence d'hexane. Par ailleurs, la micrographie de l'hydrodistillation signale que quelques parois cellulaires sont toujours uniformes et que leurs contenus sont toujours inchangés.

FIGURE 7 : Graines de cardamome observées au Microscope Electronique à Balayage avant et après extraction (ESSAM et HD).



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



b) Coupes transversales d'une graine de cardamome après ESSAM et après HD à 300X

VII – CONCLUSION

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

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

BIBLIOGRAPHIES

- [1] - **K. GANZLER, A. SALGO, K.J. VALKO**, Microwave extraction: a novel sample preparation method for chromatography. *Journal of Chromatography*, (1986), 371, 229-306.
- [2] - **A.C. METAXAS, R.J. Meredith**, Industrial Microwave Heating. Peter Peregrinus Ltd., London, 1983.
- [3] - **G. ROUSSY, J.A. PEARCE**, Foundations and Industrial Applications of Microwaves and Radio Frequency Fields. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1995.
- [4] - **J.R.J. PARE, M. SIGOUIN, J. LAPOINTE**, Extraction de produits naturels assistée par micro-ondes. *Brevet européen*, EP 398798, 1990.
- [5] - **A.A. CRAVEIRO, F.J.A. MATOS, J.W. ALENCAR, M.M. PLUMEL**, Microwave oven extraction of an essential oil. *Flavour and Fragrance Journal*, (1989), 4, 43-44.
- [6] - **P. MENGAL, B. MOMPON**, Procédé et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes. *Brevet international*, WO 94/26853, 1994.
- [7] - **P. TOURSEL**, Extraction high-tech pour notes fraîches. *Process*, (1997), 1128, 38-41.
- [8] - **P.MENGAL, D. BEHN, M. BELLIDO GIL, B. MONPON, VMHD** : extraction d'huile essentielle par micro-ondes. *Parfums, Cosmétiques, Arômes*, (1993), 114, 66-67
- [9] - **E.E. STASHENKO, B. E. JARAMILLO, J.R. MARTINEZ**, Analysis of volatile secondary metabolites from Colombian *Xylopiia aromatica* (Lamarck) by different extraction and headspace methods and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, (2004), 1025, 105-113.

- [10] - **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*, (2004), 1025, 93-103.
- [11] - **F. CHEMAT, J. SMADJA, M.E. LUCCHESI**, Lösungsmittelfreie Mikrowellen-Extraktion von flüchtigen Naturstoffen. *Brevet Européen*, EP 1 439 218 A1, 2004.
- [12] - **F. CHEMAT, M.E. LUCCHESI, J. SMADJA**, Solvent-free microwave extraction of volatile natural substances. *Brevet Américain*, US 2004/0187340 A1, 2004.
- [13] - **M.E. LUCCHESI, F. CHEMAT, J. SMADJA**, Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation. *Journal of Chromatography A*, (2004), 1043, 323-327.
- [14] - **M.E. LUCCHESI, F. CHEMAT, J. SMADJA**, An original solvent free microwave extraction of essential oil from spices. *Flavour and Fragrance Journal*, (2004), 19, 134-138.
- [15] - **J.R.J. PARÉ**, Microwave extraction of volatile oils. *Brevet américain*, US 5 338 557, 1994.
- [16] - **F.I. JEAN, G.J. COLLIN, D. LORD**, Huiles essentielles et extraits micro-ondes. *Parfumer & Flavorist*, (1992), 17, 35-41.
- [17] - **G.J. COLLIN, H. DESLAURIERS, N. PAGEAU, M. GAGNON**, Essential oil of Tansy (*Tanacetum vulgare* L.) of Canadian Origin. *Journal of Essential Oil Research*, (1993), 5, 629-638.
- [18] - **J.R.J. PARÉ, M. SIGOUIN, J. LAPOINTE**, Microwave assisted natural product extraction. *Brevet américain*, US 5 002 784, 1991.

- [19] - **M.G. DE VASCONCELOS SILVA, R.N. DOS SANTOS, F.J. ABREU MATOS, M.I.L. MACHADO**, Volatile constituents from leaf, inflorescence and root oils of *Ocimum americanum* L. grown in north-eastern Brazil. *Flavour Fragrance Journal*, (2003), 18, 303-304.
- [20] - **M.G. DE VASCONCELOS SILVA, A.A. CRAVEIRO, F.J. ABREU MATOS, M.I.L. MACHADO, J.W. ALENCAR**, Chemical variation during daytime of constituents of the essential oil of *Ocimum gratissimum* leaves. *Fitoterapia*, (1999), 70, 32-34.
- [21] - **M. SPIRO, S.S. CHEN**, Kinetics of isothermal and microwave extraction of essential oil constituents of peppermint leaves into several solvent systems. *Flavour and Fragrance Journal*, (1995), 10, 259-272.
- [22] - **S.S. CHEN, M. SPIRO**, Kinetics of microwave extraction of Rosemary leaves in hexane, ethanol, and a hexane+ethanol mixture. *Flavour and Fragrance Journal*, (1995), 10, 101-112.
- [23] - **J.M.;R. BÉLANGER, L. DEXTRAZE, M.J. ISNARDI, J.C. CHALCHAT, R. PH. GARRY, G. COLLIN**, Chemical composition of Essential Oil and Headspace of the Quebec « Myrica baumier » Wax Myrtle (*Myrica gale* L.). Influence of Extraction Process. *Journal of Essential Oil Research*, (1997), 9, 657-662.
- [24] - **M.J. ALFARO, J.M.R. BÉLANGER, F. C. PADILLA, J.R.J. PARÉ**, Influence of solvent, matrix dielectric properties, and applied power on the liquid-phase microwave-assisted processes (MAP™) extraction of ginger (*Zingiber officinale*). *Food Research International*, (2003), 36, 499-504.
- [25] - **J.R.J. PARÉ, J.M.R. BÉLANGER**, Instrumental methods in food analysis. Elsevier, Amsterdam 1997.
- [26] - **M.E. LUCCHESI**, thèse de doctorat, Université de La Réunion, France, 2005.